

Université de Neuchâtel

Faculté des sciences

**COMPLEXES MACROCYCLIQUES DE NICKEL(II).  
PRÉPARATION, STEREOCHIMIE, ACTIVITE OPTIQUE  
ET INTERCONVERSION DE NOUVEAUX ISOMERES.**

Thèse présentée à la Faculté des sciences par

**MAURICE WERMEILLE**

Ingénieur chimiste diplômé

de l'université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de

docteur ès sciences

Novembre 1974

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Complexes macrocycliques du nickel(II).  
Préparation, stéréochimie, activité optique  
et interconversion de nouveaux isomères.

de Monsieur Maurice Wermeille

---

## UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,  
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs les professeurs K. Bernauer,  
E. Schumacher (Berne) et Mme E. Sledziowska  
(Cracovie)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer  
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 15 novembre 1974

Le doyen :



Willy Form

A Françoise

A mes parents

Vous trouverez difficilement un esprit scientifique qui ne possède pas une religiosité caractéristique. (...) Sa religiosité réside dans l'étonnement extatique en face de l'harmonie des lois de la nature, dans laquelle se révèle une raison si supérieure que toutes les pensées ingénieuses des hommes et leur agencement ne sont, en comparaison, qu'un reflet tout à fait futile. Ce sentiment est le leitmotiv de sa vie et de ses efforts, dans la mesure où il peut s'élever au-dessus de l'esclavage de ses désirs égoïstes.

Albert Einstein

Ce travail a été effectué de novembre 1970 à octobre 1974 dans les laboratoires de chimie inorganique de l'institut de chimie de l'université de Neuchâtel sous la conduite de Monsieur le Professeur Klaus Bernauer.

Je tiens à remercier très sincèrement M. K. Bernauer de ses conseils toujours judicieux et de sa grande disponibilité.

J'aimerais aussi exprimer ma reconnaissance à mes collègues qui ont contribué à maintenir un climat favorable à la recherche, ainsi qu'à tous les étudiants qui ont passé dans notre département, en particulier à MM. G. Jeanneret et G. Gross.

Mes remerciements vont aussi à M. K. Noack de la maison Hoffmann-La-Roche à Bâle qui a mis à ma disposition temps et appareils pour l'enregistrement des courbes ORD et CD. Je remercie encore Mme H. Stoeckli du département de chimie physique de l'université, de l'analyse aux rayons-X, ainsi que le département de chimie organique dont les collaborateurs ont toujours exécuté rapidement et avec soin les analyses confiées.

Finalement, je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury, M. E. Schumacher et surtout Mme Ewa Sledziewska, qui lors d'un stage à Neuchâtel a commencé à travailler avec les complexes macrocycliques, rendant ainsi possible l'exécution de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	
1.1. Les complexes macrocycliques - Définition, exemples	7
1.2. Historique	9
1.3. L'effet template	11
CHAPITRE 2 - COMPOSES DE COORDINATION MACROCYCLIQUES FOURNIS PAR CONDENSATION D'UN COMPLEXE METAL-AMINE AVEC DES COMPOSES CARBONYLES ALIPHATIQUES	
2.1. Equations générales	14
2.2. Nomenclature, numérotation, abréviations	15
2.3. Mécanisme des réactions fournissant les complexes macrocycliques tétra-aza-dienes	17
2.4. Applications	21
CHAPITRE 3 - REACTIVITE CHIMIQUE	
3.1. Réduction-oxydation	23
3.2. Réaction avec le cyanure	24
3.3. Réactions avec des ligands bidentés	24
CHAPITRE 4 - PROPRIETES PHYSIQUES	
4.1. Spectre ultraviolet	27
4.2. Spectre visible	27
4.3. Spectre infrarouge	28
4.4. Spectre de RMN	29
4.5. Spectres d'ORD et de CD	29
CHAPITRE 5 - STEREOCHIMIE	
5.1. Complexes du $[\text{Ni}(\text{diene})]^{2+}$	30
5.1.1. $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	
5.1.2. $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	
5.2. Complexes du $[\text{Ni}(\text{ane})]^{2+}$	34
5.2.1. $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	
5.2.2. $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$	
5.2.3. Commentaires à propos des figures	
CHAPITRE 6 - L'ACTIVITE OPTIQUE DANS LES COMPLEXES MACROCYCLIQUES	
	41

CHAPITRE 7 - STEREOSELECTIVITE, STEREOSPECIFICITE :	
RELATION AVEC LES COMPLEXES MACROCYCLIQUES	
7.1. But et réalisations	46
CHAPITRE 8 - PREPARATION DE COMPLEXES MACROCYCLIQUES	
OPTIQUEMENT ACTIFS	
8.1. Méthode générale	47
8.2. Résolutions partielles par chromatographie	47
8.2.1. $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	48
8.2.2. $C_{\text{rac.}} - \alpha - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	50
8.2.3. $C_{\text{meso}} - \gamma - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	53
8.2.4. $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	55
8.2.5. $C_{\text{rac.}} - \alpha(\gamma) - [\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$	55
8.3. Rotations maximales obtenues	55
CHAPITRE 9 - HYDROGENATION ASYMETRIQUE	
9.1. Présentation	59
9.2. Diastéréomères du $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	59
9.2.1. Réduction séparée des isomères rac.- et meso- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	61
9.2.2. Réduction des antipodes du rac.- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	62
9.2.3. Discussion du mécanisme de la réduction asym. du rac.- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	69
9.2.4. Mécanisme de réduction asymétrique du meso- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	70
9.3. Diastéréomères du $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$	71
9.3.1. Réduction de l'isomère rac.- $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	73
9.3.2. Réduction des antipodes du rac.- $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	73
9.3.3. Mécanisme de réduction du rac.- $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	74
9.3.4. Mécanisme de réduction du meso- $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	75

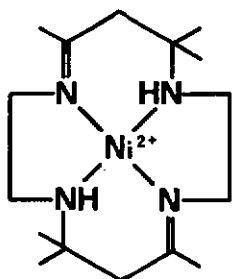
CHAPITRE 10 - INTERCONVERSION DES ISOMERES DES COMPLEXES MACROCYCLIQUES	
10.1. Complexes du $C_{rac.}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$	
10.1.1. Découverte d'un "isomère inconnu, optiquement actif	76
10.1.2. Isolation des produits	79
10.1.3. Préparation de l'"isomère inconnu, racémique	79
10.1.4. Optiquement actif, à partir de (+) $_{365}-\alpha-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$	81
10.1.5. De (-) $_{365}-\alpha-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$	82
10.1.6. Caractérisation	84
10.1.7. Problèmes liés au $C_{rac.}-\gamma-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$	87
10.1.8. Mécanisme et résumé schématique	91
10.2. Complexes du $C_{meso}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$	
10.2.1. Nouveaux isomères	94
10.2.2. Caractérisation	95
10.2.3. Mécanisme d'interconversion	99
10.3. Complexes du $C_{rac.}-[Ni(1,4-ane)]^{2+}$	
10.3.1. Nouveaux isomères	101
10.3.2. Analyse des isomères	101
10.3.3. Mécanisme d'interconversion	103
10.4. Complexes du $C_{meso}-[Ni(1,4-ane)]^{2+}$	
10.4.1. "Nouveaux isomères"	105
10.4.2. Mécanisme d'interconversion	107
CHAPITRE 11 - CONFIGURATION ABSOLUE DES COMPLEXES MACROCYCLIQUES	
	109
CHAPITRE 12 - PARTIE EXPERIMENTALE	
12.1. Synthèse de dienes	115
12.2. Réductions	120
12.3. Dérivés des produits réduits	122
12.4. Résolutions chromatographiques	124
BIBLIOGRAPHIE	126
CONCLUSION	130
RESUME	131

## CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

### 1.1. Les complexes macrocycliques - Définition, exemples

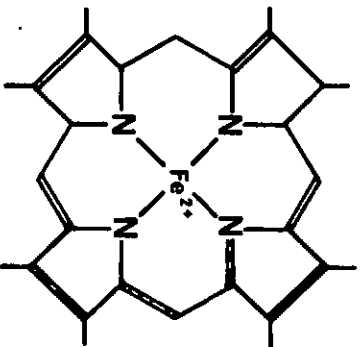
Lorsqu'on parle d'un complexe macrocyclique, on entend par là l'ensemble formé par un ion métallique entouré d'une molécule organique cyclique jouant le rôle de ligand. Ce dernier possède toujours plusieurs atomes donateurs d'électrons tels que l'azote, le phosphore, l'oxygène ou le soufre, tous reliés entre eux par des chaînes carbonées.

Cependant, le nombre de complexes macrocycliques répondant à une telle définition est si grand qu'il dépasse rapidement le cadre d'une thèse. Aussi, nous nous sommes limités à la seule espèce des complexes synthétisés par N.F. CURTIS [1]. Ceux-ci sont constitués de  $Ni^{2+}$ , entouré d'un ligand cyclique tétradenté à 14 membres 1.

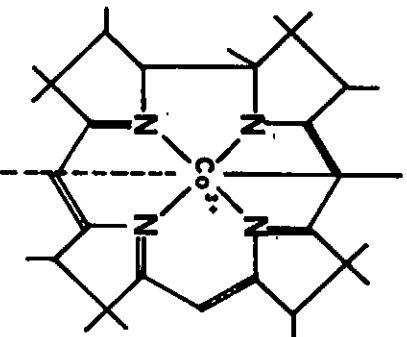


I

Comme notre travail porte essentiellement sur la stéréochimie et la stéréosélectivité, nous nous sommes demandés si les molécules choisies se rencontrent, tout au moins partiellement, dans la nature. A ce sujet, on peut penser à des molécules telles que l'hæmine II qui possède un noyau macrocyclique, ou à la célèbre vitamine  $B_{12}$  III.



II



III

Le rôle joué par ces molécules difficiles à synthétiser peut être expliqué à l'aide de modèles. Ce sont des composés plus simples qui possèdent certains éléments clés identiques (noyau de base ou fonctions spatiales, par exemple). Les chimistes et biochimistes procèdent souvent de cette manière dans leur tentative d'expliquer un phénomène complexe, la stéréosélectivité naturelle par exemple.

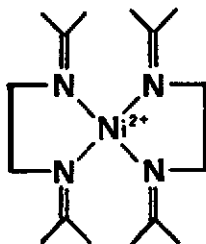
De prime abord, on peut imaginer que les complexes macrocycliques sur lesquels porte notre travail ressemblent à ceux rencontrés dans la nature. Même si quelques idées ont déjà été émises pour associer la chimie de ces complexes aux études portant sur des systèmes naturels [2], la direction que nous avons choisie n'entre pas directement dans ce cadre. En effet, les complexes dont nous nous occupons possèdent peu ou aucune double liaison. Ils sont différents de II et III quant aux propriétés électroniques ainsi qu'à la flexibilité.

## 1.2. Historique

Les complexes macrocycliques qui nous intéressent n'ont été synthétisés que récemment. On peut lire dans la thèse de N.F. CURTIS (1954, Université Victoria, Wellington, Nouvelle-Zélande) :

"Si le perchlorate de triséthylènediamine de Ni(II) est dissous dans l'acétone anhydre, la couleur de la solution passe lentement du violet au jaune,,

Un aduit avait pu être isolé [3]. La structure proposée à l'époque est la suivante IV :



IV

N.F. CURTIS avait été étonné de la grande stabilité de ce produit, qui s'expliquait mal sur la base d'une telle structure. Ce composé, écrivait-il

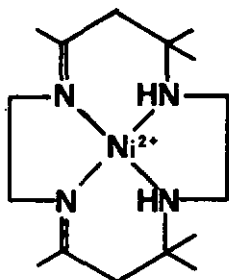
"est chimiquement très stable et ne réagit ni avec les acides, ni avec les bases concentrés et bouillants. Il n'est décomposé que par de puissants agents oxydants, comme les peroxydisulfates ou l'acide chlorique. Il réagit aussi avec les ions cyanure,,

L'hypothèse d'une structure cyclique ne fut proposée qu'en 1961 [4] bien que beaucoup d'arguments valables aient été avancés antérieurement.

Voici les preuves données à ce moment-là :

- La décomposition du complexe par la distillation à la vapeur en présence de cyanure fournit de l'éthylènediamine et de l'oxyde de mésityle. Ce composé est obtenu par condensation-deshydratation de l'acétone.
- La présence dans le spectre infra-rouge d'une bande à  $3130\text{ cm}^{-1}$  ne s'explique pas d'après la formule IV. Ce signal est situé à l'endroit où l'on trouve les vibrations "N-H stretching" des amines secondaires.
- L'hydrogénation catalytique de l'aduit absorbe deux moles d'hydrogène (au lieu de quatre d'après IV) pour donner un produit entièrement saturé.
- Le spectre de résonance magnétique nucléaire, quoique mal résolu, indique que cette molécule comprend d'autres éléments que les bases de Schiff.

Lors de la mise au point de cette synthèse, N.F. CURTIS et ses collaborateurs ont constaté que la condensation de l'éthylènediamine complexée avec l'acétone fournit deux isomères, l'un ayant les deux doubles liaisons cis, V, l'autre trans, I [5].



V

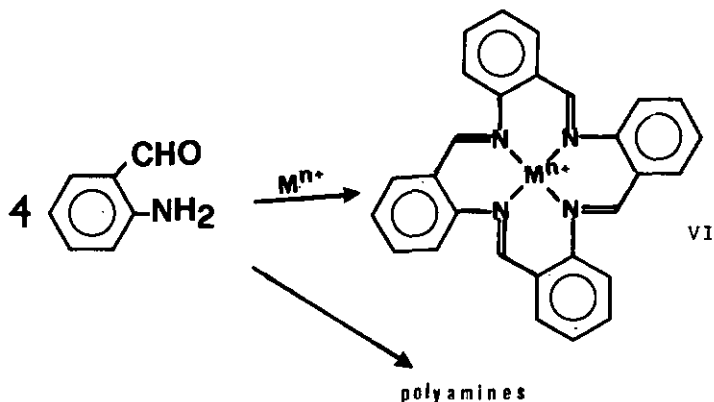
D'autres auteurs ont précisé ces structures par l'analyse aux rayons X [6] - [8]. Maintenant, comme nous connaissons bien les méthodes appropriées, il est relativement simple de préparer l'un ou l'autre isomère [9] - [12].

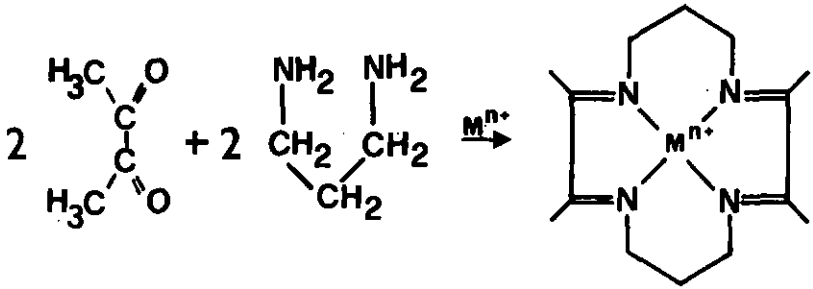
### 1.3. L'effet template

Nous n'aimerions pas refaire toute l'étude du développement de la chimie des complexes macrocycliques de synthèses. Il existe à ce sujet plusieurs excellents articles de revue auxquels se référeront ceux que le sujet intéresse [1], [2], [13] - [15].

Il serait pourtant inadmissible de passer sous silence l'apport important d'un type de réactions développées ces dernières années qu'on désigne en anglais par le terme de "template effect".

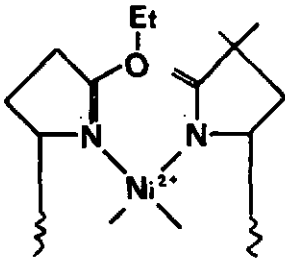
Dans la préparation de complexes compliqués, on a constaté que l'ion métallique participe activement à la synthèse de son ligand. L'ion peut se manifester soit par un effet thermodynamique, soit par un effet cinétique, soit par les deux effets combinés. Dans le cas d'un effet cinétique, l'ion organise autour de lui les particules qui doivent réagir ; il peut aussi augmenter leur réactivité. Les deux exemples suivant illustrent cet effet.



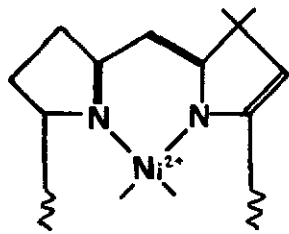


Les techniques de travail basées sur l'effet template sont maintenant au point : elles permettent d'obtenir presque à coup sûr des résultats positifs. Le principe général ne varie guère : on fait réagir des diamines avec des dérivés mono- ou di-carbonylés en présence d'un ion métallique.

D'un genre un peu différent, mais s'inspirant d'une même idée, notons encore l'élégante synthèse des corines réalisée par A. ESCHENMOSER et ses collaborateurs [16]. L'effet d'organisation du ion métallique est utilisé dans le stade de cyclisation finale :

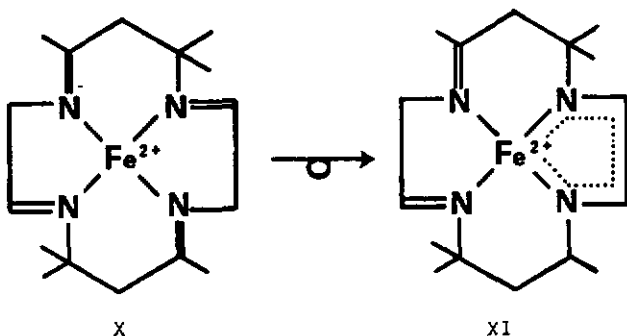


VI11



IX

L'effet thermodynamique permet de réaliser un gain de stabilité par formation de cycles dans lesquels une résonance analogue à celle des cycles aromatiques prend naissance. Dans l'exemple suivant, la tautomérie devient possible puisque les électrons du cycle à cinq membres sont délocalisés [17].



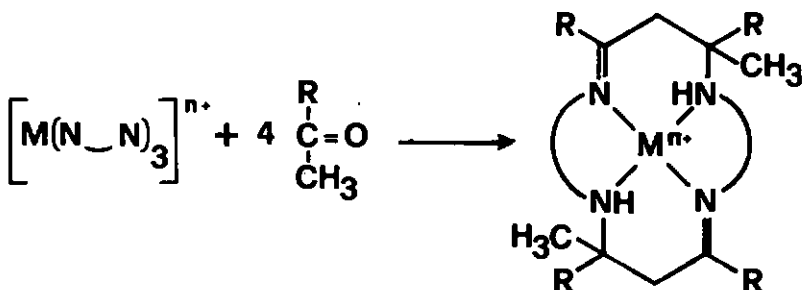
La comparaison de la stabilité des complexes macrocycliques avec celle des complexes d'amines aliphatiques tétradentées constitue aussi une preuve du gain de stabilité.

CHAPITRE 2 - COMPOSES DE COORDINATION MACROCYCLIQUES  
FOURNIS PAR CONDENSATION D'UN COMPLEXE  
METAL-AMINE AVEC DES COMPOSES CARBONYLES  
ALIPHATIQUES

---

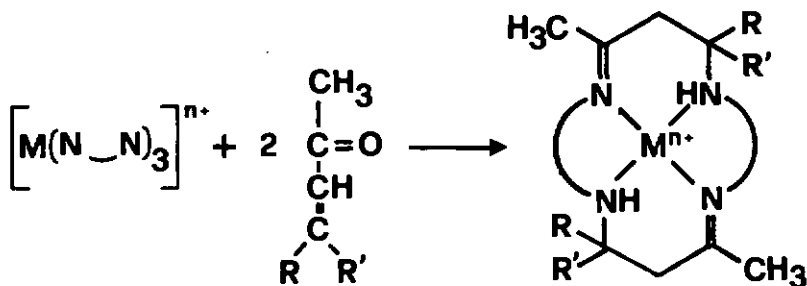
2.1. Equations générales

Dans le premier chapitre, nous avons remarqué que l'effet template permet de synthétiser des complexes macrocycliques sans grandes difficultés. Un premier complexe est tout d'abord formé par réaction entre une diamine et un ion métallique. Il réagit ensuite avec une cétone pour fournir le complexe macrocyclique désiré :



XII

Il existe aussi d'autres types de réaction de condensation entre un complexe métal-aminé et les dérivés des cétones. Prenons un exemple avec une vinyle-cétone :

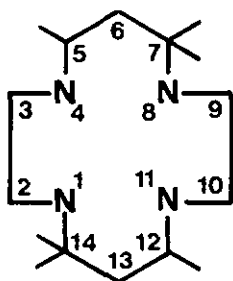


XIII

## 2.2. Nomenclature, numérotation, abréviations

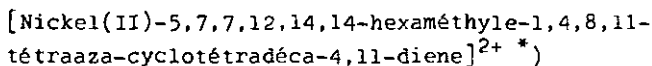
Après plusieurs années d'expérience et après examen des différentes possibilités, nous avons adopté la numérotation et la nomenclature qui nous ont paru les plus raisonnables.

Aussi, nous avons repris la numérotation utilisée par les groupes de recherche les plus actifs dans le domaine, à savoir l'équipe dirigée par D.H. BUSCH de l'université de l'Ohio (E.-U.) [2] et celle de N.F. CURTIS de l'université Victoria de Wellington (N.-Z.) [1].

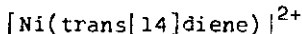


XIV

Le nom du complexe envisagé I devient donc :

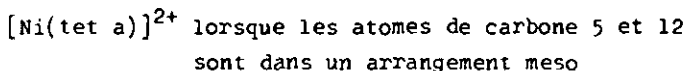


Plusieurs abréviations ont déjà été imaginées. N.F. CURTIS, par exemple, nomme le complexe I

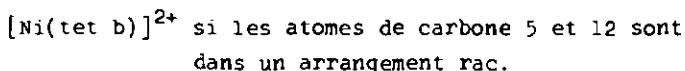


\*) En français, la numérotation doit suivre le nom des substituants ; on devrait dire : hexaméthyle-5,7,7,...). Pour diverses raisons pratiques, nous avons préféré conserver le système de désignation anglais, qui évite la confusion et contribue à une meilleure compréhension sur le plan international.

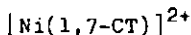
Le produit venant de la réduction de ce dernier s'appelle



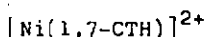
ou



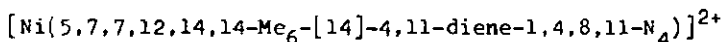
Cependant, nous avons préféré les abréviations récentes  
proposées par D.H. BUSCH [18]. En effet, ces auteurs  
après avoir attribué au complexe I le terme



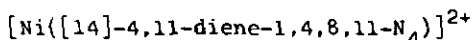
et au complexe réduit celui de



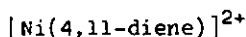
viennent d'utiliser une nouvelle série d'abréviations  
logiques. Dans ce système, il est possible d'exprimer  
tous les éléments du complexe ou alors seulement les  
principaux d'entre eux. Ainsi, le complexe I est désigné  
par



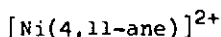
Si la position et le nombre des groupes méthyle ne change  
pas, on peut raccourcir et noter



tandis que si le nombre des cycles de chélation reste  
constant, comme cela se présente dans notre travail, on  
peut utiliser la formule suivante :



De son côté, le complexe obtenu par hydrogénation des  
deux doubles liaisons devient

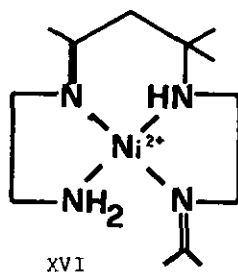
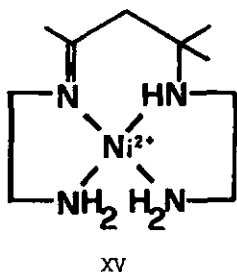


Nous avons gardé les numéros 4, et 11 pour savoir où se  
trouvaient les doubles liaisons, ce qui précise également  
la situation des atomes d'azote et des groupes méthyle.

### 2.3. Mécanisme des réactions fournissant les complexes macrocycliques tétra-aza-diène

Lorsqu'on met le complexe  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$  en solution dans l'acétone anhydre, la couleur violette tourne rapidement au jaune. Après quelques jours, on remarque la cristallisation de sels constitués d'un mélange des complexes I et V.

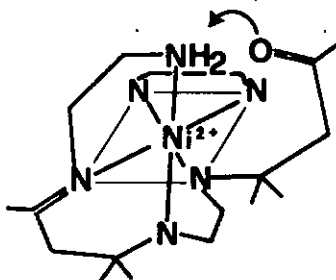
Au début de la réaction, une bande d'absorption apparaît aux environs de 435 nm et croît rapidement. Cette dernière est typique d'un état de base singulet du système  $\text{NiN}_4$  dont la structure peut être XV ou XVI.



Si on ajoute de l'eau tout au début, la réaction change de sens : la solution devient à nouveau violette. Cependant, après quelques heures, l'eau n'a plus d'influence ; cela signifie que la solution renferme le complexe XVI, insensible à l'eau, mais qui peut être décomposé par les acides dilués. Il peut être isolé avec un rendement maximum de 25 % après un jour. A ce moment-là, les complexes I et V sont aussi présents. Mis en solution dans l'acétone avec une quantité appropriée d'éthylènediamine, le complexe XVI se transforme rapidement en V.

Une solution de  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$  dans l'acétone anhydre donne donc après une semaine un mélange des produits I et V dans la proportion 1 : 3 (25 et 75 % de rendement), pour autant que la température reste voisine de 20 °C. Cependant, dans l'acétone à reflux, le produit formé n'est constitué que de I. D'après les mécanismes réactionnels, la formation de I ou V dépend d'intermédiaires différents, dont l'existence est étroitement liée à la température.

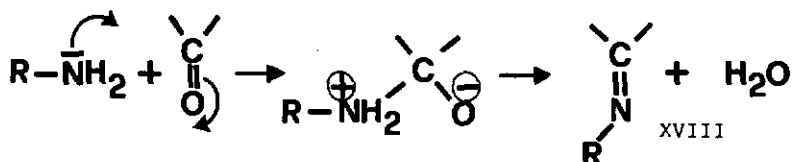
En étudiant ces mécanismes, on constate qu'un ligand chélatant (bidenté) est indispensable ; il sert à plier le ligand du complexe XVI. Une condensation aldolique de XVI donne XVII :



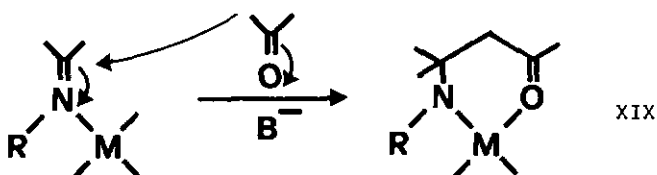
XVII

Celui-ci subit une condensation intramoléculaire et fournit V. La présence de Ni(II) dans un état de base triplet labile (XVII) facilite certainement le déroulement de la réaction. Il permet à un groupe amine primaire de se séparer momentanément du ion métallique, ce qui est peu probable avec un complexe planaire à l'état singulet. En utilisant du  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ , on obtient V uniquement. L'ion  $\text{NO}_3^-$  joue le rôle de ligand chélatant. Signalons toutefois que la réaction est relativement lente : elle n'est achevée qu'au bout d'une année [1], [9].

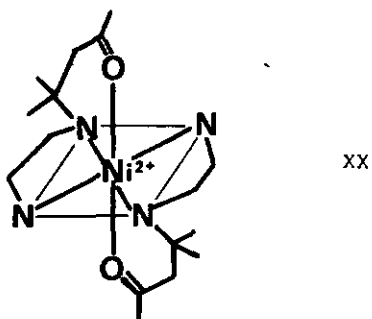
Examinons maintenant le mécanisme de la condensation conduisant au complexe I. La réaction initiale fournit la N-isopropylidène-imine, même si l'éthylènediamine est un peu désactivée à cause de la coordination.



La particule XVIII réagit à son tour avec une autre molécule d'acétone et donne XIX ; cette réaction est catalysée par une base.

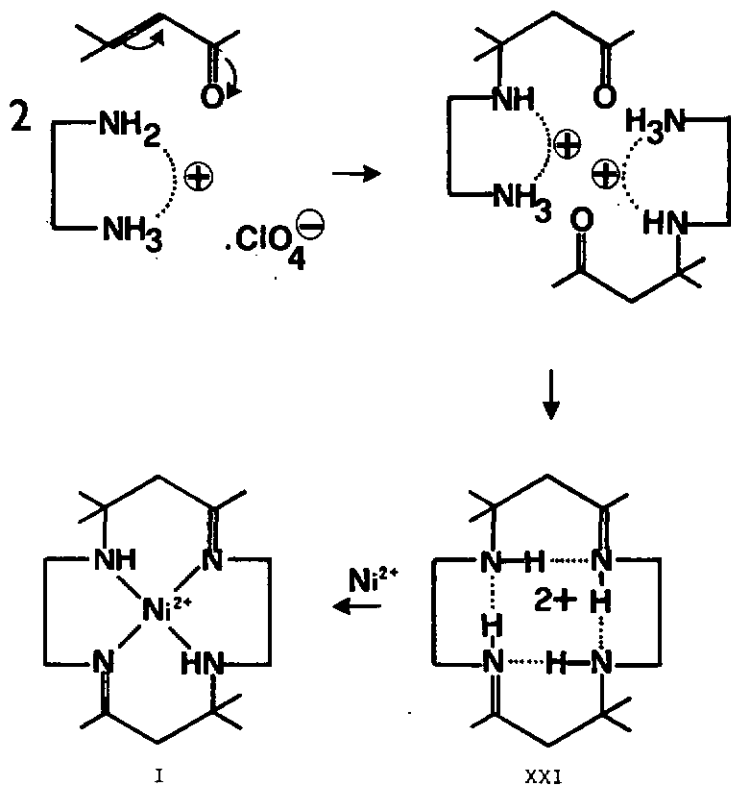


Avec le Nickel(II) et l'éthylènediamine, on obtient un complexe hexacoordonné, le  $[\text{Ni}(\text{en}-\beta\text{-aminocétone})]^{2+}$  de formule :



Après élimination d'eau, XX donne I.

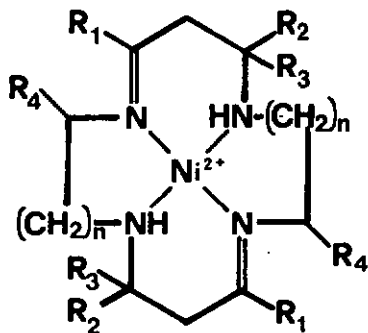
La présence d'un ion métallique est indispensable à la synthèse de V, alors qu'elle ne l'est pas pour celle de I. Le ligand macrocyclique de I peut être obtenu à basse température en faisant réagir l'oxyde de mésityle avec le monoperchlorhydrate de l'éthylènediamine [10].



## 2.4. Applications

Ce type de condensation a servi a préparer un grand nombre de complexes macrocycliques. Le tableau 1 donne une idée des synthèses effectuées avec le Nickel(II).

Ces synthèses ont été réalisées en présence d'amines déjà coordonnées ou par adjonction du ion métallique au mélange réactionnel. L'amine monochlorhydratée ou monoperchlorhydratée a été utilisée lors de la synthèse du ligand auquel on ajoute ensuite l'ion métallique.



XXII

Tableau 1. Macrocycles obtenus à partir diamines et de composés carbonylés.

Carbonyle	Amine	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	n	Référence
Acétone	en	Me	Me	Me	H	1	[5]
Acétone	pn	Me	Me	Me	Me	1	[19]
Acétone	tm	Me	Me	Me	H	2	[20]
Butanone-2	en	Et	Me	Et	H	1	[21]
Oxyde de mésityle (méthyle-4-pentène-3-one-2)	en	Me	Me	Me	H	1	[22]
Méthyle-vinyle-cétone (butène-3-one-2)	en	Me	H	H	H	1	[23]
Ethylidène-acétone (pentène-3-one-2)	en	Me	Me	H	H	1	[24]
Benzylidène-acétone (phényle-4-butène-3-one-2)	en	Me	Ph	H	H	1	[25]

en = éthylènediamine

pn = propylènediamine-1,2

tm = n-propylènediamine

## CHAPITRE 3 - REACTIVITE CHIMIQUE

### 3.1. Réduction-oxydation

En plus des nombreuses synthèses de complexes macrocycliques, il est possible de modifier le ligand par une grande variété de réactions, réalisées au sein du complexe. Nous nous limitons ici aux réductions et oxydations de I et V dont toutes les possibilités sont présentées dans la figure 1 [1], [2]. La réduction du  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  en  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  revêt un intérêt particulier. L'aspect stéréochimique de cette réaction a retenu notre attention et constitue une partie importante de ce travail.

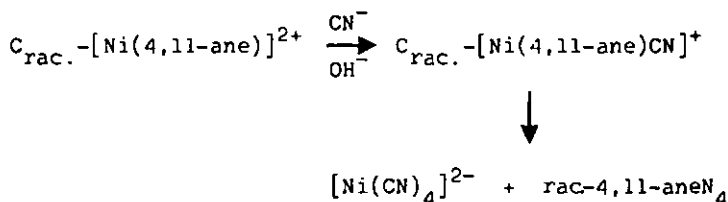
L'obtention du monoène ou du triène à partir de complexes moins saturés nécessite des conditions de réduction douces. L'hydrogénation catalytique permet d'obtenir ces produits tandis que la réduction par les hydrures ou le Nickel de Raney conduit directement à des complexes dont le ligand est saturé.

Des agents oxydants énergiques tels que le permanganate ou le peroxydisulfate détruisent le complexe. L'acide nitrique oxyde les diènes et les tétramines en tétraènes, alors qu'un réducteur doux comme l'acide sulfureux conduit au triène.

Le Nickel(III) joue probablement un rôle dans l'oxydation des complexes macrocycliques. N.F. CURTIS et D.F. COOK, par l'utilisation de conditions d'hydrogénation douces ont réussi à isoler un complexe du Ni(III), le  $\text{C}_{\text{meso}}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})\text{NO}_3](\text{ClO}_4)_2$  [26]. Des mesures électrochimiques réalisées par D.C. OLSON et J. VASILEVSKI conduisent aux mêmes conclusions. Ces auteurs ont en effet remarqué que le Ni(II) est oxydé en Ni(III) alors que la liaison -  $\overset{\cdot}{\text{C}}$  - N< reste intacte [27].

### 3.2. Réaction avec le cyanure

En présence de cyanure, les complexes  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  se transforment pour donner le  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , plus le ligand libre.

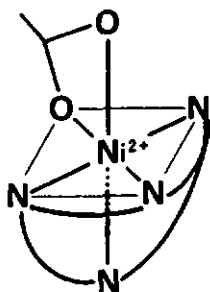


La réaction se déroule en deux étapes : d'abord la couleur de la solution passe au rose pâle, coloration due à la présence d'un aduit  $\text{C}_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})\text{CN}]^+$  de structure pyramide tétragonale. La constante de formation de ce complexe vaut environ  $10^{28}$ . Dans une deuxième étape, cet aduit disparaît au profit du  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  dont la constante de formation est de l'ordre de  $10^{30}$ . Le ligand macrocyclique  $\text{rac-4,11-aneN}_4$  reste en solution et peut être extrait au benzène. L'évaporation du solvant fournit la tétramine.

Le complexe  $\text{C}_{\text{meso}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  ne donne pas lieu à une telle réaction. Les groupes méthyle portés par les carbones 7 et 14 ne sont pas du même côté du plan  $\text{NiN}_4$  et empêchent ainsi l'arrivée du cyanure.

### 3.3. Réactions avec des ligands bidentés

N.F. CURTIS a décrit en détail les réactions entre les complexes  $\text{C}_{\text{rac.}}-$  et  $\text{C}_{\text{meso}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et divers ligands bidentés comme l'oxalate [29], l'acétate [30] et le formiate [31]. Le diastéréomère  $\text{C}_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  réagit en présence d'acétate et donne le complexe suivant :

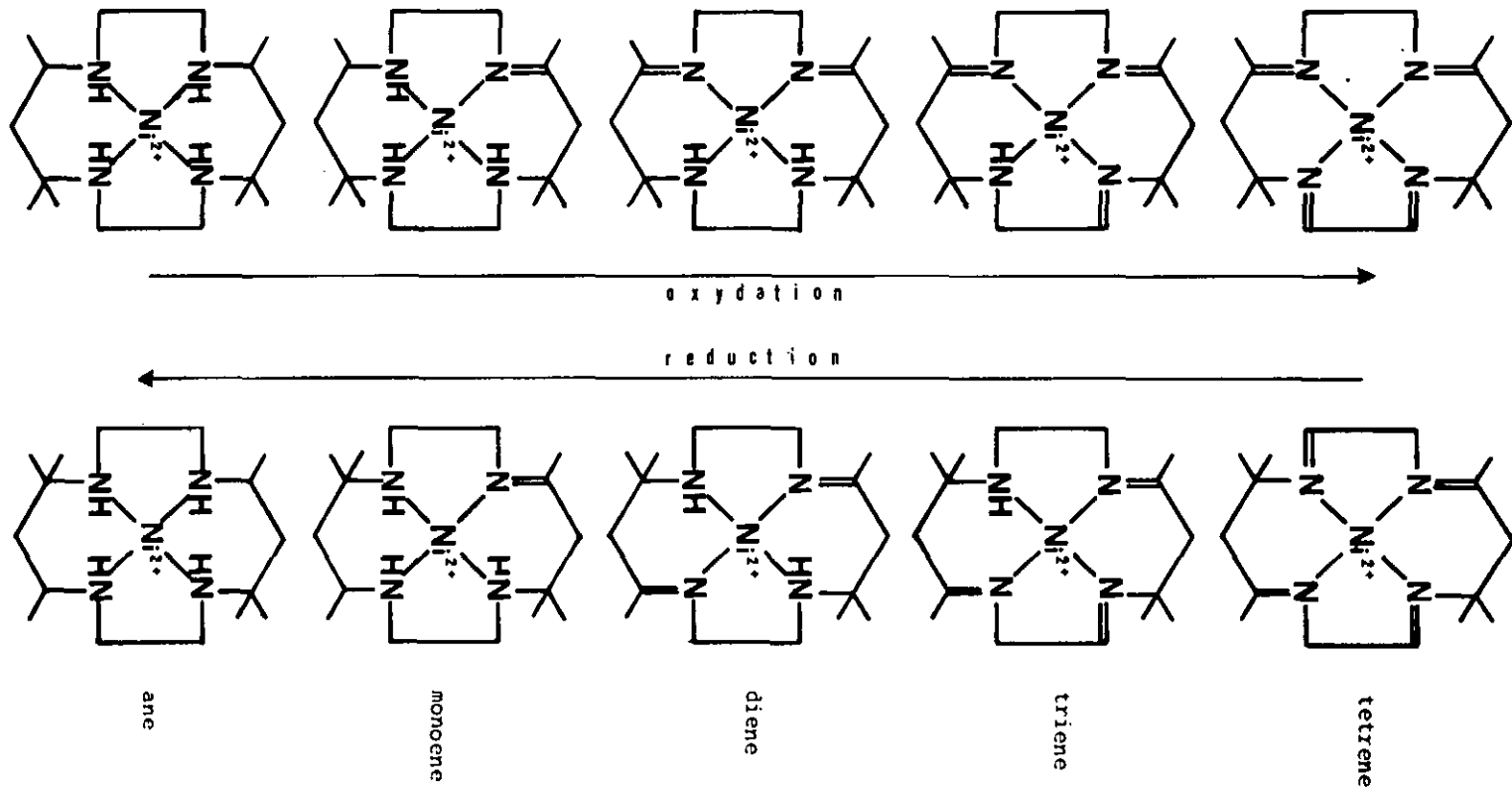


XXIII

Comme avec le cyanure, le diastéréomère  $C_{\text{meso}}-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$  ne réagit pas en solution aqueuse avec les carboxylates. On observe cependant un "pliage," du ligand dans les solvants apolaires.

Le complexe  $C_{\text{rac.}}-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$  réagit aussi avec le carbonate à un pH supérieur à 10 pour donner un complexe octaédrique [32]. Nous avons observé des bandes de transition caractéristiques situées à 590 et 370 nm.

Figure 1. Réduction-oxydation de complexes macrocycliques



## CHAPITRE 4 - PROPRIETES PHYSIQUES

### 4.1. Spectre ultraviolet

Le spectre UV des complexes  $[\text{Ni}(\text{diene})]^{2+}$  se compose de deux bandes. L'une située à environ 220 nm ( $45500 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un  $\epsilon_0$  de 20 000, varie peu suivant l'anion et correspond à une transition de transfert de charge. Une autre bande située à environ 280 nm ( $37\,700 \text{ cm}^{-1}$ ) avec un  $\epsilon_0$  de 4 500 ne varie pas, que l'anion soit le thiocyanate ou le perchlorate. Elle correspond à la transition des électrons d'un chromophore azométhine et disparaît lors de la réduction du ligand.

### 4.2. Spectre visible

Dans la partie visible du spectre, les complexes macrocycliques montrent une bande d'absorption aux environs de 450 nm ( $22\,200 \text{ cm}^{-1}$ ). Le coefficient d'extinction molaire varie entre 60 et 100, soit qu'il s'agisse des complexes réduits ou non, ou suivant l'anion. Ces valeurs prouvent qu'il s'agit d'un complexe de Nickel(II) à l'état singulet, coordonné de façon planaire (transition d-d) [1]. L'interprétation systématique des spectres, à partir des niveaux d'énergie des électrons des particules formant le complexe plan carré, présente certaines difficultés [33]. C'est pourquoi nous n'avons utilisé les résultats obtenus que de façon empirique.

Trois bandes d'absorption apparaissent dans la partie visible du spectre des complexes octaédriques de Ni(II). Elles correspondent aux trois transitions électroniques permises pour un état de base triplet (état  $^3F$ ). Le tableau 2 donne la position de ces signaux pour quelques complexes de Ni(II) [1].

Tableau 2. Spectres électroniques de quelques complexes octaédriques de Ni(II).

Transition	Ni(en) <sub>2</sub> ox	{α-C <sub>rac</sub> -[Ni(4,11-ane)] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> }(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	{rac-[Ni(4,11-diene)] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> }(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> anhydre
<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> <sup>3</sup> T <sub>2g</sub>	926 (10 800)	990 (10 100)	926 (10 800)
<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)	568 (17 600)	581 (17 200)	562 (17 800)
<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)	368 (27 200)	368 (27 200)	350 (28 600)

Unité : nm (cm<sup>-1</sup>)

#### 4.3. Spectre infrarouge

Les spectres IR des complexes macrocycliques possèdent quelques précieux points de repère. La présence d'une ou de plusieurs bandes à environ 3 200 cm<sup>-1</sup> est due aux vibrations ν(N-H). La double liaison >C = N - est responsable d'une bande apparaissant vers 1 660 cm<sup>-1</sup>. D'autres signaux entre 1 350 cm<sup>-1</sup> et 750 cm<sup>-1</sup> permettent de différencier certains isomères ("finger print region") [5], [34]. Le [Ni(1,4-diene)]<sup>2+</sup> possède par exemple une bande d'absorption à 995 cm<sup>-1</sup> alors qu'on ne remarque qu'un faible épaulement à cette fréquence-là pour le [Ni(4,11-diene)]<sup>2+</sup>.

#### 4.4. Spectre de résonance magnétique nucléaire

Bien que N.F. CURTIS et D.A. HOUSE aient fait appel à cette technique pour identifier leurs produits [4], l'interprétation détaillée des spectres de RMN est l'oeuvre de D.H. BUSCH et collaborateurs [35], [36]. Dans les complexes macrocycliques, les six groupes méthyle attachés au ligand cyclique donnent généralement trois signaux nets et distincts. La stéréochimie des cycles de chélation à six membres dépend donc de la position de ces signaux.

#### 4.5. Spectre de rotation dispersion optique, ORD et de dichroïsme circulaire, CD.

L'essentiel des conclusions de ce travail repose sur les propriétés chiroptiques des complexes. Les mesures de routine ont été effectuées dans la partie visible du spectre à quatre longueurs d'onde fixes, soit à

365 nm ( $27\ 400\ \text{cm}^{-1}$ )  
436 nm ( $22\ 900\ \text{cm}^{-1}$ )  
546 nm ( $18\ 300\ \text{cm}^{-1}$ )  
578 nm ( $17\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ).

Les spectres ORD et CD n'ont pu être tracés qu'occasionnellement.

Un effet Cotton marqué caractérise les courbes ORD. Il résulte de l'absorption due aux transitions d-d du complexe plan carré. Les spectres CD montrent donc un pic correspondant en général assez bien avec le maximum d'absorption du chromophore ion métallique-ligand.

## CHAPITRE 5 - STEREOCHIMIE

La stéréochimie englobe les éléments donnant la structure spatiale d'une molécule. Relevons-en quelques-uns concernant les complexes :

- a) le nombre de coordination
- b) la structure géométrique du ligand
- c) le nombre, la configuration et la disposition des centres d'asymétrie dans le complexe
- d) les conformations des cycles de chélation.

Ces éléments ne sont pas indépendants, mais généralement liés entre eux.

### 5.1. Complexes du [Ni(diène)]<sup>2+</sup>

Lors de la synthèse du complexe macrocyclique, M.F. CURTIS [5] a obtenu deux isomères, le [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> (I) et le [Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> (V). De plus, il a constaté que le premier peut exister selon deux formes diastéréomères interconvertibles, racémique et meso.

#### 5.1.1. [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup>

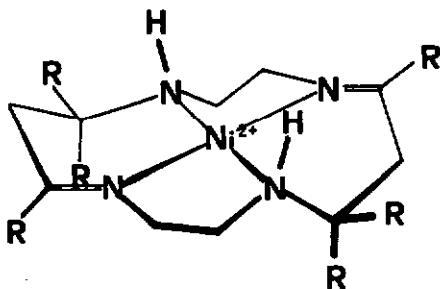
D'après la formule I, nous constatons que le [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> ne possède pas de carbone asymétrique. L'existence de diastéréomères ne s'explique que par la chiralité des deux atomes d'azote N<sub>1</sub> et N<sub>8</sub>. Ceux-ci portent quatre substituants différents qui se répartissent autour des azotes selon un tétraèdre. La structure est donc analogue à celle d'un carbone d'hybridation sp<sup>3</sup>.

Dans le  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$ , les atomes asymétriques peuvent avoir les trois configurations suivantes :

R,S ; R,R et S,S \*)

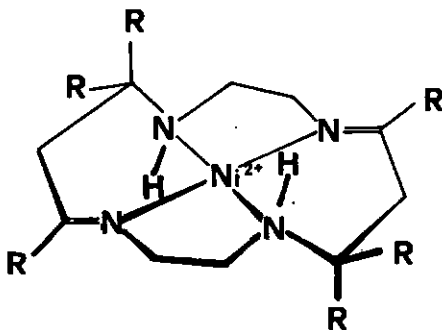
Les configurations R,R et S,S sont énantiomères, tandis que la configuration R,S (ou S,R) conduit à l'isomère meso.

Les deux produits isolés par N.F. CURTIS correspondent aux formes racémique XXIV et meso XXV.



XXIV

R=CH<sub>3</sub>



XXV

\*) Pour la configuration absolue des centres d'asymétrie, nous avons utilisé la notation de CAHN, INGOLD et PRELOG [ 38 ] [ 58 ].

D.H. BUSCH et ses collaborateurs ont découvert simultanément les mêmes isomères et ont identifié les diastéréomères par une très intéressante interprétation des spectres de RMN [35].

La forme rac., comme la forme meso, possède au moins un axe de symétrie  $C_2$ . Les groupes méthyle de chaque cycle de chélation à six membres donnent trois signaux seulement, et non six, comme on pourrait s'y attendre en l'absence d'axe  $C_2$ .

Le tableau 3 donne les valeurs de la résonance des protons des groupes méthyle, numérotés de la façon suivante :

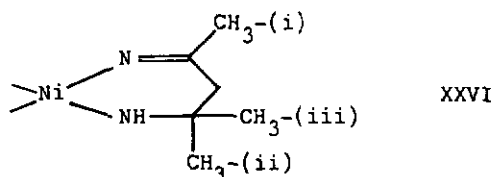


Tableau 3. Pics de résonance des protons méthyliques des isomères du  $[Ni(4,11\text{-diène})]^{2+}$

Isomère	CH <sub>3</sub> -(i)	CH <sub>3</sub> -(ii)	CH <sub>3</sub> -(iii)
rac.	2,67	2,52	1,75
meso	2,69	2,21	1,75

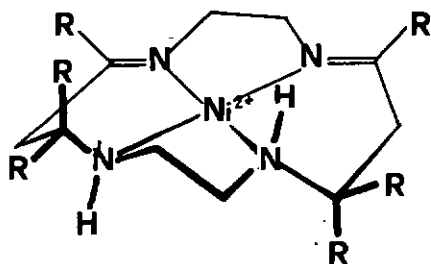
Les valeurs sont données en PPM.

En solution dans D<sub>6</sub>DMSO, avec le TMS comme étalon.

Les groupes  $\text{CH}_3$ -(ii) permettent de distinguer les isomères rac. et meso. Pour ce dernier, le signal se situe plus bas que celui donné par le rac. Ce résultat provient d'une interaction plus faible des  $\text{CH}_3$ -(ii) avec le système  $d_{\text{g}}$  plan-carré. L'influence des deux  $\text{CH}_3$ -(ii) du rac., situés du même côté du plan  $\text{NiN}_4$ , se fait sentir par un déplacement chimique du signal vers des champs plus élevés.

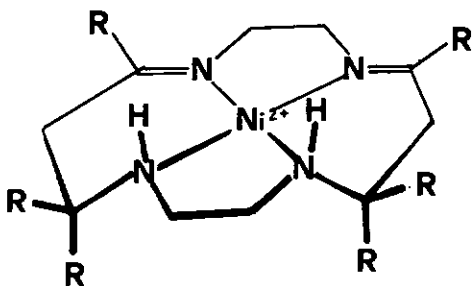
5.1.2.  $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$

Le complexe  $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$  possède théoriquement aussi deux diastéréomères, le rac. XXVII et le meso XXVIII.



XXVII

$\text{R} = \text{CH}_3$



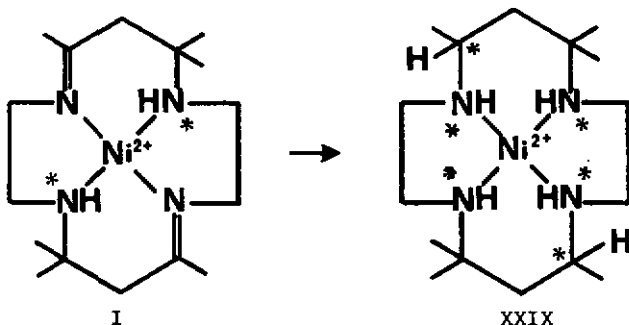
XXVIII

Seul le rac. a été isolé, car le méso possède une structure nettement moins stable, à cause de la forte tension de la liaison C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> [7].

## 5.2. Complexes du [Ni(ane)]<sup>2+</sup>

### 5.2.1. [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>

La réduction des deux doubles liaisons du [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> fait apparaître quatre nouveaux centres d'asymétrie dans la molécule.



Vingt diastéréomères, seize rac. et quatre meso peuvent exister [30] [39]. Les désignations rac. et meso ne s'appliquent pas seulement aux deux carbones asymétriques mais à l'édifice dans son ensemble. Parmi les vingt diastéréomères, dix possèdent des carbones rac. et dix autres des carbones meso. Or, les azotes pris deux à deux présentent aussi cette propriété. Un complexe ayant les carbones meso ne sera pas obligatoirement un diastéréomère meso, mais peut être rac. si l'une des paires d'azote est rac.

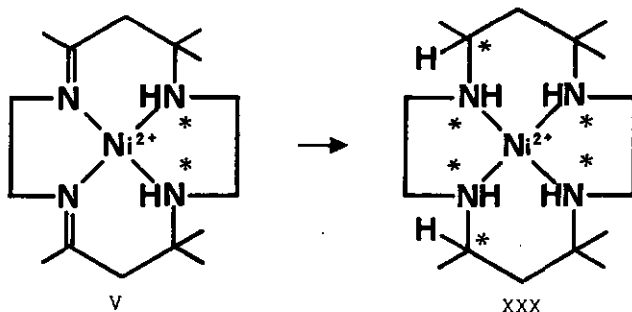
Lorsque nous avons entrepris ce travail, trois diastéréomères avaient été isolés. On pensait que les autres, même s'ils se formaient, étaient trop peu stables pour

se trouver en quantité mesurable dans le mélange réactionnel. Grâce aux travaux récents de N.F. CURTIS et de ses collaborateurs, l'existence d'un quatrième diastéréomère a été prouvée [40].

Les seize isomères rac. sont composés d'un mélange équivalent de chaque énantiomère, ce qui porte à 36 le nombre des isomères possibles. Nous avons réussi à mettre en évidence l'existence de quelques nouveaux isomères, et à tirer des règles régissant leur interconversion en nous intéressant à l'activité optique des complexes macrocycliques. Nous pouvons ainsi affirmer que dix produits ont été isolés.

### 5.2.2. $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$

La réduction du  $[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$  donne un complexe possédant six centres d'asymétrie.



L'existence de vingt diastéréomères (16 rac. et 4 meso) est théoriquement prévisible. Les travaux effectués jusqu'à présent avaient permis de recenser 4 diastéréomères, 3 rac. et un meso, dont 1  $C_{\text{rac}}$  et 3  $C_{\text{meso}}$ . Le diastéréomère  $C_{\text{rac}}$  avait été très partiellement dédoublé. Ainsi, 5 produits avaient été identifiés [39]. Nous ne nous sommes que peu penchés sur ce problème ; cependant, nous avons isolé d'autres produits, portant à 9 le nombre des isomères connus.

5.2.3. Commentaires à propos des figures 2 et 3

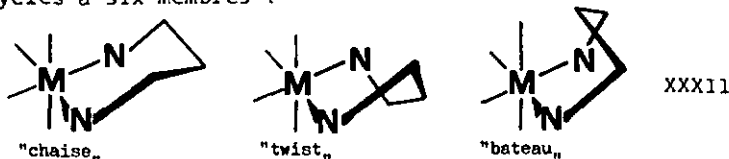
Dans les figures 2 et 3, nous avons représenté tous les isomères possibles des complexes  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . La compréhension de ces schémas nécessite quelques commentaires.

- Nous n'avons jamais dessiné l'ion métallique, bien qu'il soit toujours présent.
- Nous n'avons tracé que le contour des complexes macrocycliques : l'identité des atomes a été omise.
- Les traits larges indiquent les cycles de chélation les plus stables. Il s'agit de la conformation gauche pour les cycles à cinq membres et de la conformation chaise pour les cycles à six membres. Leur stabilité varie de la manière suivante :

Cycles à cinq membres :



Cycles à six membres :



Le cycle à six, de conformation "bateau," ne se rencontre pas dans les complexes, vu la grande interaction entre le carbone central et les positions apicales de l'ion métallique.

- Chaque centre d'asymétrie est muni du signe + ou -. Le signe + indique que l'hydrogène se trouve en-dessus du plan  $\text{NiN}_4$ . Si le signe est -, l'hydrogène se trouve au-dessous de ce plan.
- Lorsqu'un groupe méthyle porté par le carbone asymétrique vient à être axial (perte de stabilité pour le cycle), il est muni de la lettre a. Dans ce cas, le cycle est souvent très déformé, à cause de diverses interactions.

Figure 2 a. Isomères possibles du  $C_{2rac.}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$

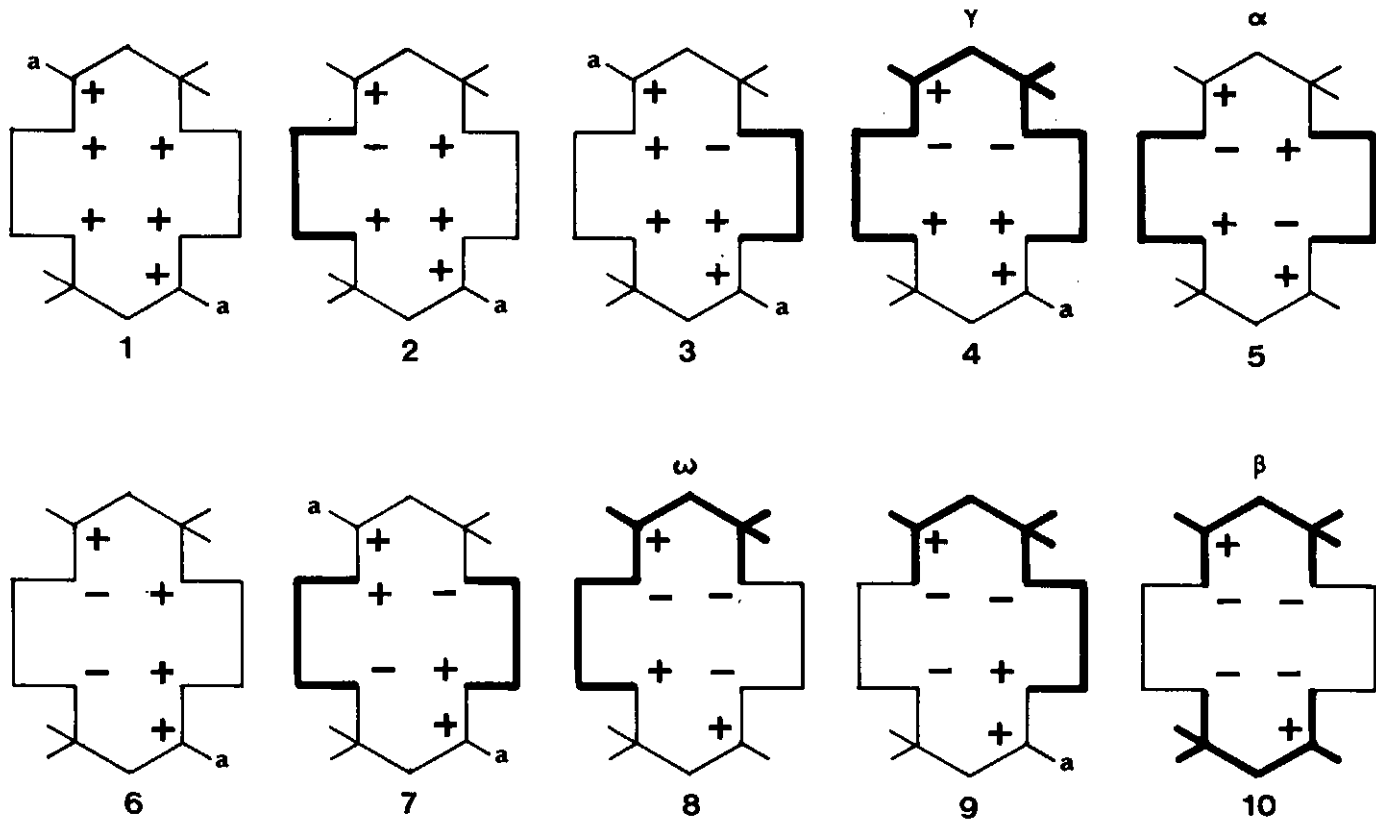


Figure 2 b. Isomères possibles du  $C_{meso}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$

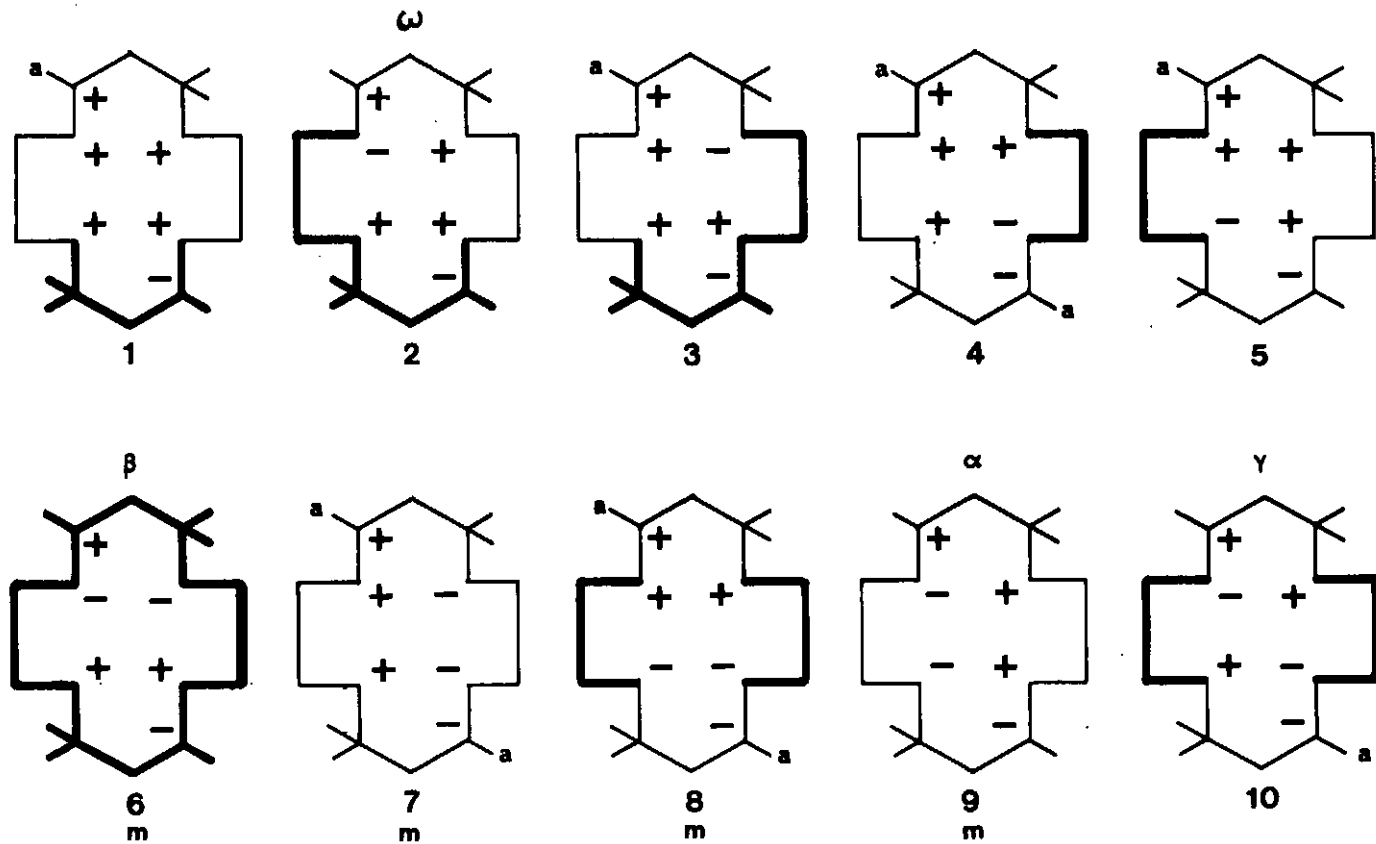


Figure 3 a. Isomères possibles du  $C_{rac.}-[Ni(1,4-ane)]^{2+}$

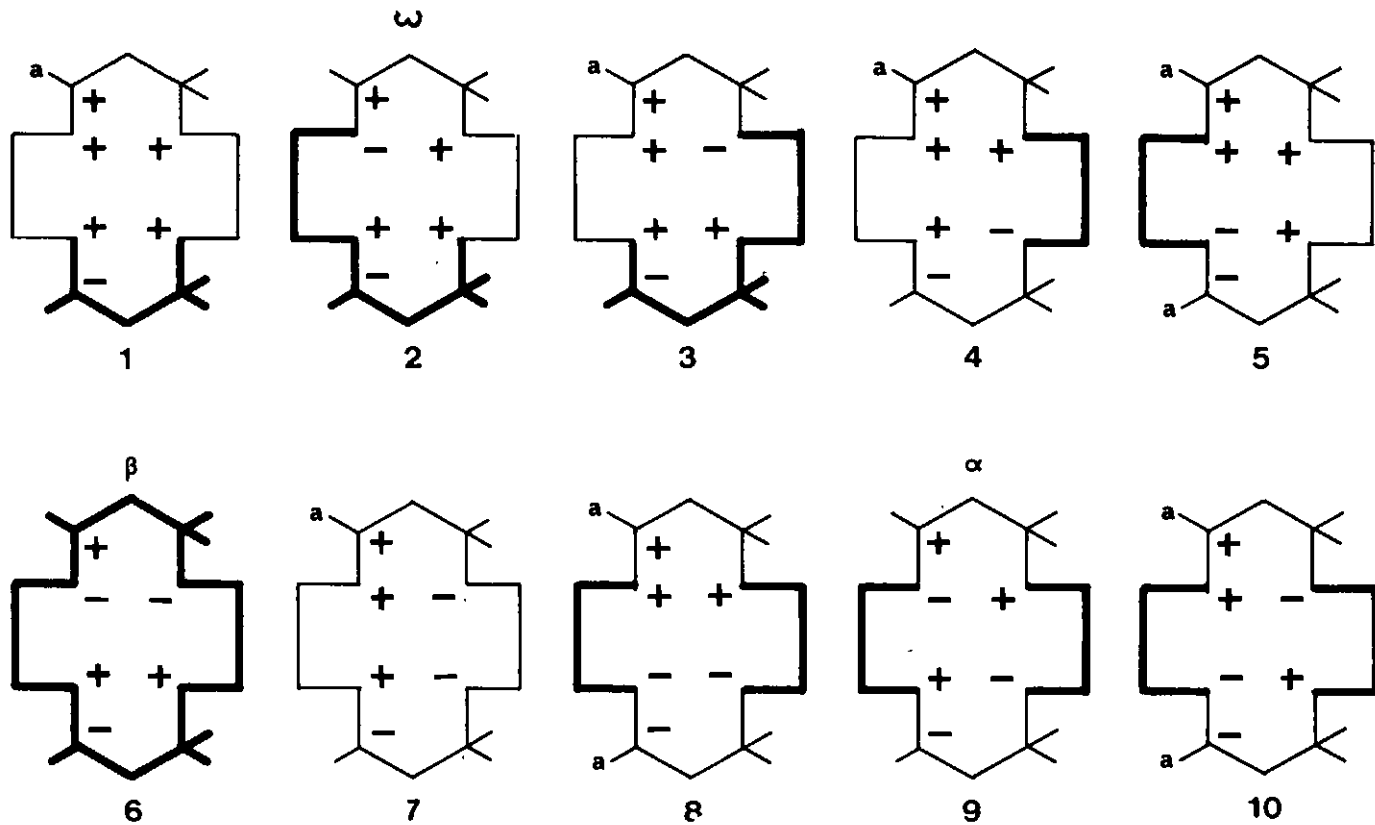
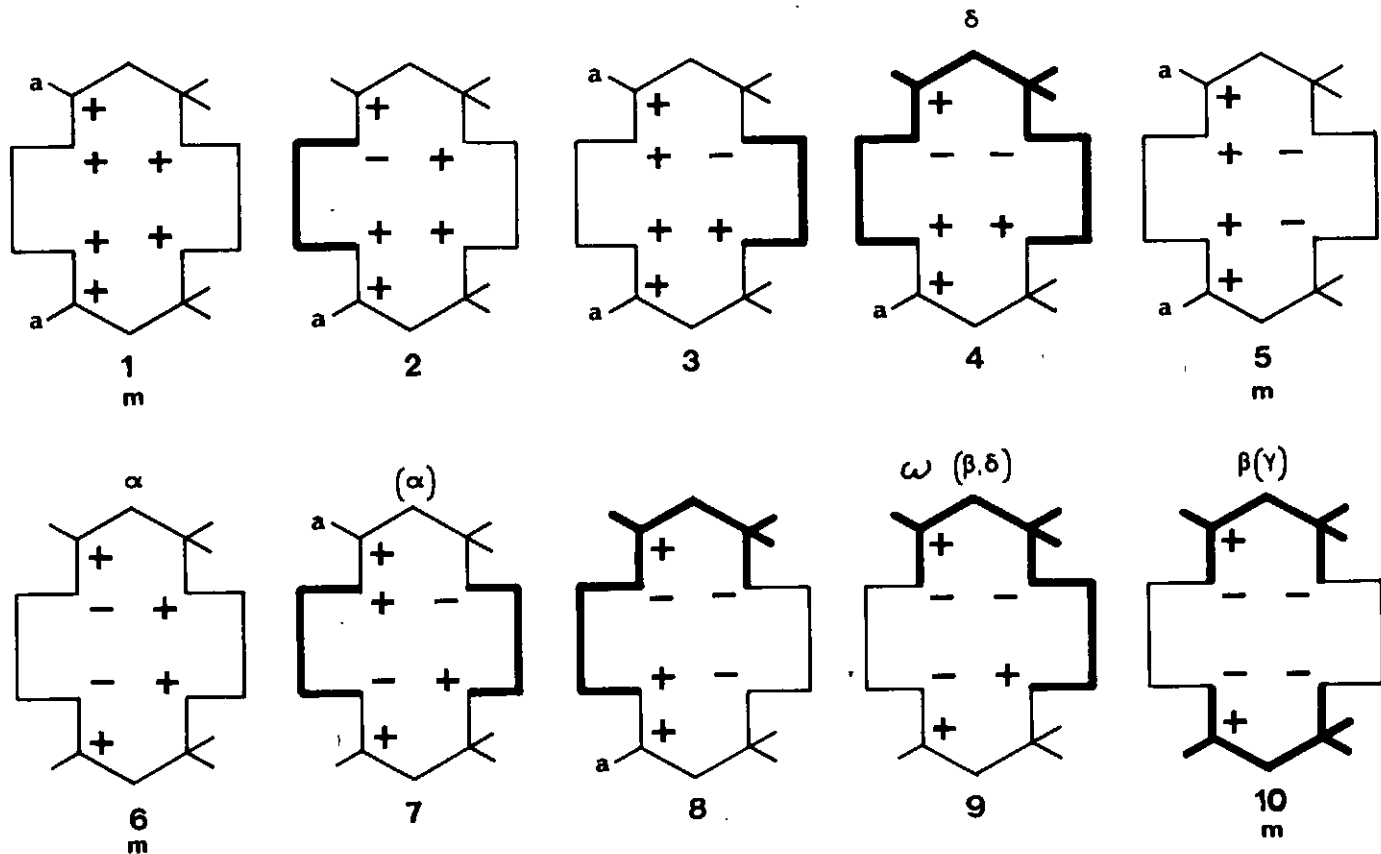


Figure 3 b. Isomères possibles du  $C_{\text{meso}}\text{-[Ni(1,4-anc)]}^{2+}$

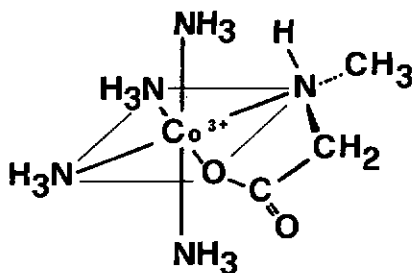


CHAPITRE 6 - L'ACTIVITE OPTIQUE DANS LES COMPLEXES  
MACROCYCLIQUES

---

On sait depuis longtemps que les complexes peuvent être optiquement actifs. Au début du siècle, A. WERNER a mis en évidence ce phénomène pour donner une confirmation définitive de la théorie de la coordination. Un complexe est optiquement actif si son image miroir ne se superpose pas à sa structure initiale (absence de plan de symétrie et d'axe de rotation-inversion) [41]. La présence de centres de chiralité dans le ligand n'est donc pas indispensable à l'apparition du pouvoir rotatoire ; le complexe  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  peut être optiquement actif.

Le pouvoir rotatoire d'un complexe ayant comme centre d'asymétrie un atome d'azote tétrahédrique n'a été mise en évidence qu'à partir de 1966. En effet, S. HALPERN et ses collaborateurs ont dédoublé, puis mesuré la vitesse de racémisation du complexe suivant [42] :

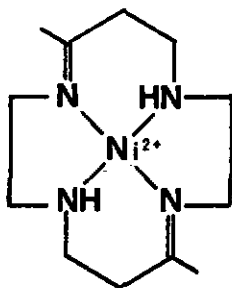


XXXIII

D.H. BUSCH et coll. ont confirmé l'existence d'énantiomères dans les complexes macrocycliques du Ni(II) en effectuant la résolution partielle du rac.- $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  [43].

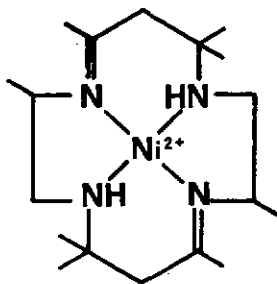


Des complexes optiquement actifs de  $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$  v et de  $[\text{Ni}((\text{Me})_2\text{-4,11-diene})]^{2+}$  XXXIV ont aussi été préparés [44] - [47].



XXXIV

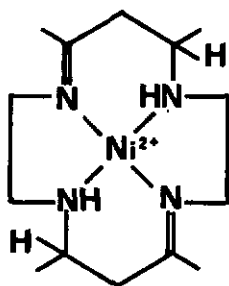
Le complexe  $[\text{Ni}((\text{Me})_8\text{-4,11-diene})]^{2+}$  XXXV a été préparé à partir de 1,2-propylénediamine optiquement active.



XXXV

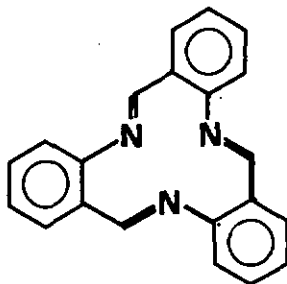
Les courbes ORD et CD de ce produit ont été tracées par B. GUNTERT [48] alors que la configuration absolue a été établie aux RX par N.F. CURTIS et coll. [49].

Le dédoublement du  $[\text{Ni}(\text{Me})_4\text{-4,11-diene}]^{2+}$  XXXVI a été réalisé à l'aide d'acide tartrique [24].



XXXVI

Signalons enfin l'intéressant dédoublement du  $[\text{Ni}(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , qui a permis à D.H. BUSCH et coll. de démontrer la grande stabilité des complexes macrocycliques [50]. Ce complexe est suffisamment stable pour être dédoublé. Même s'il ne possède aucun élément de dissymétrie dans les ligands, il peut être optiquement actif, car il est de symétrie  $C_3$ .



XXXVII

TRI

CHAPITRE 7 - STEREOSELECTIVITE, STEREOSPECIFICITE :  
RELATION AVEC LES COMPLEXES MACROCYCLIQUES

---

L'idée de départ du travail présenté repose sur une question aussi vaste qu'essentielle : la connaissance des effets stéréosélectifs et stéréospécifique dans les réactions des complexes métalliques. Dans les combinaisons des ligands optiquement actifs avec des ions métalliques, les formes diastéréomères peuvent apparaître dans un rapport autre que statistique. Ce phénomène, connu sous le nom de stéréosélectivité, a déjà fait l'objet de nombreuses études [41], [51] - [53].

Des équilibres d'échange du type suivant ont généralement été envisagés :



où M est un ion métallique complexé, A un ligand multi-denté et L un ligand uni- ou bi-denté. Pour qu'un effet stéréosélectif se manifeste dans un ensemble de coordination labile, il faut que MA et L soient chiraux.

Nous avons pensé utiliser les complexes macrocycliques réduits comme particule "MA<sub>n</sub>" alors que le choix de L a porté sur des diamines ou des acides aminés. Vu les difficultés rencontrées lors des réactions entre le complexe C<sub>rac.</sub> - [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> et les diamines, nous n'avons pu atteindre le but fixé. Il faut aussi dire que la préparation du complexe "MA<sub>n</sub>" optiquement actif nous a posé des problèmes stéréochimiques valant la peine d'être approfondis. Nos recherches ont alors été dirigées vers la synthèse asymétrique stéréospécifique. Dans ce genre de réactions, l'arrangement spatial des éléments constituant le produit de départ oriente de façon univoque l'attaque des réactifs.

### 7.1. But et réalisations

Tout d'abord, nous avons préparé des complexes macrocycliques non saturés optiquement actifs et purs. Ceux-ci ont été réduits dans un milieu où la racémisation n'a pas lieu. Pour cela, nous avons réalisé une hydrogénation stéréospécifique dans laquelle la fixation de l'hydrogène est tributaire de la structure du complexe à réduire.

L'étude du comportement des isomères optiquement actifs obtenus nous a permis d'en découvrir de nouveaux, de les caractériser et d'établir un mécanisme d'interconversion les reliant entre eux.

A partir d'un exemple étudié en détails, le  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  optiquement actif, nous avons tenu un raisonnement stéréochimique que nous avons appliqué à d'autres diastéréomères : le  $C_{\text{meso}}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , les  $C_{\text{rac.}}\text{-}$  et  $C_{\text{meso}}\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Les hypothèses envisagées ont généralement pu être vérifiées par l'expérimentation.

CHAPITRE 8 - PREPARATION DE COMPLEXES MACROCYCLIQUES  
OPTIQUEMENT ACTIFS

---

8.1. Méthode générale

Lors de la discussion de l'activité optique dans les complexes macrocycliques, nous avons signalé les dédoublements effectués d'abord par D.H. BUSCH et coll. [43] et ensuite par E. SLEDZEIWSKA et coll. [44]. Par chromatographie sur une colonne d'amidon, ces auteurs ont obtenu une activation. Mais les produits ne sont pas optiquement purs. L'enrichissement ne représente que quelques % du produit engagé, au mieux 5 % !

Cependant, le pouvoir rotatoire peut être sensiblement augmenté par cristallisation fractionnée. Le précipité est composé de racémate alors que la solution s'enrichit en énantiomère optiquement actif. Lorsque la rotation spécifique du précipité est au moins égale à 50 % de celle de la solution, nous avons admis que la pureté optique de l'énantiomère est presque égale à 100 %. Lors de précipitations ultérieures, la rotation spécifique de la solution n'augmente plus, alors que celle du précipité tend à être identique à celle de la solution.

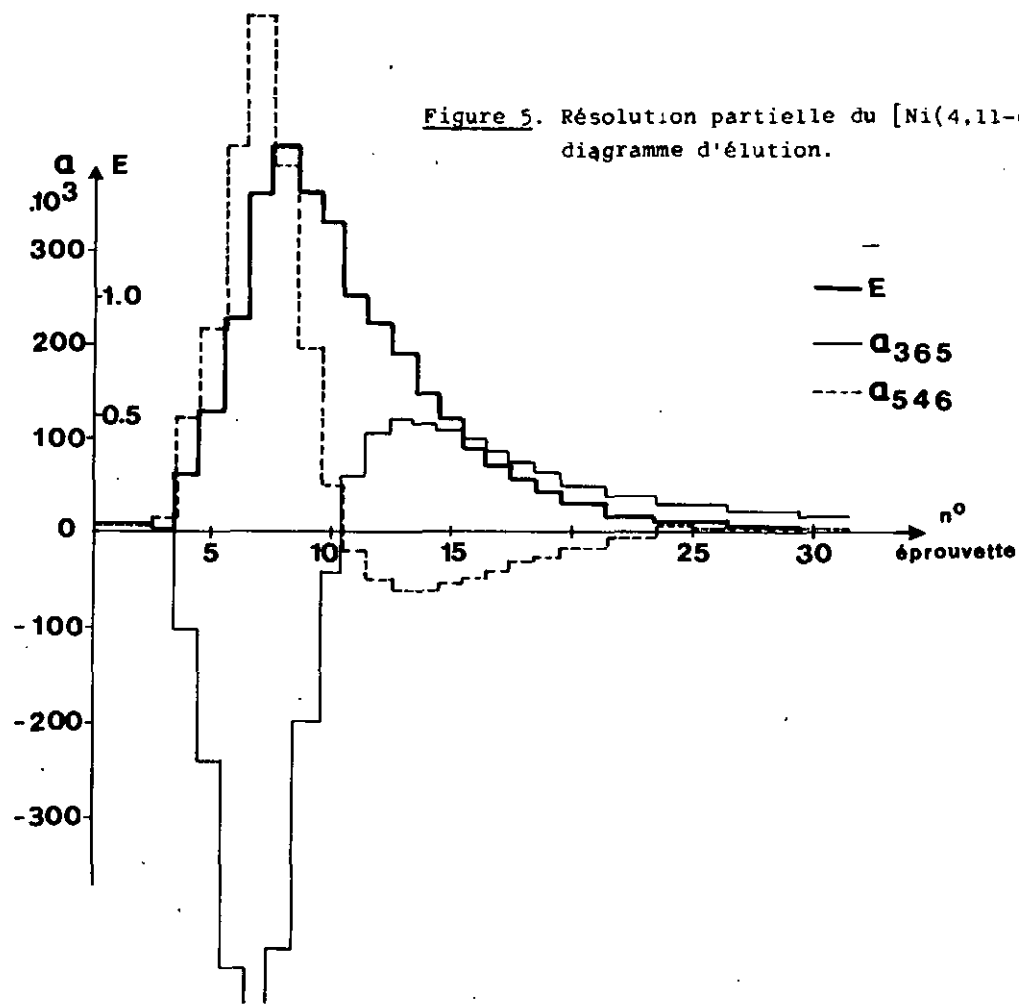
8.2.1. Résolution partielle par chromatographie du [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup>

Conditions : Produit : rac-[Ni(4,11-diène)](SCN)<sub>2</sub>  
 FM. = 473,3     $\epsilon_0 = 94$      $\lambda_{\max} = 437 \text{ nm}$   
Support : amidon, colonne de 1 m de long.  
 diam. int. = 3,5 cm  
Concentration initiale : 0,95 g/ 50 ml soit  $4.10^{-2}$   
Eluant : HCl à pH = 1,8  
Vitesse d'éluion : 40 ml / heure  
Volume d'une éprouvette : 9 ml

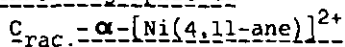
Tableau 5. Rotations mesurées

N°	E	$\alpha_{365}$	$[\alpha]_{365}$	$\alpha_{546}$	$[\alpha]_{546}$	$\alpha_{578}$	$[\alpha]_{578}$
1							
2	0	0,016		0,002		0,001	
3	0,06	0,011	36	0,015	49	0,012	39
4	0,24	- 0,111	- 92	0,120	99	0,080	66
5	0,50	- 0,241	- 95	0,234	93	0,115	62
6	0,89	- 0,460	- 103	0,411	92	0,268	60
7	1,43	- 0,781	- 108	0,587	82	0,382	53
8	1,54	- 0,440	- 57	0,388	50	0,253	33
9	1,44	- 0,200	- 26	0,196	27	0,229	18
10	1,31	- 0,037	- 6	0,053	8	0,039	6
11	1,03	0,062	12	- 0,018	- 3	- 0,010	- 2
12	0,88	0,115	24	- 0,053	- 12	- 0,032	- 7
13	0,76	0,117	31	- 0,064	- 17	- 0,040	- 10
14	0,58	0,116	40	- 0,064	- 22	- 0,039	- 13
15	0,48	0,110	46	- 0,058	- 24	- 0,036	- 15
16	0,36	0,098	54	- 0,051	- 28	- 0,031	- 17
17	0,29	0,087	60	- 0,042	- 29	- 0,025	- 17
18	0,22	0,075	68	- 0,032	- 29	- 0,019	- 17
19	0,17	0,062	72	- 0,025	- 29	- 0,015	- 17
20	0,13	0,053	81	- 0,017	- 22	- 0,011	- 17
22	0,07	0,041		- 0,004	- 11	- 0,002	- 6
24	0,05	0,031		0,002	8	0,003	12
27	0,03	0,030		0,003		0,004	
30	0,01	0,019		0,005		0,004	

Figure 5. Résolution partielle du  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  ;  
diagramme d'élution.



8.2.2. Résolution partielle par chromatographie du



Conditions : Produit : C<sub>rac.</sub> -  $\alpha$  - [Ni(4,11-ane)]Cl<sub>2</sub>

PM. = 414,1     $\epsilon_0$  = 52     $\lambda_{\max}$  = 446 nm

Support : amidon, colonne de 1 m de long.,

diam. int. = 3,5 cm

Concentration initiale : 1 g / 50 ml soit  $5 \cdot 10^{-2}$  M

Eluant : HCl à pH = 1,8

Vitesse d'éluion : 25 ml / heure

Volume d'une éprouvette : 8 ml

Tableau de mesures et diagramme d'éluion, voir pages suivantes

Tableau 6. Rotations mesurées

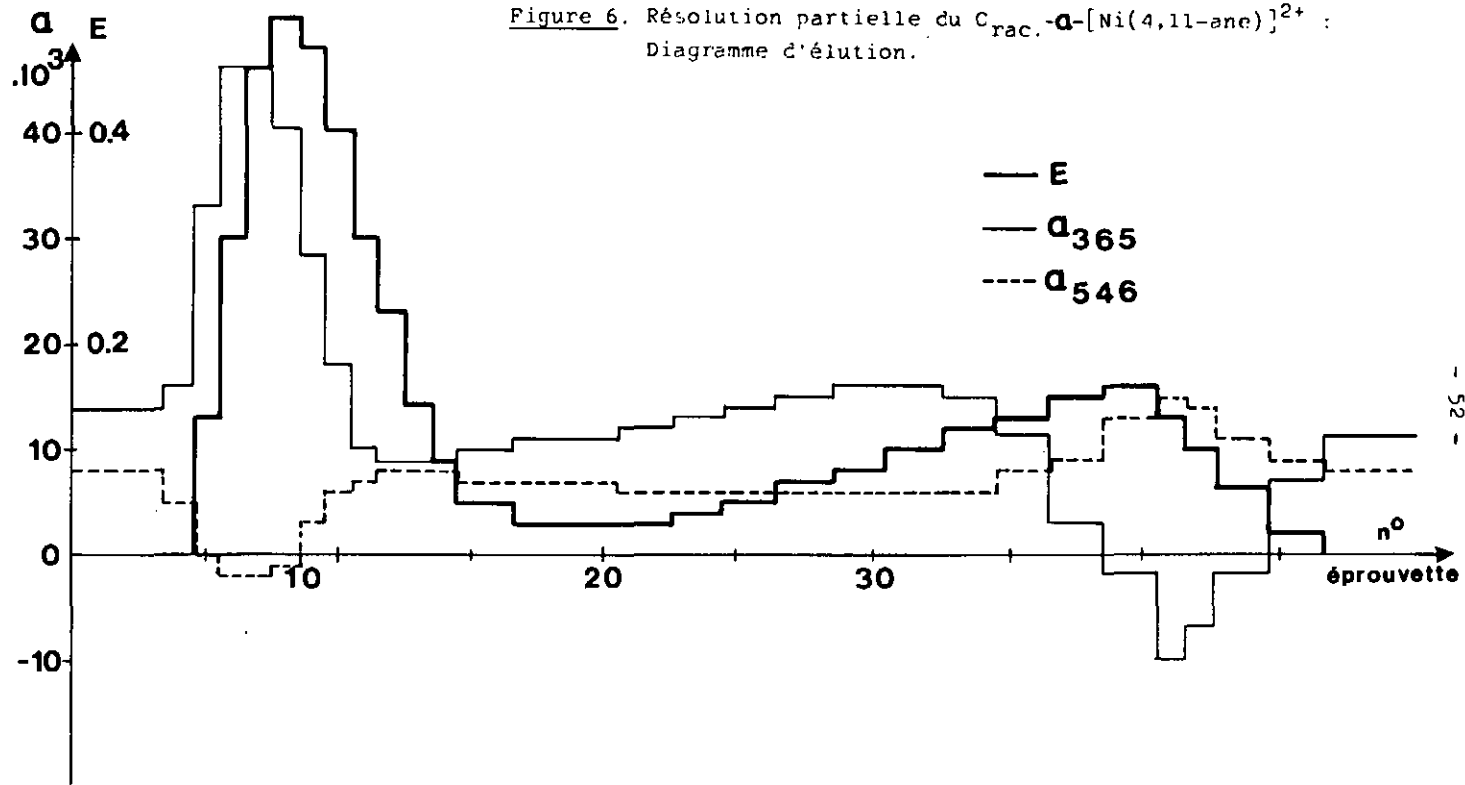
N°	E	$\alpha_{365}$	$[\alpha]_{365}$	$\alpha_{546}$	$[\alpha]_{546}$	$\alpha_{578}$	$[\alpha]_{578}$
1		0,014		0,008		0,007	
4		0,016		0,005		0,005	
5	0,13	0,033	32	0,000		0,001	
6	0,30	0,046	19	- 0,002	- 1	- 0,001	- 1
7	0,46	0,046	13	- 0,002	- 1	- 0,001	0
8	0,51	0,040	10	- 0,001	- 1	0,000	
9	0,48	0,028	7	0,003		0,002	
10	0,40	0,018	6	0,006		0,005	
11	0,30	0,010	4	0,007		0,007	
12	0,23	0,009	5	0,008		0,007	
13	0,14	0,009	8	0,008		0,007	
14	0,09	0,010		0,008		0,007	
15	0,05	0,010		0,007		0,006	
17	0,03	0,011		0,007		0,006	
19	0,03	0,011		0,007		0,006	
21	0,03	0,012		0,006		0,006	
23	0,04	0,014		0,006		0,006	
25	0,05	0,015		0,006		0,005	
27	0,07	0,015		0,006		0,006	
29	0,08	0,016		0,006		0,005	
31	0,10	0,016		0,006		0,006	
33	0,10	0,015	20	0,006	8	0,006	8
35	0,13	0,011	11	0,008	8	0,007	8
37	0,15	0,003	3	0,009	8	0,009	8
39	0,16	- 0,002	- 2	0,013	10	0,009	9
41	0,13	- 0,010	- 10	0,015	15	0,013	13
42	0,10	- 0,007	- 9	0,014	18	0,013	16
43	0,06	- 0,002	- 2	0,012		0,011	
45	0,02	0,007		0,009		0,008	
47	0	0,011		0,008		0,007	

$\alpha$  et  $[\alpha]$  en degrés .

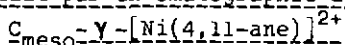
(-)<sub>365</sub>

(+)<sub>365</sub>

Figure 6. Résolution partielle du  $C_{rac. -a-[Ni(4,11-ane)]^{2+}}$  :  
 Diagramme d'élution.



8.2.3. Résolution partielle par chromatographie du



Conditions : Produit : C<sub>meso</sub>-Y-[Ni(4,11-ane)]Cl<sub>2</sub>

PM. = 414,1    ε<sub>0</sub> = 60    λ<sub>max</sub> = 448 nm

Support : amidon, colonne de 0,8 m de long.

diam. int. = 3,5 cm

Concentration initiale : 0,5 g / 40 ml soit 3.10<sup>-2</sup> M

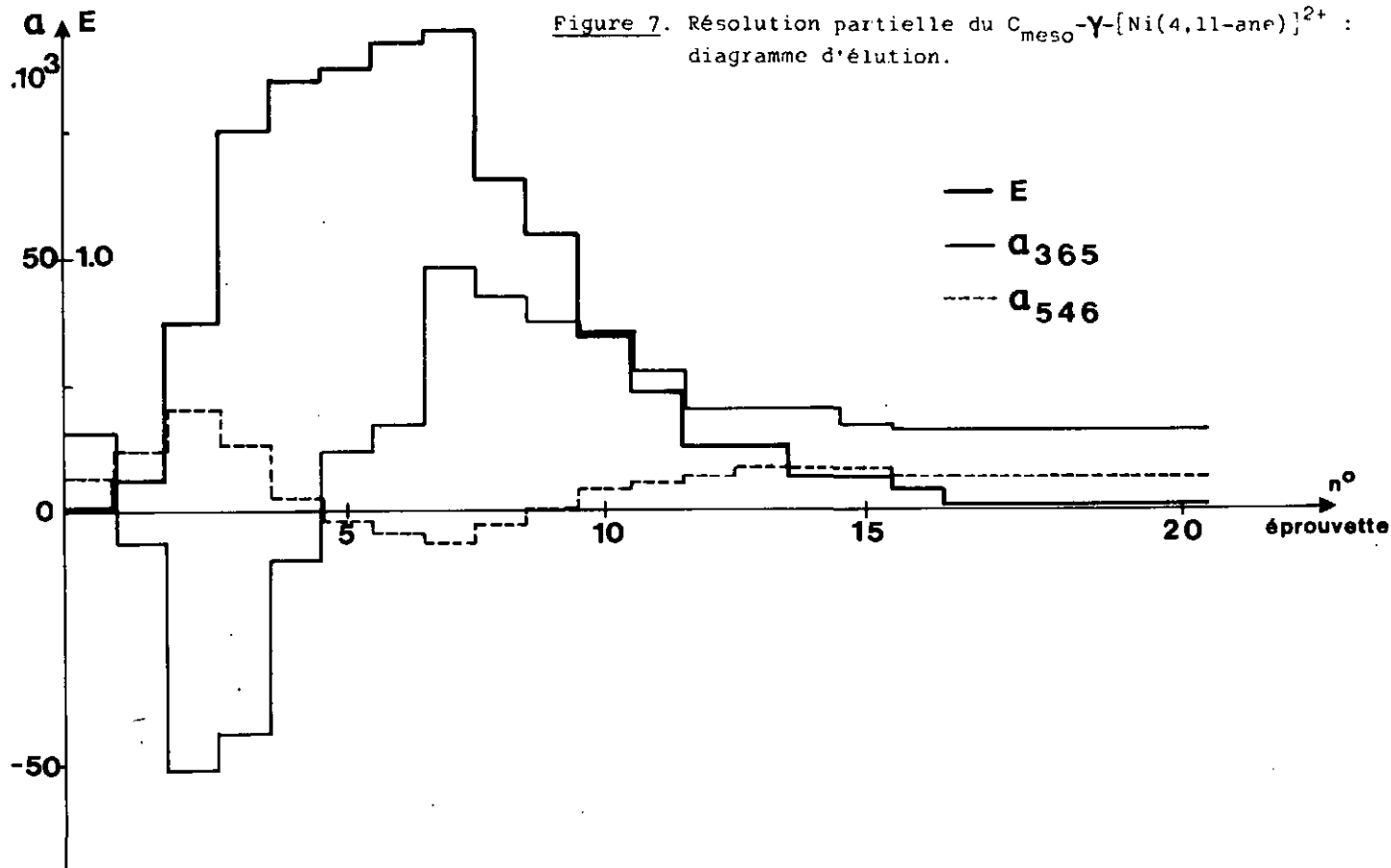
Eluant : HCl à pH = 1,85

Vitesse d'élution : 20 ml / heure

Volume d'une éprouvette : 6 ml

Tableau 7. Rotations mesurées

	N°	E	α <sub>365</sub>	[α] <sub>365</sub>	α <sub>546</sub>	[α] <sub>546</sub>	α <sub>578</sub>	[α] <sub>578</sub>
(-) <sub>365</sub>	1	0,12	- 0,006	- 7	0,012	14	0,011	13
	2	0,74	- 0,051	- 10	0,020	4	0,018	4
	3	1,50	- 0,044	- 4	0,013	1	0,013	1
	4	1,70	- 0,010	- 1	0,003		0,002	
	5	1,75	0,012	1	- 0,002		0,000	
	6	1,85	0,017	1	- 0,004	- 1	- 0,002	
(+) <sub>365</sub>	7	1,90	0,048	4	- 0,006	- 1	- 0,004	- 1
	8	1,30	0,042	5	- 0,002	- 1	0,000	
	9	1,10	0,037	5	0,001	0	0,001	
	10	0,75	0,035	7	0,004	1	0,003	
	11	0,48	0,028	8	0,006		0,005	
	12	0,26	0,020		0,007		0,005	
	14	0,16	0,020		0,008		0,007	
	16	0,08	0,017		0,008		0,006	
20	0	0,016		0,007		0,006		



#### 8.2.4. Résolution partielle du $[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$

La résolution partielle par chromatographie de cet isomère a été effectuée à plusieurs reprises dans notre département. Les conditions de travail sont analogues à celles appliquées lors d'autres séparations. Les diagrammes d'élution figurent dans deux travaux de diplôme [54] [55].

#### 8.2.5. Résolution partielle du $C_{\text{rac.}}-\alpha(\gamma)-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$

Le produit résultant de la décomposition en milieu acide par  $\text{HClO}_4$  2 N du complexe  $C_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})\text{acac}]\text{ClO}_4$  a été dédoublé afin de comparer la rotation avec celles d'autres énantiomères du  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Le diagramme d'élution a été établi par G. GROSS dans son travail de diplôme [55].

### 8.3. Rotations maximales obtenues

Dans les résolutions chromatographiques, les chlorures ou les thiocyanates des complexes macrocycliques ont été préférés aux perchlorates qui sont bien moins solubles. Ceux-ci n'auraient pas permis de travailler avec des concentrations initiales en complexe aussi élevées.

Si l'on regarde de près les diagrammes d'élution, on remarque que les rotations  $\alpha$  sont "trop positives". Ceci est particulièrement sensible pour les complexes peu activés comme le  $C_{\text{rac.}}-\alpha-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  par exemple. Cette particularité est due à l'hydrolyse du support, l'amidon, un polysaccharide qui donne le (+)<sub>589</sub>-glucose. Ce sucre gênant est éliminé par lavage du complexe fixé sur une résine échangeuse de cations.

Sur le tableau 8, nous avons reporté les rotations  $\alpha$ , les rotations spécifiques  $[\alpha]$  et les rotations molaires  $[\phi]$  maximales obtenues pour les complexes dédoublés sur colonne d'amidon, après précipitation soignée du racémate.

Rappelons peut-être quelques relations mathématiques reliant  $\alpha$ ,  $[\alpha]$  et  $[\phi]$ .

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\lambda}}{l \cdot c}$$

- $\alpha_{\lambda}$  : rotation en degrés, à la longueur d'onde  $\lambda$   
l : longueur de la cuve de mesure en dm  
(toujours = 1 dm ici)  
c : concentration de la solution en g / ml

$$[\phi]^T = [\alpha]^T \cdot \frac{PM}{100}$$

Comme la concentration n'est pas mesurée en g / ml, mais donnée par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_0$ , et l'absorbance du milieu E, on a :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\lambda} \cdot \epsilon_0}{l \cdot E \cdot PM} \cdot 10^3$$

Tableau 8 a. Rotations  $\alpha$ , rotations spécifiques  $[\alpha]$  et rotations molaires  $[\Phi]$  maximales des énantiomères (-)<sub>365</sub> à quatre longueurs d'onde (nm).

Isomère		365	436	546	578	E
[Ni(4,11-diene)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,659	- 1,253	0,534	0,345	0,23
	$[\alpha]$	- 592	- 1125	430	310	
	$[\Phi]$	- 2420	- 4600	1895	1230	
$\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,049	0,017	0,022	0,019	0,27
	$[\alpha]$	- 23	8	10	9	
	$[\Phi]$	- 95	33	41	37	
<sup>C</sup> <sub>meso</sub> - $\gamma$ - [Ni(4,11-ane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,130	- 0,026	0,084	0,068	0,30
	$[\alpha]$	- 63	- 13	43	35	
	$[\Phi]$	- 341	- 71	233	190	
[Ni(1,4-diene)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,300	- 0,558	0,238	0,153	0,105
	$[\alpha]$	- 592	- 1100	470	302	
	$[\Phi]$	- 2340	- 4520	1940	1240	
$\alpha$ ( $\gamma$ )- [Ni(1,4-ane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,130	- 0,002	0,115	0,103	0,33
	$[\alpha]$	- 59	- 1	52	47	
	$[\Phi]$	- 320	- 5	283	254	

Tableau 8 b. Rotations  $\alpha$ , rotations spécifiques  $[\alpha]$  et rotations molaires  $[\Phi]$  maximales des énantiomères (+)<sub>365</sub> à quatre longueur d'onde (nm).

Isomère		365	436	546	578	E
[Ni(4,11-diene)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	0,663	1,240	- 0,536	- 0,348	0,24
	$[\alpha]$	573	1070	- 463	- 301	
	$[\Phi]$	2350	4390	- 1900	- 1230	
$\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	0,158	- 0,040	- 0,070	- 0,059	0,33
	$[\alpha]$	60	- 15	- 27	- 22	
	$[\Phi]$	248	- 62	- 112	- 91	
<sup>C</sup> <sub>meso</sub> - $\gamma$ - [Ni(4,11-ane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$	0,048	0,030	- 0,040	- 0,030	0,26
	$[\alpha]$	30	18	- 24	- 18	
	$[\Phi]$	163	98	- 157	- 97	
[Ni(1,4-diene)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	0,296	0,547	- 0,239	- 0,155	0,105
	$[\alpha]$	585	1080	- 472	- 306	
	$[\Phi]$	2400	4440	- 1945	- 1255	
$\alpha$ ( $\gamma$ )- [Ni(1,4-ane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$	0,041	0,032	- 0,059	- 0,049	0,35
	$[\alpha]$	18	14	- 26	- 21	
	$[\Phi]$	96	75	- 138	- 115	

## CHAPITRE 9 - HYDROGENATION ASYMETRIQUE [56]

### 9.1. Présentation

Dans le chapitre 2, nous avons traité de la réduction des deux doubles liaisons des complexes I et V. Dans le chapitre 5, nous avons indiqué quels isomères peuvent résulter de cette opération.

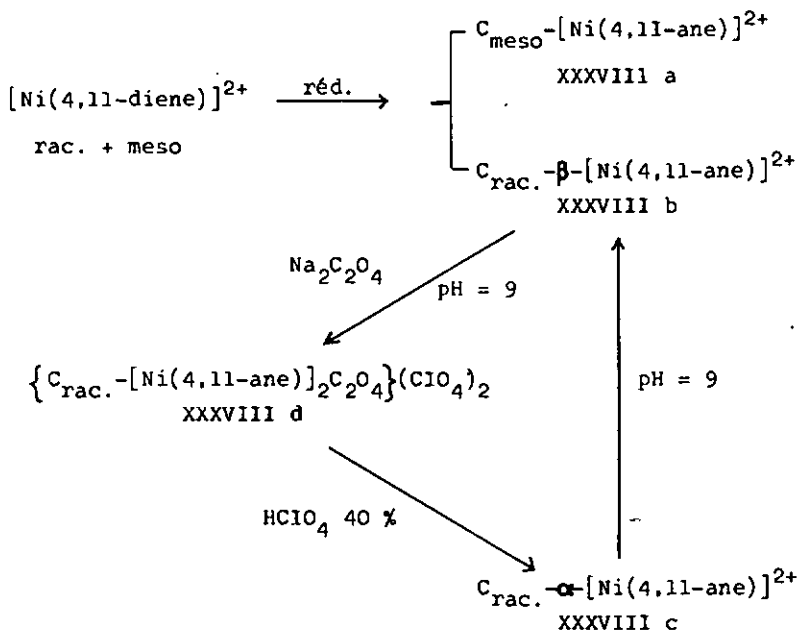
L'hydrogénation asymétrique nous a permis de préparer de manière stéréospécifique les isomères issus des dienes optiquement actifs.

### 9.2. Diastéréomères du $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$

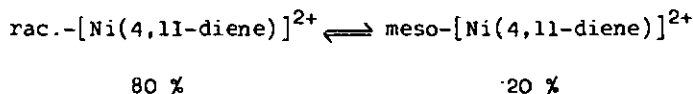
Dans la figure 8, nous présentons les réactions menant aux différents diastéréomères du  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  [1] [36]. Les isomères XXXVIII b et XXXVIII c sont interconvertibles, car ils ne diffèrent que par la configuration des deux atomes d'azote du "groupe  $\text{N}_1$ " \*). XXXVIII b est thermodynamiquement plus stable que XXXVIII c. Ce dernier est obtenu par décomposition de XXXVIII d en milieu acide. Lors de cette réaction, la structure de base 5 de la figure 2 a est maintenue, car l'échange d'hydrogène dans le "groupe  $\text{N}_1$ " est très lent en milieu acide. XXXVIII d est un complexe binucléaire de structure octaédrique, dans lequel le ligand macrocyclique est plié. Alors que XXXVIII a est à tous points de vue meso ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ,  $\text{N}_1$  meso et  $\text{N}_2$  meso), XXXVIII b et c sont tout à fait rac. et ils doivent par conséquent être dédoublables en antipodes optiques.

\*) Le "groupe  $\text{N}_1$ " désigne les deux atomes d'azote voisins des méthyles géminés, alors que le "groupe  $\text{N}_2$ " se rapporte aux deux atomes d'azote devenus asymétriques par suite de la réduction.

Figure 8. Formation et interconversion des diastéréomères du  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ .



Lors de la réduction en milieu neutre ( $\text{H}_2/\text{PtO}_2$ ) ou basique ( $\text{Ni-Raney}/\text{OH}^-$ ), le pourcentage de  $C_{\text{meso}}$  est beaucoup plus grand que ne l'est celui de  $N_1$  meso dans le diène. D'après les données de la littérature, un équilibre  $\text{meso} \rightleftharpoons \text{rac.}$  s'établit en solution aqueuse [35] :



Nous avons déterminé le pourcentage de  $C_{\text{rac.}}$  provenant de la réduction d'une solution neutre. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 9.

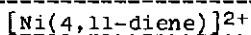
Tableau 9. Réduction d'une solution neutre de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$

$[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]$ $(\text{ClO}_4)_2$		$\{C_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]_2$ $\text{C}_2\text{O}_4\}(\text{ClO}_4)_2$		% $C_{\text{rac.}}$
g	mmoles	g	mmoles	
2,005	3,7	0,223	0,24	13,0
2,167	4,0	0,244	0,25	12,5
160	300	20	21,15	14,1

A partir d'une solution contenant 80 % de complexe de forme rac., nous n'obtenons donc que 13 % environ de complexe réduit dont les atomes de carbone sont rac. L'équilibre  $\text{rac.} \rightleftharpoons \text{meso}$  dans le complexe non réduit s'établit rapidement en solution aqueuse. Si l'on admet par exemple que le complexe diénique meso donne le complexe réduit  $C_{\text{meso}}$ , on peut affirmer que la forme meso est plus rapidement réduite que la forme rac.

Nous allons démontrer que lorsque la probabilité d'inversion de la configuration des atomes d'azote est très faible, la réduction se déroule de façon stéréospécifique. Les atomes d'azote asymétriques orientent la fixation de l'hydrogène.

9.2.1. Réduction séparée des isomères rac.- et meso-



La réduction du meso- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  a été effectuée en milieu acide, ainsi que celle d'un autre échantillon ne contenant que du rac.- $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$ . La solution obtenue dans le premier cas ne donne pas de réaction avec l'oxalate en milieu alcalin. Elle ne renferme donc

que le complexe  $C_{\text{meso}}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Dans le deuxième cas, un précipité se forme avec l'oxalate à pH = 4 déjà. Cette précipitation est quantitative, car la bande d'absorption située à 446 nm disparaît.

### 9.2.2. Réduction des antipodes du rac.-[Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup>

Les énantiomères du rac.-[Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> ont été réduits catalytiquement en milieu acide. Cette réaction, comme celle effectuée avec chaque diastéréomère rac.- ou meso-[Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> se déroule de façon stéréospécifique.

Une solution d'un antipode donné réduite en milieu acide livre un produit optiquement actif. En milieu neutre ou basique, ce complexe subit une mutarotation et non pas de racémisation (tableau 10). La réduction nous fournit les isomères (+)<sub>365</sub>- $\alpha$ - ou (-)<sub>365</sub>- $\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> qui se transforment (mutarotation) en (-)<sub>365</sub>- $\beta$ - ou (+)<sub>365</sub>- $\beta$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>, isomères thermodynamiquement plus stables.

Afin de confirmer cette proposition, il nous a paru nécessaire de dédoubler les complexes  $C_{\text{rac.}\alpha}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et  $C_{\text{rac.}\beta}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . La résolution chromatographique du dernier nommé n'a donné aucun résultat, comme cela avait déjà été signalé dans la littérature [36]. Par contre, la résolution du  $C_{\text{rac.}\alpha}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  nous a donné des résultats encourageants (voir paragraphe 8.2.2.).

Tableau 10. Mutarotation : résultats typiques. Preuve de l'absence de racémisation.

Isomère		365	436	546	578	E
1. $\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	0,425	- 0,110	- 0,153	- 0,124	0,32
	[ $\Phi$ ]	690	- 179	- 247	- 210	
2. $\beta$ -[Ni(4,11-ane)]Cl <sub>2</sub>	$\alpha$	- 0,048	-	0,047	0,036	0,44
	[ $\Phi$ ]	- 94		109	69	
3. $\alpha$ -[Ni(4,11-ane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *)	$\alpha$	0,130	- 0,021	- 0,050	- 0,044	0,14
	[ $\Phi$ ]	632	- 104	- 243	- 214	

\*) obtenu via  $\{[Ni(4,11-ane)]_2C_2O_4\}(ClO_4)_2$  par décomposition à l'HClO<sub>4</sub> 40 %

D'après le tableau 11, nous remarquons que la pureté optique du  $\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> actif laisse à désirer, car les rotations ne dépassent pas le 50 % de celles obtenues par réduction des diènes optiquement actifs correspondants. Grâce à la comparaison des courbes ORD et CD, nous pouvons certifier que les produits fournis par ces deux procédés sont identiques (figure 10).

L'hydrogénation asymétrique nous permet de compléter la figure 8 par le schéma réactionnel suivant :

Figure 9. Formation et interconversion des diastéréomères du [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> à pH ≤ 2.

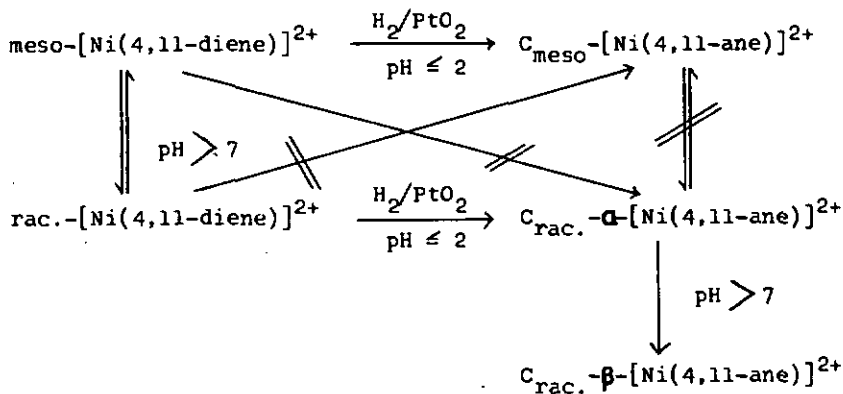


Figure 10 a. Courbes ORD de  $(-)_365- [Ni(4,11-anc)]^{2+}$   
provenant :

**1** de **a** par résolution + réduction

**2** de **a** par réduction + résolution

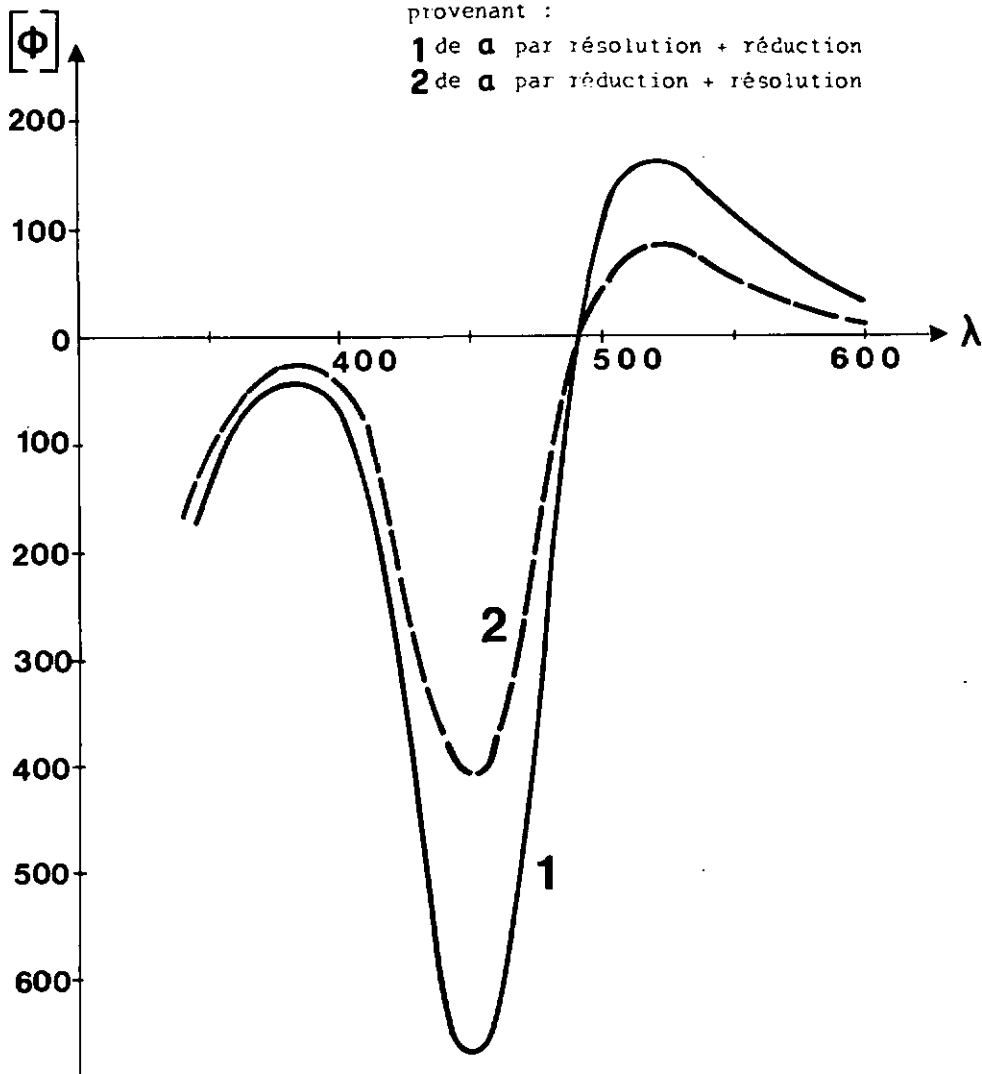


Figure 10 b. Courbes CD.

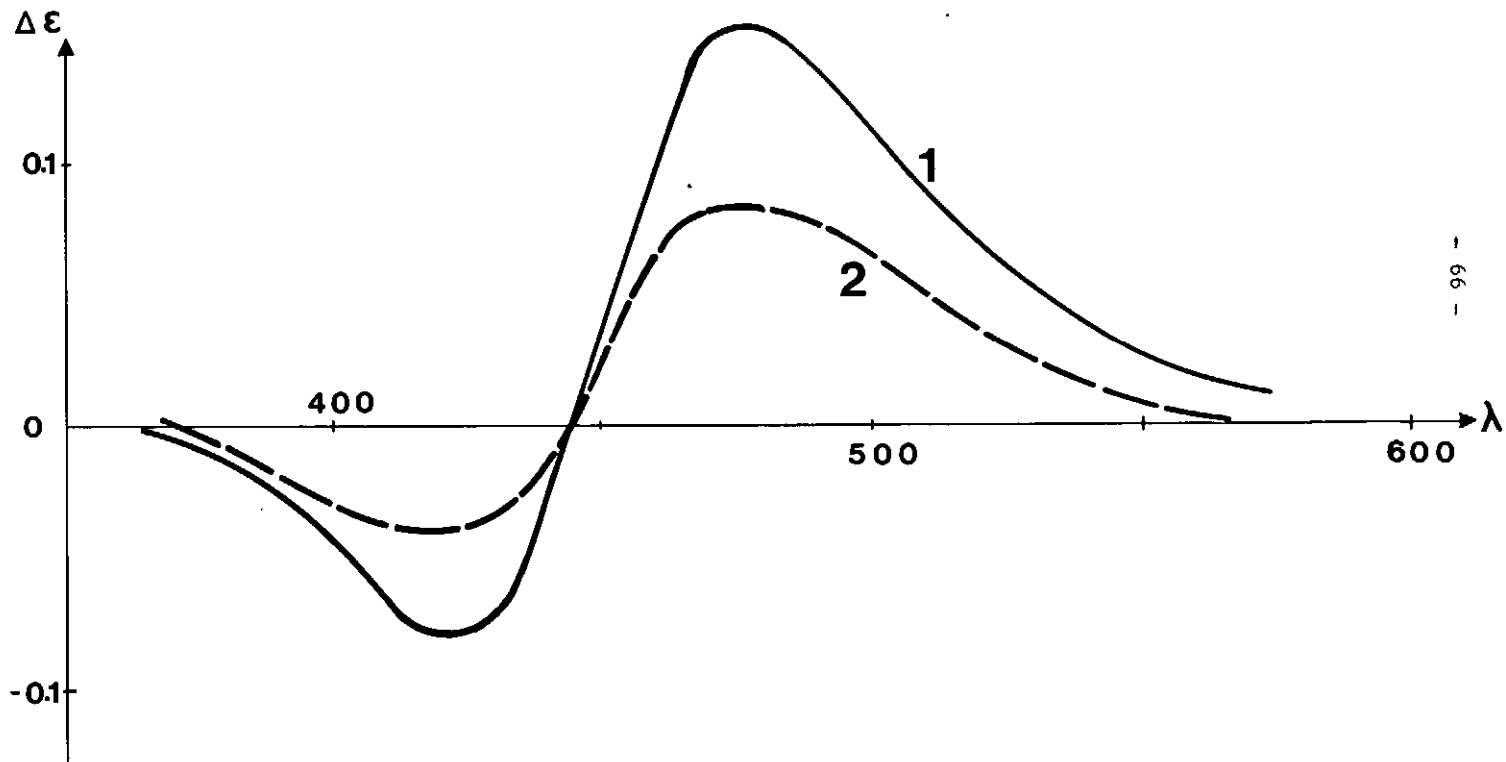


Tableau 11 b. Formes optiquement actives du  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$   
provenant de la réduction du  
 $(-)_365\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$ .

Isomère		365	436	546	578	E	
1. <b>a</b>	a) résol.	<b>a</b>	- 0,392	0,092	0,138	0,112	0,29
	b) réd.	[ <b>a</b> ]	- 170	40	60	49	
		[ <b>φ</b> ]	- 704	166	248	203	
2. <b>β</b>	à partir de 1.	<b>a</b>	0,027	0,140	- 0,035	- 0,017	0,25
		[ <b>a</b> ]	22	114	- 27	- 14	
		[ <b>φ</b> ]	91	472	- 112	- 58	
3. <b>a</b>	a) réd.	<b>a</b>	- 0,049	0,017	0,022	0,019	0,27
	b) résol.	[ <b>a</b> ]	- 23	3	10	9	
		[ <b>φ</b> ]	- 95	33	41	37	
4. <b>β</b>	à partir de 3.	<b>a</b>	0,007	0,045	- 0,011	- 0,006	0,25
		[ <b>a</b> ]	6	36	- 9	- 5	
		[ <b>φ</b> ]	25	149	- 36	- 21	
5. Ligand libre à partir de 2.		<b>a</b>	0,520	0,328	0,193	0,169	0,0105 M
		[ <b>a</b> ]	173	109	64	56	
		[ <b>φ</b> ]	493	310	182	160	

Tableau 11 a. Formes optiquement actives du  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$   
provenant de la réduction du  
 $(+)\text{}_{365}\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$

Isomère		365	436	546	578	E	
1. <b>a</b>	a) résol.	<b>a</b>	0,425	- 0,110	- 0,153	- 0,124	0,32
		[ <b>a</b> ]	167	- 43	- 61	- 49	
	b) réd.	[ <b>φ</b> ]	692	- 178	- 252	- 203	
2. <b>β</b>	à partir de 1.	<b>a</b>	- 0,030	- 0,167	0,037	0,022	0,27
		[ <b>a</b> ]	- 23	- 126	28	17	
		[ <b>φ</b> ]	- 95	- 522	116	70	
3. <b>a</b>	a) réd.	<b>a</b>	0,158	- 0,040	- 0,070	- 0,059	0,33
		[ <b>a</b> ]	60	- 15	- 27	- 22	
	b) résol.	[ <b>φ</b> ]	248	- 62	- 112	- 91	
4. <b>β</b>	à partir de 3.	<b>a</b>	- 0,013	- 0,076	0,020	0,010	0,225
		[ <b>a</b> ]	- 12	- 69	18	9	
		[ <b>φ</b> ]	- 50	- 286	74	37	
5. Ligand libre à partir de 2.		<b>a</b>	- 0,589	- 0,375	- 0,218	- 0,194	0,0108 M
		[ <b>a</b> ]	- 191	- 122	- 71	- 63	
		[ <b>φ</b> ]	- 545	- 347	- 210	- 179	

9.2.3. Discussion du mécanisme de la réduction asymétrique  
du  $\text{rac.} - [\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$

D'après le dessin de la figure 2 a, nous constatons que les deux atomes de carbone portent l'hydrogène du même côté du plan du complexe. Les deux molécules d'hydrogène arrivent aussi probablement du même côté. Le contact du complexe avec le catalyseur est influencé par la position des groupes méthyle axiaux portés par les carbones 7 et 14.

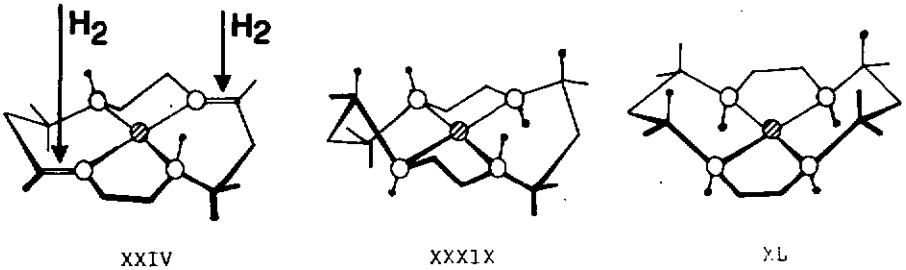
Lors d'hydrogénations catalysées par le platine, par exemple, on s'attend à ce que les atomes d'hydrogène se fixent du même côté de la molécule. Si l'on se fie à ce raisonnement, l'azote voisin du carbone devenu asymétrique devrait avoir son hydrogène du même côté. Ceci nous conduit au complexe de structure 1 dans la figure 2 a, c'est-à-dire à la forme la plus instable. Elle ne possède aucun cycle de chélation avec une conformation favorable et renferme de plus deux méthyles en position axiale. Même si le milieu est acide, on doit penser qu'une rapide inversion des azotes des "groupes  $\text{N}_2$ " stabilise l'édifice moléculaire.

Nous nous trouvons ainsi en présence de l'isomère  $\text{C}_{\text{rac.}} - \alpha - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  qui possède deux cycles à cinq membres en conformation gauche et plus de méthyle axial. Un changement de configuration des azotes du "groupe  $\text{N}_1$ " conduit à l'isomère  $\text{C}_{\text{rac.}} - \beta - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . En résumé, nous admettons que la configuration du "groupe  $\text{N}_2$ " est étroitement liée à celle des carbones asymétriques.

Du point de vue stéréochimique, on peut parler d'une induction asymétrique en trois temps.

- a) D'abord, la configuration du "groupe  $N_1$ ", centres initiaux d'asymétrie, impose une conformation déterminée aux cycles de chélation à six membres. Les groupes méthyle géminés portés par ces cycles dirigent le complexe sur le catalyseur et imposent indirectement aux carbones des groupes imine une configuration déterminée.
- b) Ces carbones déterminent la configuration des centres du "groupe  $N_2$ ".
- c) Finalement, l'état thermodynamiquement le plus stable est atteint par inversion de la configuration du "groupe  $N_1$ ".

Le schéma suivant illustre le mécanisme proposé :

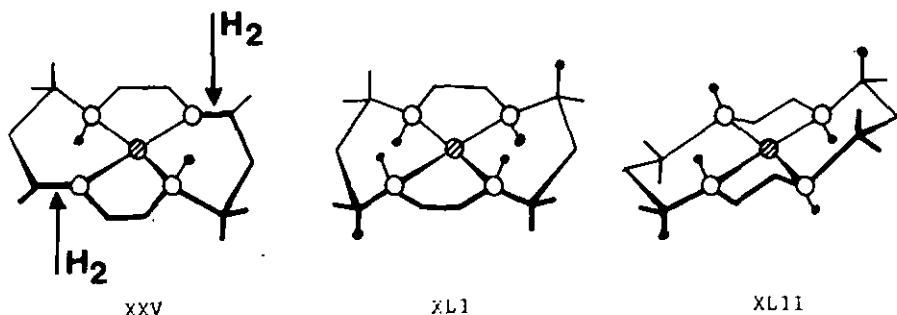


#### 9.2.4. Mécanisme de réduction asymétrique du $meso-[Ni(4,11-diene)]^{2+}$

La réduction catalytique du complexe  $meso-[Ni(4,11-diene)]^{2+}$  se déroule de façon analogue à celle du  $rac.-[Ni(4,11-diene)]^{2+}$ . Le produit  $C_{meso}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$  décrit dans la littérature provient de la réduction en milieu neutre ou alcalin [1] [36]. Il peut donc, par analogie avec le  $C_{rac.-}[Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , être désigné par  $C_{meso-\beta}-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$ .

En nous basant sur les raisonnements tenus plus haut, nous avons pensé que la réduction ne conduisait pas directement au complexe  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , mais au  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Ce nouveau produit, entièrement meso ( $C_{\text{meso}}$ ,  $N_1$  meso,  $N_2$  meso) sera décrit en détail par la suite.

Le mécanisme suivant nous paraît raisonnable :

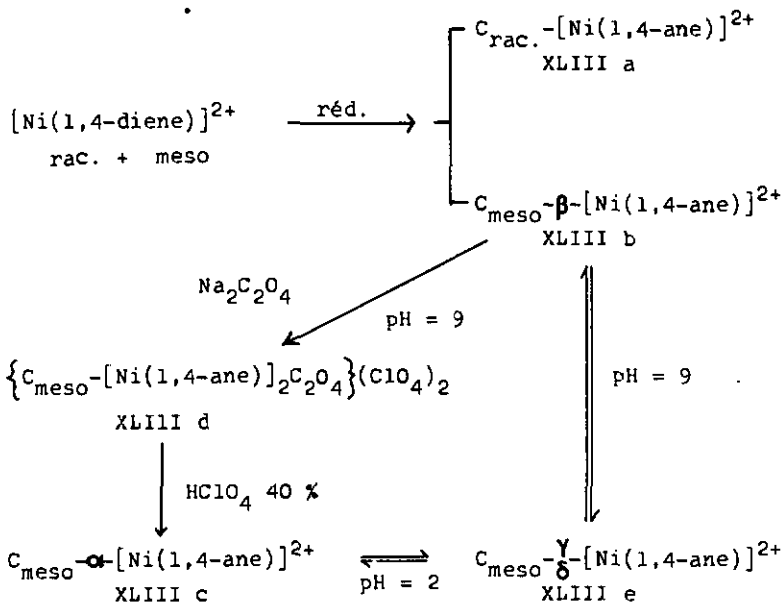


### 9.3. Diastéréomères du $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$

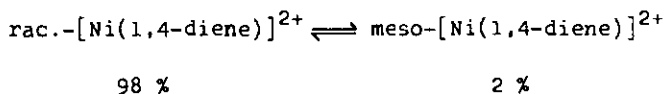
La figure 10 rend compte des différents diastéréomères du complexe  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  ayant été décrits [39].

Contrairement aux observations faites avec le  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , c'est ici le meso qui donne un complexe binucléaire avec le ligand plié XLIII d. Par décomposition en milieu acide, XLIII c et XLIII e se forment. En milieu basique, XLIII c disparaît et XLIII e coexiste avec XLIII b, l'isomère  $C_{\text{meso}}$  thermodynamiquement le plus stable.

Figure 10. Formation et interconversion des diastéréomères du  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ .



Dans le paragraphe 5.1.2., nous avons constaté que l'isomère  $\text{meso-}[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$  n'a jamais pu être isolé. Il n'existe en effet qu'en faible quantité à côté de l'isomère  $\text{rac.-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  [54] :



Le pourcentage de  $\text{C}_{\text{rac.}}$  formé lors de la réduction a été déterminé et est égal à 69 % [55].

Ici, la vitesse de réduction du meso-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> est plus grande que celle du rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>, bien que les observations faites avec les diastéréomères du [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> nous aient tout d'abord conduit à penser le contraire. La proximité des doubles liaisons (cis) dans le complexe [Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> n'est certainement pas étrangère à ce fait.

### 9.3.1. Réduction de l'isomère rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>

Seul le rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> a été réduit catalytiquement en milieu acide. La solution obtenue ne réagit pas avec l'oxalate en milieu alcalin. Elle ne contient pas de C<sub>meso</sub>-[Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup> [55].

### 9.3.2. Réduction des antipodes du rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>

Le rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> a été dédoublé et ses énantiomères ont été réduits en milieu acide. La vitesse d'hydrogénation est très lente et n'a qu'exceptionnellement permis d'obtenir un complexe réduit à 100 %. Aussi, les résultats que nous présentons ici ne peuvent être considérés comme absolus (tableau 12). Ils contribuent néanmoins à étayer le mécanisme de réduction proposé.

Tableau 12. Rotations mesurées d'isomères du [Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> et du [Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup>.

Isomère	365	436	546	578	E
non réduit	0,296	0,547	- 0,239	- 0,155	0,105
réduit pH = 2	0,280	0,007	- 0,142	- 0,108	0,23
réduit, puis pH = 9	- 0,095	- 0,150	0,043	0,033	0,32

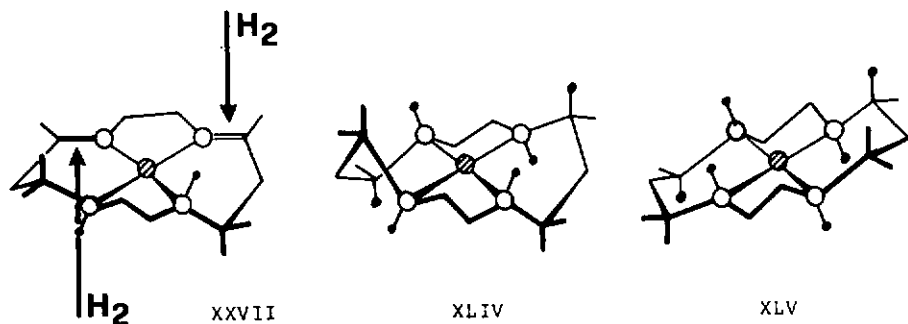
9.3.3. Mécanisme de réduction du  $\text{rac.-}[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$

La réduction des isomères du  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  a été effectuée et discutée en détails. Aussi, l'attribution d'un mécanisme à celle des isomères du  $[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$  est simplifiée, vu qu'elle y est apparentée.

En appliquant les mêmes raisonnements, nous remarquons que les molécules d'hydrogène s'approchent du côté opposé de la molécule  $\text{rac.-}[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$ . Les deux hydrogènes portés par les deux carbones devenus asymétriques occupent une position inverse par rapport au plan  $\text{NiN}_4$ . Après fixation en cis de l'hydrogène sur l'azote, nous obtenons le complexe de structure 8 (figure 3a) particulièrement instable. Une rapide inversion de la configuration de ces azotes fournit le complexe de structure 9, que nous désignerons, par analogie, comme étant le  $\text{C}_{\text{rac.}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  XLIV.

Ce produit qui n'avait encore jamais été décrit dans la littérature subit une mutarotation en milieu alcalin. Finalement, nous obtenons le complexe  $\text{C}_{\text{rac.}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  XLV. Ce dernier, déjà décrit, a aussi été obtenu par hydrogénation en milieu neutre ou alcalin.

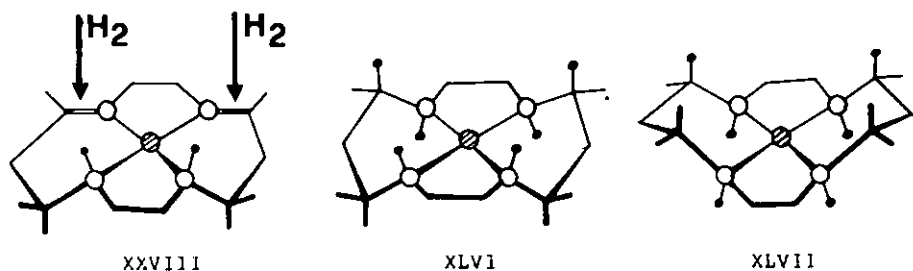
Voici le mécanisme que nous proposons :



9.3.4. Mécanisme de réduction du meso-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>

Du point de vue pratique, il est difficile d'envisager la réduction du meso-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>, cet isomère n'existant qu'en faible quantité à côté du complexe rac.-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>. L'hydrogénation du meso-[Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> devrait fournir un produit inconnu de structure 6 (figure 3 b), que nous appelons C<sub>meso</sub>-α-[Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup> XLVI. En milieu alcalin, celui-ci se transformerait en un complexe thermodynamiquement plus stable, le C<sub>meso</sub>-β-[Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup> XLVII, produit déjà décrit dans la littérature.

Le schéma suivant illustre cette proposition :



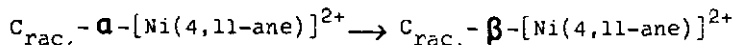
CHAPITRE 10 - INTERCONVERSION DES ISOMERES DES  
COMPLEXES MACROCYCLIQUES

---

10.1. Complexes du  $C_{rac.} - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$

10.1.1. Découverte d'un "isomère inconnu" optiquement actif

Lors de la réaction

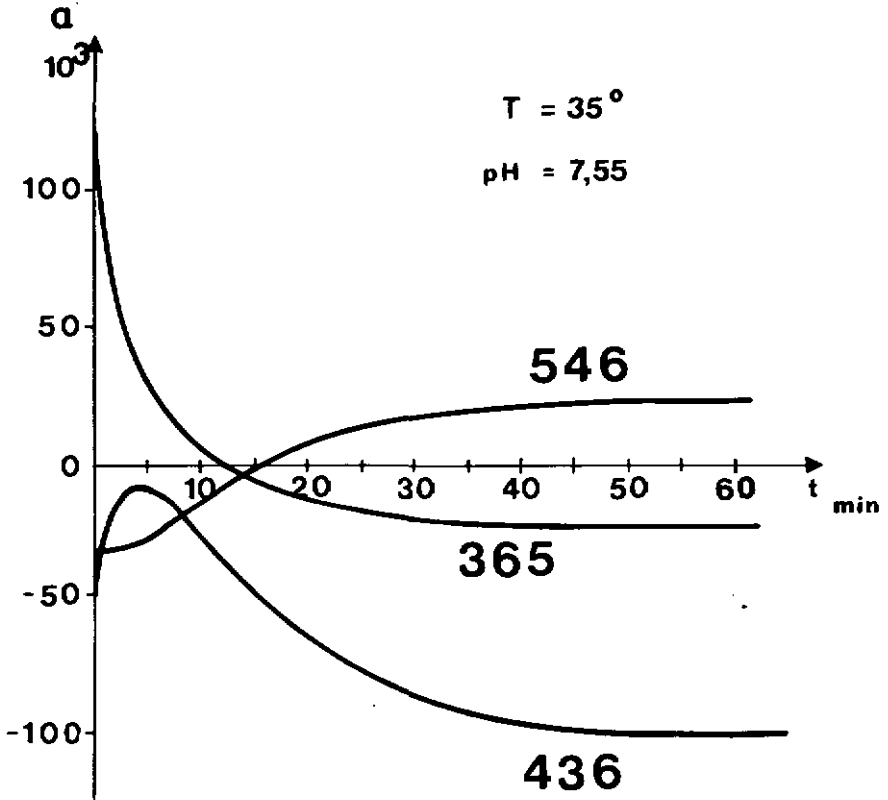


nous voyons que deux protons portés par les azotes asymétriques du "groupe  $N_1$ " sont déplacés. Cette isomérisation doit en principe se dérouler par étapes, puisque les deux protons quittent la molécule l'un après l'autre : entre-temps, un isomère intermédiaire existe.

Au cours de mesures polarimétriques de la vitesse d'isomérisation de complexes optiquement actifs du  $\alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  en  $\beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , nous avons remarqué que la variation de la rotation n'était pas conforme à celle d'une réaction simple. Tout naturellement, nous avons pensé à la présence dans le mélange réactionnel d'un intermédiaire dont L.G. WARNER et D.H. BUSCH avaient d'ailleurs supposé l'existence, théoriquement [39].

Dans la figure 11, nous avons reporté graphiquement la variation de la rotation d'un antipode du complexe  $\alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  en fonction du temps. Le pH, ainsi que la température sont bien déterminés et restent constants.

Figure 11. Variation de la rotation du  
 $(+)_{365}\alpha\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$   
en fonction du temps



Le complexe servant d'exemple dans la figure 11 présente les rotations initiales suivantes :

$\lambda$	365	436	546	E
$(+)_{365} - \alpha$	0,190	- 0,043	- 0,058	0,13

L'isomère  $\beta$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> finalement obtenu tourne de la manière suivante :

$\lambda$	365	436	546	E
$(-)_{365} - \beta$	- 0,023	- 0,101	0,025	0,18

Ces résultats, ainsi que ceux reportés dans la figure 11 méritent qu'on s'y arrête quelques instants.

- Au commencement, la valeur de la rotation à 365 nm décroît rapidement. Une réaction a éventuellement lieu, mais à ce pH, sa vitesse est grande et n'a pu être déterminée.
- A un moment donné, la réaction passe par un stade au cours duquel la valeur de la rotation à 436 nm atteint un maximum.
- Finalement, la réaction évolue pour donner l'isomère  $\beta$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> le plus stable.

Nous constatons qu'il se forme durant cette isomérisation un nouveau produit inconnu que nous allons essayer de caractériser après l'avoir isolé. Nous nous occuperons d'abord du racémique, puis nous passerons aux énantiomères optiquement actifs.

10.1.2. Isolation des produits

Après avoir fait réagir partiellement le complexe  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , ou l'un des énantiomères, nous le plaçons sur une colonne échangeuse de cations fortement acide SP-Sephadex C-25. Nous éluons avec une solution 0,2 M en NaCl et  $10^{-2}$  N en HCl. Trois fractions distinctes, correspondant dans l'ordre aux trois produits  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , "isomère inconnu", et  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  sont récupérés à la sortie de la colonne. Les tableaux 14 et 15, ainsi que les figures 12 et 13 montrent quelques résultats obtenus.

10.1.3. Préparation de l'"isomère inconnu" racémique

Conditions : Produit :  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]Cl_2$  ayant partiellement réagit

Support : SP-Sephadex C-25, colonne de 1 m de long., diam. int. = 3,5 cm

Conc. initiale : 0,5 g / 50 ml, soit  $1,2 \cdot 10^{-2}$  M

Eluant : NaCl 0,2 M dans HCl  $10^{-2}$  N

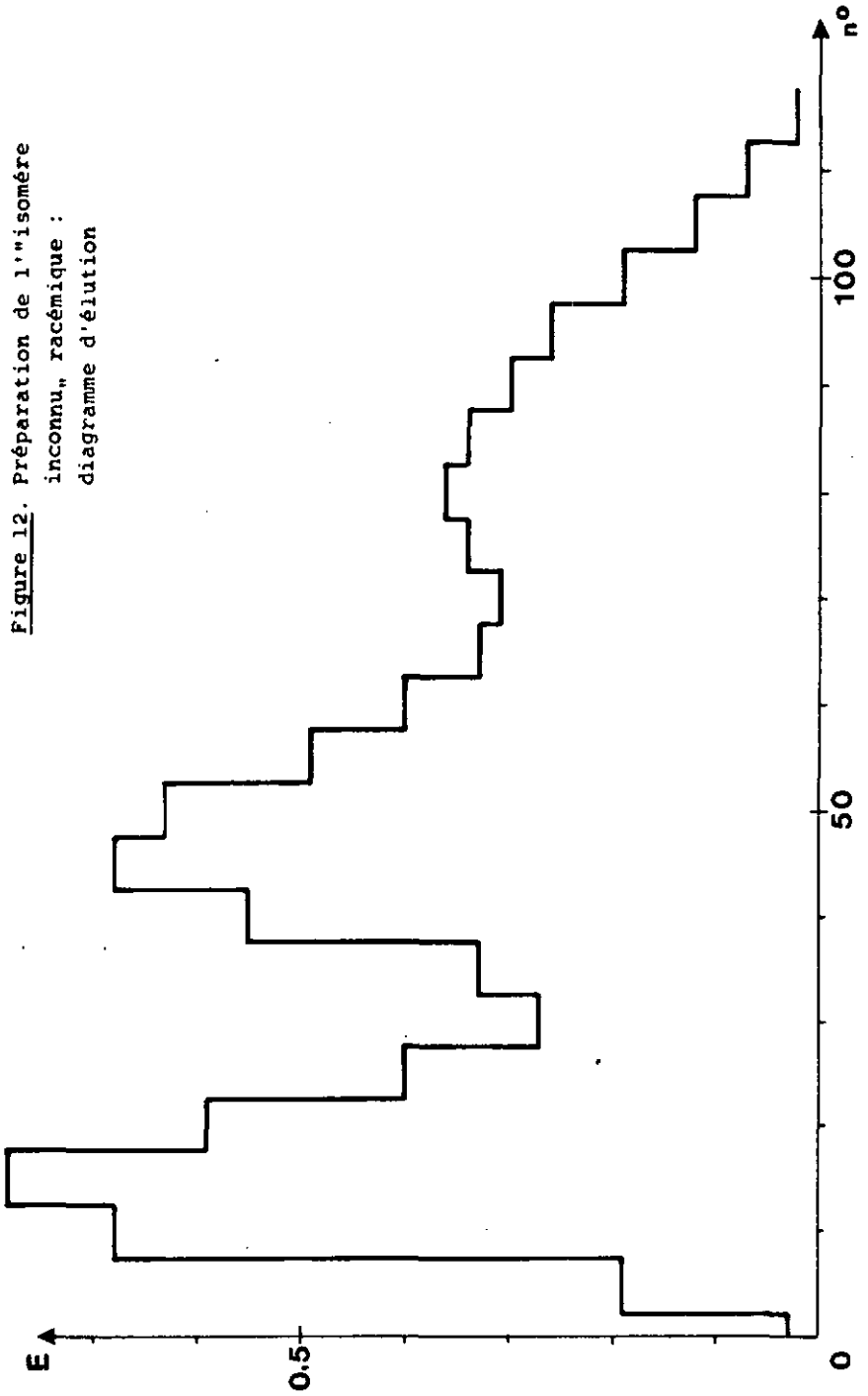
Vitesse d'éluion : 50 ml / heure

Volume d'une éprouvette : 12 ml

Tableau 14. Mesures de l'absorbance (dans une cuve de 4 cm)

$n^{\circ}$	0	5	10	15	20	25	30	35
E	0,03	0,19	0,68	0,78	0,59	0,40	0,27	0,33
$n^{\circ}$	40	45	50	55	60	65	70	75
E	0,55	0,68	0,63	0,49	0,40	0,33	0,31	0,34
$n^{\circ}$	80	85	90	95	100	105	110	115
E	0,36	0,34	0,30	0,26	0,19	0,12	0,07	0,02

Figure 12. Préparation de l'isomère  
inconnu, racémique :  
diagramme d'élution



10.1.4. Préparation de l'isomère inconnu, optiquement actif à partir de (+)<sub>365</sub>-**a**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>

Conditions : Produit : (+)<sub>365</sub>-**a**-[Ni(4,11-ane)]Cl<sub>2</sub>

Support : SP-Sephadex C-25, colonne de 1,1 m de long., diam. int. = 1,5 cm

Conc. initiale : 250 mg / 25 ml, soit 1,2.10<sup>-2</sup> M

Eluant : NaCl 0,2 M dans HCl 10<sup>-2</sup> N

Vitesse d'éluion : 30 ml / heure

Volume d'une éprouvette : 10 ml

Tableau 14 a. Rotations et absorbance mesurées (cuve 4 cm)

n°	365	436	546	578	E
5	0,073	- 0,018	- 0,026	- 0,022	0,22
10	0,083	- 0,022	- 0,033	- 0,027	0,28
15	0,055	- 0,015	- 0,023	- 0,018	0,20
16	0,028	- 0,007	- 0,018	- 0,012	0,08
20	0,011	0,003	- 0,015	- 0,010	0,075
22	0,001	0,016	- 0,018	- 0,013	0,075
24	- 0,010	0,028	- 0,025	- 0,018	0,10
26	- 0,013	0,038	- 0,030	- 0,021	0,15
28	- 0,015	0,042	- 0,034	- 0,023	0,185
30	- 0,018	0,035	- 0,028	- 0,019	0,195
32	- 0,016	0,018	- 0,022	- 0,015	0,20
34	- 0,012	- 0,003	- 0,010	- 0,007	0,19
36	- 0,018	- 0,022	0,002	0,001	0,19
38	- 0,020	- 0,042	0,012	0,008	0,21
40	- 0,022	- 0,075	0,020	0,012	0,29
45	- 0,020	- 0,070	0,017	0,008	0,30
50	- 0,012	- 0,050	0,010	0,003	0,185
55	- 0,008	- 0,026	0,004	0,002	0,07
60	- 0,002	- 0,010	0,001	0,001	0,02

10.1.5. Préparation de l'isomère inconnu, optiquement actif  
à partir de  $(-)_365-\alpha-[Ni(4,11-ane)]^{2+}$

Conditions : Produit :  $(-)_365-\alpha-[Ni(4,11-ane)]Cl_2$   
Support : SP-Sephadex C-25, colonne de 1,1 m  
de long., diam. int. = 1,5 cm  
Conc. initiale : 300 mg / 25 ml, soit  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M  
Eluant : NaCl 0,2 M dans HCl  $10^{-2}$  N  
Vitesse d'élution : 30 ml / heure  
Volume d'une éprouvette : 10 ml

Tableau 15 b. Rotations et absorbances mesurées (cuve 4 cm)

n°	365	436	546	578	E
5	- 0,045	0,009	0,012	0,010	0,11
10	- 0,050	0,002	0,024	0,020	0,18
12	- 0,038	- 0,010	0,024	0,019	0,19
15	- 0,014	- 0,022	0,024	0,018	0,195
16	- 0,003	- 0,021	0,026	0,018	0,19
18	0,004	- 0,023	0,023	0,017	0,21
20	0,009	- 0,024	0,018	0,013	0,22
22	0,012	- 0,017	0,019	0,015	0,22
24	0,013	- 0,015	0,019	0,015	0,25
25	0,013	- 0,013	0,018	0,013	0,255
26	0,015	- 0,009	0,015	0,012	0,26
28	0,016	- 0,001	0,010	0,009	0,25
30	0,016	0,012	0,003	0,002	0,23
35	0,013	0,038	- 0,016	- 0,010	0,27
40	0,010	0,062	- 0,022	- 0,013	0,34
45	0,009	0,066	- 0,019	- 0,010	0,33
50	0,004	0,040	- 0,012	- 0,005	0,17

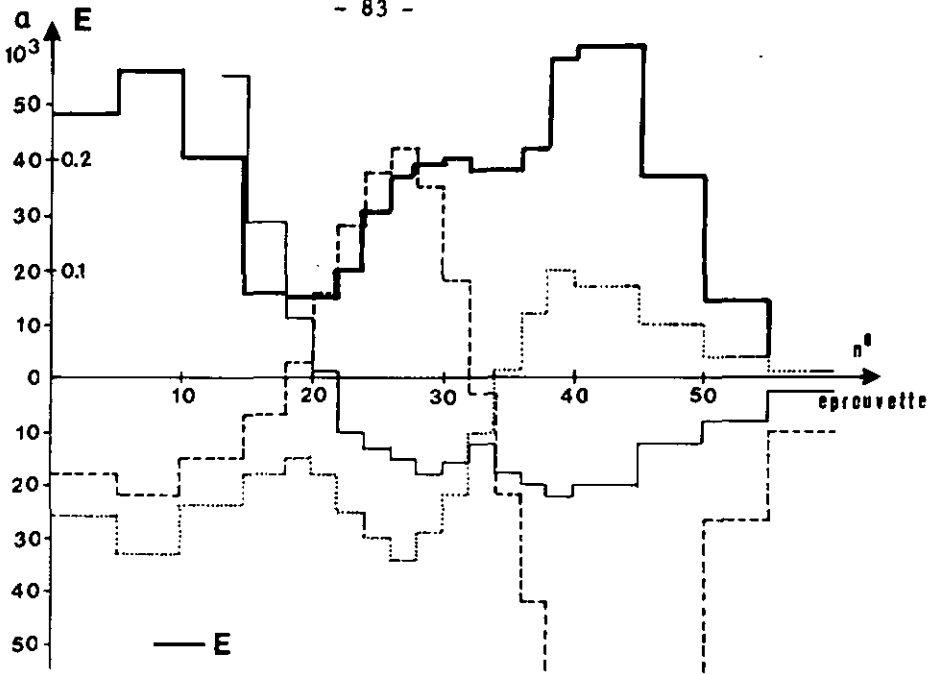
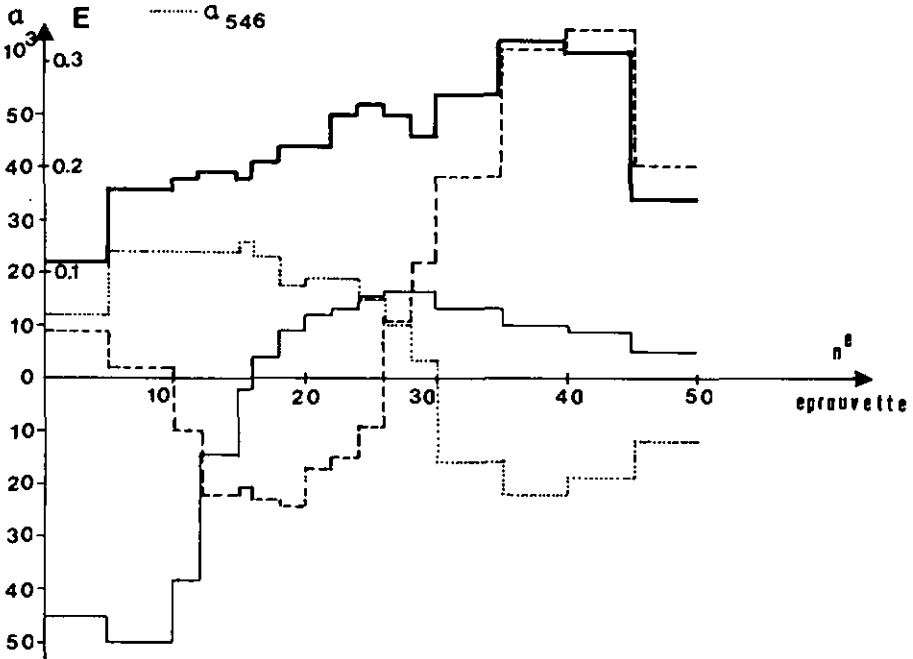


Figure 13. Préparation d'un isomère  
inconnu, optiquement actif :  
diagramme d'éluion



10.1.6. Caractérisation

L'isomère  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  a été identifié par la position du maximum d'absorption dans le visible situé à 446 nm ( $22\ 400\ cm^{-1}$ ) ainsi que par la couleur verte caractéristique des cristaux de  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]Cl_2$ . L'adjonction d'acétate de sodium jusqu'à un pH d'environ 4,5 provoque la disparition de la bande d'absorption à 446 nm. Le ligand de ce complexe se plie et donne un aduit de structure octaédrique.

L'"isomère inconnu", diffère du  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  par son maximum d'absorption qui se trouve à 454 nm ( $22\ 000\ cm^{-1}$ ), comme par la couleur jaune-orange des cristaux si l'anion est le chlorure. Ces deux critères font penser au  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  qui présente les mêmes caractéristiques. Cependant, l'adjonction d'acétate de sodium à une solution d'"isomère inconnu", même en milieu légèrement acide provoque une très sensible diminution d'absorption à 454 nm, ce qui n'arrive pas avec le  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ .

Les spectres IR (tableau 16 et figure 14) permettent de comparer ces trois isomères.

Tableau 16. Spectres IR des diastéréomères du

$C_{rac.} - [Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2$   
(suspension dans le nujol)

Isomère	$\nu (N - H)$		
$\alpha$	3210	3180	3160
"isomère inconnu"	3220	3180	
$\beta$		3190	

Notre "isomère inconnu" peut encore être caractérisé grâce aux spectres de RMN (tableau 17 et figure 15).

Tableau 17. Principaux pics de l'"isomère inconnu" et du  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$

Isomère	$CH_3-(i)$ <sup>1)</sup>	$CH_3-(ii)$	$CH_3-(iii)$	$\Delta(ii-iii)$	$J$ <sup>2)</sup>
"inconnu" <sup>3)</sup>	1,10 1,18 1,26	1,21	2,14 2,25	0,93 1,04	5,0
$\beta$ <sup>3)</sup>	1,10 1,18	1,21	2,26	1,05	5,0
$\beta$ <sup>4)</sup>	0,97 1,07	1,11	2,12	1,01	6,0

<sup>1)</sup> cf. XXVI.

<sup>2)</sup> pour les  $CH_3-(i)$ , en Hz

<sup>3)</sup> en solution dans  $D_2O/DCI$  10 %, avec DSS comme étalon interne

<sup>4)</sup> référence [36]. En sol. dans  $D_6DMSO$  avec TMS comme étalon interne

Rappelons peut-être que le  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  est paramagnétique ; le spectre de RMN ne peut donc être enregistré.

C'est au niveau des méthyles axiaux,  $CH_3-(iii)$ , que la distinction entre l'"isomère inconnu" et le  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  est la plus nette. Les deux cycles de chélation à six membres de ce complexe-ci sont identiques. On ne trouve qu'un signal pour les deux méthyles  $CH_3-(iii)$ . Pour l'"isomère inconnu", nous avons deux signaux. Ceci montre qu'il renferme deux cycles de chélation à six membres non équivalents. L'un est probablement de conformation chaise, l'autre twist ( $\rightarrow$  intermédiaire) ou peut-être très déformé (autre isomère). La présence de deux doublets donnés par les méthyles  $CH_3-(i)$  à 1,10 et 1,18 ppm et 1,18 et 1,26 ppm plaide aussi en faveur de cette idée.

Figure 14. Spectre IR de l'isomère inconnu.

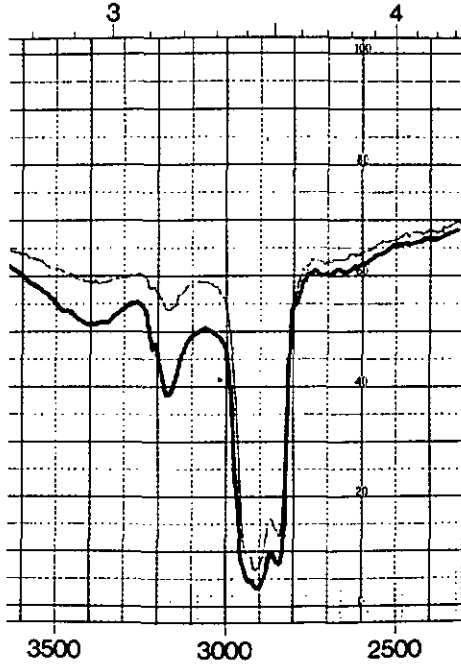
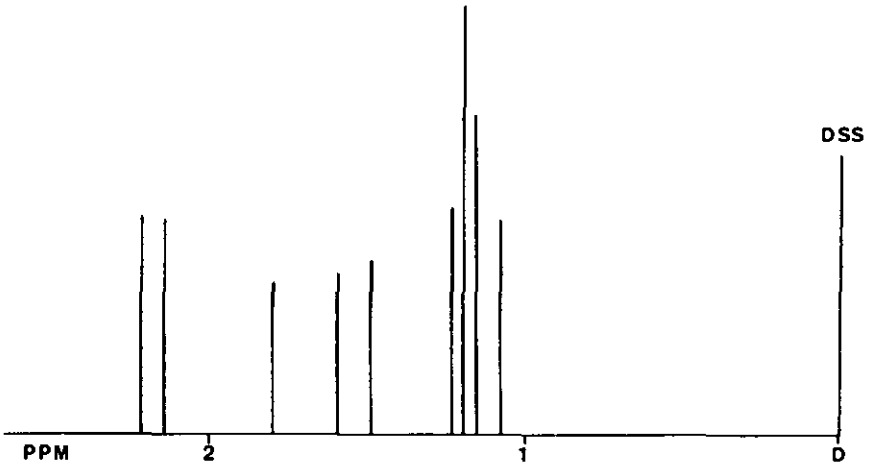


Figure 15. Spectre de RMN (60 MHz)



Nous remarquons encore une certaine différence au niveau des protons des groupes méthylène des cycles de chélation à cinq membres. Pour l'isomère  $C_{rac.} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , nous ne trouvons que deux pics mal résolus centrés à 1,79 et 1,62 ppm. Nous en voyons trois, situés à 1,78, 1,62 et 1,53 ppm pour l'isomère inconnu.

#### 10.1.7. Problèmes liés au $C_{rac.} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$

Alors que nous étions en train d'isoler et de caractériser l'isomère inconnu, N.F. CURTIS et coll. ont publié une analyse aux RX d'un isomère non encore décrit et désigné par  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  [40].

La structure de base 10 (figure 2 a) représente celle de cet isomère. Le gain de stabilité obtenu grâce à la conformation gauche des deux cycles de chélation à cinq membres compense la perte due à la position très axiale d'un des méthyles geminés porté par un des cycles à six membres.

Une question se pose : L'isomère inconnu que nous avons isolé est-il le même que celui décrit par CURTIS ?

Le spectre de RMN de ce complexe  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  ressemble beaucoup à celui du produit que nous avons isolé. En effet, les méthyles  $CH_3$ -(iii) donnent deux signaux différents. A part cela, le spectre, enregistré à 100 MHz dans le  $CF_3COOD$  montre d'autres analogies, même si la technique d'enregistrement ne permet pas une comparaison rigoureuse. Les spectres IR de ces deux produits ne diffèrent que très peu : les fréquences de vibration  $\nu(N-H)$  se situent à 3205 et 3190  $cm^{-1}$ . D'après ces résultats, il semble bien que l'isomère inconnu est identique au  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ . D'autres preuves viennent confirmer cette idée.

Comme ce complexe est racémique, il est logique de s'intéresser aux propriétés chiroptiques des énantiomères. Les méthodes de préparation du  $C_{rac. -\gamma} - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  décrites ne nous ont malheureusement pas permis d'obtenir ce complexe optiquement actif à partir de  $(+)_{365} - \alpha$  ou  $(-)_{365} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ . Nous avons toutefois enregistré les courbes ORD et CD du produit que nous avons isolé par chromatographie. Celles-ci ont été reportées (figure 16) à côté des spectres des  $(+)_{365} - \alpha$  et  $(-)_{365} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  pour permettre de comparer spectre et structure au niveau du chromophore  $NiN_4$ .

Ces deux derniers isomères sont typiques de deux familles :

famille A) celle possédant deux hydrogènes de chaque côté du plan  $NiN_4$

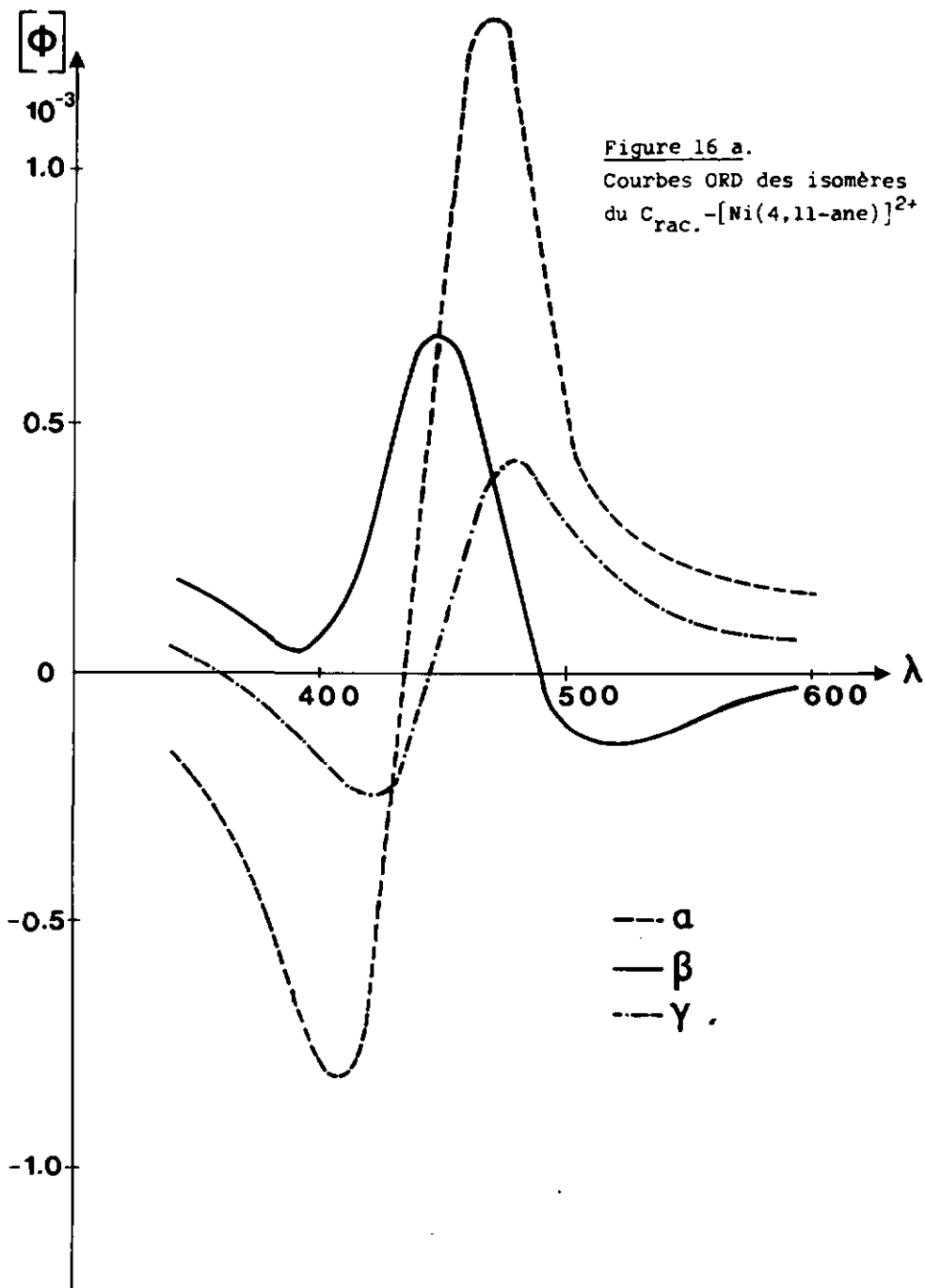
cas du  $(+)_{365} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$

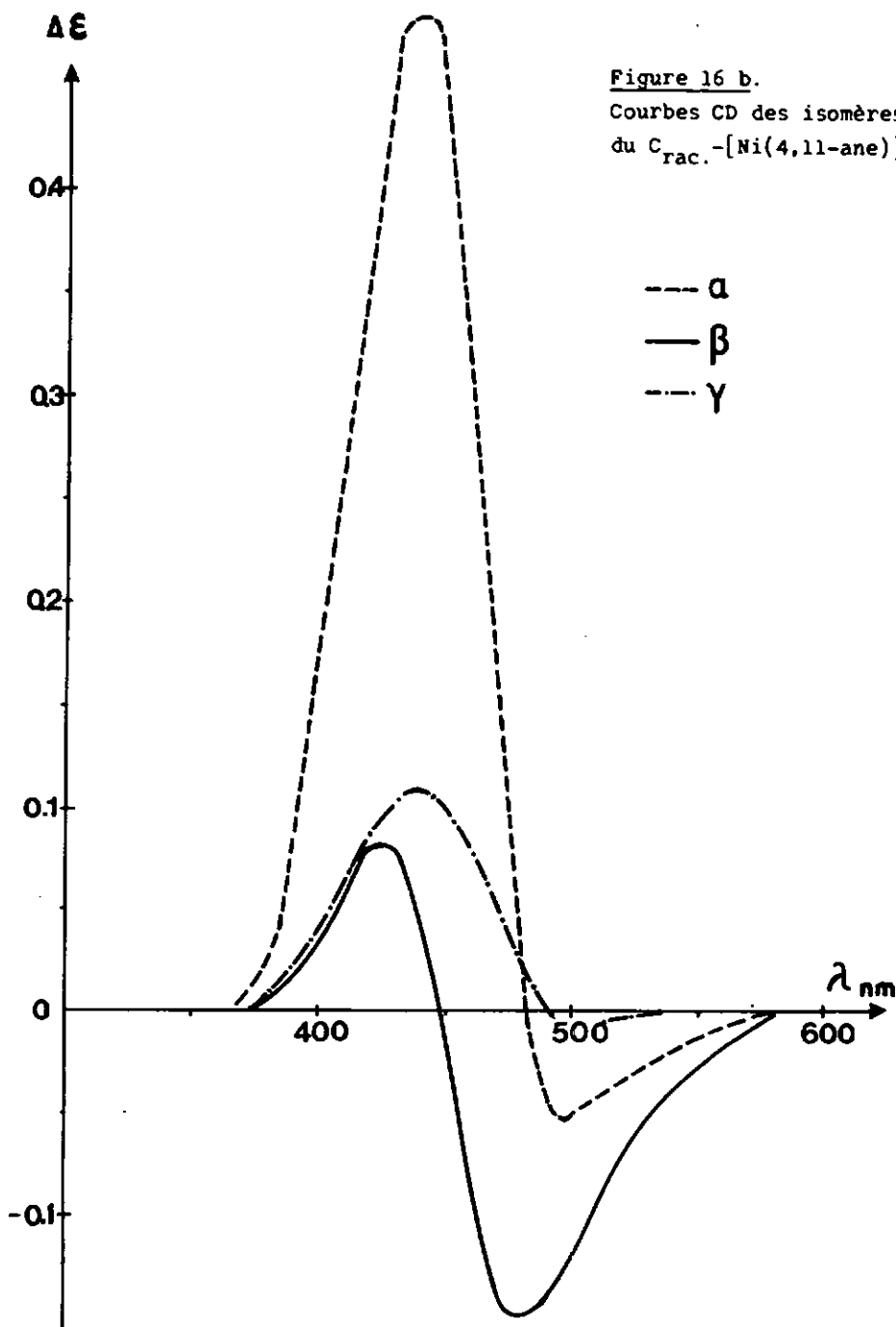
famille B) celle possédant quatre hydrogènes du même côté du plan  $NiN_4$

cas du  $(-)_{365} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$

L'isomère intermédiaire, auquel nous avons d'abord pensé, posséderait trois hydrogènes d'un côté du plan et un seul de l'autre. Cette disposition devrait donner naissance à un spectre différent de ceux connus.

Nous avons aussi songé à déterminer la structure absolue de l'isomère inconnu, par diffraction de RX. Après quelques photos prises en vue de déterminer les dimensions de la cellule unité et le groupe spatial, les mesures ont montré que les deux isomères avaient aussi les mêmes caractéristiques à ce niveau.





### 10.1.8. Mécanisme et résumé schématique

L'idée qui nous a conduit à chercher un intermédiaire dans l'isomérisation du  $C_{rac} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  en  $C_{rac} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  a pu être confirmée. Cependant, l'isomère que nous pensions avoir isolé s'est avéré être un complexe ayant subi l'échange de deux atomes d'hydrogène et non d'un seul. L'existence de l'intermédiaire, résultant de l'échange par étapes des protons reste toute théorique, en tout cas pour le moment.

Cette transformation semble plutôt évoluer vers des produits successivement plus stables. Le  $C_{rac} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  donne d'abord le  $C_{rac} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ , thermodynamiquement plus stable de quelques kcal/mole. Ce dernier, à son tour, se transforme et livre le  $C_{rac} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  légèrement plus stable d'aussi quelques kcal/mole. Nous avons en effet remarqué que le  $C_{rac} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  évolue lentement à température ambiante (25° - 30° C), même en milieu acide, pour donner le  $C_{rac} - \beta - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  (figure 17). Il faut encore noter que cette isomérisation n'a pas lieu à l'état solide. Les isomères optiques des complexes  $\alpha$ - et  $\gamma$ - $[Ni(4,11-ane)]^{2+}$  évaporés à sec et remis en solution gardent les mêmes rotations.

La figure 18 donne les structures schématisées des diastéréomères du  $C_{rac} - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$ . L'isomère  $C_{rac} - \omega - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  représente l'intermédiaire théorique. Les flèches indiquent les manières permettant d'obtenir les différents isomères.

Figure 17. Spectres ORD montrant l'évolution du  $\gamma$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> en fonction du temps.

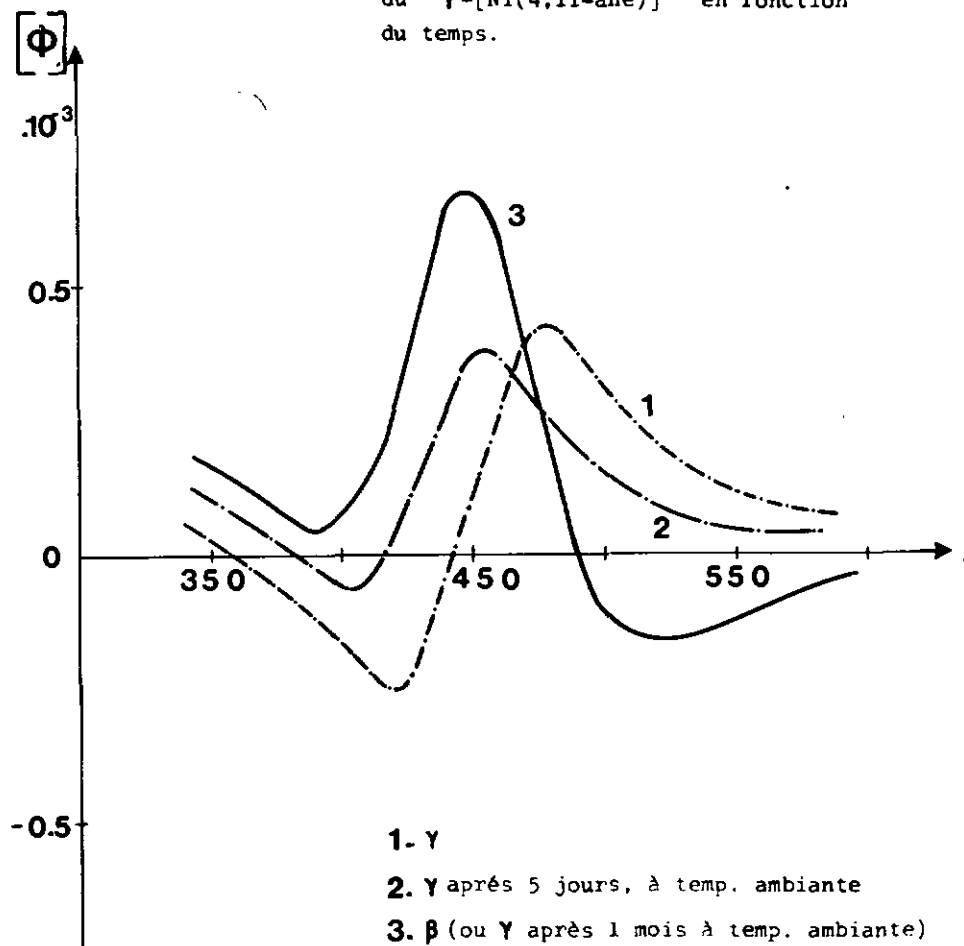
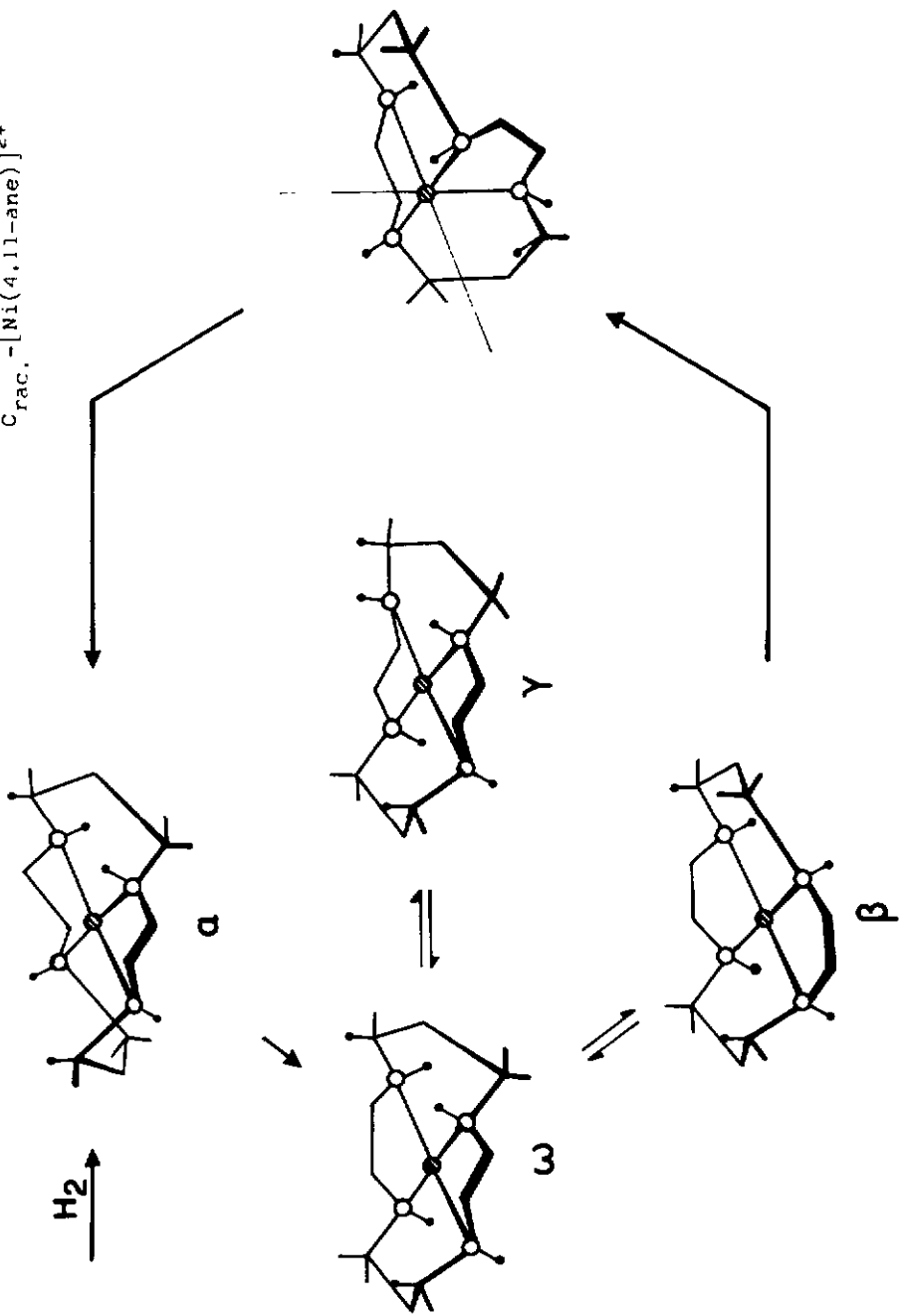


Figure 18. Diastéréomères du  
Crac.  $-\text{[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$



## 10.2. Complexes du $C_{\text{meso}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$

### 10.2.1. Nouveaux isomères

Pour ce complexe, les possibilités expérimentales sont moins étendues, étant donné l'absence d'activité optique dans le produit de départ, le  $\text{meso}-[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$ . Malgré cela, nous avons isolé et caractérisé quelques isomères inconnus et établi le schéma d'interconversion du système.

Comme l'indique la figure 8, un seul isomère  $C_{\text{meso}}$  a été décrit, celui que nous nommons maintenant le  $C_{\text{meso}}-\beta-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Il s'agit de l'isomère thermodynamiquement le plus stable, puisque tous les cycles de chélation adoptent la conformation privilégiée. Relevons qu'il est complètement meso : Les carbones asymétriques possèdent une configuration absolue opposée (R,S), comme d'ailleurs les azotes des "groupes  $N_1$  et  $N_2$ ".

D'autre part, nous remarquons que seul le  $C_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  donne un complexe plié avec l'oxalate en solution aqueuse alcaline. Le pliage du  $C_{\text{meso}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  n'est cependant pas impossible. Tout dernièrement, N.F. CURTIS et coll. ont réussi cette opération en utilisant un solvant apolaire [57]. L'acétyl-acétone remplit la fonction de ligand bidenté, l'oxalate de sodium n'étant pas soluble dans un tel milieu. Le dépliage, que N.F. CURTIS n'a pas décrit, se fait en milieu acide : l' $\text{HClO}_4$  2 N suffit. Nous obtenons ainsi un nouvel isomère,  $C_{\text{meso}}-\gamma-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Celui-ci comprend deux carbones asymétriques de configuration absolue opposée (R,S), mais les azotes de chaque "groupe  $N_1$  et  $N_2$ " se trouvent dans l'arrangement racémique. Nous avons déjà parlé du dédoublement de ce complexe au paragraphe 8.3.

L'existence d'un autre nouvel isomère a déjà été signalée au paragraphe 9.2.4. Il s'agit du  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  obtenu par hydrogénation catalytique en milieu acide. Tous les cycles de chélation se trouvent dans l'arrangement le moins stable, ce qui est très défavorable à la stabilité de l'édifice moléculaire. Aussi, en solution neutre ou basique, ce complexe se transforme rapidement en  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , par inversion de la configuration des azotes du "groupe  $N_{11}$ ". Quant à la configuration des centres d'asymétrie, elle présente les mêmes caractéristiques que celles du  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  ; le  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  est complètement meso.

#### 10.2.2. Caractérisation

L'isomère  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , bien connu, a été caractérisé de façon précise par les différents spectres (visible, IR et de RMN) [36].

Dans l'identification des isomères  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , le problème le plus ardu a été la différenciation des deux produits. A l'état cristallin, avec le chlorure comme anion, les deux sont de couleur verte, alors que le  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  est jaune. Le maximum d'absorption dû aux transitions d-d se situe presque à la même longueur d'onde pour les deux complexes, soit à 448 nm ; pour le troisième, on le rencontre à 462 nm.

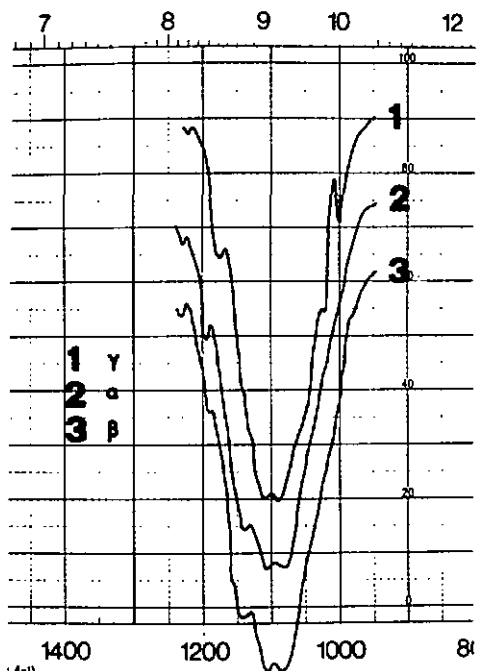
Les spectres IR, bien que presque identiques, présentent quelques différences que nous nous contentons de relever, sans pouvoir les expliquer (tableau 18 et figure 19).

Nous n'avons retiré aucune information des spectres de RMN, ces complexes étant probalement paramagnétiques (comme le  $C_{\text{rac}}-\alpha\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]\text{Cl}_2$  qui est aussi vert).

Tableau 18. Spectres IR des diastéréomères du  
 $C_{meso}-[Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2$

Isomère	Milieu	$\nu(N-H)$	
1. $\gamma$	KBr	3180	3220
	Nujol	3180	
2. $\alpha$	KBr	3175	
	Nujol	3160	
3. $\beta$	KBr	3185	

Figure 19. Spectres IR : "Finger Print Region,"



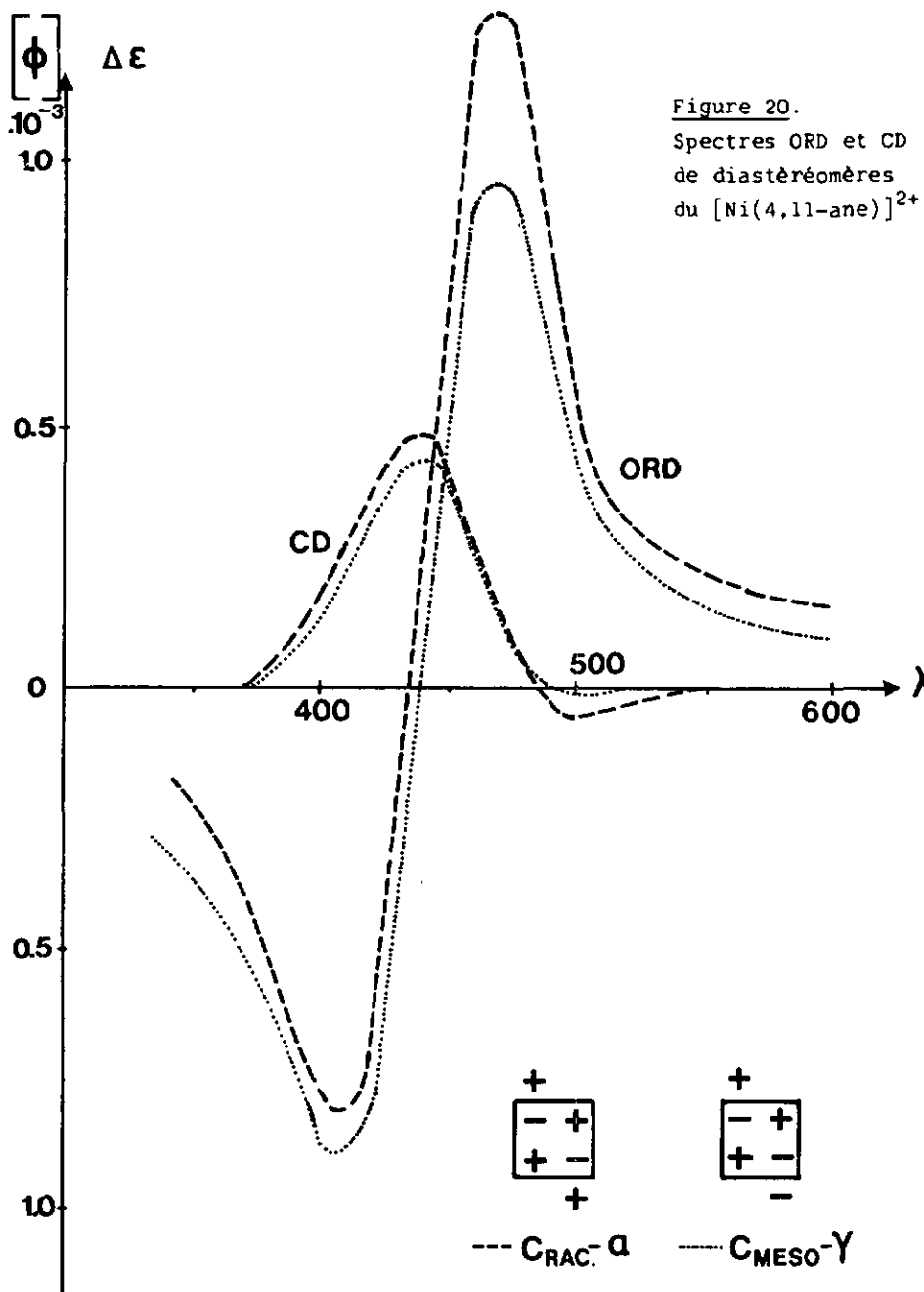
Jusqu'ici, nous ne pouvons différencier avec certitude le  $C_{\text{meso}}-\alpha-$  du  $C_{\text{meso}}-\gamma-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Les essais dont nous parlons maintenant tendent à prouver que nous avons isolé deux produits distincts.

La structure du complexe  $\langle C_{\text{meso}}-[Ni(4,11\text{-ane})]acac\rangle ClO_4$  a été déterminée aux RX [57]. Les centres de chiralité présentent les configurations suivantes :

1 RS, 4 RS, 5 SR, 8 RS, 11 RS, 12 RS.

Après traitement de ce produit bleu à l'acide perchlorique 2 N, la stéréochimie du ligand dans le complexe planaire obtenu, le  $C_{\text{meso}}-\gamma-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , n'a pas changé. L'isomère est donc bien différent du  $C_{\text{meso}}-\beta-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et nous allons expliquer pourquoi il diffère également du  $C_{\text{meso}}-\alpha-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$ .

Les groupes  $N_1$  et  $N_2$  racémiques permettent le dédoublement du complexe en ses énantiomères. L'interprétation des courbes ORD et CD montrent qu'il s'agit d'un complexe de la famille A) (voir paragraphe 10.1.7., page 88), c'est-à-dire possédant deux hydrogènes de chaque côté du plan  $NiN_4$  (figure 20). D'autre part, les essais de dédoublement effectués avec le  $C_{\text{meso}}-\alpha-[Ni(4,11\text{-ane})]^{2+}$  n'ont pas donné de résultats positifs, ce qui paraît très normal, ce complexe étant entièrement méso.



### 10.2.3. Mécanisme d'interconversion

Si l'on traite les complexes  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  ou  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  en solution basique à pH = 9, on obtient rapidement le  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$ . Les isomères optiquement actifs du  $\gamma\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  en solution alcaline perdent aussi leur pouvoir rotatoire.

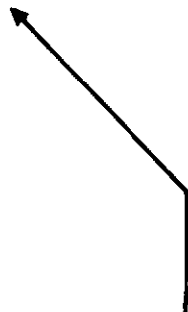
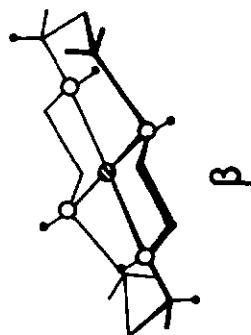
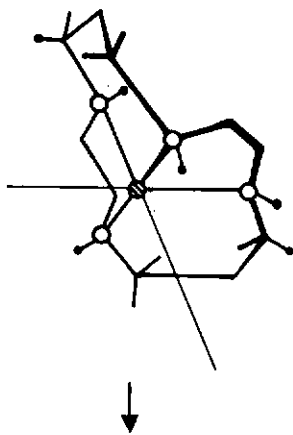
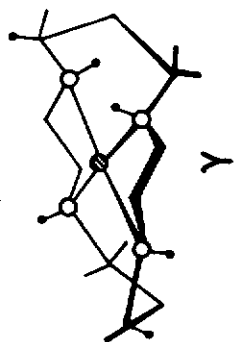
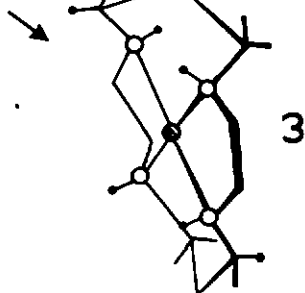
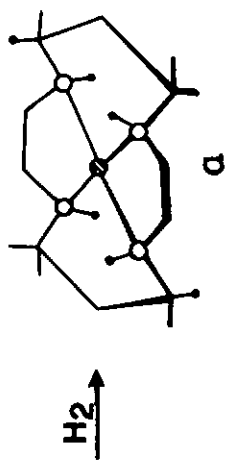
Toutes ces transformations ont théoriquement lieu par étapes, car chaque passage implique la dissociation de deux atomes d'hydrogène. L'existence d'un isomère intermédiaire commun à toutes ces transformations, le  $C_{\text{meso}}-\omega\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  n'a pas été constatée.

La transformation



donne-t-elle naissance au  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$ , comme cela arrive avec les diastéréomères du  $C_{\text{rac.}}\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  ? Si l'on s'en tient au mécanisme proposé pour l'isomérisation dans ces complexes, il est fort probable que l'on trouve le  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  dans le mélange réactionnel. Toutefois, la question reste posée, car les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis de nous pencher sur ce point.

Figure 21. Diastéréomères du  
 $C_{meso}^- [Ni(4,11-ane)]^{2+}$



### 10.3. Complexes du $C_{rac.} - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$

#### 10.3.1. Nouveaux isomères

Dans le paragraphe 9.3., la figure 10 montre les diastéréomères connus du  $[Ni(1,4-ane)]^{2+}$ . Nous remarquons qu'un seul isomère  $C_{rac.}$  a été décrit. Plus loin, dans le paragraphe 9.3.2., nous avons mis en évidence l'existence d'un autre isomère issu de la réduction catalytique du  $rac. - [Ni(1,4-diene)]^{2+}$ . Ce complexe est désigné par  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  XLIV alors que celui signalé dans la littérature est appelé le  $C_{rac.} - \beta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  XLV.

En faisant réagir ce dernier dans un solvant apolaire, en présence d'acétyl-acétone et de  $Na_2CO_3$ , nous obtenons un complexe bleu de structure octaédrique, le  $\{C_{rac.} - [Ni(1,4-ane)]acac\}ClO_4$ , tout à fait analogue au  $\{C_{meso} - [Ni(4,11-ane)]acac\}ClO_4$ . Si nous traitons ce nouvel isomère avec  $1'HClO_4$  2 N, nous arrivons à un produit jaune que nous désignons par  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$ .

#### 10.3.2. Analyse des isomères

Le complexe  $C_{rac.} - \beta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  a été bien caractérisé grâce aux spectres de RMN en particulier [39]. Nous savons donc toujours si nous sommes en présence de cet isomère ou non.

L'identification des diastéréomères  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  et  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  a présenté davantage de difficultés. En effet,

- avec le chlorure comme anion, les deux complexes sont verts à l'état cristallin

- l'absorption dans le domaine visible du spectre présente un maximum aux environs de 450 nm et ne permet pas de les distinguer
- les spectres IR, tant dans le nujol que dans le KBr ne sont pas caractéristiques. Ils sont même très peu interprétables
- les spectres de RMN ne peuvent pas être enregistrés ; ces produits sont vraisemblablement paramagnétiques.

Finalement, la seule solution permettant de résoudre ce problème reste la comparaison entre les propriétés chiroptiques. Les énantiomères du  $C_{rac.} - \alpha - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  sont préparés par hydrogénation des antipodes du  $rac. - [Ni(1,4-diene)]^{2+}$  correspondants. Ceux du  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  sont isolés par dédoublement de ce complexe sur l'amidon [55]. Les résultats du tableau 19 montrent qu'il s'agit probablement du même isomère.

Tableau 19. Comparaison des rotations spécifiques  $[\alpha]_{\lambda}^{25}$  des diastéréomères du  $[Ni(1,4-ane)]^{2+}$

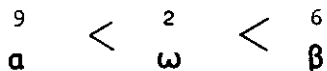
Isomère	365	436	546	578
1. $(+)_{365} - \alpha - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$	176	4	- 90	- 68
2. $(+)_{365} - \gamma - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$	59	1	- 52	- 47
3. $(+)_{365} - \alpha - [Ni(4,11-ane)]^{2+} *$	167	- 43	- 61	- 49
4. $(-)_{365} - \beta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$ de 1.	- 27	- 84	24	18
5. idem, de 2.	- 20	- 41	10	5
6. $(+)_{365} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+} *$	8	- 67	77	56

\*) Même chromophore

### 10.3.3. Mécanisme d'interconversion

Le mécanisme est parallèle à ceux établis pour les diastéréomères du  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . Le produit intermédiaire est aussi hypothétique puisqu'il n'a pas été isolé. Nous n'avons découvert que deux produits de structure tétragonale planaire ; cependant, nous ne pensons pas que d'autres aient pu nous échapper. L'étude clairvoyante de la figure 3 a permis en effet d'affirmer que seules les structures de base 2, 6 et 9 conduisent à des isomères raisonnablement stables.

Si nous comparons la stabilité de ces complexes en fonction seulement des cycles de chélation (il n'y a jamais de méthyle axial), nous observons la succession suivante :

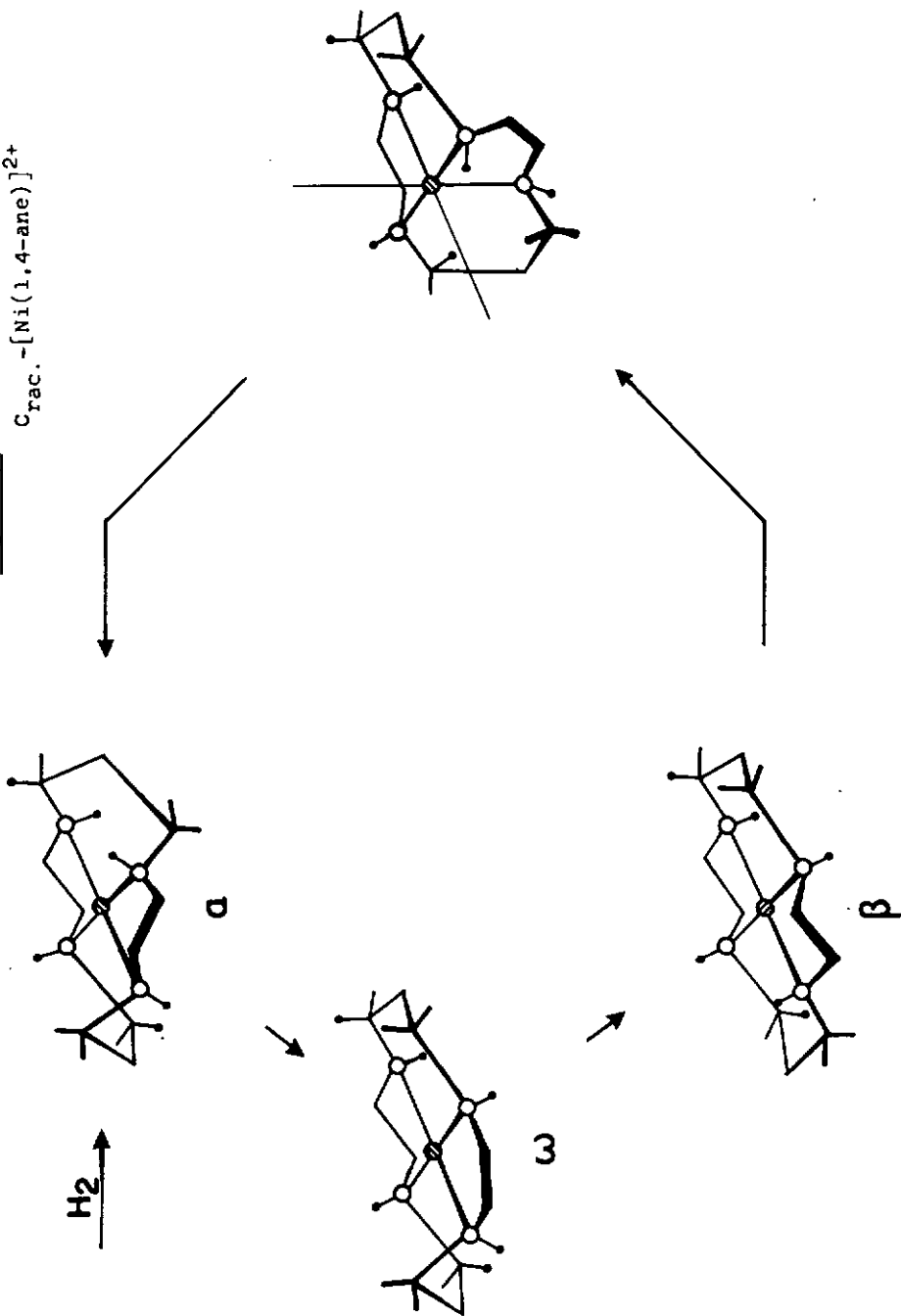


Vu qu'il y a peu d'isomères possibles, l'étude minutieuse de la transformation



permettrait-elle d'isoler l'intermédiaire ?

Figure 22. Diastéréomères du  
 $C_{\text{rac.}}-[Ni(1,4\text{-ane})]^{2+}$



#### 10.4. Complexes du $C_{\text{meso}}-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$

##### 10.4.1. "Nouveaux isomères"

Nous n'avons pas travaillé au laboratoire avec ce complexe. C'est pourquoi nous ne prétendons pas avoir découvert de nouveaux produits. Cependant, nous nous sommes penchés sur les problèmes d'interconversion des isomères décrits par L.G. WARNER et D.H. BUSCH [39]. Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe 9.3., trois complexes planaires ont été isolés et caractérisés par ces auteurs.

Nous avons quelque peu modifié la dénomination de ces substances, ceci afin de respecter le système adopté pour les autres diastéréomères  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . S'il existait, le produit issu de l'hydrogénation catalytique du  $\text{meso}-[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$  serait le  $C_{\text{meso}}-\alpha-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Le complexe  $C_{\text{meso}}$  thermodynamiquement le plus stable est connu et nous le désignons par  $C_{\text{meso}}-\beta-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Il correspond au " $\gamma$ " de L.G. WARNER et D.H. BUSCH.

Par traitement du produit octaédrique bleu  $\{C_{\text{meso}}-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]_2C_2O_4\}(ClO_4)_2$  avec l' $HClO_4$  à 40 %, ces auteurs obtiennent deux produits jaunes. La structure du ligand du premier est

- la même que celle rencontrée dans le complexe plié
- différente de celle envisagée dans le complexe  $C_{\text{meso}}-\alpha-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ .

Aussi, ce complexe est désigné par  $C_{\text{meso}}-\gamma-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  (structure 7 dans la figure 3 b).

Le second produit présente une curieuse particularité. Si l'on traite le mélange des deux complexes par NaOH à pH = 9, il ne disparaît pas, mais se retrouve à côté de l'isomère  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Or, il n'y a plus de  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  à ce pH-là.

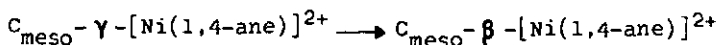
L.G. WARNER et D.H. BUSCH ont constaté que les deux cycles de chélation à six membres de ce second produit ne sont pas identiques ; les signaux des  $\text{CH}_3\text{-}(iii)$  ne se superposent pas (tableau 20).

Tableau 20. Spectre de RMN des diastéréomères du  $C_{\text{meso}}\text{-}[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$ . Principaux pics. D'après [39].

Isomère	$\text{CH}_3\text{-}(i)$	$\text{CH}_3\text{-}(ii)$	$\text{CH}_3\text{-}(iii)$	$\Delta(ii)\text{-}(iii)$
$\gamma(\alpha)$	p a r a m a g n é t i q u e			
$\beta(\gamma)$	0,99 1,07	1,07	1,96	0,89
$\delta(\beta,\delta)$	1,00 1,11	1,07	1,87 1,97	0,80 0,90

Entre parenthèses, désignations employées dans [39].

Ces auteurs ont toujours prétendu qu'il est impossible de rencontrer des groupes méthyle axiaux dans les complexes macrocycliques. Cet isomère ne peut donc être que celui de structure 9 dans la figure 3 b. Nous remarquons qu'il s'agit de l'intermédiaire prenant naissance dans la transformation



Le comportement opiniâtre de cet intermédiaire nous surprend. En effet, ce complexe n'est pas plus stable que l'intermédiaire  $C_{\text{rac.}}-\omega\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  que nous avons essayé de préparer sans succès.

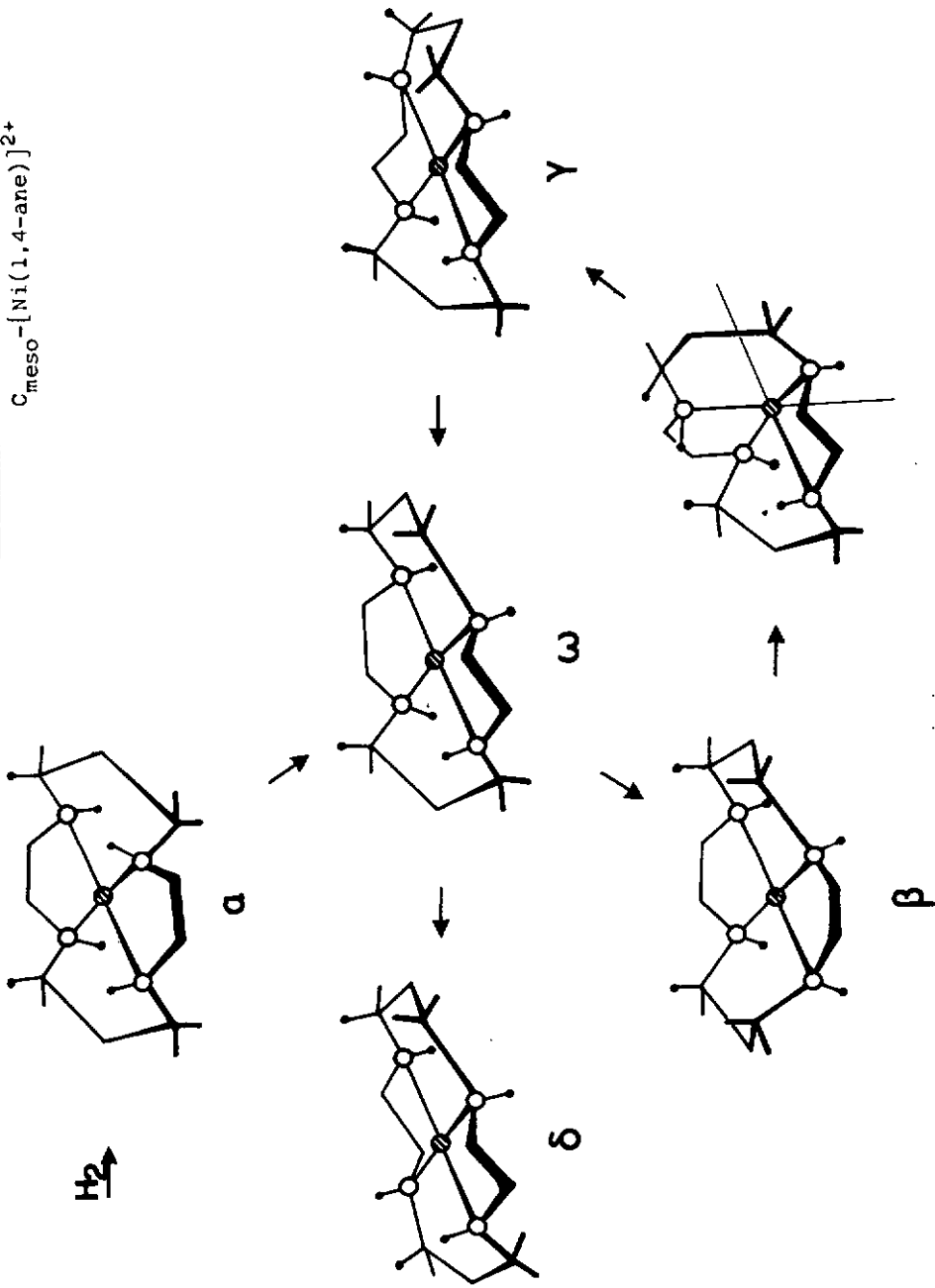
Nous sommes convaincus que l'attribution de structures proposée par L.G. WARNER et D.H. BUSCH n'est pas correcte. L'existence de complexes macrocycliques avec un groupe méthyle axial a été prouvée de façon indiscutable par N.F. CURTIS [40]. D'après la figure 3 b, la structure 4 donne à penser qu'un complexe très analogue au  $C_{rac.} - \gamma - [Ni(4,11-ane)]^{2+}$  peut se former, à savoir le  $C_{meso} - \delta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$ . Il possède deux cycles de chélation à cinq membres et un à six dans la conformation la plus favorable ; le quatrième cycle de chélation porte un groupe méthyle axial et sera peut-être très déformé.

Du point de vue thermodynamique, sa stabilité se situe entre celle du  $C_{meso} - \gamma -$  et celle du  $C_{meso} - \beta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$ . Cette hypothèse n'est pas en désaccord avec l'interprétation des spectres de RMN (tableau 20).

#### 10.4.2. Mécanisme d'interconversion

Nous proposons un mécanisme d'interconversion dans la figure 24. Plusieurs vérifications expérimentales peuvent encore être réalisées facilement. Nous ne voulons pas parler de la détermination de structure aux RX, qui nécessite temps et moyens. Les propriétés chiroptiques des complexes  $C_{meso} - \gamma -$  et  $C_{meso} - \delta - [Ni(1,4-ane)]^{2+}$  dont les groupes  $N_1$  et  $N_2$  sont rac. nous permettent certainement de mieux connaître la structure du chromophore  $NiN_4$ .

Figure 23. Diastéréomères du  $C_{meso}-[Ni(1,4-anr)]^{2+}$

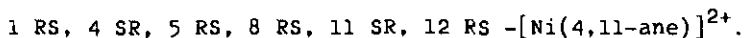


CHAPITRE 11 - CONFIGURATION ABSOLUE DES COMPLEXES  
MACROCYCLIQUES

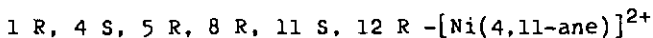
---

Tout au long de ce travail, nous avons désigné les complexes macrocycliques optiquement actifs par  $(+)_{365}$  et  $(-)_{365}$ , afin de simplifier l'écriture. Cette notation, bien qu'utile, n'est pas rigoureuse.

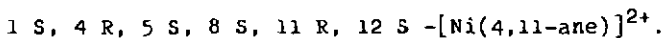
Le système R,S proposé par R.S. CAHN et coll. renseigne de façon non ambiguë de la stéréochimie des molécules chirales [38] [58]. Le  $C_{\text{rac.}} - \beta - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , par exemple, est mieux défini par



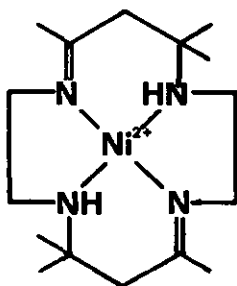
Cependant, on ne sait pas si le complexe présentant une rotation positive à 365 nm est le



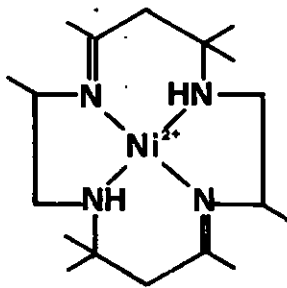
ou le



Même sans établir de structure absolue aux RX, nous avons réussi à résoudre ce problème. Dans le chapitre 6, nous avons relevé que la structure spatiale du complexe  $(-)_{365} - [\text{Ni}(\text{Me}_8\text{-}4,11\text{-diene})]^{2+}$  XXXV a été déterminée [49]. Les courbes ORD et CD de cette molécule ont également été tracées [48].



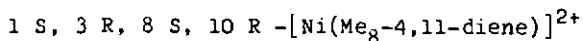
I



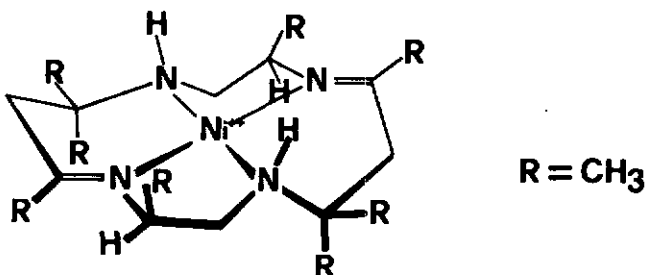
XXXV

Ce complexe ressemble au  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  I. Dans les deux cas, le chromophore  $\text{NiN}_4$  est analogue ; XXXV ne possède que deux groupes méthyle supplémentaires situés sur le cycle de chélation à cinq membres. Ils proviennent de la propylènediamine-1,2 qui détermine la structure de l'édifice moléculaire lors de la synthèse. Cette différence n'influence que peu l'effet Cotton qui se manifeste dans le domaine visible du spectre.

Nous connaissons donc la configuration absolue des énantiomères de XXXV. Nous avons représenté ci-dessous celui obtenu par synthèse avec la R-(-)-pn, le

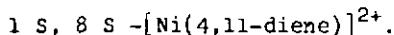


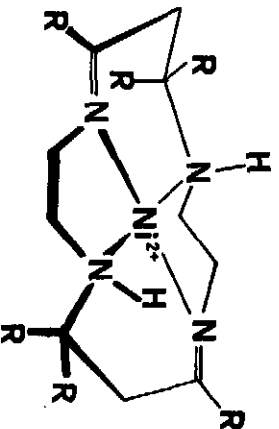
XLVIII qui tourne négativement à 365 nm.



XLVIII

La concordance parfaite entre les courbes ORD et CD de ce complexe et celle d'un antipode de I permet de connaître la structure absolue de ce dernier (figure 25). Il s'agit du  $(+)_365 - [\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  XXIV que nous pouvons maintenant désigner par





XXIV

Dans le chapitre 9, nous nous sommes penchés sur l'hydrogénéation asymétrique des complexes macrocycliques. Nous avons remarqué que la chiralité de XXIV se répercute sur les molécules réduites XXXIX et XL. Comme XXIV possède une rotation positive à 365 nm, nous pouvons affirmer que les complexes XXXIX et XL présentent respectivement des rotations positives et négatives à 365 nm.

La structure du chromophore NiN<sub>4</sub> conditionne la stéréochimie des complexes. Après ce que nous venons d'expliquer, nous constatons que la structure absolue des produits optiquement actifs peut être déduite des spectres ORD et CD.

Le tableau 21 résume ce chapitre en donnant les configurations absolues des centres de chiralité dans les complexes optiquement actifs que nous avons préparés. La comparaison des spectres ORD et CD atteste le bien-fondé des attributions proposées pour les diastéréomères du [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>. Cependant, les propositions concernant les centres d'asymétrie des diastéréomères du [Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup> ne sont pas aussi incontestables. Les courbes ORD et CD n'ont pas été enregistrées ; nous ne nous sommes basés que sur la comparaison des différents points du spectre avec des complexes possédant des chromophores analogues.

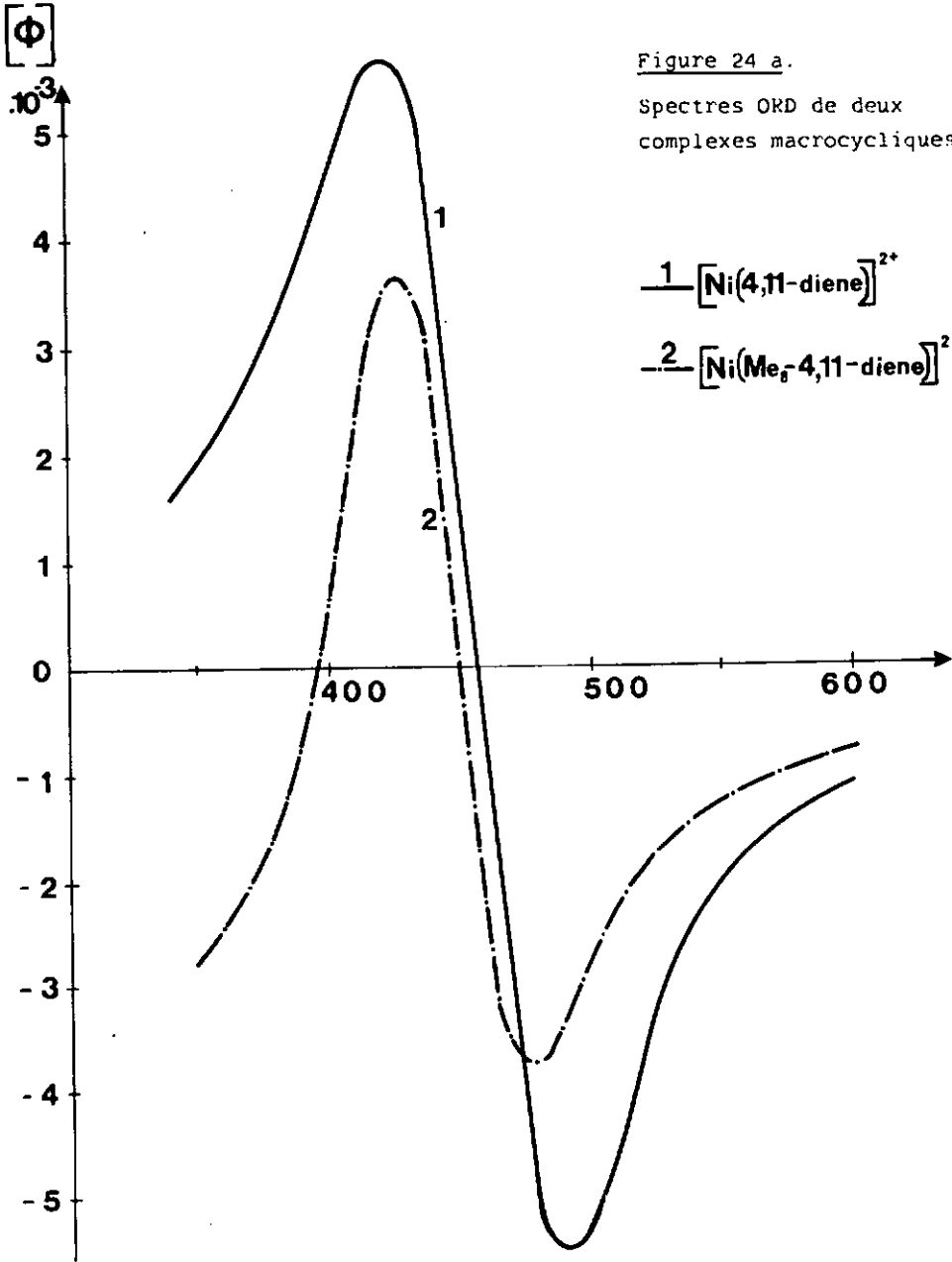


Figure 24 b

Spectres CD

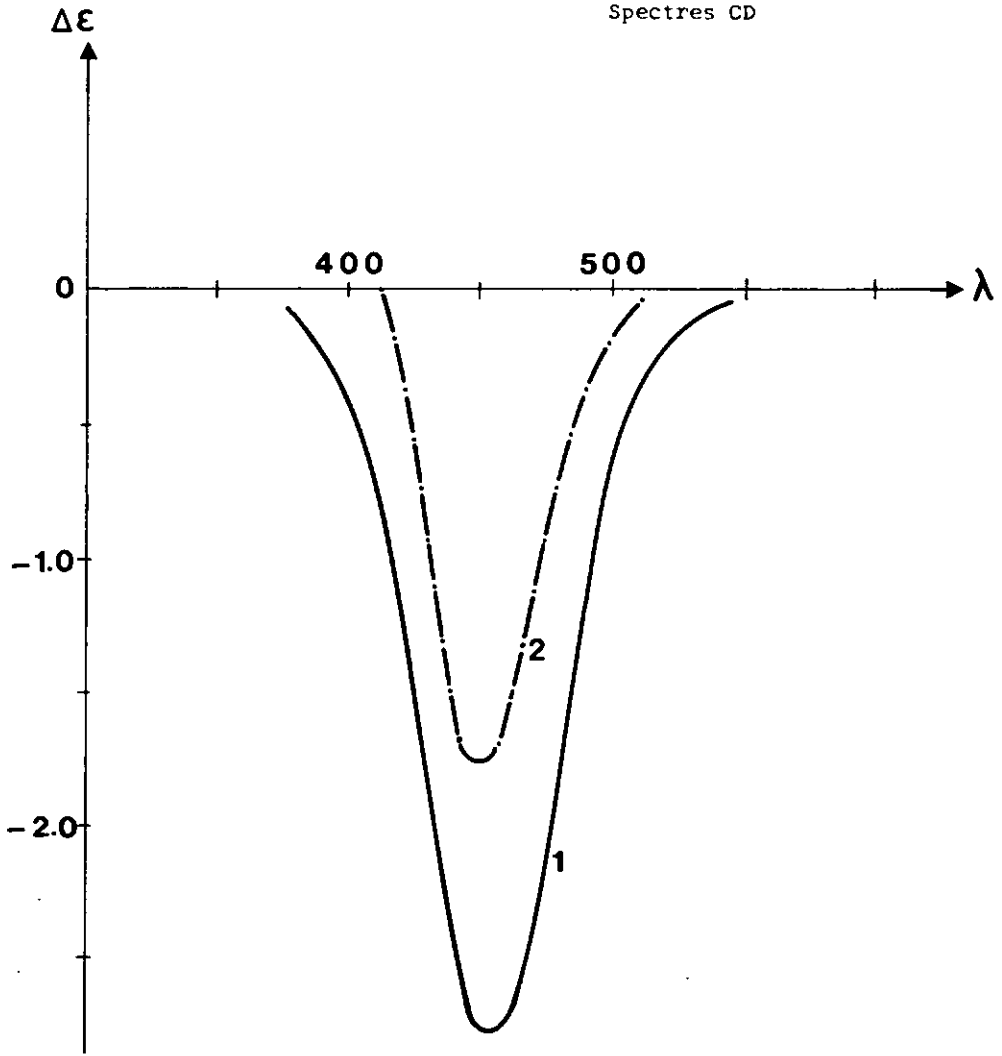


Tableau 21. Configuration absolue des centres d'asymétrie

Isomère	N(1)	N(4)	C(5)	N(8)	N(11)	C(12)	rotation	
							(365)	(578)
$[\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$	S			S			(+)	(-)
$C_{\text{rac.}}-\alpha-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	S	S	R	S	S	R	(+)	(-)
$C_{\text{rac.}}-\beta-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	R	S	R	R	S	R	(-)	(+)
$C_{\text{rac.}}-\gamma-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	S	S	R	R	R	R	(-)	(-)
$C_{\text{meso}}-\gamma-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$	S	S	R	S	S	S	(+)	(-)
4,11-ane			R			R	(-)	(-)
	N(1)	N(4)	C(5)	N(8)	N(11)	C(14)		
$[\text{Ni}(1,4\text{-diene})]^{2+}$	S	S					(+)	(-)
$C_{\text{rac.}}-\alpha-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$	S	S	R	S	S	R	(+)	(-)
$C_{\text{rac.}}-\beta-[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$	R	R	R	S	S	R	(-)	(+)
1,4-ane			R	•		R	(-)	(-)

CHAPITRE 12 - PARTIE EXPERIMENTALE

A T T E N T I O N : Les perchlorates peuvent exploser très violemment s'ils sont chauffés à une température supérieure à 150 °C. Ils ne doivent pas non plus être soumis à des chocs violents. Il est nécessaire de prendre beaucoup de précautions s'ils doivent être broyés au mortier (travailler toujours avec de petites quantités, ne pas taper sur les morceaux durcis). Le stockage de ces produits ne présente cependant pas de danger.

12.1. Synthèse des dienes.

12.1.1. [Ni(en)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Dans un ballon muni d'une agitation efficace, nous plaçons 100 g de carbonate basique de nickel(II) et 250 ml d'eau chauffée à 50 °C. Nous ajoutons prudemment 300 ml d'HClO<sub>4</sub> à 50 % et portons à ébullition durant 10 min. La solution est refroidie et l'excès de carbonate est filtré. A cette solution glacée et toujours bien agitée, nous additionnons 140 g d'éthylènediamine. Après filtration, le précipité est lavé soigneusement à l'alcool bouillant. Ainsi, nous obtenons le [Ni(en)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> presque anhydre. Rendement : 70 - 80 %.

12.1.2. Préparation simultanée de  $[\text{Ni}(\text{4,11-diene})]_2(\text{C}_{10}\text{4})_2$  et  $[\text{Ni}(\text{1,4-diene})]_2(\text{C}_{10}\text{4})_2$  B [4].

Nous dissolvons 200 g de  $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2(\text{C}_{10}\text{4})_2$  dans 1 litre d'acétone anhydre. Il faut agiter vigoureusement durant 30 min, afin de dissoudre complètement le complexe. La couleur de la solution aura alors passé du violet foncé au rouge sale. La solution est abandonnée dans un ballon fermé à température ambiante. Après 3 - 4 jours, l'isomère B commence à cristalliser sur les parois. Le jour suivant, la solution est transvasée dans un ballon propre et les cristaux restant sont lavés à l'éthanol. Chaque jour, nous répétons cette façon de faire, jusqu'à ce que le spectre IR des cristaux montre la présence de l'isomère A<sup>\*</sup>). Dès que nous remarquons la présence de A, nous évaporons la solution au tiers de son volume. Nous y ajoutons 300 ml d'éthanol et filtrons le précipité que nous lavons encore à l'éthanol.

Les cristaux initialement formés sont recristallisés plusieurs fois dans l'eau, jusqu'à ce que le spectre IR indique l'absence d'isomère A. Rendement en isomère B : 10 - 20 %.

Les eaux-mères et le précipité finalement obtenu contiennent l'isomère A que nous purifions par recristallisations. Rendement en isomère A : 40 - 50 %.

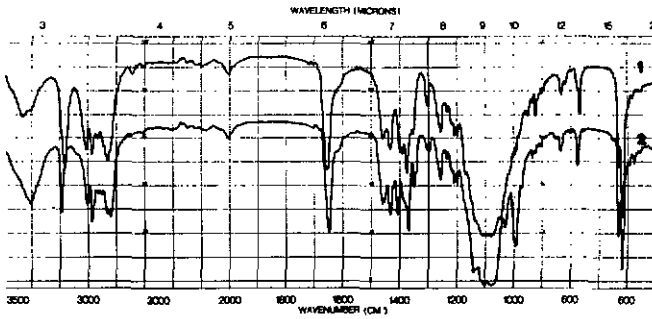
12.1.3. Préparation de  $[\text{Ni}(\text{4,11-diene})]_2(\text{C}_{10}\text{4})_2$  seul [9].

Nous dissolvons 250 g de  $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2(\text{C}_{10}\text{4})_2$  dans 1 litre d'acétone anhydre. Nous portons à ébullition durant 6 h. La solution jaune obtenue est refroidie et les cristaux qui s'y forment sont filtrés. Après l'avoir réduite au quart de son volume initial, nous ajoutons 250 ml d'éthanol.

<sup>\*</sup>) Si les spectres IR ne peuvent être effectués immédiatement, on peut préparer les sels A(SCN)<sub>2</sub> et B(SCN)<sub>2</sub> hydratés qui sont de couleur différente, le premier cristallise sous forme d'aiguilles rouges alors que le second fournit une poudre jaune.

Nous observons une seconde cristallisation. Tous les cristaux sont réunis, lavés à l'alcool et recristallisés une fois dans une quantité minimum d'eau. Rendement : 60 - 70 %.

Figure 25. Spectres IR des isomères A et B .



12.1.4.  $[\text{Ni}(\text{diene})]X_2$   $X^- = \text{Cl}^-$  ou  $\text{SCN}^-$

Nous avons préparé ces sels par passage d'une solution des perchlorates correspondant sur une résine échangeuse d'anions Dowex 1 X 4 50-100 mesh, chargée en  $X^-$ . La solution effluente est évaporée à sec. Le sel obtenu est lavé à l'éthanol ( $\text{Cl}^-$ ) ou recristallisé ( $\text{SCN}^-$ ).

La résine chargée en perchlorate est régénérée de la façon suivante :

- passage d'une solution 1 N en tartrate et 0,1 N en NaOH
- lavage à l'eau
- le tartrate fixé sur la résine est chassé par HCl 3 N
- lavage à l'eau jusqu'à neutralité
- passage d'une solution 1 N en  $\text{SCN}^-$  et la colonne est chargée en thiocyanate. Lavage à l'eau.

Les perchlorates des complexes  $[\text{Ni}(\text{diene})]X_2$  peuvent être réobtenus par précipitation de l'anion  $X^-$  à l'aide de perchlorate d'argent ( $\text{AgClO}_4$  0,5 M).

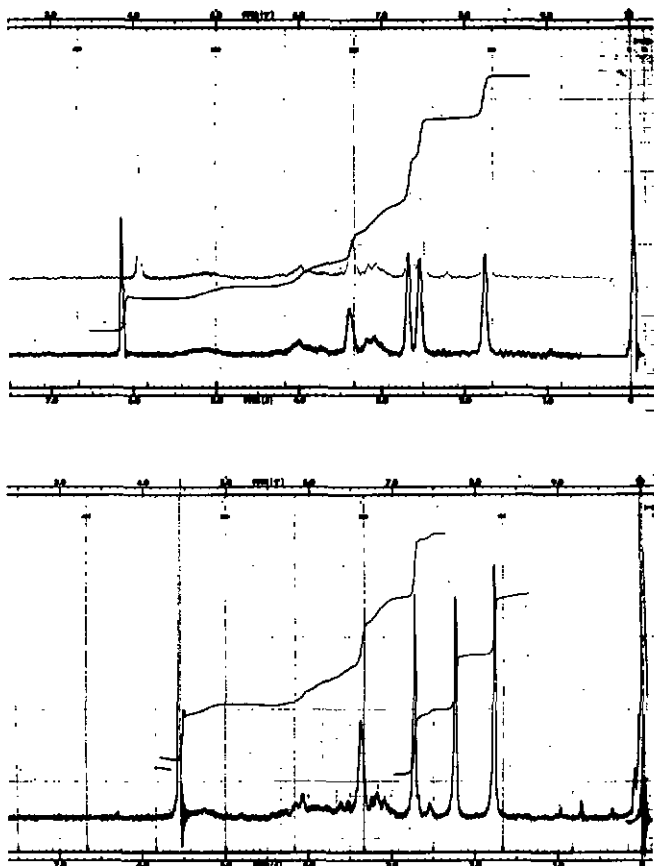
12.1.5.  $\text{rac.} - [\text{Ni}(4,11\text{-diene})](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [35].

En solution aqueuse, l'isomère  $\text{rac.} - [\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  n'est pas pur, car il se trouve accompagné d'une certaine quantité de  $\text{meso} - [\text{Ni}(4,11\text{-diene})]^{2+}$  (environ 80 % de  $\text{rac.}$  et 20 % de  $\text{meso}$ ). Le  $\text{rac.}$  pur peut être obtenu par recristallisation dans HCl  $10^{-2}$  N du complexe  $[\text{Ni}(4,11\text{-diene})](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le spectre de RMN permet de vérifier la pureté isomérique de ce produit.

12.1.6. meso-[Ni(4,11-diène)](SCN)<sub>2</sub> [35].

3 g de [Ni(4,11-diène)](SCN)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O brut et 100 ml d'acétone à reflux sont agités durant plusieurs heures, voire plusieurs jours, jusqu'à ce que la couleur rouge foncé de la solution ait disparu. Il se forme alors un abondant précipité jaune canari pulvérulent. L'adjonction d'une très faible quantité de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anh. favorise cette transformation.

Figure 26. Spectres de RMN des diastéréomères rac.- et meso-[Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup>.



### 12.1.7. Préparation du ligand libre (4,11-diène).

Nous dissolvons 0,5 g de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})](\text{ClO}_4)_2$  dans une solution aqueuse à  $\text{pH} = 10$ , puis nous ajoutons un grand excès de NaCN (0,5 g). La solution tourne rapidement au rose pâle, puis après avoir été chauffée à  $50^\circ\text{C}$  durant 1 h., elle passe au jaune pâle. L'amine libre est extraite au benzène durant 15 h. L'évaporation du solvant fournit le produit désiré.

### 12.2. Réductions

Réduction catalytique en milieu basique :

préparation de  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  [36].

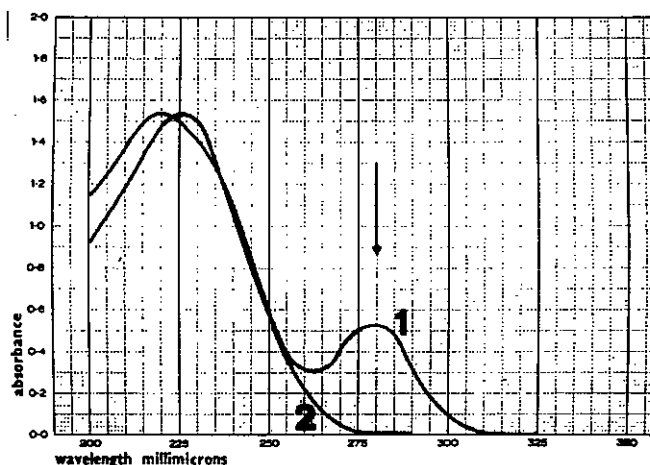
Nous dissolvons 30 g de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})](\text{ClO}_4)_2$  dans 800 ml d'eau à  $60^\circ\text{C}$  vigoureusement agitée. Nous additionnons 10 g de Ni-Al de Raney et 8 g de NaOH par portions. Il faut ajouter la base légèrement avant l'alliage. La solution est encore agitée un certain temps après l'adjonction du réducteur. Ensuite, nous ajoutons environ 200 g de terre d'infusoire (Hyflo Super Cell) et amenons le pH à 8 - 9 avec HCl conc. L'aluminium et le nickel précipitent sous forme d'hydroxydes pâteux. Cette suspension est portée à ébullition et filtrée. Le résidu est bouilli avec un peu d'eau et refiltré. Les filtrats réunis sont refroidis dans la glace. Le complexe orange  $\text{C}_{\text{meso}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})](\text{ClO}_4)_2$  précipite. Il est filtré et séché. Au filtrat, nous ajoutons 10 g de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et portons à ébullition durant 1 heure. Le précipité bleu, le complexe binucléaire  $\{\text{C}_{\text{rac.}}-[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]_2\text{C}_2\text{O}_4\}(\text{ClO}_4)_2$  est filtré, lavé à l'eau, l'alcool et l'éther et séché sous vide. Rendements : 10 - 15 % en  $\text{C}_{\text{rac.}}$  et 40 % env. en  $\text{C}_{\text{meso}}$ .

12.2.2. Réduction catalytique en milieu acide :

Préparation de  $(+)_365-\alpha-[Ni(4,11-ane)]Cl_2$  (à titre d'exemple)

Nous plaçons 200 ml d'une solution contenant au plus 100 mg de  $(+)_365-[Ni(4,11-diene)]Cl_2$  dans un ballon de verre épais (appareil spécial Gerhard, système Paar). Nous ajoutons une petite pointée de spatule de  $PtO_2 \cdot H_2O$  préparé à partir de platine ou de déchets contenant du Pt selon Adams. La pression est maintenue à 4 atm. durant 3 jours et le système est convenablement agité durant ce temps-là. Après avoir filtré le catalyseur, nous contrôlons si la réduction est totale en observant l'absorption à 280 nm. Si celle-ci est nulle, le complexe est totalement réduit et peut être employé pour d'autres réactions. Dans le cas contraire, il faut continuer l'hydrogénation jusqu'à disparition complète de cette bande d'absorption.

Figure 27. Spectres UV du  $[Ni(diene)]^{2+}$  **1** et du  $[Ni(ane)]^{2+}$  **2**



12.3. Dérivés des produits réduits.

12.3.1.  $C_{rac. - \alpha - [Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2}$  [36].

Nous agitions 4 g de  $\{C_{rac. - [Ni(4,11-ane)]_2C_2O_4}\}(ClO_4)_2$  dans 500 ml d' $HClO_4$  à 40 %. Après deux heures, le produit de départ bleu est complètement décomposé et un solide jaune précipite. Celui-ci est filtré, lavé à  $1'HClO_4$   $10^{-2}$  N, à l'éthanol et l'éther, puis séché. Rendement : 90 - 95 %.

12.3.2.  $C_{rac. - \beta - [Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2}$ .

Nous avons dissous 3 g de  $C_{rac. - \alpha - [Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2}$  dans 500 ml d'eau bouillante et amené le pH de cette solution à 9 - 10 avec NaOH 0,1 N. Celle-ci est encore agitée durant 1/2 heure, puis réduite à un volume de 10 ml par évaporation. Le précipité orange est recristallisé dans 15 ml d' $HClO_4$   $10^{-2}$  N, filtré et séché. Rendement : 80 - 90 %.

12.3.3.  $C_{rac. - \beta - [Ni(4,11-ane)](ClO_4)_2}$  : autre méthode [36].

Nous dissolvons 9,7 g de  $\{C_{rac. - [Ni(4,11-ane)]_2C_2O_4}\}(ClO_4)_2$  dans 700 ml d'eau et ajustons le pH de cette solution à 11 avec NaOH. Nous ajoutons encore 2,5 g de  $CaCl_2$  et portons à ébullition. Après refroidissement dans la glace, le  $CaC_2O_4$  qui précipite est filtré. Nous réduisons le volume à 100 ml et ajoutons 10 g de  $NaClO_4 \cdot H_2O$ . Le sel orange qui se forme est recristallisé dans  $1'HClO_4$   $10^{-2}$  N. Rendement : 50 - 70 %.

12.3.4.  $\{C_{\text{meso}}-\underline{\text{Ni(4,11-ane)}}\text{acac}\}\text{ClO}_4 \cdot \underline{[40]}$ .

Nous portons à ébullition une suspension obtenue à partir de 15 g de  $C_{\text{meso}}-\beta-\text{[Ni(4,11-ane)]}(\text{ClO}_4)_2$  et de 15 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anh. dans 150 ml d'acétone. Nous ajoutons alors 5 ml d'acétyle-acétone et maintenons l'ébullition durant 1 heure. Après refroidissement, la solution bleue est filtrée, le précipité ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) lavé à l'acétone et la solution plus les eaux de lavage sont évaporées au 1/3 de leur volume (env. 50 ml). Puis nous ajoutons quelques ml d'éther et un produit bleu violet précipite.

Rendement : 70 - 80 %.

12.3.5.  $C_{\text{meso}}-\underline{\text{Y-[Ni(4,11-ane)]}}\underline{(\text{ClO}_4)_2}$ .

Nous agitons 10 g de  $\{C_{\text{meso}}-\text{[Ni(4,11-ane)]acac}\}\text{ClO}_4$  dans 100 ml d' $\text{HClO}_4$  2 N. Après 1/2 heure, le complexe bleu s'est complètement transformé en précipité jaune qui est filtré, lavé et séché. Rendement : 90 %.

12.3.6.  $\underline{\text{[Ni(ane)]X}_2}$        $X^- = \text{Cl}^-$

La préparation de ces complexes est identique à celle des  $\text{[Ni(diène)]X}_2$ .

12.3.7. Dérivés du  $\text{[Ni(1,4-ane)]}^{2+}$ .

La réduction des diènes et la préparation des dérivés des produits réduits sont analogues aux méthodes utilisées pour les complexes  $\text{[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$ . Remarque : Les réactions du  $C_{\text{rac}}-\text{[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  s'appliquent au  $C_{\text{meso}}-\text{[Ni(1,4-ane)]}^{2+}$ , alors que celles du  $C_{\text{meso}}-\text{[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  concernent le  $C_{\text{rac}}-\text{[Ni(1,4-ane)]}^{2+}$ .

## 12.4. Résolutions et séparations chromatographiques

### 12.4.1. Résolutions partielles et enrichissements des dienes et des tétramines complexés [40][43].

Les données expérimentales pratiques ont déjà été présentées dans le chapitre 8. Voici encore quelques conseils pour remplir une colonne d'amidon de 1 m de longueur et de 3,5 cm de diamètre. Nous avons utilisé la fécule de pommes de terre KNORR (3 paquets par colonne). Celle-ci a d'abord été trempée dans le méthanol. Ce dernier est éliminé par décantation et remplacé par l'HCl à pH environ 1,8. Sous agitation constante, nous faisons couler la fécule dans la colonne, sous forme de pâte assez épaisse. Finalement, la colonne est lavée durant une semaine à l'HCl à pH environ 1,8.

A la sortie de la colonne, les solutions contenant les complexes partiellement dédoublés ne montrent encore que de faibles rotations spécifiques par rapport à celles obtenues par la suite. De plus, ces solutions ont tendance à montrer des rotations trop positives. Ceci provient de l'hydrolyse de l'amidon qui donne un sucre ayant une rotation positive dans la partie visible du spectre. Nous traitons séparément les solutions des isomères (+)<sub>365</sub> et (-)<sub>365</sub> de la façon suivante :

- Le pH est amené prudemment à 4,0 - 4,5 avec  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  5 M
- Cette solution est passée sur une colonne contenant une résine faiblement acide Amberlite CG-50 chargée en  $\text{Na}^+$  et lavée avec un tampon faiblement concentré en acide acétique-acétate de sodium.
- Le complexe se fixe sur la résine alors que la partie anionique et les sucres ne sont pas retenus
- Nous lavons ensuite assez rapidement avec un tampon faiblement concentré en  $\text{HAc}/\text{NaAc}$  5 : 1 (conc. tot. égale à 0,01 M) jusqu'à ce que l'effluent ne présente plus de rotation ni trace d'anion. ATTENTION : s'il y a encore du thiocyanate, même en traces, l'hydrogénation catalytique peut être inhibée.

- Le complexe est élué au moyen d' $\text{HClO}_4$  0,05 N
- La cristallisation fractionnée par concentrations successives permet d'enrichir la solution en isomère optique alors que le racémique précipite.
- Lorsque la rotation du précipité vaut environ 50 % de celle de la solution, nous estimons avoir un complexe opt. actif presque pur, la cristallisation ultérieure ne faisant plus augmenter la rotation de la solution (voir aussi page 47).

#### 12.4.2. Préparation de $C_{\text{rac.}} - \text{Y} - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ et de ses antipodes

Nous dissolvons 500 mg de  $C_{\text{rac.}} - \alpha - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]\text{Cl}_2$  dans 100 ml d' $\text{HCl}$   $10^{-2}$  N. A cette solution thermostatée à 25 °C, nous ajoutons 2 ml de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M, puis NaOH 1 N jusqu'à pH = 7 et enfin NaOH 0,1 N jusqu'à pH = 7,50 précisément. La solution est maintenue dans ces conditions durant exactement 5 minutes. Nous abaissons le pH à 2 environ et plaçons cette solution sur une résine échangeuse de cations fortement acide SP-Sephadex C-25 chargée en  $\text{Na}^+$  et préalablement lavée à  $1' \text{HCl}$   $10^{-2}$  N. Nous éluons alors avec une solution de NaCl 0,2 M dans  $\text{HCl}$   $10^{-2}$  N. Les fractions récupérées sont évaporées presque à sec afin de précipiter la plus grande partie du NaCl qui s'y trouve. La solution décantée peut être évaporée à sec, sans perdre ses propriétés optiques.

Avec les antipodes, les quantités engagées de complexe  $\alpha - [\text{Ni}(4,11\text{-ane})]\text{Cl}_2$  optiquement actifs sont environ 5 fois plus petites au départ (voir aussi page 76 et suiv.).

#### 12.5. Techniques d'analyses

Nous avons utilisé les mêmes techniques que celles employées par B. Günstert, ainsi que les mêmes appareils. Voir [48] ou [56].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.F. CURTIS, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 3 (1968)
- [2] D.H. BUSCH, K. FARMERY, V. GOEDKEN, V. KATOVIC,  
A.C. MELNIC, C.R. SEPARATI et N. TOKEL, "Bioinorganic  
Chemistry", *Adv. Chem. Series* 100, 44 (1971)
- [3] N.F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1960, 4409
- [4] N.F. CURTIS et D.A. HOUSE, *Chem. and Ind.* 1961, 1708
- [5] N.F. CURTIS, Y.M. CURTIS et H.K.J. POWELL,  
*J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1015
- [6] M.F. BAILEY et I.E. MAXWELL, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1966, 908
- [7] R.R. RYAN, B.T. KILBOURN et J.D. DUNITZ,  
*J.C.S. Chem. Comm.* 1966, 910
- [8] B.T. KILBOURN, R.R. RYAN et J.D. DUNITZ,  
*J. Chem. Soc. (A)* 1968, 2407
- [9] N.F. CURTIS, *J.C.S. Dalton* 1972, 1357
- [10] N.F. CURTIS et R.N. HAY, *J.C.S. Chem. Comm.* 1966, 524
- [11] N. SADASIVAN et J.F. ENDICOTT  
*J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5468 (1966)
- [12] J.L. LOVE et H.K.J. POWELL, *J.C.S. Chem. Comm.* 1968, 38
- [13] D.H. BUSCH, "Fasciculus Extraordinarius Alfred Werner",  
*Editions Helvetica Chimica Acta*, Bâle 1967, p 174
- [14] L.F. LINDOY et D.H. BUSCH, "Preparative Inorganic  
Reactions", *Editions Interscience*, New-York 1971,  
vol. 6, p 1
- [15] D.StC. BLACK et A.J. HARTSHORN, *Coord. Chem. Rev.* 9,  
219 (1973-1974)
- [16] A. ESCHENMOSER, "Plenary Lectures of the XI<sup>th</sup> ICC", 1968, 1
- [17] J.C. DABROWIAK, F.K. LOVECCHIO, V.L. GOEDKEN et  
D.H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5502 (1972)

- [18] V.L. GDEDKEN, P.H. MERRELL et D.H. BUSCH,  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 3397 (1972)
- [19] D.F. CODK et N.F. CURTIS, J.C.S. Dalton 1973, 1076
- [20] D.A. HOUSE et N.F. CURTIS,  
J. Amer. Chem. Soc. 84, 223 (1964)
- [21] N.F. CURTIS, J.C.S. Dalton 1974, 347
- [22] T.E. McDERMOTT et D.H. BUSCH  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5780 (1967)
- [23] R.A. KOLINSKI et B. KORYBUT-DASZKIEWICZ, Bull. Acad.  
Pol. Sciences, Sér. Sci. Chim. 17, 13 (1969)
- [24] R.A. KOLINSKI et B. KORYBUT-DASZKIEWICZ, communication  
privée (1973)
- [25] K. HIDEG et D. LLOYD, J. Chem. Soc. (C) 1971 3441
- [26] N.F. CURTIS et D.F. COOK, J.C.S. Chem. Comm. 1967, 962
- [27] D.C. OLSON et J. VASILEVSKIS,  
Inorg. Chem. 8, 1611 (1969)
- [28] Y.M. CURTIS et N.F. CURTIS, Australian J. Chem. 18,  
1933 (1965)
- [29] N.F. CURTIS, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1584
- [30] P.O. WHIMP, M.F. BAILEY et N.F. CURTIS,  
J. Chem. Soc. (A) 1970, 1956
- [31] N.F. CURTIS, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1579
- [32] M. WERMEILLE, résultats non publiés
- [33] H.B. GRAY, J. Chem. Educ. 41, 2 (1964)
- [34] N.F. CURTIS, communication privée (1974)
- [35] L.G. WARNER, N.J. ROSE et D.H. BUSCH,  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6938 (1968)
- [36] L.G. WARNER et D.H. BUSCH,  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4D92 (1969)
- [37] K. MISLUDW, "Introduction to Stereochemistry",  
Editions Benjamin, Amsterdam 1969, p 94

- [38] R.S. CAHN, J. Chem. Educ. 41, 116 (1964)
- [39] L.G. WARNER et D.H. BUSCH, "Coordination Chemistry - Papers presented in Honor of Professor John C. Bailar Jr., Editions Plenum Press, New-York 1969, p 1
- [40] N.F. CURTIS, D.A. SWANN et T.N. WATERS,  
J.C.S. Dalton 1973, 1963
- [41] F. BASOLO et R.G. PEARSON, "Mechanism of Inorganic Reactions,, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley, New-York 1967
- [42] S. HALPERN, A.M. SARGESON et K.R. TURNBULL,  
J. Amer. Chem. Soc. 88, 4630 (1966)
- [43] L.G. WARNER, N.J. ROSE et D.H. BUSCH  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 703 (1967)
- [44] E. SLEDZIEWSKA, L. PLACHTA, D VONDERSCHMITT et  
K. BERNAUER, Chimia 25, 330 (1971)
- [45] E. SLEDZIEWSKA, Bull. Acad. Pol. Sciences,  
Ser. Sci. Chim. 20, 49 (1972)
- [46] Ibid., 20, 123 (1972)
- [47] E. SLEDZIEWSKA et D. VONDERSCHMITT, ibid. 20, 117 (1972)
- [48] B. GUNTERT, Thèse, Université de Neuchâtel (Suisse) 1973
- [49] N.F. CURTIS, D.A. SWANN, T.N. WATERS et I.E. MAXWELL,  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4588 (1969)
- [50] L.T. TAYLOR et D.H. BUSCH  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5372 (1967)
- [51] K. BERNAUER, "Metal Ions in Biological Systems,,  
M. Dekker, New-York 1974, vol. 1, p 117
- [52] A.M. SARGESON, "Conformation of Coordinated Chelates  
in Transition Metal Chemistry,, M. Dekker, New-York 1966,  
vol 3, p 303
- [53] J.H. RITSMA, Thèse, Groningue (Hollande) 1973
- [54] G. JEANNERET, Travail de diplôme, Neuchâtel, 1973

- [55] G. GROSS, Travail de diplôme, Neuchâtel, 1974
- [56] M. WERMEILLE, E. SLEDZIEWSKA et K. BERNAUER,  
Helv. 57, 180 (1974)
- [57] N.F. CURTIS, D.A. SWANN et T.N. WATERS,  
J.C.S. Dalton 1973, 1408
- [58] R.S. CAHN, C. INGOLD et V. PRELOG, Angew. Chem. 78,  
413 (1966)

## CONCLUSION

L'étude des propriétés chiroptiques des complexes macrocycliques nous a donné l'occasion de nous pencher sur un exemple de synthèse asymétrique. Dans ce genre de réactions, l'important est de connaître la stéréochimie du complexe de départ. La présence d'un ion métallique, tout en introduisant ou en augmentant le nombre de centres d'asymétrie fixe la conformation du ligand macrocyclique.

Afin d'orienter la réaction dans l'espace, nous avons gelé la structure du ligand durant la réaction. Ainsi, nous avons réussi à isoler successivement divers isomères dans lesquels l'arrangement spatial des éléments reste défini. L'utilisation systématique de cette technique nous a permis de préparer et de décrire une grande partie des isomères existants parmi les 72 possibilités se présentant au départ.

!

## RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des complexes macrocycliques [Nickel(II)-hexaméthyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradeca-diène]<sup>2+</sup> et [Nickel(II)-hexaméthyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane]<sup>2+</sup>, ainsi qu'à l'interconversion de leurs isomères.

L'enrichissement résultant du dédoublement chromatographique des divers produits en énantiomères nous a permis d'obtenir des complexes presque optiquement purs. Cette méthode s'est avérée particulièrement valable pour la préparation des isomères du [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> et de ceux du [Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup>. Nous l'avons également appliquée avec succès aux complexes réduits C<sub>rac.</sub>-**α**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>, C<sub>meso</sub>-**γ**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> et C<sub>rac.</sub>-**α**(**γ**)-[Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup>.

D'autre part, nous avons étudié en détails l'hydrogénation catalytique des diènes et avons remarqué qu'en solution acide (pH = 2), la réaction se déroule de façon stéréospécifique.

- Si nous réduisons par exemple le meso-[Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup>, nous n'obtenons que le C<sub>meso</sub>-**α**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>.
- Si nous hydrogénons le [Ni(4,11-diène)]<sup>2+</sup> optiquement actif, nous n'avons que le **α**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> optiquement actif.
- A partir de [Ni(1,4-diène)]<sup>2+</sup> actif, nous obtenons un seul produit, soit un isomère optiquement actif du C<sub>rac.</sub>-**α**-[Ni(1,4-ane)]<sup>2+</sup>.

L'isomère C<sub>rac.</sub>-**α**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> n'est pas l'isomère thermodynamiquement le plus stable. Aussi, se transforme-t-il en milieu alcalin en C<sub>rac.</sub>-**γ**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> qui donne simultanément et finalement le complexe stable C<sub>rac.</sub>-**β**-[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>.

Le complexe instable  $C_{\text{meso}}-\alpha\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$  se transforme en isomère stable  $C_{\text{meso}}-\beta\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$ . Ce dernier dans un solvant apolaire et en présence d'un ligand bidenté donne un complexe de structure octaédrique, qui, par décomposition, livre un nouveau produit, le  $C_{\text{meso}}-\gamma\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$ .

L'isolation de complexes inédits ainsi que la mise au point de mécanismes d'interconversion permettent de tirer le bilan suivant :

Isomère	connus	nouveaux
$C_{\text{rac.}}\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$	$\alpha, \gamma$ et $\beta$	(+)- et (-) <sub>365</sub> - $\alpha$ - (+)- et (-) <sub>365</sub> - $\gamma$ - (+)- et (-) <sub>365</sub> - $\beta$ -
$C_{\text{meso}}\text{-[Ni(4,11-ane)]}^{2+}$	$\beta$	$\alpha$ (+)- et (-) <sub>365</sub> - $\gamma$ -
$C_{\text{rac.}}\text{-[Ni(1,4-ane)]}^{2+}$	$\beta$	(+)- et (-) <sub>365</sub> - $\alpha$ - (+)- et (-) <sub>365</sub> - $\beta$ -
$C_{\text{meso}}\text{-[Ni(1,4-ane)]}^{2+}$	$\alpha, \delta$ et $\beta$	-----
Total : 17	8	9

La structure absolue de tous les complexes isolés a pu être donnée sans recours à l'analyse par RX, mais grâce à diverses sources de la littérature ainsi qu'à l'interprétation des courbes ORD et CD.