
Hydrogénation catalytique des calix[4]pyrroles pour l'obtention de nouveaux ligands: synthèses, structures, complexes de cuivre et de manganèse et leur application dans des processus d'oxydation catalytique

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

Institut de Chimie

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences

par

Valeria Blangy

Acceptée sur proposition du jury :

Prof. Reinhard Neier, directeur de thèse

Prof. Helen Stoeckli-Evans, rapporteur

Prof. Andreas Pfaltz, rapporteur

Dr. Josef Dannacher, rapporteur

Soutenue le 9 octobre 2007

Université de Neuchâtel

2007

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Hydrogénation catalytique des calix[4]pyrroles pour
l'obtention de nouveaux ligands: synthèses, structures,
complexes de cuivre et de manganèse et leur
application dans des processus d'oxydation catalytique

Valeria BLANGY-BOTOMEI

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

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

Mme H. Stoeckli-Evans,
MM. R. Neier (directeur de thèse), J.J. Dannacher (Bâle)
et A. Pfaltz (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 3 juin 2008

Le doyen :
F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
Felix Kessler

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés entre mars 2001 et septembre 2005 dans les laboratoires du Département de Chimie Organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction du Professeur Reinhard Neier.

Je remercie mon Directeur de thèse, le Professeur Reinhard Neier pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur un projet scientifique intéressant.

Mes remerciements s'adressent à Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans (Université de Neuchâtel) pour la lecture et la correction de ma thèse ainsi que pour ses nombreux encouragements.

Je remercie également Monsieur le Professeur Andreas Pfaltz (Université de Bâle) et Monsieur le Dr. Josef Dannacher (Université de Bâle) qui ont pris part à mon jury de thèse, qui ont lu et corrigé mon manuscrit.

Je tiens aussi à remercier vivement Messieurs les Dr. Sylvain Burger et Dr. François Loiseau pour la correction de ce manuscrit.

Merci à mes collègues du groupe Neier: Dr. Jean-Marie Simone, Michael Schmidt, Dr. Eleonora Homberger-Zizzari, Jean-Phillipe Faurite, Dr. Nicolas Solderman, Dr. Carole Solderman-Pissot, Dr. Yann Berger, Dr. Olivier Vallat,, Dr. Laurent Ingrassia, Dr. Anne Bourry, Dr. Sebastien Lanaspèze, Dr. Sylvain Burger, Dr. Sabine Gacond, Dr. François Loiseau, Dr. Valliyanagam Ramakrishnan, Dr. Valentina Aureggi, Ana-Maria Buciumas, Beat Herzog, Laurette Schmitt, Akane Hartenbach.

Mes remerciements s'adressent également aux services analytiques : le service de spectrométrie de masse, Dr. Armelle Vallat, Dr. Nicolas Mottier, Dr. Julien Bernard Jean-Denis, Dr. Laura Gonzalez-Cuervo; le service de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, Dr. Saturnin Claude, Heinz Bursian ; le service de cristallographie aux rayons X, le Professeur Helen Stoeckli-Evans et Dr. Lydia Karmazin-Brelot, l'HES de Fribourg pour les analyses élémentaires.

Ce travail a été soutenu financièrement par l'Etat de Neuchâtel et par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

Un grand merci au Dr. Lenuta Cires Gonzales pour son amitié, ses conseils et son soutien.

Je remercie tout particulièrement Eleonora et Thierry, Anne-Claire et Christophe, Valentina, Ana-Maria, Laura, Deborah pour leur amitié.

Merci à ma (belle) famille pour son soutien et son écoute.

Je remercie du fond du cœur mon époux, Hugues, pour son soutien et sa présence.

A la mémoire de Monsieur le Professeur Harry Ofenberg †
(Université " Al. I. Cuza " de Iasi - Roumanie)

A Dr. Lenuta Cires Gonzalez

Abréviations

| | |
|----------------|---|
| calc. | Calculé |
| CCM | Chromatographie sur couche mince |
| COSY | Correlation spectroscopy |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer |
| Diast. ou dia. | Diastéréoisomère |
| dist. | Distillé |
| EI | Electronic impact |
| éq | Equivalent |
| ESI | Electrospray ionisation |
| APCI | Atmospheric Pressure Chemical Ionisation |
| HETCOR | Heteronuclear Correlation spectroscopy |
| IR | Infrarouge |
| FT | Fourier Transformation |
| liq. | Liquide |
| litt. | Littérature |
| LS / SR | Long Range / Short Range |
| MS | Spectrométrie de masse |
| ppm | Parties par million |
| pf | Point de Fusion |
| p | pression |
| R _f | Facteur de rétention |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| RMN-1D | RMN unidimensionnelle |
| RMN-2D | RMN bidimensionnelle |
| RX | Rayons X |
| sat. | Solution aqueuse saturée |
| t.a. | Température ambiante |
| t _R | Temps de rétention |

Abréviations

| | |
|-------------------|-------------------------------------|
| T (°C) | Température |
| Å | Ångström |
| h | Heures |
| éq. | équivalent |
| min | minutes |
| T _{bain} | Température mesurée du bain d'huile |

Les abréviations des réactifs chimiques sont celles qui sont habituellement utilisés en chimie organique et décrite par *Daub et al*^[1].

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Abréviations | I |
| 1 Résumé | 1 |
| 1.1 Résumé | 1 |
| 1.2 Summary | 2 |
| 2 Introduction générale..... | 4 |
| 2.1 Oxydation en milieu biologique | 4 |
| 2.2 Epoxydation des alcènes | 5 |
| 2.3 Le processus de blanchiment des textiles | 23 |
| 3 But du travail | 44 |
| 4 Les <i>méso</i>-octaalkylporphyrinogènes | 46 |
| 4.1 Les <i>méso</i> -octaalkylporphyrinogènes : Structure et Nomenclature | 46 |
| 4.2 Conformations des <i>méso</i> -octaalkylporphyrinogènes dans l'état solide..... | 47 |
| 4.3 L'utilisation du <i>méso</i> -octaalkylporphyrinogène comme ligand dans la chimie organométallique | 52 |
| 4.4 L'importance des porphyrinogènes..... | 55 |
| 4.5 Synthèse des <i>méso</i> -octaalkylporphyrinogènes et <i>méso</i> -tétraalkyl-tétraaryl-porphyrinogènes décrite dans la littérature | 57 |
| 4.6 Résultats et discussions | 66 |
| 5 Hydrogénation catalytique des <i>méso</i>-octaalkylporphyrinogènes | 77 |
| 5.1 Hydrogénation catalytique des pyrroles décrite dans la littérature..... | 77 |
| 5.2 Solvants..... | 78 |
| 5.3 Catalyseurs pour l'hydrogénation catalytique des pyrroles..... | 79 |
| 5.4 Réduction partielle des pyrroles..... | 89 |
| 5.5 Conclusions | 90 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.6 | Hydrogénation catalytique des <i>méso</i> -octaalkylporphyrinogènes | 91 |
| 5.7 | Résultats et discussions | 103 |
| 6 | Complexes de Cu(II) et de Mn(II) utilisant le <i>méso</i>-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (181) comme ligand | 148 |
| 6.1 | Etude cinétique de la réaction de complexation du <i>méso</i> -octaméthylcalix[4]pyrrolidine (181).. | 148 |
| 6.2 | Synthèse des complexes métalliques..... | 152 |
| 7 | Etude préliminaire sur l'activité du complexe de manganèse(II) 208 comme catalyseur pour la réaction d'époxydation des alcènes..... | 159 |
| 7.1 | Tests catalytiques | 159 |
| 7.2 | Effet de type catalase du complexe de Mn(II) de calix[4]pyrrolidine | 162 |
| 8 | Conclusions et perspectives..... | 167 |
| 9 | Partie expérimentale : généralités | 171 |
| 9.1 | Méthodes analytiques et appareils | 171 |
| 9.2 | Solvants..... | 174 |
| 9.3 | Produits chimiques | 175 |
| 9.4 | Procédure expérimentale: Synthèses des porphyrinogènes..... | 177 |
| 9.5 | Réduction des porphyrinogènes | 186 |
| 9.6 | Complexes métalliques du <i>méso</i> -octaméthylcalix[4]pyrrolidine | 197 |
| 9.7 | Synthèse des carbamates 186, 187, 197 et des amides 188-190 | 199 |
| 10 | Données cristallographiques | 210 |
| 10.1 | Composé 195a | 210 |
| 10.2 | Composé 195b | 218 |
| 10.3 | Composé 196a | 227 |
| 10.4 | Complexe de cuivre(II) 207..... | 231 |
| 10.5 | Complexe de manganèse(II) 208 | 236 |

Table des matières

| | | |
|-----------|--|------------|
| 10.6 | Carbamate 186..... | 243 |
| 10.7 | Carbamate 197..... | 248 |
| 11 | Références bibliographiques | 258 |

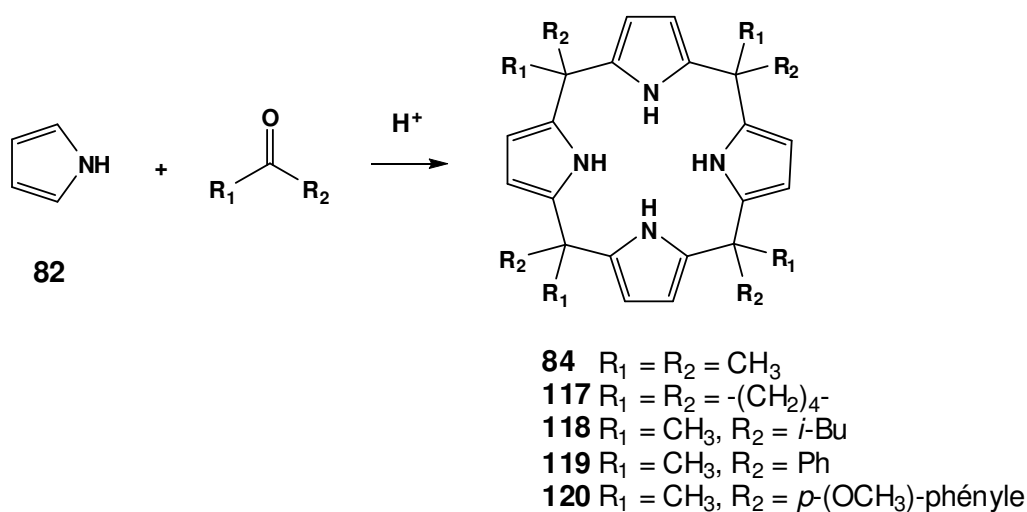
1 Résumé

1.1 Résumé

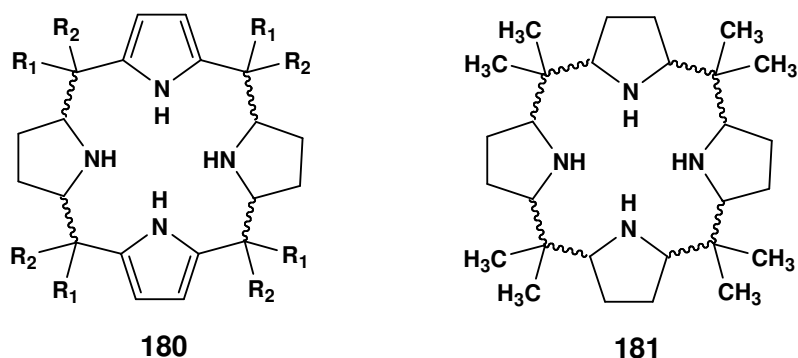
Mot clés : *méso*-octaalkylporphyrinogènes, hydrogenation catalytique, complexes métalliques

Le but de ce travail de thèse consistait à développer un nouveau système catalytique à base de manganèse efficace pour le processus d'oxydation avec H₂O₂ comme oxydant.

La première partie de cette thèse concerne les *méso*-octaalkylporphyrinogènes, les substrats de notre étude. Ces composés sont facilement accessibles par une condensation en milieu acide entre le pyrrole et diverses cétones.



Dans la seconde partie de ce projet, nous avons étudié la réaction d'hydrogénation catalytique hétérogène des *méso*-octaalkylporphyrinogènes afin d'obtenir leurs dérivés partiellement (les *méso*-octaalkylcalix[2]-pyrrolidino[2]pyrroles (**180**)) et totalement réduits les *méso*-octaalkylcalix[4]pyrrolidines, tel que **181**.



Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés de **181** en tant que ligand pour la complexation des cations métalliques (Cu^{2+}) et nous décrivons la synthèse du complexe de cuivre(II) **207** et de manganèse(II) **208** à base de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine **181**.

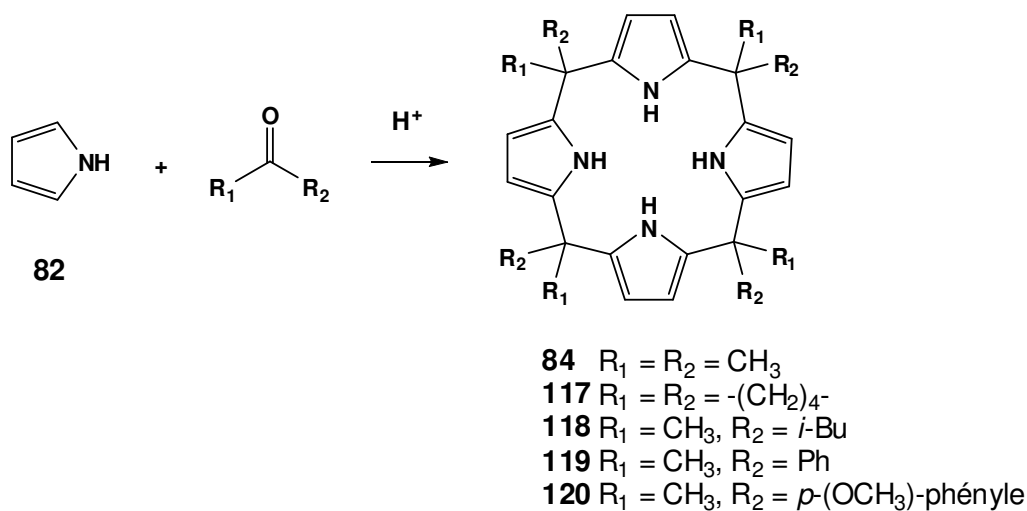
Finalement, une étude préliminaire sur l'activité du complexe de manganèse(II) **208** comme catalyseur pour le processus d'époxydation des alcènes avec le H_2O_2 a été réalisée.

1.2 Summary

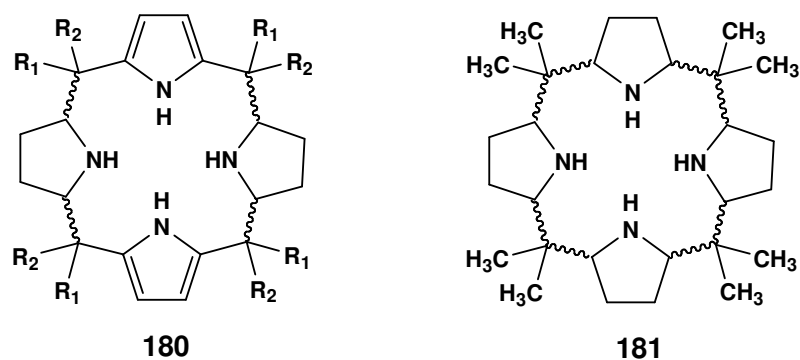
Keywords: porphyrinogens compounds, catalytic hydrogenation, metal complexes

The goal of this work of thesis was to develop a new effective manganese catalyst for oxidation processes with H_2O_2 as oxidant.

The first part of this project was devoted to the synthesis of the starting materials, the *meso*-octaalkylporphyrinogenes, such as **84**, **117-120**. These compounds are easily accessible by condensation in acid medium between the pyrrole and various ketones.



In the second part, we studied the catalytic heterogeneous hydrogenation of the meso-octaalkylporphyrinogenes **84**, **117**, **118** in order to obtain their partially (*meso*-octaalkylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**180**)) and totally saturated derivatives (the *meso*-octaalkylcalix[4]pyrrolidines, like **181**).



In the third part of this work, we studied the properties of **181** as ligand for the complexation of the metal cations (Cu^{2+}) and we describe the synthesis of the complex of copper(II) **207** and manganese(II) **208** containing *més*o-octaméthylcalix [4]pyrrolidine **181**.

Finally, a preliminary study of the activity of the manganese(II) complex **208** as catalyst for the epoxydation of alkenes with H_2O_2 was carried out.

2 Introduction générale

Les oxydations comptent parmi les réactions omniprésentes en chimie. La synthèse de beaucoup de composés chimiques implique une étape d'oxydation : en particulier pour la synthèse des alcools, des composés carbonylés (aldéhydes, cétones), des acides carboxyliques, des époxydes etc. Le processus de blanchiment des textiles est aussi une réaction d'oxydation [2].

Les chimistes se sont intéressés particulièrement à des systèmes catalytiques permettant d'obtenir, après oxydation, de nouveaux composés avec une bonne sélectivité et de bons rendements.

2.1 Oxydation en milieu biologique

Afin de souligner l'importance du processus d'oxydation en milieu biologique, deux exemples sont présentés :

- la plupart des organismes animaux tirent leur approvisionnement en énergie à partir de l'oxydation des molécules servant de combustibles telles que le glucose ou les acides gras [3, 4].
- un deuxième exemple est la détoxification, processus au cours duquel des molécules étrangères à l'organisme (xénobiotiques), parmi lesquelles on retrouve aussi les médicaments, sont éliminées [5]. Les diverses modifications chimiques que subissent les médicaments sont essentiellement effectuées grâce aux enzymes. Les cytochromes jouent un rôle prépondérant lors de ces modifications oxydatives de ces médicaments.

L'effet de ces transformations chimiques est tout simplement de conférer une plus grande hydrosolubilité à la molécule, ce qui a pour effet d'augmenter l'excrétion du médicament et d'éviter son accumulation à des doses toxiques.

Les réactions de détoxification se déroulent le plus souvent dans le foie et en deux étapes :

- les réactions de phase I permettent l'inactivation des substrats. En général, ce sont des oxydations : hydroxylations, époxydations, déshydrogénations.

les réactions de phase II rendent le composé plus hydrosoluble, plus polaire, pour être éliminé (bile, urines) (méthylation, acétylation).

2.2 Epoxydation des alcènes

Le but de ce sous-chapitre n'est pas de présenter tout le travail publié sur l'oxydation catalytique des alcènes mais plutôt de décrire les types de systèmes catalytiques à base de manganèse employés dans le processus d'époxydation des alcènes et de présenter les développements importants récents sur des réactions d'époxydation catalytique des alcènes avec H_2O_2 comme agent oxydant.

2.2.1 Généralités

L'époxydation est une réaction essentielle en synthèse organique. Les époxydes sont des intermédiaires de synthèse très utiles car on met à profit leur grande réactivité. Ils combinent en effet l'intérêt de posséder une tension de cycle importante et d'avoir un atome d'oxygène nucléofuge. L'ouverture des époxydes peut être effectuée avec une grande (dia)stéréosélectivité.

Ils peuvent être convertis en une variété de composés. Par exemple, les réactions de réduction (**a**), de réarrangement (**b**, **c**) et d'ouverture du cycle avec divers nucléophiles (**d**) aboutissent aux diols, aminoalcools, alcools allyliques, cétones, polyéthers, comme il est représenté dans la Figure 1 [6]. Depuis les travaux de Sharpless, il est possible aujourd'hui, de créer en une seule étape des époxydes optiquement actifs à partir de différents alcènes.

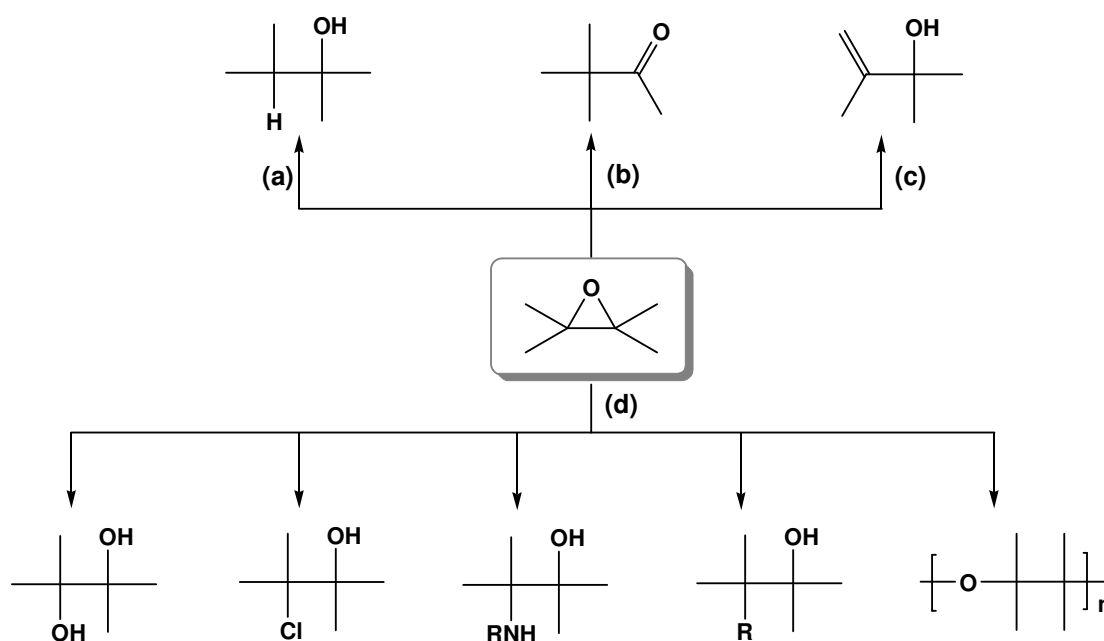


Figure 1 : Conversions possibles des époxydes [6]

Divers types d'oxydant sont utilisés pour transformer des alcènes en époxydes (voir paragraphe 1.2.2).

2.2.2 L'importance de l'oxydant

Les réactifs les plus souvent utilisés pour la conversion des alcènes en époxydes sont: les acides percarboxyliques [7], des alkylhydroperoxydes, le peroxyde d'hydrogène [8-10], l'hypochlorite de sodium [11-13], l'iodosylbenzène [14, 15] et l'oxygène [16].

Hormis l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène est probablement l'oxydant de choix, pour des raisons environnementales et économiques [16-18]. Deux raisons principales liées aux considérations environnementales peuvent être évoquées à propos de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène: d'une part, le seul produit secondaire après oxydation est H_2O . D'autre part, aucun résidu chloré ne peut être formé dans ces processus d'oxydation. C'est la raison pour laquelle le peroxyde d'hydrogène a été considéré comme un agent oxydant « propre ». H_2O_2 est aussi un des oxydants les moins chers du marché et demeure relativement stable.

Les systèmes pour l'oxydation qui emploient le peroxyde d'hydrogène en combinaison avec des quantités catalytiques de métaux bon marché, relativement non-toxiques (par exemple le manganèse), offrent donc des applications économiquement rentables pour la production à grande échelle de produits.

2.2.3 Types de catalyseurs pour le processus d'époxydation des alcènes

Certains des catalyseurs développés pour l'époxydation des alcènes avec du peroxyde d'hydrogène sont hétérogènes, par exemple, des zéolites [19] ou des hydrotalcites (ex. $Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$) en combinaison avec des amides [20].

D'autres sont des polyoxometallates, par exemple, $(R_4N)_6SiW_{10}Fe(OH_2)_2O_{38}$ (ou R = alkyle) [21].

Il y a également plusieurs complexes métalliques qui sont actifs en tant que catalyseurs homogènes. Ceux-ci incluent les complexes de manganèse contenant comme ligands le tacn (1,4,7-triazacyclononane substitué) [22, 23], des porphyrines [24, 25], les salènes [15] [H_2 salène = bis-(salicylidène)éthylènediamine].

2.2.3.1 Catalyseurs à base de porphyrines

2.2.3.1.1 Les porphyrines - ligands

Les porphyrines sont des macrocycles fortement conjugués constitués de quatre unités pyrroliques liées entre elles par des ponts méthine. Le squelette de base est aromatique et l'aromaticité est due, conformément à la règle de Hückel, à un système de 18 électrons π planaire (Figure 2).

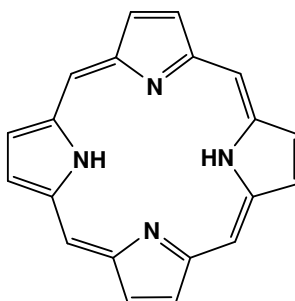


Figure 2 : Structure de la porphyrine

2.2.3.1.2 Les porphyrines complexées par manganèse(III)

Dans le but de valoriser les dérivés du pétrole ou encore d'obtenir des composés chiraux purs, du plus grand intérêt pour l'industrie pharmaceutique, de nombreuses métalloporphyrines ont été imaginées pour catalyser sélectivement des réactions parmi lesquelles l'hydroxylation d'alcane en alcools [25, 26], l'activation stéréospécifique d'une liaison C-H prochirale pour créer une liaison C-O [27] ou l'époxydation asymétrique d'oléfines [28, 29].

Les complexes de manganèse et de fer à base de porphyrines sont les catalyseurs les plus importants pour les réactions d'époxydation des alcènes.

Les premiers travaux sur l'utilisation des métalloporphyrines comme catalyseurs d'époxydation ont été publiés par Groves et coll. [26] en 1979. Ces auteurs ont décrit des réactions simples de transfert d'oxygène à des oléfines en présence de tétraphényl-porphyrines ferriques et d'iodosylbenzène comme simples donneurs d'atomes d'oxygène [26, 30].

L'époxydation des oléfines, catalysée par le (chloro- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tétra-phénylporphyrinato) fer(III) ([Fe(TPP)Cl]) est stéréospécifique, les *cis*-oléfines fournissent seulement des *cis*-époxydes [26, 30]. Les diènes sont oxydés aux mono-époxydes correspondants et le norbornène conduit à 67% de *exo*-époxyde et seulement 3% de *endo*-époxyde (Schéma 1).

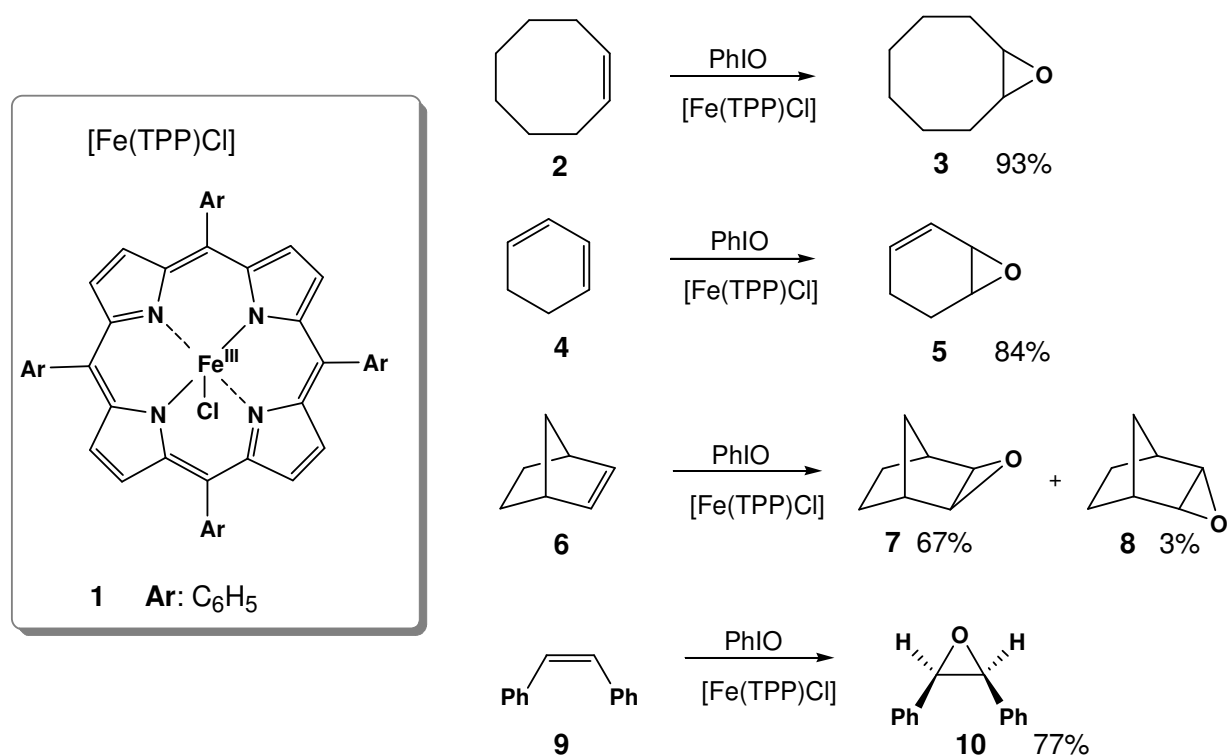


Schéma 1 : Epoxydations des oléfines catalysées par les porphyrines de fer(III) [30]

Les porphyrines coordonnant d'autres métaux, comme par exemple le molybdène, constituent des catalyseurs qui conduisent à des conversions et des sélectivités inférieures [31].

Dans le cas des porphyrines de manganèse(III) comme catalyseurs d'époxydation, différentes sources d'oxygène ont été utilisées : les iodosylarènes (iodosylbenzène), les peroxydes d'alkyles, les peracides, l'hypochlorite de sodium ou le peroxyde d'hydrogène [24, 32] (Schéma 2).

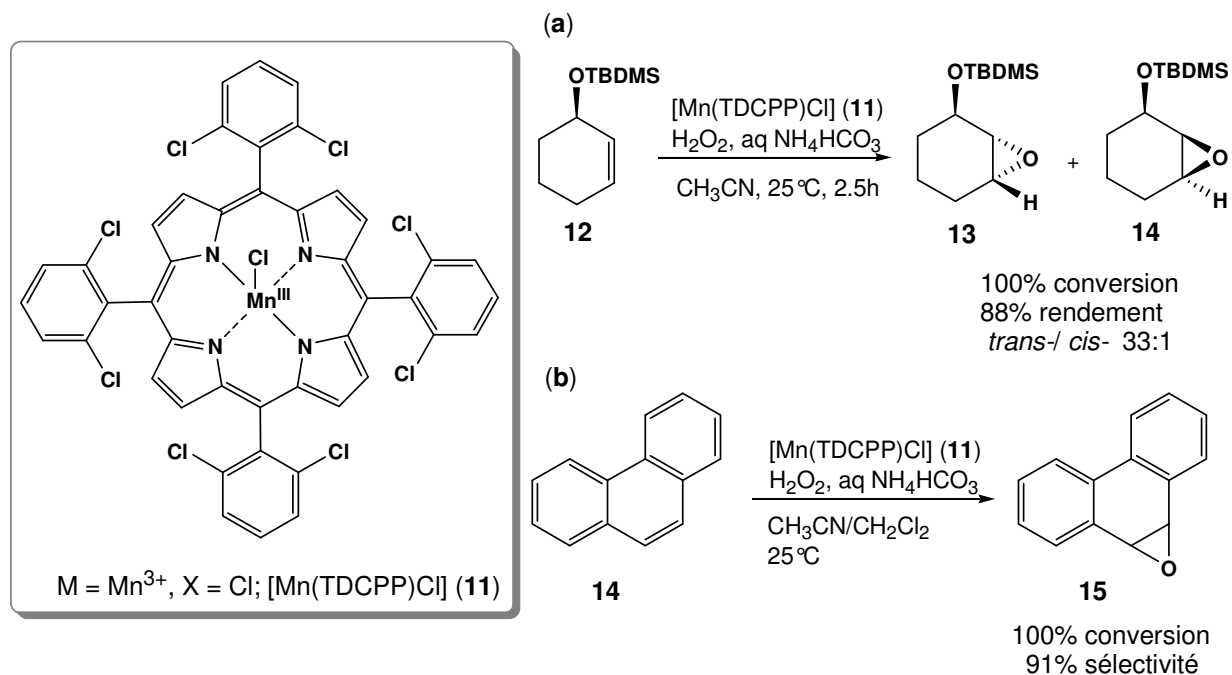


Schéma 2: Epoxydation catalysées par des porphyrines de manganèse(III) : **(a)** du cyclohexène protégé **12** ^[33] ; **(b)** du phénanthrène (**14**) ^[34]

L'efficacité du manganèse complexé par des porphyrines pour l'époxydation des alcènes en présence de H_2O_2 a été découverte par Mansuy et coll. ^[35].

Le cycle catalytique pour l'époxydation des alcènes en présence de manganèse(III) de la tétra(2,6-dichlorophényl)-porphyrine (**11**) ($[Mn(TDCPP)Cl]$) est illustré sur le Schéma 3 ^[36].

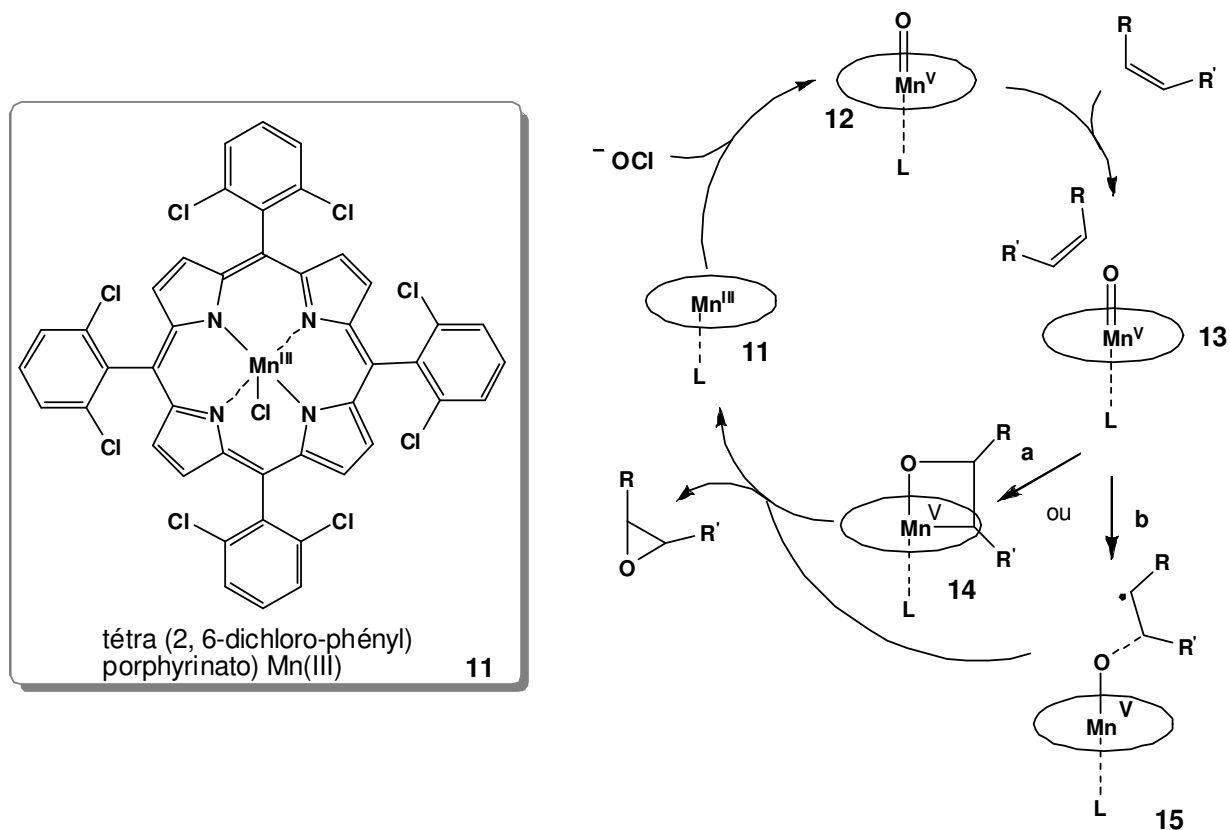


Schéma 3: Structure du complexe de manganèse(III) à base de porphyrine **11** et cycle catalytique pour la réaction d'époxydation [36]

Le cycle catalytique commence par l'oxydation du Mn(III) en Mn(V) qui aboutit à un intermédiaire de type oxo $Mn^V=O$ (**12**, Schéma 3). Ensuite, le transfert d'un atome d'oxygène à l'oléfine se réalise, soit *via* un mécanisme concerté (voie (a)) qui mène au méthallaoxétane **14**, soit par un intermédiaire radicalaire **15** (voie (b)). La dernière étape consiste en la formation de l'époxyde et la régénération du complexe de Mn(III).

L'activité catalytique et la sélectivité ont été améliorées par l'utilisation des co-catalyseurs comme les imidazoles (le 2-méthyl-imidazole, le 4-méthyl-imidazole ou l'imidazole), la pyridine, les acides carboxyliques (l'acide benzoïque, l'acide hexanoïque).

Par exemple, l'oxyde de cyclooctène **17** a été obtenu avec un rendement de 91% en 45 minutes en utilisant seulement l'imidazole comme co-catalyseur. Un rendement comparable a été obtenu seulement en 15 minutes en utilisant le-*N-n*-hexylimidazole et l'acide benzoïque (Schéma 4) [17].

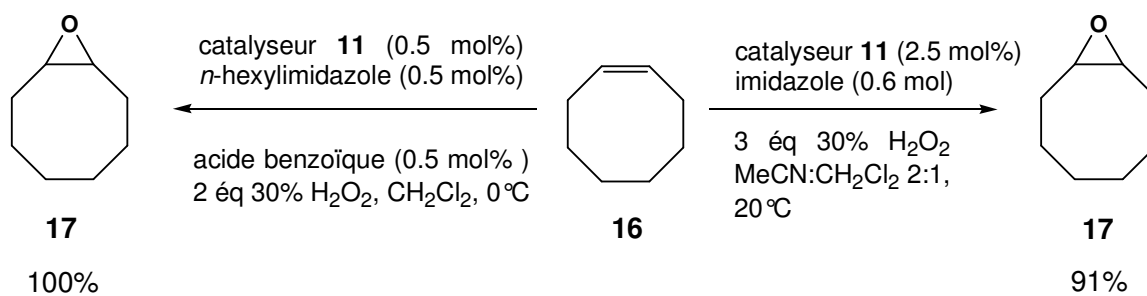


Schéma 4: Epoxydation du cyclooctène [17]

Le rôle des co-catalyseurs est de favoriser la formation des intermédiaires type oxomanganèse(V) qui sont présumés être les espèces oxydantes réelles ; cela est illustré par le schéma 5 [25].

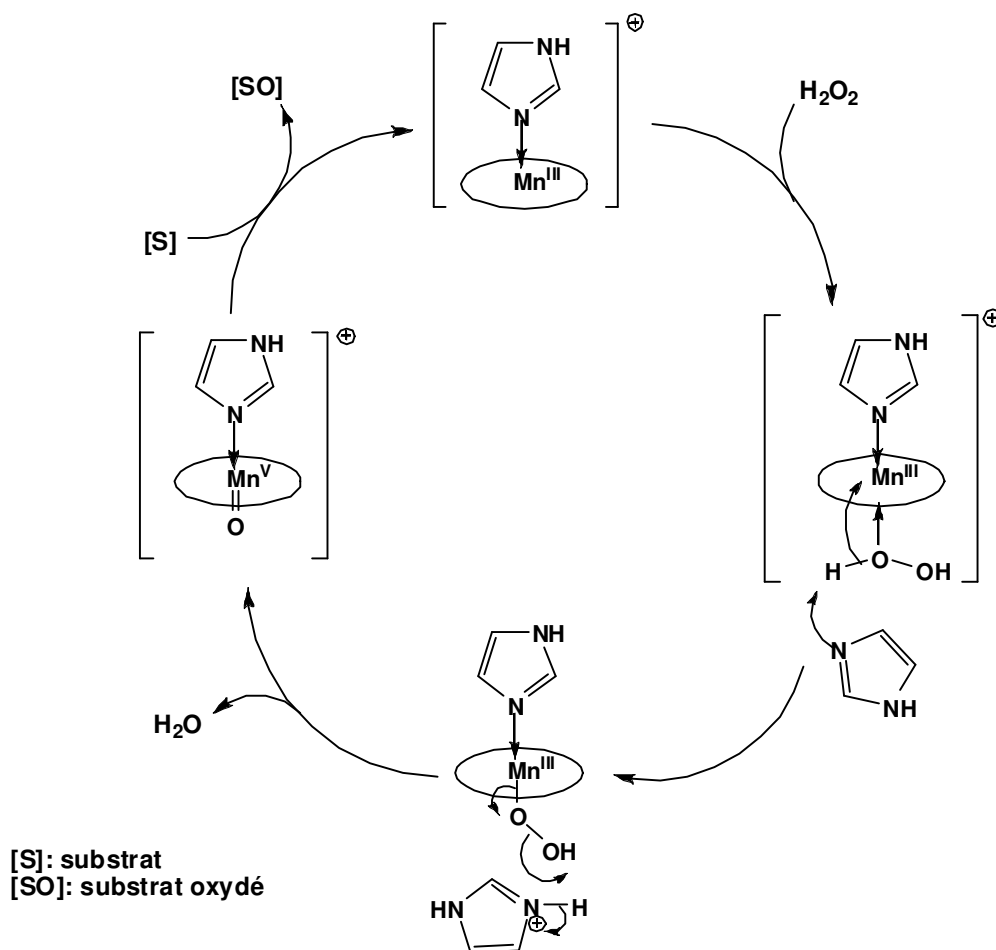


Schéma 5: Cycle catalytique proposé pour l'époxydation d'un substrat en présence d'imidazole [25]

Les désavantages généraux des complexes de manganèse à base de porphyrines comme catalyseurs d'époxydation sont la difficulté de la préparation des ligands et de leur purification [37].

2.2.3.2 Le système Mn-Salène

2.2.3.2.1 Le ligand Salène

Le salène est un ligand tétradenté (formant quatre liaisons avec le centre métallique) de symétrie C_2 (Figure 3).

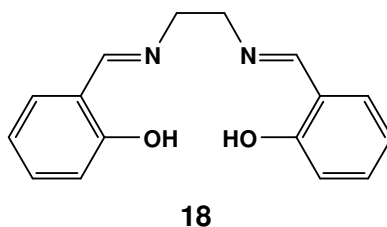


Figure 3: Structure du ligand salène de base

2.2.3.2.1 Complexe de Mn(III) à base de salène

En 1986, Kochi et *coll.* ont été les premiers à décrire les propriétés catalytiques des complexes de Mn(III) contenant un salène comme ligand pour l'époxydation des alcènes [15].

En 1990, Jacobsen [14] et Katsuki [38] ont publié, indépendamment, leurs premiers articles sur l'époxydation asymétrique en utilisant les complexes de salène-Mn(III). Dès lors, l'utilisation des complexes salène-Mn(III) a continué à être étudiée et s'est avérée être un outil efficace pour la synthèse asymétrique

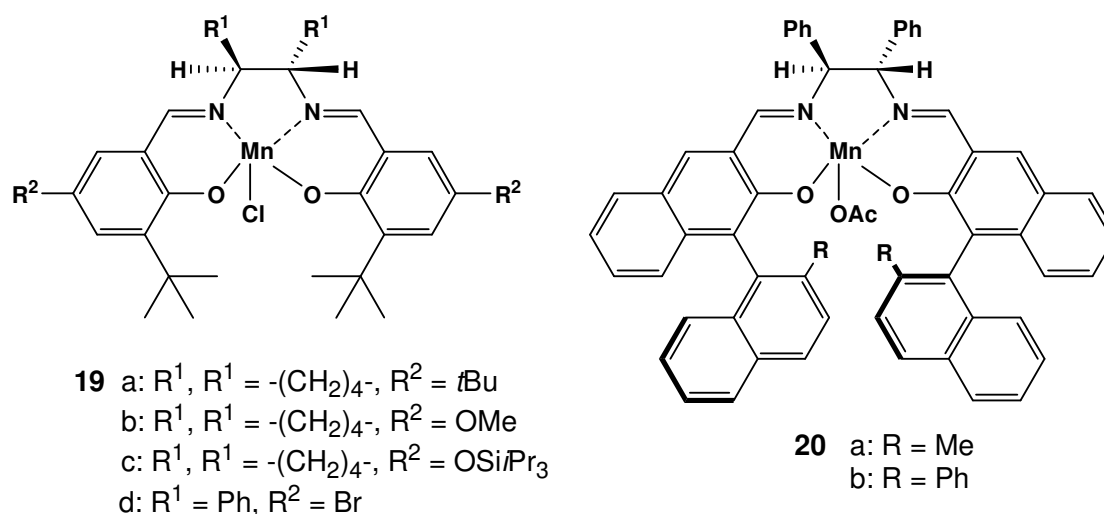


Figure 4: Complexes de manganèse étudiés par les groupes de Jacobsen (**19**)^[13, 14] et Katsuki (**20**)^[39] dans les réactions d'époxydation

Les complexes de manganèse à base de salène sont des catalyseurs sélectifs pour l'époxydation asymétrique des alcènes acycliques ou cycliques^[14, 40, 41].

L'iodosylbenzène (C_6H_5IO)^[39] et l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$)^[12] sont généralement employés comme oxydants.

Les alcènes *cis*-disubstitués conjugués sont époxydés avec d'excellents rendements et des excès énantiomériques supérieurs à 90%^[12]. Les oléfines *trans*-disubstituées réagissent plus lentement et les excès énantiomériques sont plus faibles ($ee < 60\%$)^[13]. Dans certains cas, l'addition d'un excès de 4-phénylpyridine *N*-oxyde augmente sensiblement l'activité du catalyseur et améliore la stéréosélectivité^[11].

Quelques exemples d'époxydation suivant les conditions de Jacobsen sont montrés dans le Schéma 6^[12, 42].

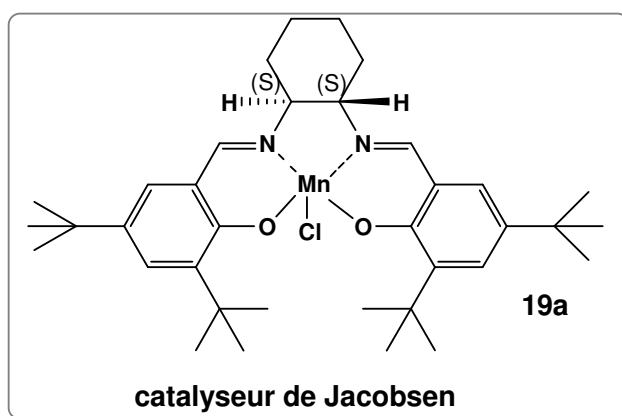
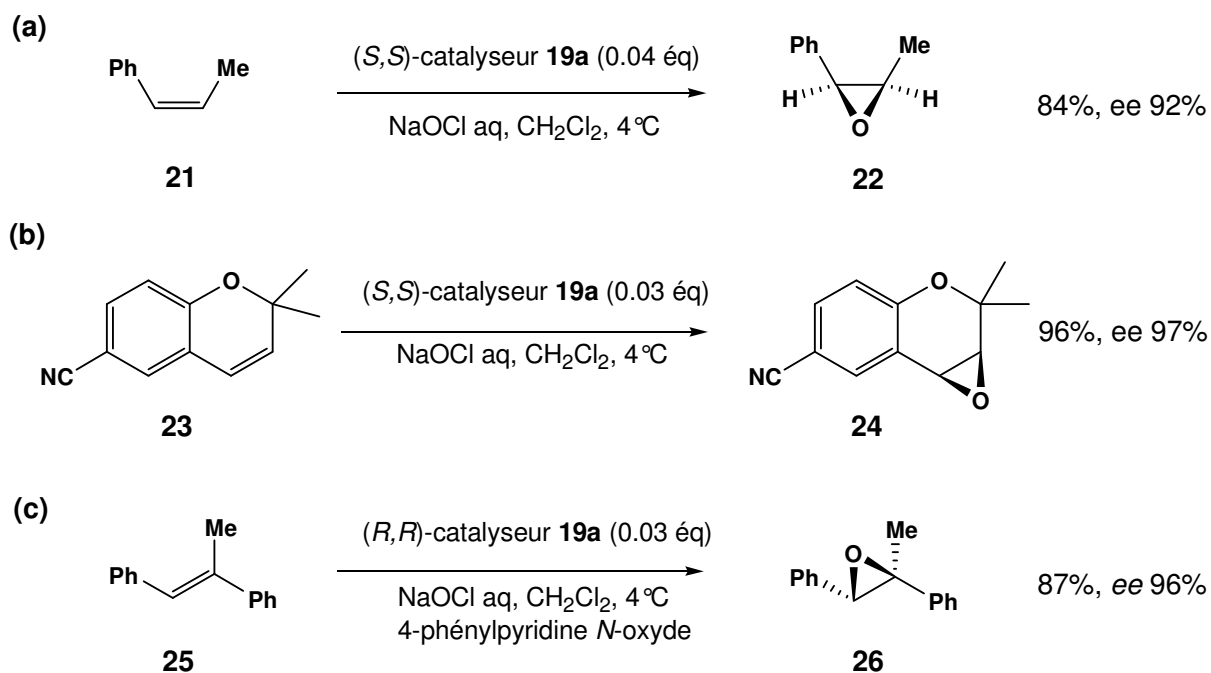


Schéma 6: Exemples d'époxydation : (a) (*Z*)- β -méthylstyrène (**21**)^[12] ; (b) 6-cyano-2,2-diméthyl-chromène (**23**)^[12] ; (c) (*E*)-1,2-diphénylprop-1-ène (**25**)^[42] et structure du catalyseur de Jacobsen **19a**

Plus récemment, le peroxyde d'hydrogène a été introduit comme oxydant pour les réactions d'oxydation asymétrique catalysées par les complexes de salène^[8, 9, 43].

Le groupe de Berkessel a synthétisé un catalyseur chiral contenant un groupement imidazole sur le salène (Schéma 7)^[8, 10]; il s'est avéré utile pour époxyder le 1,2-dihydro-naphthalène (**27**) avec 77% de rendement

et un excès énantiomérique de 64%, en employant H_2O_2 comme oxydant (Schéma 7). De meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant d'autres oxydants, notamment NaOCl [44].

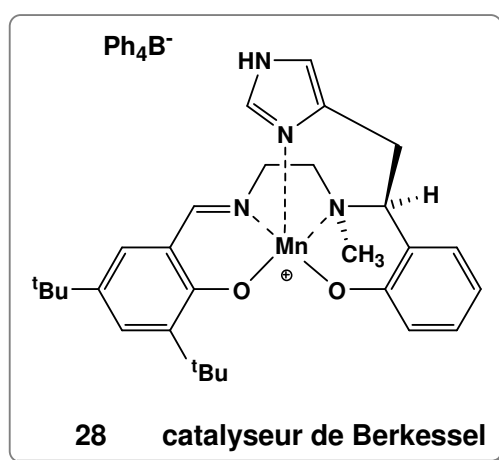
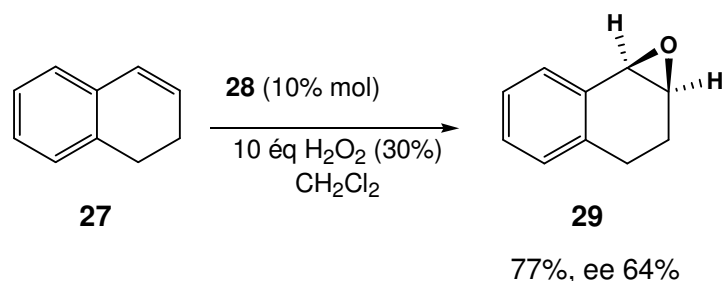


Schéma 7: Epoxydation du 1,2-dihydronaphthalène (27) et structure du catalyseur de Berkessel 28 [10]

En 1994, Katsuki et coll. décrivaient l'époxydation du 6-acétamido-2,2-diméthyl-7-nitrochromène (30), catalysé par un complexe chiral de salène 31, avec H_2O_2 et en présence d'un co-catalyseur : le *N*-méthylimidazole (*N*-Me-ImH). L'époxyde a été obtenu avec 58% de rendement et un excès énantiomérique de 94% (voir Schéma 8) [9].

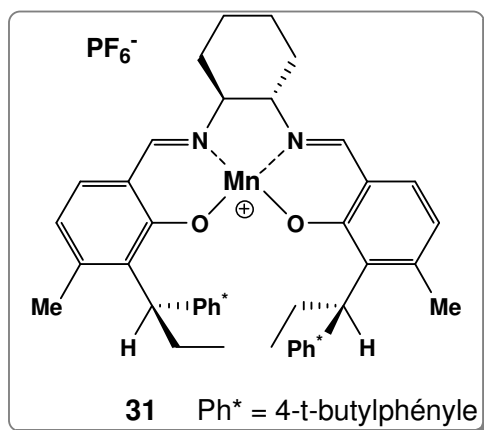
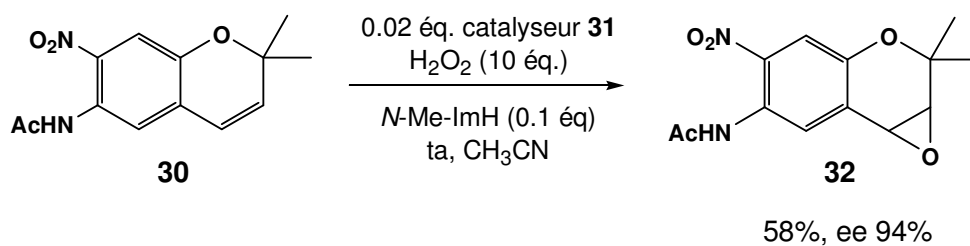


Schéma 8: Epoxydation du 6-acétamido-2,2-diméthyl-7-nitrochromène (**30**)^[9]

Tous ces systèmes souffrent du même inconvénient, à savoir la dégradation du co-catalyseur hétérocyclique^[40].

En 1998, Pietikäin révélait l'activité des carboxylates (NH_4OAc) comme co-catalyseurs dans le cas d'oxydation avec les salènes^[40]. Dans ce cas, les rendements et les excès énantiomériques sont plus élevés (ee 90%, rendement 85%) que dans les cas des bases azotés.

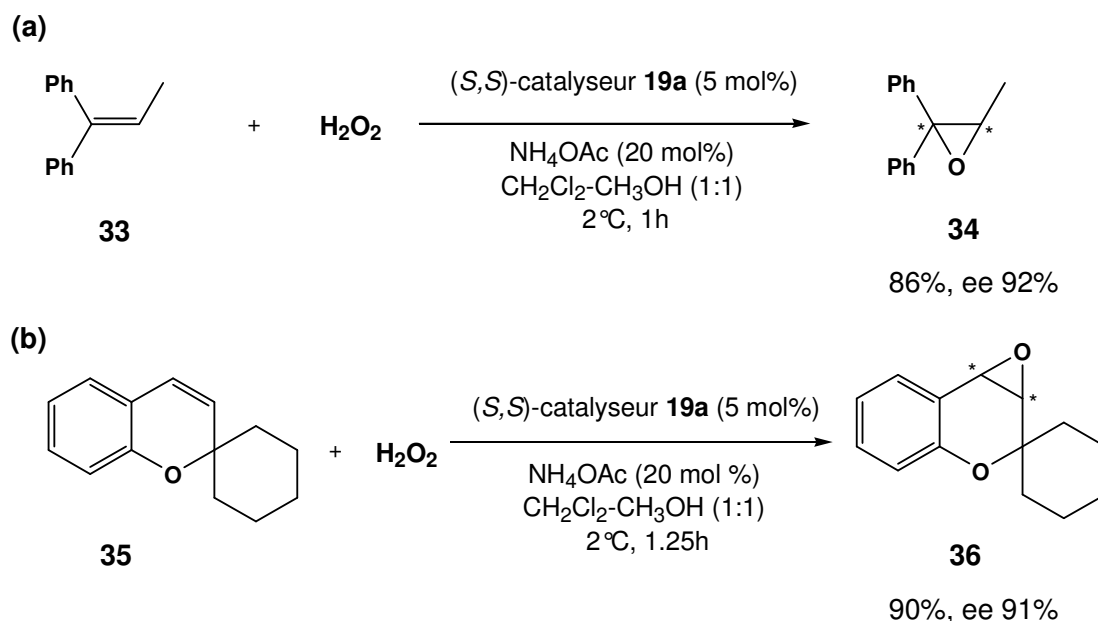


Schéma 9: Epoxydation du: (a) 1,1-diphényl-1-propène (**33**) et du (b) spiro[chromen-2,1'-cyclohexane] (**35**)

[40]

Le rôle des co-catalyseurs dans l'époxydation asymétrique n'est pas exactement connu. On a supposé que les hétérocycles azotés agissent aussi bien en tant que bases qu'en tant que ligands axiaux attachés au catalyseur. Les bases azotées typiques sont les imidazoles, les pyridines [40]. Elles peuvent favoriser le clivage hétérolytique de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène ; cela mène à la formation de l'espèce oxométal [ex. (salène)Mn(V)=O] présumée être l'espèce active dans le processus d'oxydation.

En ce qui concerne les carboxylates, leur rôle est de promouvoir la formation de l'anion perhydroxyle (HOO^-) qui facilite la formation du complexe hydroperoxy (salène Mn(III)-O-OH) à partir de (salène)Mn(III) [40]. En fait, le pH de H_2O_2 30% (8.9M) a été augmenté de 2.6 à approximativement 6 quand des carboxylates ont été dissous dans le H_2O_2 , dans les mêmes proportions que lors des réactions d'époxydation [40].

L'espèce oxydante active dans la réaction d'oxydation catalytique est l'oxomanganèse(V) [45], similaire au catalyseur de manganèse à base de porphyrine (Schéma 3) et elle a été confirmée par " electrospray ionisation mass spectrometry " (ESI/MS) [46].

2.2.3.3 Le système Mn-tmtacn (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane)

Les complexes de manganèse du **tmtacn** (Figure 5) ont servi comme catalyseurs pour l'époxydation des alcènes avec H_2O_2 et l'intérêt qui leur est porté trouve son origine dans le travail d'Unilever sur les additifs potentiels aux détergents concernant l'oxydation des taches [23].

La structure du complexe dinucléaire Mn(IV/IV) est montrée sur la Figure 5.

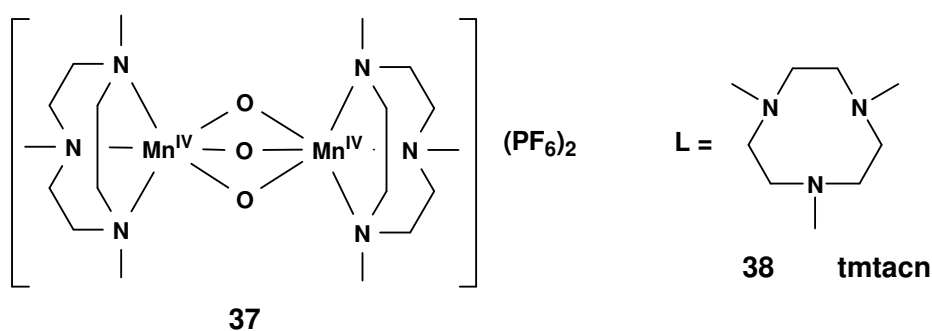


Figure 5 : Structure du complexe de manganèse(IV/IV) à base de tmtacn et structure du ligand [18]

Les propriétés catalytiques du complexe $[Mn_2O_3(tmtacn)_2] (PF_6)_2$ (**37**) ont été largement démontrées pour l'époxydation des alcènes [22, 47, 48], l'oxydation des alcanes [49], des phénols [50, 51], des alcools [52, 53].

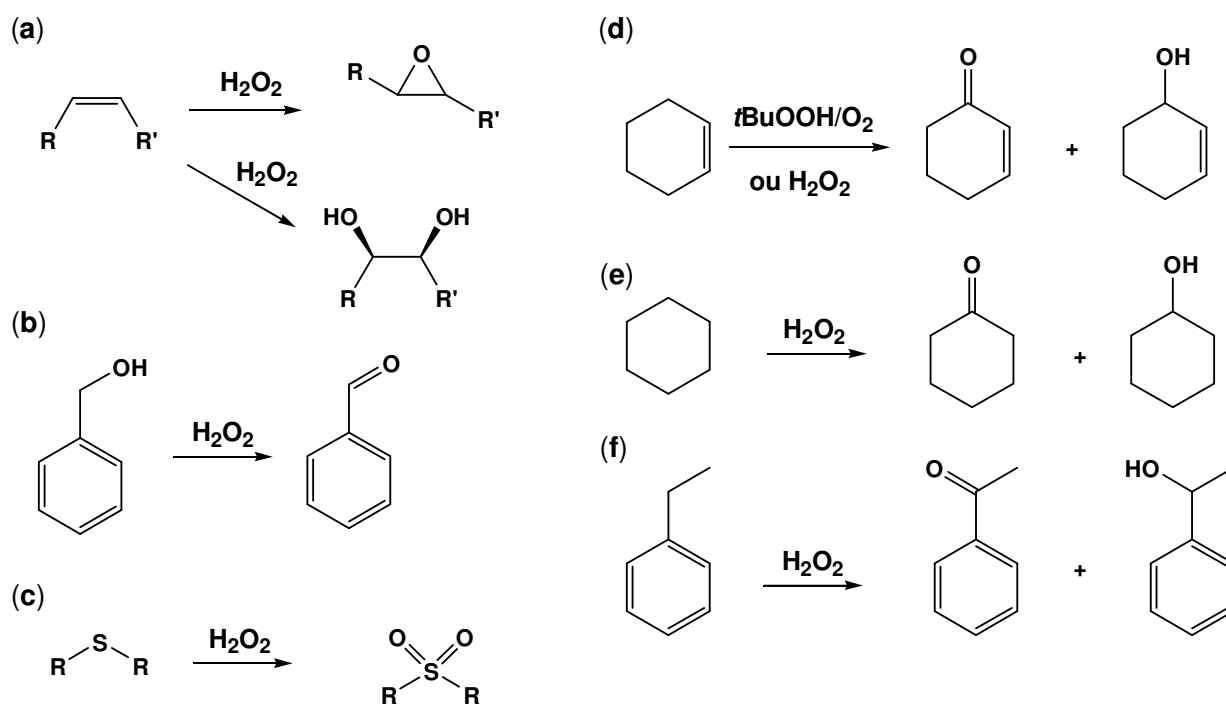


Schéma 10 : Exemples de conversions de divers substrats, catalysées par le système Mn-tmtacn ^[54]

L'inconvénient principal de ce système catalytique est son activité prononcée dans la désactivation de l'agent oxydant, activité dite du type catalase ^[53] (Schéma 11). Ceci implique l'utilisation d'un grand excès de H_2O_2 .

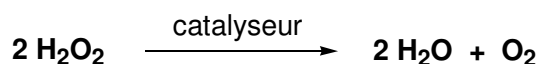
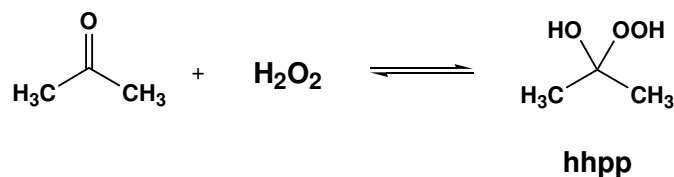


Schéma 11: La réaction de dismutation du H_2O_2

Les modalités pour supprimer cette activité de type catalase du catalyseur sont les suivantes ^[55] :

- effectuer cette réaction dans l'acétone et préparer le complexe *in situ* juste avant la réaction
- ajouter un co-catalyseur

Dans l'acétone, l'époxydation se déroule très bien car le composé issu de la réaction entre H_2O_2 et l'acétone, le 2-hydroxy-2-hydroperoxypropane (hhpp), constitue un réservoir d'agent oxydant tout en empêchant la réaction parasite de décomposition de H_2O_2 ^[47] (Schéma 12).

Schéma 12: Réaction entre H₂O₂ et l'acétone

A basse température, le perhémicétal (hhpp) libère graduellement le peroxyde d'hydrogène, ceci maintenant une basse concentration d'oxydant [47].

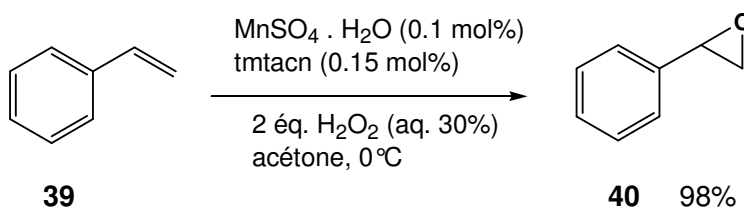


Schéma 13: Oxydation du styrène **39** catalysé par le complexe de manganèse généré *in situ*, en utilisant comme solvant l'acétone [22]

Malheureusement, la combinaison de l'acétone avec H₂O₂ peut également conduire à la formation de peroxydes cycliques explosifs et donc ce solvant est à proscrire pour des applications industrielles impliquant H₂O₂ [55].

Plusieurs groupes de recherche ont découvert que la décomposition d'oxydant par le complexe Mn-tmtacn peut être supprimée par l'ajout d'un co-catalyseur : solution tampon acide oxalique/oxalate [48], acide ascorbique [53].

De Vos et coll. ont prouvé que l'activité du complexe Mn-tmtacn, préparé au sein même du milieu catalytique, augmente fortement suite à l'ajout de quantités catalytiques d'une solution tampon acide oxalique / oxalate de sodium [48].

En utilisant ce système catalytique mixte (catalyseur + co-catalyseur), les oléfines désactivées, spécialement les oléfines terminales (par exemple, hex-1-ène ou acétate d'allyle, Schéma 14), sont converties en époxydes correspondants avec de bons rendements [48].

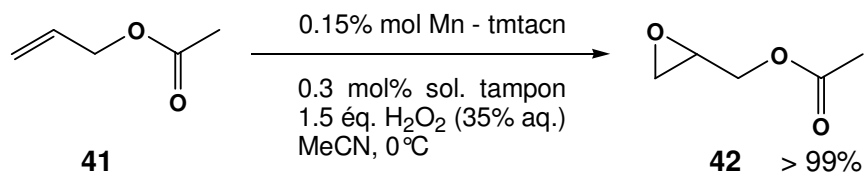


Schéma 14 : Epoxydation de l'acétate d'allyle **41** en présence d'une solution tampon acide oxalique / oxalate ^[48]

En plus de l'utilisation efficace de l'oxydant, l'isomérisation des *cis*- et *trans*-alcènes a été fortement réduite en présence de la solution tampon acide oxalique / oxalate. L'époxydation des hex-2-ènes est complètement stéréospécifique (de $> 98\%$) en utilisant seulement 1.5 équivalents d'oxydant.

Bien que le rôle précis du co-catalyseur oxalate ne soit pas connu, De Vos et coll. ont postulé la formation des espèces Mn-tmtacn / oxalate (**43**) (Figure 6) ^[56]. Il a été suggéré que l'addition d'une quantité catalytique de ligand bidenté (oxalate) empêche la formation des dimères de type péroxo (**44**) et donc l'activité de la décomposition de l'oxydant est extrêmement réduite ^[56].

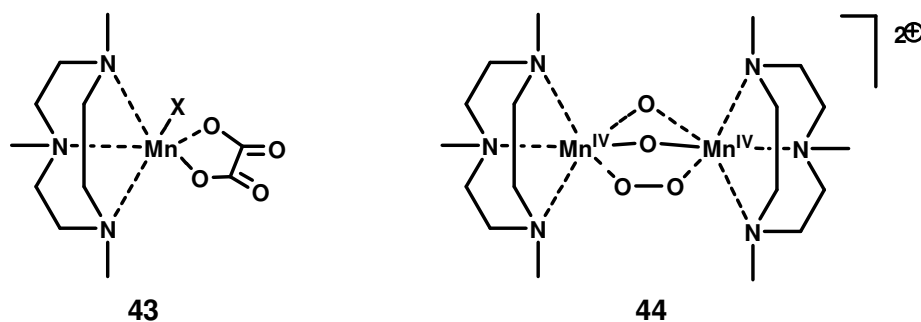


Figure 6 : Les structures proposées pour le catalyseur d'oxydation Mn-tmtacn / oxalate (**43**), X = " O " activé à transférer ^[56]

Berkessel et Sklorz ^[53] ont découvert un nouveau co-ligand : l'ascorbate de sodium (**49**). Ils ne donnent aucune explication sur l'espèce active dans le cycle catalytique.

Ce système est utile pour l'oxydation des alcènes terminaux pour former des époxydes et pour l'oxydation des alcools pour obtenir des composés carbonylés (Schéma 15). En utilisant les *E*- et *Z*-1-deuterio-oct-1-ène comme substrats, ces auteurs ont prouvé que l'époxydation est stéréospécifique.

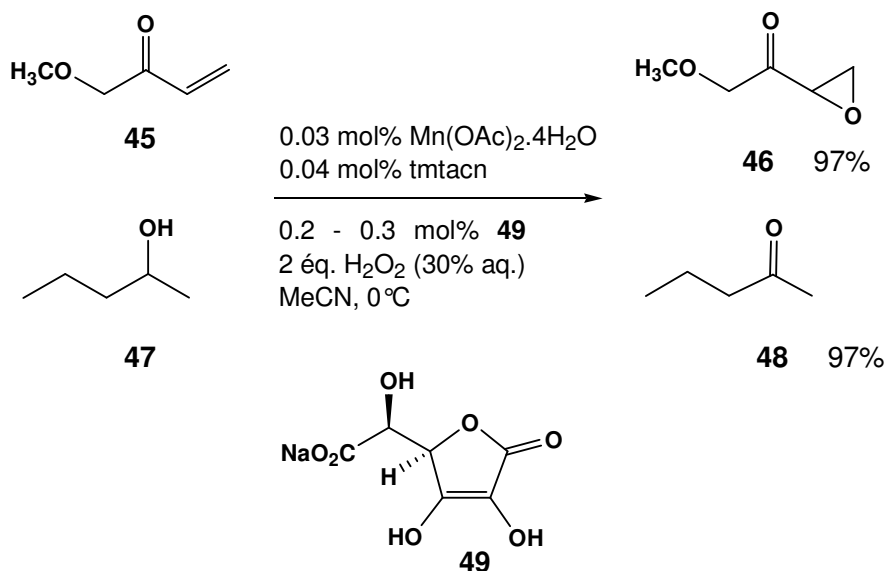


Schéma 15 : Epoxydation en présence d'ascorbate de sodium **49** ^[53]

Peu d'informations existent sur le mécanisme ou la nature des espèces actives dans ces systèmes catalytiques.

2.3 Le processus de blanchiment des textiles

2.3.1 Introduction

En Europe, la plupart des poudres à laver contiennent des agents de blanchiment basés sur le peroxyde, par exemple le perborate de sodium ou le percarbonate de sodium. Ceux-ci libèrent le peroxyde d'hydrogène dans l'eau, qui commence à blanchir autour de 60°C. Pour cette raison, la lessive a été traditionnellement réalisée à une température plus élevée en Europe qu'aux Etats-Unis où des agents de blanchiment chlorés, par exemple l'hypochlorite de sodium (NaOCl), ont été employés. Ceux-ci fonctionnent en effet à une température plus basse. Cependant, bien qu'efficaces à basse température et à faible

concentration, les produits chlorés sont à l'origine de réactions secondaires et oxydent également les colorants et certains textiles eux-même.

Les fabricants de détergent ont alors cherché à abaisser la température du cycle de lavage afin d'économiser de l'énergie tout en demeurant bon marché et écologique. C'est ainsi qu'ils ont commencé à ajouter le TAED (N,N,N',N'-tétraacétyléthylène-diamine) comme activateur du perborate. Son action sera décrite plus loin dans le paragraphe.

Le blanchiment implique l'utilisation d'un agent oxydant pour détruire sélectivement les taches, en oxydant et en détruisant les molécules colorées produisant la tache. Ces molécules sont habituellement des molécules organiques et les oxydants forts rompent les liaisons covalentes et détruisent la couleur en même temps que la structure moléculaire. Mais les textiles sont également constitués de molécules organiques, qui peuvent être attaquées par les agents de blanchiment et ainsi être dégradés. Si l'agent de blanchiment est trop fort, donc, le tissu sera détruit avec la tache. Le but, naturellement, est d'obtenir le bon équilibre entre blanchiment et protection du linge.

En conclusion, pour améliorer le processus de blanchiment des textiles, les facteurs à prendre en considération sont ^[54] :

- Température : la diminution de la température du processus de blanchiment entraîne la diminution de la consommation d'énergie.
- Agent oxydant : l'utilisation de H_2O_2 plutôt que les oxydants à base de chlore. Il est souhaitable d'activer le H_2O_2 par des catalyseurs à base de métaux de transition.
- Le remplacement des précurseurs de H_2O_2 par le système peroxyde /catalyseur va réduire la quantité de produits chimiques utilisés.

2.3.2 Les types de taches sur les textiles ^[54]

Il y a une grande variété de taches produites par les consommateurs et toutes ne réagissent pas au blanchiment.

Les salissures telles que la poussière, la suie, la transpiration, etc., peuvent généralement être parfaitement éliminées par les surfactants (agents tensioactifs), un composant majeur des détergents. Les surfactants

sont des molécules amphiphiles (les molécules dites amphiphiles possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe) constituées d'une chaîne carbonée hydrophobe liée de façon covalente à un groupe polaire anionique, cationique, neutre ou zwitterionique.

En réduisant la tension superficielle de l'eau, les surfactants permettent une meilleure pénétration de l'eau dans les surfaces sales. Les molécules de surfactants forment par ailleurs des micelles sphériques qui emprisonnent les salissures huileuses et les maintiennent en émulsion et en suspension dans l'eau.

Par contre, il y a des taches qui adhèrent beaucoup plus fermement aux fibres et donc ne peuvent pas être éliminés par un simple processus de lavage sous l'effet des agents tensioactifs. Il s'agit des taches de fruits, légumes, thé, café. Pour s'en débarrasser, elles doivent être blanchies, c'est-à-dire chimiquement dégrader sur les fibres.

Les colorants organiques d'origine naturelle ou de synthèse possèdent tous des groupes chromophores, c'est-à-dire des groupes avec un excès d'électrons tels que les liaisons doubles ou triple, les cycles aromatiques (liaison π) substitués et la structure polyaromatiques avec des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre.

Les colorants naturels sont classifiés en deux classes selon leur polarité :

Colorants hydrophiles

La couleur des taches hydrophiles (taches de thé, vin, fruits) provient des composés polyphénoliques. Par exemple, le thé noir contient principalement des flavines (théaflavines, Figure 7) et les fruits intensément colorés, tels que les cerises, les mûres et les fraises, dérivent leur couleur principalement d'une classe de chromophores appelés les anthocyanines (Figure 7).

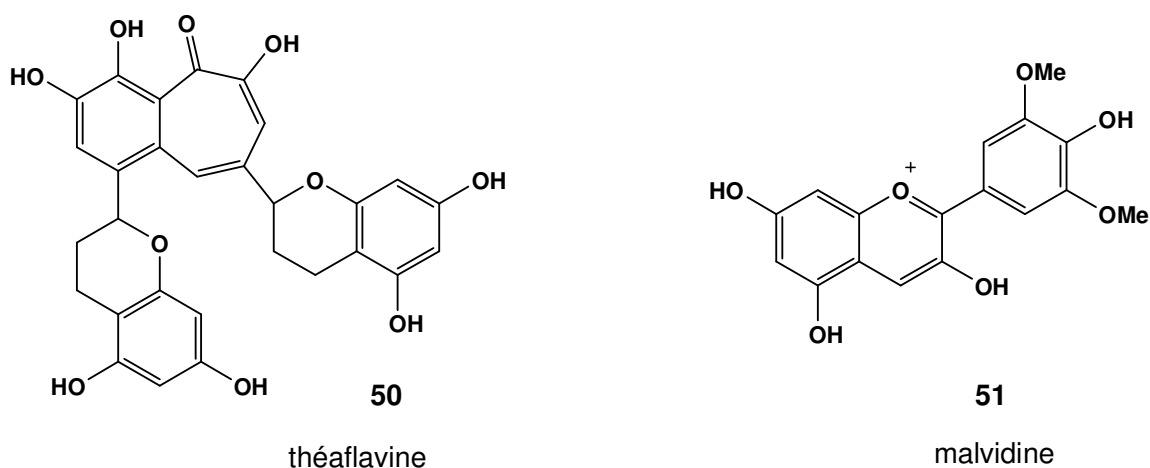


Figure 7 : Structure du théaflavine (**50**) présent dans le thé et celle de la malvidine (**51**) (anthocyanines) présente dans les fruits [54]

Les taches produites par les composés polyphénoliques polymérisent fréquemment. Pour désigner ce phénomène, on parle d'un processus de vieillissement des textiles. La polymérisation peut inclure la structure du tissu, donc le chromophore peut être attaché chimiquement aux textiles.

Colorants hydrophobes

Cette classe de colorant, comme, par exemple, les systèmes porphyriques (chlorophylle dans l'herbe) ou des hydrocarbures insaturés conjugués (caroténoïdes), est difficile à oxyder.

Un grand nombre de taches hydrophobes dérivent leur couleur des caroténoïdes tels que le β -carotène (un tétraterpène qui donne la couleur orange aux carottes, (Figure 8) et le lycopène (un tétraterpène entièrement acyclique qui se trouve notamment dans les tomates) ou la curcumine (un constituant du curry et de la moutarde) (Figure 8).

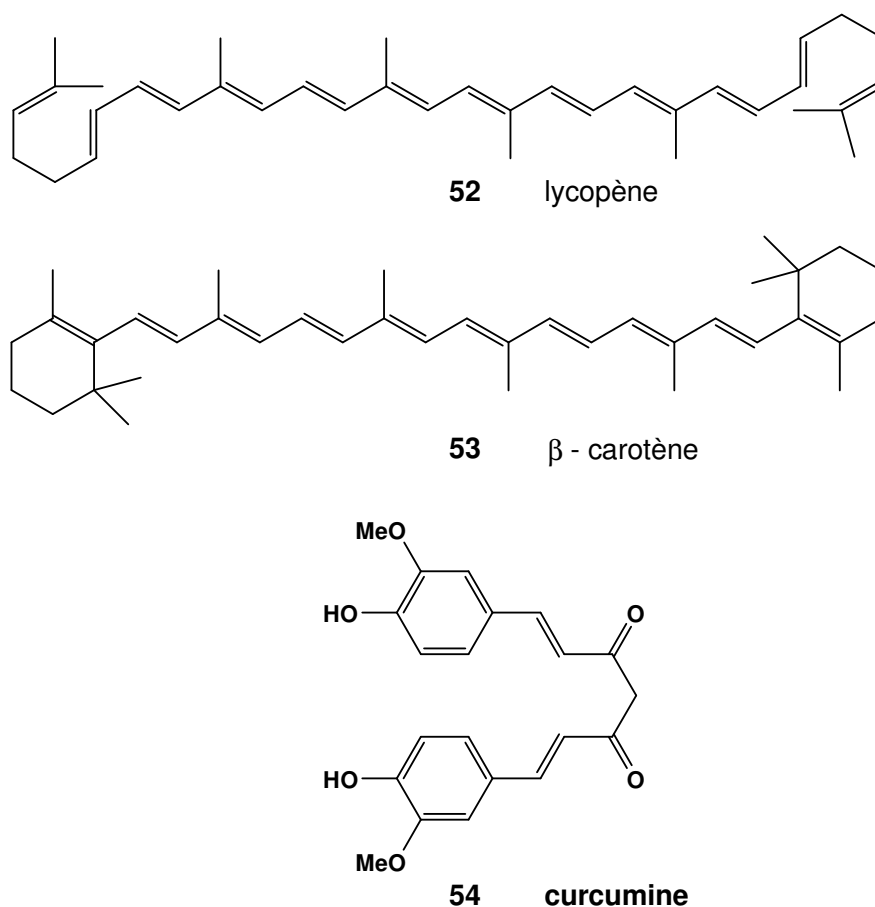


Figure 8 : Structure chimique du lycorane présente dans les tomates, du β -carotène présent dans les carottes et celle du curcumin ^[54]

Les caroténoïdes sont sensibles à la lumière et très réactifs envers l'oxygène, même en absence de lumière. L'oxydation est autocatalytique, sans doute impliquant des radicaux peroxydes menant à d'autres produits, comme des cétones de poids moléculaire réduit. La curcumine montre une activité antioxydante, très probablement par la réaction avec des espèces réactives de l'oxygène, ainsi que par la chélation des ions de métaux de transition. Ce composé est très rapidement hydrolysé au pH de la solution de lavage. Certains caroténoïdes et la curcumine peuvent être des chromophores persistants, peu sensibles au peroxyde d'hydrogène ou aux péraoxides à chaîne courte, tels que l'acide peracétique.

La plupart des huiles alimentaires, comme l'huile de tournesol, de soja ou d'olive, contiennent des esters à longue chaîne qui sont moyennement solubles dans l'eau. Ces huiles contiennent des liaisons doubles

susceptibles d'être oxydées. Les péricides hydrophobes, tel que l'acide percarboxylique de nonanoyl, ont amélioré les possibilités de détachage sur de telles taches.

Ceci étant dit, certains colorants du tissu contiennent également des groupes phénoliques et ressemblent donc aux chromophores des taches. Le blanchiment sélectif des taches reste ainsi un défi technologique.

2.3.3 Agent oxydant

Le processus de blanchiment signifie une dégradation oxydative des chromophores (alcènes, composés aromatiques, composés azo) [2]. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'oxydant utilisé depuis un siècle est le peroxyde d'hydrogène.

L'un des précurseurs de H_2O_2 est le perborate de sodium. Celui-ci est incorporé dans la poudre de lessive en Europe depuis 1907.

Par dissolution dans l'eau, le perborate de sodium s'hydrolyse en eau oxygénée et en métaborate de sodium. L'anion perhydroxyle, HOO^- , qui est l'oxydant efficace, est ensuite généré dans le milieu par déprotonation de H_2O_2 en milieu alcalin (Schéma 16).

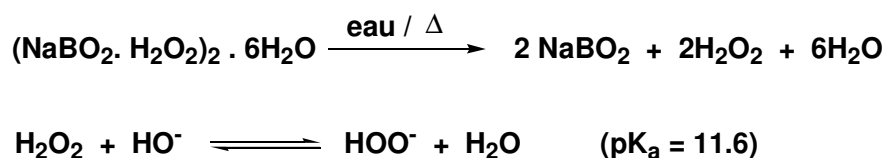


Schéma 16 : L'hydrolyse du perborate de sodium

Toutefois, le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas efficace à des températures inférieures à 60°C . Il est donc nécessaire de l'utiliser en combinaison avec un activateur, c'est-à-dire une molécule capable de réagir avec HOO^- conduisant à la formation d'un péricide, plus efficace à basse température (40°C).

Les deux activateurs les plus couramment utilisés sont le TAED (N,N,N',N'-tétraacétyl-éthylènediamine) et le NOBS (le nonanoyl-oxy-benzosulfonate). Le TAED a été utilisé la première fois en Europe en 1978 et il est encore employé aujourd'hui dans plus de 50% des détergents de l'Europe de l'Ouest.

Le TAED réagit avec H_2O_2 en fournissant l'acide péraétique, oxydant plus actif à basse température ($T \sim 40^\circ\text{C}$) (Schéma 17).

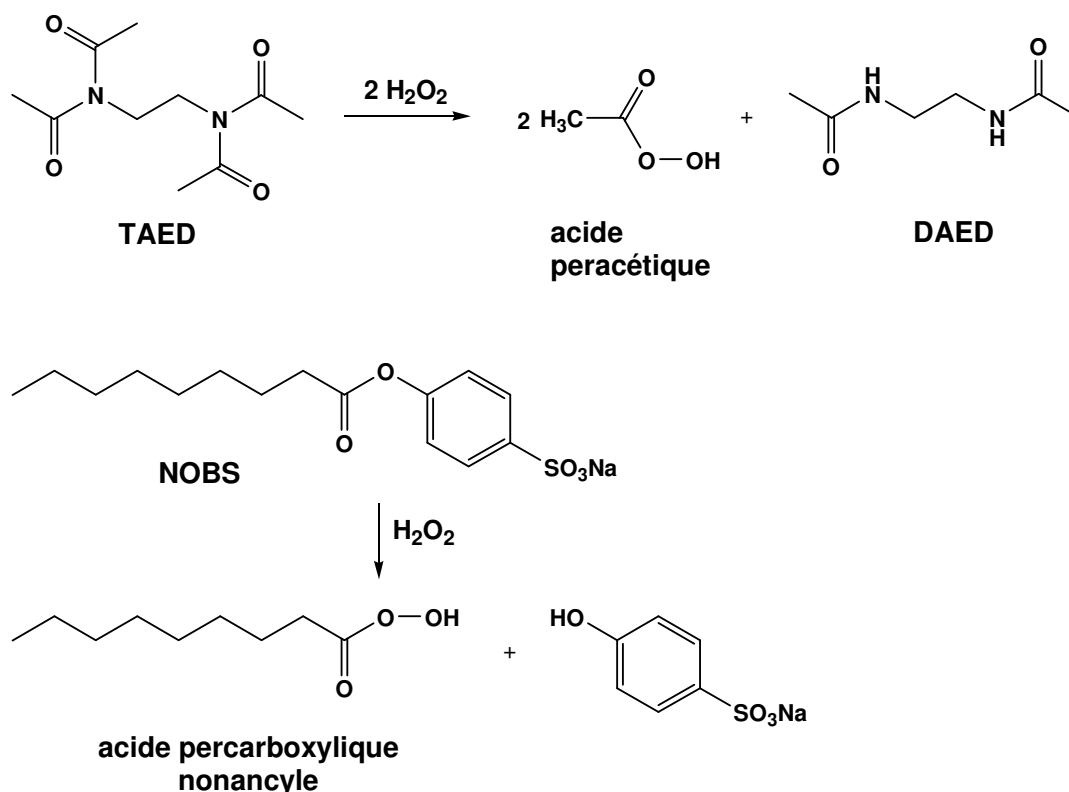


Schéma 17 : Les précurseurs de H_2O_2 présents dans les détergents : TAED et NOBS ^[54]

Cependant, à une température inférieure à 40°C ($T \sim 20^\circ\text{C}$), ce type d'activation du perborate de sodium devient inefficace.

Outre ces activateurs, certains complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le manganèse ou le fer, catalysent la décomposition des peroxydes organiques ou inorganiques, à basse température, en formant des intermédiaires oxydants plus réactifs.

2.3.4 Catalyseurs de blanchiment à base de manganèse ^[54]

2.3.4.1 Les sels de manganèse

Depuis le milieu des années 80, plusieurs brevets ont été publiés sur l'application des sels métalliques dans les lessives.

On a démontré que les sels de manganèse sont des activateurs du peroxyde d'hydrogène dans des détergents contenant du carbonate de sodium. Une assez bonne activité de blanchiment a été rapportée, à 40°C, en utilisant un tissu test taché de thé (disponibles dans le commerce en tant que tissu BC-1). Cependant, l'application potentielle est limitée due à la tache occasionnée, qui provient du dépôt du dioxyde de manganèse sur les tissus.

En 2002, Burgess et coll. ^[57] ont rapporté une forte activité des sels de manganèse, dans des solutions tampon de bicarbonate, pour l'époxydation des alcènes en présence de H₂O₂.

Burgess a proposé la formation initiale d'une espèce de type peroxymonocarbonate de manganèse (**A**). Soit cette espèce attaque directement l'alcène (voie **(1)**, Schéma **18**), soit elle forme un intermédiaire de type oxo-manganèse qui transfère l'atome d'oxygène au substrat (voie **(2)**, Schéma **18**).

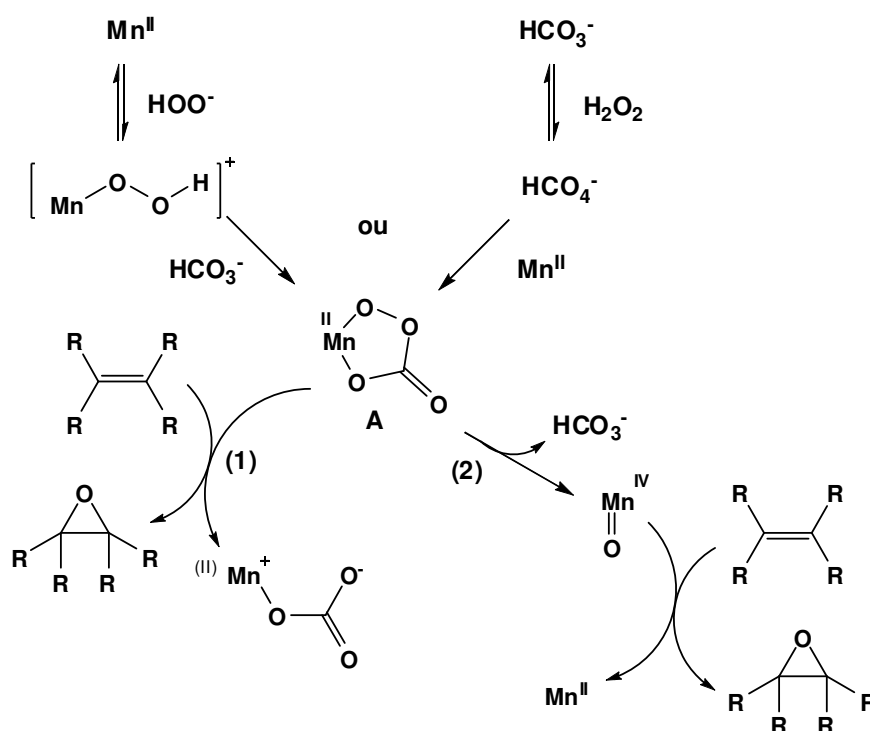


Schéma 18 : Les mécanismes postulés pour l'époxidation des alcènes par le système : manganèse – carbonate – peroxyde d'hydrogène [57]

Deux approches sont possibles pour inhiber le dépôt du dioxyde de manganèse sur les tissus :

- la première consiste en l'utilisation de zéolites (aluminosilicates), échangeurs de manganèse, ce qui permettra la libération lente d'ions de manganèse.
- la seconde est d'employer des sels de métaux de transition en combinaison avec des agents complexants, tels que le EDTA (l'acide éthylènediaminetétraacétique) ou les gluconates, afin, soit de délivrer les quantités appropriées d'ions métalliques libres, soit d'utiliser le complexe formé dans la solution de lavage.

D'autres composés de coordination du manganèse, mais aussi du cuivre, du cobalt et du fer, avec des ligands organiques ont été publiés comme activateurs de H_2O_2 (Figure 9) [58, 59]. L'activité sur le blanchiment des taches était dans tous les cas basse, et aucun des composés brevetés n'a eu d'application.

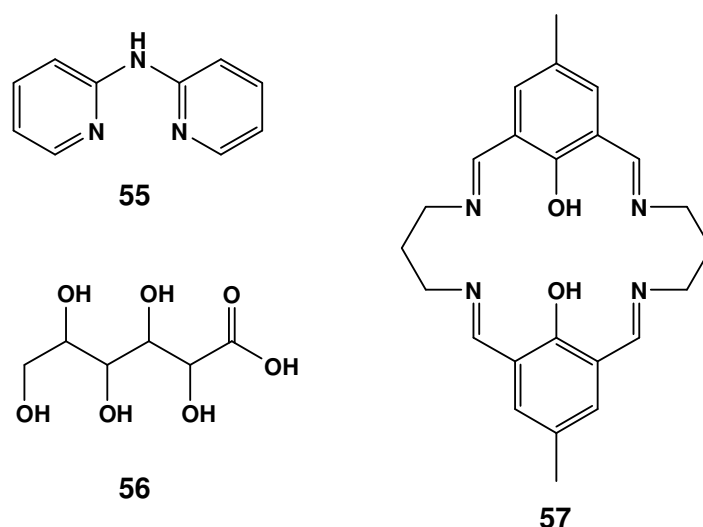


Figure 9 : Ligands brevetés comme catalyseurs de blanchiment en combinaison avec les Mn, Fe, Cu et Co [58, 59]

2.3.4.2 Complexe de manganèse du triazacyclononane

Le premier catalyseur pour le processus de blanchiment, utilisé dans les lessives commerciales, a été un complexe de manganèse bi-nucléaire du 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (tmtacn) (**37**, Figure 5).

Le composé **37** a été introduit dans le détergent " Persil Power ". À cause d'une dégradation accélérée des textiles, résultat d'une activité d'oxydation élevée, ces détergents ont été retirés du marché [60]. Cependant, il est utilisé efficacement pour d'autres applications, tels que les produits de lave-vaisselle.

Les complexes de manganèse du 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane et des ligands dérivés du tmtacn agissent en tant que catalyseurs très efficaces pour le blanchiment des taches par le peroxyde d'hydrogène, à basse température (40°C) [61]. Ces complexes catalysent également l'époxydation des alcènes et l'oxydation des substrats polyphénoliques par le peroxyde d'hydrogène.

Pour comparer l'activité des différents complexes de manganèse en tant que catalyseurs pour l'oxydation des taches, des expériences de blanchiment ont été exécutées sur un système standard de tache, telle que la tache BC-1. Cette tache est produite par l'ébullition prolongée d'une solution de thé en présence du

coton. Il est difficile d'enlever cette tache par les détergents ordinaires, mais elle est sensible aux agents de blanchiment tels que le peroxyde d'hydrogène et les peracides.

Le mécanisme du processus d'oxydation a été étudié par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), dans des solutions aqueuses et en utilisant des composés polyphénoliques et des alcènes [61]. Comme les taches de thé contiennent des chromophores polyphénoliques qui peuvent être oxydés, le catéchol a été employé comme modèle approprié.

En se basant sur les mesures de spectroscopie RPE, il a été suggéré que la première étape implique un processus de transfert d'un électron de l'ion phénolate au dimère $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, qui mène à une espèce di-nucléaire active $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ [61]. Après la réduction initiale, des signaux additionnels ont été trouvés. Ceux-ci sont typiques du complexe de Mn^{IV} mono-nucléaire, ce qui a été confirmé par spectroscopie de masse (ESI-MS).

La deuxième étape supposée est l'oxydation en espèces Mn^{IV} ou Mn^{V} , qui peuvent être mono- ou di-nucléaires.

Le même groupe rapportait l'oxydation des colorants azoïques, catalysée par le complexe $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$ [62]. La participation d'une espèce mononucléaire $[\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}]$ a été de nouveau postulée. Les auteurs indiquent que l'intermédiaire type oxomanganese(V) provoque l'oxydation du colorant azoïque (Schéma 19).

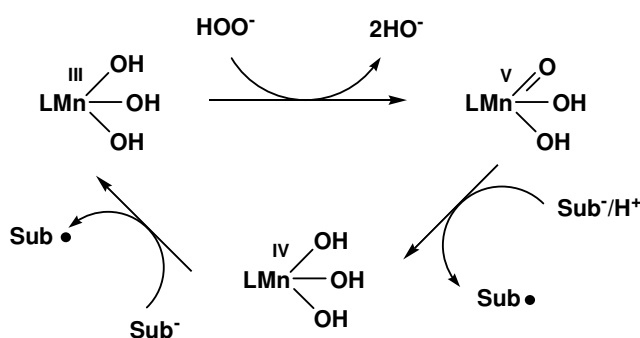


Schéma 19 : Le mécanisme postulé pour l'oxydation des colorants azoïques par le catalyseur Mn-Me₃tacn en présence de H₂O₂ [62]

Le cycle catalytique commence par l'oxydation du Mn(III) en Mn(V) qui aboutit à un intermédiaire de type oxo $Mn^V=O$, suivi de deux processus de réduction.

L'époxydation sélective du styrène (un alcène insoluble dans l'eau) et de l'acide 4-vinylbenzoïque (un alcène hydrophile) par le complexe $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(tmtacn)_2]^{2+}$ et le H_2O_2 a été décrite [61]. De plus, l'activité catalytique de deux autres complexes mononucléaires **58** et **59** (Figure 10) a été étudiée pour l'époxydation des oléfines solubles (ex. l'acide 4-vinylbenzoïque).

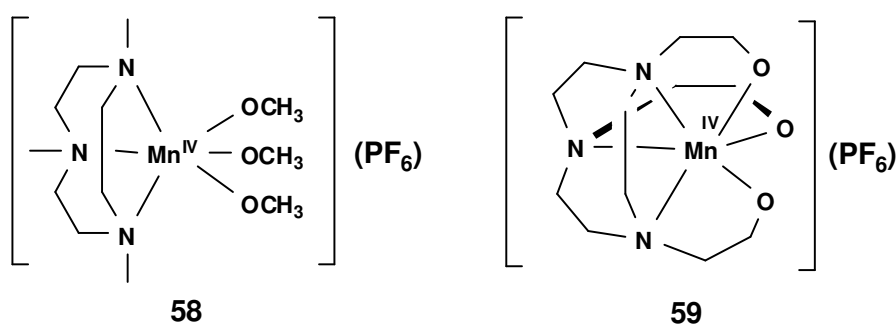


Figure 10 : Structures des complexes de manganèse(IV) **58** et **59** [61]

Le mécanisme de réaction a été étudié en utilisant du peroxyde d'hydrogène marqué avec l'isotope ^{18}O ($H_2^{18}O_2$) et le complexe mononucléaire **59**. Cette étude a révélé la formation de l'époxyde marqué avec ^{18}O , ce qui indique que le transfert d'oxygène a lieu de $H_2^{18}O_2$ et non pas de l'eau [61]. Aucune hydroxylation du groupe aromatique du styrène n'a été observée, et donc il est peu probable que des radicaux hydroxyles se forment sous ses conditions.

Bien que le complexe **59** présente une activité élevée comme catalyseur d'époxydation, il ne catalyse pas le blanchiment de la tache BC-1 à un pH de 7-10 [61]. Cependant, cette observation pourrait être expliquée par les différentes valeurs de pH auxquelles les réactions ont été effectuées (le pH optimal pour l'époxydation a été établi autour de 8.0, tandis que pH optimal pour blanchir s'est avéré être autour de 10), la stabilité du catalyseur dans la formule du détergent ou des interactions spécifiques avec la tache.

Ainsi, il s'avère que l'époxydation catalytique et le blanchiment de tissu impliquent des mécanismes différents [61].

2.3.4.3 Complexe Mn-base de Schiff ^[54]

Ciba, Clariant et **Henkel** ont breveté des complexes de manganèse contenant des imines pour le processus de blanchiment et le DTI (DTI = Dye Transfert Inhibition).

Dans la plupart des cas, l'état d'oxydation du manganèse est III. La Figure 11 dépeint les structures de quelques ligands.

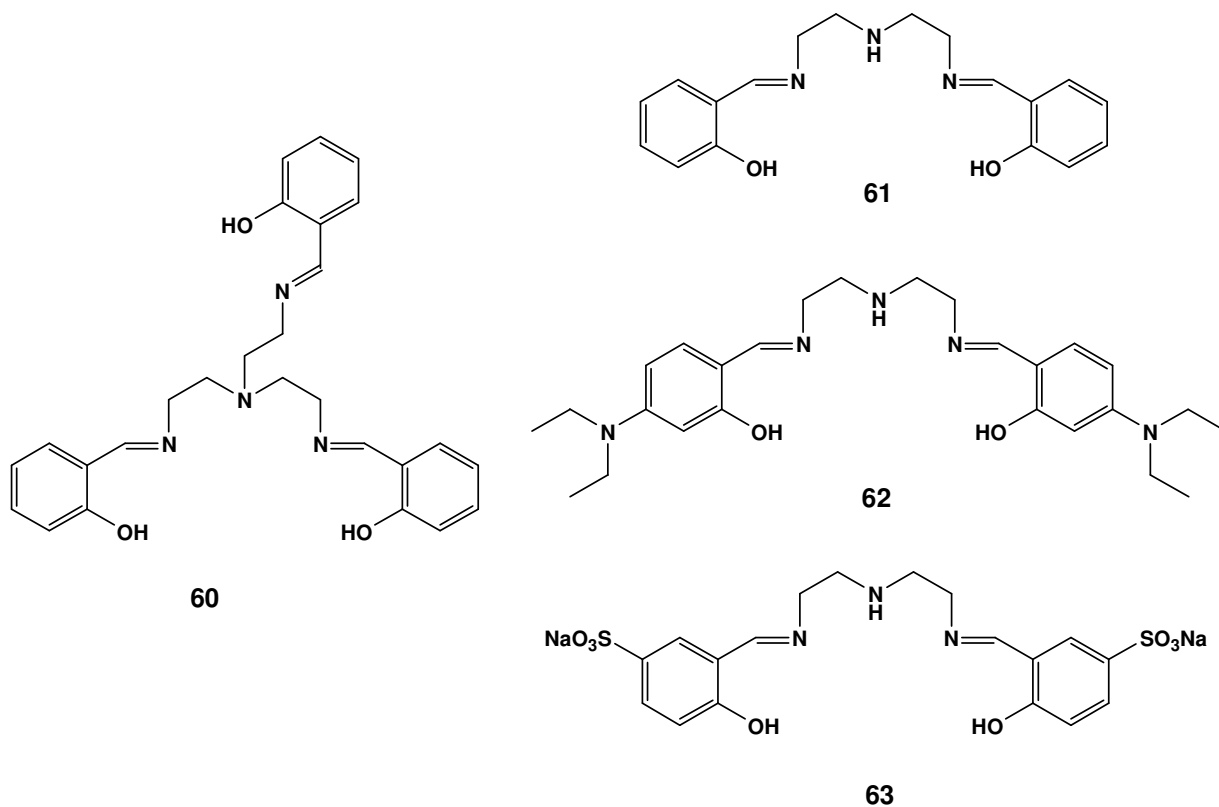


Figure 11 : Exemples de bases de Schiff ^[54]

Les catalyseurs activent le peroxyde d'hydrogène et améliorent ainsi le blanchiment des taches de thé. Dans certains cas, ils surpassent le système de blanchiment conventionnel TAED/percarbonate.

Les composés brevetés par **Ciba** inhibent aussi le transfert de couleur qui, parfois, a lieu, quand des vêtements colorés sont mélangés avec des articles blancs. Ceci est empêché par l'oxydation de la couleur en solution.

Les systèmes Mn-bases de Schiff sont moins efficaces que les complexes Mn-tmtacn mais ils sont plus simples à synthétiser et ils décolorent moins les vêtements.

Ciba a commercialisé un des composés Mn-base de Schiff (Figure 11, ligand **60**) comme catalyseur de blanchiment, spécialement utile à basse température. Aucune information publique n'est disponible sur son incorporation dans un produit de blanchisserie.

De même, aucun brevet ne donne de détails sur le mécanisme, mais la réactivité des complexes de Mn- base de Schiff a été étudiée dans des solutions non-aqueuses.

Des oxydations énantiosélectives ont été réalisées en employant comme agent oxydant le NaOCl, l'iodosylbenzène ou le H₂O₂ en présence de donneurs d'azotes comme, par exemple, l'imidazole. La participation d'un intermédiaire électrophile [Mn^V=O] a été postulée, ce qui conduit à un intermédiaire radicalaire du substrat.

2.3.4.4 Complexes de manganèse macrocycliques « Cross-Bridged »

D.H. Busch et coll. ont synthétisé et étudié les complexes de manganèse et de fer avec des ligands tétraaza- et pentaaza-macrocycliques (Figure 12) [54]. Ces combinaisons de complexes et de ligands ont été brevetées par **Procter&Gamble** pour le processus de blanchiment.

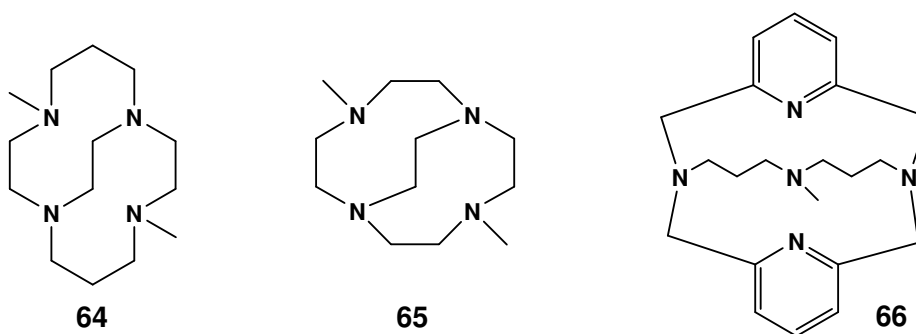


Figure 12 : Ligands macrocycliques « **Cross-Bridged** » [54]

Les complexes de Mn(II) et de Fe(II) du biscyclam présentent une stabilité cinétique élevée, étant donné que la formation du dioxyde de manganèse n'a pas été observée, même après avoir laissé les complexes de manganèse quelques semaines dans une solution de NaOH 2N. Le complexe de Fe(II) est stable

pendant au moins un mois aussi bien dans des solutions très acides (pH = 1) que des solutions très basiques (pH = 13)^[63]. Dans le cas du complexe $[MLCl_2]$ (M = Fe, Mn), un changement rapide des ligands Cl^- et H_2O est réalisé dans une solution aqueuse.

Aucun détail concernant le mécanisme de blanchiment n'a été publié.

2.3.4.5 Complexe de 2,2' : 6,2''-Terpyridine de Mn

Ciba a publié deux brevets sur l'application des complexes de manganèse avec divers ligands terpy (Figure 13) pour le processus de blanchiment des textiles. Il s'est avéré que ces espèces activent le peroxyde d'hydrogène et blanchissent les taches de thé ^[64, 65].

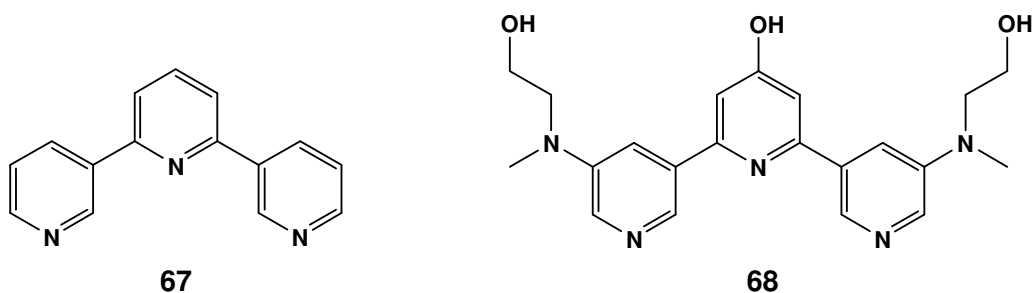


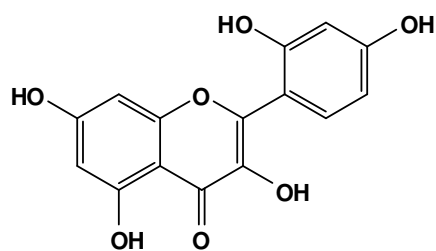
Figure 13 : Structure du 2,2' : 6,2''-terpyridine (terpy) (**67**) et un exemple de ligand terpy modifié (**68**) ^[64, 65]

Une performance plus élevée que celle du système de blanchissement TAED/ percarbonate a été rapportée, sans une décoloration significative du coton. Un brevet ultérieur revendique des composés similaires actifs dans le processus de blanchiment des taches, en utilisant l'oxygène moléculaire.

Ceci a été illustré par le blanchiment de la tache de thé, dans une formule de détergent sans aucun ajout d'agent de blanchiment peroxy- ^[66].

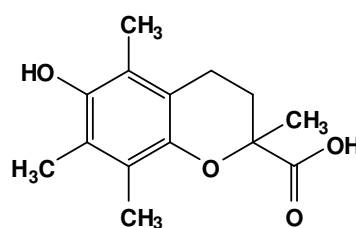
Pour leurs études mécanistiques, Wieprecht et coll. ^[67] ont utilisé des substrats modèle homogènes tels que la 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone (Morin) (**69**, (Figure 14)) et un analogue de la vitamine E hydrophile (Trolox) (**70**, Figure 14)). Les activités de ces complexes, comme catalyseurs homogènes de blanchiment en présence de H_2O_2 , ont été comparées à celle de $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(tmtacn)_2]^{2+}$. On a trouvé que, pour le Morin, deux catalyseurs Mn-terpy surpassent le catalyseur Mn-tmtacn, tandis que, dans le cas du Trolox, un

des catalyseurs présente une activité catalytique similaire à celle de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{tmtacn})_2]^{2+}$. Les potentiels redox des deux substrats sont similaires et il a été suggéré que le complexe Mn-terpy, le moins actif, réagisse par une étape différente. Le Trolox peut être oxydé par un processus de transfert d'un électron ou seulement par un transfert couplé d'un proton et d'un électron, tandis que le Morin peut être oxydé par une variété de mécanismes d'oxydation ^[67].



69

3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone
(Morin)



70

acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthyl-carboxylique (Trolox)

Figure 14 : Structure du 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone (Morin) (69) ^[68] et de l'acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthyl-carboxylique (Trolox) (70) ^[69]

2.3.4.6 Complexe de manganèse avec des ligands polypyridinamine ^[54]

Henkel rapportait une amélioration du blanchiment des taches en employant des complexes de manganèse à base de ligands TPA (Figure 15).

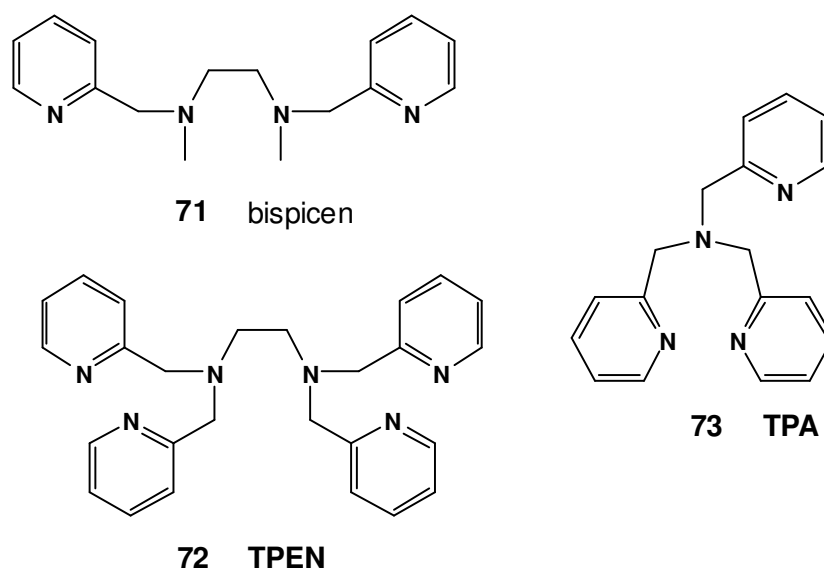
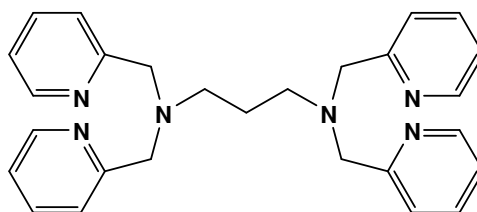


Figure 15 : Structure des ligands : bispicen = *N, N'*-bis(pyridin-2-ylméthyl)-1,2-diamino-éthane (**71**) ; TPA = (tris(pyridin-2-ylméthyl)amine (**73**) ; TPEN = tétrakis(pyridin-2-ylméthyl)-éthylènediamine (**72**) ^[54]

Aucun exemple de blanchiment des textiles n'est inclus dans le brevet, mais les données rapportées montrent un blanchiment accéléré d'un substrat flavanoïde - le Morin (3,5,7,2'-pentahydroxyflavone) - en utilisant $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{TPA})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$.

Clariant a affirmé que les complexes de manganèse à base de TPEN (Figure 15) étaient utiles dans les détergents ^[54]. En combinaison avec le peroxyde d'hydrogène, ce composé catalyse le blanchiment des taches de thé, de curry et de betteraves rouges. Le blanchiment a été également amélioré par la présence de peracides.

Feringa et coll. ont publié les travaux sur l'utilisation des complexes de manganèse à base de TPTN (TPTN = *N, N, N', N'*-tétrakis(2-pyridylméthyl)-1,3-propanediamine) (**74**, Figure 16) comme catalyseurs efficaces pour l'époxydation des alcènes et pour l'oxydation des alcools en aldéhydes et cétones, en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant et l'acétone comme solvant ^[70].

**74 TPTN****Figure 16** : Structure du TPTN = *N,N,N',N'*-tétrakis(2-pyridylméthyl)-1,3- propanediamine (**74**) [70]

La formation des espèces mono- et di-nucléaires a été indiquée par spectroscopie ES-MS et RPE mais aucune proposition mécanistique n'a été donnée.

2.3.5 Critères de caractérisation des catalyseurs [2]

Les principaux problèmes qui surgissent au cours du processus de blanchiment sont la décoloration des textiles colorés et le transfert de couleur aux textiles blancs. Afin de déterminer la qualité d'un catalyseur, les industriels pratiquent trois types de mesures :

1. efficacité DTI (**a**)
2. décoloration des textiles
3. dégradation des fibres

1. Efficacité DTI (**a**)

En ce qui concerne l'inhibition du transfert de couleur par oxydation catalytique en milieu aqueux, considéré comme étant essentiellement une réaction homogène, la performance d'une substance spécifique est exprimée par son efficacité DTI (**a**) :

$$(I) \quad a = \left\{ \left[\frac{Y(E) - Y(A)}{Y(W) - Y(A)} \right] \right\} \times 100\%$$

où

$Y(W)$ = coefficient de luminance avant traitement

$Y(A)$ = coefficient de luminance après traitement mais sans catalyseur

$Y(E)$ = coefficient de luminance en présence de catalyseur

D'abord, pour un ensemble donné de conditions expérimentales et en l'absence de catalyseur, l'étendue de la coloration d'un tissu de coton blanc est déterminé par son coefficient de luminance CIE avant ($Y(W)$) et après traitement ($Y(A)$). Ensuite, l'expérience est répétée avec la seule différence qu'une petite quantité de catalyseur à tester est ajoutée. De nouveau, l'étendue de la coloration est caractérisée par la luminance CIE ($Y(E)$). Qualitativement, deux résultats opposés d'un tel test sont envisageables :

- Si $Y(E)=Y(A)$, le tissu blanc est également coloré dans les deux cas, c'est-à-dire qu'ajouter le catalyseur n'améliore pas du tout la situation. Un tel catalyseur est inutile et, suivant l'équation (I), on lui assigne une valeur **a** égale à 0%.
- De manière opposée, si l'ajout d'un catalyseur empêche complètement la coloration du tissu blanc, $Y(E)=Y(W)$ et **a** vaut 100%. La performance d'un tel catalyseur est parfaite.

En règle générale, les catalyseurs ayant une valeur **a** supérieure à 80% fournissent d'excellents résultats.

On remarquera que (**a**) n'est pas constante pour toutes les couleurs. Ainsi, certaines sont particulièrement résistantes à l'oxydation. D'autres s'attachent extrêmement vite au tissu et donc l'oxydation catalytique n'a pas le temps de protéger le tissu. C'est pourquoi de bons systèmes DTI doivent être spécialement actifs durant la phase initiale du cycle de lavage, au moment où la concentration de colorants « migrants » dans le milieu aqueux est la plus élevée.

2. Décoloration des textiles

La décoloration des textiles est exprimée par le paramètre **d**.

Une valeur de référence d_{ref} est d'abord déterminée, en absence de catalyseur, en mesurant la réfractance $\beta(\lambda)$, avant et après le traitement complet. Ces spectres sont ensuite transformés en fonctions $K(\alpha)/S(\alpha)$ selon la théorie de Kubelka-Munk (voir équation (II)).

$$d(\%) = \frac{K}{S}$$

$$(II) \quad \frac{K(\alpha)}{S(\alpha)} = \frac{\{1 - \beta(\lambda)\}^2}{\{2 \times \beta(\lambda)\}}$$

On note $K(\alpha)$ la constante d'absorption Kubelka-Munk et $S(\alpha)$ la constante de diffusion Kubelka-Munk. Le rapport $K(\alpha)/S(\alpha)$ est directement proportionnel au nombre de molécules sur les fibres.

d_{ref} est évaluée à $\lambda = \lambda_{max}$ suivant l'équation (III) et représente la quantité relative du colorant dégradé avec le système sans catalyseur. Idéalement, $d_{ref} = 0$.

$$(III) \quad d = \left\{ \frac{\left[\frac{K(\lambda_{max})}{S(\lambda_{max})} \right]_{avant} - \left[\frac{K(\lambda_{max})}{S(\lambda_{max})} \right]_{après}}{\left[\frac{K(\lambda_{max})}{S(\lambda_{max})} \right]_{avant}} \right\} \times 100\%$$

Cependant, en pratique, même un système sans catalyseur donne lieu à une décoloration. Pour qualifier un système de référence pertinent, d_{ref} ne doit pas excéder d_{tol} , d_{tol} étant la décoloration maximale tolérable. L'expérience est ensuite répétée en présence du catalyseur. Normalement, mais pas nécessairement, la décoloration correspondante d_{cat} est supérieure à d_{ref} . Une décoloration minimale ($d_{cat} - d_{ref}$) est tolérée tant que le bilan entre bénéfiques et dommages de l'additif de blanchiment est avantageux.

3. Détermination du dommage des textiles

L'évaluation est basée sur la mesure du degré de polymérisation (DP) des fibres de coton. L'évaluation est réalisée avant et après avoir effectué cinq cycles consécutifs de lavage, d'abord sans catalyseur et ensuite avec le catalyseur. La perte relative de fibres est exprimée par un pourcentage f selon l'équation (IV):

$$(IV) \quad f = \left\{ \frac{[DP_{\text{avant}} - DP_{\text{après}}]}{DP_{\text{avant}}} \right\} \times 100\%$$

où DP désigne le degré de polymérisation.

L'évaluation du dommage aux textiles est similaire à la détermination de la décoloration des fibres. On détermine d'abord la perte de fibres en absence de catalyseur (f_{ref}), puis en présence de catalyseur (f_{cat}). On calcule enfin ($f_{\text{cat}} - f_{\text{ref}}$). On peut remarquer que le dommage provoqué aux fibres dépend de la couleur de ces fibres. La raison n'en est toutefois pas connue pour l'instant.

2.3.6 Espèces actives dans le processus de blanchiment ^[2]

Les espèces potentiellement actives dans le processus de blanchiment sont les radicaux. En particulier, le radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) et le perhydroxyle ($\text{HOO}\cdot$). Ce dernier est moins connu dans la littérature comme ayant une action dans le processus de blanchiment ^[2].

Les espèces actives dans le processus de blanchiment proposées par J. Dannacher sont illustrées par le Schéma 20 ^[2].

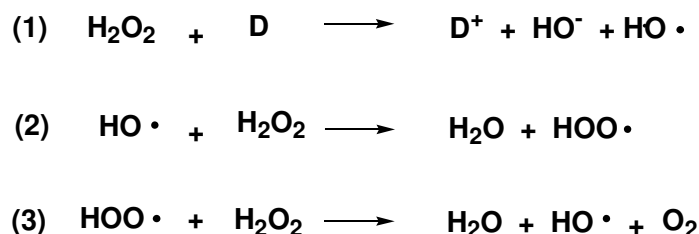


Schéma 20 : Les espèces actives dans le processus de blanchiment proposé par J. Dannacher ^[2]

Le mécanisme consiste en le transfert d'un électron d'un donneur arbitraire (**D**) au peroxyde d'hydrogène, ce qui induit une réaction radicalaire en chaîne qui a comme conséquence la dismutation du H_2O_2 (réaction de Fenton (1), Schéma 20).

D peut être un cation métallique ou l'anion perhydroxyle ($\text{HOO}\cdot$).

La pertinence de ce modèle mécanistique a été confirmée expérimentalement.

Afin de mettre en évidence l'espèce active du processus, le protocole expérimental suivant a été défini. D'abord, les composants principaux du système test sont une solution tampon de pH = 10.5, de peroxyde d'hydrogène à 6.5 mM comme oxydant et un morceau de coton taché de thé comme référence pour quantifier les effets de blanchiment.

À ce système a été ajouté un " scavenger " ($c = 1\text{mM}$) de radical hydroxyle. Les molécules choisies ayant une telle activité sont : le hexacyanoferrate(II) de potassium et le 4-nitroso-*N,N*-diméthylaniline. Les deux composés peuvent être utilisés en milieu basique et sont caractérisés cinétiquement. Ils réagissent avec le radical ($\text{HO}\cdot$). Il a été observé que l'effet de blanchiment n'est pas diminué. La conclusion est donc que le radical hydroxyle n'est pas l'agent dominant dans le processus de blanchiment.

Pareillement au test précédent, pour le radical perhydroxyle, présent sous la forme de sa base conjuguée ($\cdot\text{O}_2^-$), est ajouté le " scavenger " hydroquinone. Dans ce cas, une diminution de l'effet de blanchiment en fonction de la concentration de l'hydroquinone a pu être observée.

Ceci a permis de conclure que l'espèce active prépondérante dans le processus de blanchiment est le superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$).

Des travaux de recherche ont été engagés dans ce domaine afin de trouver des catalyseurs aussi efficaces mais encore plus sélectifs. Les recherches s'orientent surtout vers des catalyseurs fonctionnant à plus basse température ($10^\circ\text{-}30^\circ\text{C}$) que les activateurs classiques ($40^\circ\text{-}60^\circ\text{C}$). Ces catalyseurs doivent être non-seulement efficaces et stables, ils doivent également être non-toxiques, écologiques et assez bon marché.

3 But du travail

Dans le contexte décrit précédemment, le but de ce travail de thèse consistait à développer un nouveau système catalytique à base de manganèse efficace pour le processus d'oxydation avec H_2O_2 comme oxydant.

La nouveauté du système est basée sur l'utilisation d'un type de ligand inédit, qui devrait être obtenu d'une manière simple et efficace.

Nous avons choisi d'étudier la synthèse des analogues totalement saturés des porphyrines (**Figure 17**). Ce type de composés est inconnu dans la littérature.

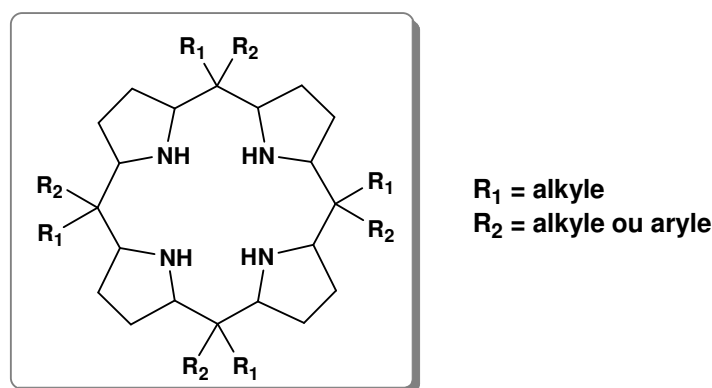


Figure 17 : Structure du ligand à synthétiser

Les substrats choisis à notre étude sont les *méso*-octaalkyporphyrinogènes.

Afin de synthétiser de tels catalyseurs, les questions que nous nous sommes posées sont les suivantes :

- Est-ce que les *méso*-octaalkyporphyrinogènes peuvent être réduits ?
- Est-ce que nous pouvons transformer les *méso*-octaalkyporphyrinogènes en bons ligands pour chélater les métaux ?
- Quelles sont les propriétés de ces complexes ?

Les étapes principales de ce travail sont présentées ci-dessous :

- Le **chapitre 4** décrit la synthèse et la caractérisation des substrats (porphyrinogènes).
- Le **chapitre 5** traite l'hydrogénation catalytique des trois *méso*-octaalkyloporphyrinogènes.
- Le **chapitre 6** contient les résultats concernant la réaction de complexation de la *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine par des cations métalliques.
- Les résultats préliminaires sur l'époxydation des alcènes, en utilisant H₂O₂ comme oxydant et le complexe de manganèse(II) de la *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine sont présentés dans le **chapitre 7**.

4 Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes

Parmi les applications des métalloporphyrines synthétiques, on peut citer leur utilisation comme catalyseurs pour l'oxydation des substrats organiques. L'intérêt pour la synthèse et la chimie de coordination des analogues des porphyrines n'a pas cessé d'augmenter. Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes sont considérés comme des analogues des porphyrines et par conséquent le nombre des études consacrées à cette classe de composés a augmenté en parallèle avec le nombre de publications consacrées aux porphyrines.

4.1 Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes : Structure et Nomenclature

Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes représentent une classe de composés macrocycliques constitués de quatre pyrroles liés dans les positions 2 et 5 du pyrrole par des atomes de carbone hybridés en sp^3 substitués par deux groupements alkyles.

Le premier représentant de cette classe de composés fut le *méso*-octaméthylporphyrinogène, synthétisé en 1886, par le chimiste A. Baeyer ^[71].

La nomenclature IUPAC des ces composés est la suivante : le 5, 5, 10, 10, 15, 15, 20, 20-octaalkylporphyrinogène.

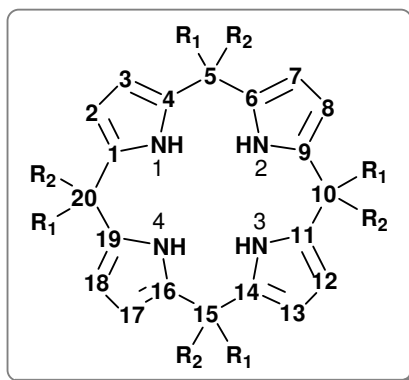


Figure 18 : Système de numérotation du squelette du porphyrinogène: les carbones sp^3 portent alors les numéros 5, 10, 15, 20, les positions α et β des cycles pyrroliques sont notées respectivement 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 et 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 et enfin aux quatre atomes d'azote sont attribués les numéros 1, 2, 3, 4 [72]

Les macromolécules cycliques constituées de cycles insaturés (arène ; ici le pyrrole) sont regroupées sous le nom générique des calix[n]arènes (ici calix[4]pyrroles [73]), où n indiquant le nombre d'arènes compris dans le macrocycle [74].

4.2 Conformations des *méso*-octaalkylporphyrinogènes dans l'état solide

Nous avons choisi d'étudier la conformation des *méso*-octaalkylporphyrinogènes afin d'avoir des indications sur la conformation de ces composés à l'état solide et en solution.

Selon l'orientation des unités aromatiques, les calix[4]arènes peuvent adopter quatre conformations, désignées par conformation 1,3-alternée, 1,2-alternée, cône partiel, cône (voir Figure 19) [75]. À partir de la conformation "cône", la conformation "cône partiel" est obtenue par inversion d'une des unités aromatiques et les conformations "1,2-alternée" et "1,3-alternée", par celle de deux unités aromatiques respectivement adjacentes et opposées.

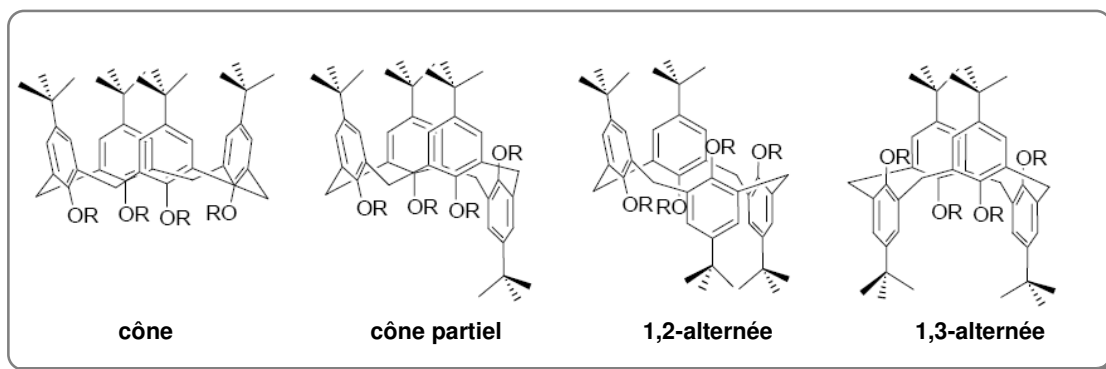


Figure 19 : Les quatre conformations d'un calix[4]arène [75]

La même nomenclature est utilisée pour les *méso*-octaalkylporphyrinogènes [76] ; ces conformations sont illustrées dans la Figure 20:

- "cône" (tous les cycles pyrroles orientés dans la même direction).
- "cône partiel" (trois cycles pyrrole se dirigeant « vers le haut » ou « vers le bas », le quatrième adoptant une orientation intermédiaire).
- "1,2-alternée" (deux pyrroles voisins se dirigeant « vers le haut » et les deux autres « vers le bas »).
- "1,3-alternée" (les cycles pyrroles adjacents sont orientés dans des directions opposées).

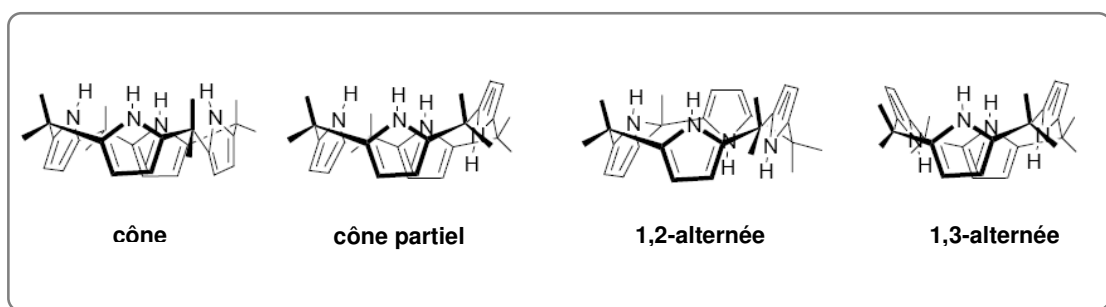


Figure 20 : Les quatre conformations d'un *méso*-octaalkylporphyrinogène [76]

Si on compare les structures cristallographiques connues pour les *méso*-octaalkylporphyrinogène avec les structures des porphyrines, on constate que les porphyrinogènes peuvent adopter plusieurs conformères

tandis que les porphyrines possèdent un espace conformationnel beaucoup plus restreint [73, 77-79]. Les structures cristallographiques des *méso*-octaalkylporphyrinogènes connues [73, 77] montrent que les cycles pyrroliques adjacents adoptent des conformations opposées (les axes du dipôle des cycles pyrroles adjacents sont orientés dans des directions opposées comparé au plan moyen du macrocycle). Les cycles pyrroliques qui se trouvent dans des positions diamétralement opposées (unités pyrroliques 1,3 respectivement 2,4 (voir Figure 20)) pointent dans la même direction comparée au plan moyen du macrocycle et forment ainsi une sorte de pyramide. Cette conformation est typique pour les *méso*-octaalkylporphyrinogènes dans l'état cristallin, qui ne sont pas liés à un autre substrat comme par exemple des anions, des cations ou même d'autres molécules neutres.

En présence d'anions (comme par exemple les ions bromure ou chlorure), la conformation du macrocycle subit un changement [73, 78]. Les complexes des porphyrinogènes avec les anions halogénure (Br, Cl⁻) adoptent la conformation "cône" avec les quatre pyrroles pointant tous dans la même direction. Cette conformation a été détectée par analyse cristallographique [73]. L'analyse de ces complexes par spectroscopie RMN-¹H et ¹⁹F [80] est compatible avec l'hypothèse que le changement de la conformation telle qu'il a pu être déterminé dans la phase solide est aussi présent en solution [81].

Dans la Figure 21 sont illustrées les deux conformations du *méso*-octaméthylporphyrinogène [73].

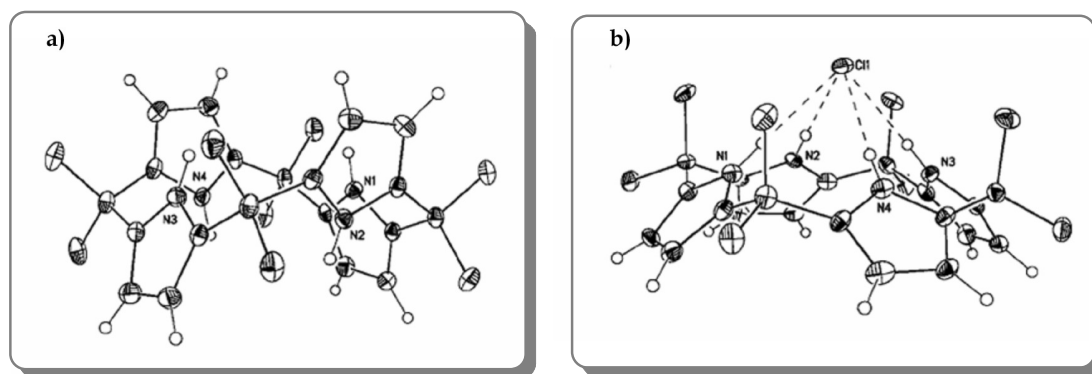


Figure 21 : Structure RX du *méso*-octaméthylporphyrinogène à l'état solide (a) et du complexe avec le Cl⁻ (b) [73]

La coordination des porphyrinogènes ne se limite pas aux anions. Les composés de coordination entre le *méso*-octaméthylporphyrinogène et les deux solvants neutres, le méthanol (MeOH) [78] et le diméthylformamide (DMF) [78] ont été obtenues et leurs structures en phase solide ont pu être caractérisées par rayons X.

Dans les deux cas, deux molécules de substrat (MeOH ou DMF) sont coordonnées au porphyrinogène *via* deux ponts hydrogènes chacun (ce qui expliquerait la stabilisation de la conformation).

Les deux complexes adoptent des conformations différentes : en présence de méthanol, le porphyrinogène adopte la conformation 1,3-alternée (voir Figure 22a) tandis que dans le cas du complexe du DMF, le macrocycle adopte une conformation 1,2-alternée (voir Figure 22b). La structure 22a indique que chaque molécule de méthanol est coordonnée à deux cycles pyrroliques opposés, orientés dans la même direction.

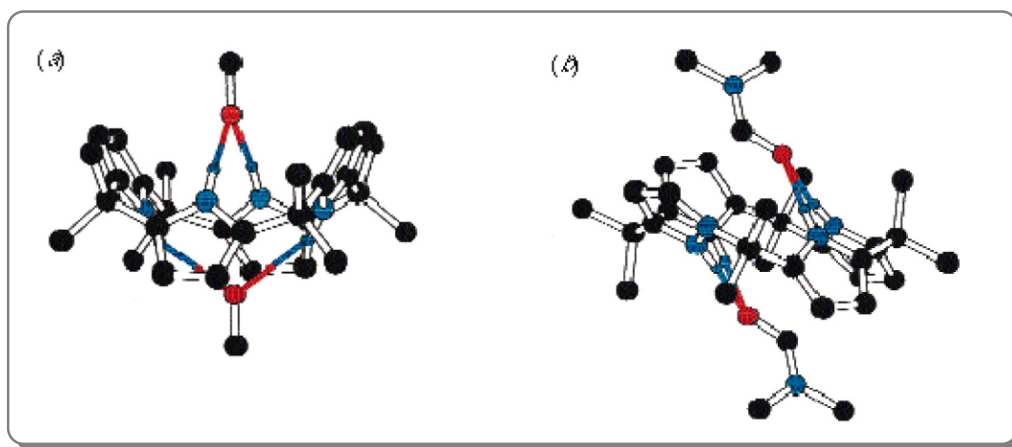


Figure 22 : Structure RX du *méso*-octaméthylporphyrinogène avec 2•MeOH (a) et avec 2•DMF (b) [78]

Chaque molécule de DMF est coordonnée à deux unités pyrroles adjacentes (structure 22 b). Chaque molécule de DMF se trouve au-dessus du plan d'un cycle pyrrole, pointant dans la direction opposée, mais arrangé dans un plan parallèle à une distance de 3.363 Å, suggérant qu'une interaction π - π stabilise la conformation 1,2-alternée [78].

Les exemples de calix[4]arènes 1,2-alternés sont rares, le complexe de DMF étant le premier porphyrinogène ayant une telle conformation. La même conformation 1,2-alternée a été observée pour le β -octabromo-*méso*-octaméthylporphyrinogène à l'état solide [79] (Figure 23).

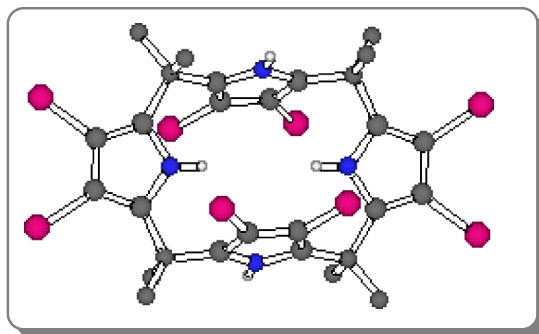


Figure 23 : Structure RX du β -octabromo-*méso*-octaméthylporphyrinogène [79]

La structure révèle que le β -octabromo-*méso*-octaméthylporphyrinogène existe dans une conformation chaise comme la conformation 1,2-alternée aplatie dans l'état solide (c'est-à-dire les angles dièdre entre les cycles pyrroliques et le plan qui passe par les atomes de carbone de position *méso* sont 66.8° , 5.8° , -66.8° et -5.8°).

Le *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène présente la conformation cône partiel (Figure 24). Une molécule d'acétonitrile est coordonnée à trois unités pyrroles adjacentes pointant dans la même direction.

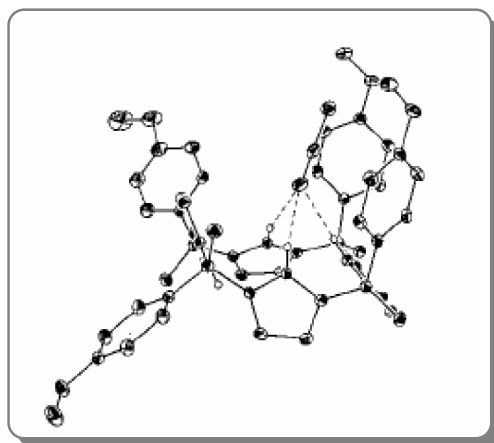


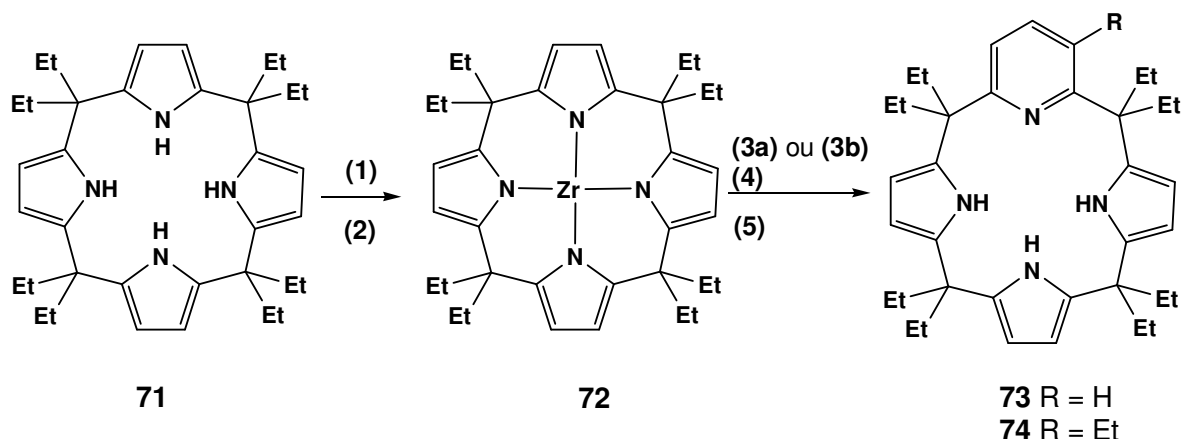
Figure 24 : Structure RX du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène avec CH_3CN [82]

4.3 L'utilisation du *méso*-octaalkylporphyrinogène comme ligand dans la chimie organométallique

Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes ne forment pas de complexes de coordination avec des métaux sous des conditions typiquement utilisées dans la chimie de coordination (solution aqueuse ou solution dans des solvants organiques polaires, utilisation des sels de métaux ainsi que l'application de base du type amine ou d'autres bases avec des pK_a en dessous de 14 à 15). En 1991, Floriani et coll. ont montré qu'il fallait obtenir la forme tétradéprotonnée du *méso*-octaalkylporphyrinogène pour être capable de former des complexes avec des métaux de transition à haut état d'oxydation (Fe^{II} , Mo^V) [83].

Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes sont d'abord déprotonnés en utilisant au moins 4 équivalents de la base forte *n*-BuLi. Le mélange réactionnel ainsi obtenu réagit comme si la forme tétradéprotonnée était présente en solution. Si on traite ce mélange avec divers ions métalliques sous forme de sel (K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{4+} , Ru^{4+} etc)[84, 85] on peut isoler les complexes correspondants. La déprotonation et la complexation doivent être effectuées à l'abri de l'oxygène (complexes métalliques instables) et de l'eau.

En utilisant les complexes ainsi obtenus comme produits de départ, des transformations nouvelles ont pu être étudiées. A partir du complexe de zirconium du *méso*-octaéthylporphyrinogène [86, 87] *via* une hydrocarbonylation réductrice suivie de l'hydrolyse (voir Schéma 21), un des cycles pyrroliques a pu être élargi pour obtenir un cycle pyridinique.



Conditions de réaction: (1) 4 éq. *n*-BuLi; (2) ZrCl₄; (3a) KH ou (3b) KH + C₂H₄; (4) CO; (5) hydrolyse

Schéma 21 : Synthèse du complexe de Zr du porphyrinogène **72** et sa transformation en calixpyridine **73** et **74** selon Floriani [87]

La structure cristallographique du complexe **72** de Zr du *méso*-octaéthylporphyrinogène [86] est montrée dans la Figure 25.

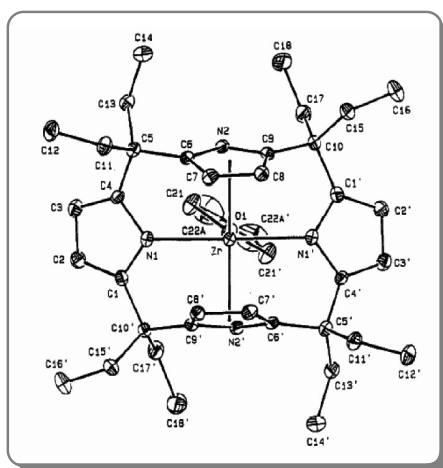


Figure 25: Structures RX du complexe de Zr du *méso*-octaéthylporphyrinogène (**72**) [86]

Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes ne peuvent pas être transformés en porphyrines par simple déhydrogénation (= oxydation). En 1996, Floriani et coll. décrivaient les "porphyrines artificielles" (formes

oxydées de porphyrinogène différentes des porphyrines), produits obtenus à partir de complexes métalliques du *méso*-octaalkylporphyrinogène ^[88] (voir Schéma 22).

Le Schéma 22 montre l'oxydation par étapes d'un complexe métallique du porphyrinogène à une porphyrine artificielle ^[88]. Une telle oxydation permet, selon la nature du métal et de l'agent oxydant, l'isolation de toutes espèces rapportées.

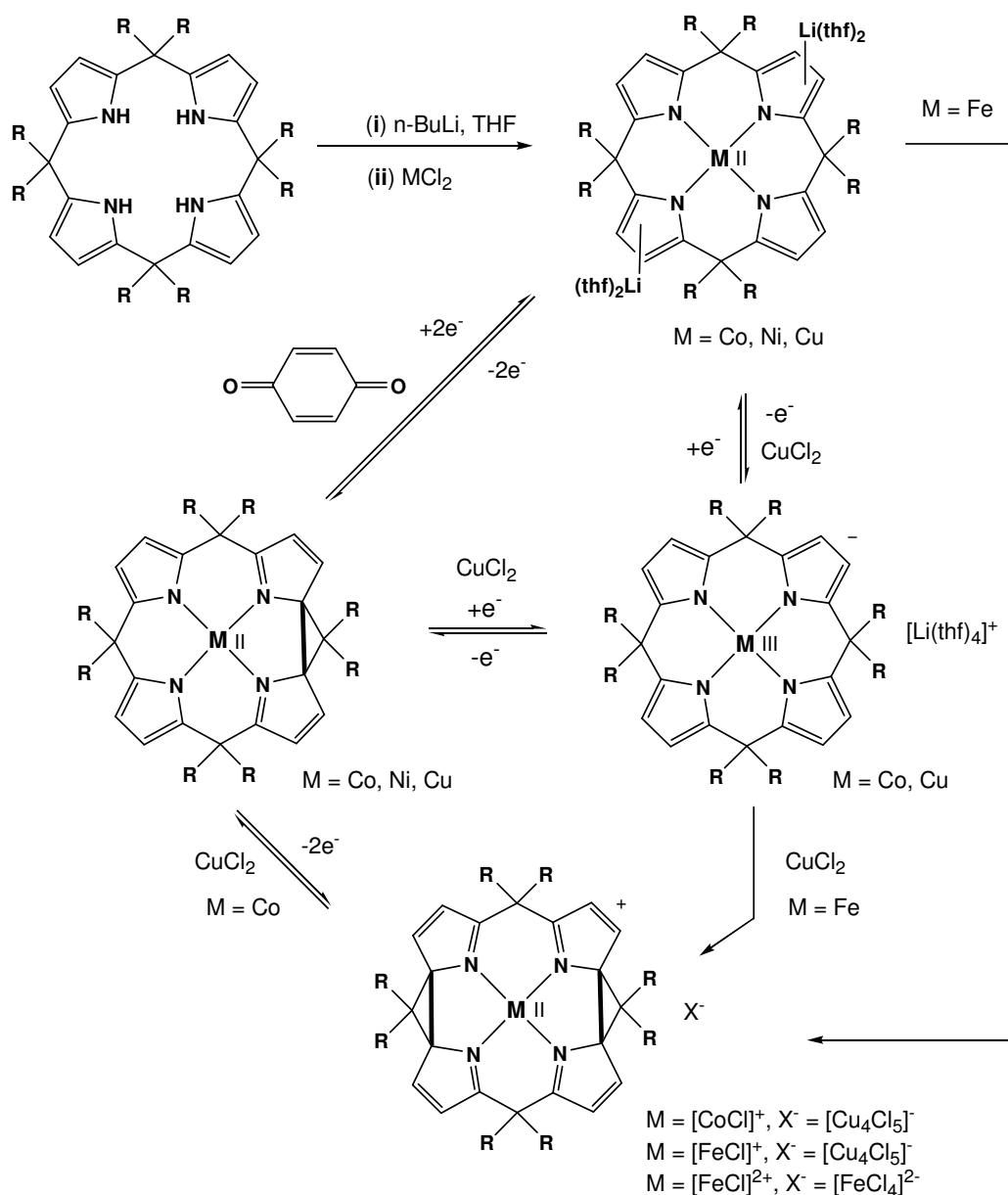


Schéma 22 : Oxydation de complexes métalliques du porphyrinogène en "porphyrines artificielles" ^[88]

Bien que la formation d'une unité de cyclopropane soit un processus d'oxydation globalement à deux électrons, elle se fait par l'intermédiaire de deux étapes à un électron : premièrement, l'oxydation du métal(II) en métal(III), suivie de la formation d'une unité de cyclopropane et de la réduction concomitante de M(III) à M(II) [88].

Le monocyclopropane se forme avec une variété de métaux de transition : Ni, Cu, Co, en utilisant la *p*-benzoquinone comme oxydant, alors que le biscyclopropane est obtenu seulement avec le Co et le Fe, quand CuCl₂ est utilisé.

4.4 L'importance des porphyrinogènes

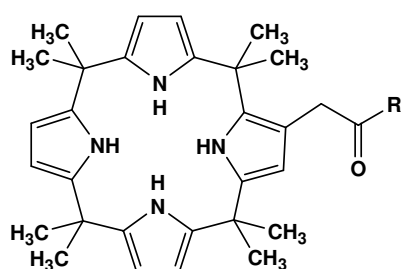
Ces dernières années, ces composés ont été étudiés intensivement par différents groupes de recherche.

Ainsi, le groupe de Floriani (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse) a étudié les propriétés des *méso*-octaalkylporphyrinogènes, en tant que ligands pour la complexation des cations métalliques [72, 89] et leurs transformations pour obtenir de nouvelles structures inattendues [88, 90].

Le groupe de Sessler (University of Texas à Austin, Etats Unis) a synthétisé de nouveaux porphyrinogènes et des dérivés obtenus à partir de ces *méso*-octaalkylporphyrinogènes. Le but de ces études est de développer et de trouver des applications de ces composés comme :

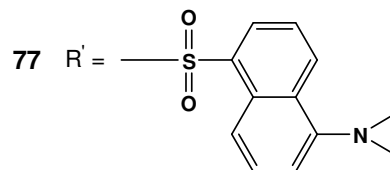
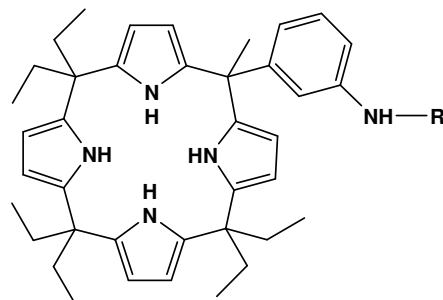
- sondes optiques pour des anions (chlorure, fluorure, dihydrogénophosphate, carboxylate) (molécules **75 - 77**, voir Figure **26**) et des molécules neutres (alcools, amines, amides) [81].
- supports solides pour *High Performance Liquid Chromatography* utiles à la séparation des nucléotides, des oligonucléotides, des aminoacides N-protégés [91] (porphyrinogène **78**, voir Figure **26**).
- sondes pour les cations [92] (composé **79 - 81**, voir Figure **26**).

a) Structures des porphyrinogènes utiles pour la construction des sondes optiques pour anions

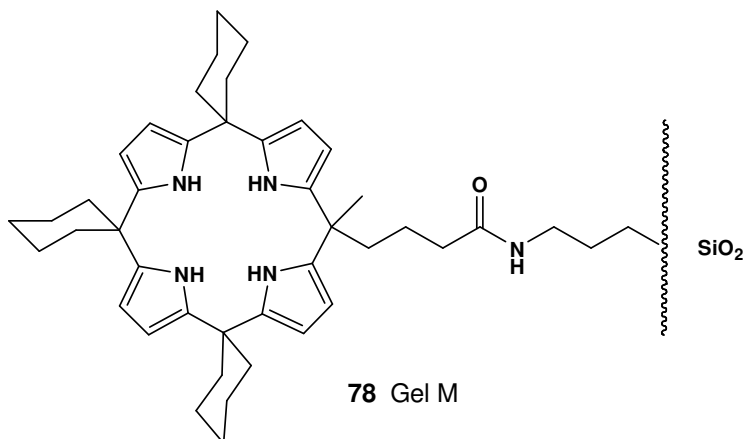


75 R = NH-1-anthryle

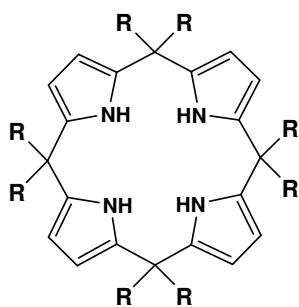
76 R = NH-9-anthryle



b) Support solide pour HPLC

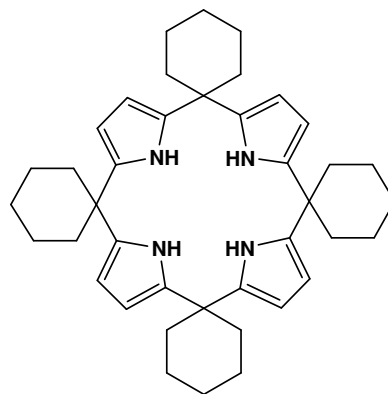


c) Structures des *méso*-octaalkylporphyrinogènes utiles pour la construction des sondes pour cations



79 R = CH₃

80 R = CH₂CH₃



81

Figure 26 : Structures des divers *méso*-octaalkylporphyrinogènes [81, 91, 92]

4.5 Synthèse des *méso*-octaalkylporphyrinogènes et *méso*-tétraalkyl-tétraarylporphyrinogènes décrite dans la littérature

La caractéristique la plus attirante de la chimie des porphyrinogènes est la simplicité de la synthèse de ces systèmes. La méthode de préparation des porphyrinogènes β - ou *méso* substitués, connue depuis plus de 120 ans, est la condensation des pyrroles avec des cétones aliphatiques ou aromatiques, en présence d'un acide de Lewis ou Brønsted, notamment l'acide méthane sulfonique [72, 80, 93, 94], l'acide trifluoroacétique [95] et le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [96, 97].

Les solvants employés sont : le méthanol [72, 94, 98], l'éthanol [72, 99], l'acétonitrile [96] et le dichlorométhane [95].

Les bons rendements obtenus au cours des condensations simples d'un pyrrole et une cétone, ont permis de concevoir la préparation des porphyrinogènes modifiés à partir, soit de plusieurs pyrroles et une cétone, soit d'un pyrrole et diverses cétones.

En fonction des produits de départ impliqués dans la réaction de condensation, celle-ci peut être classifiée ainsi [100] :

- **homo-condensation** – la réaction d'un pyrrole non-substitué ou 3,4-disubstitué avec une seule cétone.
- **condensation mixte** réalisée entre plusieurs cétones et un pyrrole ou plusieurs pyrroles et une seule cétone.

4.5.1 Homo-condensations

En 1886, Baeyer décrit la synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**), le premier membre de cette classe de macrocycles tétrapyrroliques, par la condensation du pyrrole avec l'acétone dans l'éthanol absolu et catalysée par l'acide chlorhydrique [71] (Schéma **23**).

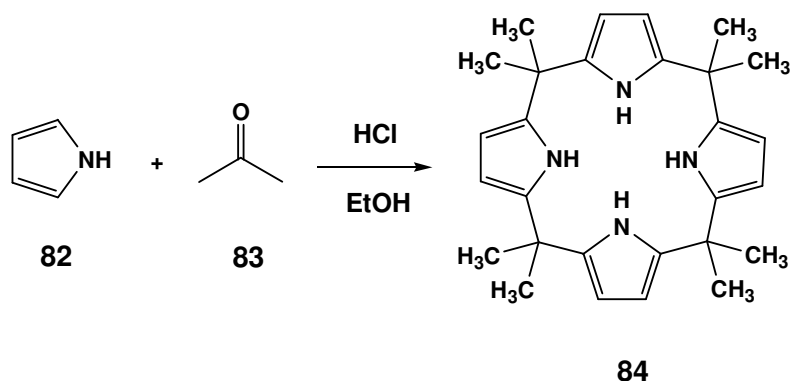


Schéma 23 : Synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) [71]

Ultérieurement au travail de Baeyer, la même année, Dennstedt et Zimmermann ont également étudié cette réaction en utilisant ZnCl_2 comme catalyseur [101-103].

Plusieurs modifications ont été apportées à cette stratégie permettant l'utilisation d'une plus grande variété de pyrroles et de cétones. Nous discutons ci-dessous les étapes importantes de ces développements.

Trente ans plus tard, en 1917, Chelintzev et Tronov ont répété ces réactions et ont proposé la structure tétramérique pour les macrocycles obtenus [104]. Cette hypothèse a été confirmée presque 40 ans plus tard, en 1955, par Rothmund et Gage [93] en utilisant les méthodes classiques de dégradation pour vérifier la structure proposée.

Chelintzev et coll. ont effectué plusieurs autres réactions, parmi lesquelles une condensation entre le pyrrole et l'éthyl-méthyl-cétone [105]. Cela a conduit à un seul diastéréoisomère du *méso*-tétraéthyl-tétraméthyl-porphyrinogène, en faible quantité.

En 1955, Rothmund et Gage appliquent la procédure de Dennstedt [102] de synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène, mais en employant l'acide méthane sulfonique $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ comme catalyseur afin d'optimiser le rendement de la réaction [93].

En 1971, Brown et coll. ont mis en place un procédé qui leur a permis d'obtenir le *méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène (**86**)^[106] (Schéma 24) Ainsi, par la condensation du pyrrole (1 équivalent) avec la cyclohexanone (1 équivalent), en éthanol et HCl, 9% de produit **86** sont formés.

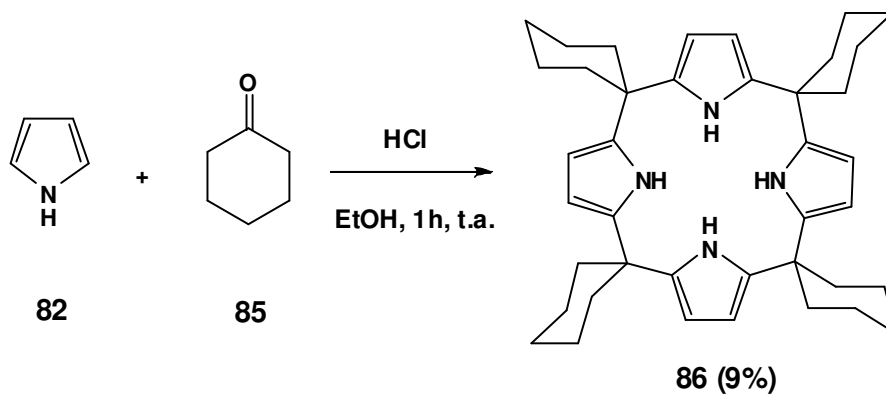


Schéma 24 : Synthèse du *méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène (**86**)^[106]

Dans les années 90, la synthèse des porphyrinogènes a connu un vrai essor. En 1997, Sessler et coll. présentent la synthèse du β -octaméthoxy-*méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène^[79]. Ainsi, le 3,4-diméthoxypyrrole (**87**) réagit avec la cyclohexanone (**85**), en milieu acide (CH₃CO₂H glacial) pour donner le composé **88** avec 8% de rendement (Schéma 25).

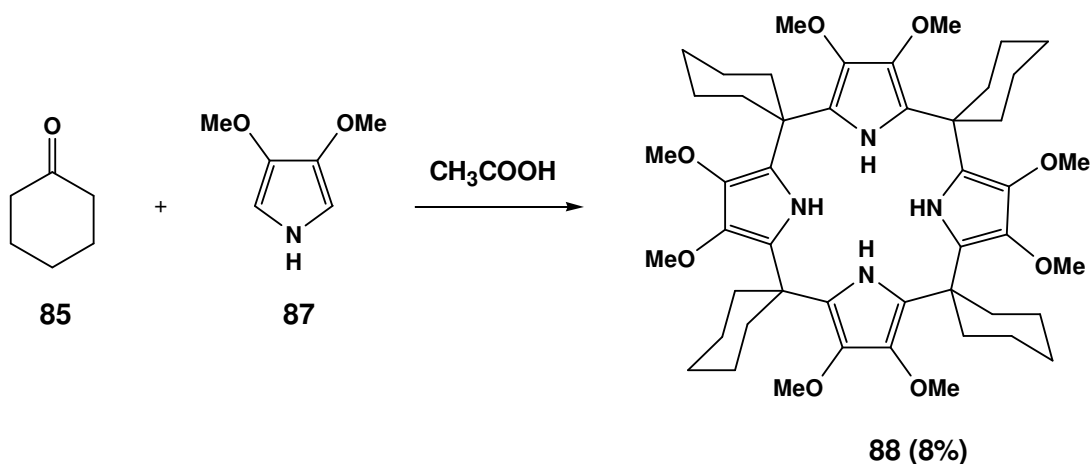


Schéma 25 : Synthèse du β -octaméthoxy-*méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène (**88**)^[79]

En 1999, le groupe de Floriani ^[107] et celui de Sessler ^[82] ont publié, indépendamment, la synthèse des porphyrinogènes substitués dans la position *méso* par des groupes alkyles et aryles (Schéma 26). Ainsi, la condensation du pyrrole non substitué avec des acétophénones *p*- ou *m*- substituées, en présence d'acide méthane sulfonique comme catalyseur, mène aux *méso*-tétraaryl-tétraalkyl-porphyrinogènes attendus.

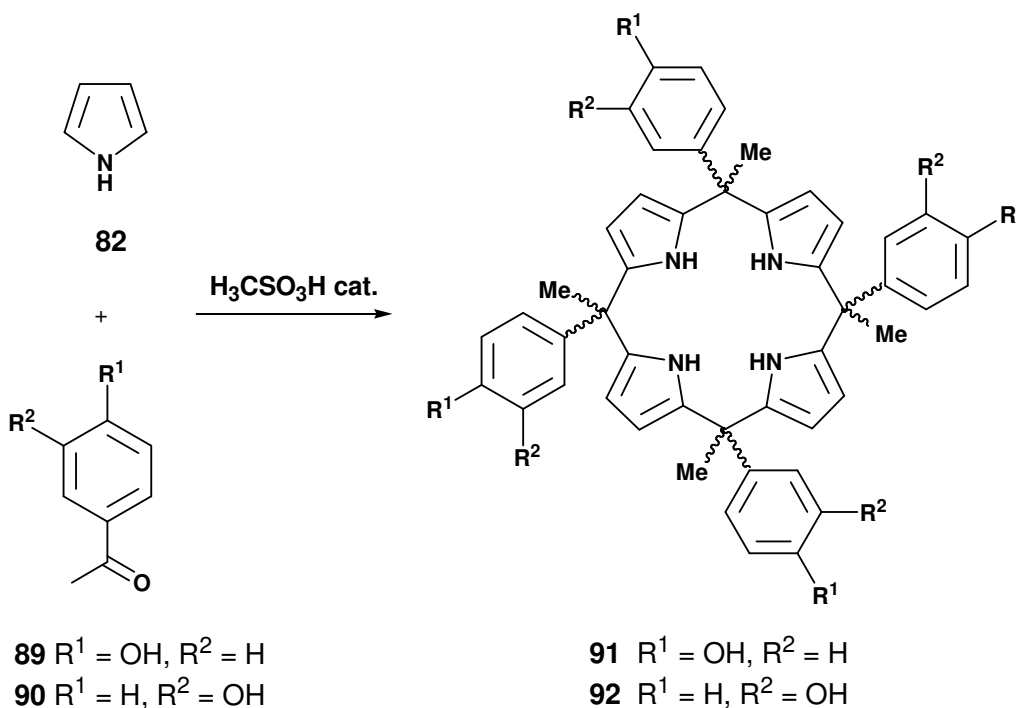


Schéma 26 : Synthèse des *méso*-tétraaryl-tétraalkyl-porphyrinogènes 91 et 92 ^[107]

Deux ans plus tard, en 2001, Shao et coll. présentent la même réaction en utilisant, respectivement, l'acétophénone, la *p*-nitro- et la *p*-acétamido-acétophénone comme substrats et l'acide chlorhydrique comme catalyseur ^[99]. Dans les deux derniers cas, les macrocycles sont obtenus avec des rendements entre 15 et 20%. Par contre, le *méso*-tétraphényl-tétraméthyl-porphyrinogène est obtenu avec un rendement faible 5.1%.

En 2000, Chen et coll. effectuent la condensation entre un pyrrole non - substitué et des cétones aliphatiques dissymétriques (la butan-2-one et la 4-méthyl-pentan-2-one) en fournissant des porphyrinogènes *méso* - substitués avec des rendements supérieurs à 60% ^[98]. La réaction a lieu à

température ambiante, sous atmosphère d'argon, pendant 36 heures, en employant comme solvant le méthanol et des quantités catalytiques de HCl.

La même année, le groupe de Sessler décrit la synthèse du β -octafluoro-*méso*-octaméthylporphyrinogène (**94**)^[80, 108] par le même type de réaction : une condensation entre le 3,4-difluoropyrrole (**93**) et l'acétone, suivant les procédures décrites auparavant (Schéma 27). Cependant, la réactivité réduite du 3,4-difluoropyrrole nécessite un temps de réaction plus long (≥ 5 jours, à t.a.), en comparaison avec la synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène. Néanmoins, de bons rendements ont été obtenus (55-60%).

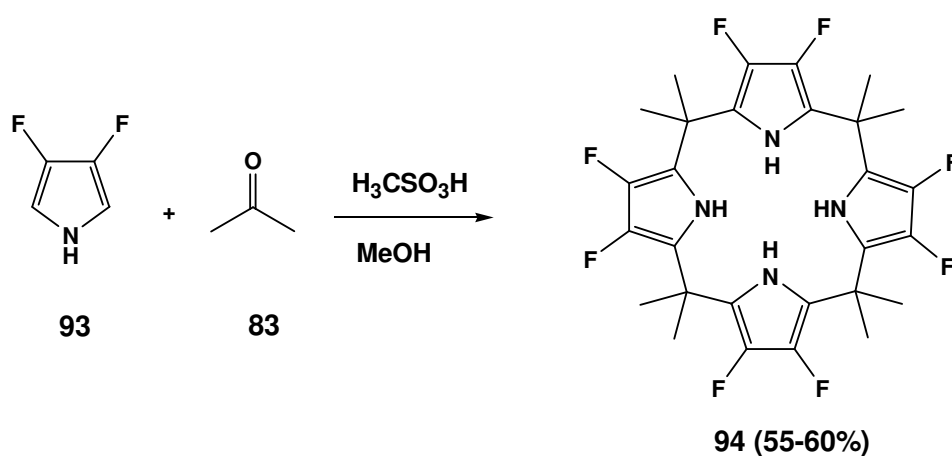


Schéma 27 : Synthèse du β -octafluoro-*méso*-octaméthylporphyrinogène (**94**)^[80, 108]

4.5.2 Condensations mixtes

La première condensation mixte a été réalisée en 1916 par Chelintzev et Tronov^[109]. Ils effectuent une condensation entre l'éthyl-méthyl-cétone, l'acétone et le pyrrole aboutissant à un mélange de *méso*-hexa-méthyl-diéthyl-porphyrinogènes de structures inconnues.

En 1996, Sessler et coll. publient la synthèse d'un porphyrinogène *méso*-carboxyl fonctionnalisé **96b** avec un rendement de 91%. Ainsi, le 5-oxohexanoate de méthyle (**95**) réagit avec la cyclohexanone (**85**) et le pyrrole (**82**), dans le rapport molaire de 1 : 1 : 2, pour donner 12% de l'ester **96a** qui est ensuite hydrolysé pour donner **96b** (voir Schéma 28)^[110].

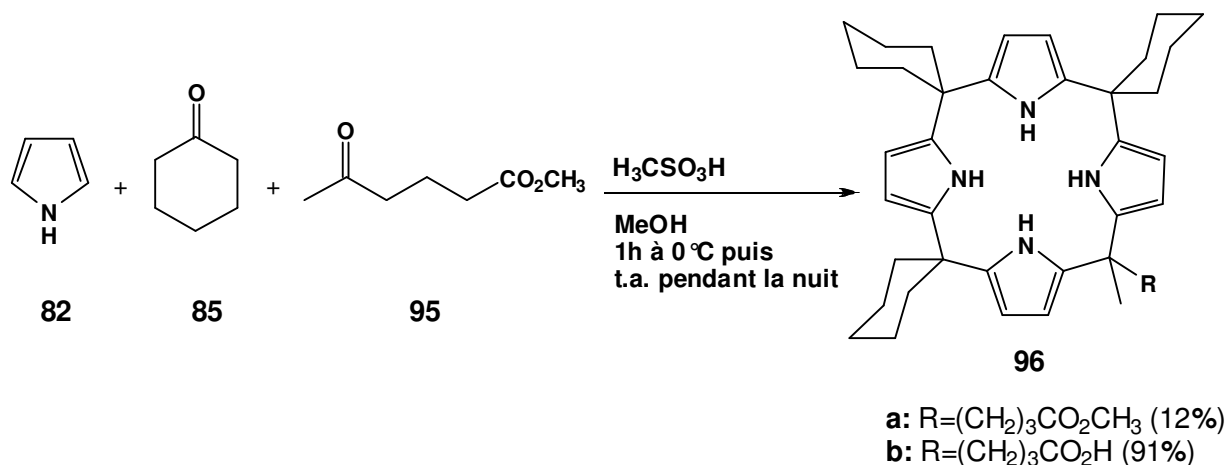


Schéma 28 : Synthèse du porphyrinogène **96b** ^[110]

En 2000, le même groupe a montré qu'un mélange de pyrrole **82**, la 3-aminoacétophénone (**97**) protégée et la 3-pentanone (**98**), en présence de l'acide de Lewis BF₃·Et₂O, conduisait au macrocycle **99** (23%). Après hydrogénolyse du groupe benzyloxycarbonyle (Cbz) du composé **99**, 21% de **100** sont obtenus (Schéma 29) ^[97].

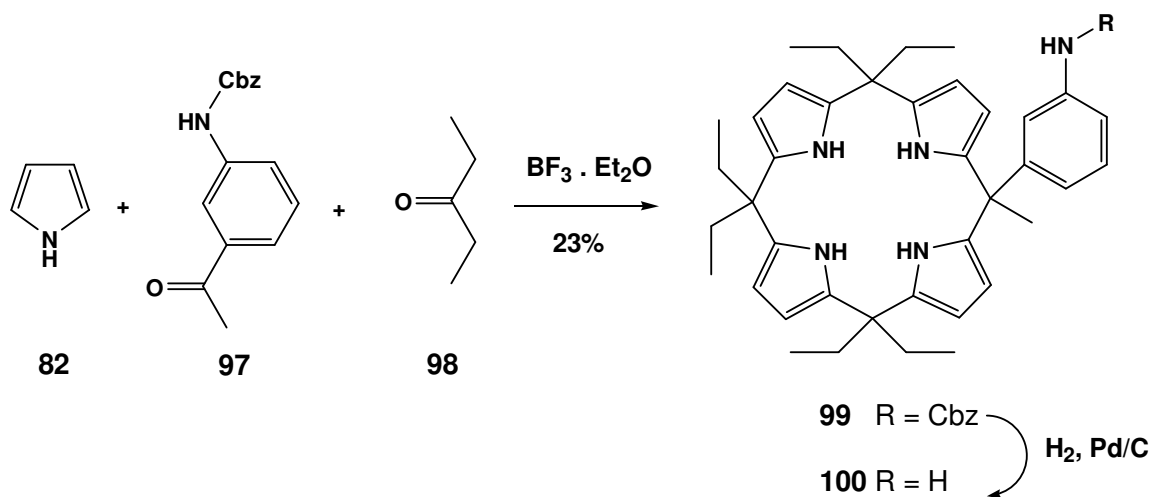


Schéma 29 : Synthèse du porphyrinogène **100** ^[97]

4.5.3 Porphyrinogènes *méso*-substitués

Parmi les stratégies développées pour la préparation des porphyrinogènes *méso*-substitués, celle de Gale et coll. ^[94], publiée en 2003, consiste à condenser des unités monopyrroliques substituées.

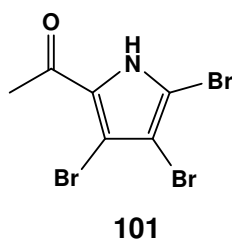
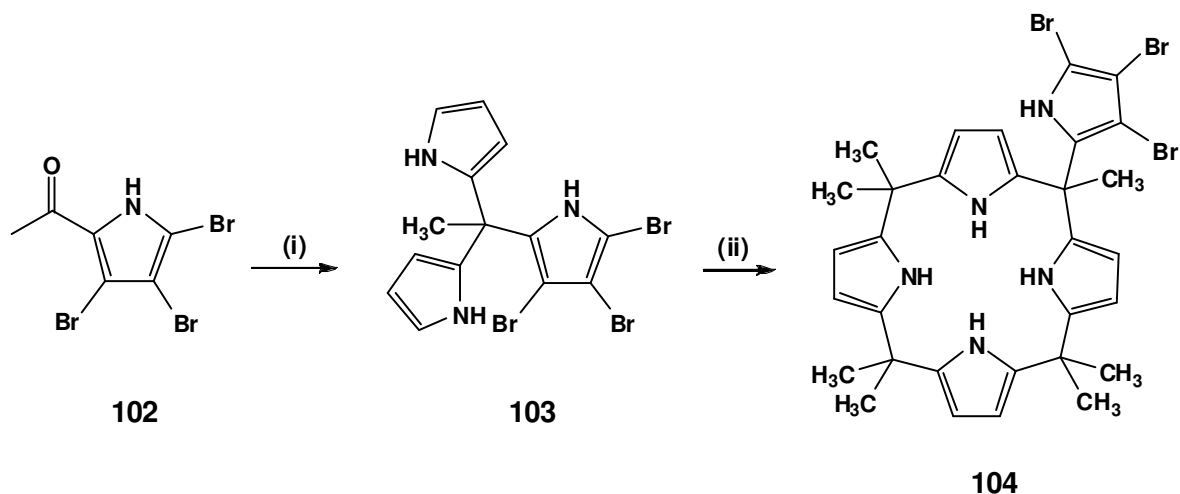


Figure 27 : Structure du 2-acétyl-3,4,5-tribromopyrrole (**101**)

Le porphyrinogène pentapyrrolique **104** est obtenu avec un rendement de 14% en effectuant une condensation d'un trispyrrolylméthane **103** avec diméthylidipyrométhane et l'acétone, catalysée par H_3CSO_3H (Schéma 30).



Conditions de réaction : (i) pyrrole en excès, H_3CSO_3H , 80 °C;
(ii) diméthylidipyrométhane, acétone, H_3CSO_3H , t.a.

Schéma 30 : Synthèse du porphyrinogène **104** ^[94]

Une autre approche permettant de former des macrocycles tétrapyrroliques consiste à utiliser comme précurseur des dipyrrométhanés et des tripyrranes (Figure 28).

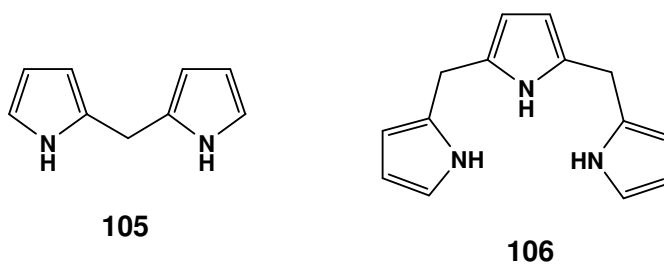


Figure 28 : Structure d'un dipyrrométhane non-substitué **105** et du tripyrrane **106**

Lee et coll. ^[111] ont présenté la synthèse d'un porphyrinogène *méso*-substitué **111** par la réaction d'un dipyrrométhane non-substitué sur les positions 5 et 5' (**108**) avec le dichlorure d'isophthaloyle (**109**) pour donner le tétrapyrrole **110** qui est ensuite condensé en milieu acide avec un excès d'acétone (Schéma **31**).

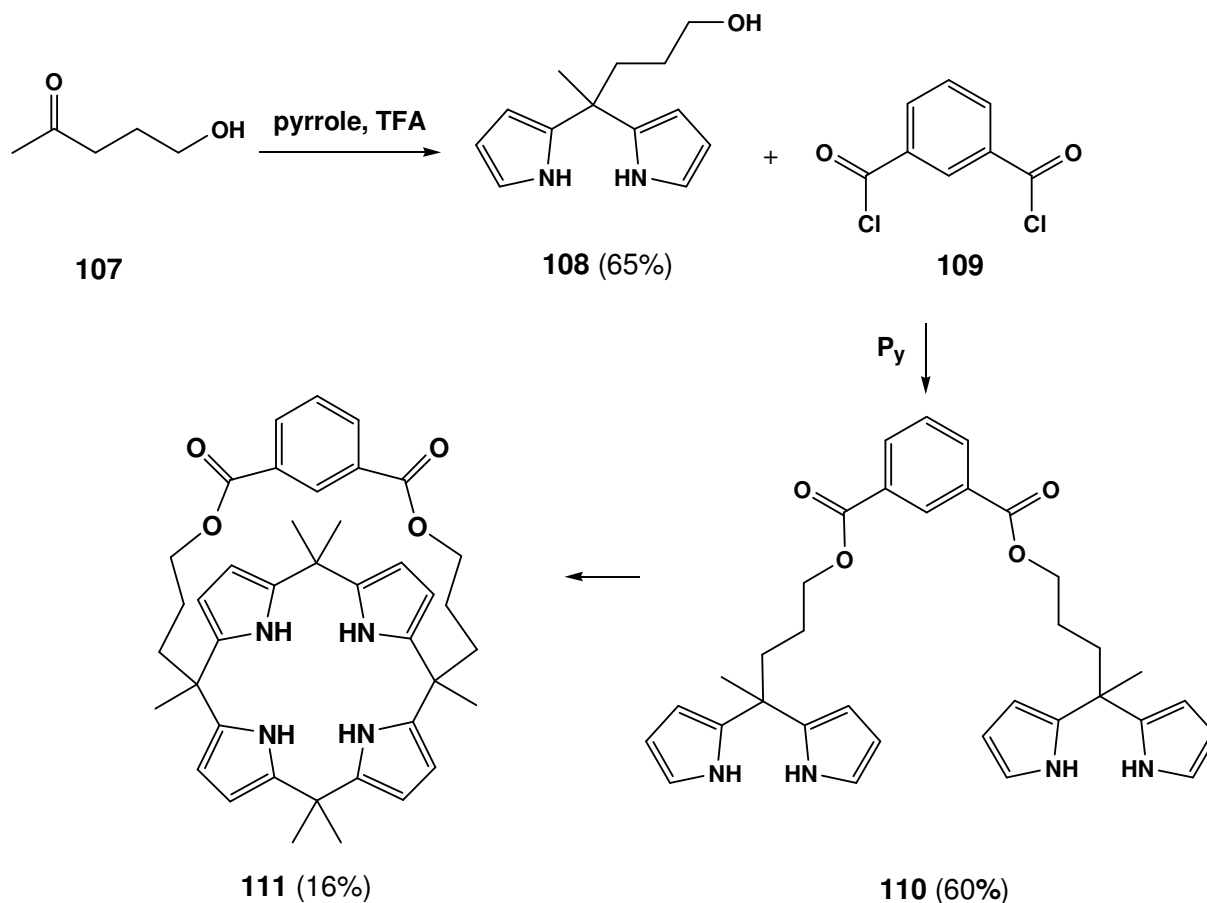


Schéma 31 : Synthèse du porphyrinogène **111** ^[111]

En 2003, Becher et coll. ^[96] ont décrit la synthèse du monothiafulvalène - porphyrinogène **114** à partir du bishydroxyméthyltripyrane (**112**) et le pyrrolo-tétrathiafulvalène **113**, en présence de quantités catalytiques de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, dans l'acétonitrile, à 0°C (Schéma **32**).

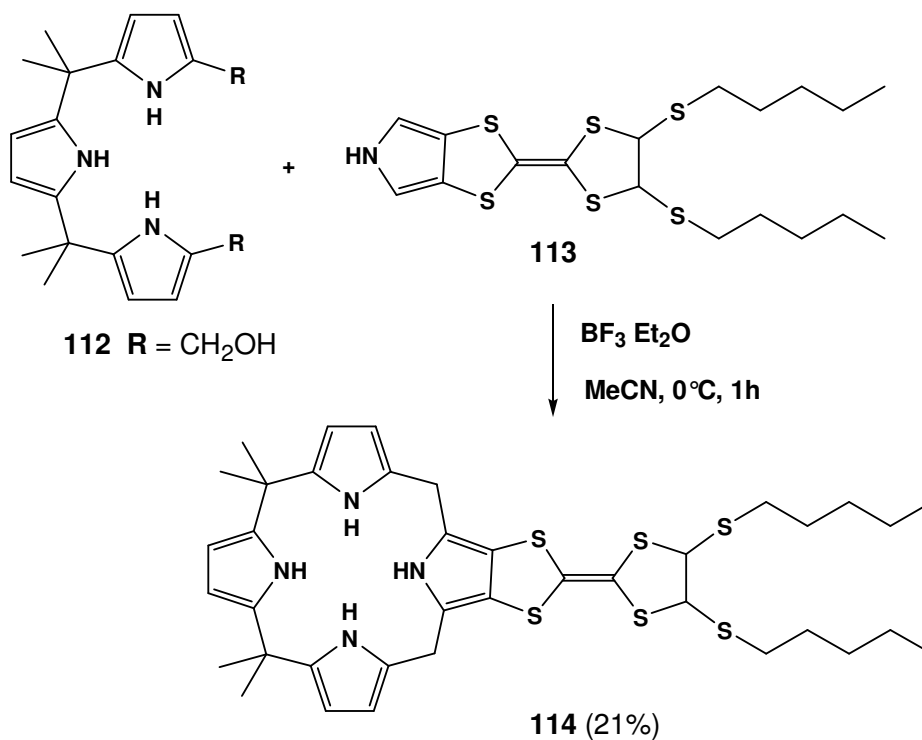
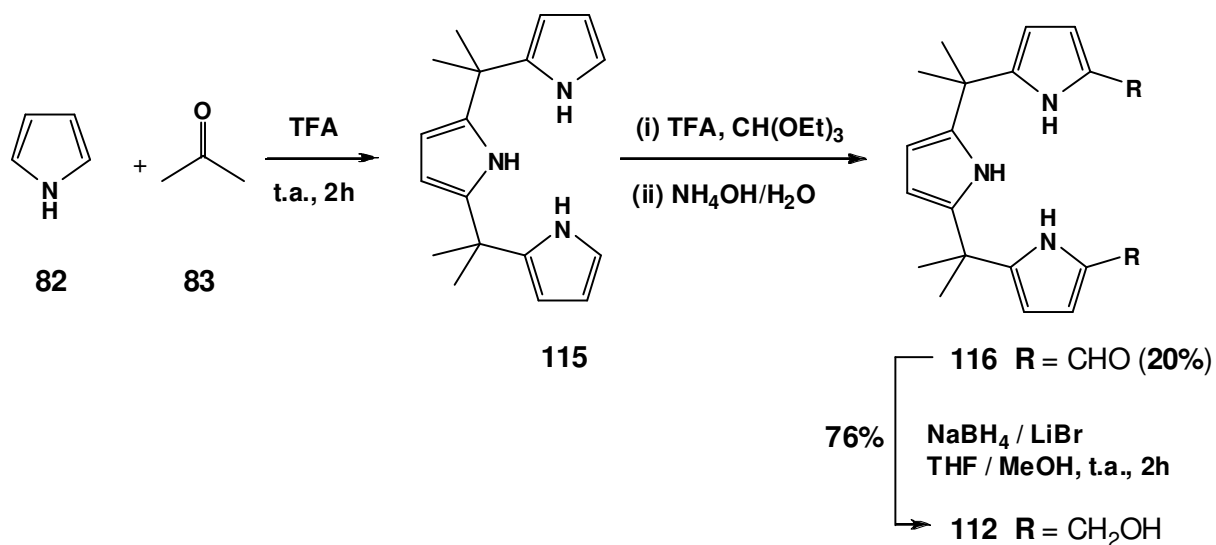


Schéma **32** : Synthèse du monothiafulvalène-porphyrinogène **114** ^[96]

La synthèse du **112** est illustrée dans le Schéma **33**. La condensation du pyrrole avec l'acétone en présence de TFA mène à 5% du tripyrrane **115** ^[112]. Ensuite par la formylation de Clezy, 20% du tripyrrane dialdéhyde **116** sont obtenus ^[113]. La réduction des groupements formyles de **116** avec $\text{NaBH}_4/\text{LiBr}$ dans un mélange anhydre THF/MeOH aboutit à 76% de **112**.

Schéma 33 : Synthèse du bishydroxyméthyltriopyrrane (112) ^[112]

4.6 Résultats et discussions

Les porphyrinogènes ne sont pas disponibles commercialement mais, par contre, ils sont faciles à synthétiser au laboratoire, avec de bons rendements et à partir de produits bon marché. En général, un pyrrole, une cétone et des quantités catalytiques d'un acide sont employés. Les porphyrinogènes sont des composés cristallins, stables et faciles à manipuler.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de cinq substrats: le *méso*-octaméthylporphyrinogène (84), le *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (117), le *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-porphyrinogène (118), le *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (119) et le *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (120) (voir Figure 29).

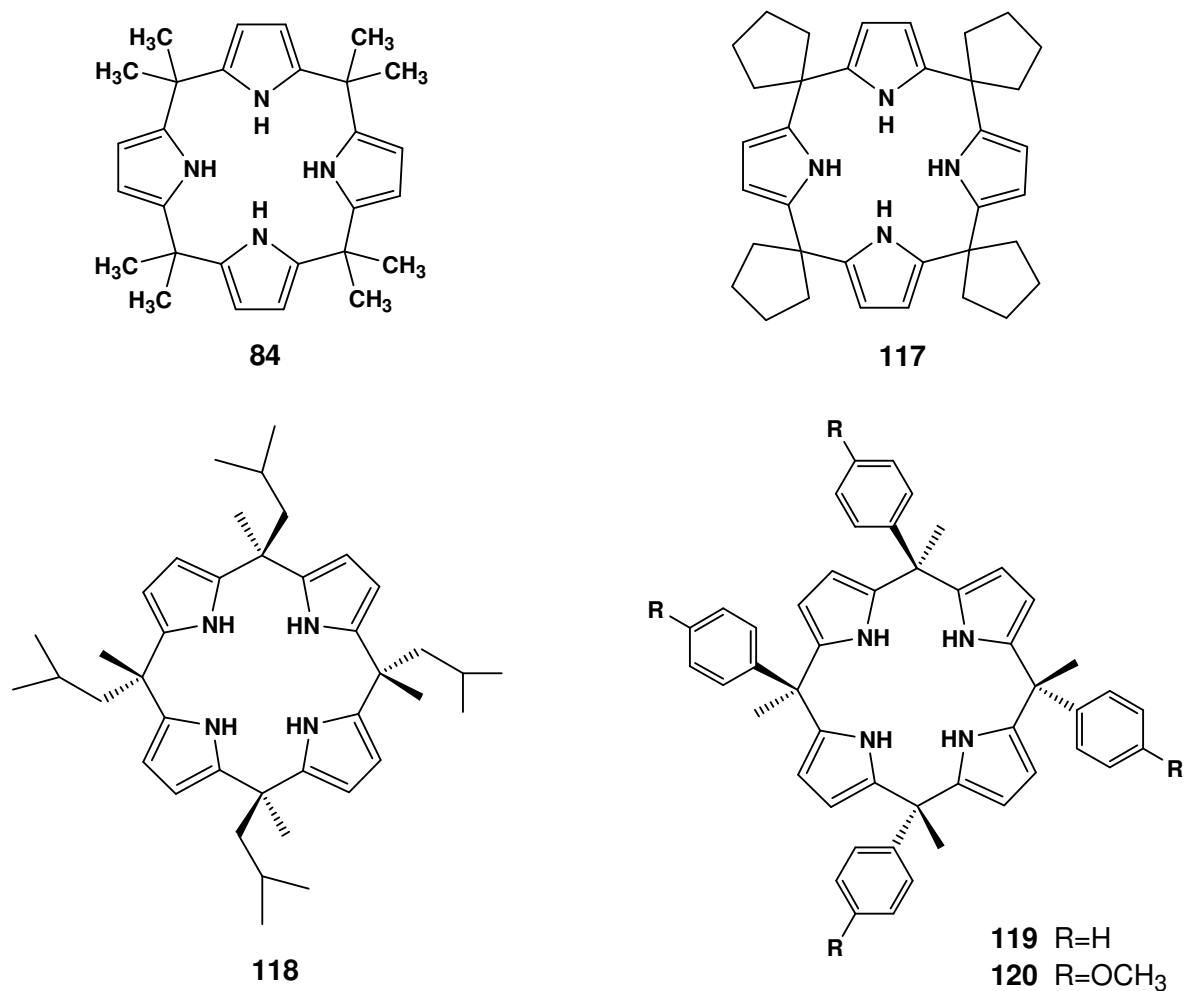


Figure 29 : Structures des porphyrinogènes synthétisés

Les macrocycles cités ci-dessus ont été préparés selon une méthode classique et simple. Il s'agit d'effectuer une condensation en milieu acide entre le pyrrole et diverses cétones, soit aliphatiques linéaires ou cycliques, soit des cétones aromatiques. Les principales étapes du mécanisme de la réaction est présenté dans le Schéma **34**.

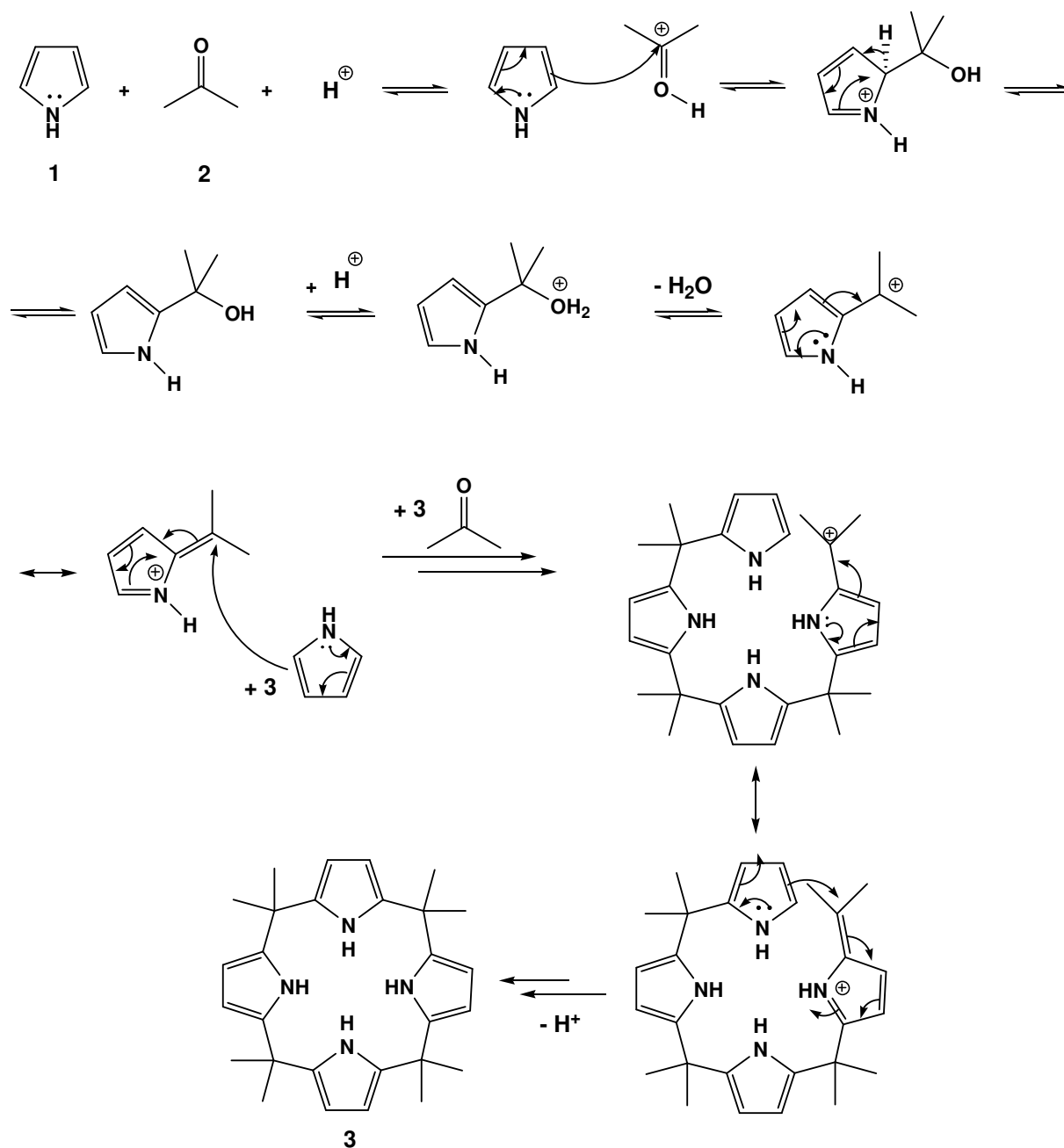


Schéma 34 : Mécanisme de la réaction de condensation

Dans notre cas, le catalyseur acide utilisé pour la synthèse de toutes ces molécules est l'acide méthane sulfonique ($\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$). La formation de ces macrocycles est facile à suivre par CCM, ces systèmes étant détectables par UV (254 nm).

4.6.1 Synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène

Le protocole que nous avons appliqué [93, 114] pour la synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) consiste à faire réagir le pyrrole (**82**) (1 équivalent) avec l'acétone (**83**) (1 équivalent) dans l'éthanol anhydre en présence de quantités catalytiques de $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (0.007 équivalents) (Schéma 35). Quelques minutes après le début de l'addition du pyrrole, on peut observer la formation d'un solide blanc. Si la température n'est pas contrôlée, elle peut atteindre 60°C en une minute.

La réaction a lieu à $35^\circ\text{-}40^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. Nous avons obtenu un rendement de 65% de *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) après une recristallisation dans l'éthanol pendant quatre heures. La simplicité de la purification dans ce cas reste très intéressante.

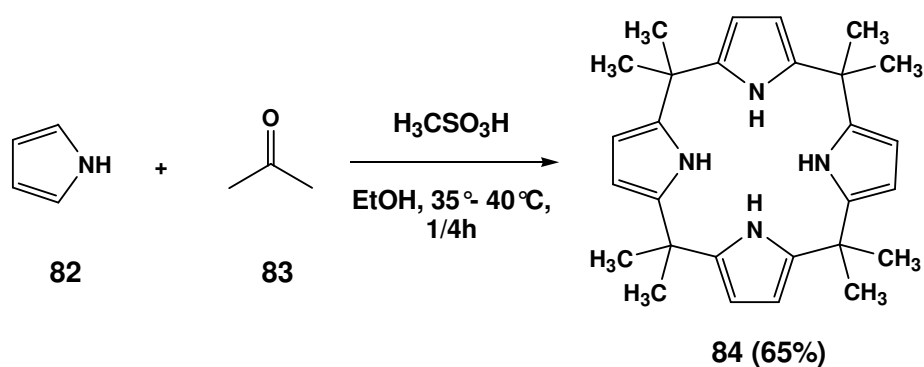


Schéma 35 : Synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

La structure symétrique du composé **84** est en accord avec son spectre RMN- ^1H .

Les huit groupements méthyle ont le même déplacement chimique (1.54 ppm).

La molécule présente trois plans de symétrie, ce qui fait que les protons de position β du cycle pyrrolole sont homotopiques. Le doublet à 5.92 ppm correspond au couplage des protons β -CH pyrrolole avec le proton du groupe NH ($^4J = 2.7$ Hz).

4.6.2 Synthèse du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène

Pour la préparation du composé **117**, nous avons suivi la méthode proposée par Floriani et coll. en 2001 [72]. n1 équivalent de pyrrole (**82**) réagit avec 1 équivalent de cyclopentanone (**121**) en présence de $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (0.062 équivalents) (Schéma **36**). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures. Le macrocycle **117** est obtenu avec un rendement de 66%.

Afin d'optimiser le rendement en **117**, nous appliquons quelques modifications. Nous utilisons un rapport équimolaire entre le pyrrole et la cétone. L'acide est employé en quantité plus grande (0.77 équivalents) et la réaction a lieu à température ambiante (22°C) pendant 16 heures. Ceci nous a permis d'obtenir le composé **117** avec un rendement de 73%.

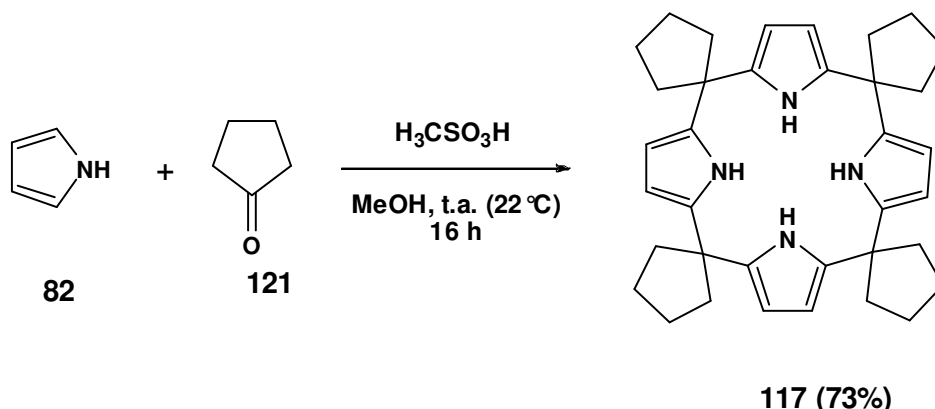


Schéma 36 : Synthèse du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**)

4.6.3 Synthèse des porphyrinogènes asymétriquement substitués dans la position *méso*

Nous avons décidé de synthétiser divers porphyrinogènes asymétriquement substitués en position *méso* (ou dissymétriques). Quatre isomères de configuration sont susceptibles de se former (Figure **30**). Ceux-ci ont été notés $\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$, pour désigner la position relative du substituant encombrant (phényle) [81, 82]. Nous suivons une proposition faite par Sessler [82]. La configuration relative des deux substituants, dans les quatre positions *méso*, est indiquée en utilisant les lettres grecques α et β (comme par exemple dans le $\alpha\alpha\alpha\alpha$ tous le CH sont équivalents tandis que dans le $\alpha\alpha\alpha\beta$ il y a quatre type de protons non-équivalents a, b, c et d) [82].

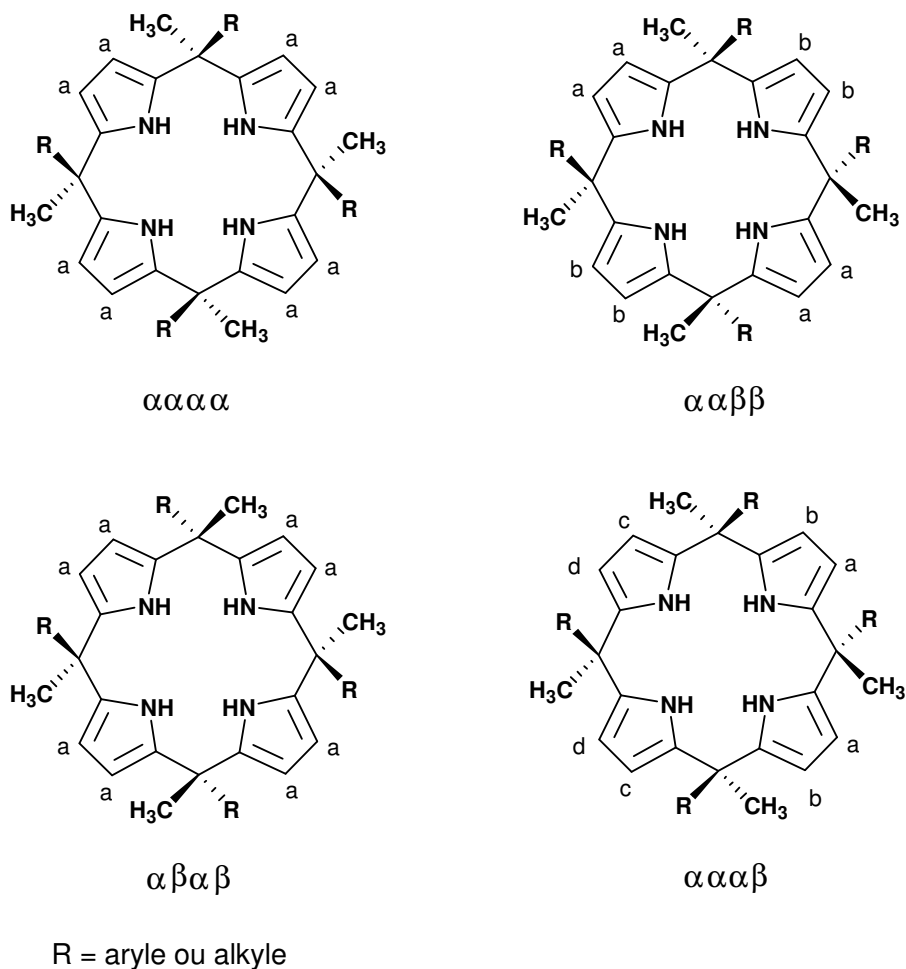


Figure 30 : Les quatre diastéréoisomères des porphyrinogènes (**118**, R = *i*-butyle; **119**, R = phényle ; **120**, R = 4-méthoxyphényle) [82]

4.6.3.1 Synthèse du *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-porphyrinogène

Une analyse de la littérature nous a amenés à appliquer pour cette synthèse le protocole décrit par Chen et coll. [98] avec de légers changements au niveau des conditions de réaction.

La synthèse du *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-porphyrinogène (**118**) (Schéma **37**), comme elle a été décrite par Chen et coll. en 2000 [98], se produit avec une bonne stéréosélectivité, l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$ étant obtenu avec un rendement de 78%. Ainsi, le pyrrole (**82**) (1 équivalent) réagit avec une cétone aliphatique

dissymétrique, le 4-méthyl-2-pentanone (**122**) (1 équivalent) dans le méthanol, en présence d'acide chlorhydrique (0.5 ml), à t.a. pendant 36 heures. La purification consiste seulement en un lavage du brut réactionnel dans le méthanol.

En appliquant les conditions décrites (même rapport molaire des réactifs mais en augmentant le nombre d'équivalents du catalyseur acide ($\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (0.77 équivalent)) et en réduisant la durée de réaction (24 heures à t.a. (22°C)), nous arrivons à un rendement de 80.2% d'un mélange de quatre produits.

Quatre diastéréoisomères sont présents dans le produit brut décelés par CCM ($R = i$ -butyle, Figure **28**).

Nous arrivons à séparer par chromatographie sur colonne et avec un rendement de 46% de composé **118** ($\alpha\beta\alpha\beta$) (Schéma **37**). Dans la littérature un rendement de 76% pour l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$ a été rapporté. La structure moléculaire du composé **118** a été confirmée par rayons X ^[98].

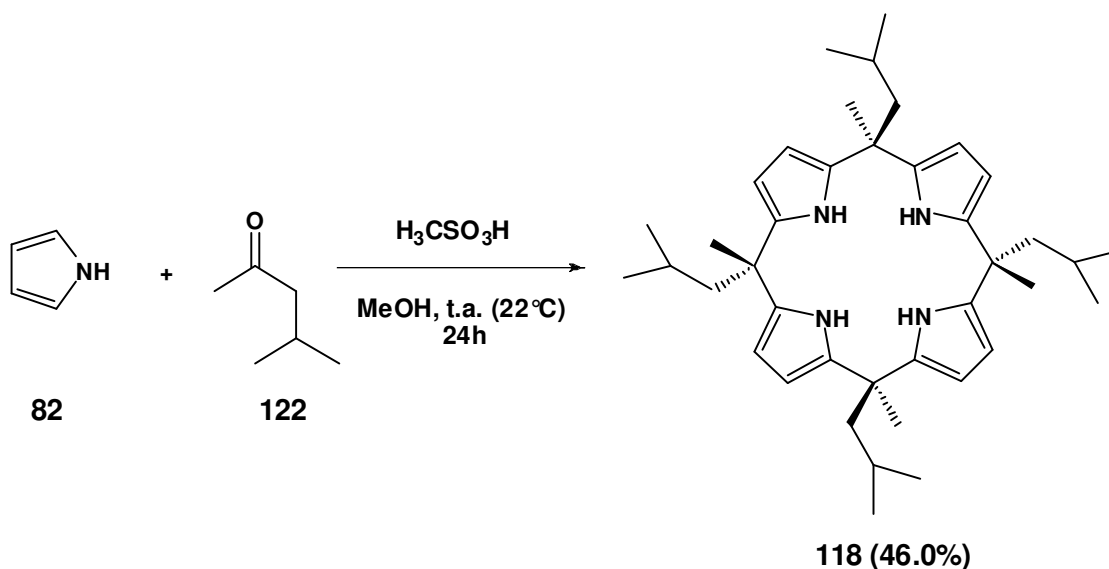


Schéma 37 : Synthèse du *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-porphyrinogène (**118**)

Dans le spectre RMN- ^1H du composé isolé, il y a seulement un signal (δ_{H} 5.87 ppm) pour le groupe CH-pyrrolique du porphyrinogène **118**, ce qui indique que tous les protons aromatiques sont équivalents. L'isomère isolé **118** est donc le $\alpha\beta\alpha\beta$ avec les substituants *iso*-butyle adjacents orientés dans des directions opposées.

4.6.3.2 Synthèse des *méso*-tétraaryl-tétraméthyl-porphyrinogènes

Comme exposé dans le chapitre 1, les tétraarylporphyrines de Mn(III) (par exemple le tétra-(2,6-dichlorophenyl), tétra-(pentafluorophényl) ou tétra-mésityl porphyrines) sont des catalyseurs d'oxydation efficaces. Leurs analogues, les *méso*-tétraalkyl-tétraaryl-porphyrinogènes ont attiré notre attention. Les molécules choisies sont le *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**) et le *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**). L'introduction d'un groupement aryle dans la position *méso* peut servir à l'introduction des nouveaux sites actifs.

La procédure synthétique que nous avons appliquée pour le macrocycle **119** est illustrée dans le Schéma 38.

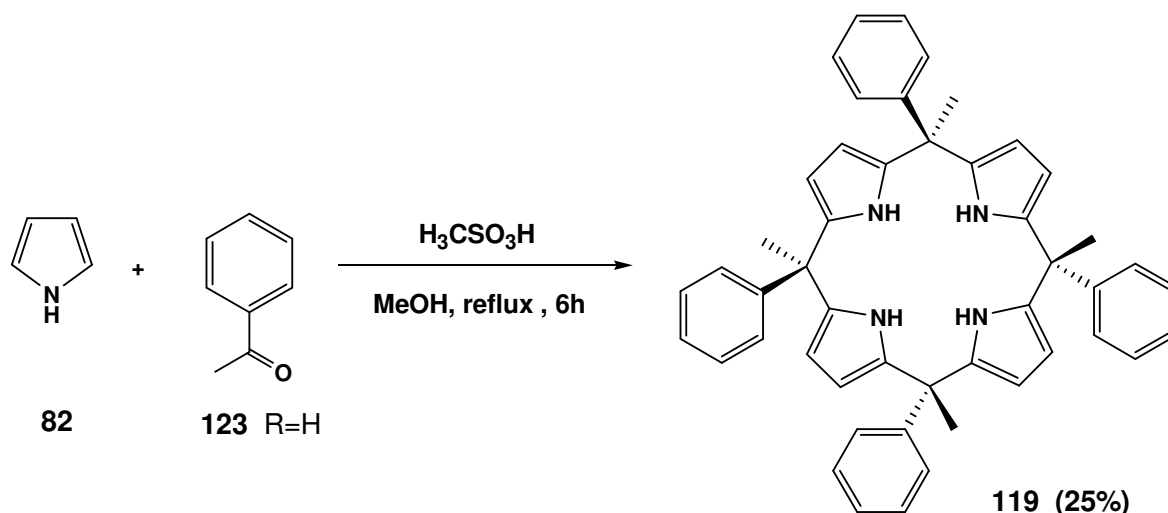


Schéma 38 : Synthèse du *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**)

La condensation du pyrrole (**82**) (1 équivalent) avec l'acétophénone (**123**) (1 équivalent), en présence de $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (1 équivalent) mène à la formation du macrocycle **119** sous forme d'un mélange de quatre isomères avec un rendement de 61.3%. La réaction a lieu sous atmosphère d'argon, à reflux, pendant 6 heures.

La distribution des quatre isomères, en fonction des valeurs de R_f , décrite dans la littérature, est la suivante : $\alpha\beta\alpha\beta > \alpha\alpha\beta\beta > \alpha\alpha\alpha\beta > \alpha\alpha\alpha\alpha$ ^[82].

Nous arrivons à séparer seulement un des isomères par chromatographie sur colonne (silice, éther de pétrole ensuite toluène/éther de pétrole 6 :1, 8 :1) avec un rendement de 25.0%.

Le spectre RMN-¹H présente deux doublets pour les β-CH pyrroliques, un à 5.96 ppm et l'autre à 5.76 ppm, ce qui nous indique l'obtention de l'isomère ααββ avec deux substituants phényles voisins orientés du même côté et les deux autres dans une direction opposée (voir Schéma **38**).

Comme la synthèse de ces molécules a été décrite dans la littérature, nous n'avons entrepris aucune démarche pour la séparation et caractérisation des trois autres isomères αααα, αβαβ et αααβ .

La synthèse de la molécule **120** a été décrite par Sessler et coll. en 1999 ^[82]. Ainsi, par la condensation du *p*-hydroxyacétophénone (**124**) avec le pyrrole (**82**) en présence de H₃CSO₃H, dans MeOH, à température ambiante, pendant 6 heures, le *méso*-tétrakis-(*p*-hydroxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**125**) est obtenu sous forme d'un mélange de quatre isomères (voir Schéma **39**). Après la séparation des isomères par chromatographie sur colonne, chaque isomère est converti en l'analogue 4-méthoxyphényle (anisyle) par une réaction d'éthérisation de type Williamson avec l'iodométhane, dans l'acétonitrile et en présence de K₂CO₃ (Schéma **39**).

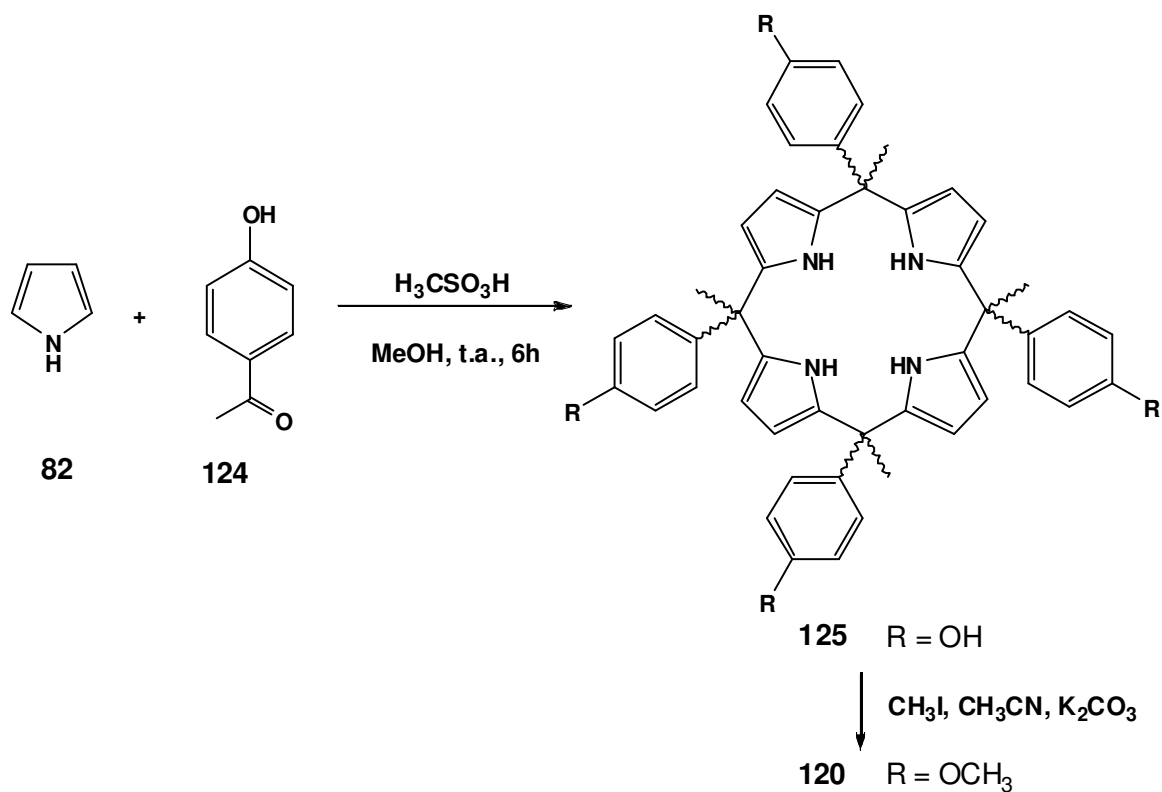


Schéma 39 : Synthèse des *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène **120** d'après Sessler^[82]

Nous avons préparé le *méso*-tétrakis(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**) par la condensation du pyrrole (**82**) (1 équivalent) avec la *p*-méthoxy-acétophénone (**126**) (1 équivalent), dans l'éthanol et en présence de $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (2 équivalents). Le macrocycle **120** est obtenu avec un rendement de 27.7% après un lavage du brut réactionnel avec l'acétone (Schéma **40**).

Dans le spectre RMN-¹H du composé **120**, on trouve également deux signaux pour les CH-β-pyrroliques sous forme de deux doublets : un à 5.94 ppm et le deuxième à 5.77 ppm. Ceci nous a permis de déterminer l'isomère isolé, soit l'isomère αββ.

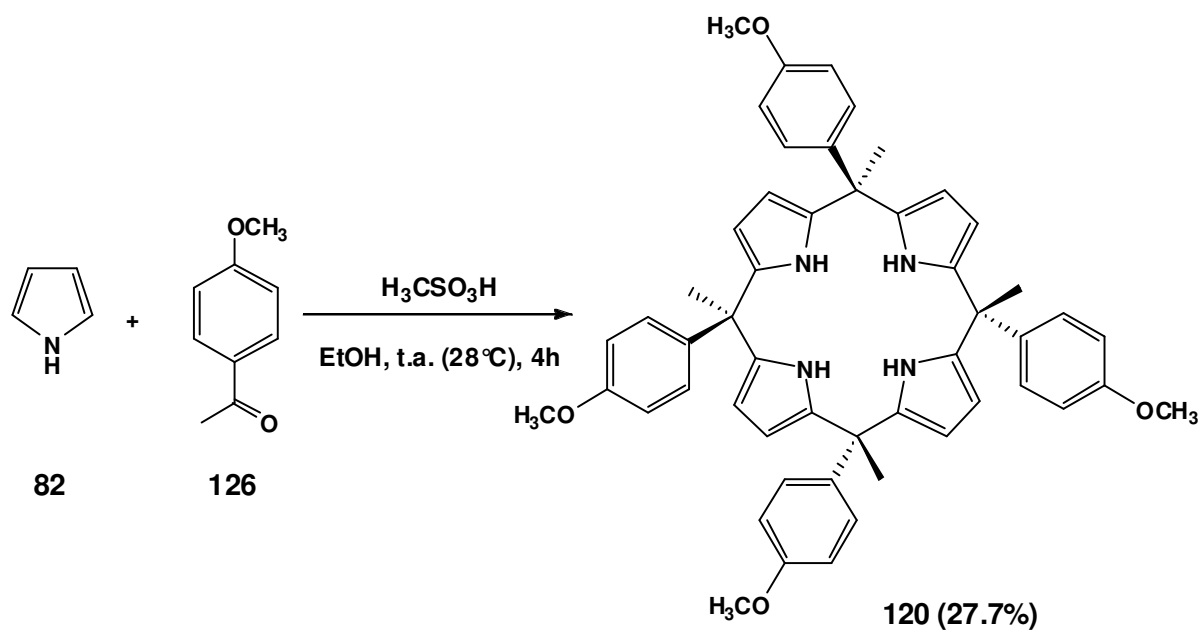


Schéma 40 : Synthèse du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (120)

En conclusions, nous avons donc réalisé la synthèse de cinq porphyrinogènes **84**, **117**, **118**, **119**, **120** et ceux-ci seront soumis à une réaction d'hydrogénation catalytique hétérogène dans l'espoir d'obtenir leurs dérivés totalement saturés les *méso*-octaalkylcalix[4]pyrrolidines.

5 Hydrogénation catalytique des *méso*-octaalkylporphyrinogènes

L'hydrogénation des composés de type **84** n'a été étudiée que dans le contexte de la détermination de leurs structures [93]. Depuis ces recherches, aucune publication n'a été rapportée qui présente des résultats sur la réduction catalytique des composés de type **84**. Ceci est assez surprenant quand on sait que la nature utilise la forme réduite des porphyrines, les porphobilinogènes, pour synthétiser les pigments tétrapyrroliques. Dans le contexte des études de la biosynthèse, la réduction des porphyrines a été étudiée intensément.

5.1 Hydrogénation catalytique des pyrroles décrite dans la littérature

Pour obtenir des indications sur les meilleures conditions de réaction pour la réduction des composés du type **84**, nous avons décidé d'analyser les méthodes appliquées avec succès pour la réduction des pyrroles. La réduction des pyrroles nous servira comme modèle simplifié pour obtenir des conditions de départ pour la réduction de nos macrocycles **84**, **117-120**. L'espoir est que nos composés **84**, **117-120** se comportent d'une manière similaire à des pyrroles isolés.

Les hétérocycles π -excédentaires, comme les pyrroles, sont difficiles à réduire [115]. L'hydrogénation catalytique du pyrrole en pyrrolidine (le 2,3,4,5-tétrahydropyrrole) est une transformation bien connue [115, 116] (Schéma **41**).

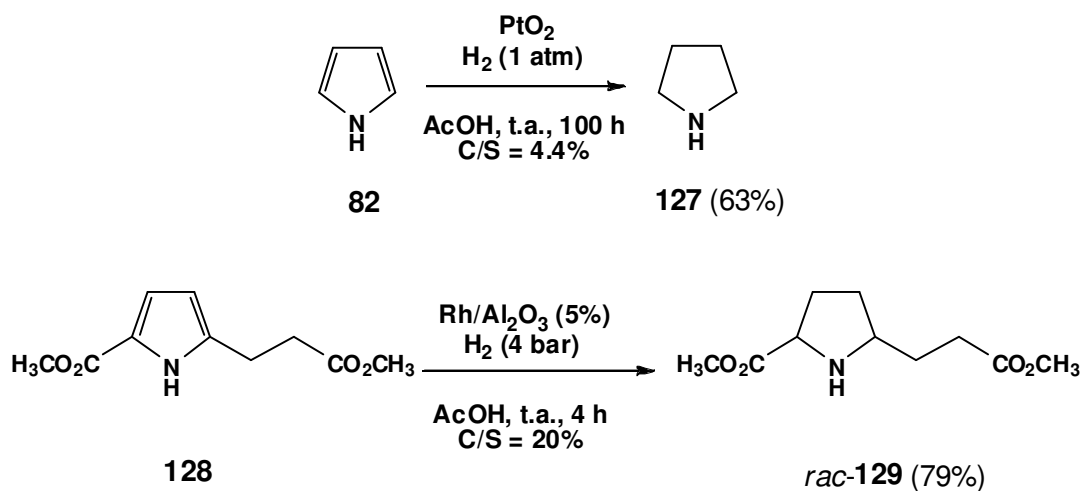


Schéma 41 : Réduction catalytique du pyrrole non-substitué **82** [116] et d'un pyrrole 2,5-disubstitué **128** [115, 117]*

L'hydrogénation des pyrroles 2,5-disubstitués permet d'obtenir des diastéréoisomères *cis*, ce qui est la conséquence de la stéréosélectivité *cis* de cette addition [117, 118].

5.2 Solvants

Comme nous expliquons plus loin dans ce manuscrit, l'hydrogénation des pyrroles est fréquemment effectuée en milieu acide. On utilise souvent des acides comme solvant, par exemple dans l'acide acétique [117, 119] (Schéma 42), dans l'acide trifluoroacétique [120], ou on utilise des solvants polaires, protiques, à qui on a ajouté un acide de Brønstedt comme l'acide chlorhydrique [121] dans l'eau ou le mélange d'un alcool et d'un acide inorganique (éthanol - acide chlorhydrique [122], méthanol - acide sulfurique [115]).

* C/S = rapport massique entre le catalyseur et le substrat et non le pourcentage de métal par rapport au substrat.

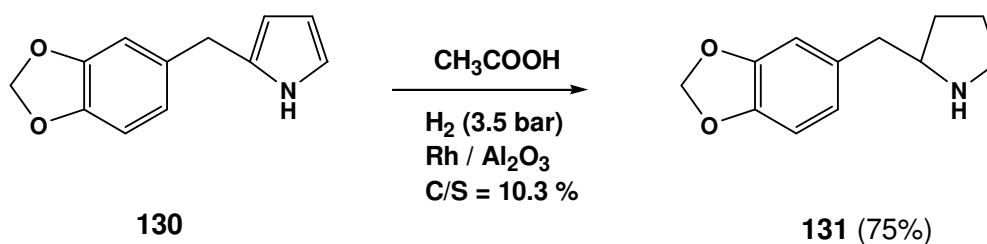


Schéma 42 : Réduction d'un pyrrole 2-substitué **130** ^[119]

Aucune réduction n'a eu lieu dans l'éther de pétrole ou dans l'alcool amylique (deJong et Wibaut, 1930) ^[123].

Hegedus et coll. ^[124, 125] ont réalisé la réduction du 1-méthyl-2-pyrrole en pyrrolidine correspondante, la 1-méthyl-2-pyrrolidine, en milieu non-acide (éthanol, méthanol) et dans un mélange de deux solvants avec des polarités différentes (n-hexane/méthanol) en utilisant comme catalyseurs des métaux nobles sur des supports inertes. Une conversion complète est réalisée avec du palladium sur charbon actif 10% (Pd/C) ou du ruthénium sur charbon (Ru/C), à la pression de 6 bar d'hydrogène et à la température de 80°C ou avec du rhodium sur charbon ou sur alumine (Rh/C ou Rh/Al₂O₃) à température ambiante.

L'acétate de *N*-méthyl-2-pyrrolidine a été préparé de la même manière. Elle constitue un intermédiaire dans la synthèse de la cocaïne ^[126].

5.3 Catalyseurs pour l'hydrogénation catalytique des pyrroles

L'hydrogénation catalytique du pyrrole peut être réalisée à des températures et des pressions modérées en utilisant une large gamme de catalyseurs comme le platine ^[127], le palladium ^[128] et d'autres métaux nobles (le ruthénium ^[129], le rhodium ^[130-132]) ou avec du nickel de Raney ^[133], avec des rendements quasiment quantitatifs.

5.3.1 Catalyseurs de platine

L'oxyde de platine a été fréquemment utilisé avec succès dans l'hydrogénation des pyrroles (Craing et Hixon, 1930, Cantor et Vanderwerf, 1957, Atkinson et coll., 1964) ^[122, 134].

Le *N*-phenylpyrrole a été réduit en *N*-cyclohexylpyrrolidine en présence de 2% d'oxyde de platine (PtO₂) et en utilisant comme solvant le mélange alcool - acide chlorhydrique. Cette réduction est non-sélective ; un mélange de produits a été obtenu après l'adjonction à deux équivalents d'hydrogène (Craig et Hixon, 1930) [122].

En 1958, Cantor et coll. publiaient leurs résultats sur la réduction catalytique des pyrroles substitués par des groupes alkyles en présence d'oxyde de platine connu comme le catalyseur d'Adams. Les conditions de réaction sont douces (température ambiante, basse pression (3 atm d'hydrogène)) et les rendements sont supérieurs à 80%. Le pourcentage de catalyseur par rapport au substrat est de 7.3% pour l'hydrogénation du 2-propylpyrrole (**132a**) et de 8.0% dans le cas de **132b** [134] (Schéma 43).

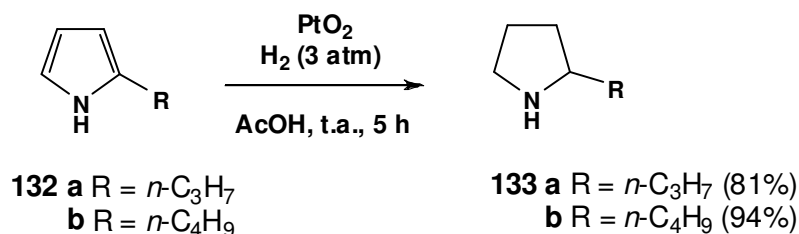


Schéma 43 : Réduction des pyrroles 2-substitués **132a, b** [134]

L'éthyle 1-méthyl-2-pyrroleacétate (**134**) a été réduit avec le catalyseur d'Adams, dans l'acide acétique, à la pression de 45 bar d'hydrogène et en présence de K₂CO₃ pour donner 65% d'éthyle 1-méthyl-2-pyrrolidineacétate (**135**) [124] (Schéma 44).

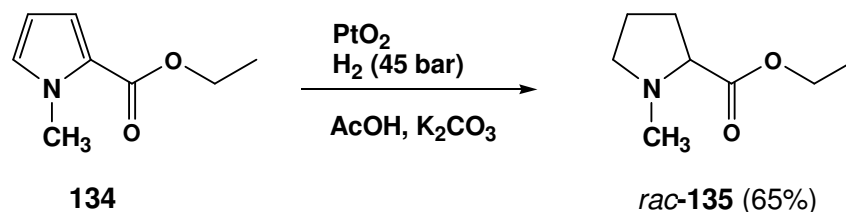


Schéma 44 : Réduction de l'éthyle 1-méthyl-2-pyrroleacétate **134** [124]

L'oxyde de platine n'est pas le seul type de catalyseur de platine utilisé pour l'hydrogénation des pyrroles. En 1984, Kaiser et Muchowski décrivaient la réduction des *N*-(*t*-butoxycarbonyl)-pyrroles en pyrrolidines correspondantes, catalysée par le platine sur charbon 5% (Pt/C), à température ambiante et à la pression atmosphérique [135]. Sous ces conditions, les groupes *O*-benzyle sont non-clivés et les pyrroles 2,5-disubstitués sont réduits aux pyrrolidines *cis*-2,5-disubstitués (Schéma 45).

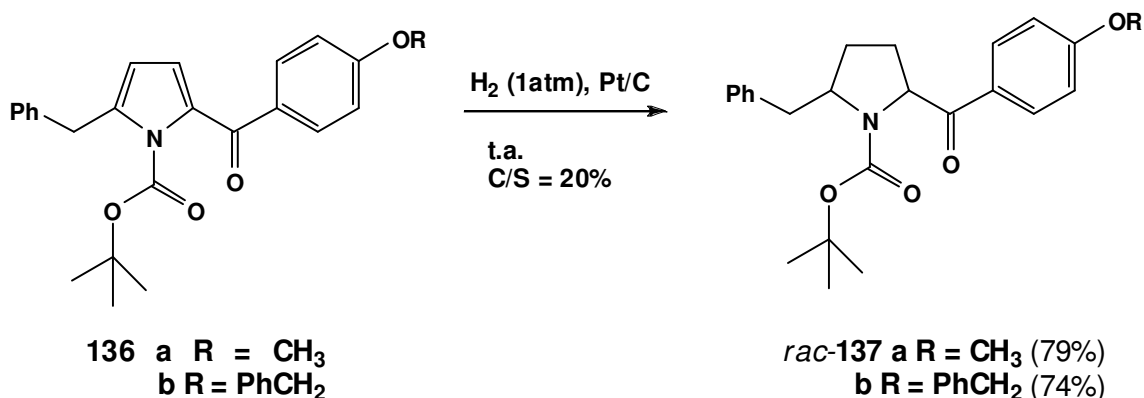


Schéma 45 : Hydrogénation catalytique des composés 2-aryyl-5-benzyle **136a** et **136b** [135]

5.3.2 Le rhodium

Pour des hydrogénations à des pressions basses, les catalyseurs couramment utilisés ont été : le rhodium sur charbon (Rh/C) ou le rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃). Par exemple, la pyrrolidine **139** a été obtenue avec un rendement quantitatif par la réduction du pyrrole **138** sur le rhodium sur charbon 5%, en milieu acide, à la pression atmosphérique [136] (Schéma 46).

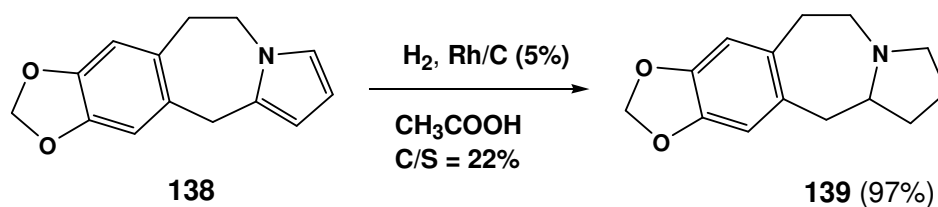


Schéma 46 : Réduction catalytique du pyrrole **138** [136]

Le paramètre qui influence l'hydrogénation de la 3H-pyrrolizine (**140**) est le solvant. Par l'hydrogénation de **140** dans le diéthyléther anhydre et en présence de rhodium sur charbon 5% seulement, le 1,2-dihydro-3H-pyrrolizine (**141**) est obtenu avec un rendement de 81%. La réduction de **140** ou **141** dans l'éthanol et avec le rhodium sur charbon 5% aboutit rapidement au **142** avec un haut rendement (Schweizer et Light, 1966) ^[130] (Schéma 47).

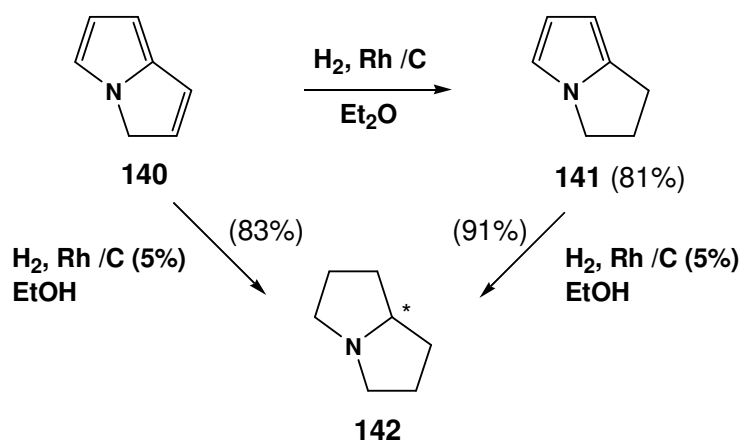


Schéma 47 : Hydrogénation catalytique de la 3H-pyrrolizine (**140**) ^[130]

La synthèse du *cis*-1-amino-2,5-diméthylpyrrolidine (**145**) a impliqué l'hydrogénolyse du groupe carbobenzoxy du pyrrole **143** et l'hydrogénation sélective du cycle pyrrolique du **144** ^[131] (Schéma 48). La première étape est réalisée en présence de palladium sur charbon actif 10% et avec le mélange éthanol - acide acétique. La seconde étape a été réalisée sur rhodium sur charbon 5% dans l'acide acétique.

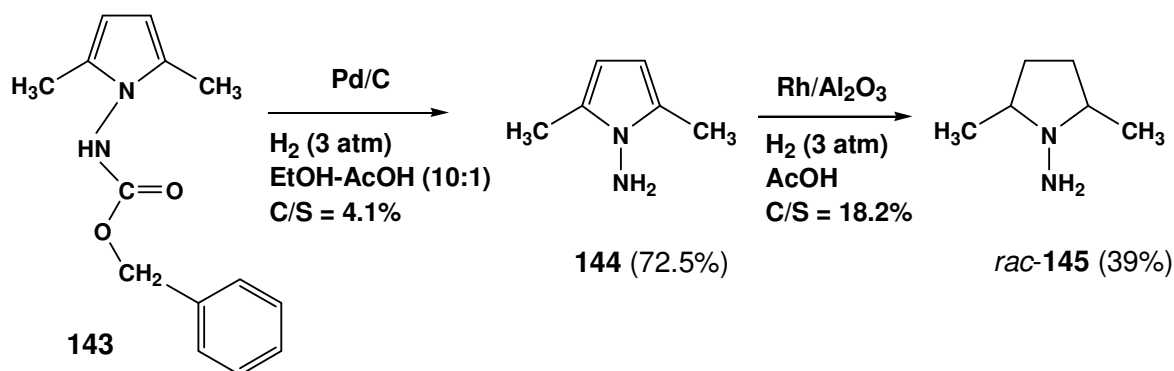


Schéma 48 : Synthèse du carbobenzoxyamidopyrrole **143** ^[131]

Le rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃) est un catalyseur efficace pour l'hydrogénation du pyrrole sous des conditions douces. Ainsi, il peut être employé à des températures inférieures à 40°C. La *cis*-2,5-diméthylpyrrolidine a été préparée par la réduction du 2,5-diméthylpyrrole sur rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃), à 20°C et 3 bar d'hydrogène et dans l'acide acétique [131].

L'éthyl-pyrrolidyl-acetate a été préparé par la réduction de l'éthyl-pyrrolyl-acetate (11.5 g), en présence du rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃) (2.0 g) et dans 40ml d'acide acétique, sous la pression initiale de 2 atm d'hydrogène (Adams et coll., 1961) [132].

En 1979, Bates et Rapoport [137] montrent que le pyrrole céto-ester **146** conduit à **147** suite à une hydrogénation catalysée par du Rh métallique (Schéma 49). 7.84 grammes de rhodium sur alumine ont été nécessaires pour 33.2 mmol (7.84 g) de composé **146**.

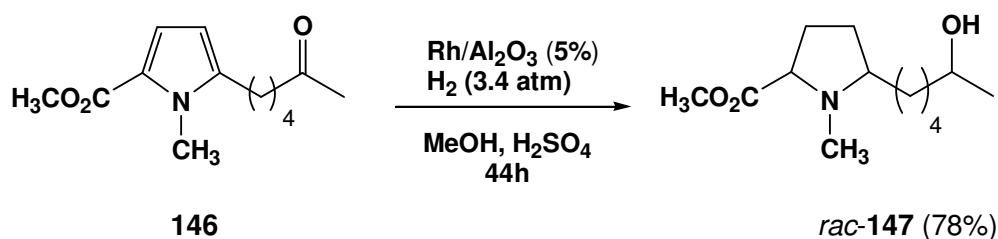
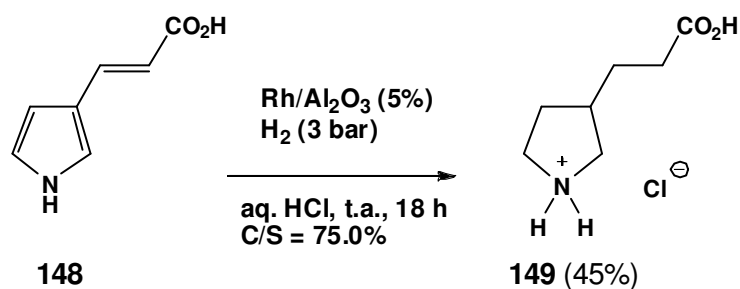


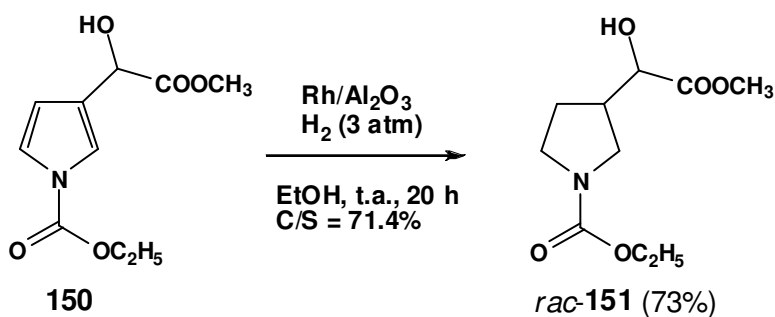
Schéma 49 : Réduction catalytique du pyrrole **146** [137]

Dans la synthèse de la 2-acétyl-1-pyrroline, Buttery et coll. réduisent le 2-acétyl-pyrrole en la 2-(1-hydroxyéthyl)-pyrrolidine en utilisant Rh/Al₂O₃ [115].

Labouta et coll. ont constaté l'effet catalytique de Rh/Al₂O₃ sur le noyau pyrrolique et sur la double liaison de l'acide propénoïque dans le **148**, ce qui mène à un analogue de l'acide γ -aminobutanoïque (GABA) **149** [121] (Schéma 50). La quantité de catalyseur est de 1.5 g pour 16 mmol de substrat.

Schéma 50 : Réduction de l'acide (*E*)-3-(1*H*-pyrrol-3-yl)-acrylique (**148**) [121]

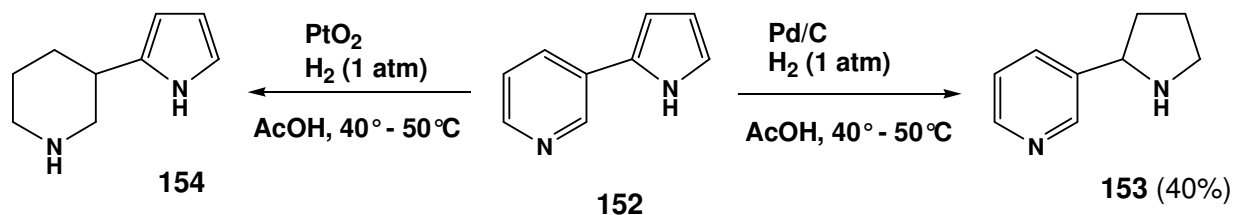
Lorsque le carbamate **150** est soumis à la réaction catalysée par le rhodium dans l'éthanol, le cycle pyrrolique est hydrogéné [121] (Schéma 51).

Schéma 51 : Hydrogénation catalytique du carbamate **150** [121]

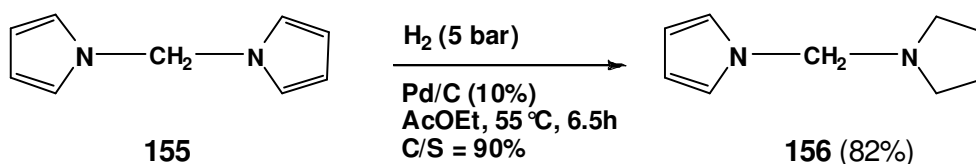
5.3.3 Le palladium

Peu d'exemples existent sur l'hydrogénation des pyrroles, catalysée par le palladium. Le pyrrole a été hydrogéné en pyrrolidine dans la phase de vapeur, sur Pd/asbestos à 135°C et avec un rendement de 30-35% [138].

La sélectivité observée au cours de la réaction d'hydrogénation des pyrroles dépend du catalyseur et des conditions de réaction utilisées. Le cycle pyrrolique, dans le 3-(2-pyrryl)-pyridine (nicotyrine) (**152**), est hydrogéné préférentiellement en présence de 25% de palladium sur charbon dans l'acide acétique alors que sur le platine, le cycle pyridinique est initialement saturé [139] (Schéma 52).

Schéma 52 : Hydrogénation catalytique du 3-(2-pyrrolyl)-pyridine (nicotyrine) (**152**)^[124]

L'hydrogénation du di-(1-pyrrolyl)-méthane (**155**) catalysée par du palladium (0) ^[128] s'avère sélective. Seulement un cycle pyrrole est réduit pour fournir le 1-(1-pyrrolidinylméthyl)-pyrrole (**156**) avec 82% de rendement, sous la pression de 5 bar d'hydrogène, dans l'acétate d'éthyle (75 ml), à 55°C et en employant 90% de palladium sur charbon par rapport au pyrrole **155** (Schéma 53).

Schéma 53 : Réduction du di-(1-pyrrolyl)-méthane (**155**)^[128]

5.3.4 Catalyseurs de ruthénium

Des résultats excellents ont été décrits pour la réduction des pyrroles, sans solvant, avec du dioxyde de ruthénium (RuO_2) comme catalyseur, à une température de $100 - 200^\circ\text{C}$ et une pression de 103 bar ^[129]. Ainsi, le pyrrole et le 1-méthylpyrrole ont été transformés en pyrrolidines correspondantes avec un rendement de 90%, avec le RuO_2 (1% par rapport au substrat) et en absence de solvant ^[129].

Parmi d'autres catalyseurs à base de ruthénium efficaces pour la saturation du cycle pyrrolique, on peut rappeler le ruthénium sur alumine ($\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$). Par exemple, 85-98% de 2,5-diméthyl-pyrrole a été converti en 2,5-diméthyl-pyrrolidine sur $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ (3% de catalyseur par rapport au substrat) à 130°C et 35 bar d'hydrogène et en présence d'un solvant protique (H_2O) ^[124].

5.3.5 Le chromite de cuivre (oxyde mixte de cuivre et de chrome, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$)

Le chromite de cuivre est actif pour l'hydrogénation des pyrroles *N*-non-substitués à de très hautes températures et pressions. Par exemple, le 2-phénylpyrrole (**157**) a été hydrogéné sur chromite de cuivre, à 200°C, dans le dioxane et sous la pression de 275 atm d'hydrogène, en donnant 55% de 2-phénylpyrrolidine (**158**) (Schéma 54).

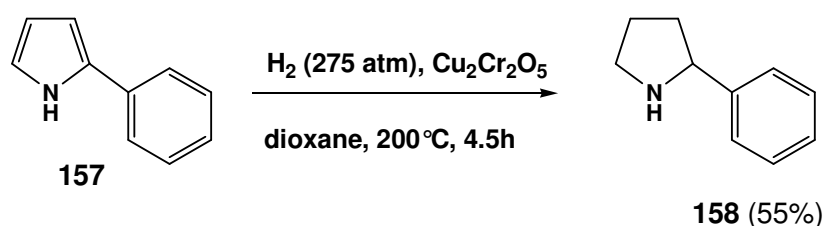


Schéma 54 : Hydrogénation catalytique du 2-phénylpyrrole (**157**)

La présence de substituants électro-attracteurs en position α ou β du pyrrole inhibe l'hydrogénation de l'hétérocycle et, dans le cas de ces dérivés du pyrrole, les substituants sont réduits préférentiellement ^[140]. Le 2,4-diacétyl-3,5-diméthyl-pyrrole (**159**) a été transformé en 3-acétyl-5-éthyl-2,4-diméthylpyrrole (**160**) avec un rendement de 65% aussi bien que dans le 2,4-diéthyl-3,5-diméthyl-pyrrole (**161**) (94% de rendement) ^[140] (Schéma 55).

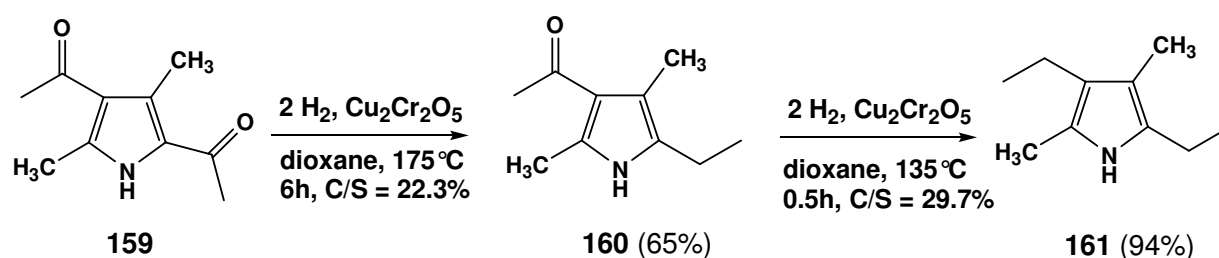
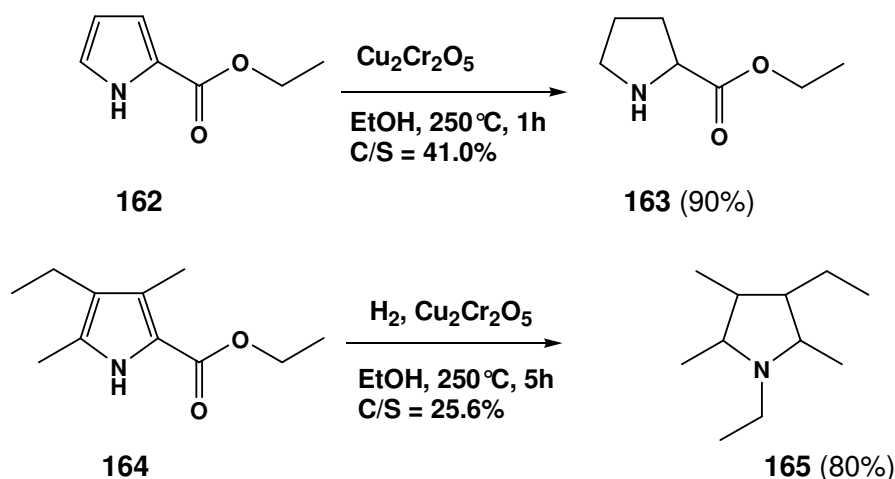


Schéma 55 : Hydrogénation catalytique du 2,4-diacétyl-3,5-diméthyl-pyrrole (**159**) ^[140]

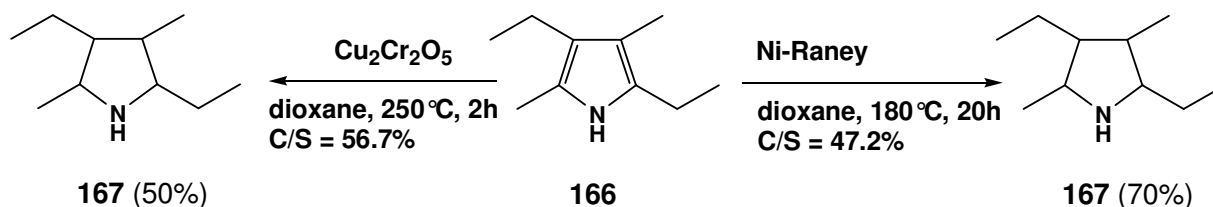
Les dérivés acylés et les carbétoxypyrroles peuvent être convertis avec d'excellents rendements en alkylypyrrolidines correspondantes à 200°-250°C sur chromite de cuivre ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) (Schéma 56).

Schéma 56: Conversion des carbetoxypyrroles **162** et **164** aux alkylpyrrolidines **163** et **165** [140]

5.3.6 Catalyseurs à base de nickel

Un autre catalyseur efficace pour l'hydrogénation catalytique des pyrroles à de hautes températures (180-190°C) et pressions (200-300 bars) est le nickel de Raney. 47% de pyrrolidine a été obtenue par l'hydrogénation du pyrrole sur nickel de Raney, dans le dioxane, mais à une pression et une température assez élevées (200 bar et 180°C respectivement) [140].

Les 2,3,4- et (ou) 5-alkylpyrroles réagissent avec l'hydrogène, en présence de nickel de Raney ou de chromite de cuivre ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) à 200-250°C. L'hydrogénation catalytique du 2,4-diéthyl-2,5-diméthylpyrrole (**166**) mène à 70% de pyrrolidine **167** [140] (Schéma 57).

Schéma 57 : hydrogénation catalytique du 2,4-diéthyl-2,5-diméthylpyrrole (**166**) [140]

Généralement, les pyrroles *N*-substitués se laissent plus facilement hydrogénés ^[140]. Adkins et coll. ^[140] ont montré que les *N*-carbéthoxy dérivés des 2- et 3-acétyl ainsi que les 2- ou 3-carbétopyrroles sont hydrogénés en pyrrolidines correspondantes, sur nickel de Raney à 70-200°C et 70-350 atm ^[140] (Schéma 58). Aucune information n'a pas été donnée sur la stéréosélectivité. En revanche, le cycle pyrrolique des analogues *N*-non-substitués de ces composés n'a été réduit sous aucune de ces conditions ^[140].

L'effet du substituant sur l'azote est illustré, en particulier dans le cas du 1,2-dicarbétopyrrole (**168**). Le composé **168** a été complètement converti en pyrrolidine **169** à 50° (Schéma 58) ^[140]. Cette facilité d'hydrogénation des composés *N*-substitués a été comparée au fait que le 2-carbétopyrrole (**162**) ne peut être hydrogéné en carbétopyrrolidine correspondante **163** à aucune température ^[140].

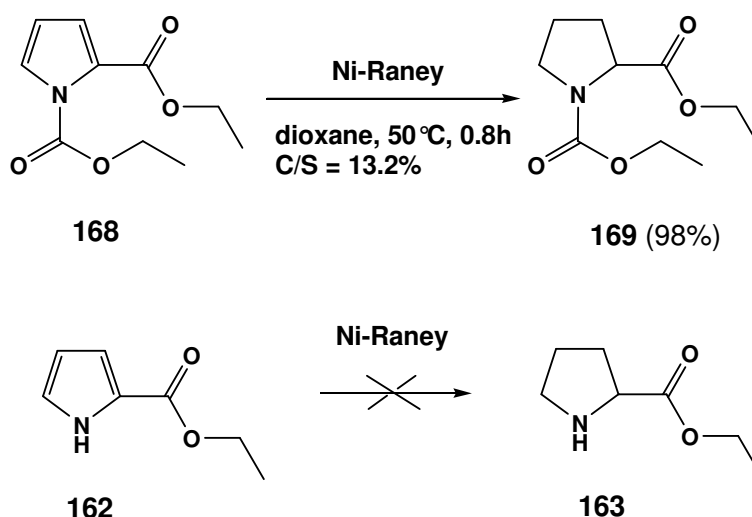


Schéma 58 : Hydrogénation catalytique des pyrroles *N*-substitués **168** et **162** ^[140]

L'effet de la *N*-substitution facilitant l'hydrogénation du cycle pyrrolique est également montré dans le cas du 1-phenylpyrrole (**170**). Le **170** est converti sur nickel de Raney, à 135°C en 63% de 1-phenylpyrrolidine (**171**) en dépit du fait que le noyau pyrrolique est plus résistant à l'hydrogénation que le cycle benzénique ^[140] (Schéma 59). A 180°C, le 1-cyclohexylpyrrolidine (**172**) est le produit majoritaire.

Dans les deux cas, la quantité de nickel de Raney est de 20% par rapport au substrat.

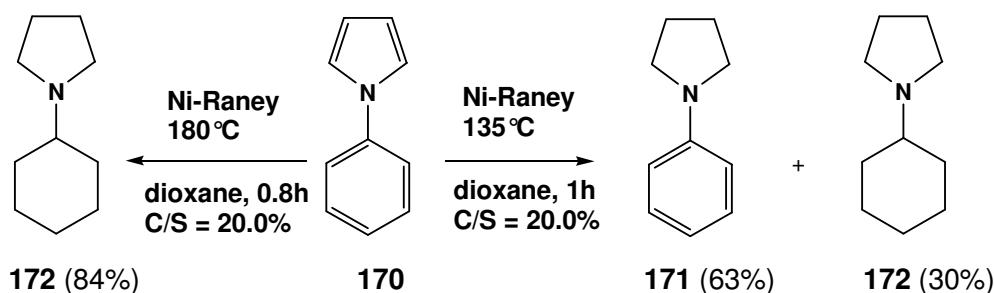


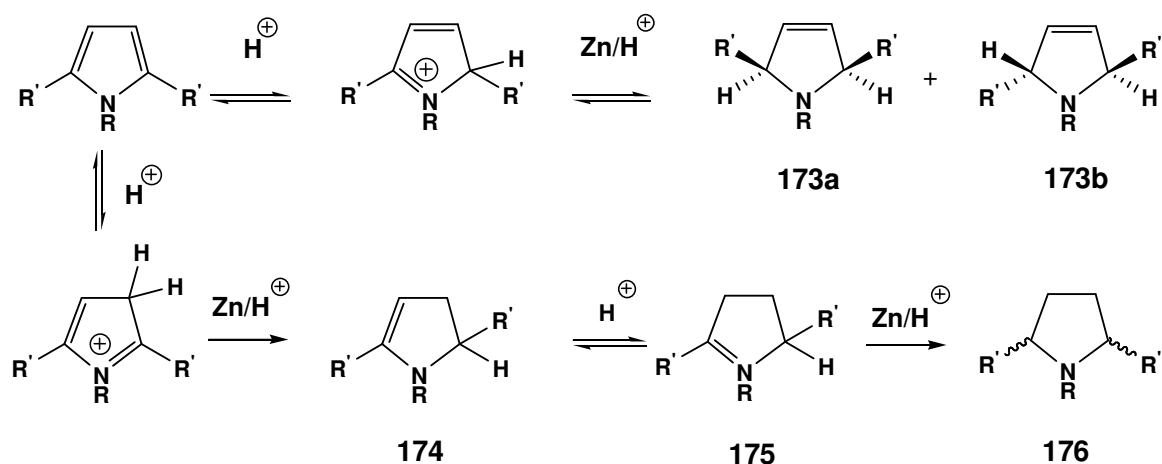
Schéma 59 : L'hydrogénation du 1-phenyl-pyrrole (**170**) avec du nickel de Raney comme catalyseur ^[140]

En 1987, Lunn a constaté que l'hydrogénation du pyrrole peut être effectuée avec du nickel activé en milieu basique (KOH aqueux) à partir de l'alliage nickel-aluminium, pour donner la pyrrolidine avec un rendement de 58%. Toutefois, la réaction est relativement lente (4 jours, t.a.) ^[133].

En conclusion, les pyrroles *N*-substitués sont plus faciles à réduire que leurs analogues non-substitués. La substitution de l'atome d'azote par un groupement électro-attracteur désactive le noyau pyrrolique et le cycle peut être réduit sous des conditions très douces. Le groupe phényle a un effet similaire.

5.4 Réduction partielle des pyrroles

Le pyrrole peut être réduit partiellement par le zinc en milieu acide (CH₃COOH ou HCl) ^[141], sans atmosphère d'hydrogène, pour donner, comme produit majoritaire les Δ^3 -pyrrolines (**173a** et **173b**), ensemble avec Δ^1 -pyrroline (dihydropyrrole) (**175**) et Δ^2 -pyrroline (**174**) qui sont ensuite réduites en pyrrolidines **176** (Schéma 60).

Schéma 60 : Réduction partielle du pyrrole 2,5-disubstitué ^[141]

5.5 Conclusions

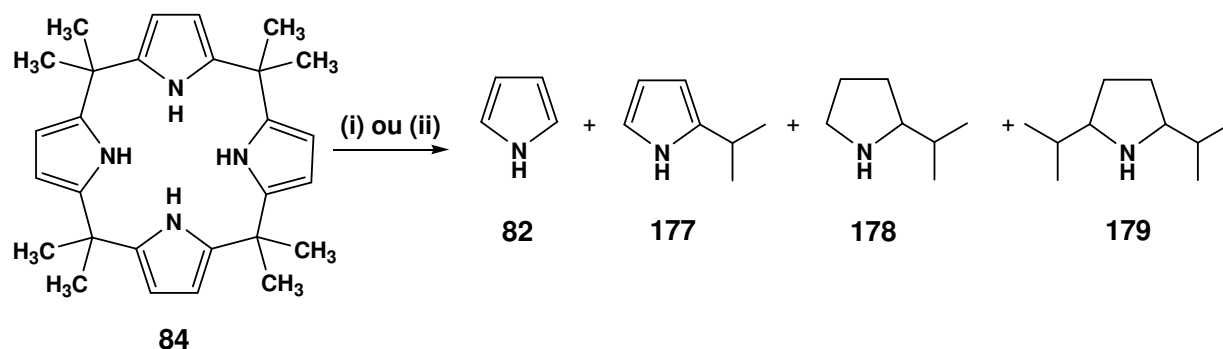
Les travaux décrits dans ce paragraphe nous ont permis de montrer que :

- Les catalyseurs de choix pour des réactions à des températures et pressions supérieures à 150°C et 200 bar d'hydrogène sont le nickel de Raney et le chromite de cuivre.
- En utilisant les catalyseurs de rhodium, l'hydrogénation du pyrrole se déroule sous des conditions de réactions douces (température ambiante, basse pression). En général, le rapport métal/substrat est inférieur à 0.005.
- Les catalyseurs à base de ruthénium sur divers supports (ex. Ru/Al_2O_3) peuvent saturer le cycle pyrrolique mais à des hautes températures (130-150°C) et à pressions modérées (25-30 bar de H_2).
- Le palladium semble être un bon catalyseur pour la réduction des pyrroles substitués.

5.6 Hydrogénation catalytique des *méso*-octaalkylporphyrinogènes

5.6.1 Données bibliographiques

Un seul article rapporte des résultats obtenus par hydrogénation catalytique des porphyrinogènes. En 1955, Rothmund et Gage ont publié un article sur l'hydrogénation catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) [93]. L'hydrogénation du macrocycle **84** a été réalisée sous une pression initiale de 205 atm d'hydrogène, dans le dioxane et en employant comme catalyseur, soit Ni métallique sous forme de granules à 270°C, soit $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ à 215°C. Suite à cette réaction, un mélange de pyrroles et de pyrrolidines substitués dans les positions 2 et 2,5 est obtenu (Schéma 61).



Conditions de réaction: (i) H_2 (205 atm), Ni métallique sous forme de granules, 270°C; (ii) H_2 (205 atm), $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, 215°C;

Schéma 61 : Hydrogénation catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) selon Rothmund et Gage [93]

Avec le $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, des traces d'un solide cristallin, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$, ont été obtenues [93]. Il n'y a aucune indication sur la structure de ce composé. On suppose qu'il s'agit du 2-[1-(5-isopropyl-pyrrolidin-2-yl)-1-méthyl-éthyl]-1*H*-pyrrole dont la structure est montrée sur la Figure 31.

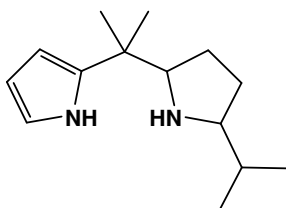


Figure 31 : Structure hypothétique du 2-[1-(5-isopropyl-pyrrolidin-2-yl)-1-méthyl-éthyl]-1*H*-pyrrole

D'après ces résultats, on peut conclure que la réduction benzylique des *méso*-octaalkylporphyrinogènes (Schéma 62) est un processus plus rapide que la réduction du pyrrole.

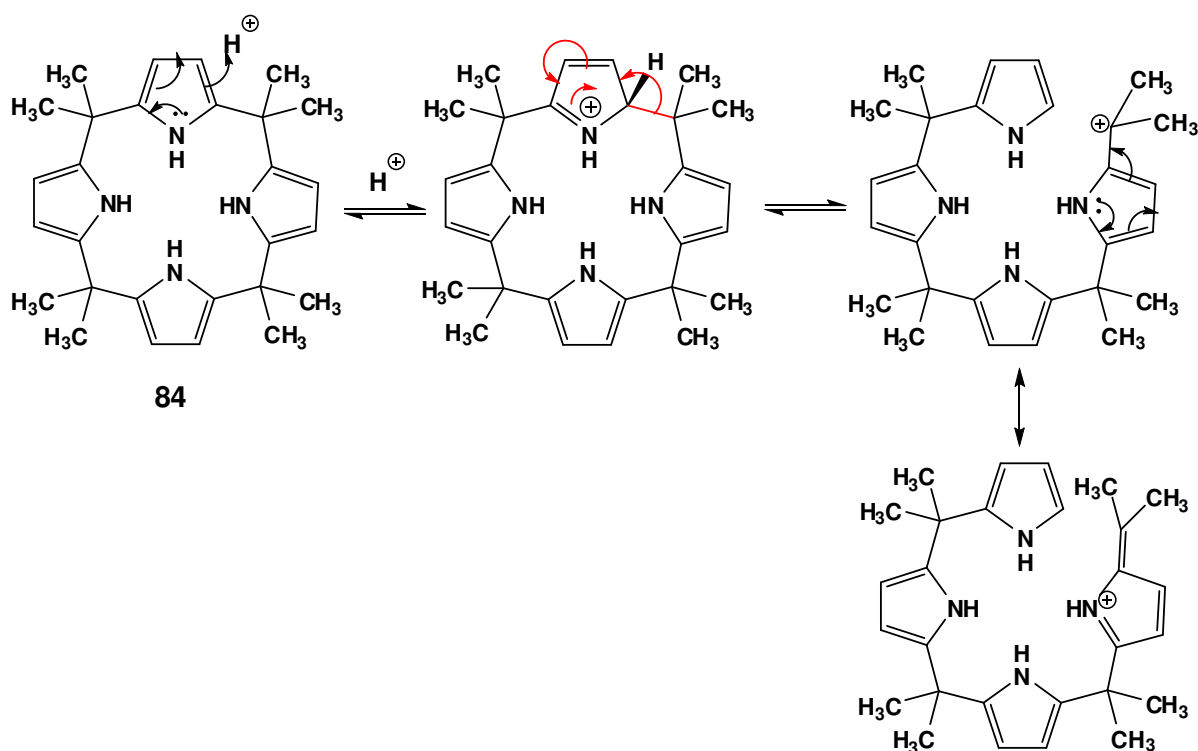


Schéma 62 : Ouverture du *méso*-octaméthylporphyrinogène (84)

5.6.2 Hydrogénation des *méso*-octaalkylporphyrinogènes : les travaux préliminaires du Groupe

Des travaux remarquables sur la réaction de réduction catalytique des *méso*-octaalkylporphyrinogènes ont été effectués dans notre groupe par C. Heiss et M. Schmidt ^[142] dans le cadre du travail de diplôme et du travail de stage.

Toute une série d'essais d'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) a été réalisée par Heiss et Schmidt ^[142], en variant les paramètres suivants: le catalyseur, le solvant, la température et la pression.

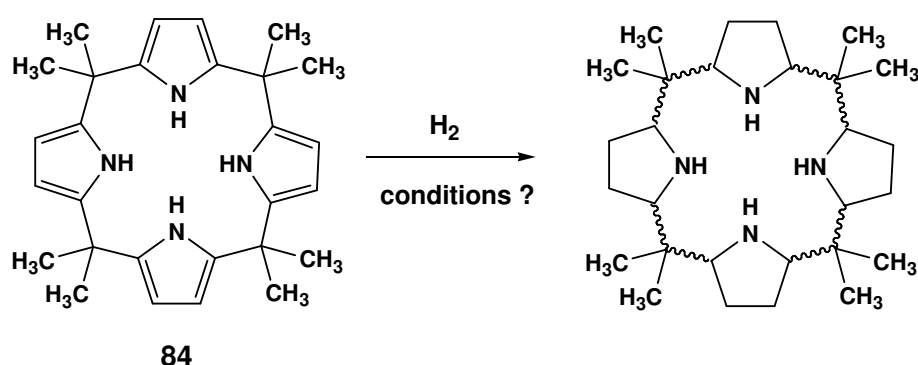


Schéma 63 : Hydrogénation catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

Lunn rapporte la réduction du pyrrole en faisant usage d'un alliage de nickel-aluminium ^[143]. C. Heiss et M. Schmidt utilisaient le nickel de Raney W₂ (nickel activé en milieu basique pendant 10h à partir de l'alliage NiAl) pour effectuer la réduction de la molécule **84** dans le tétrahydrofurane. Cependant, aucune conversion n'est observée à des températures inférieures à 150°C et des pressions élevées (80-100 bar) (Tableau 1, entrées 1-3) ^[142], tandis qu'à des températures comprises entre 150 et 220°C, on assiste à une dégradation complète du *méso*-octaméthylporphyrinogène, en unités pyrroliques, confirmée par analyses spectroscopiques (Tableau 1, entrées 4-9). En effet, Rothmund et Gage ^[93] décrivent que l'hydrogénation du porphyrinogène **84** mène aux 2-isopropylpyrrole et le 2,5-disopropylpyrrole ainsi qu'à leurs analogues réduits (voir Schéma **61**).

Tableau 1 : Activité catalytique du nickel de Raney sur l'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) en milieu non - acide (tétrahydrofurane)

| Entrée | T (°C) | Pression (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|--------|----------------|-----------------------|-------------------------|
| 1. | 50 | 80 | 6 | 84 |
| 2. | 100 | 80 | 2 | 84 |
| 3. | 120 | 80 | 2 | 84 |
| 4. | 150 | 100 | 2 | 84 + dégradation |
| 5. | 180 | 100 | 2 | 84 + dégradation |
| 6. | 200 | 100 | 2 | 84 + dégradation |
| 7. | 220 | 100 | 2 | 84 + dégradation |
| 8. | 220 | 150 | 14 | 84 + dégradation |
| 9. | 220 | 150 | 23 | dégradation |

Un résultat semblable a été obtenu pour le catalyseur de rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃). Aucune transformation du composé **84** n'a été observée après 24 heures, à des températures et des pressions modérées (25°-50°C et 40-70 bar) en présence du rhodium sur alumine (Rh/Al₂O₃) et dans l'acide acétique (voir Tableau 2, entrées 1-3).

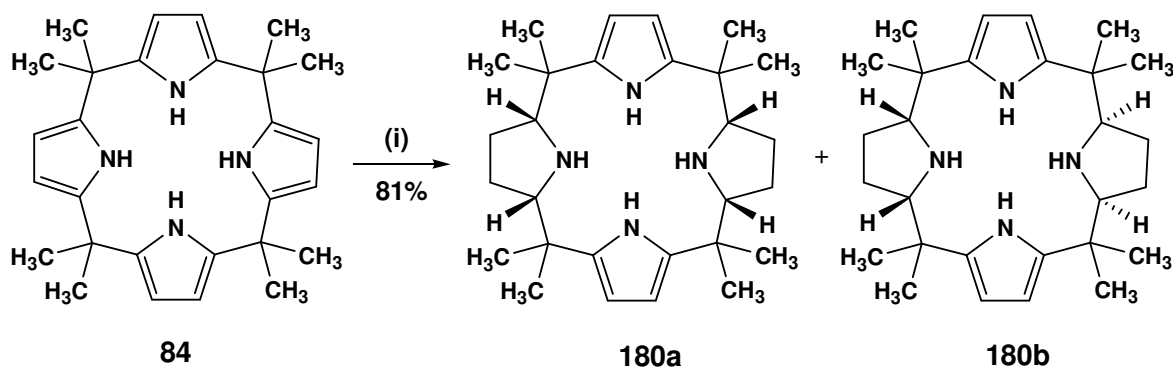
Tableau 2 : Activité catalytique du Rh/Al₂O₃ sur l'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | T (°C) | Pression (bar) | Solvant | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|--------|----------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1. | 25 | 40 | CH ₃ COOH | 24 | 84 |
| 2. | 50 | 50 | CH ₃ COOH | 24 | 84 |
| 3. | 50 | 70 | CH ₃ COOH | 24 | 84 |
| 4. | 65 | 70 | TFA | 22 | dégradation |

La réduction du porphyrinogène **84** en présence d'un acide fort (pKa de l'acide trifluoroacétique = 0.23) se solde par l'ouverture du macrocycle (dégradation) (Tableau 2, entrée 4).

La molécule **84** reste inerte sous l'activité du platine sur charbon (Pt/C) comme catalyseur, en présence d'acide acétique, sous la pression de 95 bar d'hydrogène, à une température de 65°C, pendant 72 heures (entrée 1, Tableau 3).

Par contre, un mélange de deux diastéréomères **180a** et **180b** (Schéma 64) a été obtenu avec un rendement de 81%, après plusieurs essais en milieu d'acide acétique, à 50°C, sous 85 bar d'hydrogène (entrée 2, Tableau 3).



Conditions de réaction: (i) H₂ (85 bar), Pd/C, CH₃COOH, 50°C, C/S = 33.3%, 16h

Schéma 64 : La réduction partielle du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) selon C. Heiss et M. Schmidt

[142]

Il est à noter que cette expérience donne le même résultat en présence des catalyseurs PtO₂, PdO, Pd/BaSO₄ et Rh/C dans l'acide acétique (voir Tableau 3).

Tableau 3 : Catalyseurs utiles pour la réduction partielle du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | Type de catalyseur | Solvant | T (°C) | Pression (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|----------------------|----------------------|--------|----------------|-----------------------|---|
| 1. | Pt/C | CH ₃ COOH | 65 | 95 | 72 | 84 |
| 2. | Pd/C | CH ₃ COOH | 50 | 85 | 16 | 180a + 180b (81%) ¹ |
| 3. | Pd/C | CH ₃ COOH | 115 | 100 | 18 | 180a + 180b, (181) ³ - traces |
| 4. | PtO ₂ | CH ₃ COOH | 65 | 100 | 60 | 84 et 180a + 180b (86%) ² |
| 5. | PdO | CH ₃ COOH | 65 | 100 | 60 | 84 et 180a + 180b (49%) ² |
| 6. | Pd/BaSO ₄ | CH ₃ COOH | 65 | 100 | 60 | 180a + 180b |
| 7. | Rh/C | EtOH/AcOH | 70 | 100 | 24 | 180a + 180b |

¹rendement établi pour l'expérience à 50°C ; ²rendement établis par RMN-¹H

³ produit détecté par MS

Des traces de produit totalement hydrogéné **181** ont été formées par la réaction à 115°C et 100 bar d'hydrogène, en employant Pd/C comme catalyseur ; cela étant confirmé par spectrométrie de masse $[M + 1]^+ = [(M(\mathbf{180a}) + 8) + 1]^+ = 445.7$.

5.6.3 Etude RMN du mélange de diastéréoisomères (**180a**, **180b**)^[114]

Dans notre groupe, Heiss et Schmidt, qui ont isolé le mélange de diastéréoisomères de l'hydrogénation du macrocycle **84**, ont constaté que, dans le spectre RMN-¹³C, chaque pic de nature chimique différente est dédoublé par un autre pic ayant un déplacement chimique légèrement différent et d'intensité d'environ deux fois moindre (excepté les carbones quaternaire *méso*). En faisant une analyse RMN à plus haute température (50°C), les mêmes observations ont été faites, ce qui élimine l'hypothèse des conformères.

En RMN-¹H, on a également deux doublets pour les protons aromatiques, dont la différence d'intensité rappelle celle observée en RMN-¹³C. Les deux signaux pour les NH sont dus aux NH-aromatiques d'après la corrélation ¹H-¹³C.

5.6.4 Structure des diastéréoisomère **180a**, **180b**

Le mélange des produits **180a**, **180b** a pu être recristallisé pour donner des cristaux analysables par diffraction des rayons X (Figure **32**). Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane/hexane contenant le mélange **180a**, **180b**^[142].

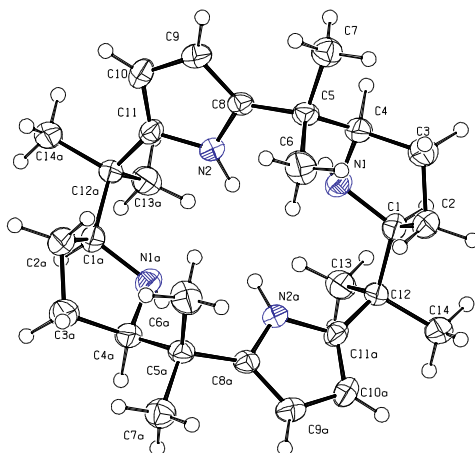


Figure 32 : Structure cristallographique du diastéréoisomère **180a** [142]

Cette analyse a permis d'établir avec certitude la structure du diastéréoisomère *cis*-**180a** [142].

La numérotation des atomes n'est pas la même que celle utilisée dans la partie expérimentale, prise de la littérature [72].

5.6.5 Nomenclature des composés issus de l'hydrogénation catalytiques des *méso*-octaalkylporphyrinogènes

En appliquant la nomenclature IUPAC, les diastéréoisomères **180a** et **180b** portent le nom suivant : le 5,5,10,10,15,15,20,20-octaméthyl-1,2,3,4,5,10,11,12,13,14,15,20,21,22,23,24-hexadécahydro-porphine.

Nous avons décidé d'utiliser une nomenclature simplifiée pour identifier les composés réduits. Nous nous sommes inspirés de la nomenclature des calixarènes.

5.6.5.1 Nomenclature des calixarènes

Un calixarène est un macrocycle constitué de «n» unités phénoliques, substituées ou non, et reliées entre elles par un pont méthylénique.

Le terme de " calixarène " a été introduit par David Gutsche, en 1987 ^[75], afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles. Il a appelé ses produits "calixarènes" à cause de leurs ressemblances avec une forme d'un vase grec appelé "calix crater". Le nombre d'unités phénoliques dont il est constitué est indiqué entre crochets entre calix et arène.

Le mot "arène" désigne les unités aromatiques qui constituent la molécule.

Ainsi, un calixarène qui contient quatre phénols est appelé calix[4]arène (Figure 33).

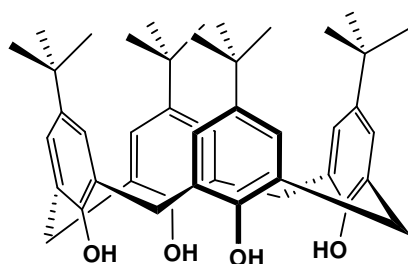


Figure 33 : Structure d'un calix[4]arène

La nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques sont précisées avant le terme calix[4]arène.

Les molécules formées par quatre cycles pyrroliques liés dans les positions 2- et 5- par un atome de carbone sp^3 ont été appelées calix[4]pyrroles (Figure 34 (a)).

Sessler et coll. ont synthétisé des macrocycles mixtes constitués de deux unités pyridiniques et deux cycles pyrrole, dénommés calix[2]pyridino[2]pyrrole ^[77] (Figure 34 (b)).

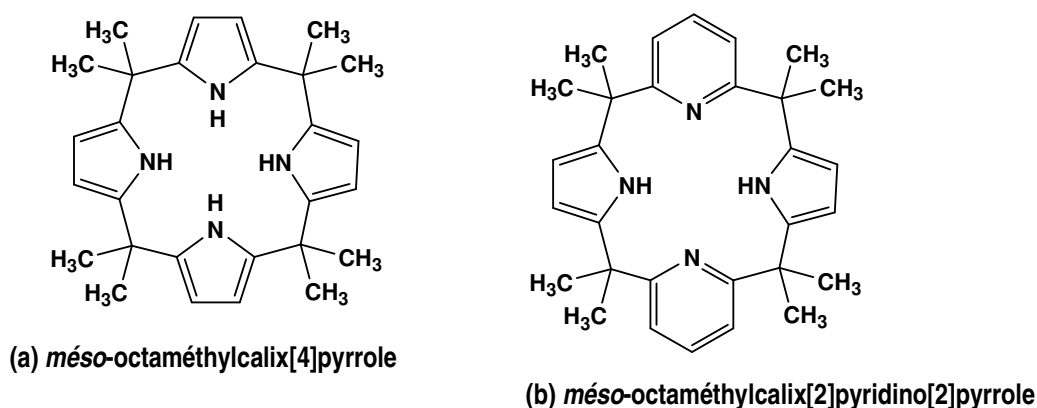


Figure 34 : Structure d'un (a) calix[4]pyrrole, (b) un calix[2]pyridino[2]pyrrole

5.6.5.2 Nomenclature des molécules issues de l'hydrogénation catalytiques des *méso*-octaalkylporphyrinogènes

En prenant en considération les règles énoncées ci-dessus, la molécule **180** sera appelée *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (Figure 35).

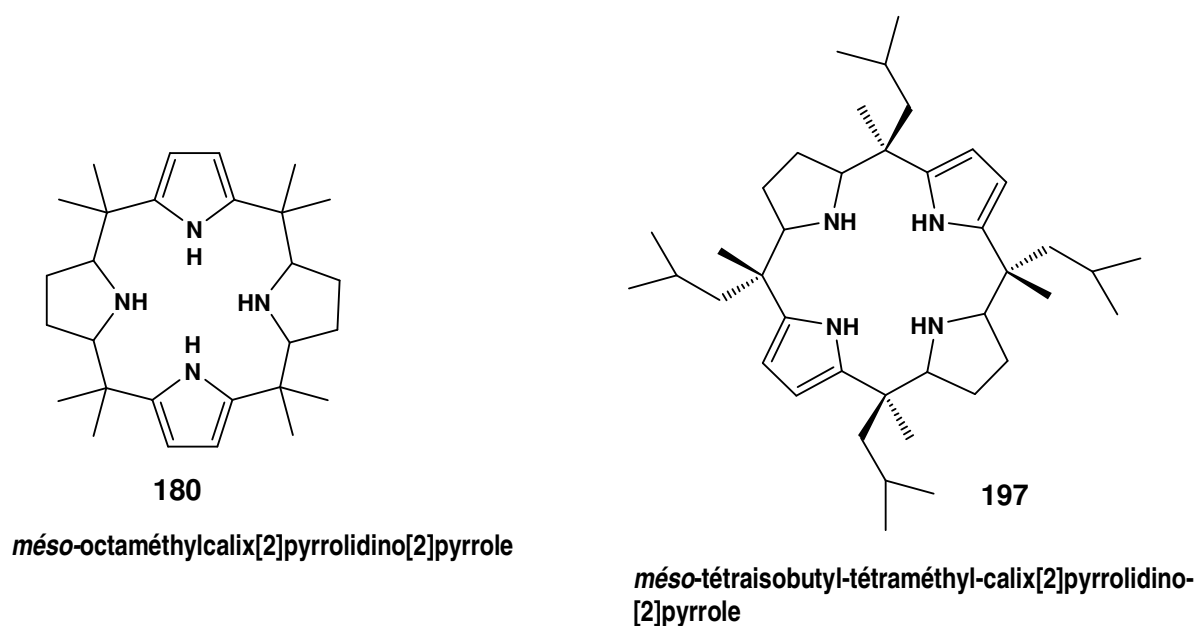


Figure 35 : Structure du *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180**) et du *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-calix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**197**)

C'est une nomenclature triviale qui sera utilisée pour toutes les molécules présentées dans ce manuscrit.

5.6.5.3 Essais d'hydrogénation catalytique des *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (180a, 180b)

Afin d'obtenir le composé totalement hydrogéné, une deuxième variante fut considérée par Heiss et Schmidt ^[142]. Il s'agissait d'appliquer des conditions de réaction semblables à la réduction du composé **84** pour l'hydrogénation du mélange de diastéréoisomères bi-réduits (**180a**, **180b**) pré-synthétisés (Schéma 65).

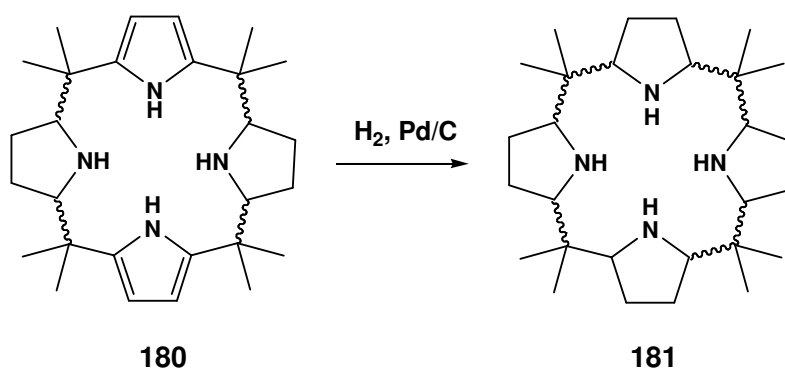


Schéma 65 : Hydrogénation catalytique des *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**180a**, **180b**)

Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Hydrogénation catalytique du mélange des deux diastéréoisomères bi-réduits **180a** et **180b** sur Pd/C

| Entrée | T (°C) | Pression (bar) | Solvant | Temps de réaction (h) | Produits |
|-----------|------------|----------------|--|-----------------------|---------------------------|
| 1. | 50 | 80 | TFA | 16 | 180* |
| 2. | 50 | 80 | CH ₃ COOH / HCl _{conc} | 16 | 180* |
| 3. | 50 | 85 | TFA/ HCl _{conc} | 16 | 180* + dégradation |
| 4. | 60 | 80 | HCl _{conc} | 8 | 180* |
| 5. | 80 | 80 | HCl _{conc} | 6 | 180* |
| 6. | 100 | 100 | HCl _{conc} | 6 | 180* + dégradation |
| 7. | 115 | 95 | HBr/AcOH | 6 | dégradation |
| 8. | 120 | 100 | HCl _{conc} | 6 | dégradation |
| 9. | 125 | 100 | CH ₃ COOH | 6 | 180* + dégradation |

180* - sous-forme présumée des diastéréoisomères **180a** et **180b** ^[114]

Ainsi, après 6 heures de réaction dans un milieu très acide (le système de solvant TFA-HCl, pKa < 1), à 50°C, sous la pression initiale de 85 bar d'hydrogène et en présence de Pd/C comme catalyseur, une ouverture du macrocycle fut observée (dégradation) (Tableau 4, entrée 3). Divers essais ont été réalisés, en utilisant le même catalyseur - le Pd/C - mais en variant la température de réaction et la pression, la température allant de 60 à 125°C, sous une pression de 80 à 100 bar d'hydrogène, dans divers acides (Tableau 4, entrées 4-9). Toutefois, là-encore, la formation du produit totalement réduit n'a pas été observée.

Sous certaines conditions (milieu fortement acide), la réaction se déroule avec la dégradation du macrocycle (ouverture du macrocycle) comme il est montré dans le tableau 4 (entrées 7-8).

Le mélange **180a**, **180b** s'est hydrogéné totalement à 115°C, mais s'est dégradé (voir Tableau 4, entrée 7).

5.6.6 Conclusions

Le *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) a été réduit partiellement pour donner les composés bi-réduits **180a**, **180b** dans l'acide acétique à des températures modérées de 50°-60°C, à des pressions de 85-95 bar (Schéma 64).

Le palladium sur charbon a été utilisé pour catalyser cette réaction : cette réaction est 1,3-régiosélective. Les molécules **180a** et **180b** contiennent deux cycles pyrroles opposés réduits.

Cependant, la séparation des deux diastéréoisomères di-hydrogénés (**180a**, **180b**) n'a pas pu être réalisée et la proportion exacte n'a pas pu être établie [142]. Néanmoins, des traces du composé totalement réduit ont été observées par spectroscopie de masse lorsqu'on a essayé de réduire le mélange **180a**, **180b**.

Le *méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène (**182**) a été également hydrogéné partiellement en aboutissant à 78% d'un mélange d'isomères **183** qui n'ont pas pu être séparés (Schéma 66) [142].

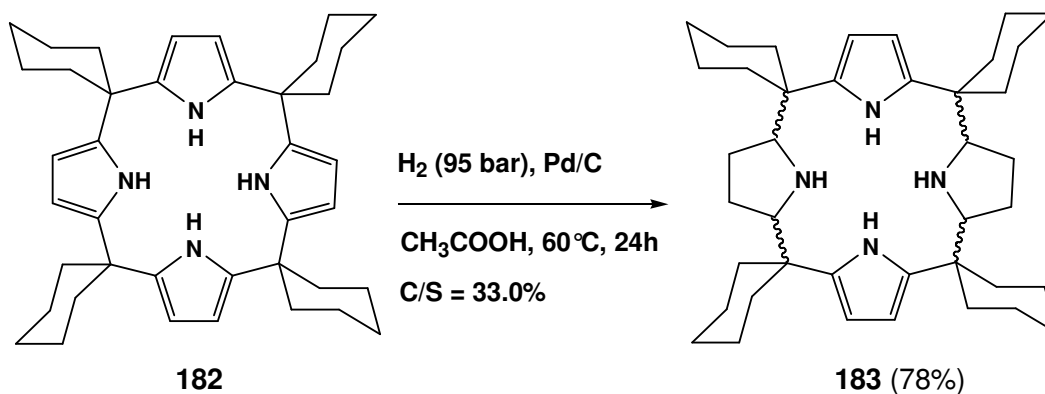


Schéma 66 : La réduction partielle du *méso*-tétraspirocyclohexylporphyrinogène (**183**) selon C. Heiss et M. Schmidt [142]

5.7 Résultats et discussions

5.7.1 Préambule

Les *méso*-octaalkylporphyrinogènes partiellement réduits **180** et **183** ont été synthétisés précédemment dans notre groupe. Ces composés ont été préparés par l'hydrogénation catalytique des *méso*-octaalkylporphyrinogènes **84** et **182** qui est rappelée Schéma 67.

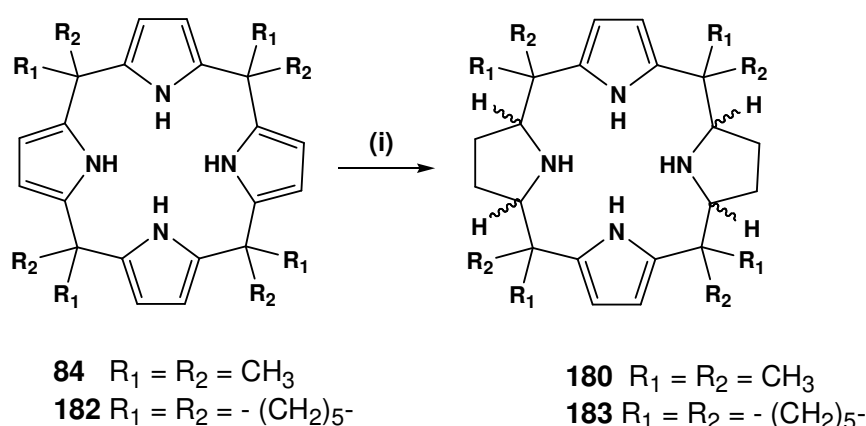


Schéma 67 : Hydrogénation catalytique partielle des *méso*-octaalkylporphyrinogènes **84** et **182**

Encouragés par ce résultat, nous avons entrepris la démarche de changer les conditions de réaction afin d'obtenir le *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé.

Nous avons commencé par augmenter la pression en passant de 85-95 bar à 150 bar d'hydrogène et en opérant à des températures très élevées ($T = 150^\circ\text{C}$) au lieu de $50^\circ\text{-}60^\circ\text{C}$ (Tableau 5).

5.7.2 Essais préliminaires

Notre travail préliminaire devait nous permettre de trouver les conditions optimales (température, pression, solvant, catalyseur) pour l'hydrogénation totale de ces molécules.

5.7.2.1 L'influence du solvant

Heiss et Schmidt ont décrit la dégradation du macrocycle **84** en milieu très acide (TFA, pKa < 1) (voir Tableau 2). Dans la première série d'essais que nous avons réalisée, nous avons porté notre attention sur la variation du solvant.

Nous avons tenté d'hydrogéner toutes les doubles liaisons du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) en présence de ruthénium sur charbon (Ru/C), dans un solvant de type éther (tétrahydrofurane ou dioxane). Cependant, aucune conversion de **84** n'a été observée (entrées 1, 2, Tableau 5), même en utilisant 56% de catalyseur par rapport au substrat et 20 équivalents d'acide acétique (entrée 6, Tableau 5).

Tableau 5 : Influence du solvant sur la réaction d'hydrogénation catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | Solvant | Temps de réaction (h) | Produits |
|-----------------|--|-----------------------|--|
| 1. | Dioxane | 21 | 84 |
| 2. | THF | 12 | 84 |
| 3. | Dioxane / CH ₃ COOH (2 éq.) [*] | 112 | 84 + dégradation |
| 4. | Dioxane / CH ₃ COOH (20 éq.) [*] | 24 | 84 |
| 5. | CH ₃ COOH | 26 | dégradation |
| 6. ^a | THF / CH ₃ COOH (20 éq.) | 24 | 84 |
| 7. ^a | MeOH | 40 | 84 + dégradation |
| 8. ^a | EtOH / CH ₃ COOH (20 éq.) [*] | 21 | 84 |
| 9. ^a | EtOH / CH ₃ COOH 1 : 1 (volume) | 24 | (180a , 180b) + 181 ^{**} |

Conditions de réaction : *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) (1.16 mmol),

catalyseur Ru/C (15% par rapport au substrat), solvant (50 ml), p(H₂) = 150 bar, 150°C;

^acatalyseur Ru/C (56% par rapport au substrat), solvant (50 ml) ; p(H₂) = 150 bar, 100°C;

^{*} nombre d'équivalents d'acide acétique par rapport au substrat ; ^{**} caractérisé par MS;

Lorsque quelques équivalents d'acide sont ajoutés au milieu réactionnel (entrée 4, Tableau 5), soit il n'y a aucune conversion, soit une dégradation (ouverture du cycle) du macrocycle **84** est observée (entrées 3-8, Tableau 5).

84 subit une dégradation en 2,5-diisopropylpyrrolidine quand la réaction a lieu pendant 112 heures, à la température de 150°C et sous la pression initiale de 150 bar d'hydrogène, en utilisant du ruthénium sur

charbon actif 5% (Ru/C) comme catalyseur, dans un système de solvants dioxane - d'acide acétique (2 équivalents) (voir Tableau 5, entrée 3). La 2,5-diisopropylpyrrolidine (**179**) a été décelée par spectrométrie de masse ($[M + H]^+ = 156.2$) et RMN- ^1H .

Dans le cas où un cosolvant polaire protique est ajouté au milieu réactionnel (EtOH/CH₃COOH en rapport volumétrique de 1 :1), des traces de produits partiellement et totalement réduits ont été détectées par ESI /MS.

Il ressort de notre étude que les solvants polaires semblent favoriser la réduction catalytique du *méso*-octa-méthylporphyrinogène (**84**).

L'emploi d'un solvant acide active le pyrrole pour la réduction.

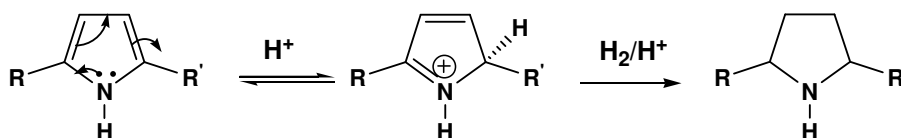


Schéma 68 : Activation du pyrrole en milieu acide

5.7.2.2 L'influence du catalyseur sur la réduction du *méso*-octaméthylporphyrinogène

Devant la difficulté d'obtenir la molécule totalement saturée, nous avons cherché à trouver des catalyseurs efficaces à des températures et des pressions élevées.

Atkins et Coonradt ^[144] parviennent à réduire le 2-phényl-pyrrole en 2-phényl-pyrrolidine avec un rendement de 55% en employant Cu₂Cr₂O₅ comme catalyseur, dans le dioxane, à 200°C et 275 bar d'hydrogène.

Le RuO₂ ou le Ru/C catalyse la réduction du pyrrole et du 1-méthylpyrrole en pyrrolidines correspondantes avec un rendement de 90%, à 70°-100°C et 100 bar d'hydrogène ^[129]. Le pourcentage massique de catalyseur employé est de 2%.

En ce qui nous concerne, le ruthénium sur charbon n'est pas utile pour la saturation de **84**, à 150°C et 150 bar d'hydrogène en milieu non-acide (entrée 1, Tableau 5).

La saturation des cycles pyrroliques du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) a été obtenue avec les catalyseurs suivants : Cu₂Cr₂O₅, le palladium sur charbon (Pd/C), et l'oxyde de ruthénium (RuO₂).

Malgré plusieurs heures de réaction, nous n'avons pas observé la réduction de **84**, ni avec Cu₂Cr₂O₅, dans le dioxane (entrée 1, Tableau 6), ni avec aucun autre système catalytique (Tableau 6).

Tableau 6 : Influence du catalyseur sur la réaction d'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | Type de catalyseur | Solvant (ml) | T (°C) | p (H ₂) (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|--|--|--------|---------------------------|-----------------------|-----------|
| 1. | Cu ₂ Cr ₂ O ₅ | Dioxane | 100 | 150 | 17 | 84 |
| 2. | 10% Pd /C | Dioxane | 100 | 150 | 22 | 84 |
| 3. | Ru ₂ O | Dioxane (2 éq.) / CH ₃ COOH | 150 | 150 | 22 | 84 |

Conditions de réaction : *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) (3.5 mmol), catalyseur: Ru/C (15% par rapport sur substrat), Pd/C (0,5 g), Cu₂Cr₂O₅ (20% par rapport sur substrat), solvant (50 ml)

5.7.2.3 Influence de la pression

La pression est un facteur important dans la réaction de réduction. Comme exposé ci-dessus, les catalyseurs fréquemment utilisés pour l'hydrogénation du pyrrole à des pressions d'hydrogène élevées (p = 100 - 300 atm) sont : Ru/C, Ru₂O, Cu₂Cr₂O₅ [140], Ni - Raney [140].

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 7.

Tableau 7: Influence de la pression sur la réaction d'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) catalysée par du ruthénium sur charbon actif 5%

| Entrée | Catalyseur / Substrat | Solvant | p (H ₂) (bar) | T (°C) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|-----------------------|----------------------|---------------------------|--------|-----------------------|---------------------|
| 1. | 15% | Dioxane | 120 | 100 | 65 | 84 |
| 2. | 56% | CH ₃ COOH | 140 | 100 | 12 | 180a + 180b* |
| 3. | 15% | CH ₃ COOH | 150 | 100 | 20 | dégradation |

Conditions de réaction : *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) (3.5 mmol pour l'entrée 1 et 1.15 mmol pour les entrées 2 et 3), catalyseur Ru/C, solvant (50 ml);

*composés caractérisés par MS;

Une réduction partielle de **84** est réalisée à 140 bar d'hydrogène et 100°C mais avec 56% de catalyseur par rapport au substrat (entrée 2, Tableau 7). Toutefois, la quantité de catalyseur doit être fortement réduite.

5.7.2.4 Influence du rapport catalyseur /substrat

Les quantités des catalyseurs utilisés usuellement dans la littérature par rapport au substrat sont: Ru/C (15%), Ru₂O (2%), Cu₂Cr₂O₅ (20%) [145].

Tableau 8: Influence du rapport catalyseur/substrat sur la réaction d'hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | Type de catalyseur | Catalyseur / Substrat (%) | Solvant | T (°C) | p(H ₂) (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|--------------------|---------------------------|----------------------|--------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. | Ru/C (5%) | 56 | CH ₃ COOH | 55 | 90 | 41 | (84 + 180)* |
| 2. | Ru/C (5%) | 56 | CH ₃ COOH | 100 | 140 | 12 | (180a + 180b)* |
| 3. | Ru/C (5%) | 15 | CH ₃ COOH | 100 | 150 | 20 | dégradation |

Conditions de réaction : *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) (1.16 mmol), catalyseur Ru/C (5%), solvant (50 ml);

* caractérisés par RMN

5.7.3 Palladium sur charbon actif 10% – catalyseur pour l'hydrogénation catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

Nous effectuons une série d'hydrogénations catalytiques avec palladium sur charbon comme catalyseur, lequel s'est avéré avoir une activité catalytique pour la réduction partielle du **84**. La température a été un paramètre fixé (100°C) tandis que la pression optimale a été établie en étudiant la réaction d'hydrogénation du **84**. Le rapport massique catalyseur – substrat a été de 33%.

Les essais sont illustrés dans le tableau 9.

Tableau 9: Hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) catalysée par Pd/C

| Entrée | Pression (bar) | Solvant (ml) | Temps de réaction (h) | Produits |
|-----------------------|----------------|--------------|-----------------------|--|
| 1. ^a | 150 | 200 | 24 | 180a + 180b (29.4%) ² |
| 2. ^b | 140 | 3 x 150 | 21 | 180a + 180b (19.7%) ² |
| 3. ^c | 135 | 2 x 150 | 17 | 180a (12.2%) ¹ ; 180 + 181 (25.2%) ^{1*} |
| 4. ^c | 130 | 2 x 150 | 24 | 180a + 180b (44%) ¹ ; 181 ^{***} |
| 5. ^b | 125 | 3 x 150 | 24 | 180a (22.3%) ¹ ; 180a + 180b (22.0%) ¹ |
| 6. ^c | 120 | 2 x 150 | 18 | 180a + 180b (26.9%) ² ; 180b (5.1%) ² + 181 (< 5%) ^{**} |
| 7. ^b | 115 | 3 x 100 | 18 | 180a + 180b (38.1%) ² |
| 8. ^b | 110 | 3 x 100 | 18 | 180a (27.5%) ² ; 181 (4.0%) |
| 9.^d | 100 | 100 | 24 | 180a (29.7%) ¹ ; 181 (7.4%) ^{1***} ; 181 + 185 (22%) ² |

Conditions de réaction : *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) : ^a (2 g); ^b (3 x 2 g); ^c (2 x 2 g); ^d (4 g); solvant (CH₃COOH).
rendement calculé par rapport à la quantité initiale *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

¹rendement du produit brut ;

²rendement isolé après chromatographie sur colonne ;

¹le mélange caractérisé par MS ;

^{**} déterminé par analyses RMN et MS;

^{***} caractérisé par MS;

A la vue des résultats présentés ci-dessus, plusieurs conclusions peuvent être tirées:

- Le palladium sur charbon, sous certaines conditions, peut permettre de catalyser la réduction de **84** en **181**.
- La saturation des quatre cycles pyrroliques est obtenue avec un pourcentage de 33% de palladium sur charbon.
- Au regard des résultats obtenus lors de l'hydrogénation de **84** avec Pd/C, nous pouvons constater que la pression peut être réduite à 100 bar.
- On constate qu'un solvant acide (CH₃COOH) favorise la réaction de réduction en **180**.
- La formation du macrocycle totalement saturé est réalisée à une température de 100°C.
- Un temps de réaction de 24 heures est nécessaire pour la réduction totale du **84**. Les réactions d'hydrogénation sont réalisées à de hautes pressions d'hydrogène (100 bar) et donc un suivi du déroulement de la réaction par CG ou RMN afin d'établir le temps optimal de conversion totale de **84** est plus difficile.

5.7.4 Essais de séparation des diastéréoisomères bi-réduits **180a**, **180b**

Par la suite, nous nous sommes penchés sur la séparation des diastéréoisomères **180a** et **180b** par chromatographie flash en employant le gel de silice comme phase stationnaire. Les diastéréoisomères se lient à la surface du gel de silice par des ponts hydrogènes. Nous avons pris soin de désactiver la silice par ajout de 3% de triéthylamine au mélange d'élution. Nous avons été confrontés à une séparation inefficace. L'origine de ce problème est probablement une interaction non - différenciée des diastéréoisomères avec la phase stationnaire.

Tableau 10 : Tests sur la séparation des produits issus de la réaction de réduction du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

| Entrée | Méthode de purification | Phase Stationnaire | Systèmes de solvants | Résultats |
|--------|-------------------------|---------------------------|--|--|
| 1. | CF | Silice | CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ Cl ₂ – MeOH (7:1, 5 :1, 3:1) + 3% NEt ₃ , MeOH + 3% NEt ₃ | Non – séparation des dia 180a, 180b |
| 2. | CC | Alumine neutre type C 540 | CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ Cl ₂ – AcOEt (10 : 1), AcOEt | Séparation efficace de 181 |
| 3. | recristallisation | - | EtOH | co-cristallisation des dia 180a, 180b |

CF = chromatographie flash; CC = chromatographie sur colonne

Nous avons alors essayé de trouver une autre voie de purification. Nous avons effectué une recristallisation dans l'éthanol. Les deux diastéréoisomères co-cristallisent et rendent cette méthode de purification inefficace.

Devant les difficultés rencontrées lors de la séparation des composés **180a**, **180b** et **181**, nous avons envisagé l'utilisation de l'alumine neutre comme phase stationnaire. Nous n'arrivons pas à séparer les molécules **180a**, **180b**. L'alumine a une faible capacité d'adsorption, ce qui explique l'échec. Néanmoins, nous avons réussi à isoler un nouveau composé pur en employant un solvant polaire, l'acétate d'éthyle.

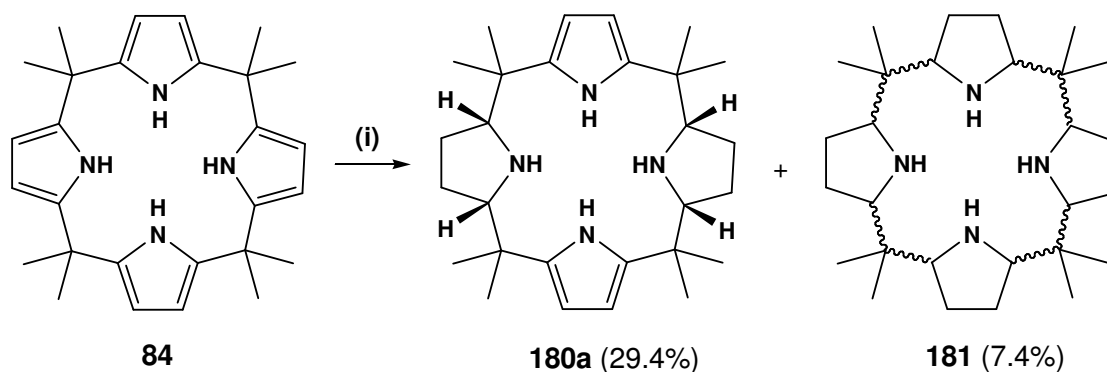
Le spectre RMN-¹H de ce composé ne révèle pas de signaux dans la zone de déplacement chimique habituelle des protons en position β du cycle pyrrolique, ce qui nous donne une première indication sur une possible obtention du *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé. Ceci a été confirmé par ESI/SM, le pic moléculaire à *m/z* 445.6 (100, [M+H]⁺) correspond bien au composé **181**.

Cette séparation a été possible probablement grâce à une différence de pKa entre les molécules **180** et **181**. Le *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé **181** est une base forte composée de quatre unités pyrrolidine tandis que **180a** comporte deux cycles pyrrole et deux pyrrolidines ; étant donné que la paire électronique libre de l'azote pyrrolique est réquisitionnée par la conjugaison, le pyrrole est extrêmement peu basique et donc le **180a** est moins basique que le **181**.

Pour conclure, une séparation totale des composés issus de l'hydrogénation catalytique du **84** n'a pas pu être atteinte. En effet, la chromatographie flash, appliquée au mélange de **180a** et **180b**, a échoué. Au contraire, nous avons pu isoler le macrocycle totalement saturé **181** par chromatographie sur colonne en utilisant comme phase stationnaire l'alumine neutre.

5.7.5 Hydrogénation totale du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

Les conditions réactionnelles optimales pour l'élaboration du composé totalement saturé sont : un milieu acide (CH₃COOH), une température de 100°C, une pression initiale de 100 bar d'hydrogène. Le catalyseur sera le palladium dans une quantité de 33% par rapport au réactif (Schéma 69).



Conditions de réaction: (i) H₂ (100 bar), Pd/C, CH₃COOH, 100°C, 24h, C/S = 33.3%

Schéma 69 : Hydrogénation catalytique totale du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

Ainsi, 9.33 mmol de **84** sont dissous dans l'acide acétique glacial avec 33% de palladium sur charbon actif (10%) dans un cylindre de verre à l'intérieur d'un autoclave, sous pression initiale de 100 bar d'hydrogène. La réaction est maintenue sous agitation à une température de 100°C (température interne) pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et l'hydrogène éliminé. Le catalyseur est filtré sur célite et rincé avec de l'acide acétique. Le solvant est éliminé et au brut réactionnel, on ajoute du dichlorométhane. Une suspension est formée et par filtration sont séparés 48% d'un solide blanc. La phase organique est traitée séparément (voir phase dichlorométhane).

On observe en RMN-¹H des signaux pour le produit partiellement réduit, sous forme d'un sel (2.01 ppm - CH₃ de l'acide acétique).

Afin d'extraire l'acide acétique, le solide est dissous dans H₂O et la précipitation avec le NaOH (solide sous forme de perles) jusqu'à pH = 14 induit la formation d'un précipité. Le tout est extrait quatre fois avec 30 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques de cette extraction sont rassemblées, séchées, filtrées et évaporées.

Nous avons observé la formation d'un seul diastéréoisomère **180a** (RMN-¹H) avec un rendement de 29.7%.

La phase dichlorométhane est traitée avec Na₂CO₃ 10% quatre fois, la phase aqueuse diluée avec 50 ml d'une solution saturée de NaCl et extraite avec dichlorométhane quatre fois. Les phases organiques sont rassemblées, séchées, filtrées et évaporées. Une huile jaune est obtenue. On observe en RMN-¹H des signaux qui sont attribués à un mélange de produit totalement hydrogéné, de produit partiellement réduit et d'autres produits secondaires.

Ensuite, le résidu jaune est dissous dans l'acétate d'éthyle, à t.a. ce qui permet la cristallisation du **181** révélé par MS et RMN-¹H.

Par concentration du filtrat, on récupère 47.4%¹ d'une huile jaune cristallisée partiellement purifiée par chromatographie sur colonne et on obtient 24.8% d'une mousse jaunâtre. Cette fraction a été analysée par CG/MS et les résultats vont être présentés par la suite.

Après cette réaction, nous pouvons faire un certain nombre de remarques :

- nous avons trouvé des conditions réactionnelles permettant de former le composé **181**. Ces conditions nous ont permis d'isoler ce composé totalement saturé avec un rendement de 7.4%.
- la réduction du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) aboutit au diastéréoisomère **180a** - déjà isolé comme produit de la réduction partielle de **84** -, ainsi qu'un nouveau composé dont aucun analogue n'est connu, le produit de réduction totale du *méso*-octaméthylporphyrinogène **181** (Schéma **69**).
- l'hydrogénation de **84** donne un rendement faible pour **181** : 7.4%. Le rendement obtenu pour **180a** est de 29.7%.

¹ calculé par rapport à la quantité initiale de *méso*-octaméthylporphyrinogène

- la séparation des produits issus de la réduction est simple à effectuer sans nécessité d'une purification par chromatographie.

5.7.6 Caractérisation des *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**180a**, **180b**) et du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**)

L'ensemble de molécules synthétisées a été caractérisé par spectrométrie de masse. De plus, l'attribution des configurations relatives s'est faite par une analyse des spectres obtenus par spectroscopie RMN 1D et 2D.

5.7.6.1 *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**180a**)

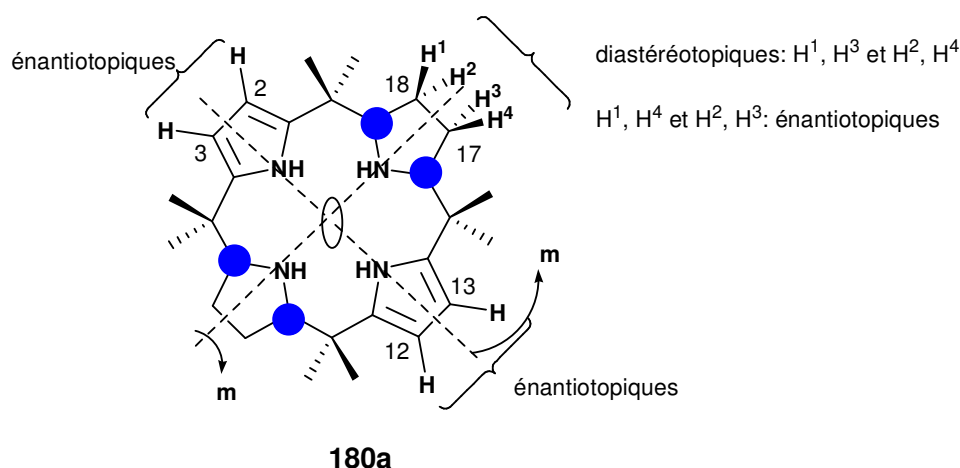


Figure 36 : Le *méso*-octaméthylporphyrinogène partiellement réduit (**180a**) et les éléments de symétrie :
 m : plan miroir, C₂ : axe de rotation propre.

La symétrie de la molécule nous permet de déduire que H(2) et H(3), ainsi que H(12) et H(13) sont énantiotopiques, et ont donc le même déplacement chimique.

Le spectre RMN-¹H de **180a** (voir Figure 37) contient essentiellement sept signaux :

- le premier signal est un singulet large à 9.70 ppm et correspond au proton N-H des deux unités pyrroliques.

- le deuxième signal observé est un doublet à 5.79 ppm intégré pour quatre protons, avec une constante de couplage 4J homonucléaire de 2.7 Hz. Ce signal peut être attribué aux protons en position β du pyrrole.
- le troisième signal est un triplet centré à 3.06 ppm, avec une constante de couplage 3J de 5.6 Hz. Ceci correspond aux protons de position α du cycle pyrrolidine.
- les quatrième et cinquième signaux constituent tous deux un multiplet entre 1.76 et 1.66 ppm et 1.58 -1.50 ppm respectivement, dû à la résonance de huit protons des groupes méthylènes ; les protons portés par les CH_2 sont diastéréotopiques.
- les groupes méthyles en position *méso* sont anisochrones (c'est-à-dire présentent des déplacements chimiques différents) et la différence de déplacement entre eux est faible (Figure 37) (deux singulets, le premier à 1.25 ppm et le deuxième à 1.24 ppm).

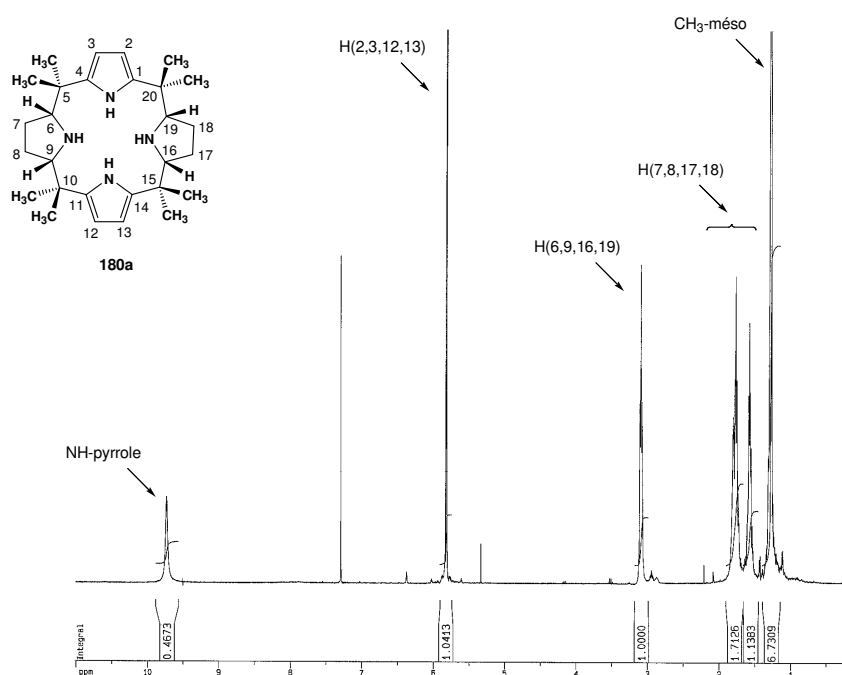


Figure 37 : Spectre RMN- ^1H de **180a** (CDCl_3 , 400 MHz, 298K)

Nous avons aussi analysé le spectre RMN- ^{13}C (Figure 38). Nous attribuons les signaux du composé **180a** en utilisant les tables de corrélation des déplacements chimiques et le concept de symétrie. Les résonances dans les champs forts sont attribuées à 27.7 et 22.1 aux CH_3 -*méso*, à 26.3 aux CH_2 de la

pyrrolidine et à 37.1 aux carbones quaternaires qui relient une unité pyrrole et une unité pyrrolidine. A 68.4 résonnent les α -CH du cycle pyrrolidine et les résonances dans les champs faibles à 102.2 aux β -CH du pyrrole et le pic à 138.7 représente les carbones quaternaires du pyrrole (C (1, 4, 11, 14)).

L'utilisation du DEPT a permis d'attribuer les carbones secondaires et quaternaires, et donc primaires et tertiaires. Les attributions ont été confirmées par les spectres 2D de corrélation hétéronucléaire (^1H - ^{13}C) et homonucléaire (^1H - ^1H).

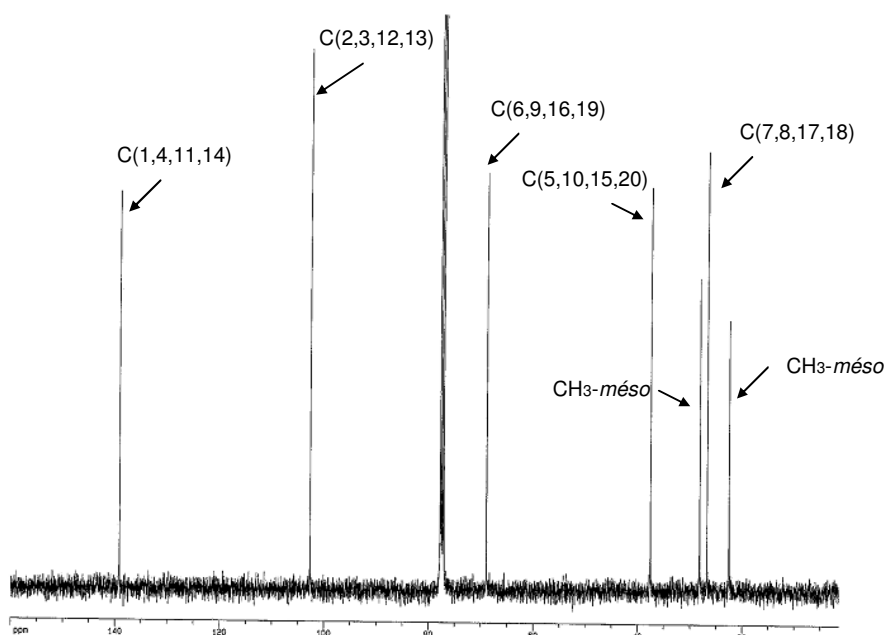


Figure 38 : Spectre RMN- ^{13}C de **180a** (CDCl_3 , 400 MHz, 298K)

L'ion moléculaire de **180a** apparaît à 437.3 m/z correspondant à $[M+H]^+$.

5.7.6.2 *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**)

La première indication sur l'obtention du macrocycle totalement saturé a été donnée par la spectrométrie de masse. La molécule **181** présente le pic moléculaire à m/z 445.6 (100, $[M+H]^+$).

En supposant que la réduction du pyrrole est *cis* - stéréospécifique, dans la Figure 39, nous illustrons les stéréoisomères de configuration possibles pour la molécule **181**.

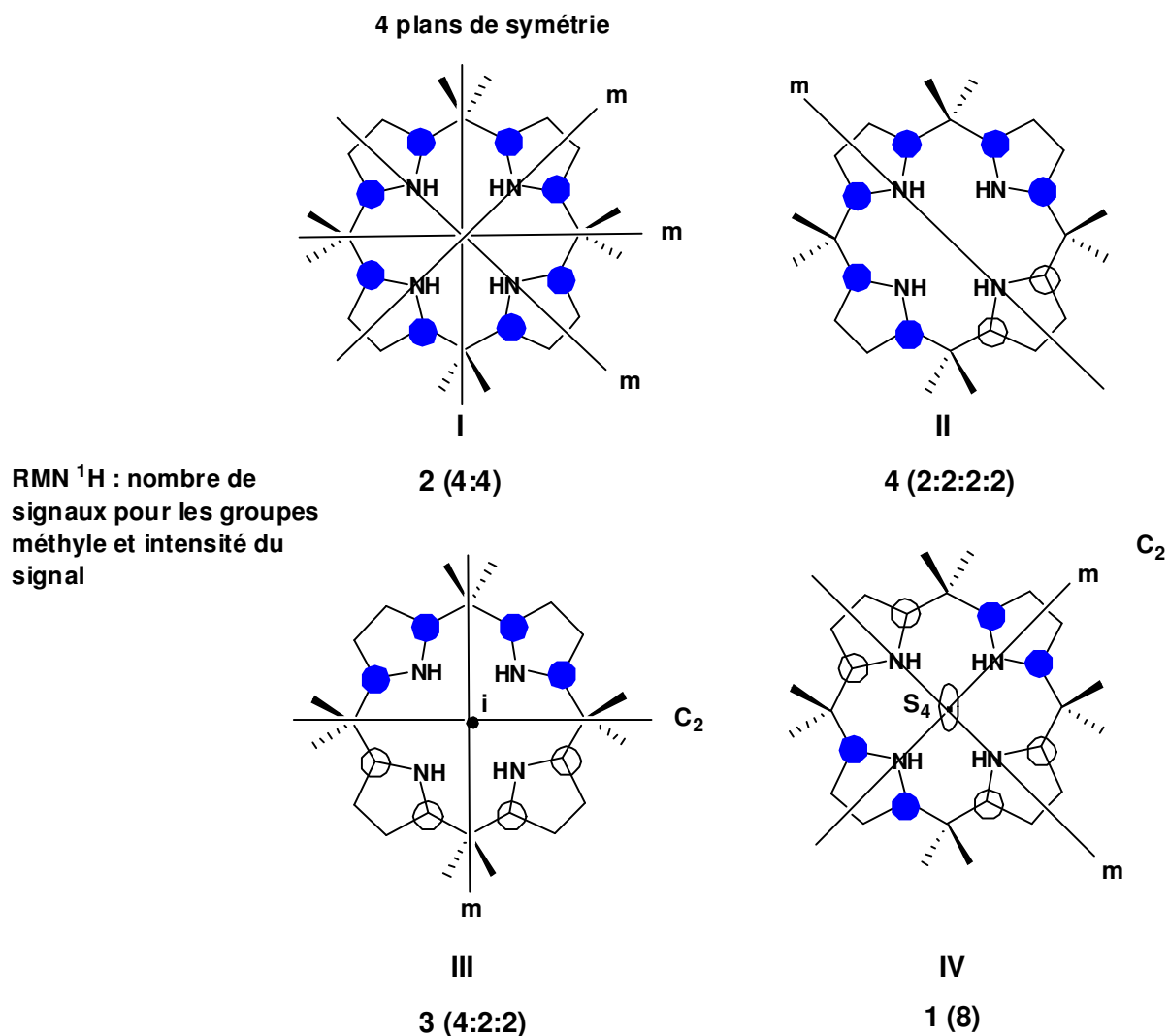


Figure 39 : Les isomères de configuration du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**) et les éléments de symétrie : **m** : plan miroir, **i** : centre d'inversion, **C₂** : axe de rotation d'ordre 2, **S₄** : axe de rotation impropre d'ordre 4

Sur le spectre RMN-¹H de **181**, six signaux sont visibles (voir Figure 40) :

- le premier signal consiste en un triplet centré à 2.82 ppm avec la constante de couplage ³J de 5.2 Hz, dû à la résonance des huit protons de position α du cycle pyrrolidine.
- le deuxième signal représente un singulet large à 2.09 ppm et correspond aux protons du groupement N-H de pyrrolidine.

- les troisième et quatrième signaux sont des multiplets entre 1.56 ppm et 1.50 ppm, 1.30 ppm et 1.23 ppm respectivement ; ces signaux proviennent de la résonance des seize protons des groupes méthylènes.
- les cinquième et sixième signaux sont deux singulets, un à 0.78 ppm et le deuxième à 0.73 ppm, correspondant aux 24 protons des groupes méthyles en position *méso*.

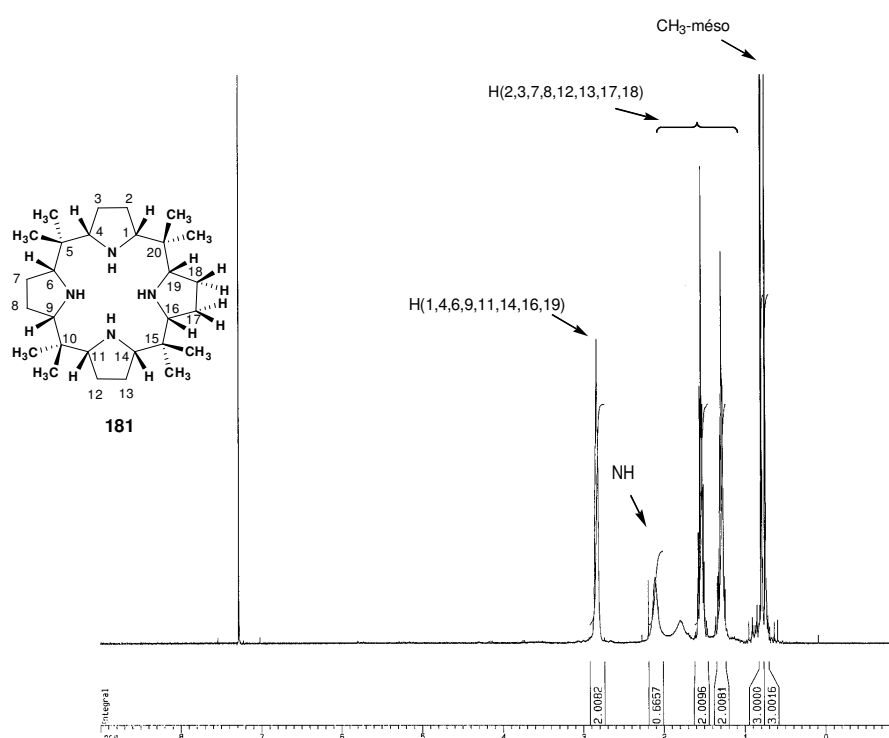


Figure 40 : Spectre RMN-¹H de **181** (CDCl₃, 400 MHz, 298K)

Sur le spectre RMN-¹³C de la molécule achirale *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**), nous remarquons que les CH₃ ne sont pas équivalents et on observe deux pics à 26.1 ppm et respectivement à 11.1 ppm. Les atomes de carbone sp³ qui relient deux unités pyrrolidine, substitués par des groupes méthyles résonnent à 38.3 ppm. Les groupes CH₂ résonnent à 26.8 ppm et les atomes de carbone en position α ont des déplacements chimiques différents par rapport à ceux du cycle pyrrolidine : 70.5 ppm à comparer à 47.1 ppm pour les CH des pyrrolidines (Figure 41).

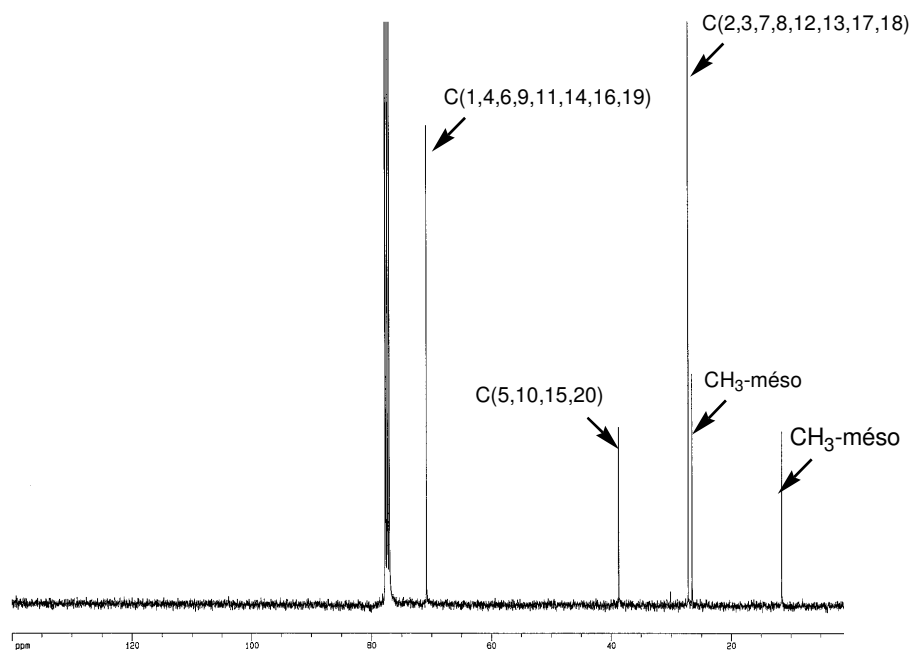


Figure 41 : Spectre RMN- ^{13}C de **181** (CDCl_3 , 400 MHz, 298K)

Conformément à l'étude spectroscopique, on peut conclure que nous avons obtenu le macrocycle **181 (I)** (voir Figure 42).

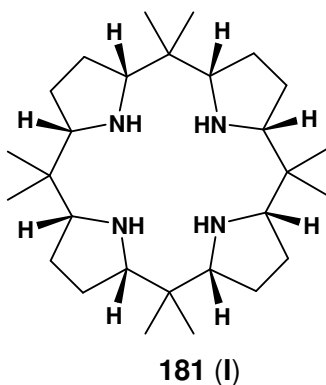


Figure 42 : Structure du *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé **181 (I)**

Sur le spectre IR en phase solide (sur pastille KBr), une bande moyenne à 3342 cm^{-1} indique la présence d'une liaison N-H.

5.7.6.3 *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**180b**)

Le diastéréoisomère *trans* - **180b** a pu être isolé avec un rendement de 5.1% (pureté 87.7% déterminée par spectroscopie RMN-¹H).

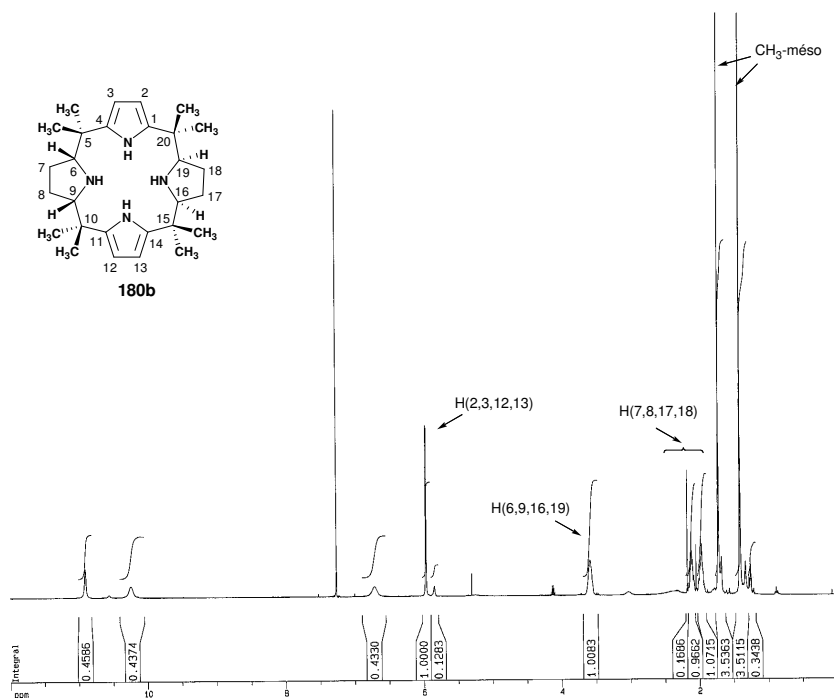


Figure 43 : Spectre RMN-¹H de **180b** (CDCl₃, 400 MHz, 298K)

Le spectre RMN-¹H de **180b** (Figure 43) montre :

- à 10.90 ppm un singulet attribué aux protons NH-pyrrolique.
- à 5.97 ppm les β-CH du pyrrole sous la forme d'un doublet, avec une constante de couplage 4J de 2.6 Hz.
- un singulet élargi à 3.59 ppm pour les α-CH pyrrolidiniques.
- entre 2.15-2.07 ppm et 2.03-1.92 ppm deux multiplets pour les hydrogènes en position β des cycles pyrroliques. En effet les deux protons portés par chaque carbone sont diastéréotopiques.
- à 1.72 ppm et 1.41 ppm deux singulets correspondant aux protons méthyliques.

Sur le spectre de corrélation homonucléaire COSY-¹H ¹H, on constate que le singulet large à 3.58 ppm est corrélé avec le singulet large à 6.70 ppm ; ceci nous laisse supposer que le signal à 6.70 ppm correspond aux NH de la pyrrolidine.

Sur le spectre RMN-¹³C sont visibles sept signaux :

- aux champs faibles résonnent les carbones quaternaires C (1, 4, 11, 14) à 136.2 ppm et les C (2, 3, 12, 13) à 105.6 ppm.
- le signal à 72.3 ppm est dû aux carbones C (6, 9, 16, 19), à 36.2 résonnent les carbones quaternaires *méso* C (5, 10, 15, 20) et celui à 25.2 ppm correspond aux carbones méthyléniques C (7, 8, 17, 18).
- les carbones méthyliques sont attribués aux deux signaux à 27.8 ppm et 19.8 ppm.

Le spectre de masse du **180b** révèle un pic $[M+H]^+$ à m/z 437.3.

L'isomère **180b** est un solide blanc. Nous avons essayé de le cristalliser dans le dichlorométhane afin de confirmer sa structure par cristallographie, mais malheureusement sans succès.

5.7.7 Produits de dégradation détectés par CG/MS

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS) a été utilisée pour analyser la fraction résiduelle sous forme d'une mousse jaunâtre issu de la réduction catalytique de **84**.

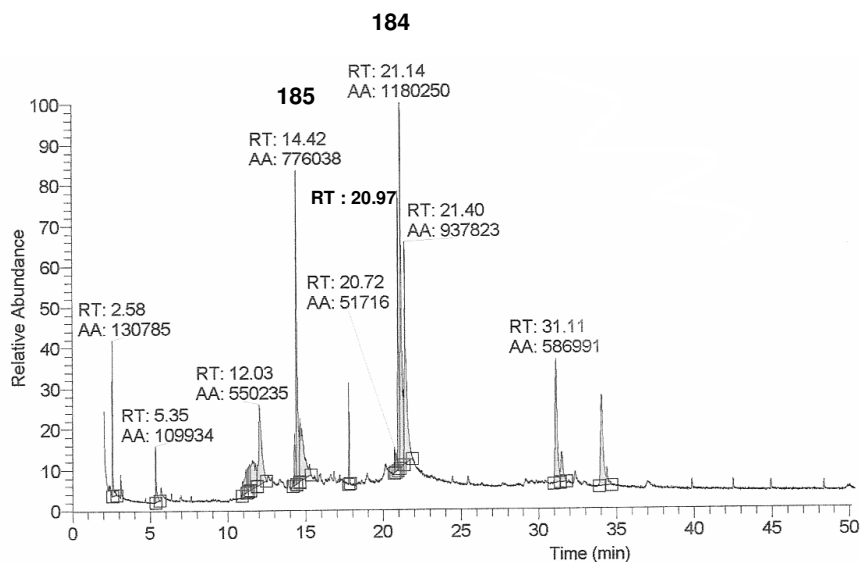
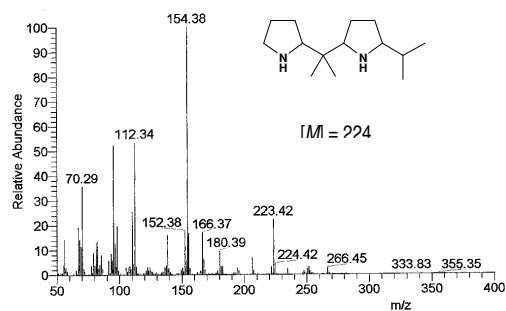


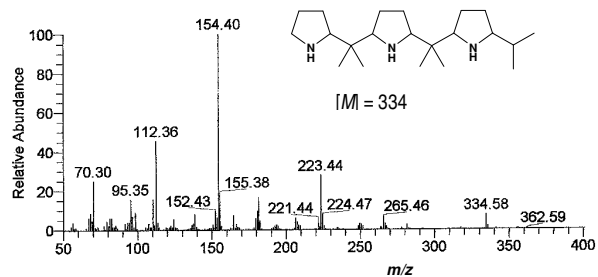
Figure 44 : Produits détectés par CG/MS après la réduction catalytique du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)

Les spectres de masse associés à ceux composés sont montrés sur la Figure 45.

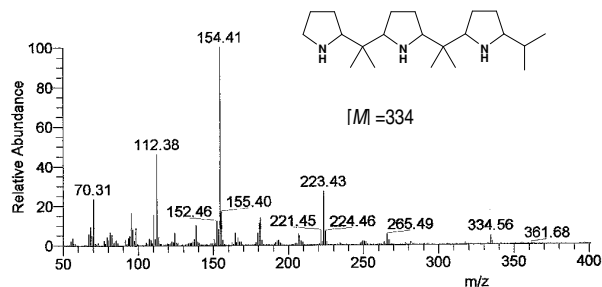
a) $t_R = 14.42$ min



b) $t_R = 20.97$ min



c) $t_R = 21.14$ min



d) $t_R = 21.40$ min

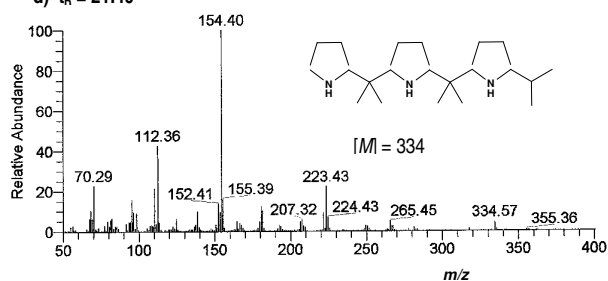


Figure 45: Produits de dégradation détectés par CG/MS

Les diagrammes de fragmentation **45 (b-d)** sont similaires. On détecte une série de trois composés caractérisés en spectrométrie de masse par l'ion moléculaire à $m/z = 334$ qui apparaît sous forme d'un pic relativement petit et des ions fragments à 223, 154 (pic de base) 112, 70 (voir composé **185**, Figures **44** et **45**).

La structure proposée est celle de la tripyrrolidine **184**.

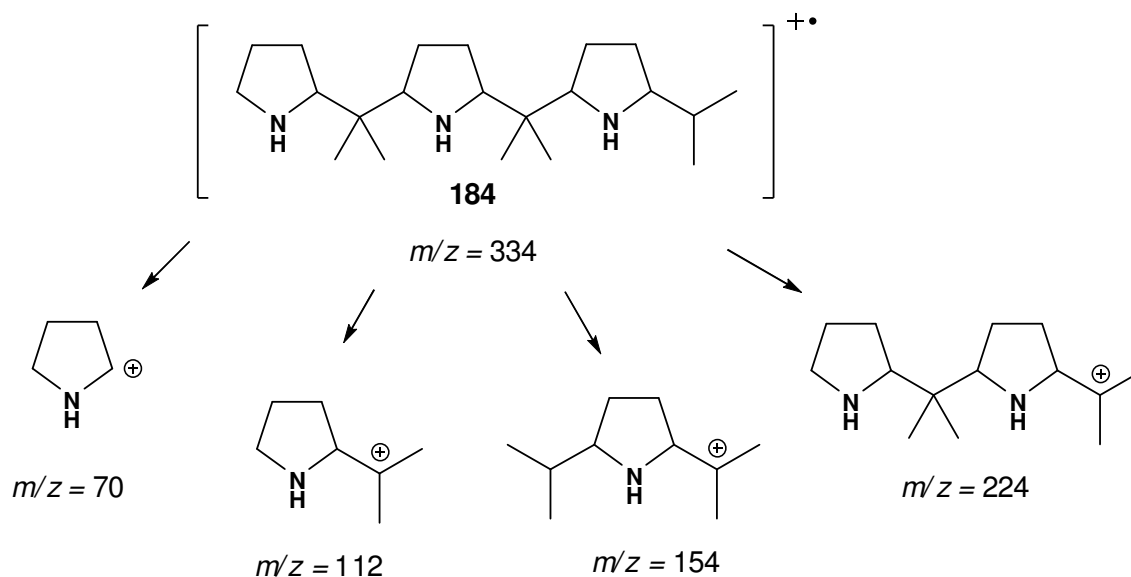


Figure 46 : Fragmentation du trimère **184**

L'observation qui découle de l'analyse CG/MS est que l'hydrogénation catalytique de **84** est accompagnée par la dégradation du macrocycle (ouverture du macrocycle) et la génération du trimère totalement réduit **184** ainsi que du dimère **185** comme produits majoritaires (Figure **47**).

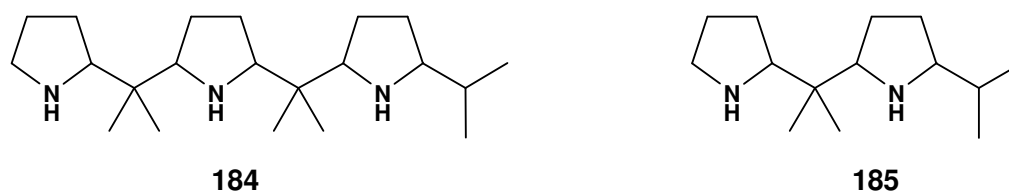


Figure 47 : Structures des produits de dégradation du *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé **181**

5.7.8 Fonctionnalisation du *méso*-octaméthylporphyrinogène partiellement réduit (180a, 180b)

Parallèlement à la réaction de réduction des *méso*-octaalkylporphyrinogènes, une autre approche a été envisagée dans le but d'obtenir le *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé. Il s'agit d'effectuer une *N*-acylation du mélange (**180a**, **180b**) ce qui va permettre l'obtention des carbamates et, par la suite, ceux-ci vont être réduits.

Ceci va nous permettre d'avoir des indications sur le mécanisme de la réaction de réduction des *méso*-octaalkylporphyrinogènes.

5.7.8.1 Synthèse du carbamate **186**

La procédure appliquée pour la synthèse du carbamate **186** est classique. Il s'agit d'une addition-élimination qui est amorcée par l'attaque nucléophile de l'azote pyrrolidinique sur le carbone carbonyle du chloroformate. Le chlorure d'hydrogène formé est neutralisé par une base préalablement ajoutée (l'hydrure de sodium) (Schéma 70).

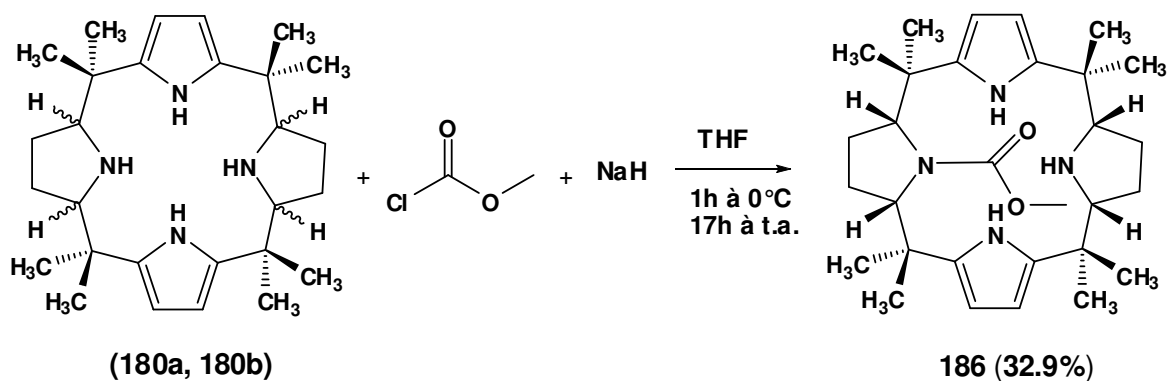


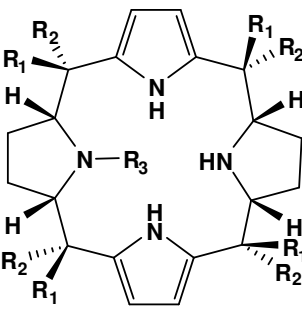

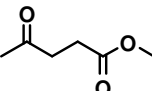
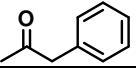
Schéma 70: Synthèse du carbamate **186**

Ainsi, dans un ballon équipé d'un thermomètre interne, d'un agitateur mécanique, placé sous atmosphère inerte, on introduit 2 équivalents d'hydrure de sodium dans le tétrahydrofurane. A cette suspension, refroidie préalablement à 0°C, est ajouté le *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidine[2]pyrrole (mélange de **180a**, **180b**) (2 équivalents) dissout dans le tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, l'électrophile (le chloroformate de méthyle) (2 équivalents) est ajouté au milieu réactionnel. La réaction est maintenue

sous agitation à une température avoisinant 0°C pendant une heure et 17 heures à t.a. NaCl a été éliminé par filtration, le solvant évaporé et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner 32.9% de **186**.

Cette méthode a permis l'isolation de divers carbamates **186,187** et des amides **188-190** avec des rendements comme indiqués dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Synthèse des carbamates **186, 187** et des amides **188-190**

| | Substance | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Rendement |
|--|------------|-----------------|-----------------|---|-----------|
|  | 186 | CH ₃ | CH ₃ | -COOCH ₃ | 32.9% |
| | 187 | CH ₃ | CH ₃ | -COOC ₂ H ₅ | 23.3% |
| | 188 | CH ₃ | CH ₃ |  | 14.6% |
| | 189 | CH ₃ | CH ₃ |  | 32.4% |
| | 190 | CH ₃ | CH ₃ |  | 17.2% |

Il a été possible de réaliser une seule substitution. Le groupement ester (-COOCH₃) est volumineux et donc une deuxième substitution ne sera pas possible à cause de l'encombrement stérique.

L'obtention de la structure cristallographique du composé **186** est décrite dans le paragraphe suivant.

5.7.8.2 Le carbamate **186** : structure cristallographique

Une structure par diffraction aux rayons X du composé **186** (Figure 48) a été obtenue à partir des cristaux obtenus dans l'éthanol, à température ambiante. Les données cristallographiques complètes sont reportées dans le paragraphe 10.

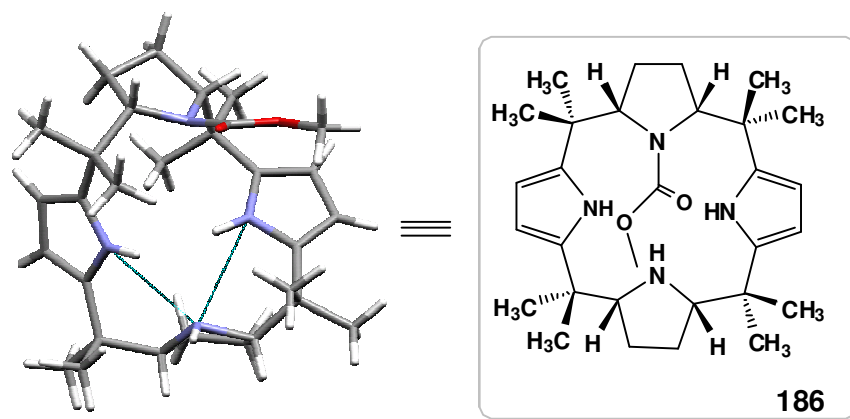


Figure 48 : Structure obtenue par rayons X du carbamate **186** (conformation cône)

Si on observe la structure aux rayons X du composé **186**, on voit que le groupe ester n'est pas dans le plan du macrocycle. Cette molécule présente deux liaisons hydrogènes entre les deux atomes d'hydrogène du groupe NH des cycles pyrroliques et l'azote du noyau pyrrolidine, représentées par des lignes vertes sur la Figure 48.

Le tableau 12 contient les longueurs et angles concernés par les ponts hydrogènes pour la molécule **186**.

Tableau 12 : Distance [Å] et angles [°] concernant les ponts hydrogènes pour **187**

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|-------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| N(1)-H(1N)...N(4) | 0.864(19) | 2.446(18) | 2.935(2) | 116.5(14) |
| N(3)-H(3N)...N(4) | 0.89(2) | 2.45(2) | 3.064(2) | 126.4(16) |

5.7.9 Essais d'hydrogénation catalytique du *N*-méthoxycarbonyl-*méso*-octaméthylcalix[2]-pyrrolidino[2]pyrrole (**186**)

Avec l'hydrogénation de deux cycles aromatiques (pyrrole), le groupement fonctionnel (-NCOOCH₃) peut être également hydrogéné.

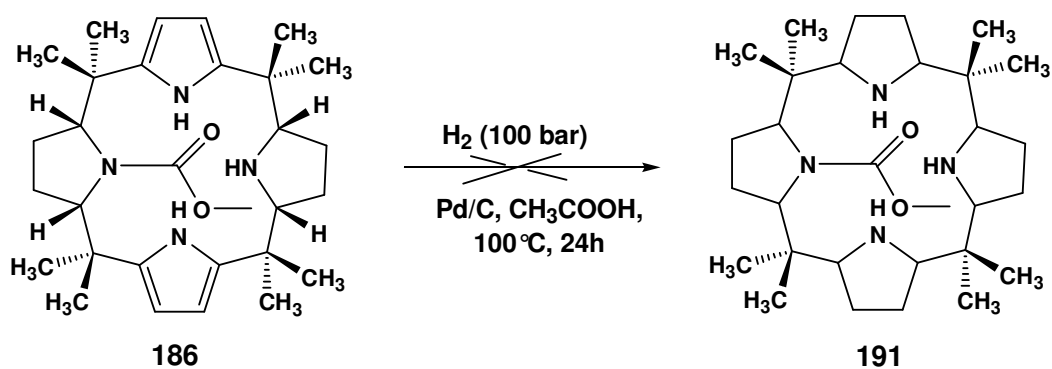
Les résultats obtenus sur l'hydrogénation catalytique du **186** sont montrés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Hydrogénation catalytique de carbamate **186**

| Entrée | Catalyseur / Substrat | Solvant | T (°C) | p (H ₂) (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|-----------------------|------------------------------------|--------|---------------------------|-----------------------|-------------|
| 1. | 33.3% | CH ₃ COOH | 55 | 100 | 19 | 186 |
| 2. | 50 % | EtOH/ CH ₃ COOH (1 : 1) | 100 | 100 | 4 | 186 |
| 3. | 33.3 % | CH ₃ COOH | 100 | 100 | 2 | 186 |
| 4. | 50% | CH ₃ COOH | 100 | 100 | 2 | 186 |
| 5. | 33.3 % | CH ₃ COOH | 100 | 125 | 24 | 193* |

*caractérisé par MS (voir Figure 46)

La formation du macrocycle totalement saturé **191** n'a pas été observée (Schéma 71).

**Schéma 71** : Tentative d'hydrogénation catalytique du carbamate **186**

Dans le spectre de masse (ESI-MS) du produit brut, on observe un pic à $m/z = 505$, ce qui correspond à la molécule **192** (Figure 49).

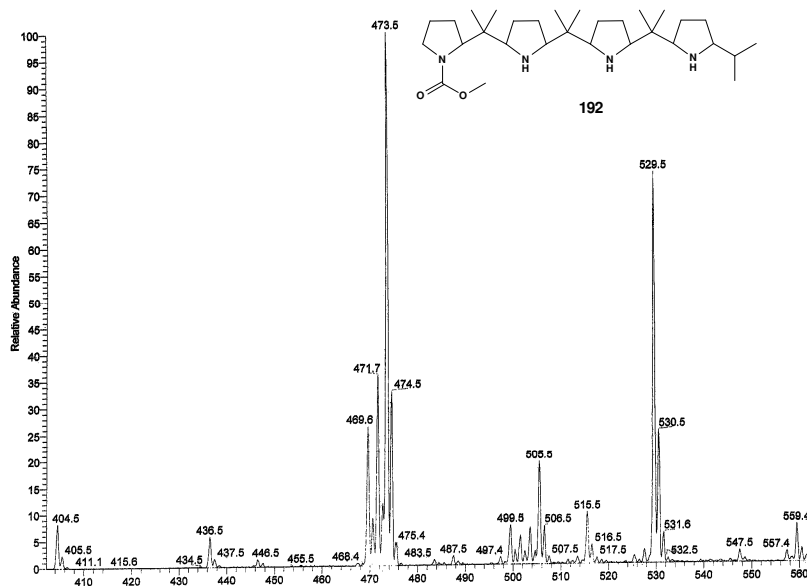


Figure 49: Produits issus de l'hydrogénation catalytique du carbamate **186** détectés par MS

Le produit **186** subit la même réduction benzylique que celle observée dans le cas des *méso*-octaalkylporphyrinogènes.

Pour conclure cette section consacrée à l'hydrogénation catalytique du carbamate **186**, nous pouvons mentionner brièvement que les essais d'hydrogénation du **186** n'ont pas permis d'isoler le composé **191** (Schéma **71**).

5.7.10 Diastéréosélectivité des produits de la réaction de réduction catalytique

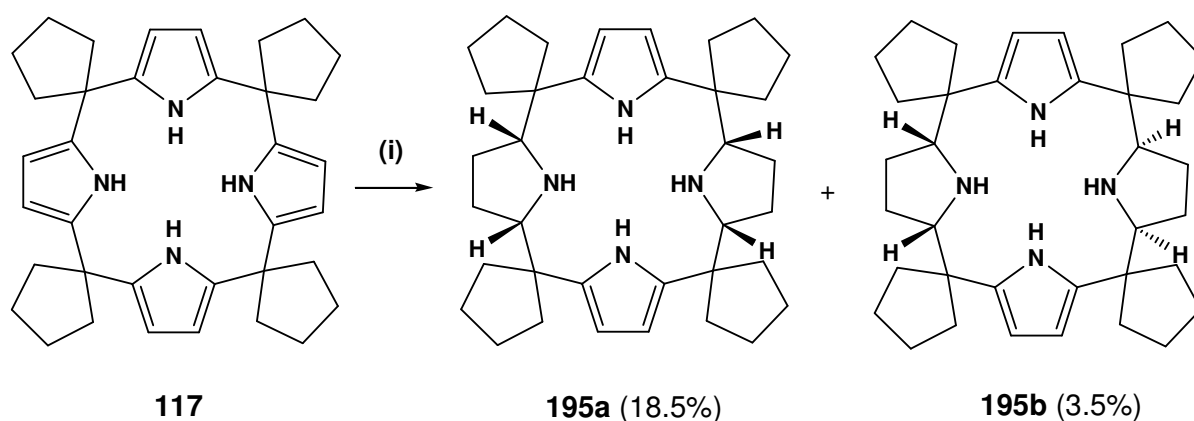
Nous avons appliqué la méthodologie décrite durant ce mémoire afin de synthétiser une large gamme de porphyrinogènes partiellement ou totalement réduits.

Nous avons étendu notre étude aux *méso*-tétraspirocycloalkylporphyrinogènes ainsi qu'aux porphyrinogènes dont les carbones sp^3 quaternaires sont asymétriques, substitués par des groupes aryles (phényle et *p*-méthoxyphényle) et alkyles afin d'observer leur influence sur la sélectivité de la réaction d'hydrogénation. En plus de l'hydrogénation des cycles pyrroliques, les fonctions phényles peuvent être également réduites.

Les conditions de réaction appliquées sont identiques à celles du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**). La difficulté principale réside dans la séparation et l'identification des composés issus de la réaction de réduction. La méthode de séparation utilisée est la chromatographie sur colonne.

5.7.10.1 Le cas du *méso*-tétraspirocyclopentylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole

La réduction du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**), catalysée par palladium sur charbon actif 10%, est effectuée dans une solution acide (CH₃COOH), sous la pression initiale de 100 bar d'hydrogène et 100°C, pendant 21 heures (Schéma 72).



Conditions de réactions: (i) H₂ (100 bar), Pd /C, CH₃COOH, C/S = 33.3 %, 100°C, 21 heures

Schéma 72 : Réduction du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**)

De même que dans le cas du *méso*-octaméthylporphyrinogène, l'addition est 1,3-régiosélective avec la formation du diastéréoisomère *cis*.

On mentionne que, dans ce cas, le diastéréoisomère *cis* **195a** a pu être isolé, avec un rendement de 18.5%, par chromatographie sur colonne, en employant l'oxyde d'aluminium neutre comme phase stationnaire.

11.7% représentent un mélange de deux stéréoisomères dans le rapport **195a** : **195b** de 13.6 : 86.4 déterminé par spectroscopie RMN-¹H. Le diastéréoisomère *trans* **195b** pur est obtenu avec 3.5% de rendement.

Le rendement en **195b** a été augmenté à 12% suite à une seconde réduction de la molécule **117**, dans les mêmes conditions réactionnelles.

Par spectrométrie de masse, nous avons pu identifier l'obtention d'un mélange de macrocycle totalement saturé et de son analogue linéaire, le rendement en ce dernier étant de 22.6%.

5.7.10.1.1 Caractérisation des *méso*-tétraspirocyclopentylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**195a**, **195b**)

L'attribution de la configuration relative des *méso*-tétraspirocyclopentylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrroles **195a** et **195b** a été faite en utilisant la spectroscopie RMN (1D et 2D), ainsi qu'à l'aide des structures obtenues par diffraction aux rayons X.

Les spectres RMN-¹H de **195a** et **195b** sont présentés sur les Figures **50** et **51**.

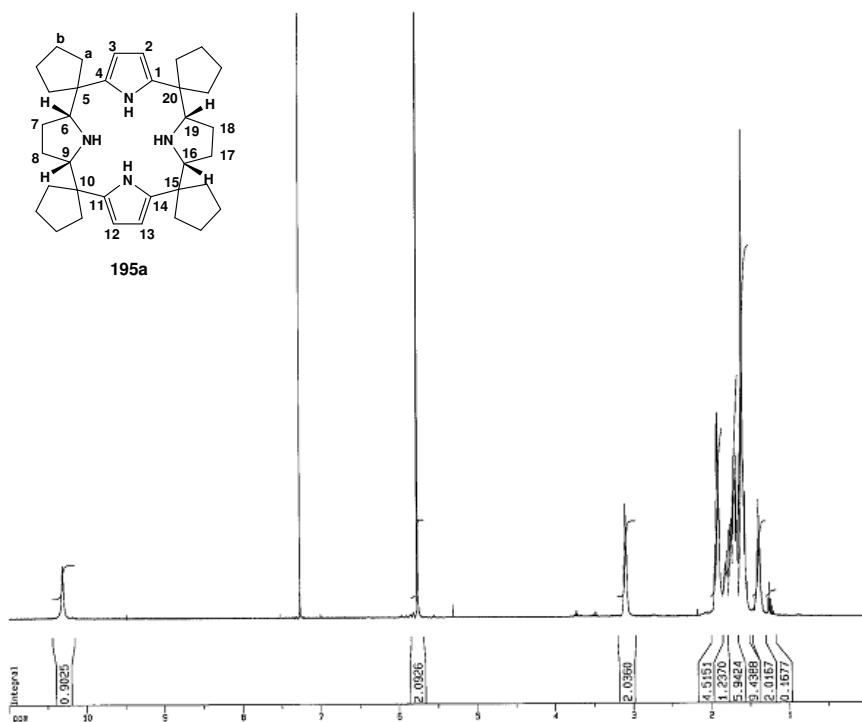


Figure 50 : Spectre RMN- ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du composé **195a**

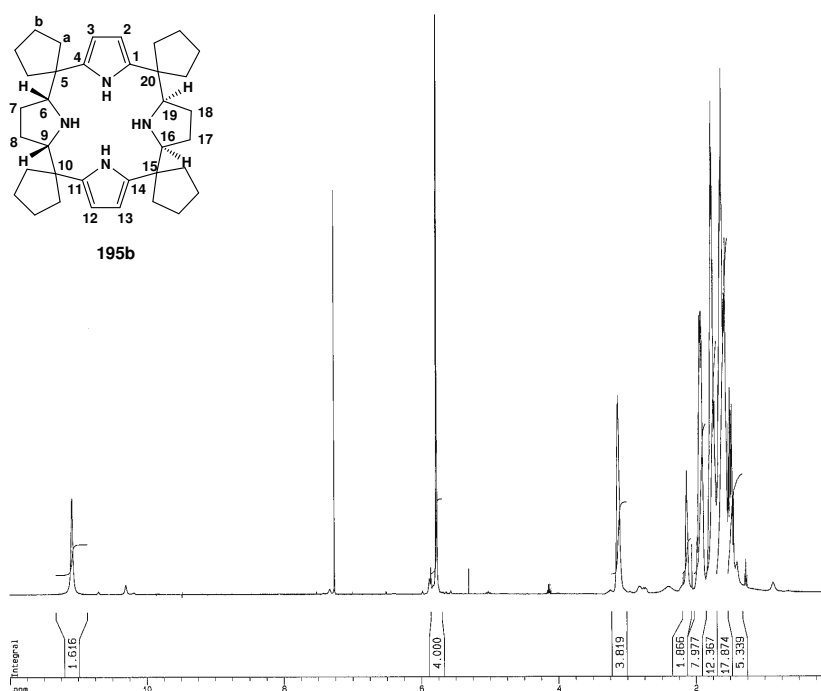


Figure 51 : Spectre RMN- ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du composé **195b**

Le spectre RMN-¹H du **195a** (Figure 50) montre huit signaux :

- le premier signal est un singulet large à δ 10.30 ppm et correspond au proton d'une liaison N-H du cycle pyrrole.
- le deuxième signal consiste en un doublet à δ 5.76 ppm, attribué aux protons β du cycle pyrrolique, avec une constante de couplage 3J de 2.7 Hz.
- le troisième signal observé est un singulet large à 3.09 ppm correspondant aux protons en α de la pyrrolidine (H (6, 9, 16, 19)).
- le quatrième signal représente un multiplet entre 1.95 et 1.89 ppm, dû à la résonance de huit protons des groupes CH₂ du cycle cyclopentyle (CH₂^a).
- le cinquième signal est un singulet à 1.80 ppm correspondant au NH de la pyrrolidine.
- entre 1.78 ppm et 1.66 ppm, on peut observer un multiplet complexe ; ce signal provient de la résonance des CH₂ en position β de la pyrrolidine ainsi qu'à huit protons des groupes CH₂ des cyclopentyles.
- le septième signal est aussi un multiplet attribué aux protons CH₂ du cyclopentyle (1.65-1.53 ppm)
- entre 1.42-1.38 ppm, nous pouvons observer un multiplet pour les quatre protons des β -CH₂ de la pyrrolidine.

Le spectre RMN-¹³C du **195a** contient neuf signaux. Nous attribuons la résonance dans les champs faibles à 137.1 ppm aux carbones quaternaires (C (1, 4, 11, 14)), à 103.3 les β -CH-pyrroliques et l'absorption au champ fort à 68.1 ppm aux α -CH de la pyrrolidine. Les carbones quaternaires de position *méso* sont à 49.4 ppm. Les groupes CH₂ du cyclopentyle apparaissent à 38.8, 35.0, 25.5 et 25.0 ppm. Quant aux groupes β -CH₂ de la pyrrolidines, ils se trouvent à 26.9.

Le spectre RMN-¹H de **195b** est semblable à celui de **195a** avec des différences concernant les déplacements chimiques de certains groupes de protons (voir Figure 51).

Ainsi, on peut observer huit signaux pour **195b** :

- les NH du pyrrole résonnent à δ 11.08 ppm.
- les β -CH du pyrrole apparaissent sous forme d'un doublet à δ 5.78 ppm, avec une constante de couplage 3J de 2.6 Hz.

- un doublet est présent à δ 3.13 ppm pour les protons des positions α de la pyrrolidine, avec une constante de couplage 3J de 5.0 Hz.
- pour les protons méthyléniques, cinq signaux différents peuvent être attribués : à 2.12 ppm un singulet large, suivi de quatre multiplets complexes : entre 1.97 ppm et 1.91 ppm correspondant aux CH₂^a du groupe cyclopentyle, entre 1.78 ppm et 1.74 ppm, avec une intégrale relative de douze ce signal peut être attribué aux protons méthyléniques de la pyrrolidine ainsi qu'aux CH₂^a du cyclopentyle, entre 1.68-1.56 ppm et 1.54-1.44 ppm les protons H (7, 8, 17, 18) en les CH₂^b-cyclopentyle.

Le spectre RMN-¹³C de **195b** contient neuf signaux :

- les carbones quaternaires C (1, 4, 11, 14) présentent un seul signal à δ 137.7 ppm, à 102.3 ppm absorbent les C (2, 3, 12, 13).
- le signal à 67.7 ppm est dû aux carbones en position α du cycle pyrrolidine (C (6, 9, 16, 19)) et à 49.0 ppm se trouve le signal des carbones de position *méso* (C (5, 10, 15, 20)).
- 4 signaux à 39.0, 35.1, 26.1 et 25.0 ppm sont attribués aux carbones méthyléniques des cycles cyclopentyles.
- les CH₂- β -pyrrolidine fournissent un signal à 26.7 ppm pour les C (7, 8, 17, 18).

L'étude des spectres RMN-¹H des molécules **195a** et **195b** permet les constatations suivantes :

- le déplacement chimique des protons liés aux atomes d'azote est différent dans les deux cas.
- une petite différence de déplacement chimique est observée pour les α -CH de la pyrrolidine tandis que pour les β -CH du pyrrole la différence n'est pas significative.

Pour confirmer l'identité des deux composés isolés, nous avons cristallisé **195a** et **195b**.

5.7.10.1.2 *méso*-tétraspirocyclopentylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**195a**) et (**195b**) : structures cristallographiques

Des cristaux de bonne qualité permettant l'analyse aux rayons X des composés **195a** et **195b** ont été obtenus par diffusion de l'acétonitrile dans une solution de **195a** et **195b** dans le dichlorométhane, à température ambiante. Les données complètes sont présentées dans le paragraphe 10.

La structure moléculaire de **195a** est représentée Figure 52, celle de **195b** Figure 53.

Les tableaux 14 et 15 contiennent respectivement les données géométriques concernant les ponts hydrogènes pour les molécules **195a** et **195b**.

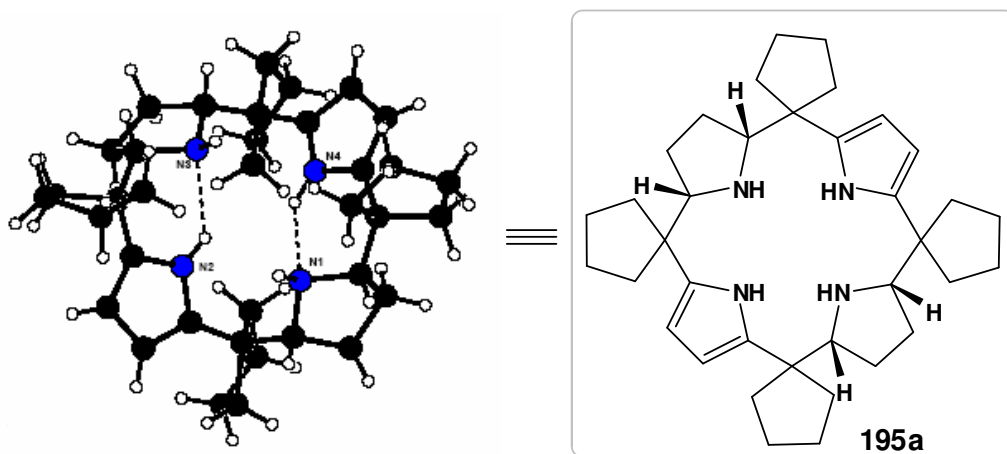


Figure 52 : Structure déterminée par diffraction aux rayons X de **195a**

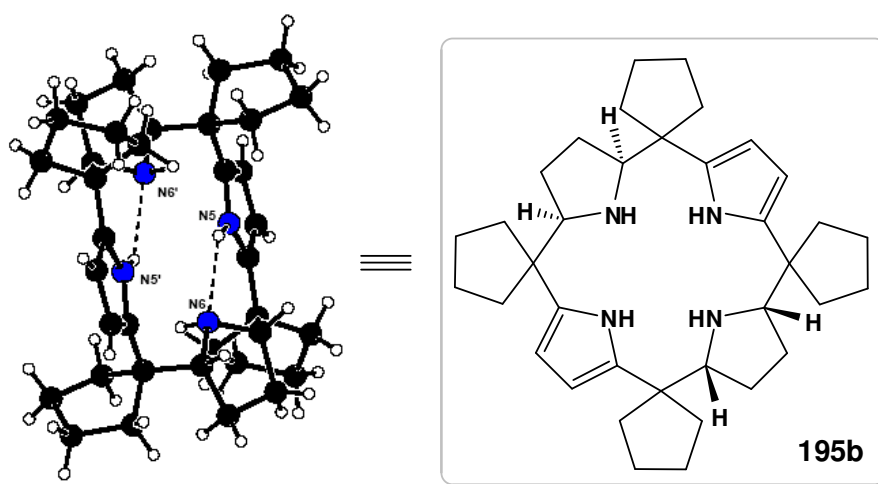
Si on observe la structure du composé **195a**, on voit que les deux cycles pyrroliques qui se trouvent dans des positions diamétralement opposées pointent dans la même direction comparée au plan moyen du macrocycle, alors que les deux cycles pyrrolidines sont orientés dans une direction opposée. Deux liaisons hydrogènes sont formées entre l'atome d'hydrogène porté par l'azote du cycle pyrrolique et l'azote pyrrolidinique : N(3)···HN(2) et respectivement N(1)···HN(4) (molécule **195a**, Figure 52).

Par analogie avec les conformations des *méso*-octaalkylporphyrinogènes (voir Figure 20), on peut dire que le **195a** adopte une conformation *1,3-alternée*.

Tableau 14 : Distance [Å] et angles [°] concernant les ponts hydrogènes pour **195a**

| D-H...A | d (D-H) | d (H...A) | d (D...A) | <(DHA) |
|------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| N(2)-H(2)...N(3) | 0.90(2) | 2.16(2) | 2.833(2) | 131.3(18) |
| N(4)-H(4)...N(1) | 0.91(2) | 2.10(2) | 2.797(2) | 132.9(19) |

La structure de **195b** montre deux unités adjacentes, pyrrolidine - pyrrole, orientées " vers le haut ", cycles 1 et 2, tandis que les autres deux cycles adjacents 3, 4 sont orientés " vers le bas ". Des liaisons hydrogène intramoléculaires entre N (6')... HN(5') et N (6)...HN (5) sont observées et représentées par des lignes pointillées sur la Figure 53. En ce cas, la conformation décrite est la conformation *1,2-alternée* (voir Figure 53).

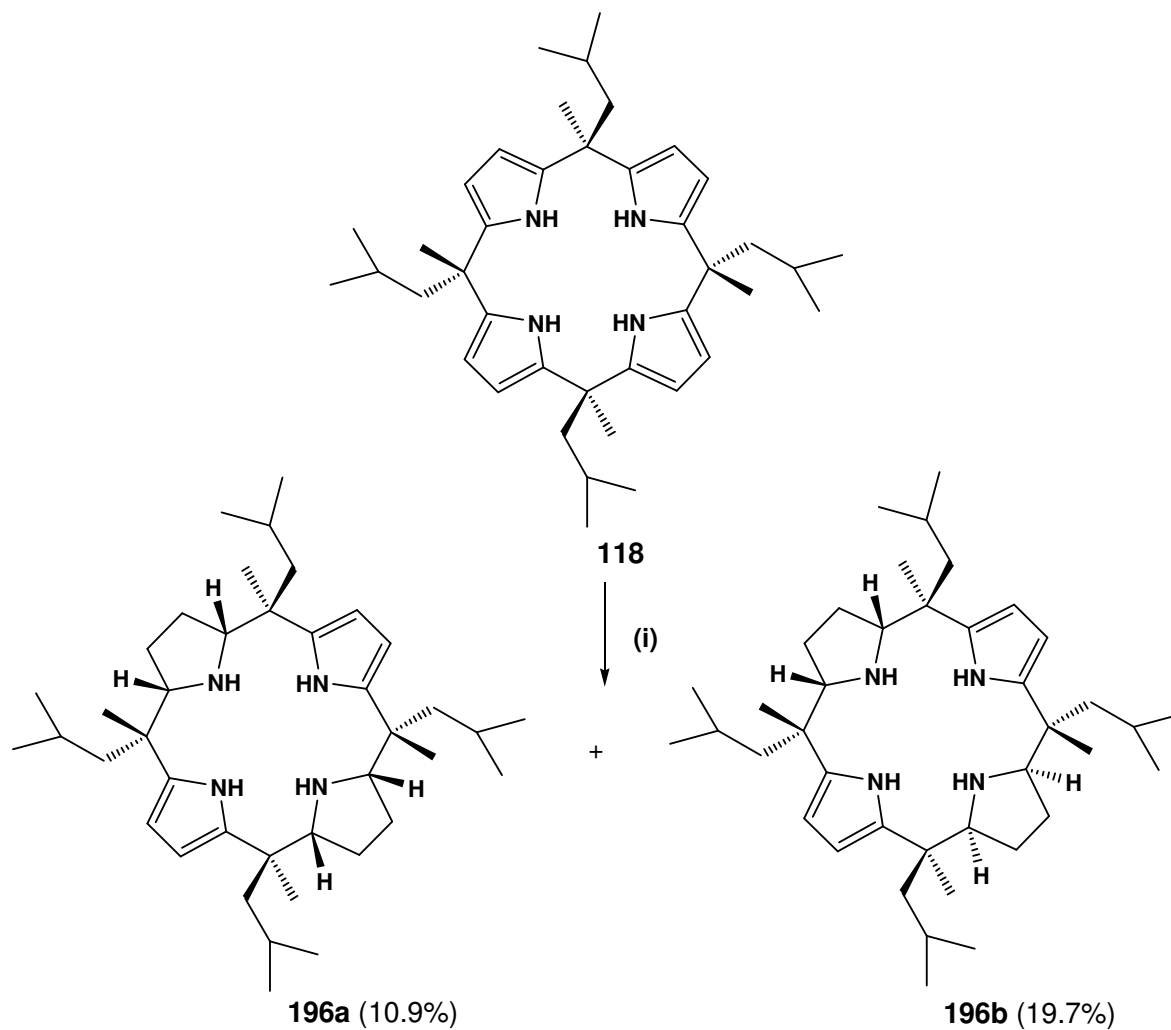
**Figure 53** : Structure obtenue par diffraction aux rayons X du **195b****Tableau 15** : Distance [Å] et angles [°] concernant les ponts hydrogènes pour **195b**

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|--------------------|---------|-----------|----------|-----------|
| N(1)-H(1)...N(3) | 0.95(2) | 2.27(2) | 2.920(2) | 124.9(18) |
| N(1)-H(1)...N(2) | 0.95(2) | 2.64(2) | 3.130(2) | 112.3(17) |
| N(4)-H(4)...N(2) | 0.94(2) | 2.08(2) | 2.709(2) | 123.1(17) |
| N(5)-H(5)...N(6) | 0.89(2) | 2.236(19) | 2.852(2) | 126.0(16) |
| N(5)-H(5)...N(6)#1 | 0.89(2) | 2.664(19) | 3.130(2) | 113.6(14) |

Symétrie #1: -x+1,-y+1,-z+1

5.7.10.2 *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-calix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (196a, 196b)

Les *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-calix[2]pyrrolidino[2]pyrroles (**196a**) et (**196b**) sont obtenus à partir de **118** par la réduction sous les mêmes conditions expérimentales que celles subies par le composé **84** (Schéma 73). En ce cas, seulement une réduction partielle est réalisée.



Conditions de réaction: (i) H₂ (100 bar), Pd/C, CH₃COOH, 100 °C, C/S = 33.3 %, 24h

Schéma 73: Réduction du *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-porphyrinogène (**118**)

Lors de la purification du brut réactionnel par colonne sur gel de silice (SiO₂), les ligands **196a** et **196b** ont été isolés avec un rendement de 10.9% et de 19.7% respectivement.

Le spectre RMN-¹H des composés **196a** est présenté sur la Figure 54.

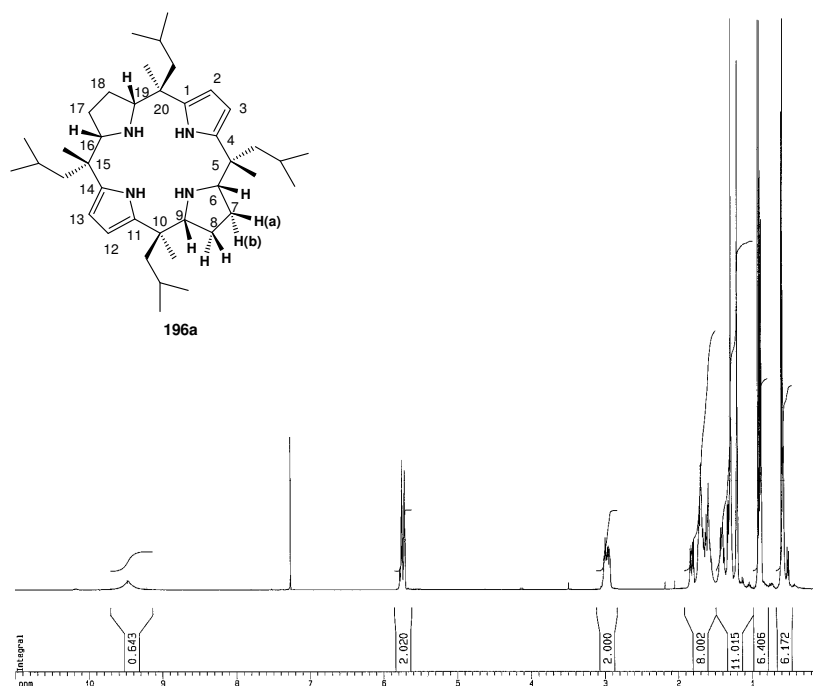


Figure 54 : Spectres RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) du composé **196a**

L'isomère bi-réduit isolé **196a** présente dans son spectre RMN-¹H :

- un singulet large à 9.48 ppm attribué aux protons N-H pyrroliques.
- deux triplets à 5.75 et 5.72 ppm avec les constantes de couplage ³J (H(2,3)) de 3.0 Hz et ⁴J (NH-H(2)) de 2.8 Hz pour les protons β-CH-pyrroliques.
- un multiplet est observé entre 3.01 et 2.94 ppm, attribué aux protons H (6, 9, 16, 19).
- un multiplet complexe entre 1.71-1.56 ppm pour dix protons (quatre protons β-CH₂^a-pyrrolidiniques, deux protons NH-pyrrolidine plus les quatre protons -CH(CH₃)₂).
- un multiplet entre 1.44-1.38 ppm pour les quatre protons H^b (7, 8, 17, 18).
- un double-doublet à 1.31 ppm pour les quatre groupes CH₂ des groupements *iso*-butyle (²J = 10.3, ³J = 4.7, ³J = 3.6 Hz).

- deux singulets à 1.28 et 1.20 ppm pour les CH₃-*méso* tandis que les groupes méthyles (CH₃)₂CH- sont diastéréotopiques (deux doublets, le premier à 0.89 (³J = 6.7 Hz) et le deuxième à 0.88 ppm (³J = 6.5 Hz)).
- un doublet à 0.58 ppm pour le CH₃-*t*Bu avec les constantes de couplage ³J de 6.6 Hz.

Le spectre RMN-¹³C **196a** fait apparaître que:

- les carbones quaternaires C (1, 4, 11, 14) résonnent à 136.5 et 136.1 ppm
- les β-CH-pyrroliques sont à l'origine de pics à 104.0 et 103.3 ppm
- les CH en position α par rapport à l'atome d'azote du cycle pyrrolidine présentent deux signaux à 70.7 et 67.9 ppm
- les CH₂-*t*Bu sont non-équivalents à 50.0 et 42.2 ppm
- les deux pics à 41.0 et 40.8 ppm sont attribués aux carbones quaternaires C (5, 10, 15, 20)
- les CH₂-pyrrolidine ont un déplacement chimique de 26.0 et 25.5 ppm.
- le CH-*t*Bu présente un signal à 25.9 ppm.
- les CH₃ (en position *méso* plus les (CH₃)₂CH-) présentent six signaux à 24.8, 24.4, 24.3, 24.1, 22.9 ppm.

5.7.10.2.1 Composé **196a** : structure cristallographique

Les cristaux appropriés nécessaires à l'étude cristallographique sont obtenus par diffusion lente de l'acétonitrile dans une solution de **196a** dans le dichlorométhane, à température ambiante. La structure moléculaire de **196a** est présentée Figure 55. Il est centrosymétrique (possède un centre de symétrie).

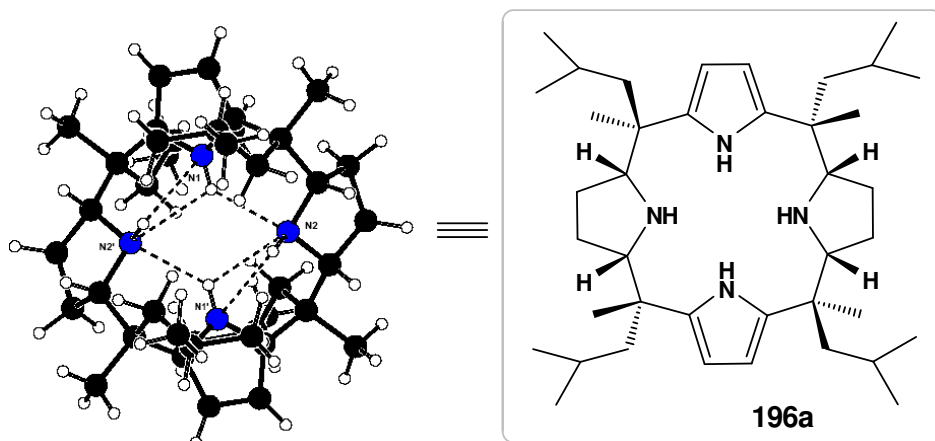


Figure 55 : Structure déterminée par diffraction aux RX de **196a** (conformation cône partiel)

On peut remarquer des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les azotes du cycle pyrrolidine N (2) et le N (2') et les protons des NH - pyrrolique H (1) et le H (1').

Le Tableau 16 contient les longueurs et angles concernant les ponts hydrogènes pour la molécule **196a**.

Tableau 16 : Distance [Å] et angles [°] concernant les ponts hydrogènes pour **196a**

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | \angle (DHA) |
|--------------------|---------|-----------|----------|----------------|
| N(2)-H(2)....N(1') | 0.95(2) | 2.43(2) | 2.770(2) | 101.2(16) |
| N(1)-H(1)....N(2) | 0.87(2) | 2.198(19) | 2.823(2) | 128.4(16) |
| N(1)-H(1)....N(2') | 0.87(2) | 2.395(19) | 2.770(2) | 106.5(14) |

Symétrie i): $-x+1, y, -z+1/2$

Comme il est montré dans la Figure 55, **196a** est le diastéréomère *cis* qui adopte la conformation cône partielle.

Le second isomère bi-réduit isolé **196b** présente dans son spectre RMN- ^1H dix signaux (Figure 56) :

- les deux NH des cycles pyrroles résonnent à δ 10.20 ppm et à δ 9.48 ppm sous forme de singulets larges.
- deux doublets sont visibles sur le spectre à δ 5.78 ppm et δ 5.72 ppm, avec une constante de couplage 3J de 2.5 Hz ; ceux-ci sont attribués aux β -CH du pyrrole.
- entre 3.05 et 2.94 ppm deux multiplets sont présents, attribués aux α -CH du cycle pyrrolidine.

- un multiplet complexe apparaît entre 1.78 ppm et 1.27 ppm ; cela correspond aux protons méthyléniques en C (7, 8, 17, 18), aux groupes méthylènes de l'*iso*-butyle ainsi qu'aux groupes NH de la pyrrolidine.
- les groupes CH₃ en position *méso* apparaissent sous la forme de deux singulets à δ 1.21 et 1.20 ppm suivi de doublets de doublets (δ 0.88 ppm avec les constantes de couplage de 6.7 et 2.7 Hz et à 0.50 ppm avec J de 6.6 Hz et 1.4 Hz) qui correspondent aux groupes méthyles des groupements *t*Bu diastéréotopiques.

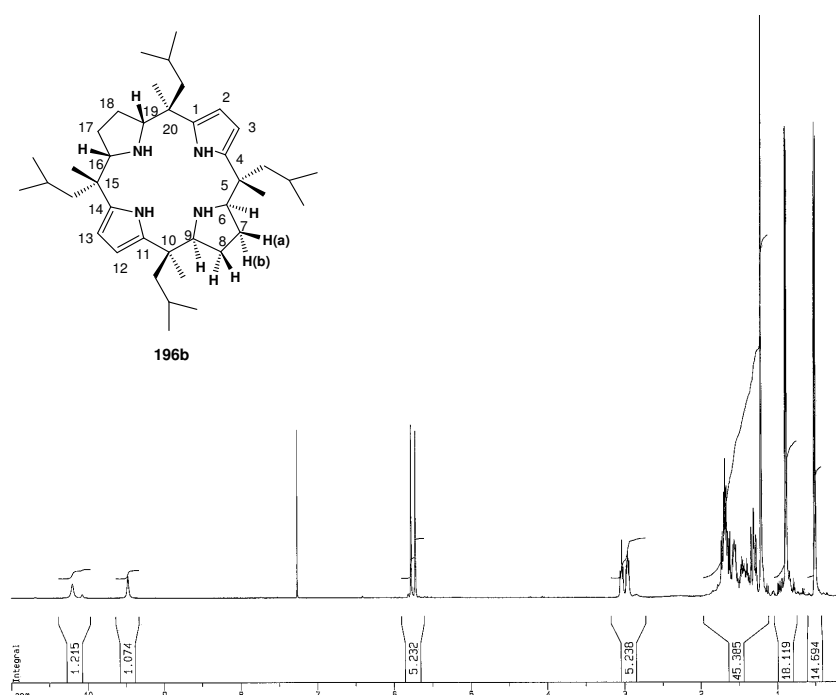


Figure 56 : Spectres RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) du composé **196b**

Les signaux de **196b** en RMN-¹³C des carbones quaternaires C (1, 4, 11, 14) se situent à des champs faibles δ 137.0, 134.8 ppm. Les β -CH-pyrroliques (C (2, 3, 12, 13) sont à 105.0 et 103.1 ppm. L'absorption due aux carbones α -CH du cycle pyrrolidine apparaît également à des champs faibles (δ 69.7 et 68.5 ppm). Les déplacements des groupes CH₂ sont distincts : ainsi, les deux pics à 50.5 et 43.0 correspondent aux -CH₂CH(CH₃)₂, tandis qu'aux champs plus forts, les deux pics à 26.2 et 25.7 sont caractéristiques des β -CH₂-pyrrolidiniques (C (7, 8, 17, 18)).

Les carbones quaternaires de position *méso*, C (5, 10, 15, 20), sont représentés par les pics à 41.0 et 40.1 ppm.

Les groupes méthyles $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - absorbent à 24.4, 24.3 et 24.2 ppm tandis que les CH_3 -*méso* sont présents à 23.1 ppm et 20.4 ppm. Les CH -*t*Bu présentent deux signaux à 25.9 et 25.6 ppm.

En spectrométrie de masse (ESI-MS), le **196b** présente les pics suivants : à m/z 641.1 (30, $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}]^+$) et à m/z 605.5 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$).

5.7.10.2.2 Synthèse du carbamate **197**

Afin d'établir la structure de **196b** confirmée ensuite par rayons X, ce composé a été tout de suite transformé en son dérivé *N*-méthoxycarbonylé **197**. Nous effectuons la même réaction que celle décrite au paragraphe 1.2.8.1. Nous obtenons 38% de carbamate **197** (Schéma 74).

Les cristaux nécessaires pour l'analyse RX sont obtenus par évaporation lente du composé **197** dans une solution d'acétate d'éthyle.

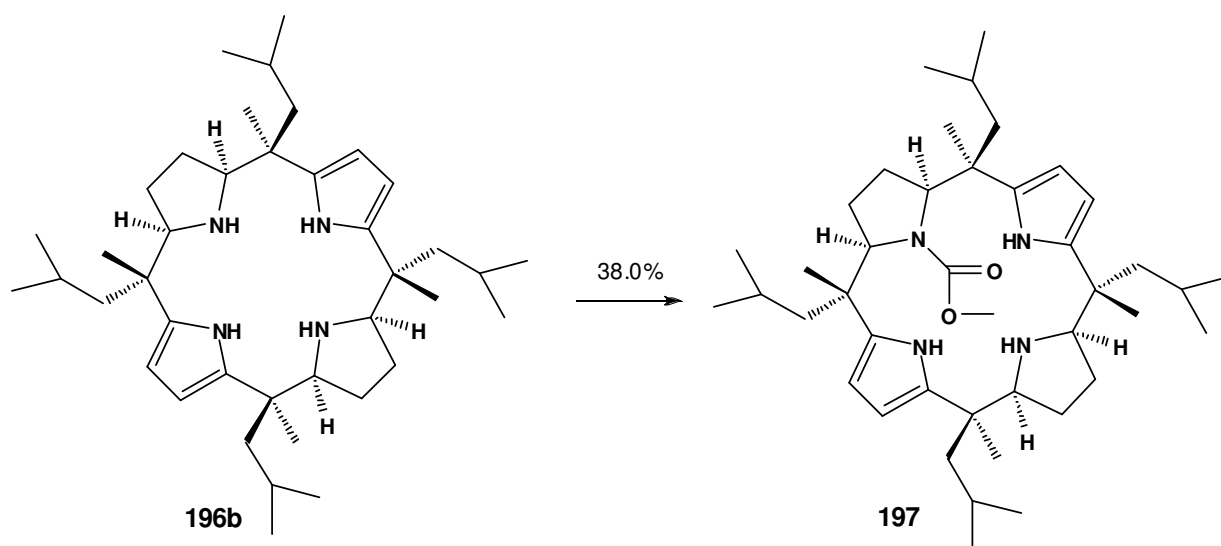


Schéma 74 : Synthèse du carbamate **197**

La structure moléculaire a été confirmée par une analyse aux rayons X. La structure de **197** est représentée Figure 57.

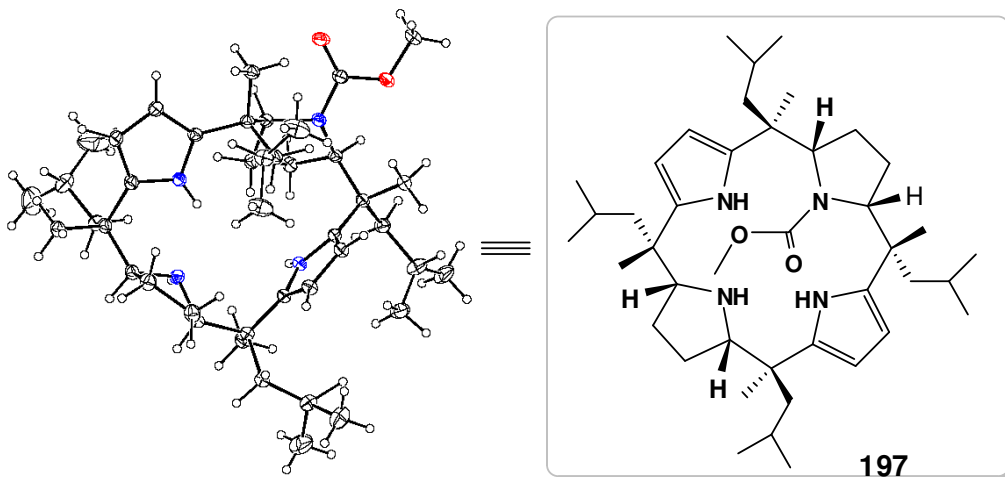


Figure 57 : Structure moléculaire de **197**

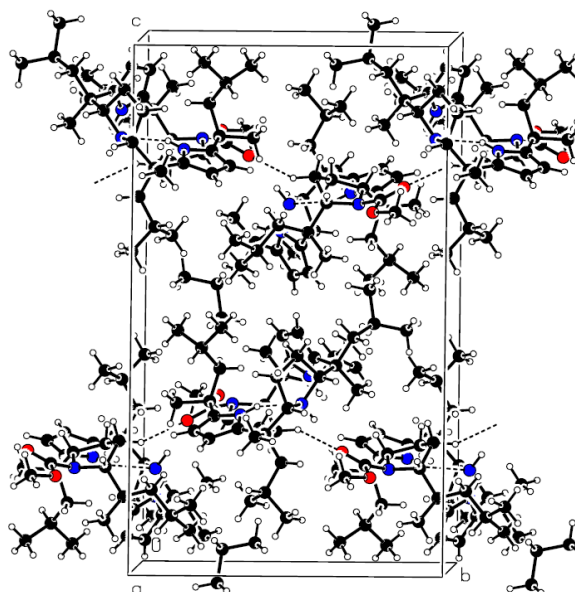


Figure 58 : Vue des interactions intermoléculaires au sein de l'empilement cristallin de **197**. Un réseau de pont hydrogène peut être observé

Il est intéressant de voir qu'il existe un pont hydrogène entre l'oxygène du carbonyle et un atome d'hydrogène du groupe méthyle de position *méso*.

Le Tableau 17 présente les différentes liaisons hydrogènes du composé **197** ainsi que leurs caractéristiques géométriques.

Tableau 17 : Distances [Å] et angle [°] caractérisant les ponts hydrogènes pour **197**

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|-------------------|---------|----------|------------|-----------|
| N4 -- H4 .. N3 | 0.87(2) | 2.22(2) | 2.8741(18) | 132.2(19) |
| C2 -- H2A .. N2 | 0.99 | 2.49 | 3.239(2) | 132 |
| C2 -- H2A .. N4 | 0.99 | 2.52 | 2.925(2) | 104 |
| C3 -- H3B .. O1i | 0.99 | 2.38 | 3.261(2) | 148 |
| C4 -- H4A .. O2 | 1.00 | 2.30 | 2.6938(18) | 102 |
| C21 -- H21A .. O2 | 0.98 | 2.60 | 3.022(2) | 106 |
| C32 -- H32A .. N3 | 0.99 | 2.61 | 2.945(2) | 100 |
| C36 -- H36B .. O1 | 0.98 | 2.45 | 2.971(2) | 113 |
| C37 -- H37A .. N1 | 0.99 | 2.54 | 2.969(2) | 106 |

Symétrie i): 1-x,1/2+y,1/2-z

Cette analyse cristallographique montre également que le composé **196b** est dans la conformation 1,2-alternée (Figure 57).

Les diastéréoisomères **196a** et **196b** adoptent respectivement les conformations suivantes :

- cône partiel : deux pyrrolidines et un cycle pyrrole orientés "vers le haut" tandis que le second pyrrole est orienté "vers le bas" (**196a**).
- 1,2-alternée avec deux unités adjacentes pyrrole et pyrrolidine orientés "vers le haut" et les autres deux "vers le bas" (**196b**).

5.7.10.3 Hydrogénation catalytique des *méso*-tétraaryl-tétraméthyl-porphyrinogènes

Le *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**) a été hydrogéné selon la méthode décrite Schéma 75 :

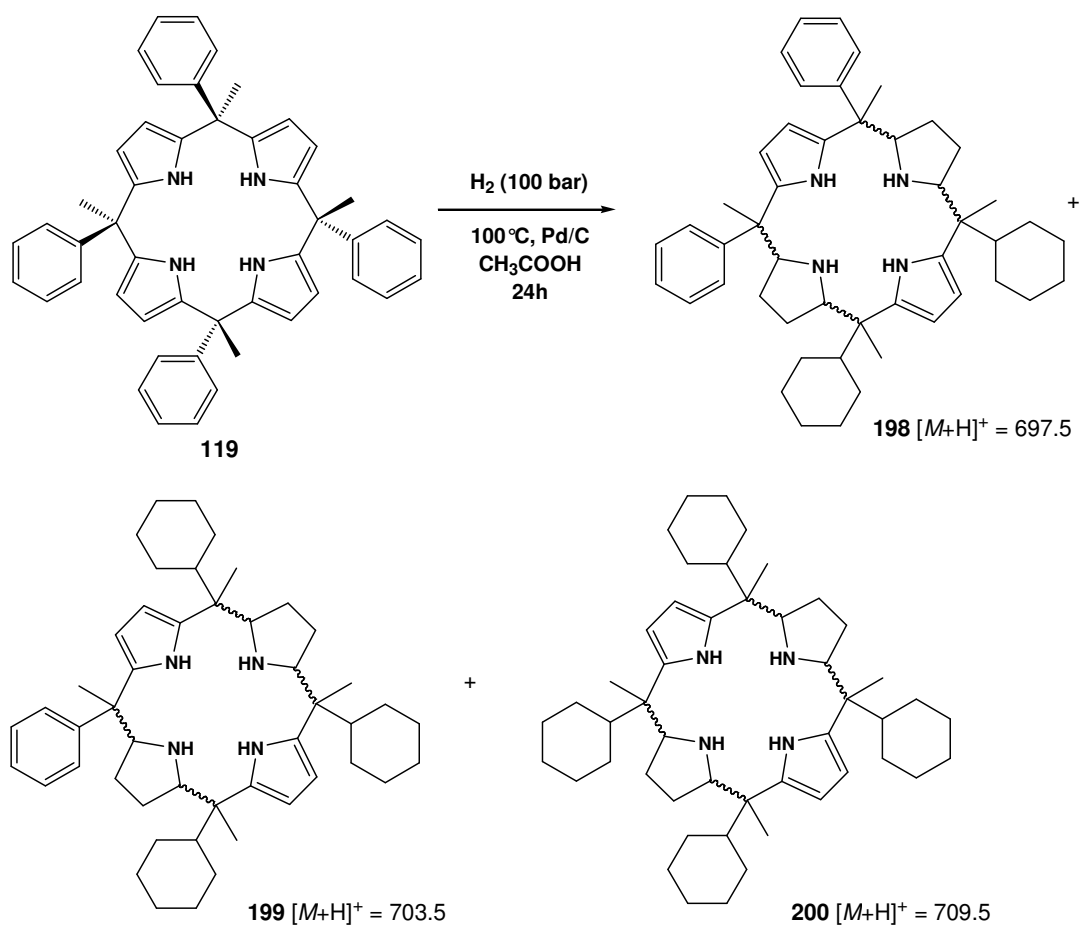


Schéma 75 : Hydrogénation catalytique du *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**)

Pour l'hydrogénation de **119**, on a obtenu un mélange de diastéréoisomères bi-réduits **198-200** ($[M+H]^+ = 703$ et $[M+H]^+ = 709$). La détermination structurale a été limitée à la spectrométrie de masse à cause de la complexité du mélange d'isomères de configuration.

Les résultats sont présentés dans le tableau **18**.

Tableau 18 : Hydrogénation catalytique du *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**)

| Entrée | Pression (bar) | T (°C) | Temps de réaction (h) | Produits |
|-----------------|----------------|--------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1. ^a | 100 | 55 | 4 | 119 (76.7%) ¹ |
| 2. ^b | 100 | 55 | 16 | 119 (74.4%) ¹ |
| 3. ^c | 100 | 100 | 5 | (198, 199) [*] |
| 4. ^d | 100 | 100 | 40 | (198, 199, 200) [*] |
| 5. ^e | 100 | 100 | 72 | (198, 199, 200) [*] |

¹rendement isolé après chromatographie sur colonne ;

^{*}le mélange caractérisé par MS ;

Conditions de réaction : Substrat: ^a (0.7 g); ^b (0.5 g); ^c (0.35 g); ^d (1 g); ^e (0.9 g) ;

catalyseur: Pd/C (33% par rapport sur substrat), solvant (CH₃COOH (40 ml))

Afin de stabiliser les groupements phényles en position *méso*, sensibles à la réduction, nous avons synthétisé le macrocycle contenant des groupements méthoxy (OCH₃) (effet +E) sur la position para du cycle phényle. L'hydrogénation catalytique de ce porphyrinogène **120** mène à un mélange de produits bi-réduits et leurs analogues saturés (**201-204**) (Schéma **76**). Ces composés ont été décelés par spectrométrie de masse.

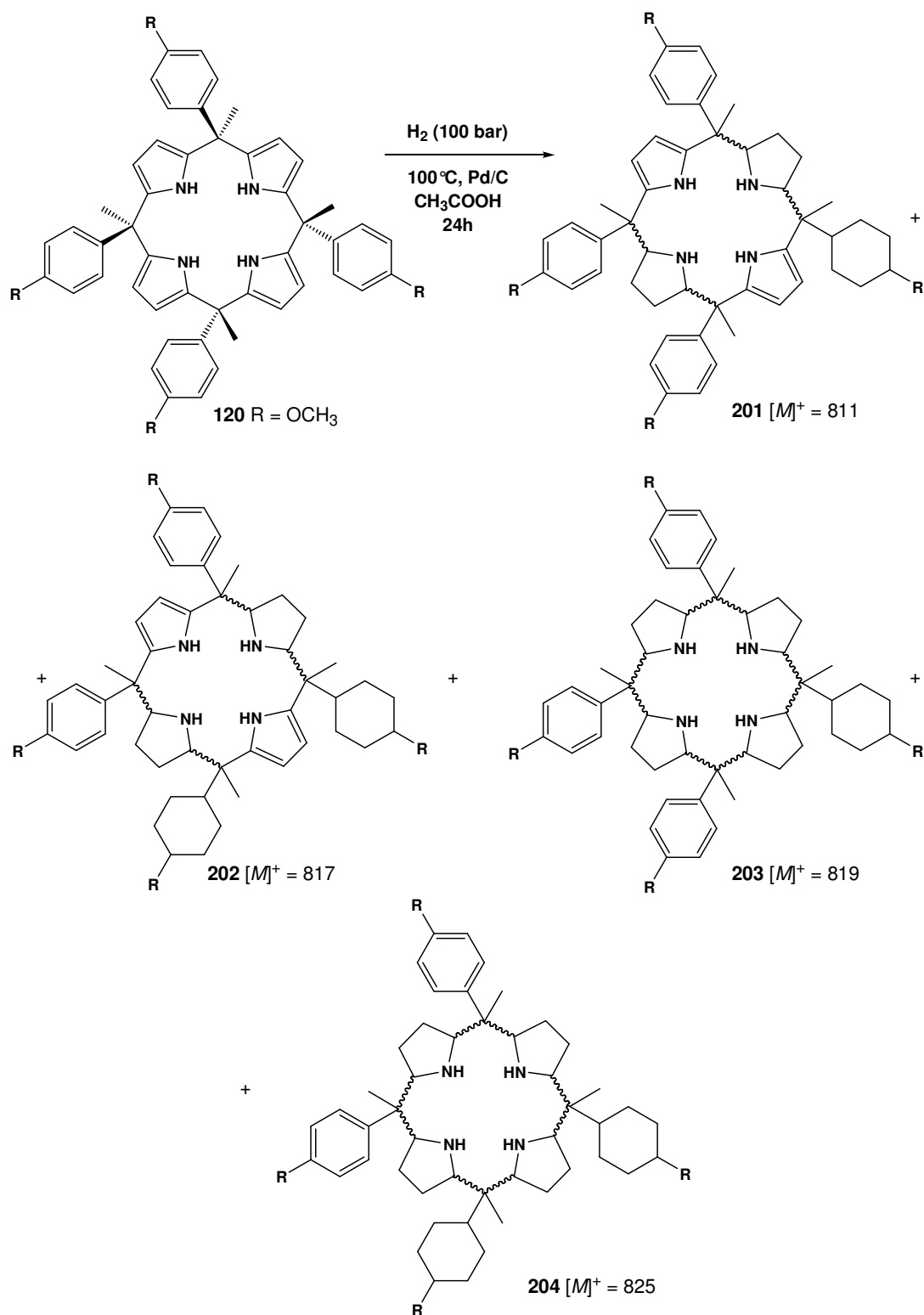


Schéma 76 : Produits issus de l'hydrogénation catalytique du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthylporphyrinogène (**120**) identifiés par MS

Tableau 19 : Conditions de l'hydrogénation catalytique du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**) et résultats

| Entrée | T (°C) | p (H ₂) (bar) | Temps de réaction (h) | Produits |
|--------|--------|---------------------------|-----------------------|--|
| 1. | 60 | 100 | 20 | 120 * |
| 2. | 100 | 100 | 24 | (201-202)**, (203-204)** |

Conditions de réaction : *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**) (1.88 mmol), catalyseur: Pd/C (33% par rapport sur substrat), solvant (CH₃COOH (40 ml))

* caractérisés par RMN-¹H; ** caractérisés par MS

Cette expérience appliquée à **120** a été reproductible à T = 100°C et 100 bar d'hydrogène, pour un temps de réaction de 24 heures. A une température T = 60°C et 20 h de réaction, on n'observe quasi pas de réaction.

Par chromatographie sur colonne, nous arrivons à séparer les composés **201** et **202** ainsi que les molécules **203** et **204** sous forme de mélanges.

5.7.11 Conclusions sur l'hydrogénation catalytique des *méso*-octaalkyl- et *méso*-tétraalkyl-tétraaryl-porphyrinogènes

A notre grande satisfaction, nous avons trouvé des conditions réactionnelles permettant de former le *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé **181**. Ces conditions nous ont permis d'isoler le composé **181** avec un rendement de 7.4%.

Malgré un rendement faible, la méthode peut être retenue pour la synthèse d'autres macrocycles tétrapyrroliodiques en raison de sa simplicité et du faible coût des réactifs.

La saturation totale du *méso*-octaméthylporphyrinogène a pu être réalisée à des pressions et températures élevées (100 bar d'hydrogène et 100°C), avec 33.3% de catalyseur par rapport au substrat.

La réaction est 1,3-régiosélective. Dans tous les cas, le diastéréomère *cis* est majoritaire.

Le palladium sur charbon est un des plus actifs catalyseurs. Le ruthénium et le rhodium sur charbon sont également actifs.

Les composés sont stables et ne posent pas de problèmes particuliers lors de leur manipulation.

6 Complexes de Cu(II) et de Mn(II) utilisant le *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (181) comme ligand

Après avoir développé une méthode de synthèse de composés du type *méso*-octaalkylcalix[4]pyrrolidine **181**, nous nous sommes intéressés à étudier la chimie de cette nouvelle classe de ligands du type tétraamines.

Dans ce sous-chapitre nous étudions la complexation de deux cations du type métaux de transition avec la *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**). Nous décrivons la synthèse des complexes de Cu(II) et Mn(II). Les propriétés catalytiques du complexe de Mn(II) pour induire des processus d'oxydation d'alcènes seront étudiées.

6.1 Etude cinétique de la réaction de complexation du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (181)

Une fois synthétisé le *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**), nous avons voulu savoir si cette molécule est capable de former des complexes métalliques et sous quelles conditions. L'approche expérimentale choisie est la spectrophotométrie UV qui nous semblait être la plus simple et la plus rapide.

Nous avons procédé de la manière suivante: nous avons préparé deux solutions aqueuses de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**) à pH = 4.0 et de sel de cuivre(II) (CuSO₄), les deux ayant la même concentration ($c = 4 \times 10^{-4}$ M).

Les spectres UV ont été effectués à partir d'échantillons de 3 ml (1.5 ml de ligand et 1.5 ml de CuSO₄), thermostatés à 25°C.

La Figure **59** illustre la cinétique de la formation du complexe entre le Cu(II) et le ligand **181** dans l'eau, suivie par spectroscopie UV.

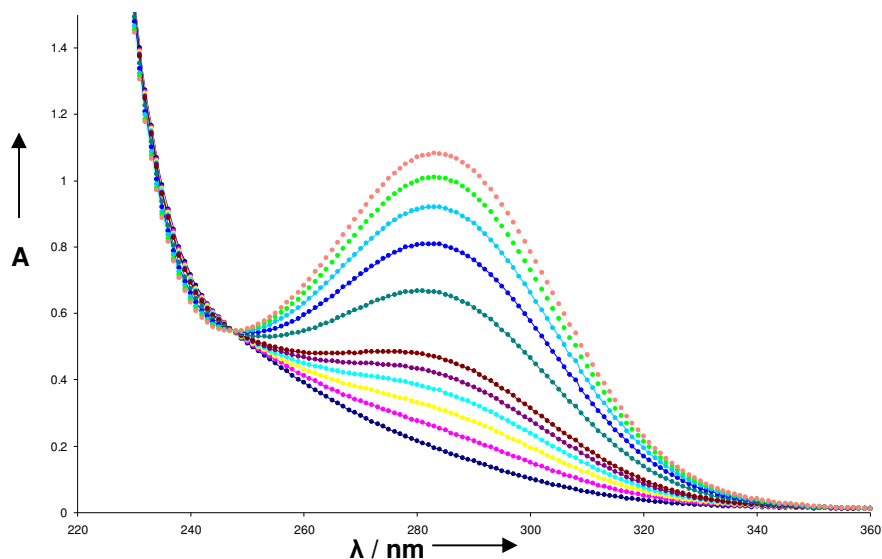


Figure 59 : Spectres UV pour observer la formation du complexe entre le Cu(II) et le *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**)

Dans le spectre UV, nous observons l'apparition d'une bande d'absorbance à 284 nm, ce qui confirme la coordination des azotes des cycles du type pyrrolidine du ligand à l'atome de Cu²⁺ et elle correspond aux transitions d-d.

Le maximum de l'absorbance du complexe de cuivre **207** (Schéma **77**) se trouve à 284 nm. Sous les conditions utilisées la valeur de l'absorbance atteint $A_{\max}=1.71$. A partir de cette valeur on peut calculer le coefficient d'absorbance du complexe $\epsilon = 4275 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le mélange de départ ne montre qu'une faible absorbance à 284 nm. La croissance régulière de l'absorbance à cette longueur d'onde permet de suivre la cinétique de la formation du complexe organométallique.

Une étude plus complète a été réalisée afin de tester si la formation de complexe est quantitative. Ainsi, on effectue la réaction avec les réactifs en quantités équivalentes ou l'un en excès par rapport à l'autre. D'autre part, afin de déterminer l'influence de la concentration en ions H⁺ sur la complexation, on répète la réaction à deux pH différents : 4.5 et 5.0.

Chaque réaction a été effectuée deux fois. Les valeurs des concentrations du ligand et du sulfate de cuivre(II) ainsi que les valeurs de l'absorbance sont présentées Tableau 20.

Tableau 20 : Les valeurs des concentrations du ligand et du sulfate de cuivre(II) ainsi que les valeurs de l'absorbance

| pH CuSO ₄ | [Cu ²⁺] ^{***} (mol·L ⁻¹) | [Ligand] ^{***} (mol·L ⁻¹) | Absorbance A _∞ -A ₀ | | Moyenne |
|----------------------|---|--|---|-----------------------|-----------------------|
| 4.5 | 2·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ | 1.524 ^{*)} | 1.580 ^{*)} | 1.55 |
| | 4·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ | 1.539 | 1.545 | 1.54 |
| | 2·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻⁴ | 1.721 | 1.929 | 1.83 |
| 5.0 | 2·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ | 1.535 | 1.48 | 1.51 |
| | 4·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ | 1.379 ^{**))} | 1.36 ^{**))} | 1.37 ^{**))} |
| | 2·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻⁴ | 1.729 | 1.763 | 1.75 |

A_∞ - absorbance après 24 heures de réaction

A₀ - absorbance au t = 0 heure de réaction

^{*)} valeurs mesurées à 10h et extrapolées pour 24h

^{**))} valeurs finales incertaines ; en revanche, les autres valeurs sont cohérentes. On ne considère pas les valeurs incertaines

^{***)} concentrations effectives dans la solution de réaction. Suivant les valeurs finales, la concentration du ligand est encore affectée d'un facteur de 0.875 !

Si on regarde les deux premières lignes du Tableau 20, doubler la concentration de Cu²⁺ n'augmente pas l'absorbance finale. La concentration de ligand limite donc la réaction.

De même, si on regarde les lignes (1) et (3) de ce tableau, doubler la concentration de ligand ne double pas l'absorbance finale. La concentration de Cu²⁺ limite donc la réaction.

On remarque toutefois que l'absorbance finale augmente avec la concentration de ligand (Tableau 20, ligne (3)). L'hypothèse retenue est que la concentration de ligand n'est pas de 2·10⁻⁴ mol·L⁻¹. D'après le rapport des absorbances, on en déduit que les concentrations de ligand doivent être multipliées par un facteur de 0.875, d'où des concentrations de 1.75·10⁻⁴ mol·L⁻¹ et 3.5·10⁻⁴ mol·L⁻¹ (voir Tableau 21).

A la lumière de ces deux observations, l'hypothèse retenue est qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 2. La vitesse de réaction est dans ce cas donnée par l'équation (1) :

$$1. \quad v_{\text{réact}} = k \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{ligand}]$$

d'où

$$2. \quad \frac{dx_t}{dt} = k \cdot [\alpha x_0 - x_t] \cdot [x_0 - x_t]$$

Notation: x_0 = concentration molaire initiale du ligand

αx_0 = concentration molaire initiale du Cu^{2+}

x_t = la variation de la concentration au moment t

Après calcul, on arrive à l'équation (3):

$$3. \quad kt = \left[\frac{1}{x_0} \cdot \ln \frac{1}{\alpha} + \ln \frac{\alpha x_0 - x_t}{x_0 - x_t} \right] \cdot \frac{1}{\alpha - 1}$$

On détermine ainsi la constante de vitesse k pour les deux pH.

Les calculs sur la constante de vitesse de complexation du macrocycle **181** avec Cu^{2+} ont été effectués et ces valeurs sont données dans le Tableau **21**.

Tableau 21 : Constante de vitesse $k/\text{min}^{-1}\text{mol}^{-1}$ de complexation du macrocycle **181** avec Cu^{2+}

| Ligand | pH | $[\text{Cu}^{2+}](\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $[\text{Ligand}](\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $k/\text{min}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
|------------|-----|--|---|------------------------------------|
| 182 | 4.5 | $2\cdot 10^{-4}$ | $1.75\cdot 10^{-4}$ | $5.065 \cdot 10^1$ |
| | | $4\cdot 10^{-4}$ | $1.75\cdot 10^{-4}$ | $4.56 \cdot 10^1$ |
| | | $2\cdot 10^{-4}$ | $3.5\cdot 10^{-4}$ | $4.85 \cdot 10^1$ |
| | 5.0 | $2\cdot 10^{-4}$ | $1.75\cdot 10^{-4}$ | $1.40 \cdot 10^2$ |
| | | $4\cdot 10^{-4}$ | $1.75\cdot 10^{-4}$ | $1.30 \cdot 10^2$ |
| | | $4\cdot 10^{-4}$ | $3.5\cdot 10^{-4}$ | $1.46 \cdot 10^2$ |

On voit qu'à un pH donné, le coefficient **k** est constant pour les trois conditions suivantes : ligand et Cu^{2+} en quantités égales, ligand en excès et Cu^{2+} en excès.

Par ailleurs, le coefficient **k** augmente avec le pH. Pour une augmentation de pH de 0.5 (ce qui correspond à une diminution de la concentration en ions H^+ d'un facteur de $10^{0.5}$), le coefficient **k** augmente d'un facteur

de $10^{0.5}$ également. On en conclut donc que le coefficient k est inversement proportionnel à la concentration en ions H^+ .

D'où la relation finale :

$$4. \quad v_{\text{réact}} = k_v [Cu^{2+}] \cdot [\text{ligand}] \cdot [H^+]^{-1}$$

Cette dernière relation montre que la réaction est quantitative (cinétique de 2^{ème} ordre non-réversible, avec des concentrations différentes des réactifs) et que la vitesse de réaction est proportionnelle à $1/[H^+]$.

6.2 Synthèse des complexes métalliques

Nous avons pu montrer par des études cinétiques que le ligand **181** est capable de former un complexe avec le Cu(II) en solution aqueuse. Afin de caractériser la structure de ce complexe, nous avons synthétisé le complexe de Cu(II) à base de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**).

6.2.1 Complexe de cuivre(II) 207

La réaction du ligand **181** avec le chlorure de cuivre(II) conduit à la formation du complexe contenant la *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine comme ligand tétra-denté et les contre-ions pour neutraliser les charges dans la sphère de coordination du cuivre(II).

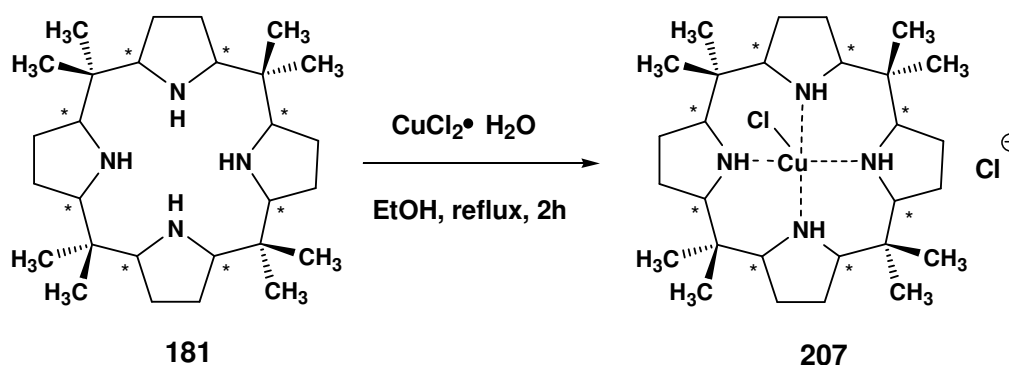


Schéma 77 : Synthèse du complexe de Cu(II) **207** à base de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine

Les cristaux appropriés à l'analyse cristallographique ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de complexe dans le dichlorométhane, à température ambiante.

La structure moléculaire du complexe de cuivre **207** a été résolue par le Dr. Lydia Karmazin-Brelot et est représentée Figure **60**.

Les distances et les angles de liaisons entre l'ion métallique et les atomes d'azote sont répertoriées dans le Tableau **22** tandis que les données cristallographiques complètes se trouvent dans le paragraphe **10**.

L'atome de cuivre est placé au centre du ligand macrocyclique et il est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote et un ion chlorure.

Le complexe adopte une géométrie de type pyramide à base carrée avec le centre métallique déplacé de 0.2070 (55) Å par rapport au plan formé par les liaisons des quatre atomes d'azote du macrocycle. D'un côté du plan formé par les quatre atomes d'azotes, un ion chlorure, Cl(1), occupe une position axiale, le deuxième atome de chlore, Cl(2), étant situé de l'autre côté de ce plan, l'axe Cl(1), Cu(1) et Cl(2) est quasiment placé sur la droite Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)=177.59°.

Ce contre-ion Cl(2) semble être expulsé de l'octaèdre idéal porté par le cuivre avec une très longue liaison Cu-Cl(2) de 3.0763 Å. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote sont tous placés du même côté du plan que l'anion chlorure Cl(2) en formant des liaisons d'hydrogène avec celui-ci. Les distances entre Cl(2) et les atomes d'hydrogène sont de 2.60 Å pour N1, 2.77 Å pour N2, 2.72 Å pour N3 et 2.84 Å pour N4 (Tableau **23**).

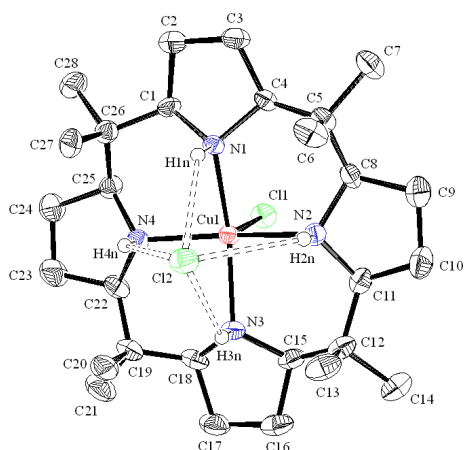


Figure 60 : Structure moléculaire ORTEP du complexe de cuivre(II) **207**. Les atomes d'hydrogène sauf ceux situés sur les atomes d'azote sont omis par souci de clarté.

Tableau 22 : Distance (Å) et angle (°) pour le complexe de Cu(II) **207**

| Distances interatomiques | | Angles de liaisons | |
|--------------------------|-----------|--------------------|------------|
| Cu(1)-Cl(1) | 2.4320(9) | N(1)-Cu(1)-N(2) | 88.62(11) |
| Cu(1)-N(1) | 2.135(3) | N(2)-Cu(1)-N(3) | 88.98(12) |
| Cu(1)-N(2) | 2.110(3) | N(3)-Cu(1)-N(4) | 88.99(11) |
| Cu(1)-N(3) | 2.135(3) | N(1)-Cu(1)-N(4) | 87.95(11) |
| Cu(1)-N(4) | 2.113(3) | N(1)-Cu(1)-N(3) | 160.14(10) |
| Cl(2)-H1n | 2.60 | N(2)-Cu(1)-N(4) | 164.13(11) |
| Cl(2)-H2n | 2.77 | N(1)-Cu(1)-Cl(1) | 101.28(7) |
| Cl(2)-H3n | 2.72 | N(2)-Cu(1)-Cl(1) | 97.07(8) |
| Cl(2)-H4n | 2.84 | N(3)-Cu(1)-Cl(1) | 98.58(8) |
| | | N(4)-Cu(1)-Cl(1) | 98.80(8) |

Déviat ion standard entre parenthèses

Tableau 23 : Interactions intramoléculaires au sein de la structure cristalline de **207**. Les ponts hydrogène formés entre accepteurs A et donneurs de protons D-H sont caractérisés par une distance **1** (D...A), une distance **2** (H...A) et un angle D-H...A

| interaction | partenaires | distance 1 [Å] | distance 2 [Å] | Angle [°] |
|-------------|---------------------|----------------|----------------|-----------|
| pont H | N(1)-H(1N) .. Cl(2) | 3.351(3) | 2.60 | 135.8 |
| | N(2)-H(2N) .. Cl(2) | 3.439(3) | 2.77 | 130.6 |
| | N(3)-H(3N) .. Cl(2) | 3.322(3) | 2.72 | 135.7 |
| | N(4)-H(4N) .. Cl(2) | 3.506(3) | 2.7500 | 134.4 |

Rappelons que le but initial de ce travail de thèse était l'analyse de la capacité catalytique des complexes de Mn(II) à accélérer les réactions d'oxydations. C'est pour cette raison que nous avons étudié la formation du complexe contenant le Mn(II).

6.2.2 Complexe de manganèse(II) **208**

Un complexe brun a été obtenu à partir des quantités stœchiométriques de ligand **181** et d'acétate de manganèse(III) dans le mélange éthanol - dichlorométhane à reflux (89°C) pendant 24 heures (Schéma **78**).

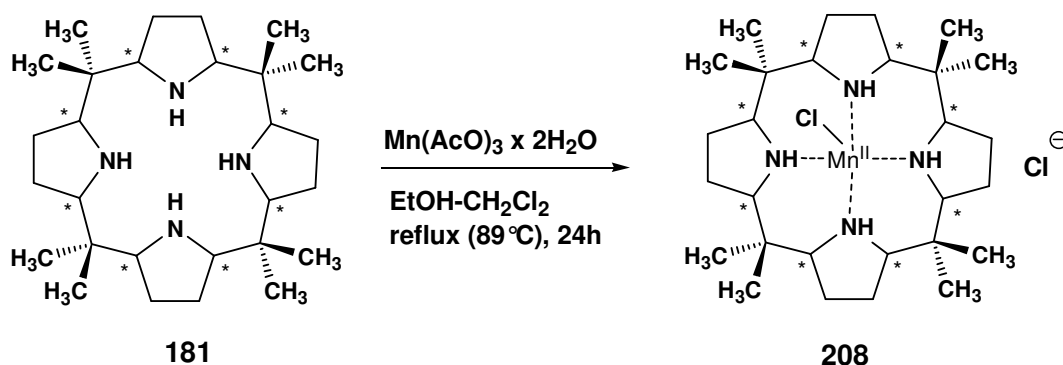


Schéma 78 : Synthèse du complexe de Mn(II) à base de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine **208**

Le composé **208** a été caractérisé par spectrométrie de masse ($[M(\mathbf{181}) + \text{Mn} + \text{Ac}]^+ = 558.4$).

Des monocristaux de **208** ont été obtenus par diffusion lente d'acétonitrile dans une solution de complexe **208** dans le dichlorométhane et à température ambiante. La structure du complexe **208** est représentée Figure 61.

L'analyse cristallographique révèle la présence d'un atome de chlore Cl(1). L'hypothèse est que l'atome de chlore Cl(1) provient d'une molécule de dichlorométhane (solvant de cristallisation). Gross et coll. [146] ont rapporté l'abstraction d'un atome de chlore d'un solvant chloré (CCl_4) au cours de la synthèse des complexes de ruthenium(IV) à base de porphyrines.

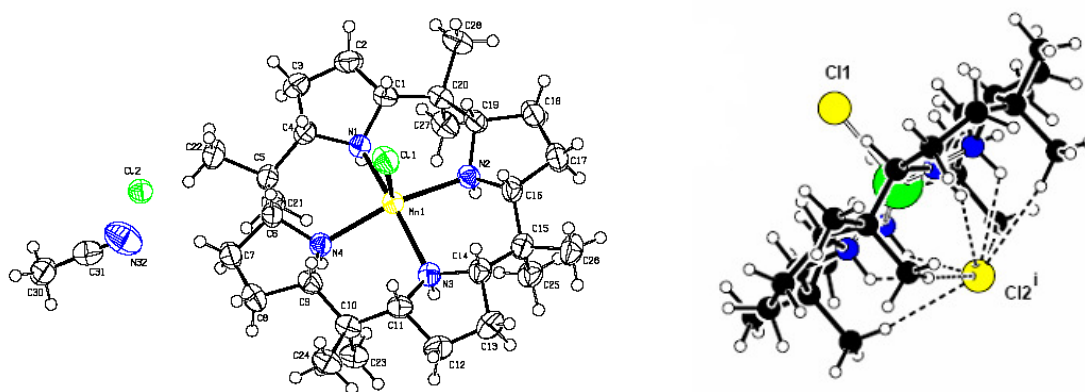


Figure 61: Structure moléculaire PLATON du complexe de Mn(II) **208**

La structure de **208** est identique à celle du complexe **207** (Figure 60). Le complexe est dès lors caractérisé par cinq coordinations. On peut distinguer une géométrie pyramidale à base carrée, le plan équatorial étant formé par les quatre atomes d'azote du ligand tétra-denté **181** (N1 à N4). Tout comme pour **207**, on retrouve un atome de chlore Cl(1), provenant d'une molécule de dichlorométhane (solvant de cristallisation), en position axiale.

La neutralité du cristal est assurée par la présence d'un ion chlorure libre Cl(2).

Les distances et les angles pour les différents atomes coordonnés et le manganèse sont notés dans le Tableau 24. Les données cristallographiques relatives à **208** se trouvent dans le paragraphe 10.

Tableau 24: Distance (Å) et angle (°) pour le complexe de Mn(II) **208**

| Distances interatomiques | | Angles de liaisons | |
|--------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| Mn(1)-Cl(1) | 2.3967(9) | N(1)-Mn(1)-N(2) | 87.95(8) |
| Mn(1)-N(1) | 2.217(2) | N(2)-Mn(1)-N(3) | 87.92(8) |
| Mn(1)-N(2) | 2.212(2) | N(3)-Mn(1)-N(4) | 88.04(8) |
| Mn(1)-N(3) | 2.217(2) | N(1)-Mn(1)-N(4) | 87.57(8) |
| Mn(1)-N(4) | 2.214(2) | N(1)-Mn(1)-N(3) | 158.46(8) |
| | | N(2)-Mn(1)-N(4) | 157.08(8) |
| | | N(1)-Mn(1)-Cl(1) | 101.51(6) |
| | | N(2)-Mn(1)-Cl(1) | 100.89(6) |
| | | N(3)-Mn(1)-Cl(1) | 100.03(6) |
| | | N(4)-Mn(1)-Cl(1) | 102.03(6) |

Déviations standard entre parenthèses

Les longueurs des liaisons Mn-N se situent entre 2.212 Å et 2.217 Å, ce qui sont des valeurs typiques pour les complexes de Mn(II) des tétraazamacrocycles [ref].

La longueur de liaison Mn-Cl(1) est de 2.3967 (9) Å et est plus courte que celle rapportée dans la littérature pour le *trans*-[Mn(cyclam)Cl₂]Cl · 5H₂O qui est de 2.5269(7) Å [147]. La liaison Mn-Cl(2) est très longue, 2.958 Å.

La cohésion cristalline est assurée par différentes interactions intra et intermoléculaires reprises dans le Tableau 25. Ainsi, l'ion chlorure Cl(2) forme à son tour un pont hydrogène avec l'hydrogène H(30) de la molécule d'acétonitrile co-cristallisée (Figure 62), quatre ponts hydrogène avec les hydrogènes H(1), H(2), H(3) et H(4) des azotes pyrrolidiniques et quatre ponts hydrogène avec les H21(a), H23(A), H25(a) et H27(A) des groupements CH₃ en position *méso*.

Tableau 25: Interactions intermoléculaires au sein de la structure cristalline de **208**. Les ponts hydrogène formés entre accepteurs A et donneurs de protons D-H sont caractérisés par une distance **1** (D....A), une distance **2** (H....A) et un angle D-H....A

| interaction | partenaires | distance 1 [Å] | distance 2 [Å] | Angle [°] |
|-------------|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------|
| pont H | N1 -- H1 .. Cl(2) | 3.358(2) | 2.8000 | 119.00 |
| | N2 -- H2 .. Cl(2) | 3.322(3) | 2.7600 | 120.00 |
| | N3 -- H3 .. Cl(2) | 3.322(3) | 2.7800 | 120.00 |
| | N4 -- H4 .. Cl(2) | 3.3262(19) | 2.7500 | 121.00 |
| | C21 -- H21A .. Cl(2) | 3.730(3) | 2.7600 | 171.00 |
| | C23 -- H23A .. Cl(2) | 3.771(3) | 2.8000 | 170.00 |
| | C25 -- H25A .. Cl(2) | 3.764(3) | 2.7900 | 170.00 |
| | C27 -- H27B .. Cl(2) | 3.704(4) | 2.7300 | 172.00 |
| | C30 -- H30C .. Cl(2) ⁱ | 3.741(3) | 2.7700 | 172.00 |

Symétrie i): 1/2-x,-1/2+y,1/2-z

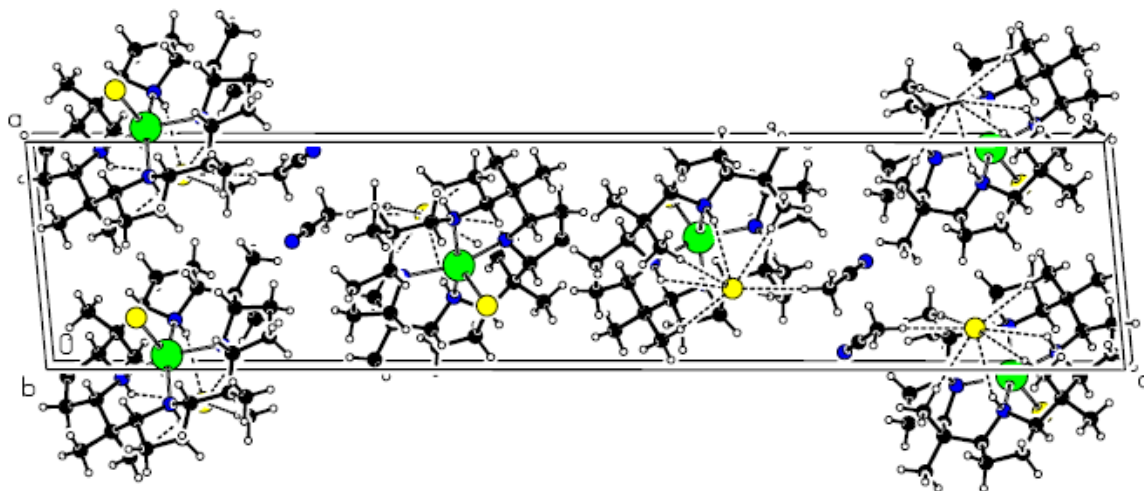


Figure 62 : Association des molécules dans le complexe de manganèse(II) **208**

7 Etude préliminaire sur l'activité du complexe de manganèse(II) **208** comme catalyseur pour la réaction d'époxydation des alcènes

7.1 Tests catalytiques

Ce paragraphe résume l'étude préliminaire sur l'activité du complexe de manganèse(II) à base du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine **208** en tant que catalyseur pour le processus d'époxydation des alcènes.

De Vos et coll. [22] reportent l'époxydation du styrène et des alcènes avec H₂O₂ par des complexes de manganèse d'une triamine cyclique, le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (**38**, Figure 5).

Nous appliquons la procédure décrite par De Vos et coll. [47] pour effectuer l'époxydation du styrène, du cyclohexène et du oct-1-ène avec H₂O₂ et en présence du complexe de manganèse(II) du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**208**).

Les réactions ont été réalisées à 0°C, sous atmosphère d'azote en utilisant l'acétone comme solvant. Le catalyseur a été synthétisé préalablement comme nous l'avons décrit ci-dessus. L'agent oxydant dans tous les cas est le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.

Les réactions catalytiques (Schéma **79**) ont commencé par l'addition graduelle de H₂O₂ 35% (2 mmol), dilué dans 0.2 ml d'acétone à un mélange d'alcène (1.0 mmol) et de catalyseur [H₄LMn^{II}Cl₂] (7.16 μmol) dans 0.4 ml d'acétone. Dans tous les cas, on observe la formation de bulles de gaz après l'addition de l'oxydant. Nous avons interprété cette formation de gaz comme une indication que le H₂O₂ se disproportionne en O₂ et H₂O sous l'influence du catalyseur. Pour cette raison nous avons utilisé un excès de H₂O₂ (4 équivalents d'oxydant en tout comparés au substrat organique). Après une heure à 0°C, on additionne encore 2 mmol d'oxydant.

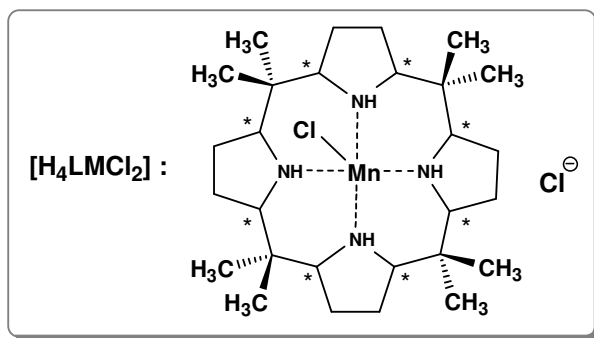
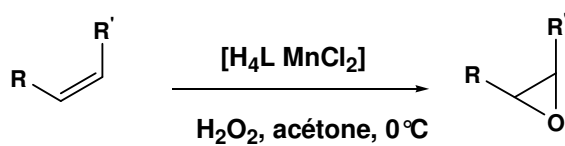


Schéma 79: L'époxydation des alcènes catalysés par le complexe **208** de Mn(II) du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine

Le catalyseur s'est avéré actif pour la conversion des trois alcènes testés en les époxydes correspondants. Les produits issus de la réaction ont été analysés par CG/MS et RMN-¹H (200 MHz).

Comme on peut observer dans le spectre CG/MS (Figure **63**), l'époxydation du styrène est accompagnée par la formation d'une petite quantité de benzaldéhyde (Figure **63**, temps de rétention $t_R = 7.64$) provenant probablement de l'ouverture de l'époxyde suivie d'un deuxième processus d'oxydation fragmentation.

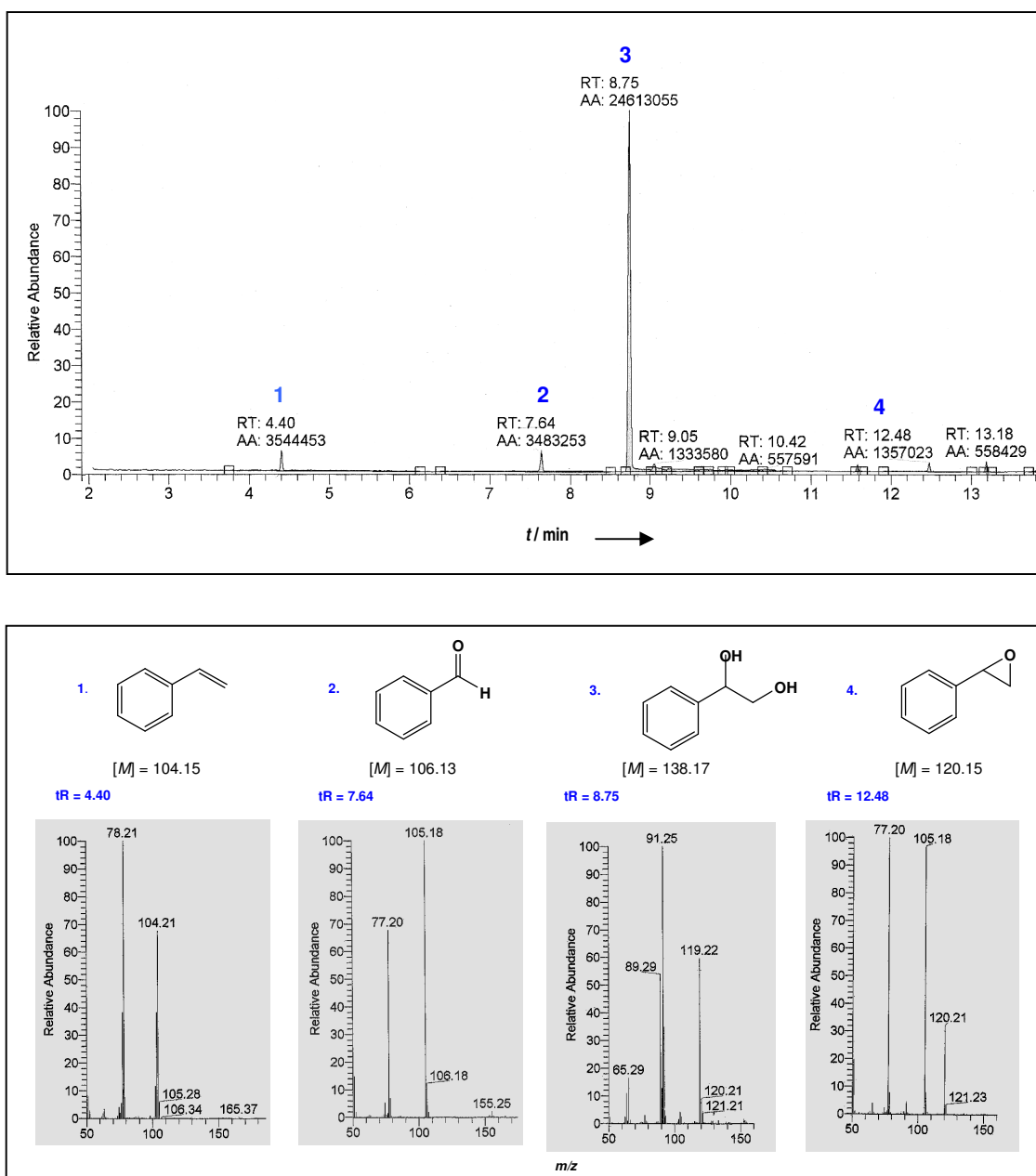


Figure 63 : Les produits issus de l'époxydation du styrène détectés par CG/MS

En conclusion, nous avons démontré que le complexe **208** de Mn(II) à base de *méso*-octaméthylcalix[4]-pyrrolidine agit en tant que catalyseur pour le processus d'époxydation catalytique des divers alcènes en utilisant H₂O₂ comme oxydant. Dans l'acétone et à basse température, le catalyseur est capable d'oxyder des alcènes, comme le styrène, l'oct-1-ène et le cyclohexène.

7.2 Effet de type catalase du complexe de Mn(II) de calix[4]pyrrolidine

L'objectif de cette expérience est de déterminer l'effet de type catalase du complexe de Mn(II) **208**. Les tests sont effectués à deux températures : à température ambiante (~ 22°C) et à 0°C.

7.2.1 Détermination de la concentration de H₂O₂

Pour déterminer la concentration de H₂O₂ nous appliquons la procédure décrite par L. Gonzalez dans sa thèse de doctorat ^[148]. La concentration de H₂O₂, dans les réactions d'oxydation, est déterminée par spectrophotométrie visible après réaction à l'aide d'une solution aqueuse de sulfate de titanyle TiO(SO₄) de concentration 1.9-2.1%.

La couleur jaune de la solution obtenue est due à la formation d'acide pertitanique ^[149] (Schéma **81**).



Schéma 81 : Formation d'acide pertitanique par réaction entre Ti⁴⁺ et H₂O₂ en milieu aqueux

0.5 ml de sulfate de titanyle ont été mélangés avec 1 ml de H₂SO₄ 2M et avec 0.1 ml d'échantillon contenant une solution dont la concentration en H₂O₂ était de l'ordre 10⁻²M et le mélange est dilué avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume de 10 ml.

Les hydroperoxydes réagissent avec le sulfate de titanyle pour former des complexes de type peroxy jaunes.

L'absorbance (A) de la solution jaune résultante a été mesurée à 406 nm et la concentration en H₂O₂ a été calculée en appliquant la loi Beer-Lambert, avec l = 1cm, ε = 950 l mol⁻¹ cm⁻¹ et la dilution de l'échantillon d = 100.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{A}{9.5}$$

7.2.2 Résultats

Nous procédons de la manière suivante: deux solutions sont préparées : celle de H_2O_2 de concentration $c = 4.82 \times 10^{-2} \text{ M}$ (déterminée préalablement par spectrophotométrie UV en appliquant la méthodologie décrite) et la solution de complexe de Mn(II) **208** de concentration $c = 10^{-3} \text{ M}$.

Nous prélevons 1.5 ml de solution de H_2O_2 et respectivement 1.5 ml de solution de complexe de Mn(II) **208**. Le mélange ainsi obtenu est gardé à t.a ($\sim 22^\circ \text{C}$), pendant deux temps différents $t_1 = 30 \text{ min}$ (pour analyte **1**) et $t_2 = 60 \text{ min}$ (pour analyte **2**).

Ensuite nous préparons trois échantillons :

- l' analyte **1** : 0.5 ml de sulfate de titanyle ont été mélangés avec 1 ml de H_2SO_4 2M et avec 0.1 ml d'échantillon contenant H_2O_2 (échantillon prélevé après 30 min) et le mélange est dilué avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume de 10 ml.
- l' analyte **2** : 0.5 ml de sulfate de titanyle ont été mélangés avec 1 ml de H_2SO_4 2M et avec 0.1 ml d'échantillon contenant H_2O_2 (échantillon prélevé après 60 min) et le mélange est dilué avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un volume de 10 ml.
- la solution de référence : elle possède la même composition que l'analyte mais sans $\text{TiO}(\text{SO}_4)$.

Nous prélevons des échantillons de 3 ml des analytes **1** et **2** et nous mesurons l'absorbance.

Ce qu'on peut observer est l'absence de coloration spécifique avec TiOSO_4 pour l'échantillon **2**.

Le spectre UV-Vis est présenté à la Figure **64**.

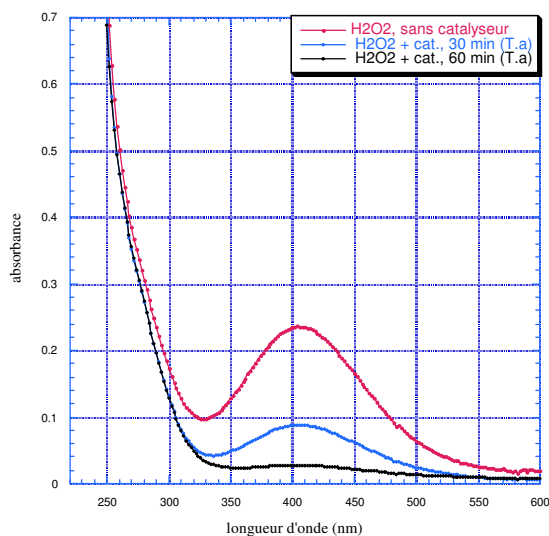


Figure 64 : Evolution du spectre d'absorption dans le domaine visible du complexe de sulfate de titanyle avec H_2O_2 , à température ambiante

Le spectre de la solution du peroxyde d'hydrogène montre une bande d'absorption intense avec un maximum à 406 nm caractéristique du complexe formé par la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le sulfate de titanyle ; ceci en absence du catalyseur.

Dans les solutions qui contiennent le catalyseur, l'absorbance a fortement diminué déjà après 30 minutes. Cette bande a totalement disparue après 60 minutes. Cela nous indique la décomposition totale de H_2O_2 par le complexe de Mn(II) à température ambiante en moins d'une heure.

Toutes les réactions d'époxydation des alcènes ont été effectuées à $0^\circ C$. Pour obtenir des indications sur la vitesse de la dismutation à cette température nous avons réalisé la même étude à la température de $0^\circ C$. On mesure l'absorbance à $0^\circ C$ après 30, 60 et respectivement 90 minutes de réaction.

La variation de l'absorbance en fonction du temps est illustrée à la Figure 65 :

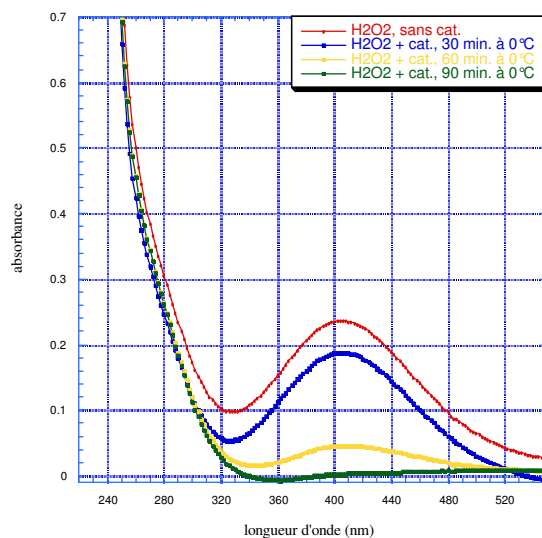


Figure 65 : Evolution du spectre d'absorption dans le domaine visible du complexe de sulfate de titanyle avec H_2O_2 , à $0^\circ C$

Le spectre UV-Vis présente la même bande d'absorption à 408 nm, caractéristique du complexe formé par la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le sulfate de titanyle.

Nous pouvons aussi constater une diminution du maximum d'absorption et respectivement de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps (Figure 66).

La variation de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps, aux deux températures indiquées ci-dessus est présentée dans la Figure 66.

La dismutation du H_2O_2 par le complexe de Mn(II) **208** a lieu à une vitesse deux fois plus grande à température ambiante qu'à $0^\circ C$.

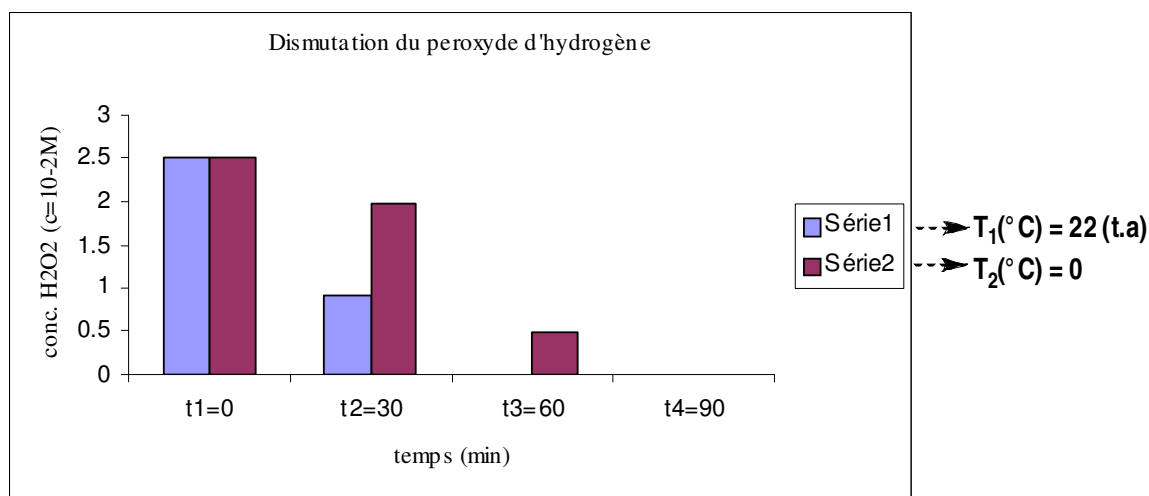


Figure 66 : La variation de la concentration de H₂O₂ en fonction de temps

7.2.3 Conclusions

Les travaux décrits dans ce paragraphe ont permis de montrer que le complexe de manganèse(II) à base de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine **208** a une activité catalytique pour la réaction d'époxydation des alcènes.

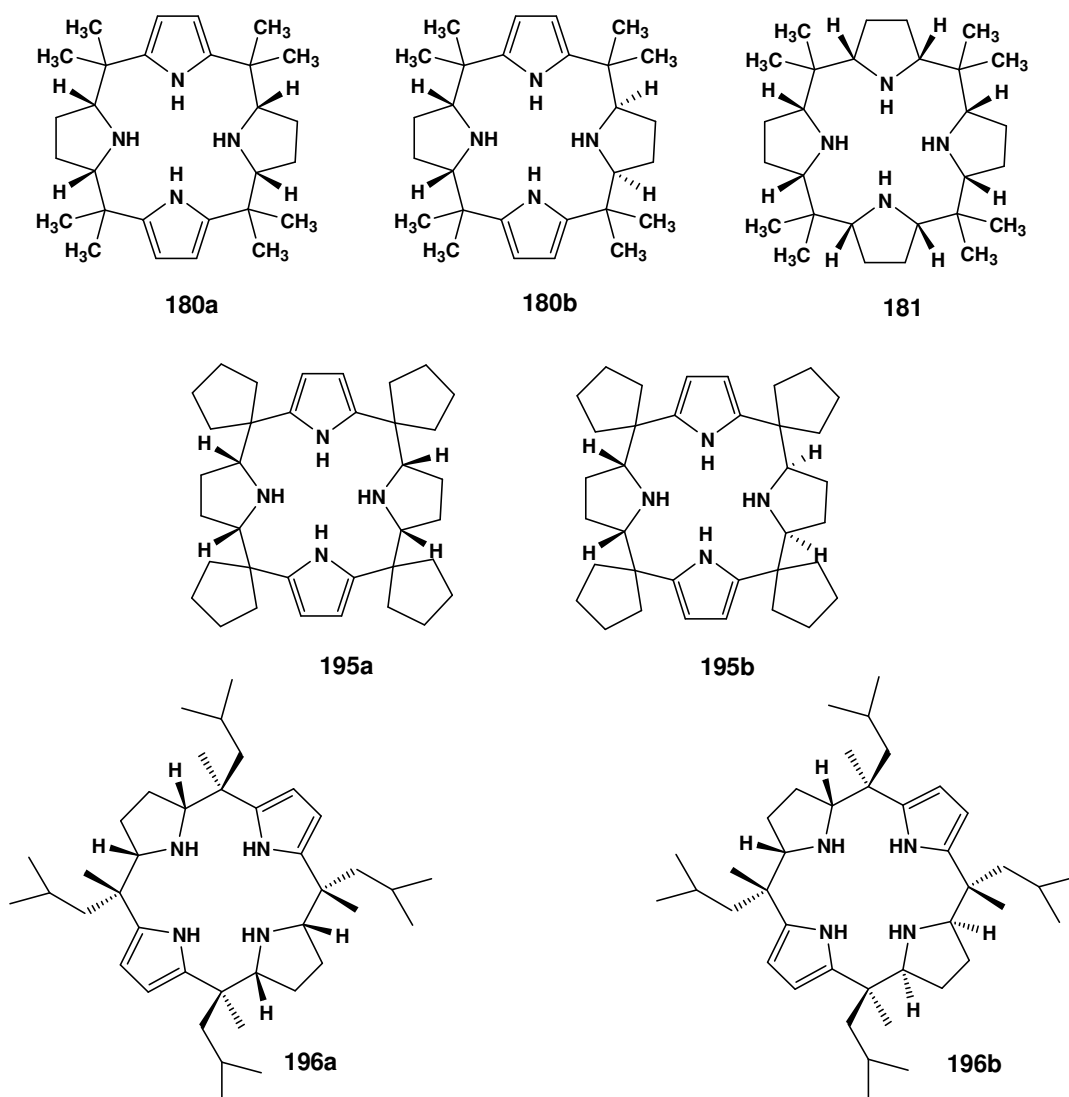
Par contre, le problème principal est une activité de type catalase sur le peroxyde d'hydrogène du complexe de Mn(II) **208**.

Le complexe de manganèse synthétisé devrait être utilisé comme activateur de peroxyde d'hydrogène pour la lessive. Donc, il doit activer l'agent oxydant mais il ne doit pas le décomposer.

Une étude cinétique reste à mener afin d'élucider le mécanisme de la réaction d'oxydation.

8 Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, de nouveaux ligands macrocycliques azotés, analogues partiellement et totalement saturés des porphyrines, ont été étudiés : synthèse, structure, complexes de cuivre et de manganèse et leur application dans le processus d'oxydation catalytique.



La méthode de synthèse employée est l'hydrogénation catalytique hétérogène. Les substrats soumis à notre étude ont été les *méso*-octaalkylporphyrinogènes. Beaucoup d'efforts ont été consacrés à

l'étude de la réaction d'hydrogénation catalytique des porphyrinogènes et à la séparation des produits issus de la réaction.

Les molécules synthétisées ont été caractérisées par plusieurs méthodes physico-chimiques. Il a été également possible de cristalliser les ligands, leur structure étant confirmée par rayons X.

L'hydrogénation a été effectuée principalement sur le *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) afin de trouver les conditions réactionnelles permettant de former le *méso*-octaméthylporphyrinogène totalement saturé **181**. Le *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) a été réduit partiellement pour donner les composés **180a**, **180b** dans l'acide acétique à des températures modérées de 50°-60°C, à des pressions de 85-95 bar. Le palladium sur charbon a été utilisé pour catalyser. La saturation totale du *méso*-octaméthylporphyrinogène a pu être réalisée à des pressions et températures élevées (100 bar d'hydrogène et 100°C), avec 33.3% en mole de catalyseur par rapport au substrat. Le rendement en **181** est de 7.4%.

Les composés sont stables et ne posent pas de problèmes particuliers lors de leur manipulation.

Malgré ce rendement faible, la méthode peut être retenue pour la synthèse d'autres macrocycles tétrapyrroliodiniques en raison de sa simplicité et du faible coût des réactifs.

Les conditions d'hydrogénation restent à être optimisées afin d'augmenter le rendement en composé totalement saturé.

Notre procédure a été appliquée sur quelques-uns des porphyrinogènes (**117**, **118**) ce qui a permis d'obtenir d'autres porphyrinogènes partiellement réduits **195a**, **195b**, **196a**, **196b**.

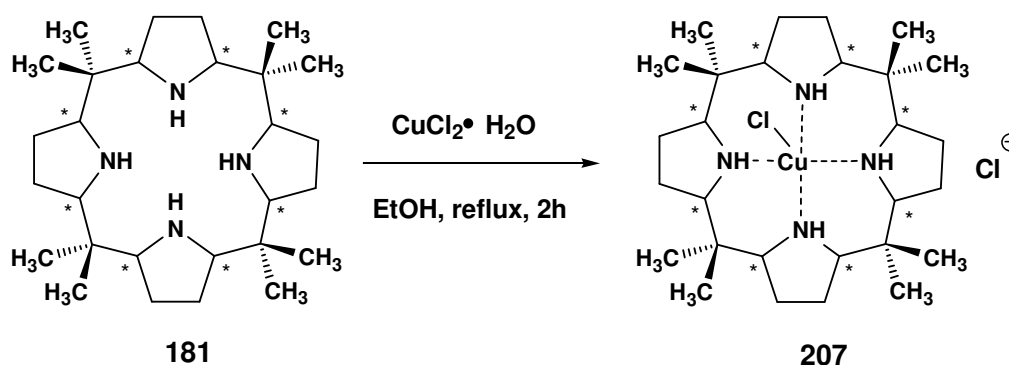
La réduction catalytique du *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**) et du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**), sous les mêmes conditions que le **84**, aboutit à un mélange de produits bi-réduits et leurs analogues saturés. Leur séparation n'a pas été possible par chromatographie sur colonne.

Une méthode de séparation reste à trouver qui permettra la séparation totale des composés issus de la réaction.

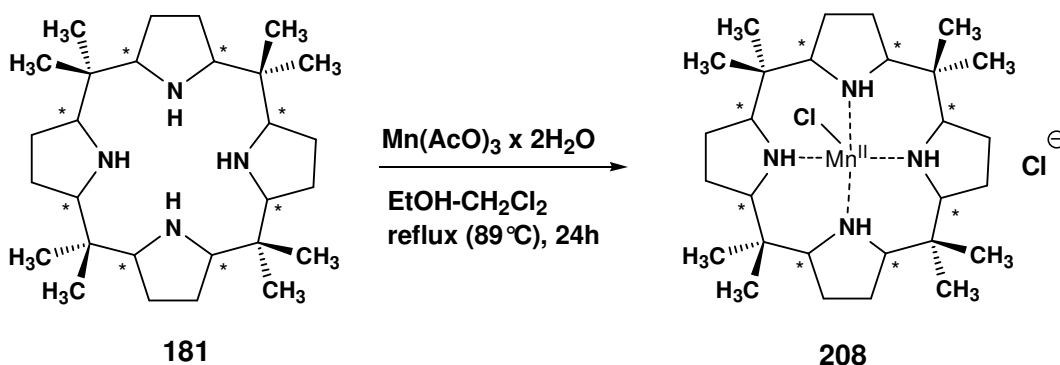
Une étude cinétique concernant la complexation des cations métalliques (Cu²⁺) par la *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**) a été réalisée. L'approche expérimentale choisie a été la spectrophotométrie

UV. Dans le spectre UV, nous avons observé l'apparition d'une bande d'absorbance à 284 nm, ce qui confirme la coordination des azotes des cycles du type pyrrolidine du ligand à l'atome de Cu^{2+}

Le complexe de cuivre(II) **207** a été obtenu par la réaction du ligand **181** avec le chlorure de cuivre(II), à reflux. La structure aux rayons X révèle que l'atome de cuivre est lié de façon pyramidale à base carrée à quatre atomes d'azotes des unités pyrrolidines et un ligand chlore.



Le ligand **181** a aussi coordonné le manganèse(II). Le *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine **181** réagit avec l'acétate de manganèse(III) pour donner le complexe de manganèse **208**. La structure aux rayons X révèle que le complexe **208** a une géométrie pyramidale à base carrée. Le centre métallique est lié aux quatre atomes d'azote et un atome de chlorure.



Finalement, une étude préliminaire sur l'activité du complexe de manganèse(II) **208** comme catalyseur pour la réaction d'époxydation des alcènes et H_2O_2 , a été réalisée. Ces travaux ont permis de montrer que ce

complexe a une activité catalytique pour la réaction d'époxydation des alcènes. Le problème principal est une activité de type catalase sur le peroxyde d'hydrogène du complexe de Mn(II) **208**.

Une étude cinétique reste à mener afin d'élucider le mécanisme de la réaction d'oxydation.

Dans le domaine de la catalyse, l'activité catalytique du complexe **207** a été mise en évidence pour l'époxydation du styrène, du 1-octène et du cyclohexène. Une étude plus approfondie dans ce domaine pourrait être réalisée.

9 Partie expérimentale : généralités

9.1 Méthodes analytiques et appareils

9.1.1 Chromatographie

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Sont utilisées des plaques de chromatographie sur couche mince (0.2 mm d'épaisseur) avec gel de silice 60 F₂₅₄ (indicateur de fluorescence) sur aluminium (Merck) et avec oxyde d'aluminium neutre 60 et 150 F₂₅₄. Après élution dans le solvant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm) puis, soit par l'iode adsorbé sur le sable, soit par l'atomisation d'une solution de réactif d'Ehrlich.

Chromatographie par colonne-flash

Les chromatographies par colonne-flash ont été réalisées avec du gel de silice de granulométrie 32-63 (Fluka, Brunschwig) sous forme d'une surpression d'air de (0-0.5atm) dans une colonne en verre. La longueur et le diamètre de la colonne de silice ainsi que le solvant d'élution sont donnés dans le mode opératoire respectivement pour chaque produit.

Spectroscopie infrarouge (IR)

Un spectromètre de type Elmer FT-IR 1720 X est utilisé pour l'obtention des spectres IR, avec une résolution de 2 cm⁻¹. Les substances cristallines sont analysées dans des pastilles de KBr (puriss p.a., Fluka, Buchs) et les liquides purs sous forme de film entre deux plaques de KBr. Les bandes d'absorption sont données en longueur d'onde entre 4000 et 400 cm⁻¹ et différenciées selon leur intensité (division du spectre en trois parties égales) pour des abréviations *vs* (la (les) plus intense (s), *s* (intense), *m* (moyenne), *w* (faible) et *br* (large)).

9.1.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN pour les spectres ^1H à 200 MHz, ^{13}C à 50 MHz sont effectuées avec un spectromètre Gemini XL-200 de Varian et les spectres ^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K. La fréquence de mesure, le solvant ainsi que la température sont précisés pour chaque produit. Les solvants deutérés proviennent des Laboratoires Cambridge Isotope. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport aux standards externes tétraméthylsilane ($\delta_{\text{H}} = 0.00$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 0.0$ ppm) ou CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.264$ ppm) pour les spectres du carbone (^{13}C) : CDCl_3 ($\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant et les constantes de couplage J sont données en Hz. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations *s* (singulet), *d* (doublet), *t* (triplet), *q* (quadruplet), *quint.* (quintuplet), *sext.* (sextuplet) et *m* (multiplet).

L'abréviation *br* signifie que le signal est large. Pour permettre l'interprétation, des spectres HETCOR (short range si rien n'est pas spécifié), COSY, DEPT ont été mesurés lorsque cela s'avérait nécessaire. La numérotation des atomes de carbone d'un composé est celle définie par le nom systématique donné.

9.1.3 Spectroscopie de masse (MS)

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées sur un spectromètre Nermag RC 30-10 pour l'ionisation à impact électronique (EI) avec une énergie de 70 eV et ionisation chimique (DCI) avec l'ammoniac. Les pics sont donnés en m/e et leur intensité en pourcentage du pic de base. Les mesures par ionisation électro-spray (ESI) sont effectuées sur un appareil Finnigan LCQ. La valeur donnée correspond à la masse moyenne de l'ion mesuré précisé entre crochets. Si la technique d'ionisation n'est pas spécifiée, elle est réalisée par électrospray, la valeur donnée entre parenthèses est celle se rapprochant le plus de la valeur mesurée et correspond à la formule brute de l'ion mesuré.

9.1.4 Spectroscopie UV-VIS

Les mesures de spectroscopie d'absorbance UV sont effectuées sur un spectrophotomètre VARIAN-CARY 300 1E UV-VIS. Les bandes d'absorption sont données en longueur d'onde entre 220-360nm.

9.1.5 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires sont effectuées par le département de chimie de l'Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg.

9.1.6 Diffraction aux rayons X (RX)

Les mesures de diffraction aux rayons-X sont effectuées sur un diffractomètre à 4 cercles Stoe AED2 ($M_0K\alpha$, monochromateur graphite) ou Stoe IPDS, équipé d'un goniomètre φ à 1 cercle. Les structures sont résolues par méthodes directes avec le programme SHELXS-86. Tous les calculs supplémentaires sont effectués avec le programme SHELXL. Les atomes d'hydrogène sont mesurés par analyse de la différence des densités électroniques et raffinés isotropiquement. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement avec le programme SHELXL-93 par la méthode des moindres carrés.

9.1.7 Point de fusion (pf)

Les points de fusion sont mesurés dans des capillaires à point de fusion avec un appareil Büchi B 510 à bain d'huile. Les valeurs données ne sont pas corrigées.

9.1.8 Autoclave

Les réactions d'hydrogénation sont toutes réalisées dans un autoclave en inox Roth, model II (250ml, 200atm) pouvant supporter des conditions dures de température et de pression. L'agitation est produite par un agitateur magnétique à l'aide d'un barreau aimanté situé à l'intérieur de l'autoclave. La régulation de la température est assurée par un thermostat.

9.2 Solvants

9.2.1 Solvants standards

Les solvants pour les chromatographies ainsi que pour les extractions sont de qualité technique et sont distillés sur un agent dessicant avant emploi.

| Solvant | Abréviation | Agent déshydratant |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Acétate d'éthyle | AcOEt | K ₂ CO ₃ |
| Chloroforme | CHCl ₃ | CaCl ₂ |
| Dichlorométhane | CH ₂ Cl ₂ | CaCl ₂ |
| Diéthyléther | Et ₂ O | CaCl ₂ |
| Ethanol | EtOH | CaO |
| Ether de pétrole | | CaCl ₂ |
| Isopropanol | | CaO |
| Hexane | | CaCl ₂ |
| Méthanol | MeOH | CaO |

9.2.2 Solvants pour les réactions

Les solvants des réactions sont des solvants de qualités puriss (Fluka ou Sds), de même les solvants de recristallisation sauf le tétrahydrofurane qui est de qualité technique et qui est distillé sur potassium en présence de benzophénone.

| Solvant | Abréviation | Provenance & qualité |
|------------------|----------------------|------------------------------|
| Acide acétique | CH ₃ COOH | puriss.p.a. ; ≥ 99.5%, Fluka |
| Ethanol | EtOH | Sds purex p.a. |
| Méthanol | MeOH | Sds purex p.a. |
| Dioxane | | |
| Tétrahydrofurane | THF | potassium (benzophénone) |

9.3 Produits chimiques

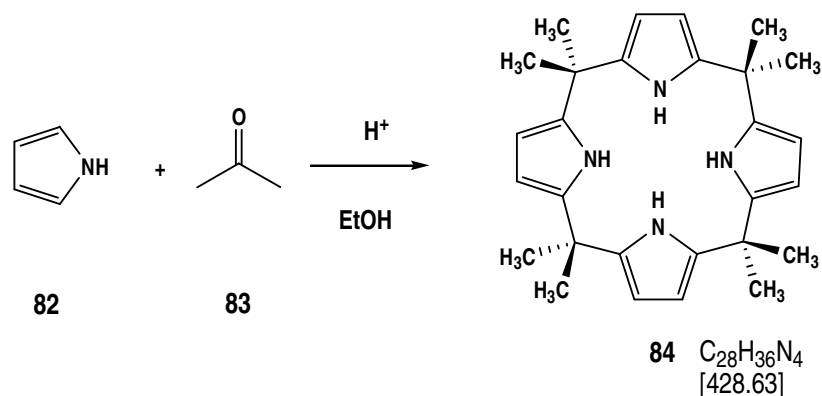
| Produits chimiques | Qualité | Provenance |
|--|---------------------------------------|------------|
| acétone | p.a | Merck |
| acétophénone | puriss.p.a. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| acide chlorhydrique (HCl) | puriss.p.a, ACS ; $\geq 36.5\%$ | Fluka |
| acide méthane sulfonique | pract. ; $> 98\%$ (T) | Fluka |
| argon (Ar) | techn. | Carbagas |
| azote (N ₂) | techn. | Carbagas |
| chloroformiate d'éthyle | purum ; $\geq 98\%$ | Fluka |
| chloroformiate de méthyle | purum ; $\geq 98\%$ | Fluka |
| 4-chloro-4-oxobutyrate de méthyle | purum ; $\geq 96\%$ | Fluka |
| chlorure d'acryloyle | pract. ; $\sim 97\%$ | Fluka |
| chlorure d'oxalyle | purum ; $\sim 98\%$ | Fluka |
| chlorure de cuivre (II) (CuCl ₂) | p.a | Merck |
| chlorure de sodium (NaCl) | techn. | Prochimie |
| chlorure de toluene-4-sulfonyle | puriss. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| cyclopentanone | puriss. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| diéthylène glycol | puriss. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| éthyl-méthyl-cétone | puriss.p.a. ; $\geq 99.5\%$ | Fluka |
| isopropylamine | puriss.p.a. ; $\geq 99.5\%$ | Fluka |
| hydrogène (H ₂) | | Carbagas |
| hydroxyde de sodium (NaOH) | p.a | Sds |
| hydroxyde de potassium (KOH) | p.a | Sds |
| hydrure de sodium (NaH) | dispersion $\sim 60\%$ dans paraffine | Fluka |
| oxyde de ruthénium (RuO ₂) | purum | Fluka |
| 4'-méthoxy-acétophénone | purum ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| 4-méthyl-pentan-2-one | puriss.p.a. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| palladium sur charbon actif | puriss ; 10%Pd | Fluka |
| 1,3-propane diol | puriss.p.a. ; $\geq 99\%$ | Fluka |
| pyridine | puriss.p.a. ; $\geq 99.8\%$ | Fluka |
| pyrrole | purum ; $\geq 97\%$ | Fluka |
| sulfate de magnésium (MgSO ₄) | p.a | Sds |
| ruthénium sur carbone actif 5% | | Fluka |

L'hydruure de sodium 60% dispersé dans l'huile (1-2 g) est placé dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'azote, muni d'un septum et est lavé 3 fois avec 20 ml de pentane.

Chaque fois la suspension est laissée décantée et un maximum de pentane est éliminé. L'hydruure de sodium est séché 10 min à la pompe à huile puis est stocké sous azote pas plus de 15 jours. L'hydruure excédentaire est détruit dans l'isopropanol sec par adjonction de très petites quantités et sous agitation.

9.4 Procédure expérimentale: Synthèses des porphyrinogènes

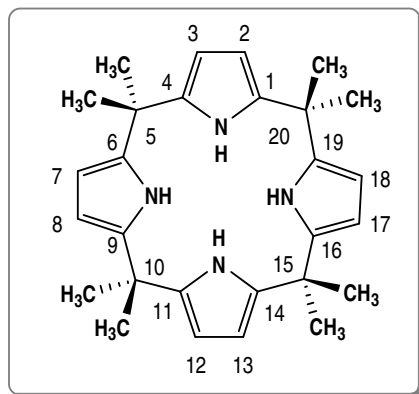
9.4.1 Synthèse du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)



5.8 g (0.1 mol) d'acétone (**83**) sont dilués dans 45 ml d'éthanol anhydre dans un ballon tricol 100 ml équipé d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique. 0.5 ml d'acide méthane sulfonique sont ajoutés rapidement à l'aide d'une pipette graduée. Puis, 6.71 g (0.1 mol) de pyrrole (**82**) sont ajoutés goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, sous très vive agitation. Après avoir ajouté le pyrrole, un précipité blanc se forme. En l'absence de contrôle, la température croît énormément pour atteindre 60°C après 1 minute. Après adjonction totale du pyrrole, on laisse la réaction tourner ¼ d'heure en maintenant la température à 35°-40°C. Ensuite, il y a filtration et lavage avec 50 ml d'éthanol glacé.

9.54 g d'un solide blanc amorphe sont obtenus. On lave le produit dans 1.7 l d'éthanol à reflux pendant 4 heures. Finalement on obtient 6.98 g (65%) de produit **84** pur.

Données analytiques de **84**



R_f (CH₂Cl₂/MeOH 4:1): 0.84

pf = 296°-299° C.

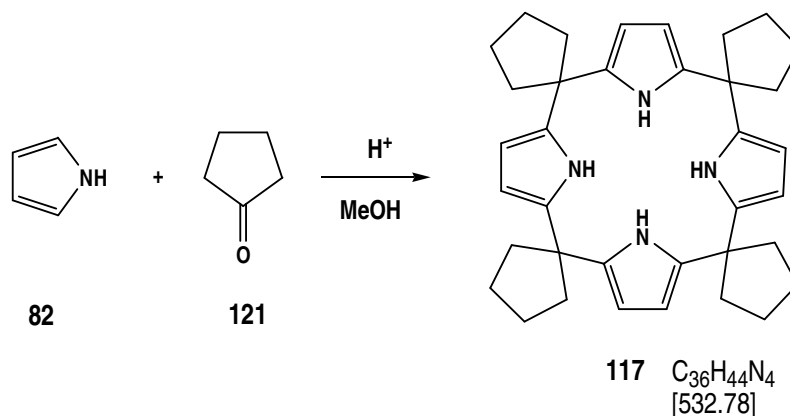
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 7.05 (*br s*, 4H, NH); 5.92 (*d*, ⁴J (2,NH) = ⁴J (3,NH) = ⁴J (7,NH) = ⁴J (8, NH) = ⁴J (12,NH) = ⁴J (13,NH) = ⁴J (17,NH) = ⁴J (18,NH) = 2.7, 8H, H-C(2,3,7,8,12,13,17,18)); 1.54 (*s*, 24H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 138.4 (C(1,4,6,9,11,14,16,19)); 102.8 (C(2,3,7,8,12,13, 17,18)); 35.2 (C(5,10,15,20)); 29.1 (CH₃).

IR (pastille KBr): 3492*m*, 3445*s*, 3108*w*, 2972*s*, 2932*m*, 2869*m*, 2721*w*, 2504*w*, 1642*w*, 1578*m*, 1506*m*, 1459*m*, 1449*m*, 1414*s*, 1360*m*, 1280*m*, 1232*s*, 1045*s*, 964*m*, 776*s*, 760*s*, 726*s*, 705*s*, 660*m*, 518*m*, 489*m*, 440.

MS (ESI(-)) *m/z*: 427 (100, [M-H]⁻).

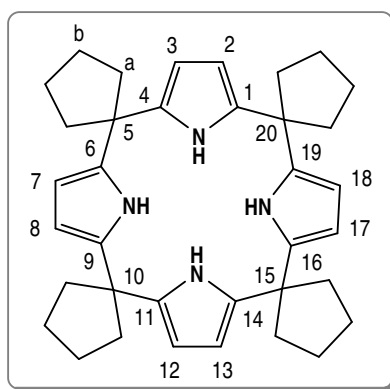
9.4.2 Synthèse du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (117)



Le pyrrole (**82**) (0.05 mol) et la cyclopentanone (**121**) (0.05 mol) ont été dissous dans 200 ml de méthanol, dans un ballon tricol de 500 ml, muni d'agitation magnétique et sous atmosphère d'argon. L'acide méthane sulfonique (2.5 ml) dans 50 ml de méthanol a été ajouté à la solution, goutte à goutte, pendant 20 minutes, à 0°C. Le mélange réactionnel a été agité, à température ambiante (22°C), pendant 16 heures. Le

porphyrinogène, sous forme d'un solide rose, a été précipité. Par filtration, on obtient 6.09 g (90.8%) d'un solide rose qui est lavé avec MeOH (4 x 40 ml) et ensuite purifié par colonne chromatographique (colonne $\Phi = 50$ mm, h = 28 cm, par élution du système de solvant hexane/CH₂Cl₂ 1 :1, 1 :2), pour donner 4.89 g (72.8%) d'un solide jaunâtre **117**.

Données analytiques de **117**



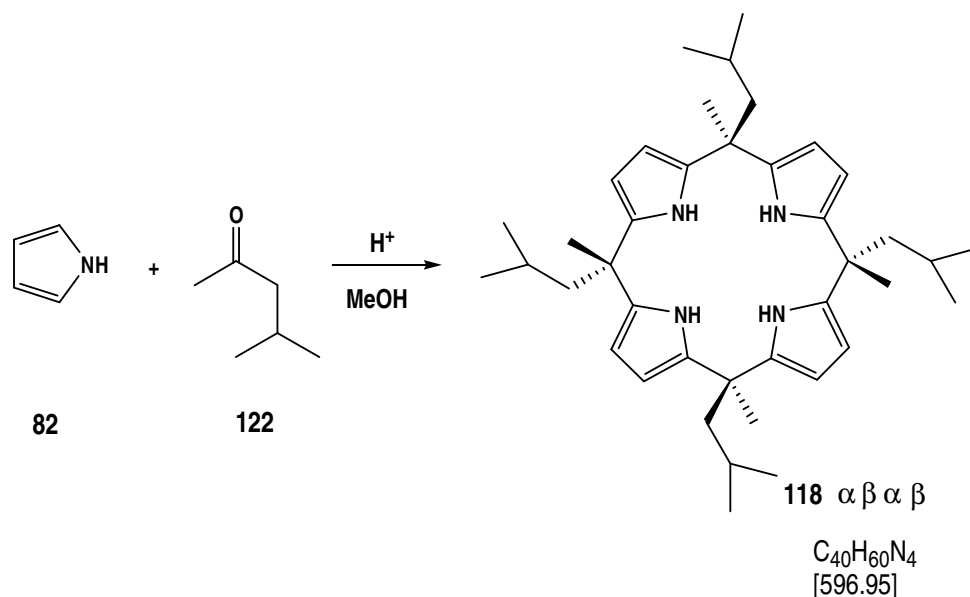
R_f (hexane: CH₂Cl₂ 1: 1.5): 0.44.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 7.07 (s, 4H, NH); 5.90 (d, ³J(2,3) = ³J(7,8) = ³J(12,13) = ³J(17,18) = 2.8, 8H, H-C(2,3,7,8,12,13,17,18)); 2.05 (triplétoïde, ³J(a,b_{cis}) = 7.1, 16H, CH₂^a, ³J(a,b_{trans}) = 4.4); 1.73 (quint., ³J(a,b_{cis}) = 7.1, ³J(a,b_{trans}) = 3.3, 16H, CH₂^b).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 137.0 (C(1,4,6,9,11,14,16,19)); 103 (C(2,3,7,8,12, 13,17,18)); 46.8 (C(5,10,15,20)); 38.9 (CH₂, C^a-cyclopentyle); 23.8 (CH₂, C^b-cyclopentyle).

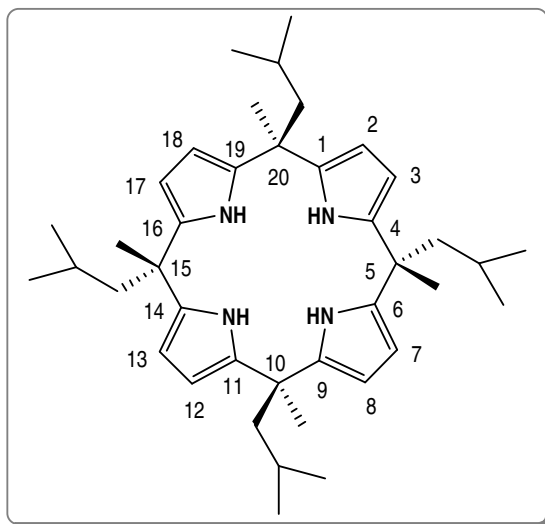
IR (pastille KBr): 3455, 3417s, 2949s, 2867, 1571m, 1498w, 1451m, 1413m, 1316m, 1221m, 1128w, 1038m, 756s, 705, 506m.

MS (APCI): 533.3 (100, [M+H]⁺).

9.4.3 Synthèse du 5,10,15,20-tétraisobutyl-5,10,15,20-tétraméthyl-porphyrinogène (**118**)

Le pyrrole (**82**) (0.05 mol) et la 4-méthyl-pentan-2-one (**122**) (0.05 mol) ont été dissous dans 200 ml de méthanol, dans un ballon tricol de 500 ml, muni d'agitation magnétique et sous atmosphère d'argon. L'acide méthane sulfonique (2.5 ml) dans 50 ml de méthanol a été ajouté à la solution, goutte à goutte, pendant 15 min, à 0°C. Le mélange réactionnel a été agité, à température ambiante (22°C), pendant 24 heures. Le porphyrinogène, sous forme d'un solide blanc, a été précipité. Le précipité obtenu a été isolé par filtration et purifié par colonne chromatographique (silice (150 g), colonne $\Phi = 40$ mm, par élution du système de solvant éther de pétrole/toluène 3 :1). Nous obtenons l'isomère $\alpha\beta\alpha\beta$ (**118**).

Rendement : 3.45 g (46.0%). Solide orange.

Données analytiques de **118**

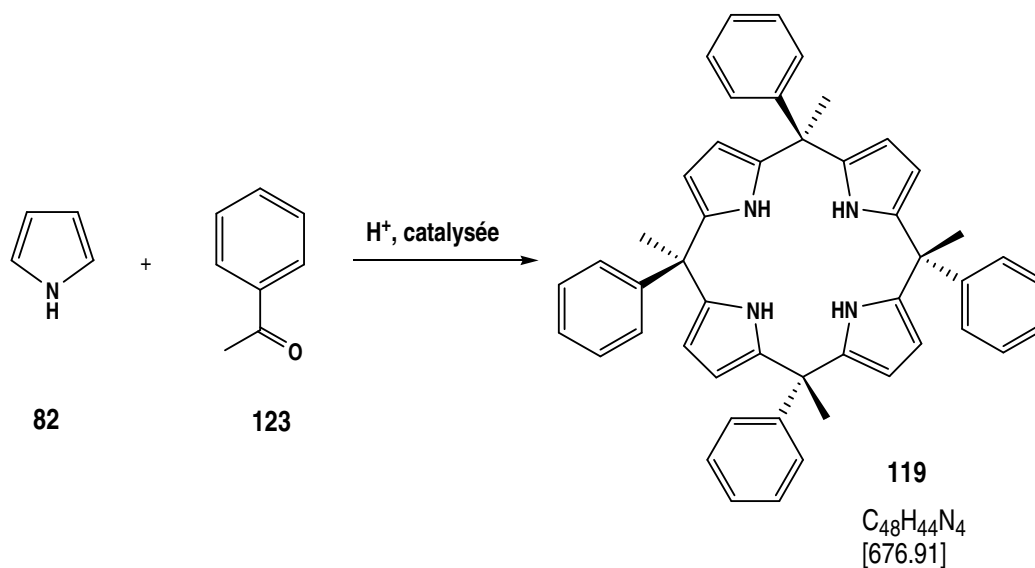
R_f (toluène/éther de pétrole 5:1): 0.43.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 7.08 (s, 4H, NH); 5.87 (d, ³J(2,3) = ³J(7,8) = ³J(12,13) = ³J(17,18) = 2.7, 8H, H-C(2,3,7,8,12,13,17,18)); 1.76 (d, ³J = 5.2, 8H, CH₂-tBu); 1.49-1.58 (m, 4H, CH); 1.40 (s, 12H, CH₃-mésos); 0.64 (d, ³J = 6.3, 24H, (CH₃)₂CH).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 137.6 (C(1,4,6,9,11,14,16,19)); 103.8 (C(2,3,7,8,12,13,17,18)); 49.1 (CH₂); 38.7 (C(5,10,15,20)); 27.8 (CH₃-mésos); 24.5 ((CH₃)₂CH); 24.3 (CH).

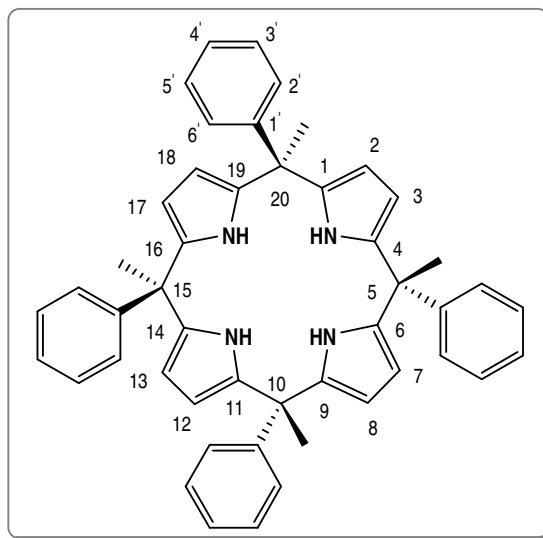
IR (film KBr): 3432s, 3107w, 2954, 2921, 2864m, 1574w, 1500w, 1467w, 1414m, 1370w, 1277w, 1238w, 1201m, 1047w, 970w, 764s, 745, 709m, 667w, 534w, 505.

MS (ESI (-)) m/z 70 eV: 595.7 (100, [M-H]).

9.4.4 Synthèse du *méso*-tétraméthyl-tétraphényl-porphyrinogène (**119**)

L'acétophénone (**123**) (0.05 mol) et l'acide méthane sulfonique (0.05 mol) sont dissous dans 200 ml de méthanol, dans un ballon tricol de 500 ml, muni d'agitation magnétique et sous atmosphère d'argon. Le pyrrole (**82**) (0.05 mol) a été ajouté à la solution, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux (64°C) pendant 6 heures. Les 5.23 g (61.3%) de produit **119**, sous forme d'un solide rose pal sont isolés par filtration, lavés avec l'éther (30 ml) et purifiés par colonne chromatographique (colonne $\Phi = 50$ mm, h = 24 cm, par élution du gradient de solvants toluène/éther de pétrole 6 :1, 8 :1).

Rendement : 2.13 g (25%). Solide jaunâtre.

Données analytiques de **119**

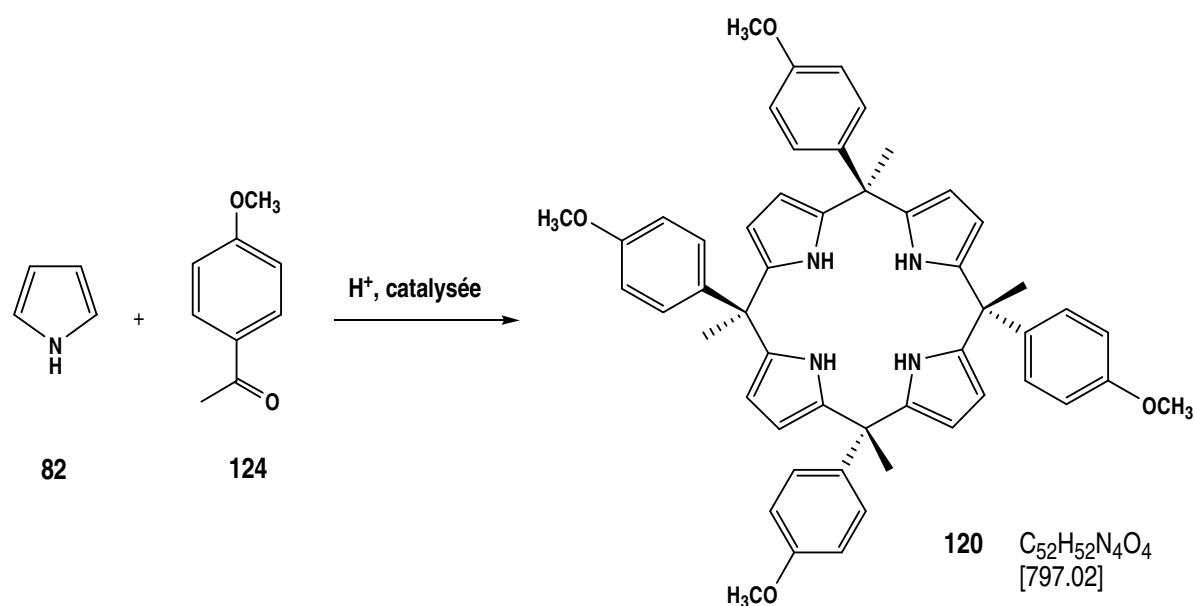
R_f (toluène/éther de pétrole 8 :1): 0.33 (UV₂₅₄, I₂).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, COSY, 298K): 7.44 et 7.40 (2 x s, 2 x 2H, NH); 7.25-7.17 (m, 12H, H (3',5') + H(4')); 7.09 (dd, ³J = 6.9, ⁴J = 1.5, ⁴J = 1.2, 8H, H(2',6')); 5.94 et 5.76 (2d, ³J = 2.7, 2 x 4H, H-C(2,3,7,8,12,13,17,18)); 1.92 (s, 12H, CH₃-*méso*).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, DEPT, HETCOR, 298K): 147.3 (C(1')); 136.6, 136.3 (C(1,4, 6,9,11,14,16,19)); 127.8 (C(3',5')); 127.3 (C(4')); 126.5 (C(2',6')); 106.2, 105.5 (C(2,3,7,8, 12,13,17,18)); 44.6 (C(5,10,15,20)); 29.0 (CH₃-*méso*).

IR (pastille KBr): 3453, 3417_m, 2977_m, 1595, 1568_w, 1490_m, 1444_m, 1366_m, 1215, 1220_m, 1182_m, 1085_w, 1055_m, 1029_m, 768_s, 694_s, 593_w, 559_w, 501_w.

MS (APCI) : 677.2 (100, [M+H]⁺).

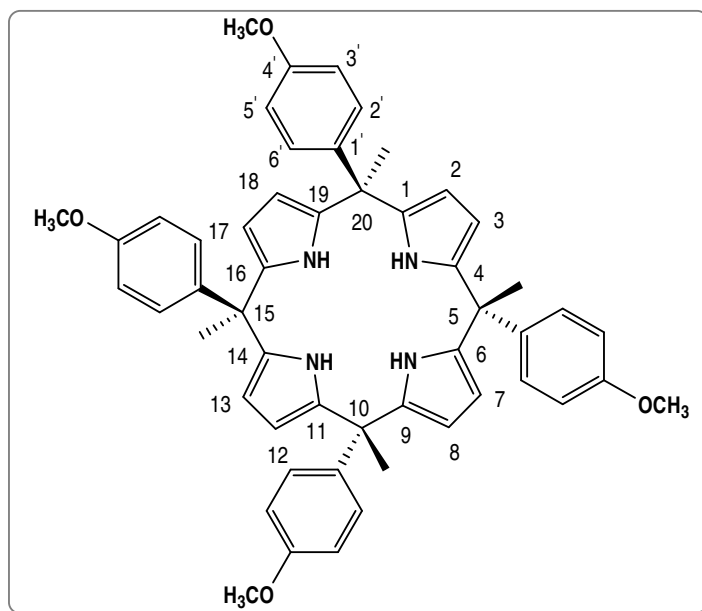
9.4.5 Synthèse du *méso*-tétrakis-(*p*-méthoxyphényl)-tétraméthyl-porphyrinogène (**120**)

Dans un ballon tricol de 500 ml, muni d'un système d'agitation et sous une atmosphère d'argon sont introduits 7.50 g (0.05 mol) de *p*-méthoxy-acétophénone (**124**) et 6.4 ml (9.49 g, 0.098 mol) d'acide méthane sulfonique dans 250 ml de éthanol. Au mélange réactionnel sont ajoutés 3.4 ml (0.049 moles) de pyrrole (**82**) goutte à goutte.

15 minutes après l'addition du pyrrole, on observe la formation d'un précipité jaune.

Le milieu réactionnel est agité à température ambiante (28°C) pendant 6 heures. Le produit **120** est filtré, lavé avec 3 x 30 ml d'acétone et séché sous pression réduite.

Rendement : 2.72 g (27.7%). Solide blanc.

Données analytiques de **120**

R_f (hexane/diéthyléther 1:1): 0.28 (UV₂₅₄, I₂).

pf = 251°C.

¹H-RMN (400MHz, CDCl₃, COSY, 298K) : 7.58 et 7.53 (2 x s, 2 x 2H, NH); 6.99 (*d*, ³*J*(2',3') = ³*J*(6',5') = 8.9, 8H, H(2',6')); 6.78 (*d*, ³*J*(3',2') = ³*J*(5',6') = 8.9, 8H, H(3',5')); 5.94 et 5.77 (2*d*, ³*J* = 2.7, 2 x 4H, H-C(2,3,7,8, 12,13,17,18)); 3.78 (*s*, 12H, OCH₃); 1.89 (*s*, 12H, CH₃-*méso*).

¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃, DEPT, HETCOR, 298K): 158.0 (C(1')); 139.6 (C(4')); 136.9, 136.6 (C(1,4,6,9,11, 14,16,19)); 128.3 (C(2',6')); 113.1 (C(3',5')); 106.0, 105.3 (C(2,3,7,8,12,13, 17,18)); 55.2 (OCH₃); 44.0 (C(5,10,15,20)); 29.3 (CH₃-*méso*).

IR (pastille KBr): 3342-3285*m*, 3105-3052*w*, 2977*m*, 2929, 2900, 2868*w*, 1703*s*, 1608*m*, 1579*m*, 1509*s*, 1455*m*, 1431*m*, 1364*m*, 1295*m*, 1247*s*, 1183*s*, 1031*s*, 837*m*, 779*m*, 710*w*, 552*w*, 533*w*.

MS (ESI(+)) : 819.4 (100, [M+Na]⁺).

9.5 Réduction des porphyrinogènes

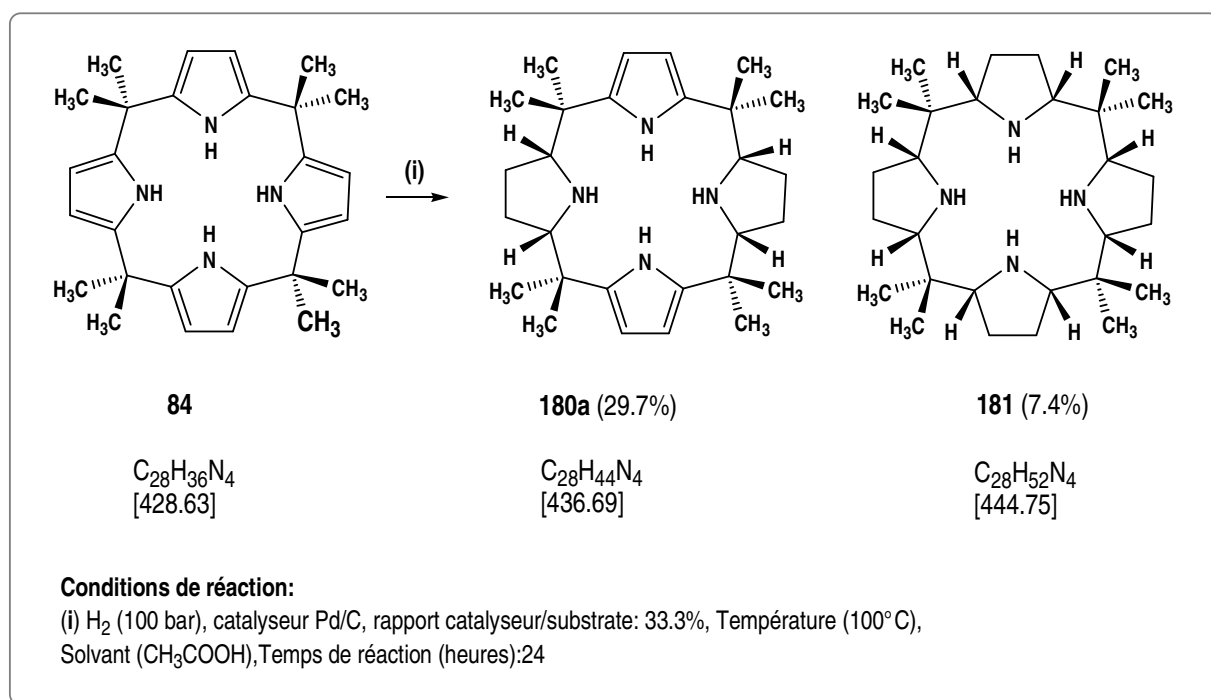
9.5.1 Procédure générale PG₁

Le porphyrinogène est dissout dans l'acide acétique avec le palladium sur charbon actif 10% dans un cylindre de verre à l'intérieur d'un autoclave.

Les quantités de réactifs, les conditions de réaction et la méthode de purification sont spécifiées pour chaque cas.

Le catalyseur est filtré sur la célite et rincé avec de l'acide acétique qui est ensuite éliminé au rotavapor et le produit brut séché sous pression réduite.

9.5.2 Hydrogénation du *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**)



4g (9.33 mmol) de *méso*-octaméthylporphyrinogène (**84**) sont dissous dans 100 ml d'acide acétique glacial avec 1.33 g de palladium sur charbon actif 10% dans un cylindre de verre à l'intérieur d'un autoclave. Le milieu réactionnel est placé sous une pression de 100 bar d'hydrogène et agité pendant 24 heures à 100°C. Après 24 heures, le milieu réactionnel est refroidi à t.a. et l'hydrogène éliminé. Le catalyseur est

filtré sur célite que l'on rince avec de l'acide acétique. Le solvant (acide acétique) est éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif ($T_{\text{bain}} = \sim 40^{\circ}\text{C}$).

Après l'évaporation du solvant au rotavapor, la masse de produit brut (huile jaune) est **11.56 g**.

Le résidu est séché à la pompe à huile, pendant 21 heures, à t.a., à la pression $p = \sim 9 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-2}$ mbar.

m (produit brut après séchage à la pompe à huile) = 8.62 g (>>> 100 %) – une pâte jaunâtre

A ce résidu, on ajoute 50 ml de dichlorométhane. Une suspension est formée et par filtration, un solide blanc est séparé (**premier produit brut**). La phase organique est traitée séparément (voir traitement extrait au dichlorométhane).

m (solide) = 1.93 g (48.2%) - produit séché à la pompe à huile, pendant 4 heures, à t.a., à la pression $p = \sim 9 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-2}$ mbar.

L'analyse RMN- ^1H (200 MHz) du premier produit brut, nous indique des signaux pour le produit partiellement réduit, sous forme d'un sel (2.01 ppm - CH_3 de l'acide acétique).

Ce solide est dissous dans 30 ml de H_2O et on ajoute de NaOH (en perles) jusqu'à ce que $\text{pH} = 14$ ce qui induit la formation d'un précipité. Le tout est extrait quatre fois avec 30 ml de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 anhydre (30 min), filtrée, le solvant éliminé par évaporation rotative et le produit est séché à la pompe à huile, pendant 3 heures, à t.a. à la pression de 0.1-0.2 mbar. Sont obtenus **1.19 g (29.7 %)**.

- Le RMN- ^1H (200 MHz) montre que les signaux caractéristiques du diastéréoisomère *cis* **180a**.

La phase CH_2Cl_2 (premier produit brut) est traitée avec 20 ml de Na_2CO_3 10% 4 fois, la phase aqueuse diluée avec 50 ml d'une solution saturée de NaCl et extraite 4 fois avec 30 ml de dichlorométhane.

Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur K_2CO_3 anhydre (30 min), filtrées et ensuite le solvant éliminé par évaporation rotative.

Le produit, sous forme d'une huile jaunâtre ainsi recueilli, cristallisé partiellement, est séché à la pompe à huile, pendant 4 heures, à la pression de $8 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}$ mbar (**second produit brut**).

m (produit brut nr.2 après séchage à la pompe à huile) = 2.28 g (57.2%)

- Le RMN-¹H (200 MHz), du second produit brut, montre des signaux attribués à un mélange de produit totalement hydrogéné, de produit partiellement réduit et d'autres produits secondaires.

Par addition d'acétate d'éthyle (10 ml) au second produit brut à t.a., on obtient un solide blanc qui est isolé par filtration (**295 mg, 7.4%**). Celui-ci est séché à la pompe à huile, pendant 3 heures, à t.a., à la pression de 0.1-0.2 mbar.

- Le RMN-¹H (200 MHz) nous indique des signaux caractéristiques au produit pur totalement réduit **181**.

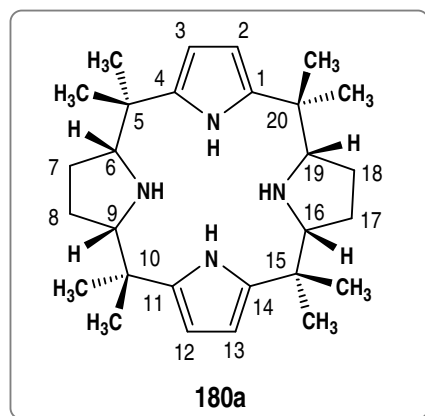
Par concentration du filtrat, on récupère 1.9 g (47.4%) d'une huile jaune cristallisée partiellement (**le troisième produit brut**). Celui-ci est purifié par colonne chromatographique sur Al₂O₃ neutre (colonne $\Phi = 30$ mm, $h = 17$ cm, avec comme éluant un gradient de solvants CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 10 :1, AcOEt et MeOH) pour donner **995 mg (24.8%)** d'une mousse jaune-pâle.

Conformément MS, cette mousse est un mélange de composé cyclique **181** et de tripyrrolidine **184**.

m (totale produit après extraction du CH₃COOH) = m_{solide} (produit brut nr.1) + m (produit brut nr.2) = **3.47 g (86.7%)**

m (totale finale) = m_{solide} (produit brut nr.1) + m (produit brut nr.2) + m (produit après colonne) = 1.19 g + 0.295 g + 0.995 g = **2.48 g (62.0%)**.

Rendement: 1.19 g (29.7%). Solide blanc.

Données analytiques de **180a**

R_f ((hexane/AcOEt 4 :1)/Py 19 :1) : 0.56

pf = 192°-193°C

¹H-RMN (400MHz, CDCl₃): 9.70 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 5.79 (*d*, $^4J(2,3) = ^4J(12,13) = 2.7$, H(2,3,12,13)), 3.06 (*t*, $^3J(6,7) = ^3J(9,8) = ^3J(16,17) = ^3J(19,18)$ (*cis*) = 5.6, 4H, N-CH, H(6,9,16,19)), 1.76-1.66 (*m*, 6H, CH₂, H(7,8,17,18) + 2H (NH-pyrrolidine)), 1.58-1.50 (*m*, 4H, CH₂, H(7,8,17,18)), 1.25 (*s*, 12H, CH₃-*méso*), 1.24 (*s*, 12H, CH₃-*méso*);

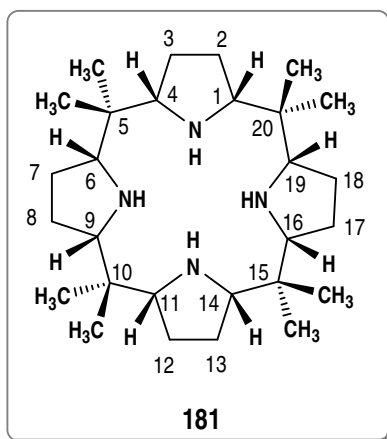
¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃): 138.7 (C(1,4,11,14)), 102.2 (C(2,3,12,13)), 68.4 (C(6,9,16,19)), 37.1 (C(5,10,15,20)), 27.7 (4 CH₃-*méso*), 26.3 (C(7,8,17,18)), 22.1 (4 CH₃-*méso*);

IR (pastille KBr): 3424*s*, 3321*m*, 3100*w*, 2971*s*, 2959*s*, 2883*s*, 2867*m*, 1635*w*, 1564*m*, 1472*m*, 1391*m*, 1366*m*, 1229*m*, 1213*m*, 1185*m*, 1155*m*, 1093*m*, 1066*w*, 1043*m*, 979*m*, 917*m*, 905*m*, 779*s*, 710*m*.

MS (ESI(+)) : 459.5 (83, [M+Na]⁺), 437.3 (100, [M+H]⁺), 435.3 (14), 429.4 (10), 286.3 (15), 138.8 (4.5);

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|--------|--------|
| calculées | 77.01% | 10.16% | 12.83% |
| trouvées | 76.81% | 10.28% | 12.93% |

Données analytiques de **181**

Rendement: 295 mg (7.4%). **Solide blanc.**

pf = 256°-260° C;

¹H-RMN (400MHz, CDCl₃, COSY, 298K): 2.82 (*t*, ³*J*(1,2) = ³*J*(3,4) = ³*J*(6,7) = ³*J*(9,8) = ³*J*(11,12) = ³*J*(14,13) = ³*J*(16,17) = ³*J*(19,18) (*cis*) = 5.2, 8H, N-CH (H(1,4,6,9,11,14,16,19)), 2.09 (*s br*, 4H, NH-pyrrolidine), 1.56-1.50 (*m*, 8H, H(2,3,7,8,12,13,17,18)), 1.30-1.23 (*m*, 8H, H(2,3,7,8,12,13,17,18)), 0.78 (*s*, 12H, CH₃-*méso*), 0.73 (*s*, 12H, CH₃-*méso*);

¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃, DEPT, HETCOR, 298K): 70.5 (N-CH, C(1,4,6,9,11,14,16,19)), 38.3 (C(5,10,15,20)), 26.8 (CH₂, C(2,3,7,8,12,13,17,18)), 26.1 (CH₃-*méso*), 11.1 (CH₃-*méso*);

IR (pastille KBr): 3332*m*, 2968*s*, 2870*s*, 2795*m*, 2640*w*, 1464*m*, 1416*s*, 1396*s*, 1369*m*, 1238*m*, 1106*m*, 1077*s*, 1066*s*, 947*m*, 919*m*, 886*m*, 805*m*, 779*m*, 588*w*, 552*w*, 535*w*;

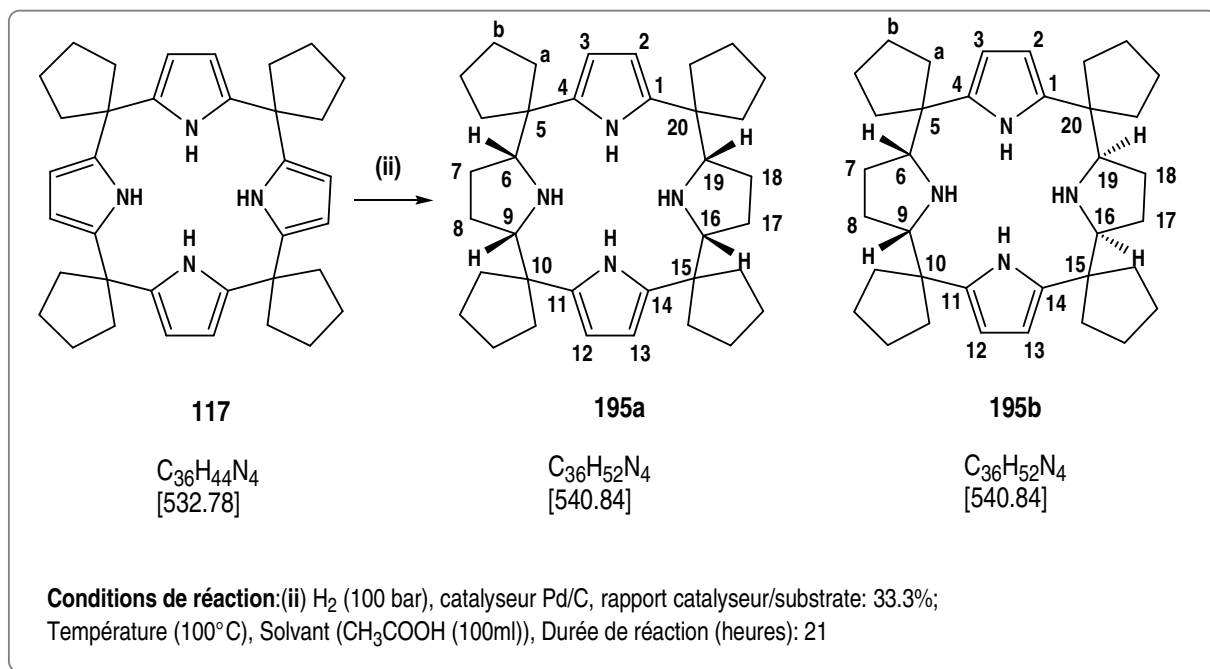
MS (ESI (+)): 445.5 ([*M*+H]⁺), 446.6 ([*M*+2H]⁺).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|--------|--------|
| calculées | 75.62% | 11.79% | 12.60% |
| trouvées | 75.56% | 11.84% | 12.46% |

9.5.3 Réduction du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**)

9.5.3.1



La réduction se fait selon la procédure générale **PG₁**. On utilise (2g, 3.75 mmol) du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**), du palladium sur charbon actif 10% (0.66 g), de l'acide acétique (100 ml). La réaction a lieu sous la pression initiale de 100 bar d'hydrogène, à 100°C, pendant 21 heures.

Le mélange réactionnel est dilué avec l'eau (160 ml) et basifié avec une solution 1M de d'hydroxyde de sodium (50 ml) jusqu'à pH = 14.

Le produit brut, sous forme d'un solide blanc, est récupéré par filtration, lavé sur le filtre avec l'éther (30 ml) et séché à la pression réduite. Sont obtenus 1.4 g (71.4%) d'un mélange de deux diastéréoisomères de réduction partielle qui sont purifiés par chromatographie flash sur Al₂O₃ neutre, type C (élution du gradient de solvants CH₂Cl₂/AcOEt 10:1, 5:1, 1:1 et AcOEt).

Un seul isomère (*cis* **195a**) a pu être isolé du mélange d'isomères.

Rendement : 243 mg (12.0%). Solide blanc.

Données analytiques de **195a**

R_f (hexane/NMe₃ (sol. 31-35% dans l'EtOH) 19 :1) : 0.46.

pf = 163°C.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 10.30 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 5.76 (*d*, $^3J(2,3) = ^3J(12,13) = 2.7$, 4H, β-CH-pyrrole, H(2,3,12,13)), 3.09 (*s br*, 4H, N-CH, H(6,9,16,19)), 1.95-1.89 (*m*, 8H, CH₂^a), 1.80 (*s*, 2H, NH-pyrrolidine), 1.78-1.66 (*m* complexe, 4H, H(7,8,17,18) + 8H-CH₂^a), 1.65-1.53 (*m* complexe, 16H, CH₂^b), 1.42-1.38 (*m*, 4H, H(7,8,17,18)).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 137.1 (C(1,4,11,14)), 103.3 (C(2,3,12,13)), 68.1 (C(6,9,16,19)), 49.4 (C(5,10,15,20)), 38.8 (CH₂^a), 35.0 (CH₂^a), 26.9 (CH₂-β-pyrrolidine, C(7,8,17,18)), 25.5 (CH₂^b), 25.0 (CH₂^b).

IR (pastille KBr): 3380*m*, 3337*s*, 3105*w*, 3092*w*, 2943*s*, 2868*s*, 2842*w*, 1625*w*, 1564*m*, 1450*m*, 1384*m*, 1232*m*, 1034*m*, 951*w*, 758*s*, 511*w*.

MS (ESI(+)): 563.5 (11, [M+Na]⁺), 541.3 (100, [M+H]⁺).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 79.95% | 9.69% | 10.36% |
| trouvées | 80.01% | 9.90% | 10.41% |

9.5.3.2

La réduction se fait selon la procédure générale **PG₁**. On utilise (3 g, 5.54 mmol) du *méso*-tétraspirocyclopentylporphyrinogène (**117**), du palladium sur charbon actif 10% (1 g), de l'acide acétique (100 ml). La réaction a lieu sous la pression initiale de 100 bar d'hydrogène, à 100°C, pendant 24 heures.

Le traitement du brut réactionnel se produit de la même manière que celui décrit précédemment.

Sont obtenus 1.25 g (46%) d'un solide blanc (premier produit brut) et 1.53 g (51.2%) d'une huile brune.

La purification est réalisée par colonne chromatographique sur Al_2O_3 neutre (type C) comme cela est présenté ci-dessous :

- le solide : colonne $\Phi = 30$ mm, $h = 10$ cm, élution du gradient de solvants CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1 : 1, AcOEt et MeOH).
- l'huile : colonne $\Phi = 30$ mm, $h = 12$ cm, élution du système de solvants CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 15 : 1, 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1, 4 : 1 et 1 : 1, AcOEt et MeOH).

Rendement:

- 555 mg (18.5%). Solide blanc. Diastéréoisomère *cis* **195a**.
- 352 mg (11.7%). Solide blanc. Mélange de 2 diastéréoisomères bi-réduits; Rapport diastéréoisomérique (**195b/195a**) : 86.4 : 13.6 (déterminé par spectroscopie ^1H -RMN).
- 105 mg (3.5%). Diastéréoisomère **195b** pur.
- 680 mg (22.6%). Mousse jaune. Conformément MS, c'est un mélange du composé macrocyclique totalement réduit et de son tétramère linéaire totalement réduit.

Données analytiques du diastéréoisomère trans 195b

Solide blanc. $\text{pf} = 215^\circ\text{C}$.

Analyse de la pureté: ~ 97% déterminé par analyse ^1H et ^{13}C -RMN.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , 298K): 11.08 (s, 2H, NH-pyrrole), 5.78 (d, $^3J(2,3) = ^3J(12,13) = 2.6$, 4H, H(2,3,12,13)), 3.13 (d, $^3J = 5.0$, 4H, N-CH-pyrrolidine, H(6,9,16,19)), 2.12 (s br, 2H, CH_2 -pyrrolidine, H(7,8) ou H(17,18)), 1.97-1.91 (m, 8H, CH_2^{a} -cyclopentyl), 1.78-1.74 (m, 12H, CH_2 -pyrrolidine, H(7,8) et (ou) H(17,18) + CH_2^{a} -cyclopentyl), 1.68-1.56 (m, 18H, CH_2 -pyrrolidine, H(7,8,17,18) + CH_2^{b} -cyclopentyl), 1.54-1.44 (m, 4H, CH_2 -pyrrolidine, H(7,8,17,18) + CH_2^{b} -cyclopentyl).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , 298K) : 137.7 (C(1,4,11,14)), 102.3 (C(2,3,12,13)), 67.7 (C(6,9,16,19)), 49.0 (C(5,10,15,20)), 39.0, 35.1 (CH_2^{a} -cyclopentyl), 26.7 (CH_2 - β -pyrrolidine, C(7,8,17,18)), 26.1, 25.0 (CH_2^{b} -cyclopentyl).

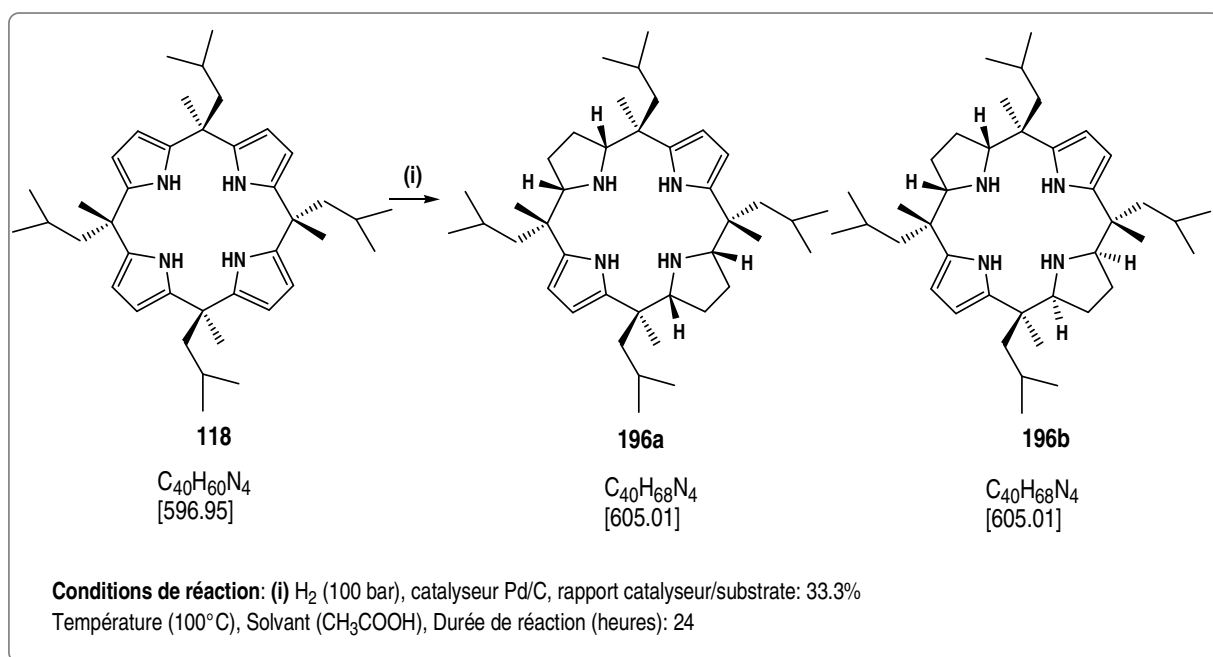
IR (pastille KBr): 3280s, 3096w, 2943-2839s, 1739w, 1620w, 1563m, 1448m, 1392m, 1259m, 1090m, 1039m, 945w, 891m, 829m, 763s, 631w, 531w.

MS (ESI(+)): 563.5 (11, $[M+Na]^+$), 541.3 (100, $[M+H]^+$).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 79.95% | 9.69% | 10.36% |
| trouvées | 79.82% | 9.91% | 10.32% |

9.5.4 Réduction du 5,10,15,20-tétraisobutyl-5,10,15,20-tétraméthyl-porphyrinogène (**118**)



3 g (5.02 mmol) de **118** sont dissous dans 100 ml d'acide acétique glacial avec 1.0 g de Pd/C dans un cylindre de verre à l'intérieur d'un autoclave, sous pression initiale de 100 bar d'hydrogène, chauffé à 100°C, pendant 21 heures.

Le catalyseur est filtré sur la célite que l'on rince avec de l'acide acétique. Le solvant (l'acide acétique) est éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif ($T_{\text{bain}} = \sim 40^\circ\text{C}$).

On ajoute 50 ml de dichlorométhane au résidu. Le tout est extrait avec une solution 10% de Na₂CO₃ (3 x 50 ml). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées et le dichlorométhane est éliminé au rotavapor.

A ce résidu, on ajoute 15 ml d'éthanol. Une suspension est formée et par filtration, un solide blanc est séparé (**premier produit brut**). Sont obtenus **1.07 g** (35.9%). Celui-ci est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (colonne Φ = 30mm, h = 23 cm, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 4:1, 3:1, 2:1, 1:1).

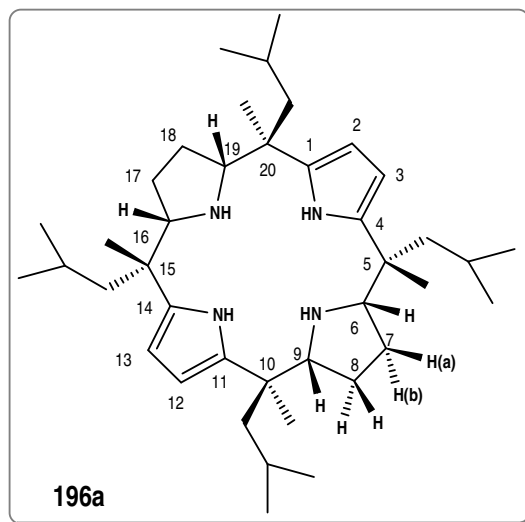
Par la concentration du filtrat, on récupère 1.26 g (42%) d'une huile brune (**second produit brut**) purifiée par colonne chromatographique sur Al₂O₃ neutre, type C, (colonne Φ = 30mm, élution du gradient de solvants CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt 1:1, AcOEt et MeOH).

Rendement:

- 593 mg (19.7%) (Fr.11-14). Solide blanc. Diastéréoisomère *cis* **196b**.
- 327 mg (10.9%) (Fr.18-80). Solide jaunâtre. Diastéréoisomère *cis* **196a**. *pf* =155°C. Analyse de la pureté : 95.1% déterminée par analyse ¹H-RMN.
- 417 mg (13.3%). Huile brune avec une tendance de cristallisation. Produit totalement réduit conformément MS.

R_f (dia **196b**) > **R_f** (dia **196a**)

Données analytiques du diastéréomère **196a**



¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 9.48 (*s br*, 1H, NH-pyrrole), 5.75, 5.72 (*2xt*, ³*J*(2,3) = ³*J*(12,13) = 3.0, ⁴*J*(NH-H(2)) = 2.8, ⁴*J* = 2.8, 4H, H(2,3,12,13)), 3.01-2.94 (*m*, 4H, H(6,9,16,19)), 1.71-1.56 (*m*, 10H, H^a(7,8,17,18) + NH-pyrrolidine + CH-*t*Bu), 1.44-1.38 (*m*, 4H, H^b(7,8,17,18)), 1.31 (*dd*, 6H, CH₂-*t*Bu, ²*J* = 10.3, ³*J* = 4.7, ³*J* = 3.6), 1.28, 1.20 (*2xs*, 12H, CH₃-*m*éso), 0.89, 0.88 (*2d*, 12H, CH₃-*t*Bu, ³*J* = 6.7, ³*J* = 6.5), 0.58 (*d*, 12H, CH₃-*t*Bu, ³*J* = 6.6).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 136.5, 136.1 (C(1,4,11,14)), 104.0, 103.3 (C(2,3,12,13)), 70.7, 67.9 (C(6,9,16,19)), 50.0, 42.2 (CH₂-*t*Bu), 41.0, 40.8 (C(5,10,15,20)), 26.0, 25.5 (CH₂, C(7,8,17,18)), 25.9 (CH-*t*Bu), 24.8, 24.4, 24.3, 24.2, 22.9 (CH₃-*m*éso + CH₃-*t*Bu).

IR (pastille KBr): 3409*w*, 3309*s*, 3099*w*, 2932*s*, 2861, 2840*s*, 1645*w*, 1566*m*, 1490*w*, 1468*m*, 1410, 1398*s*, 1962, 1264*m*, 1092*m*, 929*m*, 773*s*, 727*m*, 599*w*, 537*w*.

MS (ESI (+)): 641.2 (15, [M + 2H₂O]⁺), 605.4 (100, [M + H]⁺), 303.3 (21).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|--------|-------|
| calculées | 79.41% | 11.33% | 9.26% |
| trouvées | 79.50% | 11.63% | 9.21% |

Données analytiques de **196b**

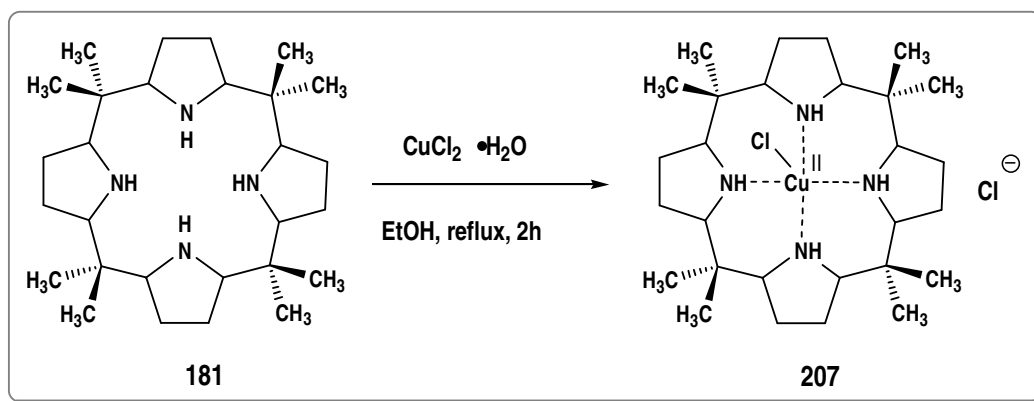
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 10.20 et 9.48 (2xs br, 2 x 1H, NH-pyrrole), 5.78 et 5.72 (2xd, ³J(2,3) = ³J(12,13) = 2.6, 2 x 2H, H(2,3,12,13)), 3.05-2.94 (m, 4 H, H(6,9,16,19)), 1.78-1.27 (m complexe, 22H, H(7,8,17,18) + CH₂-*t*Bu + CH-*t*Bu + NH-pyrrolidine), 1.21 et 1.20 (2xs, 2x12H, CH₃-*méso*), 0.88 (dd, ³J = 6.7, J = 2.7, 12H, CH₃-*t*Bu), 0.50 (dd, ³J = 6.6, J = 1.4, 12H, CH₃-*t*Bu) ;

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K) : 137.0, 134.8 (C(1,4,11,14)), 105.0, 103.1 (C(2,3,12,13)), 69.7, 68.5 (C(6,9,16,19)), 50.5, 43.0 (CH₂-*t*Bu), 41.0, 40.1 (C(5,10,15,20)), 26.2, 25.7 (CH₂, C(7,8,17,18)), 25.9, 25.6 (CH-*t*Bu), 24.4, 24.3, 24.2 (CH₃-*t*Bu), 20.4, 23.1 (CH₃-*méso*) ;

ESI-MS: 641.1 (30, [M+2H₂O]⁺), 605.5 (100, [M+H]⁺), 370.3 (4).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|--------|-------|
| calculées | 79.41% | 11.33% | 9.26% |
| trouvées | 79.65% | 11.66% | 9.19% |

9.6 Complexes métalliques du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine**9.6.1 Complexe de cuivre(II) du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine**

Une solution de 100 mg (0.22 mmol) de calix[4]pyrrolidine **181** et 39 mg (0.2 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 6 ml d'éthanol a été chauffée à reflux pendant 2 heures. La solution bleue obtenue est refroidie (on observe la formation des cristaux) à t.a.. L'éthanol est éliminé au rotavapor et par filtration on obtient 103 mg d'une poudre bleu-verte qui est purifiée par colonne chromatographique sur Al_2O_3 neutre (colonne $\Phi = 12$ mm, $h = 4.5$ cm) par élution avec du dichlorométhane et un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$ MeOH.

Rendement : 95.9 mg (72.1%). Solide bleu.

Données analytiques du complexe de cuivre **207** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$:

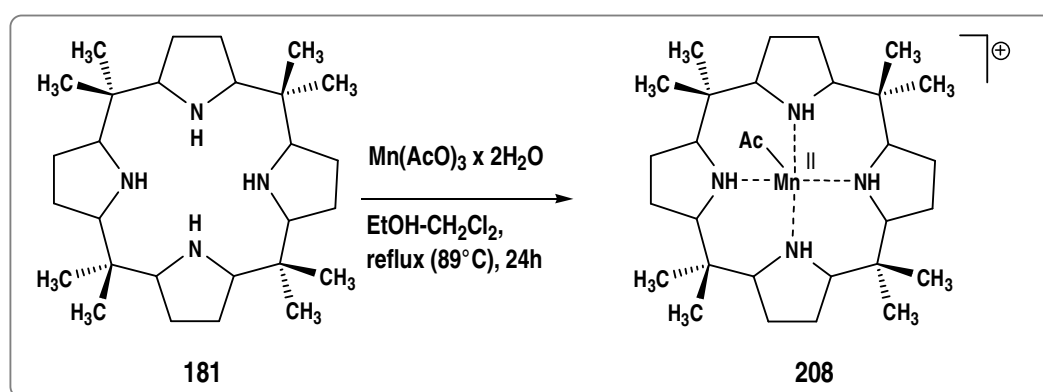
IR (pastille KBr): 3435 br , 3214 w , 2975 s , 1476-1453 m , 1416 s , 1373 m , 1154 w , 1018 s , 1053 s , 986 s , 936 w , 915 s .

MS (ESI(+)): 542.3 (100), 544.3 (75, $[M(\mathbf{181}) + \text{Cu} + \text{Cl}]^+$).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|-------|
| calculées | 58.06% | 9.05% | 9.67% |
| trouvées | 59.18% | 9.51% | 9.27% |

9.6.2 Complexe de manganèse(II) du *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine



Dans un ballon bicol de 25 ml sont introduits, sous atmosphère d'argon, 30 mg (0.11 mmol) de $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 10 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'à la dissolution complète d'acétate de manganèse (III). Ensuite, on ajoute une solution de *méso*-octaméthylcalix[4]pyrrolidine (**181**) (50 mg, 0.11 mmol) dans 2.5 ml de dichlorométhane et on continue le chauffage au reflux ($T_{\text{bain}} = 89^\circ\text{C}$) pendant 24 heures.

La solution orange obtenue est refroidie à température ambiante, filtrée et le solvant éliminé au rotavapor. Le résidu est cristallisé à température ambiante dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1 : 1 (1 ml : 1 ml).

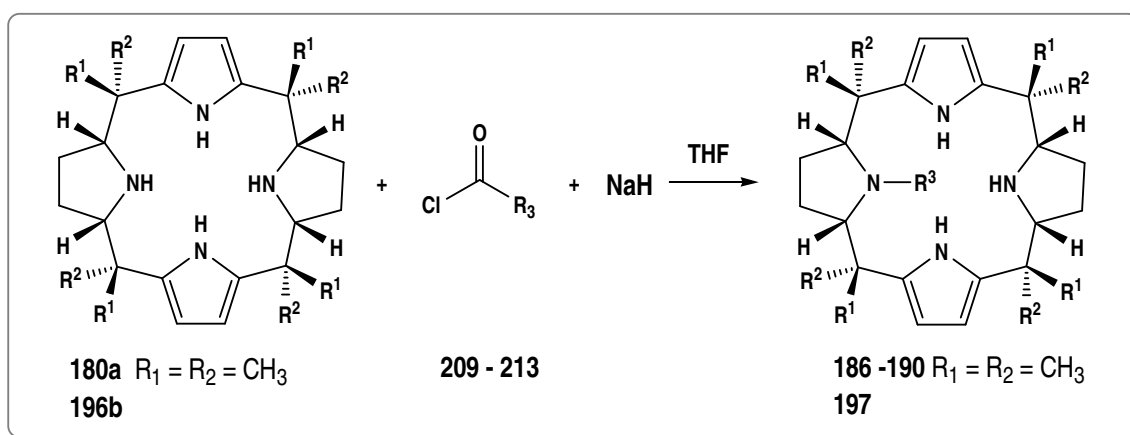
Données analytiques du complexe de manganèse **208**

MS (ESI(+)) : 558.4 (100, $[M(\mathbf{181}) + \text{Mn} + \text{Ac}]^+$).


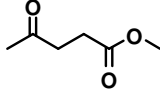
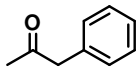
Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 58.91% | 9.05% | 11.45% |
| trouvées | 59.05% | 8.94% | 7.96% |

9.7 Synthèse des carbamates **186**, **187**, **197** et des amides **188-190**



9.7.1 Procédure générale PG₂

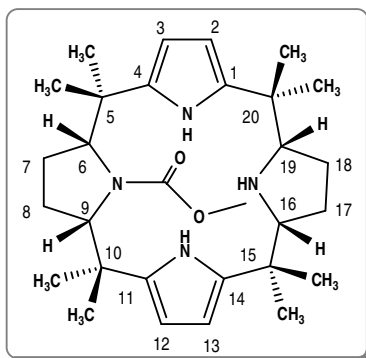
| Substance | R ₁ | R ₂ | R ₃ | Formule brute | M [g/mol] |
|-----------|-----------------|-----------------|---|---|-----------|
| 186 | CH ₃ | CH ₃ | -COOCH ₃ | C ₃₀ H ₄₆ N ₄ O ₂ | 494.73 |
| 187 | CH ₃ | CH ₃ | -COOC ₂ H ₅ | C ₃₁ H ₄₈ N ₄ O ₂ | 508.75 |
| 188 | CH ₃ | CH ₃ |  | C ₃₁ H ₄₆ N ₄ O | 490.74 |
| 189 | CH ₃ | CH ₃ |  | C ₃₃ H ₅₀ N ₄ O ₃ | 550.79 |
| 190 | CH ₃ | CH ₃ |  | C ₃₆ H ₅₀ N ₄ O ₃ | 554.77 |
| 197 | CH ₃ | <i>i</i> Bu | -COOCH ₃ | C ₄₂ H ₇₀ N ₄ O ₂ | 663.05 |

Dans un tricol de 100 ml sont introduits, sous azote, 2 équivalents de base (hydrure de sodium) et V (ml) de tétrahydrofurane. La suspension est refroidie par un bain de glace (0°C) et le *méso*-octaméthylcalix[2]-pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**) (1 équivalent) est dissous dans le tétrahydrofurane et ajouté goutte à goutte. Après 30 minutes, 2 équivalents de chlorure acide (**209-213**) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité une heure à 0°C et ensuite à t.a.. Le NaCl est éliminée par filtration et le filtrat concentré par évaporation rotative. Le produit brut est ensuite purifié par flash chromatographie sur Al₂O₃ neutre.

9.7.2 Synthèse du carbamate 186

La synthèse du carbamate **186** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 109 mg (4.57 mmol) d'hydrure de sodium et 25 ml de tétrahydrofurane. A cette suspension on ajoute 1 g (2.28 mmol) de *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**, **180b**) dans 35 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 0.43 g (352 µl, 4.57 mmol) de chloroformate de méthyle (**209**) et est agité une heure à 0°C et 16 heures à t.a.. La purification du produit brut s'effectue par chromatographie éclair (colonne Φ = 20 mm, h = 15 cm, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 10 : 1, 6 : 1 et AcOEt).

Rendement : 373 mg (32.9%). Solide blanc.

Données analytiques de **186**

R_f (hexane/AcOEt 10:1): 0.14

pf = 184° - 185° C.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 8.87 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 5.77 (*2xt*, ³J(2,3) = ³J(12,13) = 3.0, ⁴J(NH, H(2)) = ⁴J(NH, H(3)) = ⁴J(NH, H(12)) = ⁴J(NH, H(13)) = 2.8, ⁴J = 2.7, 4H, H(2,3,12,13)), 3.87 (*triplétoïde*, ³J = 8.0, ³J = 5.3, 2H, H(6,9)), 3.29 (*s*, 3H, OCH₃), 3.05 (*m*, 2H, H(16,19)), 2.17 (*s*, 1H, NH-pyrrolidine), 2.04 (*s*, 2H, H(7,8)), 1.75 (*s*, 2H, H(7,8)), 1.66-1.61 (*m*, 2H, H(17,18)), 1.33, 1.30 et 1.20 (*3s*, 18H, CH₃-*méso*), 1.14-1.08 (*m*, 2H, H(17,18)).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 161.7 (C=O), 137.4, 137.1 (C(1,4,11,14)), 104.9 (C(2,3,12,13)), 71.5 (C(6,9)), 69.3 (C(16,19)), 53.2 (OCH₃), 39.3, 37.5 (C(5,10,15,20)), 30.4, 28.4 (CH₃-*méso*), 27.5 (CH₂, C(7,8)), 26.6 (CH₂, C(17,18)), 25.4 (CH₃-*méso*).

IR (pastille KBr): 3453*m*, 3415*m*, 3105*w*, 2901*s*, 2868*m*, 1709*s*, 1574*w*, 1440*m*, 1393*m*, 1319*s*, 1296*s*, 1249*m*, 1207*m*, 1100*m*, 925*m*, 772*s*, 759*s*, 711*m*, 561*w*.

MS (ESI(+)): 496.3 (35, [M+ 2H]⁺), 495.4 (100, [M+H]⁺), 344.3 (13), 202.1 (4.5).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 72.84% | 9.37% | 11.32% |
| trouvées | 73.07% | 9.57% | 11.21% |

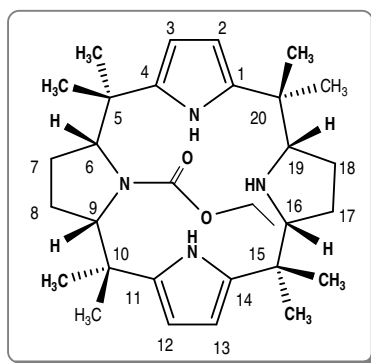
9.7.3 Synthèse de 187

La synthèse du carbamate **187** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 27.3 mg (1.14 mmol) d'hydrure de sodium et 10 ml de tétrahydrofurane. A cette suspension on ajoute 249 mg (0.57 mmol) de *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**) dans 15 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 123 mg (108 µl, 1.14 mmol) de chloroformate d'éthyle (**210**) et est agité une heure à 0°C et 20 heures à t.a..

La purification du produit brut s'effectue par chromatographie éclair (colonne $\Phi = 10\text{mm}$, $h = 14\text{ cm}$, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 8:1, 6:1, 4:1, 2:1, 1:1 et AcOEt).

Rendement : 67.7 mg (23.3%). Solide blanc.

Données analytiques de **187**



R_f (hexane/ NMe₃ (sol.31-35% dans l'EtOH) 19 :1): 0.51

pf = 142°C

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298K): 8.88 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 5.76 (*2xt*, $^3J(2,3) = ^3J(12,13) = 2.9$, $^4J(\text{NH}, \text{H}(2)) = ^4J(\text{NH}, \text{H}(3)) = ^4J(\text{NH}, \text{H}(12)) = ^4J(\text{NH}, \text{H}(13)) = 2.6$, 4H, H(2,3,12,13)), 3.89 (*triplétoïde*, 2H, H(6,9), $^3J(6,7)_{\text{cis}} = ^3J(9,8)_{\text{cis}} = 8.0$, $^3J(6,7)_{\text{trans}} = ^3J(9,8)_{\text{trans}} = 5.3$), 3.73 (*d*, $^3J = 6.8$, 2H, OCH₂), 3.04 (*s br*, 2H, H(16,19)), 2.15 (*s*, 1H, NH-pyrrolidine), 1.96 (*s br*, 2H, H(7,8)), 1.78 (*s br*, 2H, H(7, 8)), 1.74-1.51 (*m*, 2H, H(17,18)), 1.33, 1.29 (2 x *s*, 12H, CH₃-*méso*), 1.19 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.16-1.03 (*m*, 2H, H(17,18)), 0.99 (*t*, $^3J = 7.1$, 3H, CH₃-éthyle).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298K): 161.3 (C=O), 136.8 (C(1,4,11,14)), 104.7 (C(2,3,12,13)), 76.8 (CH-N, C(6,9)), 71.2 (CH-N, C(16,19)), 61.8 (CH₂-O), 37.3 (C(5,10,15,20)), 28.1 (CH₃-*méso*), 27.3 (CH₂, C(7,8)), 26.3 (CH₂, C(17,18)), 25.5 (CH₃-*méso*), 14.2 (CH₃-éthyle).

IR (pastille KBr): 3447s, 3314m, 3106m, 2968-2792s, 1686s, 1576w, 1462m, 1411m, 1389m, 1364s, 1315s, 1290s, 1205m, 1096m, 925m, 756s, 712m, 676w, 530w.

MS (ESI(+)): 509.4 (100, [M+H]⁺).

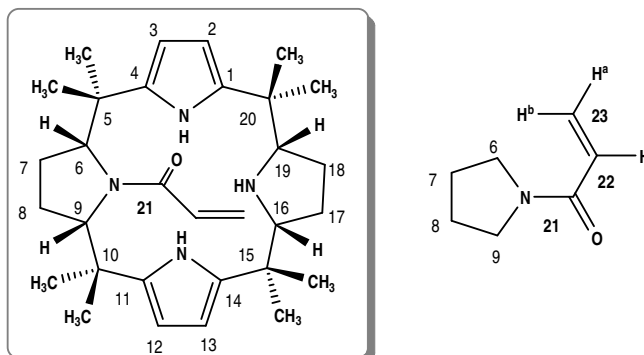
Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 73.19% | 9.51% | 11.01% |
| trouvées | 73.16% | 9.70% | 11.02% |

9.7.4 Synthèse de **188**

La synthèse de l'amide **188** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 56.0 mg (2.33 mmol) d'hydrure de sodium et 15 ml de tétrahydrofurane. A cette suspension on ajoute 510 mg (1.16 mmol) de *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**) dans 35 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 212 mg (0.19 ml, 2.34 mmol) de chlorure d'acryloyle (**211**) et est agité 1h à 0°C et 15 heures à t.a.. La purification du produit brut s'effectue par chromatographie flash (colonne Φ = 20 mm, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 8 : 1, 6 : 1).

Rendement : 83.6 mg (14.6%). Solide blanc.

Données analytiques de **188**

R_f (hexane/AcOEt 4:1): 0.22.

pf = 151°-152° C

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 328K): 9.11 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 6.05 (*dd*, ³*J*(23^b, 22) = 16.5, ²*J*(23^a,23^b) = 2.7 1H, H (23^b)), 5.78 (*dtriplétoïde*, ³*J* = 4.0 ³*J* = 3.4, ⁴*J* = 2.8 4H, H(2,3,12,13)), 5.17 (*dd*, ³*J*(23^a,22) = 10.3, ²*J*(23^a,23^b) = 2.6, 1H, H (23^a)), 4.85 (*dd*, ³*J*(22,23^b) = 16.5. ³*J*(22,23^a) = 10.3, 1H, H (22)), 4.11 (*s br*, 2H, H(6,9)), 3.05 (*t*, ³*J*(16,17) = ³*J*(19,18) = 5.5, ³*J* = 5.4, 2H, H(16,19)), 2.11 (*s br*, 2H, H(7,8)), 2.00 (*s*, 1H, NH-pyrrolidine), 1.93-1.87 (*m*, 2H, H(7,8)), 1.68-1.59 (*m*, 2H, H(17,18)), 1.37 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.26 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.19 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.16-1.11 (*m*, 2H, H (17,18)), 0.89 (*s*, 5H, CH₃-*méso*).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 328K): 174.2 (C=O, C(21)), 138.0, 136.8, (C(1,4,11,14)), 130.7 (CH, C(22)), 126.3 (CH₂, C(23)), 104.6 (CH, C(2,3,12,13)), 69.8 (CH, C(6,9)), 68.7 (CH, C(16,19)), 39.2, 37.2 (C(5,10,15,20)), 29.7, 29.0 (CH₃-*méso*), 27.3 (CH₂, C(7,8)), 26.4 (CH₂, C(17,18)), 24.7 (CH₃-*méso*).

IR (pastille KBr): 3547*w*, 3423*m*, 3304*m*, 3109*w*, 2969-2797*s*, 1650*s*, 1616*m*, 1574*m*, 1473*m*, 1463*m*, 1452*m*, 1406*s*, 1362*s*, 1298*m*, 1258*s*, 1088*m*, 1041*m*, 934*m*, 761*s*, 713*m*.

MS (ESI(+)): 513.4 (11, [M+Na]⁺), 491.3 (100, [M+H]⁺).

Analyses élémentaires :

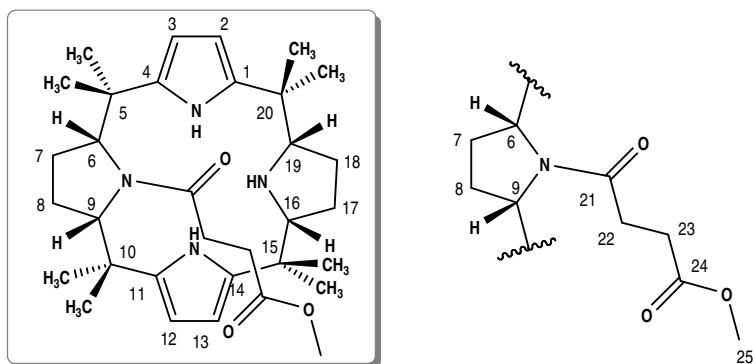
| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 75.87% | 9.45% | 11.42% |
| trouvées | 75.42% | 9.71% | 11.29% |

9.7.5 Synthèse de 189

La synthèse de l'amide **189** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 51.6 mg (2.1 mmol) d'hydrure de sodium et 10 ml de tétrahydrofurane. A cette suspension on ajoute 440 mg (1.00 mmol) de *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**) dans 35 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 303 mg (246 µl, 2.10 mmol) de 4-chloro-4-oxobutyrates de méthyle (**212**) et est agité 1h à 0°C et 2 heures à t.a. (32°C). La purification du produit brut s'effectue par chromatographie flash (colonne Φ = 15 mm, h = 15.5 cm, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 10:1).

Rendement : 182 mg (32.4%). Solide blanc

Données analytiques de **189**



R_f (CH₂Cl₂ / MeOH 10 : 1): 0.74.

pf = 168°-169°C

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 328K): 9.01 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 5.78 (*d*, $^3J(2,3) = ^3J(12,13) = 2.1$, 4H, H(2,3, 12,13)), 4.10 (*s br*, 2H, H(6,9)), 3.62 (*s*, 3H, OCH₃), 3.06 (*t*, $^3J(16,17) = ^3J(19,18) = 5.4$, $^3J = 5.3$, 2H, H(16,19)), 2.33 (*m*, 2H, H(23)), 2.13 (*m*, 3H, H(7,8)) + NH-pyrrolidine, 2.0-1.83 (*m*, 2H, H(7,8)), 1.69-1.61 (*m*, 4H, H(17,18) + H(22)), 1.36 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.30 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.21 (*s*, 6H, CH₃-*méso*), 1.10-1.05 (*m*, 2H, H(17,18)), 0.83 (*s br*, 6H, CH₃-*méso*).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 328K): 180.1 (C = O, C (21)), 173.6 (C = O, C(24)), 137.4, 136.9 (C(1,4,11,14)), 105.1 (C(2,3,12,13)), 69.9 (C(6,9)), 69.1 (C(16,19)), 51.2 (OCH₃, C(25)), 39.4, 37.3 (C(5,10,15,20)), 30.4 (CH₂, C(23)), 30.1, 28.9, 25.1 (CH₃-*méso*), 27.9 (CH₂, C(22)), 27.2 (CH₂, C(7,8)), 26.3 (CH₂, C(17,18)).

IR (pastille KBr): 3423-3309s, 3108w, 2964-2819s, 1733s, 1659s, 1575w, 1457m, 1441m, 1387m, 1252-1218m, 1155, 1095m, 1041m, 1033m, 1005w, 919w, 874w, 825w, 767s, 679m, 579w.

MS (ESI(+)): 573.4 (11, [M+Na]⁺), 551.4 (100, [M+H]⁺).

Analyses élémentaires :

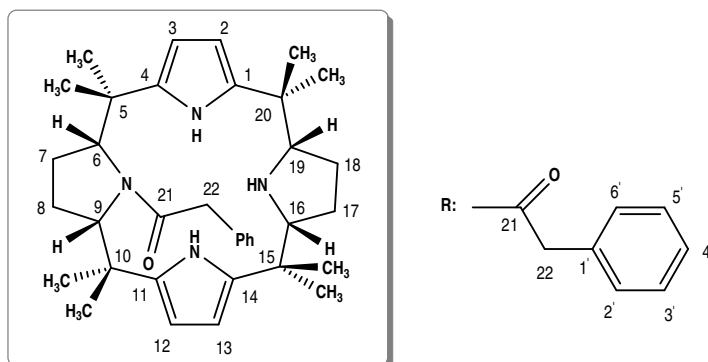
| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 71.96% | 9.15% | 10.15% |
| trouvées | 72.18% | 9.35% | 10.03% |

9.7.6 Synthèse de 190

La synthèse de l'amide **190** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 51.6 mg (2.1 mmol) d'hydrure de sodium et 50 ml de dichlorométhane. A cette suspension on ajoute 440 mg (1.00 mmol) de *méso*-octaméthylcalix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**180a**). Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 315 mg (270 µl, 2.03 mmol) de chlorure de phényle acétyle (**213**) et il est agité 90 minutes à 0°C et 2 heures à t.a. (32°C).

La purification du produit brut s'effectue par chromatographie flash sur Al₂O₃ neutre 507 type C (colonne Φ = 15 mm, h = 16 cm, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 10 : 1).

Rendement : 96.5 mg (17.2%). Solide blanc.

Données analytiques de **190**

R_f (hexane/AcOEt 10 :1): 0.20.

pf = 85°C

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 328K) : 9.26 (*s br*, 2H, NH-pyrrole), 7.22 (*triplétoïde*, ³J = 7.5, ³J = 7.0, 2H, H (3',5')), 7.15 (*t*, ³J = 7.4, ³J = 7.3, 1H, H(4')), 7.06 (*d*, ³J = 7.3, 2H, H(2',6')), 5.84 (*2xt*, 4H, ³J (2,3) = ³J (12,13) = 3.5, ⁴J = 1.5, ⁴J = 0.8, H(2,3,12,13)), 4.08 (*s br*, 2H, H(6, 9)), 3.11 (*t*, ³J = 5.3, 2H, H (16,19)), 2.64 (*s br*, 2H, CH₂, H(22)), 2.07 (*s*, 2H, H(7,8)), 1.70-1.65 (*m*, 4H, H(7,8, 17,18)), 1.37 (*s*, 12H, CH₃-*méso*), 1.23 (*s*, 12H, CH₃-*méso*), 1.20-1.10 (*m*, 2H, H(17,18)).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 328K): 179.1 (C=O, C (21)), 136.2 (C(1,4,11,14)), 128.8 (C (2',6')), 128.3 (C(3',5')), 126.2(C(4')), 104.8 (CH, C(2,3,12,13)), 69.7 (CH, C(6,9)), 68.9 (CH, C(16,19)), 39.9 (CH₂, C(22)), 37.3 (C(5,10,15,20)), 27.2, 27.0 (CH₂, C(7,8)), 26.4 (CH₂, C(17,18)), 24.8 (CH₃-*méso*).

IR (pastille KBr): 3430-3305*m*, 2964*s*, 2929, 2870, 1656*s*, 1574*w*, 1494*w*, 1453*m*, 1390-1360*m*, 1248*w*, 1142*w*, 1096*w*, 1050*w*, 922*w*, 768*s*, 726*m*, 713*m*, 696*w*.

MS (ESI(+)): 577.6 (8, [M+Na]⁺), 555.3 (100, [M+H]⁺).

Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|-------|--------|
| calculées | 77.93% | 9.08% | 10.10% |
| trouvées | 78.18% | 9.52% | 9.52% |

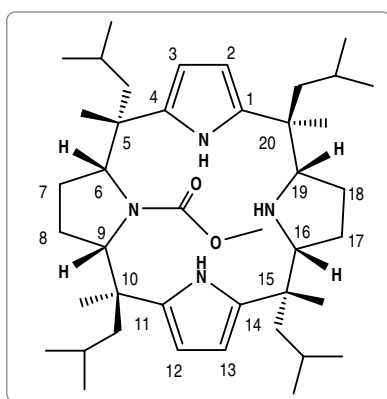
9.7.7 Synthèse de 197

La synthèse du carbamate **197** se fait selon la procédure générale **PG₂**. On utilise 39.3 mg (1.63 mmol) d'hydrure de sodium et 25 ml de tétrahydrofurane. A cette suspension on ajoute 496 mg (0.81 mmol) de *méso*-tétraisobutyl-tétraméthyl-calix[2]pyrrolidino[2]pyrrole (**196b**) dans 25 ml de tétrahydrofurane. Après 30 minutes à 0°C, au mélange réactionnel sont additionnés 159 mg (0.13 ml, 1.69 mmol) de chloroformiate de méthyle (**209**) et il est agité 2h à 0°C et 20 heures à t.a.. La purification du produit brut s'effectue 2 fois par colonne chromatographie :

- 1-er purification (colonne $\Phi = 20\text{mm}$, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 8 :1, 6 :1 et AcOEt). Ainsi on recueille 379 mg (69.7%) d'un solide blanc.
- 2-e purification (colonne $\Phi = 10\text{mm}$, par élution du gradient de solvants hexane, hexane/AcOEt 15 :1 pour donner 206 mg (38.0%) de produit **197** pure.

Rendement : 206 mg (38.0%). Solide blanc.

Données analytiques de **197**



pf = 142°C

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 328K): 5.77 (2 x t, ³J(2,3) = ³J(12,13) = 2.9, ⁴J(NH, 2) = ⁴J(NH,3) = ⁴J(NH,12) = ⁴J(NH,13) = 2.8, 4H, H(2,3,12,13)), 3.93 (s br, 2H, H(6,9)), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.02 et 2.86 (2t, 2 x 1H, H(16,19), ³J = 8.7, ³J = 7.2), 1.87-1.38 (m, 8H, H(7,8,17,18) + 4H (CH-*t*Bu) + 8H (CH₂-*t*Bu) + 1H (NH pyrrolidine), 1.30-1.24 (m, 12H, CH₃-*m*ésos), 0.90 (dd, 12H, CH₃-*t*Bu, ³J = 6.5, ³J = 6.6), 0.71 (d, ³J = 6.6, 3H, CH₃-*t*Bu), 0.61 (d, ³J = 6.6, 6H, CH₃-*t*Bu).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 328K): 160.9 (C=O), 136.4, 134.0 (C(1,4,11,14)), 103.8 (C(2,3,12,13)), 72.8, 72.2 (C(6,9)), 69.8, 69.2 (C(16,19)), 52.3 (OCH₃), 51.6 (CH₂-*t*Bu), 42.5, 41.0, 40.7 (C(5,10,15,20)), 28.4 (CH₂, C(7,8)), 25.2 (CH₂, C(17,18)), 25.6, 25.5, 25.4, 24.7, 24.6, 24.3, 24.2 (CH₃), 24.4 (CH-*t*Bu), 23.1 (CH₃-*m*ésos).

IR (pastille KBr): 3455m, 3315m, 3094w, 2953-2867s, 1743m, 1687s, 1573w, 1466m, 1365m, 1323s, 1294s, 1237m, 1200w, 1104m, 1153m, 1043m, 1003w, 968m, 924w, 900w, 862w, 803w, 779m, 690m, 543w.

MS (ESI(+)): 663.5 (100, [M]⁺), 619.5 (15).

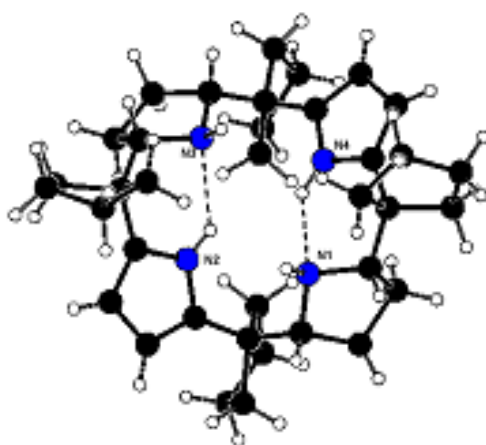
Analyses élémentaires :

| | C | H | N |
|-----------|--------|--------|-------|
| calculées | 76.08% | 10.64% | 8.45% |
| trouvées | 75.33% | 10.96% | 8.0% |

10 Données cristallographiques

La résolution des structures a été effectuée par le Prof. H. Stockli-Evans au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Neuchâtel; la structure du complexe de cuivre **207** a été résolu par le Dr. L. Karmazin-Brélot.

10.1 Composé 195a



| | |
|-------------------------------|--|
| Formule brute | C ₃₆ H ₅₂ N ₄ |
| Poids moléculaire | 540.82 |
| Forme et couleur du cristal | bloc, incolore |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.30 x 0.27 x 0.23 |
| Système cristallin | orthorhombique |
| Groupe spatial | P b c a |
| a (Å) | 18.9502(9) |
| b (Å) | 13.7738(8) |
| c (Å) | 22.7790(15) |
| α(°) | 90 |
| β(°) | 90 |
| γ(°) | 90 |
| V (Å ³) | 5945.7(6) |
| Z | 8 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.208 |
| μ(Mo Kα) (mm ⁻¹) | 0.071 |
| Température (K) | 173(2) |
| F(000) | 2368 |
| Domaine angulaire (°) | 2.00 < θ < 25.9 |

| | |
|---|--------------------------------|
| Paramètres affinés de la cellule | 378 |
| Nb de réflexions mesurées | 32109 |
| Nb de réflexions utilisées | 5798 |
| Nb de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$] | 2720 |
| R_{int} | 0.0843 |
| Indice R final [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0385$, $wR2 = 0.0720$ |
| Indices R (all data) | $R1 = 0.0976$, $wR2 = 0.0815$ |
| Nb de paramètres affinés | 378 |
| « Goodness-of-fit » | 0.737 |
| Max delta/sigma | <0.001 |
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ ($e.\text{\AA}^{-3}$) | 0.338, -0.188 |

- $R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$
- $wR2 = \left\{ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum(wF_o^4)} \right\}^{1/2}$

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|------------|-----------|--------------|----------|
| N(1)-C(4) | 1.484(2) | C(14)-H(14A) | 1.0000 |
| N(1)-C(1) | 1.485(2) | C(15)-C(16) | 1.509(3) |
| N(1)-H(1) | 0.898(19) | C(15)-C(29) | 1.550(3) |
| N(2)-C(6) | 1.378(2) | C(15)-C(32) | 1.562(2) |
| N(2)-C(9) | 1.378(2) | C(16)-C(17) | 1.371(2) |
| N(2)-H(2) | 0.90(2) | C(17)-C(18) | 1.419(3) |
| N(3)-C(11) | 1.480(2) | C(17)-H(17) | 0.9500 |
| N(3)-C(14) | 1.486(2) | C(18)-C(19) | 1.372(2) |
| N(3)-H(3) | 0.906(19) | C(18)-H(18) | 0.9500 |
| N(4)-C(16) | 1.372(2) | C(19)-C(20) | 1.509(3) |
| N(4)-C(19) | 1.376(2) | C(20)-C(33) | 1.550(3) |
| N(4)-H(4) | 0.91(2) | C(20)-C(36) | 1.554(2) |
| C(1)-C(2) | 1.513(2) | C(21)-C(22) | 1.525(2) |
| C(1)-C(20) | 1.536(2) | C(21)-H(21A) | 0.9900 |
| C(1)-H(1A) | 1.0000 | C(21)-H(21B) | 0.9900 |
| C(2)-C(3) | 1.529(2) | C(22)-C(23) | 1.522(3) |
| C(2)-H(2A) | 0.9900 | C(22)-H(22A) | 0.9900 |
| C(2)-H(2B) | 0.9900 | C(22)-H(22B) | 0.9900 |
| C(3)-C(4) | 1.549(3) | C(23)-C(24) | 1.534(3) |
| C(3)-H(3A) | 0.9900 | C(23)-H(23A) | 0.9900 |
| C(3)-H(3B) | 0.9900 | C(23)-H(23B) | 0.9900 |
| C(4)-C(5) | 1.548(3) | C(24)-H(24A) | 0.9900 |
| C(4)-H(4A) | 1.0000 | C(24)-H(24B) | 0.9900 |
| C(5)-C(6) | 1.512(3) | C(25)-C(26) | 1.519(3) |
| C(5)-C(21) | 1.552(3) | C(25)-H(25A) | 0.9900 |

Données cristallographiques

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| C(5)-C(24) | 1.566(3) | C(25)-H(25B) | 0.9900 |
| C(6)-C(7) | 1.368(3) | C(26)-C(27) | 1.516(3) |
| C(7)-C(8) | 1.413(3) | C(26)-H(26A) | 0.9900 |
| C(7)-H(7) | 0.9500 | C(26)-H(26B) | 0.9900 |
| C(8)-C(9) | 1.365(3) | C(27)-C(28) | 1.525(3) |
| C(8)-H(8) | 0.9500 | C(27)-H(27A) | 0.9900 |
| C(9)-C(10) | 1.506(3) | C(27)-H(27B) | 0.9900 |
| C(10)-C(11) | 1.539(3) | C(28)-H(28A) | 0.9900 |
| C(10)-C(25) | 1.554(2) | C(28)-H(28B) | 0.9900 |
| C(10)-C(28) | 1.558(3) | C(29)-C(30) | 1.527(3) |
| C(11)-C(12) | 1.520(2) | C(29)-H(29A) | 0.9900 |
| C(11)-H(11A) | 1.0000 | C(29)-H(29B) | 0.9900 |
| C(12)-C(13) | 1.530(3) | C(30)-C(31) | 1.517(3) |
| C(12)-H(12A) | 0.9900 | C(30)-H(30A) | 0.9900 |
| C(12)-H(12B) | 0.9900 | C(30)-H(30B) | 0.9900 |
| C(13)-C(14) | 1.549(3) | C(31)-C(32) | 1.529(3) |
| C(13)-H(13A) | 0.9900 | C(31)-H(31A) | 0.9900 |
| C(13)-H(13B) | 0.9900 | C(31)-H(31B) | 0.9900 |
| C(14)-C(15) | 1.552(3) | C(32)-H(32A) | 0.9900 |
| C(14)-H(14A) | 1.0000 | C(27)-C(28) | 1.525(3) |
| C(15)-C(16) | 1.509(3) | C(27)-H(27A) | 0.9900 |
| C(15)-C(29) | 1.550(3) | C(27)-H(27B) | 0.9900 |
| C(15)-C(32) | 1.562(2) | C(28)-H(28A) | 0.9900 |
| C(16)-C(17) | 1.371(2) | C(28)-H(28B) | 0.9900 |
| C(17)-C(18) | 1.419(3) | C(29)-C(30) | 1.527(3) |
| C(17)-H(17) | 0.9500 | C(29)-H(29A) | 0.9900 |
| C(18)-C(19) | 1.372(2) | C(29)-H(29B) | 0.9900 |
| C(18)-H(18) | 0.9500 | C(30)-C(31) | 1.517(3) |
| C(19)-C(20) | 1.509(3) | C(30)-H(30A) | 0.9900 |
| C(20)-C(33) | 1.550(3) | C(30)-H(30B) | 0.9900 |
| C(20)-C(36) | 1.554(2) | C(31)-C(32) | 1.529(3) |
| C(21)-C(22) | 1.525(2) | C(31)-H(31A) | 0.9900 |
| C(21)-H(21A) | 0.9900 | C(31)-H(31B) | 0.9900 |
| C(21)-H(21B) | 0.9900 | C(32)-H(32A) | 0.9900 |
| C(22)-C(23) | 1.522(3) | C(32)-H(32B) | 0.9900 |
| C(22)-H(22A) | 0.9900 | C(32)-H(32B) | 0.9900 |
| C(22)-H(22B) | 0.9900 | C(33)-C(34) | 1.524(3) |
| C(23)-C(24) | 1.534(3) | C(33)-H(33A) | 0.9900 |
| C(23)-H(23A) | 0.9900 | C(33)-H(33B) | 0.9900 |
| C(23)-H(23B) | 0.9900 | C(34)-C(35) | 1.512(3) |
| C(24)-H(24A) | 0.9900 | C(34)-H(34A) | 0.9900 |
| C(24)-H(24B) | 0.9900 | C(34)-H(34B) | 0.9900 |
| C(25)-C(26) | 1.519(3) | C(35)-C(36) | 1.500(3) |

| | | | |
|--------------|----------|--------------|--------|
| C(25)-H(25A) | 0.9900 | C(35)-H(35A) | 0.9900 |
| C(25)-H(25B) | 0.9900 | C(35)-H(35B) | 0.9900 |
| C(26)-C(27) | 1.516(3) | C(36)-H(36A) | 0.9900 |
| C(26)-H(26A) | 0.9900 | | |
| C(26)-H(26B) | 0.9900 | | |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(4)-N(1)-C(1) | 106.18(14) | N(2)-C(6)-C(5) | 120.79(16) |
| C(4)-N(1)-H(1) | 111.1(12) | C(6)-C(7)-C(8) | 108.41(18) |
| C(1)-N(1)-H(1) | 111.9(12) | C(6)-C(7)-H(7) | 125.8 |
| C(6)-N(2)-C(9) | 111.87(16) | C(8)-C(7)-H(7) | 125.8 |
| C(6)-N(2)-H(2) | 126.5(14) | C(9)-C(8)-C(7) | 108.71(18) |
| C(9)-N(2)-H(2) | 121.5(14) | C(9)-C(8)-H(8) | 125.6 |
| C(11)-N(3)-C(14) | 106.48(14) | C(7)-C(8)-H(8) | 125.6 |
| C(11)-N(3)-H(3) | 109.6(12) | C(8)-C(9)-N(2) | 105.48(17) |
| C(14)-N(3)-H(3) | 111.4(12) | C(8)-C(9)-C(10) | 132.85(18) |
| C(16)-N(4)-C(19) | 111.48(15) | N(2)-C(9)-C(10) | 121.14(16) |
| C(16)-N(4)-H(4) | 127.7(15) | C(9)-C(10)-C(11) | 114.29(15) |
| C(19)-N(4)-H(4) | 120.7(15) | C(9)-C(10)-C(25) | 109.64(16) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 100.01(13) | C(11)-C(10)-C(25) | 110.03(15) |
| N(1)-C(1)-C(20) | 114.47(15) | C(9)-C(10)-C(28) | 110.59(16) |
| C(2)-C(1)-C(20) | 119.05(15) | C(11)-C(10)-C(28) | 109.25(16) |
| N(1)-C(1)-H(1A) | 107.5 | C(25)-C(10)-C(28) | 102.39(14) |
| C(2)-C(1)-H(1A) | 107.5 | N(3)-C(11)-C(12) | 100.30(14) |
| C(20)-C(1)-H(1A) | 107.5 | N(3)-C(11)-C(10) | 114.60(15) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 102.02(14) | C(12)-C(11)-C(10) | 117.50(16) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 111.4 | N(3)-C(11)-H(11A) | 108.0 |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 111.4 | C(12)-C(11)-H(11A) | 108.0 |
| C(1)-C(2)-H(2B) | 111.4 | C(10)-C(11)-H(11A) | 108.0 |
| C(3)-C(2)-H(2B) | 111.4 | C(11)-C(12)-C(13) | 103.01(15) |
| H(2A)-C(2)-H(2B) | 109.2 | C(11)-C(12)-H(12A) | 111.2 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 105.75(14) | C(13)-C(12)-H(12A) | 111.2 |
| C(2)-C(3)-H(3A) | 110.6 | C(11)-C(12)-H(12B) | 111.2 |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 110.6 | C(13)-C(12)-H(12B) | 111.2 |
| C(2)-C(3)-H(3B) | 110.6 | H(12A)-C(12)-H(12B) | 109.1 |
| C(4)-C(3)-H(3B) | 110.6 | C(12)-C(13)-C(14) | 105.67(15) |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 108.7 | C(12)-C(13)-H(13A) | 110.6 |
| N(1)-C(4)-C(5) | 113.85(15) | C(14)-C(13)-H(13A) | 110.6 |
| N(1)-C(4)-C(3) | 102.94(14) | C(12)-C(13)-H(13B) | 110.6 |
| C(5)-C(4)-C(3) | 115.18(14) | C(14)-C(13)-H(13B) | 110.6 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| N(1)-C(4)-H(4A) | 108.2 | H(13A)-C(13)-H(13B) | 108.7 |
| C(5)-C(4)-H(4A) | 108.2 | N(3)-C(14)-C(13) | 103.23(14) |
| C(3)-C(4)-H(4A) | 108.2 | N(3)-C(14)-C(15) | 112.47(16) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 110.19(14) | C(13)-C(14)-C(15) | 115.84(14) |
| C(6)-C(5)-C(21) | 111.33(15) | N(3)-C(14)-H(14A) | 108.3 |
| C(4)-C(5)-C(21) | 108.25(16) | C(13)-C(14)-H(14A) | 108.3 |
| C(6)-C(5)-C(24) | 110.72(16) | C(15)-C(14)-H(14A) | 108.3 |
| C(4)-C(5)-C(24) | 112.42(14) | C(16)-C(15)-C(29) | 110.53(15) |
| C(21)-C(5)-C(24) | 103.76(14) | C(16)-C(15)-C(14) | 110.14(14) |
| C(7)-C(6)-N(2) | 105.53(17) | C(29)-C(15)-C(14) | 109.16(16) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 133.67(18) | C(16)-C(15)-C(32) | 110.80(16) |
| C(29)-C(15)-C(32) | 103.55(13) | H(24A)-C(24)-H(24B) | 108.6 |
| C(14)-C(15)-C(32) | 112.48(15) | C(26)-C(25)-C(10) | 104.97(15) |
| C(17)-C(16)-N(4) | 106.28(16) | C(10)-C(25)-H(25A) | 110.8 |
| C(17)-C(16)-C(15) | 133.06(17) | C(26)-C(25)-H(25B) | 110.8 |
| N(4)-C(16)-C(15) | 120.66(15) | C(10)-C(25)-H(25B) | 110.8 |
| C(16)-C(17)-C(18) | 108.04(17) | H(25A)-C(25)-H(25B) | 108.8 |
| C(16)-C(17)-H(17) | 126.0 | C(27)-C(26)-C(25) | 103.00(17) |
| C(18)-C(17)-H(17) | 126.0 | C(27)-C(26)-H(26A) | 111.2 |
| C(19)-C(18)-C(17) | 108.17(16) | C(25)-C(26)-H(26A) | 111.2 |
| C(19)-C(18)-H(18) | 125.9 | C(27)-C(26)-H(26B) | 111.2 |
| C(17)-C(18)-H(18) | 125.9 | C(25)-C(26)-H(26B) | 111.2 |
| C(18)-C(19)-N(4) | 106.03(17) | H(26A)-C(26)-H(26B) | 109.1 |
| C(18)-C(19)-C(20) | 132.37(16) | C(26)-C(27)-C(28) | 105.98(16) |
| N(4)-C(19)-C(20) | 121.26(15) | C(26)-C(27)-H(27A) | 110.5 |
| C(19)-C(20)-C(1) | 114.38(14) | C(28)-C(27)-H(27A) | 110.5 |
| C(19)-C(20)-C(33) | 110.69(15) | C(26)-C(27)-H(27B) | 110.5 |
| C(1)-C(20)-C(33) | 109.32(16) | C(28)-C(27)-H(27B) | 110.5 |
| C(19)-C(20)-C(36) | 109.78(16) | H(27A)-C(27)-H(27B) | 108.7 |
| C(1)-C(20)-C(36) | 110.13(14) | C(27)-C(28)-C(10) | 107.69(16) |
| C(33)-C(20)-C(36) | 101.81(14) | C(27)-C(28)-H(28A) | 110.2 |
| C(22)-C(21)-C(5) | 106.23(16) | C(10)-C(28)-H(28A) | 110.2 |
| C(22)-C(21)-H(21A) | 110.5 | C(27)-C(28)-H(28B) | 110.2 |
| C(5)-C(21)-H(21A) | 110.5 | C(10)-C(28)-H(28B) | 110.2 |
| C(22)-C(21)-H(21B) | 110.5 | H(28A)-C(28)-H(28B) | 108.5 |
| C(5)-C(21)-H(21B) | 110.5 | C(30)-C(29)-C(15) | 105.46(16) |
| H(21A)-C(21)-H(21B) | 108.7 | C(30)-C(29)-H(29A) | 110.6 |
| C(23)-C(22)-C(21) | 102.95(14) | C(15)-C(29)-H(29A) | 110.6 |
| C(23)-C(22)-H(22A) | 111.2 | C(30)-C(29)-H(29B) | 110.6 |
| C(21)-C(22)-H(22A) | 111.2 | C(15)-C(29)-H(29B) | 110.6 |
| C(23)-C(22)-H(22B) | 111.2 | H(29A)-C(29)-H(29B) | 108.8 |
| C(21)-C(22)-H(22B) | 111.2 | C(31)-C(30)-C(29) | 102.23(15) |
| H(22A)-C(22)-H(22B) | 109.1 | C(31)-C(30)-H(30A) | 111.3 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(22)-C(23)-C(24) | 103.69(15) | C(29)-C(30)-H(30A) | 111.3 |
| C(22)-C(23)-H(23A) | 111.0 | C(31)-C(30)-H(30B) | 111.3 |
| C(24)-C(23)-H(23A) | 111.0 | C(29)-C(30)-H(30B) | 111.3 |
| C(22)-C(23)-H(23B) | 111.0 | H(30A)-C(30)-H(30B) | 109.2 |
| C(24)-C(23)-H(23B) | 111.0 | C(30)-C(31)-C(32) | 103.85(14) |
| H(23A)-C(23)-H(23B) | 109.0 | C(30)-C(31)-H(31A) | 111.0 |
| C(23)-C(24)-C(5) | 106.79(16) | C(32)-C(31)-H(31A) | 111.0 |
| C(23)-C(24)-H(24A) | 110.4 | C(30)-C(31)-H(31B) | 111.0 |
| C(5)-C(24)-H(24A) | 110.4 | C(32)-C(31)-H(31B) | 111.0 |
| C(23)-C(24)-H(24B) | 110.4 | H(31A)-C(31)-H(31B) | 109.0 |
| C(5)-C(24)-H(24B) | 110.4 | C(31)-C(32)-C(15) | 106.80(15) |
| C(5)-C(24)-H(24B) | 110.4 | C(31)-C(32)-H(32A) | 110.4 |
| C(15)-C(32)-H(32A) | 110.4 | C(33)-C(34)-H(34B) | 110.3 |
| C(31)-C(32)-H(32B) | 110.4 | H(34A)-C(34)-H(34B) | 108.6 |
| C(15)-C(32)-H(32B) | 110.4 | C(36)-C(35)-C(34) | 105.97(17) |
| H(32A)-C(32)-H(32B) | 108.6 | C(36)-C(35)-H(35A) | 110.5 |
| C(34)-C(33)-C(20) | 107.36(16) | C(34)-C(35)-H(35A) | 110.5 |
| C(34)-C(33)-H(33A) | 110.2 | C(36)-C(35)-H(35B) | 110.5 |
| C(20)-C(33)-H(33A) | 110.2 | C(34)-C(35)-H(35B) | 110.5 |
| C(34)-C(33)-H(33B) | 110.2 | H(35A)-C(35)-H(35B) | 108.7 |
| C(20)-C(33)-H(33B) | 110.2 | C(35)-C(36)-C(20) | 105.41(15) |
| H(33A)-C(33)-H(33B) | 108.5 | C(35)-C(36)-H(36A) | 110.7 |
| C(35)-C(34)-C(33) | 106.90(17) | C(20)-C(36)-H(36A) | 110.7 |
| C(35)-C(34)-H(34A) | 110.3 | C(35)-C(36)-H(36B) | 110.7 |
| C(33)-C(34)-H(34A) | 110.3 | C(20)-C(36)-H(36B) | 110.7 |
| C(35)-C(34)-H(34B) | 110.3 | H(36A)-C(36)-H(36B) | 108.8 |

Angles dièdres (°)

| | | | |
|----------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(4)-N(1)-C(1)-C(2) | -46.93(17) | C(13)-C(14)-C(15)-C(29) | -68.23(19) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(20) | -175.39(14) | N(3)-C(14)-C(15)-C(32) | -72.27(19) |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 44.74(17) | C(13)-C(14)-C(15)-C(32) | 46.1(2) |
| C(20)-C(1)-C(2)-C(3) | 170.12(16) | C(19)-N(4)-C(16)-C(17) | 0.44(19) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -27.79(19) | C(19)-N(4)-C(16)-C(15) | -179.62(15) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(5) | 154.45(14) | C(29)-C(15)-C(16)-C(17) | -15.5(3) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(3) | 29.07(17) | C(14)-C(15)-C(16)-C(17) | 105.2(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | -0.08(19) | C(32)-C(15)-C(16)-C(17) | -129.7(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -124.59(16) | C(29)-C(15)-C(16)-N(4) | 164.54(16) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | 52.6(2) | C(14)-C(15)-C(16)-N(4) | -74.8(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 171.21(15) | C(32)-C(15)-C(16)-N(4) | 50.3(2) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(21) | 174.59(14) | N(4)-C(16)-C(17)-C(18) | -0.24(19) |

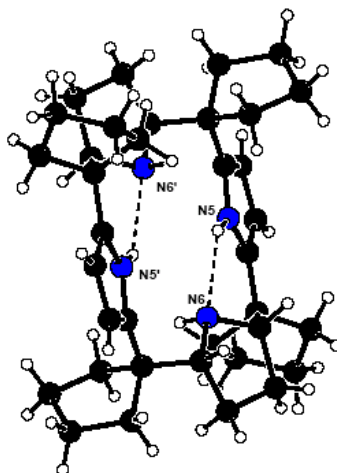
Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(3)-C(4)-C(5)-C(21) | -66.82(19) | C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | 179.82(18) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(24) | -71.40(19) | C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | 0.0(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(24) | 47.2(2) | C(17)-C(18)-C(19)-N(4) | 0.29(19) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(7) | 0.1(2) | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | 173.35(18) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(5) | -179.19(16) | C(16)-N(4)-C(19)-C(18) | -0.46(19) |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | 110.3(2) | C(16)-N(4)-C(19)-C(20) | -174.46(15) |
| C(21)-C(5)-C(6)-C(7) | -9.8(3) | C(18)-C(19)-C(20)-C(1) | 153.44(19) |
| C(24)-C(5)-C(6)-C(7) | -124.7(2) | N(4)-C(19)-C(20)-C(1) | -34.4(2) |
| C(4)-C(5)-C(6)-N(2) | -70.6(2) | C(18)-C(19)-C(20)-C(33) | 29.4(3) |
| C(21)-C(5)-C(6)-N(2) | 169.24(16) | N(4)-C(19)-C(20)-C(33) | -158.39(15) |
| C(24)-C(5)-C(6)-N(2) | 54.4(2) | C(18)-C(19)-C(20)-C(36) | -82.2(2) |
| N(2)-C(6)-C(7)-C(8) | -0.2(2) | N(4)-C(19)-C(20)-C(36) | 90.00(19) |
| C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | 179.0(2) | N(1)-C(1)-C(20)-C(19) | 56.8(2) |
| C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | 0.2(3) | C(2)-C(1)-C(20)-C(19) | -61.4(2) |
| C(7)-C(8)-C(9)-N(2) | -0.1(2) | N(1)-C(1)-C(20)-C(33) | -178.51(14) |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | 171.2(2) | C(2)-C(1)-C(20)-C(33) | 63.4(2) |
| C(6)-N(2)-C(9)-C(8) | 0.0(2) | N(1)-C(1)-C(20)-C(36) | -67.43(19) |
| C(6)-N(2)-C(9)-C(10) | -172.60(16) | C(2)-C(1)-C(20)-C(36) | 174.45(16) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 149.8(2) | C(6)-C(5)-C(21)-C(22) | -99.98(18) |
| N(2)-C(9)-C(10)-C(11) | -39.9(2) | C(4)-C(5)-C(21)-C(22) | 138.76(15) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(25) | -86.1(3) | C(24)-C(5)-C(21)-C(22) | 19.1(2) |
| N(2)-C(9)-C(10)-C(25) | 84.2(2) | C(5)-C(21)-C(22)-C(23) | -37.3(2) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(28) | 26.1(3) | C(21)-C(22)-C(23)-C(24) | 40.4(2) |
| N(2)-C(9)-C(10)-C(28) | -163.65(16) | C(22)-C(23)-C(24)-C(5) | -28.8(2) |
| C(14)-N(3)-C(11)-C(12) | -45.80(18) | C(6)-C(5)-C(24)-C(23) | 125.55(16) |
| C(14)-N(3)-C(11)-C(10) | -172.62(14) | C(4)-C(5)-C(24)-C(23) | -110.72(17) |
| C(9)-C(10)-C(11)-N(3) | 58.3(2) | C(21)-C(5)-C(24)-C(23) | 6.0(2) |
| C(25)-C(10)-C(11)-N(3) | -65.6(2) | C(9)-C(10)-C(25)-C(26) | 85.17(19) |
| C(28)-C(10)-C(11)-N(3) | -177.24(14) | C(11)-C(10)-C(25)-C(26) | -148.33(17) |
| C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | -59.1(2) | C(28)-C(10)-C(25)-C(26) | -32.3(2) |
| C(25)-C(10)-C(11)-C(12) | 177.04(17) | C(10)-C(25)-C(26)-C(27) | 40.8(2) |
| C(28)-C(10)-C(11)-C(12) | 65.4(2) | C(5)-C(21)-C(22)-C(23) | -37.3(2) |
| N(3)-C(11)-C(12)-C(13) | 42.26(19) | C(21)-C(22)-C(23)-C(24) | 40.4(2) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 167.12(16) | C(22)-C(23)-C(24)-C(5) | -28.8(2) |
| C(11)-C(12)-C(13)-C(14) | -24.6(2) | C(6)-C(5)-C(24)-C(23) | 125.55(16) |
| C(11)-N(3)-C(14)-C(13) | 30.15(18) | C(4)-C(5)-C(24)-C(23) | -110.72(17) |
| C(11)-N(3)-C(14)-C(15) | 155.72(14) | C(21)-C(5)-C(24)-C(23) | 6.0(2) |
| C(12)-C(13)-C(14)-N(3) | -2.5(2) | C(9)-C(10)-C(25)-C(26) | 85.17(19) |
| C(12)-C(13)-C(14)-C(15) | -125.92(17) | C(11)-C(10)-C(25)-C(26) | -148.33(17) |
| N(3)-C(14)-C(15)-C(16) | 51.86(19) | C(28)-C(10)-C(25)-C(26) | -32.3(2) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(16) | 170.24(16) | C(10)-C(25)-C(26)-C(27) | 40.8(2) |
| N(3)-C(14)-C(15)-C(29) | 173.38(14) | C(25)-C(26)-C(27)-C(28) | -32.9(2) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(29) | -68.23(19) | C(26)-C(27)-C(28)-C(10) | 12.9(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| N(3)-C(14)-C(15)-C(32) | -72.27(19) | C(9)-C(10)-C(28)-C(27) | -104.97(19) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(32) | 46.1(2) | C(11)-C(10)-C(28)-C(27) | 128.41(17) |
| C(19)-N(4)-C(16)-C(17) | 0.44(19) | C(25)-C(10)-C(28)-C(27) | 11.8(2) |
| C(19)-N(4)-C(16)-C(15) | -179.62(15) | C(16)-C(15)-C(29)-C(30) | -95.91(17) |
| C(29)-C(15)-C(16)-C(17) | -15.5(3) | C(14)-C(15)-C(29)-C(30) | 142.80(15) |
| C(14)-C(15)-C(16)-C(17) | 105.2(2) | C(32)-C(15)-C(29)-C(30) | 22.8(2) |
| C(32)-C(15)-C(16)-C(17) | -129.7(2) | C(15)-C(29)-C(30)-C(31) | -40.2(2) |
| C(29)-C(15)-C(16)-N(4) | 164.54(16) | C(29)-C(30)-C(31)-C(32) | 41.5(2) |
| C(14)-C(15)-C(16)-N(4) | -74.8(2) | C(30)-C(31)-C(32)-C(15) | -27.6(2) |
| C(32)-C(15)-C(16)-N(4) | 50.3(2) | C(16)-C(15)-C(32)-C(31) | 121.45(17) |
| N(4)-C(16)-C(17)-C(18) | -0.24(19) | C(26)-C(27)-C(28)-C(10) | 12.9(2) |
| C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | 179.82(18) | C(9)-C(10)-C(28)-C(27) | -104.97(19) |
| C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | 0.0(2) | C(11)-C(10)-C(28)-C(27) | 128.41(17) |
| C(17)-C(18)-C(19)-N(4) | 0.29(19) | C(25)-C(10)-C(28)-C(27) | 11.8(2) |
| C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | 173.35(18) | C(16)-C(15)-C(29)-C(30) | -95.91(17) |
| C(16)-N(4)-C(19)-C(18) | -0.46(19) | C(14)-C(15)-C(29)-C(30) | 142.80(15) |
| C(16)-N(4)-C(19)-C(20) | -174.46(15) | C(32)-C(15)-C(29)-C(30) | 22.8(2) |
| C(18)-C(19)-C(20)-C(1) | 153.44(19) | C(15)-C(29)-C(30)-C(31) | -40.2(2) |
| N(4)-C(19)-C(20)-C(1) | -34.4(2) | C(29)-C(30)-C(31)-C(32) | 41.5(2) |
| C(18)-C(19)-C(20)-C(33) | 29.4(3) | C(30)-C(31)-C(32)-C(15) | -27.6(2) |
| N(4)-C(19)-C(20)-C(33) | -158.39(15) | C(16)-C(15)-C(32)-C(31) | 121.45(17) |
| C(18)-C(19)-C(20)-C(36) | -82.2(2) | C(29)-C(15)-C(32)-C(31) | 2.9(2) |
| N(4)-C(19)-C(20)-C(36) | 90.00(19) | C(14)-C(15)-C(32)-C(31) | -114.79(17) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(19) | 56.8(2) | C(19)-C(20)-C(33)-C(34) | -92.6(2) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(19) | -61.4(2) | C(1)-C(20)-C(33)-C(34) | 140.49(18) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(33) | -178.51(14) | C(36)-C(20)-C(33)-C(34) | 24.0(2) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(33) | 63.4(2) | C(20)-C(33)-C(34)-C(35) | -4.7(3) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(36) | -67.43(19) | C(33)-C(34)-C(35)-C(36) | -17.6(3) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(36) | 174.45(16) | C(34)-C(35)-C(36)-C(20) | 33.2(2) |
| C(6)-C(5)-C(21)-C(22) | -99.98(18) | C(19)-C(20)-C(36)-C(35) | 82.31(19) |
| C(4)-C(5)-C(21)-C(22) | 138.76(15) | C(1)-C(20)-C(36)-C(35) | -150.88(17) |
| C(24)-C(5)-C(21)-C(22) | 19.1(2) | C(33)-C(20)-C(36)-C(35) | -35.0(2) |

10.2 Composé 195b



| | |
|--|--|
| Formule brute | C ₃₆ H ₅₂ N ₄ |
| Poids moléculaire | 540.82 |
| Forme et couleur du cristal | incolore |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.30 x 0.30 x 0.30 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | P 2 ₁ /c |
| a (Å) | 19.6721(11) |
| b (Å) | 12.5145(6) |
| c (Å) | 19.6295(12) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 113.140(6) |
| γ (°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 4443.7(4) |
| Z | 6 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.213 |
| μ (Mo Kα) (mm ⁻¹) | 0.071 |
| Température (K) | 173(2) K |
| F(000) | 1776 |
| Domaine angulaire (°) | 1.95 < θ < 25.95 |
| Paramètres affinés de la cellule | 565 |
| Nb de réflexions mesurées | 34597 |
| Nb de réflexions utilisées | 8698 |
| Nb de réflexions observées [I > 2σ(I)] | 4606 |
| R _{int} | 0.0675 |
| Indice R final [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0384, wR2 = 0.0765 |
| Indices R (all data) | R1 = 0.0883, wR2 = 0.0861 |
| Nb de paramètres affinés | 565 |
| « Goodness-of-fit » | 0.793 |
| Max delta/sigma | <0.001 |

| | |
|--|---------------|
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ (e.Å ⁻³) | 0.237, -0.258 |
|--|---------------|

- R1 [$=\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$]
- wR2 [$=\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum(wF_o^4)]^{1/2}$]

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| N(1)-C(3) | 1.381(2) | C(14)-H(14A) | 0.9900 |
| N(1)-C(5) | 1.383(2) | C(14)-H(14B) | 0.9900 |
| N(1)-H(1) | 0.95(2) | C(15)-C(27) | 1.524(3) |
| N(2)-C(10) | 1.474(2) | C(15)-H(15A) | 0.9900 |
| N(2)-C(8) | 1.501(2) | C(15)-H(15B) | 0.9900 |
| N(2)-H(2) | 0.92(2) | C(16)-C(20) | 1.524(3) |
| N(3)-C(7) | 1.473(2) | C(16)-C(22) | 1.546(2) |
| N(3)-C(9) | 1.488(2) | C(16)-H(16A) | 0.9900 |
| N(3)-H(3) | 0.90(2) | C(16)-H(16B) | 0.9900 |
| N(4)-C(1) | 1.370(2) | C(17)-C(25) | 1.534(2) |
| N(4)-C(2) | 1.377(2) | C(17)-H(17A) | 0.9900 |
| N(4)-H(4) | 0.94(2) | C(17)-H(17B) | 0.9900 |
| C(1)-C(21) | 1.377(2) | C(18)-C(28) | 1.550(2) |
| C(1)-C(6) | 1.507(2) | C(18)-C(26) | 1.553(2) |
| C(2)-C(12) | 1.371(2) | C(19)-H(19A) | 0.9500 |
| C(2)-C(4) | 1.506(2) | C(20)-C(31) | 1.525(3) |
| C(3)-C(19) | 1.370(3) | C(20)-H(20A) | 0.9900 |
| C(3)-C(22) | 1.515(2) | C(20)-H(20B) | 0.9900 |
| C(4)-C(29) | 1.555(2) | C(21)-H(21A) | 0.9500 |
| C(4)-C(8) | 1.556(2) | C(22)-C(30) | 1.547(2) |
| C(4)-C(24) | 1.566(2) | C(23)-H(23A) | 0.9900 |
| C(5)-C(11) | 1.365(3) | C(23)-H(23B) | 0.9900 |
| C(5)-C(18) | 1.510(2) | C(24)-C(32) | 1.531(3) |
| C(6)-C(15) | 1.547(2) | C(24)-H(24A) | 0.9900 |
| C(6)-C(9) | 1.552(2) | C(24)-H(24B) | 0.9900 |
| C(6)-C(14) | 1.565(2) | C(25)-H(25A) | 0.9900 |
| C(7)-C(23) | 1.527(2) | C(25)-H(25B) | 0.9900 |
| C(7)-C(18) | 1.535(3) | C(26)-C(36) | 1.529(3) |
| C(7)-H(7A) | 1.0000 | C(26)-H(26A) | 0.9900 |
| C(8)-C(25) | 1.546(3) | C(26)-H(26B) | 0.9900 |
| C(8)-H(8A) | 1.0000 | C(27)-C(33) | 1.526(3) |
| C(9)-C(13) | 1.556(2) | C(27)-H(27A) | 0.9900 |
| C(9)-H(9A) | 1.0000 | C(27)-H(27B) | 0.9900 |
| C(13)-C(23) | 1.531(3) | C(28)-C(35) | 1.528(3) |
| C(13)-H(13A) | 0.9900 | C(28)-H(28A) | 0.9900 |

Données cristallographiques

| | | | |
|--------------|-----------|---------------|----------|
| C(13)-H(13B) | 0.9900 | C(28)-H(28B) | 0.9900 |
| C(10)-C(17) | 1.518(2) | C(29)-C(34) | 1.519(3) |
| C(10)-C(22) | 1.537(2) | C(29)-H(29A) | 0.9900 |
| C(10)-H(10A) | 1.0000 | C(29)-H(29B) | 0.9900 |
| C(11)-C(19) | 1.422(3) | C(30)-C(31) | 1.543(3) |
| C(11)-H(11A) | 0.9500 | C(30)-H(30A) | 0.9900 |
| C(12)-C(21) | 1.431(2) | C(30)-H(30B) | 0.9900 |
| C(12)-H(12A) | 0.9500 | C(31)-H(31A) | 0.9900 |
| C(14)-C(33) | 1.530(3) | C(31)-H(31B) | 0.9900 |
| C(32)-C(34) | 1.511(3) | C(41)-C(45) | 1.568(2) |
| C(32)-H(32A) | 0.9900 | C(41)-H(41A) | 0.9900 |
| C(32)-H(32B) | 0.9900 | C(41)-H(41B) | 0.9900 |
| C(33)-H(33A) | 0.9900 | C(42)-C(49)#1 | 1.515(2) |
| C(33)-H(33B) | 0.9900 | C(42)-C(43) | 1.547(2) |
| C(34)-H(34A) | 0.9900 | C(42)-C(48) | 1.551(2) |
| C(34)-H(34B) | 0.9900 | C(43)-H(43A) | 0.9900 |
| C(35)-C(36) | 1.509(3) | C(43)-H(43B) | 0.9900 |
| C(35)-H(35A) | 0.9900 | C(44)-C(53) | 1.368(2) |
| C(35)-H(35B) | 0.9900 | C(44)-C(45) | 1.515(2) |
| C(36)-H(36A) | 0.9900 | C(45)-C(47) | 1.561(2) |
| C(36)-H(36B) | 0.9900 | C(46)-H(46A) | 0.9900 |
| N(5)-C(44) | 1.376(2) | C(46)-H(46B) | 0.9900 |
| N(5)-C(49) | 1.385(2) | C(47)-C(54) | 1.520(3) |
| N(5)-H(5) | 0.89(2) | C(47)-H(47A) | 0.9900 |
| N(6)-C(40) | 1.484(2) | C(47)-H(47B) | 0.9900 |
| N(6)-C(38) | 1.492(2) | C(48)-C(51) | 1.541(3) |
| N(6)-H(6) | 0.892(19) | C(48)-H(48A) | 0.9900 |
| C(37)-C(43) | 1.526(2) | C(48)-H(48B) | 0.9900 |
| C(37)-C(51) | 1.538(2) | C(49)-C(50) | 1.362(3) |
| C(37)-H(37A) | 0.9900 | C(49)-C(42)#1 | 1.515(2) |
| C(37)-H(37B) | 0.9900 | C(50)-C(53) | 1.416(3) |
| C(38)-C(39) | 1.534(2) | C(50)-H(50A) | 0.9500 |
| C(38)-C(42) | 1.537(2) | C(51)-H(51A) | 0.9900 |
| C(38)-H(38) | 1.0000 | C(51)-H(51B) | 0.9900 |
| C(39)-C(46) | 1.531(2) | C(52)-C(54) | 1.522(3) |
| C(39)-H(39A) | 0.9900 | C(52)-H(52A) | 0.9900 |
| C(39)-H(39B) | 0.9900 | C(52)-H(52B) | 0.9900 |
| C(40)-C(45) | 1.535(2) | C(53)-H(53A) | 0.9500 |
| C(40)-C(46) | 1.559(2) | C(54)-H(54A) | 0.9900 |
| C(40)-H(40A) | 1.0000 | C(54)-H(54B) | 0.9900 |
| C(41)-C(52) | 1.536(3) | | |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(3)-N(1)-C(5) | 111.06(15) | C(25)-C(8)-C(4) | 114.68(14) |
| C(3)-N(1)-H(1) | 126.3(14) | N(2)-C(8)-H(8A) | 108.1 |
| C(5)-N(1)-H(1) | 122.5(14) | C(25)-C(8)-H(8A) | 108.1 |
| C(10)-N(2)-C(8) | 107.51(13) | C(4)-C(8)-H(8A) | 108.1 |
| C(10)-N(2)-H(2) | 110.2(12) | N(3)-C(9)-C(6) | 112.45(13) |
| C(8)-N(2)-H(2) | 106.6(12) | N(3)-C(9)-C(13) | 102.91(14) |
| C(7)-N(3)-C(9) | 107.11(13) | C(6)-C(9)-C(13) | 115.23(14) |
| C(7)-N(3)-H(3) | 110.6(14) | N(3)-C(9)-H(9A) | 108.7 |
| C(9)-N(3)-H(3) | 109.1(14) | C(6)-C(9)-H(9A) | 108.7 |
| C(1)-N(4)-C(2) | 112.56(15) | C(13)-C(9)-H(9A) | 108.7 |
| C(1)-N(4)-H(4) | 128.0(13) | N(2)-C(10)-C(17) | 101.74(13) |
| C(2)-N(4)-H(4) | 119.5(13) | N(2)-C(10)-C(22) | 113.95(14) |
| N(4)-C(1)-C(21) | 105.71(14) | C(17)-C(10)-C(22) | 117.80(15) |
| N(4)-C(1)-C(6) | 118.11(15) | N(2)-C(10)-H(10A) | 107.6 |
| C(21)-C(1)-C(6) | 136.16(16) | C(17)-C(10)-H(10A) | 107.6 |
| C(12)-C(2)-N(4) | 105.52(15) | C(22)-C(10)-H(10A) | 107.6 |
| C(12)-C(2)-C(4) | 135.93(15) | C(5)-C(11)-C(19) | 108.26(16) |
| N(4)-C(2)-C(4) | 117.93(15) | C(5)-C(11)-H(11A) | 125.9 |
| C(19)-C(3)-N(1) | 106.11(15) | C(19)-C(11)-H(11A) | 125.9 |
| C(19)-C(3)-C(22) | 130.32(16) | C(2)-C(12)-C(21) | 108.35(15) |
| N(1)-C(3)-C(22) | 123.28(15) | C(2)-C(12)-H(12A) | 125.8 |
| C(2)-C(4)-C(29) | 109.71(14) | C(21)-C(12)-H(12A) | 125.8 |
| C(2)-C(4)-C(8) | 111.71(13) | C(23)-C(13)-C(9) | 106.01(14) |
| C(29)-C(4)-C(8) | 109.20(14) | C(23)-C(13)-H(13A) | 110.5 |
| C(2)-C(4)-C(24) | 108.98(14) | C(9)-C(13)-H(13A) | 110.5 |
| C(29)-C(4)-C(24) | 103.76(13) | C(23)-C(13)-H(13B) | 110.5 |
| C(8)-C(4)-C(24) | 113.16(15) | C(9)-C(13)-H(13B) | 110.5 |
| C(11)-C(5)-N(1) | 106.32(15) | H(13A)-C(13)-H(13B) | 108.7 |
| C(11)-C(5)-C(18) | 130.30(16) | C(33)-C(14)-C(6) | 106.56(14) |
| N(1)-C(5)-C(18) | 122.69(15) | C(33)-C(14)-H(14A) | 110.4 |
| C(1)-C(6)-C(15) | 111.06(14) | C(6)-C(14)-H(14A) | 110.4 |
| C(1)-C(6)-C(9) | 109.52(13) | C(33)-C(14)-H(14B) | 110.4 |
| C(15)-C(6)-C(9) | 110.21(14) | C(6)-C(14)-H(14B) | 110.4 |
| C(1)-C(6)-C(14) | 110.53(14) | H(14A)-C(14)-H(14B) | 108.6 |
| C(15)-C(6)-C(14) | 104.24(13) | C(27)-C(15)-C(6) | 105.86(14) |
| C(9)-C(6)-C(14) | 111.20(14) | C(27)-C(15)-H(15A) | 110.6 |
| N(3)-C(7)-C(23) | 100.74(14) | C(6)-C(15)-H(15A) | 110.6 |
| N(3)-C(7)-C(18) | 114.54(14) | C(27)-C(15)-H(15B) | 110.6 |
| C(23)-C(7)-C(18) | 118.06(15) | C(6)-C(15)-H(15B) | 110.6 |
| N(3)-C(7)-H(7A) | 107.6 | H(15A)-C(15)-H(15B) | 108.7 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(23)-C(7)-H(7A) | 107.6 | C(20)-C(16)-C(22) | 104.01(15) |
| C(18)-C(7)-H(7A) | 107.6 | C(20)-C(16)-H(16A) | 111.0 |
| N(2)-C(8)-C(25) | 103.87(13) | C(22)-C(16)-H(16A) | 111.0 |
| N(2)-C(8)-C(4) | 113.55(13) | C(20)-C(16)-H(16B) | 111.0 |
| C(22)-C(16)-H(16B) | 111.0 | C(17)-C(25)-C(8) | 105.35(14) |
| H(16A)-C(16)-H(16B) | 109.0 | C(17)-C(25)-H(25A) | 110.7 |
| C(10)-C(17)-C(25) | 101.96(14) | C(8)-C(25)-H(25A) | 110.7 |
| C(10)-C(17)-H(17A) | 111.4 | C(17)-C(25)-H(25B) | 110.7 |
| C(25)-C(17)-H(17A) | 111.4 | C(8)-C(25)-H(25B) | 110.7 |
| C(10)-C(17)-H(17B) | 111.4 | H(25A)-C(25)-H(25B) | 108.8 |
| C(25)-C(17)-H(17B) | 111.4 | C(36)-C(26)-C(18) | 107.32(16) |
| H(17A)-C(17)-H(17B) | 109.2 | C(36)-C(26)-H(26A) | 110.3 |
| C(5)-C(18)-C(7) | 114.66(14) | C(18)-C(26)-H(26A) | 110.3 |
| C(5)-C(18)-C(28) | 109.13(14) | C(36)-C(26)-H(26B) | 110.3 |
| C(7)-C(18)-C(28) | 111.07(14) | C(18)-C(26)-H(26B) | 110.3 |
| C(5)-C(18)-C(26) | 110.07(15) | H(26A)-C(26)-H(26B) | 108.5 |
| C(7)-C(18)-C(26) | 109.01(14) | C(15)-C(27)-C(33) | 103.04(15) |
| C(28)-C(18)-C(26) | 102.19(14) | C(15)-C(27)-H(27A) | 111.2 |
| C(3)-C(19)-C(11) | 108.26(16) | C(33)-C(27)-H(27A) | 111.2 |
| C(3)-C(19)-H(19A) | 125.9 | C(15)-C(27)-H(27B) | 111.2 |
| C(11)-C(19)-H(19A) | 125.9 | C(33)-C(27)-H(27B) | 111.2 |
| C(16)-C(20)-C(31) | 105.39(15) | H(27A)-C(27)-H(27B) | 109.1 |
| C(16)-C(20)-H(20A) | 110.7 | C(35)-C(28)-C(18) | 103.73(16) |
| C(31)-C(20)-H(20A) | 110.7 | C(35)-C(28)-H(28A) | 111.0 |
| C(16)-C(20)-H(20B) | 110.7 | C(18)-C(28)-H(28A) | 111.0 |
| C(31)-C(20)-H(20B) | 110.7 | C(35)-C(28)-H(28B) | 111.0 |
| H(20A)-C(20)-H(20B) | 108.8 | C(18)-C(28)-H(28B) | 111.0 |
| C(1)-C(21)-C(12) | 107.86(15) | H(28A)-C(28)-H(28B) | 109.0 |
| C(1)-C(21)-H(21A) | 126.1 | C(34)-C(29)-C(4) | 105.35(15) |
| C(12)-C(21)-H(21A) | 126.1 | C(34)-C(29)-H(29A) | 110.7 |
| C(3)-C(22)-C(10) | 114.70(13) | C(4)-C(29)-H(29A) | 110.7 |
| C(3)-C(22)-C(16) | 109.84(14) | C(34)-C(29)-H(29B) | 110.7 |
| C(10)-C(22)-C(16) | 111.45(14) | C(4)-C(29)-H(29B) | 110.7 |
| C(3)-C(22)-C(30) | 109.16(14) | H(29A)-C(29)-H(29B) | 108.8 |
| C(10)-C(22)-C(30) | 109.98(14) | C(31)-C(30)-C(22) | 106.42(15) |
| C(16)-C(22)-C(30) | 100.81(13) | C(31)-C(30)-H(30A) | 110.4 |
| C(7)-C(23)-C(13) | 102.36(15) | C(22)-C(30)-H(30A) | 110.4 |
| C(7)-C(23)-H(23A) | 111.3 | C(31)-C(30)-H(30B) | 110.4 |
| C(13)-C(23)-H(23A) | 111.3 | C(22)-C(30)-H(30B) | 110.4 |
| C(7)-C(23)-H(23B) | 111.3 | H(30A)-C(30)-H(30B) | 108.6 |
| C(13)-C(23)-H(23B) | 111.3 | C(20)-C(31)-C(30) | 105.98(14) |
| H(23A)-C(23)-H(23B) | 109.2 | C(20)-C(31)-H(31A) | 110.5 |
| C(32)-C(24)-C(4) | 106.67(15) | C(30)-C(31)-H(31A) | 110.5 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(32)-C(24)-H(24A) | 110.4 | C(20)-C(31)-H(31B) | 110.5 |
| C(4)-C(24)-H(24A) | 110.4 | C(30)-C(31)-H(31B) | 110.5 |
| C(32)-C(24)-H(24B) | 110.4 | H(31A)-C(31)-H(31B) | 108.7 |
| C(4)-C(24)-H(24B) | 110.4 | H(31A)-C(31)-H(31B) | 108.7 |
| H(24A)-C(24)-H(24B) | 108.6 | C(34)-C(32)-C(24) | 105.13(16) |
| C(34)-C(32)-H(32A) | 110.7 | N(6)-C(38)-H(38) | 107.7 |
| C(24)-C(32)-H(32A) | 110.7 | C(39)-C(38)-H(38) | 107.7 |
| C(34)-C(32)-H(32B) | 110.7 | C(42)-C(38)-H(38) | 107.7 |
| C(24)-C(32)-H(32B) | 110.7 | C(46)-C(39)-C(38) | 103.55(13) |
| H(32A)-C(32)-H(32B) | 108.8 | C(46)-C(39)-H(39A) | 111.1 |
| C(27)-C(33)-C(14) | 103.50(14) | C(38)-C(39)-H(39A) | 111.1 |
| C(27)-C(33)-H(33A) | 111.1 | C(46)-C(39)-H(39B) | 111.1 |
| C(14)-C(33)-H(33A) | 111.1 | C(38)-C(39)-H(39B) | 111.1 |
| C(27)-C(33)-H(33B) | 111.1 | H(39A)-C(39)-H(39B) | 109.0 |
| C(14)-C(33)-H(33B) | 111.1 | N(6)-C(40)-C(45) | 112.24(13) |
| H(33A)-C(33)-H(33B) | 109.0 | N(6)-C(40)-C(46) | 106.50(13) |
| C(32)-C(34)-C(29) | 103.25(15) | C(45)-C(40)-C(46) | 114.79(14) |
| C(32)-C(34)-H(34A) | 111.1 | N(6)-C(40)-H(40A) | 107.7 |
| C(29)-C(34)-H(34A) | 111.1 | C(45)-C(40)-H(40A) | 107.7 |
| C(32)-C(34)-H(34B) | 111.1 | C(46)-C(40)-H(40A) | 107.7 |
| C(29)-C(34)-H(34B) | 111.1 | C(52)-C(41)-C(45) | 106.76(15) |
| H(34A)-C(34)-H(34B) | 109.1 | C(52)-C(41)-H(41A) | 110.4 |
| C(36)-C(35)-C(28) | 104.50(18) | C(45)-C(41)-H(41A) | 110.4 |
| C(36)-C(35)-H(35A) | 110.9 | C(52)-C(41)-H(41B) | 110.4 |
| C(28)-C(35)-H(35A) | 110.9 | C(45)-C(41)-H(41B) | 110.4 |
| C(36)-C(35)-H(35B) | 110.9 | H(41A)-C(41)-H(41B) | 108.6 |
| C(28)-C(35)-H(35B) | 110.9 | C(49)#1-C(42)-C(38) | 111.50(13) |
| H(35A)-C(35)-H(35B) | 108.9 | C(49)#1-C(42)-C(43) | 109.83(14) |
| C(35)-C(36)-C(26) | 106.49(17) | C(38)-C(42)-C(43) | 113.54(14) |
| C(35)-C(36)-H(36A) | 110.4 | C(49)#1-C(42)-C(48) | 108.37(14) |
| C(26)-C(36)-H(36A) | 110.4 | C(38)-C(42)-C(48) | 112.36(13) |
| C(35)-C(36)-H(36B) | 110.4 | C(43)-C(42)-C(48) | 100.65(13) |
| C(26)-C(36)-H(36B) | 110.4 | C(37)-C(43)-C(42) | 104.27(13) |
| H(36A)-C(36)-H(36B) | 108.6 | C(37)-C(43)-H(43A) | 110.9 |
| C(44)-N(5)-C(49) | 110.86(14) | C(42)-C(43)-H(43A) | 110.9 |
| C(44)-N(5)-H(5) | 123.1(12) | C(37)-C(43)-H(43B) | 110.9 |
| C(49)-N(5)-H(5) | 125.9(12) | C(42)-C(43)-H(43B) | 110.9 |
| C(40)-N(6)-C(38) | 106.90(12) | H(43A)-C(43)-H(43B) | 108.9 |
| C(40)-N(6)-H(6) | 109.3(12) | C(53)-C(44)-N(5) | 106.27(14) |
| C(38)-N(6)-H(6) | 105.3(12) | C(53)-C(44)-C(45) | 130.19(16) |
| C(43)-C(37)-C(51) | 105.49(14) | N(5)-C(44)-C(45) | 123.54(15) |
| C(43)-C(37)-H(37A) | 110.6 | C(44)-C(45)-C(40) | 111.17(13) |
| C(51)-C(37)-H(37A) | 110.6 | C(40)-C(45)-C(47) | 111.60(14) |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(43)-C(37)-H(37B) | 110.6 | C(44)-C(45)-C(41) | 109.29(14) |
| C(51)-C(37)-H(37B) | 110.6 | C(40)-C(45)-C(41) | 110.59(14) |
| H(37A)-C(37)-H(37B) | 108.8 | C(44)-C(45)-C(47) | 110.55(14) |
| N(6)-C(38)-C(39) | 104.33(13) | C(47)-C(45)-C(41) | 103.37(13) |
| N(6)-C(38)-C(42) | 111.54(13) | C(39)-C(46)-C(40) | 105.37(13) |
| C(39)-C(38)-C(42) | 117.38(14) | C(39)-C(46)-H(46A) | 110.7 |
| C(40)-C(46)-H(46A) | 110.7 | C(53)-C(50)-H(50A) | 125.8 |
| C(39)-C(46)-H(46B) | 110.7 | C(37)-C(51)-C(48) | 105.99(14) |
| C(40)-C(46)-H(46B) | 110.7 | C(37)-C(51)-H(51A) | 110.5 |
| H(46A)-C(46)-H(46B) | 108.8 | C(48)-C(51)-H(51A) | 110.5 |
| C(54)-C(47)-C(45) | 105.54(15) | C(37)-C(51)-H(51B) | 110.5 |
| C(54)-C(47)-H(47A) | 110.6 | C(48)-C(51)-H(51B) | 110.5 |
| C(45)-C(47)-H(47A) | 110.6 | H(51A)-C(51)-H(51B) | 108.7 |
| C(54)-C(47)-H(47B) | 110.6 | C(54)-C(52)-C(41) | 104.13(15) |
| C(45)-C(47)-H(47B) | 110.6 | C(54)-C(52)-H(52A) | 110.9 |
| H(47A)-C(47)-H(47B) | 108.8 | C(41)-C(52)-H(52A) | 110.9 |
| C(51)-C(48)-C(42) | 105.93(14) | C(54)-C(52)-H(52B) | 110.9 |
| C(51)-C(48)-H(48A) | 110.6 | C(41)-C(52)-H(52B) | 110.9 |
| C(42)-C(48)-H(48A) | 110.6 | H(52A)-C(52)-H(52B) | 108.9 |
| C(51)-C(48)-H(48B) | 110.6 | C(44)-C(53)-C(50) | 108.29(16) |
| C(42)-C(48)-H(48B) | 110.6 | C(44)-C(53)-H(53A) | 125.9 |
| H(48A)-C(48)-H(48B) | 108.7 | C(50)-C(53)-H(53A) | 125.9 |
| C(50)-C(49)-N(5) | 106.25(15) | C(47)-C(54)-C(52) | 102.51(16) |
| C(50)-C(49)-C(42)#1 | 131.51(15) | C(47)-C(54)-H(54A) | 111.3 |
| N(5)-C(49)-C(42)#1 | 122.03(15) | C(52)-C(54)-H(54A) | 111.3 |
| C(49)-C(50)-C(53) | 108.32(16) | C(47)-C(54)-H(54B) | 111.3 |
| C(49)-C(50)-H(50A) | 125.8 | C(52)-C(54)-H(54B) | 111.3 |
| | | H(54A)-C(54)-H(54B) | 109.2 |

Angles dièdres (°)

| | | | |
|-----------------------|-------------|------------------------|-------------|
| C(2)-N(4)-C(1)-C(21) | 0.1(2) | N(4)-C(2)-C(12)-C(21) | -0.53(19) |
| C(2)-N(4)-C(1)-C(6) | -178.71(15) | C(4)-C(2)-C(12)-C(21) | -170.80(19) |
| C(1)-N(4)-C(2)-C(12) | 0.3(2) | N(3)-C(9)-C(13)-C(23) | 0.56(18) |
| C(1)-N(4)-C(2)-C(4) | 172.64(15) | C(6)-C(9)-C(13)-C(23) | 123.32(16) |
| C(5)-N(1)-C(3)-C(19) | 0.02(19) | C(1)-C(6)-C(14)-C(33) | -125.79(16) |
| C(5)-N(1)-C(3)-C(22) | 174.36(15) | C(15)-C(6)-C(14)-C(33) | -6.39(18) |
| C(12)-C(2)-C(4)-C(29) | 11.3(3) | C(9)-C(6)-C(14)-C(33) | 112.34(16) |
| N(4)-C(2)-C(4)-C(29) | 179.37(15) | C(1)-C(6)-C(15)-C(27) | 100.07(16) |
| C(12)-C(2)-C(4)-C(8) | 132.5(2) | C(9)-C(6)-C(15)-C(27) | -138.37(15) |
| N(4)-C(2)-C(4)-C(8) | 58.1(2) | C(14)-C(6)-C(15)-C(27) | -18.96(18) |

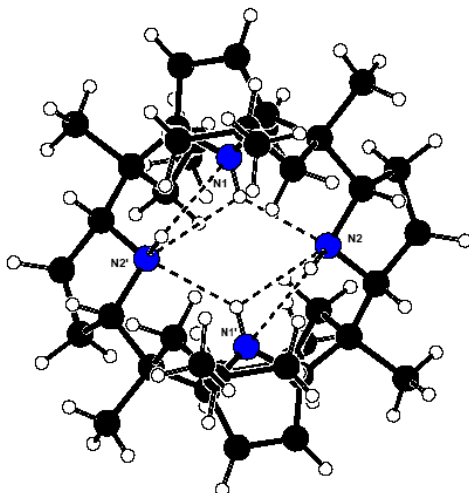
Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| C(12)-C(2)-C(4)-C(24) | 101.7(2) | N(2)-C(10)-C(17)-C(25) | -43.55(17) |
| N(4)-C(2)-C(4)-C(24) | 67.65(19) | C(22)-C(10)-C(17)-C(25) | -168.88(14) |
| C(3)-N(1)-C(5)-C(11) | 0.19(19) | C(11)-C(5)-C(18)-C(7) | -144.32(19) |
| C(3)-N(1)-C(5)-C(18) | 171.58(15) | N(1)-C(5)-C(18)-C(7) | 46.5(2) |
| N(4)-C(1)-C(6)-C(15) | -167.35(15) | C(11)-C(5)-C(18)-C(28) | 90.4(2) |
| C(21)-C(1)-C(6)-C(15) | 14.3(3) | N(1)-C(5)-C(18)-C(28) | -78.8(2) |
| N(4)-C(1)-C(6)-C(9) | 70.69(19) | C(11)-C(5)-C(18)-C(26) | -21.0(3) |
| C(21)-C(1)-C(6)-C(9) | -107.6(2) | N(1)-C(5)-C(18)-C(26) | 169.85(15) |
| N(4)-C(1)-C(6)-C(14) | -52.2(2) | N(3)-C(7)-C(18)-C(5) | -58.83(19) |
| C(21)-C(1)-C(6)-C(14) | 129.5(2) | C(23)-C(7)-C(18)-C(5) | 59.6(2) |
| C(9)-N(3)-C(7)-C(23) | 45.06(17) | N(3)-C(7)-C(18)-C(28) | 65.45(19) |
| C(9)-N(3)-C(7)-C(18) | 172.86(14) | C(23)-C(7)-C(18)-C(28) | -176.16(15) |
| C(10)-N(2)-C(8)-C(25) | -19.92(18) | N(3)-C(7)-C(18)-C(26) | 177.29(14) |
| C(10)-N(2)-C(8)-C(4) | -145.14(15) | C(23)-C(7)-C(18)-C(26) | -64.32(19) |
| C(2)-C(4)-C(8)-N(2) | -49.3(2) | N(1)-C(3)-C(19)-C(11) | -0.22(19) |
| C(29)-C(4)-C(8)-N(2) | -170.85(15) | C(22)-C(3)-C(19)-C(11) | -174.01(17) |
| C(24)-C(4)-C(8)-N(2) | 74.13(18) | C(5)-C(11)-C(19)-C(3) | 0.3(2) |
| C(2)-C(4)-C(8)-C(25) | -168.53(14) | C(22)-C(16)-C(20)-C(31) | -35.51(19) |
| C(29)-C(4)-C(8)-C(25) | 69.94(19) | N(4)-C(1)-C(21)-C(12) | -0.42(19) |
| C(24)-C(4)-C(8)-C(25) | -45.08(19) | C(6)-C(1)-C(21)-C(12) | 178.06(19) |
| C(7)-N(3)-C(9)-C(13) | -28.42(17) | C(2)-C(12)-C(21)-C(1) | 0.6(2) |
| C(1)-C(6)-C(9)-N(3) | -53.90(18) | C(19)-C(3)-C(22)-C(10) | -129.08(19) |
| C(7)-N(3)-C(9)-C(6) | -153.03(14) | N(1)-C(3)-C(22)-C(10) | 58.1(2) |
| C(15)-C(6)-C(9)-N(3) | -176.37(13) | C(19)-C(3)-C(22)-C(16) | 104.5(2) |
| C(14)-C(6)-C(9)-N(3) | 68.55(17) | N(1)-C(3)-C(22)-C(16) | -68.37(19) |
| C(1)-C(6)-C(9)-C(13) | -171.41(15) | C(19)-C(3)-C(22)-C(30) | -5.2(2) |
| C(15)-C(6)-C(9)-C(13) | 66.12(19) | N(1)-C(3)-C(22)-C(30) | -178.02(15) |
| C(14)-C(6)-C(9)-C(13) | -48.96(19) | N(2)-C(10)-C(22)-C(3) | -68.35(19) |
| C(8)-N(2)-C(10)-C(17) | 40.16(17) | C(17)-C(10)-C(22)-C(3) | 50.7(2) |
| C(8)-N(2)-C(10)-C(22) | 168.00(14) | N(2)-C(10)-C(22)-C(16) | 57.24(19) |
| N(1)-C(5)-C(11)-C(19) | -0.32(19) | C(17)-C(10)-C(22)-C(16) | 176.32(15) |
| C(18)-C(5)-C(11)-C(19) | -170.81(17) | N(2)-C(10)-C(22)-C(30) | 168.17(15) |
| C(17)-C(10)-C(22)-C(30) | -72.76(19) | N(6)-C(38)-C(42)-C(43) | 50.48(18) |
| C(20)-C(16)-C(22)-C(3) | -73.40(17) | C(39)-C(38)-C(42)-C(43) | -69.79(18) |
| C(20)-C(16)-C(22)-C(10) | 158.35(14) | N(6)-C(38)-C(42)-C(48) | 163.88(14) |
| C(20)-C(16)-C(22)-C(30) | 41.69(17) | C(39)-C(38)-C(42)-C(48) | 43.6(2) |
| N(3)-C(7)-C(23)-C(13) | -42.45(17) | C(51)-C(37)-C(43)-C(42) | -32.98(17) |
| C(18)-C(7)-C(23)-C(13) | -167.91(15) | C(49)#1-C(42)-C(43)-C(37) | -72.12(16) |
| C(9)-C(13)-C(23)-C(7) | 25.81(18) | C(38)-C(42)-C(43)-C(37) | 162.29(13) |
| C(2)-C(4)-C(24)-C(32) | -115.49(16) | C(48)-C(42)-C(43)-C(37) | 42.01(16) |
| C(29)-C(4)-C(24)-C(32) | 1.34(19) | C(49)-N(5)-C(44)-C(53) | 0.2(2) |
| C(8)-C(4)-C(24)-C(32) | 119.58(16) | C(49)-N(5)-C(44)-C(45) | 179.98(15) |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| C(10)-C(17)-C(25)-C(8) | 31.70(18) | C(53)-C(44)-C(45)-C(40) | 162.23(19) |
| N(2)-C(8)-C(25)-C(17) | -7.98(19) | N(5)-C(44)-C(45)-C(40) | -17.5(2) |
| C(4)-C(8)-C(25)-C(17) | 116.52(16) | C(53)-C(44)-C(45)-C(47) | -73.3(2) |
| C(5)-C(18)-C(26)-C(36) | 94.44(18) | N(5)-C(44)-C(45)-C(47) | 107.03(19) |
| C(7)-C(18)-C(26)-C(36) | -139.00(16) | C(53)-C(44)-C(45)-C(41) | 39.9(3) |
| C(28)-C(18)-C(26)-C(36) | -21.4(2) | N(5)-C(44)-C(45)-C(41) | -139.84(16) |
| C(6)-C(15)-C(27)-C(33) | 37.33(19) | N(6)-C(40)-C(45)-C(44) | 64.71(18) |
| C(5)-C(18)-C(28)-C(35) | -79.61(19) | C(46)-C(40)-C(45)-C(44) | -173.49(14) |
| C(7)-C(18)-C(28)-C(35) | 153.03(16) | N(6)-C(40)-C(45)-C(47) | -59.22(17) |
| C(26)-C(18)-C(28)-C(35) | 36.91(19) | C(46)-C(40)-C(45)-C(47) | 62.58(18) |
| C(2)-C(4)-C(29)-C(34) | 91.66(17) | N(6)-C(40)-C(45)-C(41) | -173.70(13) |
| C(8)-C(4)-C(29)-C(34) | -145.60(15) | C(46)-C(40)-C(45)-C(41) | -51.90(18) |
| C(24)-C(4)-C(29)-C(34) | -24.67(19) | C(52)-C(41)-C(45)-C(44) | -119.18(16) |
| C(3)-C(22)-C(30)-C(31) | 82.90(17) | C(52)-C(41)-C(45)-C(40) | 118.13(16) |
| C(10)-C(22)-C(30)-C(31) | -150.44(15) | C(52)-C(41)-C(45)-C(47) | -1.44(18) |
| C(16)-C(22)-C(30)-C(31) | -32.69(18) | C(38)-C(39)-C(46)-C(40) | -24.62(17) |
| C(16)-C(20)-C(31)-C(30) | 14.5(2) | N(6)-C(40)-C(46)-C(39) | 4.38(18) |
| C(22)-C(30)-C(31)-C(20) | 11.8(2) | C(45)-C(40)-C(46)-C(39) | -120.48(16) |
| C(4)-C(24)-C(32)-C(34) | 22.5(2) | C(44)-C(45)-C(47)-C(54) | 93.00(17) |
| C(15)-C(27)-C(33)-C(14) | -40.82(19) | C(40)-C(45)-C(47)-C(54) | -142.72(15) |
| C(6)-C(14)-C(33)-C(27) | 29.18(19) | C(41)-C(45)-C(47)-C(54) | -23.85(18) |
| C(24)-C(32)-C(34)-C(29) | -38.0(2) | C(49)#1-C(42)-C(48)-C(51) | 79.67(17) |
| C(4)-C(29)-C(34)-C(32) | 39.08(19) | C(38)-C(42)-C(48)-C(51) | -156.68(15) |
| C(18)-C(28)-C(35)-C(36) | -39.3(2) | C(43)-C(42)-C(48)-C(51) | -35.56(17) |
| C(28)-C(35)-C(36)-C(26) | 25.6(2) | C(44)-N(5)-C(49)-C(50) | 0.0(2) |
| C(18)-C(26)-C(36)-C(35) | -2.2(2) | C(44)-N(5)-C(49)-C(42)#1 | -175.30(15) |
| C(40)-N(6)-C(38)-C(42) | -161.95(13) | N(5)-C(49)-C(50)-C(53) | -0.2(2) |
| N(6)-C(38)-C(39)-C(46) | 36.19(17) | C(42)#1-C(49)-C(50)-C(53) | 174.48(18) |
| C(40)-N(6)-C(38)-C(39) | -34.29(17) | C(43)-C(37)-C(51)-C(48) | 10.26(19) |
| C(42)-C(38)-C(39)-C(46) | 160.18(14) | C(42)-C(48)-C(51)-C(37) | 16.19(19) |
| C(38)-N(6)-C(40)-C(45) | 144.90(14) | C(45)-C(41)-C(52)-C(54) | 26.0(2) |
| C(38)-N(6)-C(40)-C(46) | 18.49(17) | N(5)-C(44)-C(53)-C(50) | -0.3(2) |
| N(6)-C(38)-C(42)-C(49)#1 | -74.22(17) | C(45)-C(44)-C(53)-C(50) | 179.93(18) |
| C(39)-C(38)-C(42)-C(49)#1 | 165.51(14) | C(49)-C(50)-C(53)-C(44) | 0.3(2) |
| C(45)-C(47)-C(54)-C(52) | 40.35(19) | | |
| C(41)-C(52)-C(54)-C(47) | -40.73(19) | | |

10.3 Composé 196a



| | |
|--|--|
| Formule brute | C ₄₀ H ₆₈ N ₄ |
| Poids moléculaire | 604.98 |
| Forme et couleur du cristal | plate, incolore |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.27 x 0.25 x 0.10 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | C 2/c |
| a (Å) | 17.7992(12) |
| b (Å) | 17.1747(11) |
| c (Å) | 11.7588(8) |
| α(°) | 90 |
| β(°) | 94.373(6) |
| γ(°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 3584.2(4) |
| Z | 4 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.121 g/cm ³ |
| μ(Mo Kα) (mm ⁻¹) | 0.065 |
| Température (K) | 173(2) K |
| F(000) | 1344 |
| Domaine angulaire (°) | 2.30 < θ < 29.59 |
| Paramètres affinés de la cellule | 335 |
| Nb de réflexions mesurées | 24286 |
| Nb de réflexions utilisées | 4843 |
| Nb de réflexions observées [I > 2σ(I)] | 3147 |
| R _{int} | 0.0911 |
| Indice R final [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0616, wR2 = 0.1263 |
| Indices R (all data) | R1 = 0.1033, wR2 = 0.1419 |
| Nb de paramètres affinés | 335 |
| « Goodness-of-fit » | 1.022 |

Données cristallographiques

| | |
|--|---------------|
| Max delta/sigma | <0.001 |
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ (e.Å ⁻³) | 0.356, -0.243 |

- R1 [= $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$]
- wR2 [= $\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)$]^{1/2}]

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|----------|
| N(1)-C(4) | 1.366(2) | C(11)-H(11B) | 0.96(2) |
| N(1)-C(1) | 1.374(2) | C(11)-H(11C) | 1.01(2) |
| N(1)-H(1) | 0.87(2) | C(12)-C(13) | 1.536(2) |
| N(2)-C(6) | 1.474(2) | C(12)-H(12A) | 0.98(2) |
| N(2)-C(9) | 1.481(2) | C(12)-H(12B) | 1.03(2) |
| N(2)-H(2) | 0.95(2) | C(13)-C(15) | 1.521(3) |
| C(1)-C(2) | 1.369(3) | C(13)-C(14) | 1.522(3) |
| C(1)-C(10) | 1.515(2) | C(13)-H(13A) | 0.97(2) |
| C(2)-C(3) | 1.422(3) | C(14)-H(14A) | 1.00(2) |
| C(2)-H(2A) | 0.93(2) | C(14)-H(14B) | 0.96(2) |
| C(3)-C(4) | 1.371(3) | C(14)-H(14C) | 0.99(2) |
| C(3)-H(3A) | 1.01(2) | C(15)-H(15A) | 1.00(2) |
| C(4)-C(5) | 1.505(2) | C(15)-H(15B) | 1.00(3) |
| C(5)-C(11) | 1.531(2) | C(15)-H(15C) | 0.99(2) |
| C(5)-C(12) | 1.550(2) | C(16)-H(16A) | 0.97(2) |
| C(5)-C(6) | 1.553(2) | C(16)-H(16B) | 0.99(2) |
| C(6)-C(7) | 1.521(2) | C(16)-H(16C) | 0.99(2) |
| C(6)-H(6A) | 1.023(17) | C(17)-C(18) | 1.539(3) |
| C(7)-C(8) | 1.524(3) | C(17)-H(17A) | 1.01(2) |
| C(7)-H(7A) | 1.02(2) | C(17)-H(17B) | 0.96(2) |
| C(7)-H(7B) | 0.97(3) | C(18)-C(19) | 1.509(3) |
| C(8)-C(9) | 1.532(3) | C(18)-C(20) | 1.518(3) |
| C(8)-H(8A) | 0.98(3) | C(18)-H(18A) | 0.99(2) |
| C(8)-H(8B) | 1.04(3) | C(19)-H(19A) | 0.99(3) |
| C(9)-C(10)#1 | 1.555(2) | C(19)-H(19B) | 1.01(3) |
| C(9)-H(9A) | 1.08(2) | C(19)-H(19C) | 0.93(4) |
| C(10)-C(16) | 1.538(2) | C(20)-H(20A) | 0.92(3) |
| C(10)-C(17) | 1.543(2) | C(20)-H(20B) | 1.00(3) |
| C(10)-C(9)#1 | 1.555(2) | C(20)-H(20C) | 0.99(3) |
| C(11)-H(11A) | 0.98(3) | | |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(4)-N(1)-C(1) | 111.38(15) | C(7)-C(8)-H(8B) | 108.9(16) |
| C(4)-N(1)-H(1) | 124.4(12) | C(9)-C(8)-H(8B) | 110.3(17) |
| C(1)-N(1)-H(1) | 123.9(12) | H(8A)-C(8)-H(8B) | 107(2) |
| C(6)-N(2)-C(9) | 105.45(13) | N(2)-C(9)-C(8) | 103.32(16) |
| C(6)-N(2)-H(2) | 110.5(13) | N(2)-C(9)-C(10)#1 | 115.55(13) |
| C(9)-N(2)-H(2) | 112.1(13) | C(8)-C(9)-C(10)#1 | 117.10(16) |
| C(2)-C(1)-N(1) | 106.16(15) | N(2)-C(9)-H(9A) | 106.8(12) |
| C(2)-C(1)-C(10) | 133.65(16) | C(8)-C(9)-H(9A) | 106.5(12) |
| N(1)-C(1)-C(10) | 120.10(15) | C(10)#1-C(9)-H(9A) | 106.9(12) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 108.22(16) | C(1)-C(10)-C(16) | 110.14(15) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 124.5(14) | C(1)-C(10)-C(17) | 109.36(14) |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 127.3(14) | C(16)-C(10)-C(17) | 108.63(14) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 107.56(17) | C(1)-C(10)-C(9)#1 | 109.41(14) |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 127.4(13) | C(16)-C(10)-C(9)#1 | 105.97(14) |
| C(2)-C(3)-H(3A) | 125.0(13) | C(17)-C(10)-C(9)#1 | 113.25(15) |
| N(1)-C(4)-C(3) | 106.68(15) | C(5)-C(11)-H(11A) | 110.4(14) |
| N(1)-C(4)-C(5) | 120.08(15) | C(5)-C(11)-H(11B) | 111.9(14) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 132.21(16) | H(11A)-C(11)-H(11B) | 105(2) |
| C(4)-C(5)-C(11) | 110.29(15) | C(5)-C(11)-H(11C) | 109.1(13) |
| C(4)-C(5)-C(12) | 109.82(13) | H(11A)-C(11)-H(11C) | 110.0(19) |
| C(11)-C(5)-C(12) | 108.71(15) | H(11B)-C(11)-H(11C) | 110(2) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 113.65(14) | C(13)-C(12)-C(5) | 118.09(14) |
| C(11)-C(5)-C(6) | 107.29(14) | C(13)-C(12)-H(12A) | 108.6(11) |
| C(12)-C(5)-C(6) | 106.90(13) | C(5)-C(12)-H(12A) | 109.3(12) |
| N(2)-C(6)-C(7) | 100.74(14) | C(13)-C(12)-H(12B) | 111.6(12) |
| N(2)-C(6)-C(5) | 114.99(13) | C(5)-C(12)-H(12B) | 104.7(12) |
| C(7)-C(6)-C(5) | 117.86(15) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 103.5(16) |
| N(2)-C(6)-H(6A) | 110.8(9) | C(15)-C(13)-C(14) | 109.90(16) |
| C(7)-C(6)-H(6A) | 101.6(9) | C(15)-C(13)-C(12) | 112.48(15) |
| C(5)-C(6)-H(6A) | 109.8(9) | C(14)-C(13)-C(12) | 110.10(15) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 103.56(17) | C(15)-C(13)-H(13A) | 107.4(12) |
| C(6)-C(7)-H(7A) | 112.7(13) | C(14)-C(13)-H(13A) | 107.0(13) |
| C(8)-C(7)-H(7A) | 111.6(12) | C(12)-C(13)-H(13A) | 109.8(12) |
| C(6)-C(7)-H(7B) | 110.1(15) | C(13)-C(14)-H(14A) | 110.5(14) |
| C(8)-C(7)-H(7B) | 111.3(15) | C(13)-C(14)-H(14B) | 110.5(13) |
| H(7A)-C(7)-H(7B) | 107.7(19) | H(14A)-C(14)-H(14B) | 105.4(18) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 106.09(16) | C(13)-C(14)-H(14C) | 110.7(14) |
| C(7)-C(8)-H(8A) | 113.6(17) | H(14A)-C(14)-H(14C) | 112.1(19) |
| C(9)-C(8)-H(8A) | 111.0(17) | H(14B)-C(14)-H(14C) | 107.4(19) |

Données cristallographiques

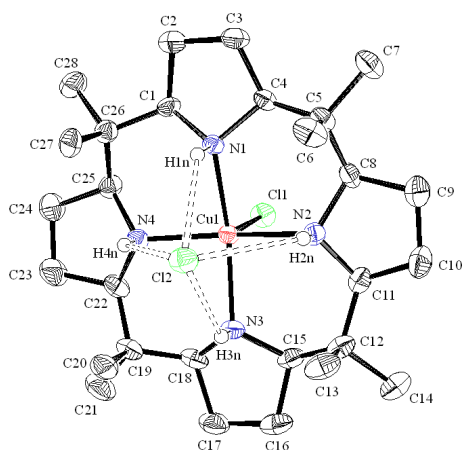
| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(13)-C(15)-H(15A) | 110.8(12) | C(19)-C(18)-C(20) | 109.89(18) |
| C(13)-C(15)-H(15B) | 113.4(14) | C(19)-C(18)-C(17) | 114.00(16) |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 105.8(18) | C(20)-C(18)-C(17) | 111.14(19) |
| C(13)-C(15)-H(15C) | 109.3(14) | C(19)-C(18)-H(18A) | 105.9(12) |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.3(19) | C(20)-C(18)-H(18A) | 105.4(13) |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 108.1(19) | C(17)-C(18)-H(18A) | 110.0(12) |
| C(10)-C(16)-H(16A) | 113.0(13) | C(18)-C(19)-H(19A) | 111.6(14) |
| C(10)-C(16)-H(16B) | 108.4(13) | C(18)-C(19)-H(19B) | 108.6(18) |
| H(16A)-C(16)-H(16B) | 106.9(19) | H(19A)-C(19)-H(19B) | 107(2) |
| C(10)-C(16)-H(16C) | 112.7(12) | C(18)-C(19)-H(19C) | 115(2) |
| H(16A)-C(16)-H(16C) | 107.4(18) | H(19A)-C(19)-H(19C) | 108(2) |
| H(16B)-C(16)-H(16C) | 108.2(19) | H(19B)-C(19)-H(19C) | 107(3) |
| C(18)-C(17)-C(10) | 115.93(15) | C(18)-C(20)-H(20A) | 106.4(18) |
| C(18)-C(17)-H(17A) | 109.4(12) | C(18)-C(20)-H(20B) | 112.1(17) |
| C(10)-C(17)-H(17A) | 109.5(12) | H(20A)-C(20)-H(20B) | 114(2) |
| C(18)-C(17)-H(17B) | 108.1(12) | C(18)-C(20)-H(20C) | 113.1(19) |
| C(10)-C(17)-H(17B) | 107.6(12) | H(20A)-C(20)-H(20C) | 101(2) |
| H(17A)-C(17)-H(17B) | 105.8(16) | H(20B)-C(20)-H(20C) | 110(2) |

Angles dièdres (°)

| | | | |
|----------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(4)-N(1)-C(1)-C(2) | 0.18(19) | N(2)-C(6)-C(7)-C(8) | -38.82(18) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(10) | 177.25(15) | C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | -164.74(16) |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -0.1(2) | C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | 18.2(2) |
| C(10)-C(1)-C(2)-C(3) | -176.64(18) | C(6)-N(2)-C(9)-C(8) | -34.84(19) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.0(2) | C(6)-N(2)-C(9)-C(10)#1 | -164.04(15) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(3) | -0.2(2) | C(7)-C(8)-C(9)-N(2) | 9.3(2) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(5) | 169.62(15) | C(7)-C(8)-C(9)-C(10)#1 | 137.54(17) |
| C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | 0.1(2) | C(2)-C(1)-C(10)-C(16) | -5.5(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -167.97(18) | N(1)-C(1)-C(10)-C(16) | 178.34(15) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(11) | 167.03(16) | C(2)-C(1)-C(10)-C(17) | 113.8(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(11) | -26.2(3) | N(1)-C(1)-C(10)-C(17) | -62.3(2) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(12) | -73.2(2) | C(2)-C(1)-C(10)-C(9)#1 | -121.7(2) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(12) | 93.5(2) | N(1)-C(1)-C(10)-C(9)#1 | 62.2(2) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | 46.5(2) | C(4)-C(5)-C(12)-C(13) | -54.20(19) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -146.76(19) | C(11)-C(5)-C(12)-C(13) | 66.5(2) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(7) | 46.39(17) | C(6)-C(5)-C(12)-C(13) | -177.93(14) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(5) | 174.21(15) | C(5)-C(12)-C(13)-C(15) | 92.24(19) |
| C(4)-C(5)-C(6)-N(2) | -56.89(19) | C(5)-C(12)-C(13)-C(14) | -144.82(17) |
| C(11)-C(5)-C(6)-N(2) | -179.08(14) | C(1)-C(10)-C(17)-C(18) | -57.91(19) |
| C(12)-C(5)-C(6)-N(2) | 64.44(18) | C(16)-C(10)-C(17)-C(18) | 62.3(2) |

| | | | |
|----------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | 61.7(2) | C(9)#1-C(10)-C(17)-C(18) | 179.78(14) |
| C(11)-C(5)-C(6)-C(7) | -60.46(19) | C(10)-C(17)-C(18)-C(19) | 93.6(2) |
| C(12)-C(5)-C(6)-C(7) | -176.93(15) | C(10)-C(17)-C(18)-C(20) | -141.50(19) |

10.4 Complexe de cuivre(II) 207



| | |
|----------------------------------|--|
| Formule brute | C ₃₀ H ₅₆ Cl ₆ CuN ₄ |
| Poids moléculaire | 749.03 |
| Forme et couleur du cristal | plate, turquoise |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.50 x 0.50 x 0.10 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | P 21/c |
| a (Å) | 11.8941(7) |
| b (Å) | 35.435(3) |
| c (Å) | 8.6113(5) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 102.076(7) |
| γ (°) | 90.00 |
| Volume (Å ³) | 3549.1(4) |
| Z | 4 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.402 |
| μ(Mo Kα) (mm ⁻¹) | 1.094 |
| Température (K) | 173(2) |
| F(000) | 1580 |
| Domaine angulaire (°) | 2.28 < θ < 25.90 |
| Paramètres affinés de la cellule | 378 |
| Nb de réflexions mesurées | 24961 |

| | |
|---|----------------------------------|
| Nb de réflexions utilisées | 6499 |
| Nb de réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$] | 4701 |
| R_{int} | 0.0514 |
| Indice R final [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0493$, $wR_2 = 0.1292$ |
| Indices R (all data) | $R_1 = 0.0698$, $wR_2 = 0.1380$ |
| Nb de paramètres affinés | 378 |
| « Goodness-of-fit » | 1.065 |
| Max delta/sigma | 0.000 |
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ ($e.\text{\AA}^{-3}$) | 2.299, -1.287 |

- F_o^2 : $wR_2 = [S[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$
- $w^{-1} = [S(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ et $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|-------------|----------|-------------|-----------|
| C(1)-N(1) | 1.508(4) | C(16)-C(17) | 1.507(7) |
| C(1)-C(26) | 1.523(5) | C(17)-C(18) | 1.546(5) |
| C(1)-C(2) | 1.544(5) | C(18)-N(3) | 1.504(5) |
| C(2)-C(3) | 1.517(6) | C(18)-C(19) | 1.515(6) |
| C(3)-C(4) | 1.533(5) | C(19)-C(22) | 1.531(5) |
| C(4)-N(1) | 1.508(4) | C(19)-C(20) | 1.542(5) |
| C(4)-C(5) | 1.518(5) | C(19)-C(21) | 1.554(6) |
| C(5)-C(8) | 1.528(5) | C(22)-N(4) | 1.496(5) |
| C(5)-C(7) | 1.547(5) | C(22)-C(23) | 1.523(6) |
| C(5)-C(6) | 1.547(5) | C(23)-C(24) | 1.516(6) |
| C(8)-N(2) | 1.506(4) | C(24)-C(25) | 1.552(6) |
| C(8)-C(9) | 1.544(6) | C(25)-N(4) | 1.513(4) |
| C(9)-C(10) | 1.520(6) | C(25)-C(26) | 1.524(5) |
| C(10)-C(11) | 1.521(6) | C(26)-C(27) | 1.539(5) |
| C(11)-N(2) | 1.496(5) | C(26)-C(28) | 1.546(5) |
| C(11)-C(12) | 1.537(5) | C(29)-Cl(4) | 1.757(5) |
| C(12)-C(15) | 1.525(6) | C(29)-Cl(3) | 1.760(5) |
| C(12)-C(14) | 1.538(5) | C(30)-Cl(5) | 1.747(5) |
| C(12)-C(13) | 1.543(5) | C(30)-Cl(6) | 1.753(5) |
| C(15)-N(3) | 1.492(5) | Cl(1)-Cu(1) | 2.4320(9) |
| C(15)-C(16) | 1.546(5) | Cu(1)-N(2) | 2.110(3) |
| C(16)-C(17) | 1.507(7) | Cu(1)-N(4) | 2.113(3) |
| C(17)-C(18) | 1.546(5) | Cu(1)-N(1) | 2.135(3) |
| C(18)-N(3) | 1.504(5) | Cu(1)-N(3) | 2.135(3) |
| C(18)-C(19) | 1.515(6) | | |
| C(11)-C(12) | 1.537(5) | | |
| C(12)-C(15) | 1.525(6) | | |

| | | | |
|-------------|----------|--|--|
| C(12)-C(14) | 1.538(5) | | |
| C(12)-C(13) | 1.543(5) | | |
| C(15)-N(3) | 1.492(5) | | |
| C(15)-C(16) | 1.546(5) | | |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|------------|
| N(1)-C(1)-C(26) | 116.6(3) | N(4)-C(22)-C(19) | 115.2(3) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 104.8(3) | C(23)-C(22)-C(19) | 115.8(3) |
| C(26)-C(1)-C(2) | 115.1(3) | C(24)-C(23)-C(22) | 104.2(3) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 105.5(3) | C(23)-C(24)-C(25) | 105.4(3) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 104.5(3) | N(4)-C(25)-C(26) | 114.1(3) |
| N(1)-C(4)-C(5) | 117.2(3) | N(4)-C(25)-C(24) | 105.9(3) |
| N(1)-C(4)-C(3) | 104.3(3) | C(26)-C(25)-C(24) | 114.4(3) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 116.2(3) | C(1)-C(26)-C(25) | 108.8(3) |
| C(4)-C(5)-C(8) | 108.9(3) | C(1)-C(26)-C(27) | 113.7(3) |
| C(4)-C(5)-C(7) | 106.4(3) | C(25)-C(26)-C(27) | 112.0(3) |
| C(8)-C(5)-C(7) | 108.0(3) | C(1)-C(26)-C(28) | 105.4(3) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 113.0(3) | C(25)-C(26)-C(28) | 107.4(3) |
| C(8)-C(5)-C(6) | 112.3(3) | C(27)-C(26)-C(28) | 109.0(3) |
| C(7)-C(5)-C(6) | 107.9(3) | Cl(4)-C(29)-Cl(3) | 111.2(3) |
| N(2)-C(8)-C(5) | 114.4(3) | Cl(5)-C(30)-Cl(6) | 111.2(3) |
| N(2)-C(8)-C(9) | 105.6(3) | N(2)-Cu(1)-N(4) | 164.13(11) |
| C(5)-C(8)-C(9) | 115.0(3) | N(2)-Cu(1)-N(1) | 88.62(11) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 105.9(3) | N(4)-Cu(1)-N(1) | 87.95(11) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 104.2(3) | N(2)-Cu(1)-N(3) | 88.98(12) |
| N(2)-C(11)-C(10) | 104.7(3) | N(4)-Cu(1)-N(3) | 88.99(11) |
| N(2)-C(11)-C(12) | 115.5(3) | N(1)-Cu(1)-N(3) | 160.14(10) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 115.8(3) | N(2)-Cu(1)-Cl(1) | 97.07(8) |
| C(15)-C(12)-C(11) | 108.7(3) | N(4)-Cu(1)-Cl(1) | 98.80(8) |
| C(15)-C(12)-C(14) | 107.9(3) | N(1)-Cu(1)-Cl(1) | 101.28(7) |
| C(11)-C(12)-C(14) | 107.3(3) | N(3)-Cu(1)-Cl(1) | 98.58(8) |
| C(15)-C(12)-C(13) | 112.1(3) | C(4)-N(1)-C(1) | 100.3(2) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 112.2(3) | C(4)-N(1)-Cu(1) | 120.8(2) |
| C(14)-C(12)-C(13) | 108.5(3) | C(1)-N(1)-Cu(1) | 119.6(2) |
| N(3)-C(15)-C(12) | 115.1(3) | C(11)-N(2)-C(8) | 102.3(3) |
| N(3)-C(15)-C(16) | 104.8(3) | C(11)-N(2)-Cu(1) | 119.7(2) |
| C(12)-C(15)-C(16) | 115.4(3) | C(8)-N(2)-Cu(1) | 117.2(2) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 105.6(3) | C(15)-N(3)-C(18) | 102.3(3) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 105.4(3) | C(15)-N(3)-Cu(1) | 118.8(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| N(3)-C(18)-C(19) | 114.9(3) | C(18)-N(3)-Cu(1) | 118.6(2) |
| N(3)-C(18)-C(17) | 104.9(3) | C(22)-N(4)-C(25) | 101.5(3) |
| C(19)-C(18)-C(17) | 115.8(3) | C(22)-N(4)-Cu(1) | 120.8(2) |
| C(18)-C(19)-C(22) | 108.7(3) | C(25)-N(4)-Cu(1) | 117.9(2) |
| C(18)-C(19)-C(20) | 112.7(3) | C(22)-C(19)-C(20) | 112.8(3) |
| C(18)-C(19)-C(21) | 107.4(3) | C(20)-C(19)-C(21) | 108.2(3) |
| C(22)-C(19)-C(21) | 106.7(3) | N(4)-C(22)-C(23) | 104.6(3) |

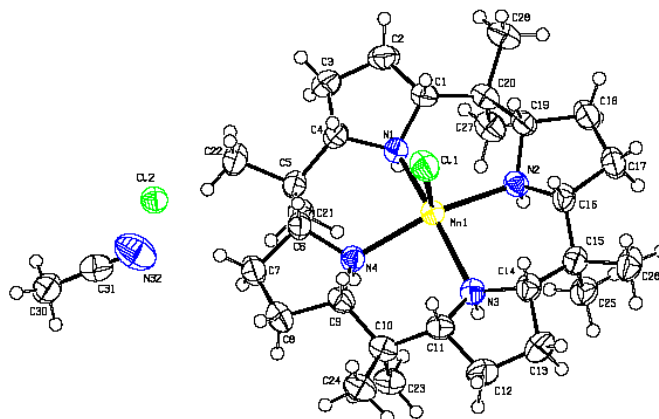
Angles dièdres (°)

| | | | |
|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 22.3(4) | N(3)-C(18)-C(19)-C(21) | -173.1(3) |
| C(26)-C(1)-C(2)-C(3) | 151.8(3) | C(17)-C(18)-C(19)-C(21) | -50.5(4) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 5.5(4) | C(18)-C(19)-C(22)-N(4) | -69.1(4) |
| C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | -31.4(4) | C(20)-C(19)-C(22)-N(4) | 56.7(5) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -162.0(3) | C(21)-C(19)-C(22)-N(4) | 175.4(3) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(8) | 63.9(4) | C(18)-C(19)-C(22)-C(23) | 168.5(4) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(8) | -171.8(3) | C(20)-C(19)-C(22)-C(23) | -65.8(5) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(7) | -179.9(3) | C(21)-C(19)-C(22)-C(23) | 53.0(5) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(7) | -55.6(4) | N(4)-C(22)-C(23)-C(24) | 36.4(4) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | -61.7(4) | C(19)-C(22)-C(23)-C(24) | 164.2(3) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 62.5(4) | C(22)-C(23)-C(24)-C(25) | -14.4(5) |
| C(4)-C(5)-C(8)-N(2) | -72.2(4) | C(23)-C(24)-C(25)-N(4) | -12.0(4) |
| C(7)-C(5)-C(8)-N(2) | 172.6(3) | C(23)-C(24)-C(25)-C(26) | -138.6(4) |
| C(6)-C(5)-C(8)-N(2) | 53.8(4) | N(1)-C(1)-C(26)-C(25) | -66.0(4) |
| C(4)-C(5)-C(8)-C(9) | 165.3(3) | C(2)-C(1)-C(26)-C(25) | 170.5(3) |
| C(7)-C(5)-C(8)-C(9) | 50.2(4) | N(1)-C(1)-C(26)-C(27) | 59.6(4) |
| C(6)-C(5)-C(8)-C(9) | -68.7(4) | C(2)-C(1)-C(26)-C(27) | -63.9(4) |
| N(2)-C(8)-C(9)-C(10) | 12.9(4) | N(1)-C(1)-C(26)-C(28) | 179.0(3) |
| C(5)-C(8)-C(9)-C(10) | 140.0(3) | C(2)-C(1)-C(26)-C(28) | 55.5(4) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 12.7(5) | N(4)-C(25)-C(26)-C(1) | 70.7(4) |
| C(9)-C(10)-C(11)-N(2) | -34.2(4) | C(24)-C(25)-C(26)-C(1) | -167.1(3) |
| C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | -162.6(3) | N(4)-C(25)-C(26)-C(27) | -55.9(4) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(15) | 68.9(4) | C(24)-C(25)-C(26)-C(27) | 66.2(4) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(15) | -168.2(3) | N(4)-C(25)-C(26)-C(28) | -175.6(3) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(14) | -174.6(3) | C(24)-C(25)-C(26)-C(28) | -53.5(4) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(14) | -51.8(4) | C(5)-C(4)-N(1)-C(1) | 174.8(3) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(13) | -55.5(5) | C(3)-C(4)-N(1)-C(1) | 44.8(3) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 67.4(4) | C(5)-C(4)-N(1)-Cu(1) | -51.3(4) |
| C(11)-C(12)-C(15)-N(3) | -70.2(4) | C(3)-C(4)-N(1)-Cu(1) | 178.7(2) |
| C(14)-C(12)-C(15)-N(3) | 173.8(3) | C(26)-C(1)-N(1)-C(4) | -169.7(3) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| C(13)-C(12)-C(15)-N(3) | 54.4(4) | C(2)-C(1)-N(1)-C(4) | -41.1(3) |
| C(11)-C(12)-C(15)-C(16) | 167.6(3) | C(26)-C(1)-N(1)-Cu(1) | 55.7(4) |
| C(14)-C(12)-C(15)-C(16) | 51.5(4) | C(2)-C(1)-N(1)-Cu(1) | -175.6(2) |
| C(13)-C(12)-C(15)-C(16) | -67.9(4) | N(2)-Cu(1)-N(1)-C(4) | 33.4(2) |
| N(3)-C(15)-C(16)-C(17) | 25.6(4) | N(4)-Cu(1)-N(1)-C(4) | -162.1(2) |
| C(12)-C(15)-C(16)-C(17) | 153.3(3) | N(3)-Cu(1)-N(1)-C(4) | 116.6(4) |
| C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | -1.2(4) | Cl(1)-Cu(1)-N(1)-C(4) | -63.6(2) |
| C(16)-C(17)-C(18)-N(3) | -23.5(4) | N(2)-Cu(1)-N(1)-C(1) | 158.7(2) |
| C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | -151.3(4) | N(4)-Cu(1)-N(1)-C(1) | -36.8(2) |
| N(3)-C(18)-C(19)-C(22) | 71.8(4) | N(3)-Cu(1)-N(1)-C(1) | -118.1(4) |
| C(17)-C(18)-C(19)-C(22) | -165.6(3) | Cl(1)-Cu(1)-N(1)-C(1) | 61.8(2) |
| N(3)-C(18)-C(19)-C(20) | -54.0(4) | C(10)-C(11)-N(2)-C(8) | 42.2(3) |
| C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | 68.6(4) | C(12)-C(11)-N(2)-C(8) | 170.8(3) |
| C(10)-C(11)-N(2)-Cu(1) | 173.7(2) | N(1)-Cu(1)-N(3)-C(15) | -119.3(4) |
| C(12)-C(11)-N(2)-Cu(1) | -57.7(4) | Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(15) | 60.8(3) |
| C(5)-C(8)-N(2)-C(11) | -161.1(3) | N(2)-Cu(1)-N(3)-C(18) | -161.2(2) |
| C(9)-C(8)-N(2)-C(11) | -33.7(4) | N(4)-Cu(1)-N(3)-C(18) | 34.5(2) |
| C(5)-C(8)-N(2)-Cu(1) | 65.9(4) | N(1)-Cu(1)-N(3)-C(18) | 115.6(4) |
| C(9)-C(8)-N(2)-Cu(1) | -166.7(3) | Cl(1)-Cu(1)-N(3)-C(18) | -64.2(2) |
| N(4)-Cu(1)-N(2)-C(11) | 118.1(4) | C(23)-C(22)-N(4)-C(25) | -43.4(3) |
| N(1)-Cu(1)-N(2)-C(11) | -164.3(2) | C(19)-C(22)-N(4)-C(25) | -171.7(3) |
| N(3)-Cu(1)-N(2)-C(11) | 35.4(2) | C(23)-C(22)-N(4)-Cu(1) | -176.0(2) |
| Cl(1)-Cu(1)-N(2)-C(11) | -63.1(2) | C(19)-C(22)-N(4)-Cu(1) | 55.7(4) |
| N(4)-Cu(1)-N(2)-C(8) | -117.2(4) | C(26)-C(25)-N(4)-C(22) | 160.6(3) |
| N(1)-Cu(1)-N(2)-C(8) | -39.6(2) | C(24)-C(25)-N(4)-C(22) | 33.9(3) |
| N(3)-Cu(1)-N(2)-C(8) | 160.1(2) | C(26)-C(25)-N(4)-Cu(1) | -65.1(3) |
| Cl(1)-Cu(1)-N(2)-C(8) | 61.6(2) | C(24)-C(25)-N(4)-Cu(1) | 168.2(2) |
| C(12)-C(15)-N(3)-C(18) | -167.8(3) | N(2)-Cu(1)-N(4)-C(22) | -116.1(4) |
| C(16)-C(15)-N(3)-C(18) | -40.0(3) | N(1)-Cu(1)-N(4)-C(22) | 166.3(2) |
| C(12)-C(15)-N(3)-Cu(1) | 59.6(3) | N(3)-Cu(1)-N(4)-C(22) | -33.3(2) |
| C(16)-C(15)-N(3)-Cu(1) | -172.6(2) | Cl(1)-Cu(1)-N(4)-C(22) | 65.2(2) |
| C(19)-C(18)-N(3)-C(15) | 167.6(3) | N(2)-Cu(1)-N(4)-C(25) | 118.7(4) |
| C(17)-C(18)-N(3)-C(15) | 39.3(3) | N(1)-Cu(1)-N(4)-C(25) | 41.0(2) |
| C(19)-C(18)-N(3)-Cu(1) | -59.6(3) | N(3)-Cu(1)-N(4)-C(25) | -158.6(2) |
| C(17)-C(18)-N(3)-Cu(1) | 172.1(2) | Cl(1)-Cu(1)-N(4)-C(25) | -60.1(2) |
| N(2)-Cu(1)-N(3)-C(15) | -36.2(3) | | |
| N(4)-Cu(1)-N(3)-C(15) | 159.6(3) | | |

10.5 Complexe de manganèse(II) 208



| | |
|--|--|
| Formule brute | C ₃₀ H ₅₅ Cl ₂ MnN ₅ |
| Poids moléculaire | 611.63 |
| Forme et couleur du cristal | rod coloré |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.36 x 0.20 x 0.16 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | P 2 ₁ /n |
| a (Å) | 8.7002(8) |
| b (Å) | b = 8.9292(5) |
| c (Å) | c = 41.106(4) |
| α(°) | 90 |
| β(°) | 95.248(8) |
| γ(°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 3180.0(5) |
| Z | 4 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.278 g/cm ³ |
| μ (Mo Ka) (mm ⁻¹) | 0.610 |
| Température (K) | 173(2) K |
| F(000) | 1316 |
| Domaine angulaire (°) | 99 < θ < 25.65 |
| Paramètres affinés de la cellule | 353 |
| Nb de réflexions mesurées | 17513 |
| Nb de réflexions utilisées | 5657 |
| Nb de réflexions observées [I > 2σ(I)] | 3656 |
| R _{int} | 0.0601 |
| Indice R final [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0416, wR2 = 0.0878 |

| | |
|--|---------------------------|
| Indices R (all data) | R1 = 0.0727, wR2 = 0.0953 |
| Nb de paramètres affinés | 353 |
| « Goodness-of-fit » | 0.873 |
| Max delta/sigma | 0.001 |
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ (e.Å ⁻³) | 0.307, -0.351 |

- $R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$
- $wR2 = \left[\frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(wF_o^4)} \right]^{1/2}$

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|-------------|-----------|--------------|----------|
| Mn(1)-N(2) | 2.212(2) | C(10)-C(11) | 1.540(4) |
| Mn(1)-N(4) | 2.214(2) | C(11)-C(12) | 1.543(4) |
| Mn(1)-N(3) | 2.217(2) | C(11)-H(11) | 1.0000 |
| Mn(1)-N(1) | 2.217(2) | C(12)-C(13) | 1.519(4) |
| Mn(1)-Cl(1) | 2.3967(9) | C(12)-H(12A) | 0.9900 |
| N(1)-C(1) | 1.488(4) | C(12)-H(12B) | 0.9900 |
| N(1)-C(4) | 1.496(3) | C(13)-C(14) | 1.539(4) |
| N(1)-H(1) | 0.9300 | C(13)-H(13A) | 0.9900 |
| N(2)-C(19) | 1.488(4) | C(13)-H(13B) | 0.9900 |
| N(2)-C(16) | 1.493(3) | C(14)-C(15) | 1.545(4) |
| N(2)-H(2) | 0.9300 | C(14)-H(14) | 1.0000 |
| N(3)-C(14) | 1.496(3) | C(15)-C(16) | 1.533(4) |
| N(3)-C(11) | 1.499(3) | C(15)-C(25) | 1.534(4) |
| N(3)-H(3) | 0.9300 | C(15)-C(26) | 1.544(4) |
| N(4)-C(9) | 1.492(3) | C(16)-C(17) | 1.550(4) |
| N(4)-C(6) | 1.494(3) | C(16)-H(16) | 1.0000 |
| N(4)-H(4) | 0.9300 | C(17)-C(18) | 1.527(4) |
| C(1)-C(2) | 1.545(4) | C(17)-H(17A) | 0.9900 |
| C(1)-C(20) | 1.546(4) | C(17)-H(17B) | 0.9900 |
| C(1)-H(1A) | 1.0000 | C(18)-C(19) | 1.537(4) |
| C(2)-C(3) | 1.522(4) | C(18)-H(18A) | 0.9900 |
| C(2)-H(2A) | 0.9900 | C(18)-H(18B) | 0.9900 |
| C(2)-H(2B) | 0.9900 | C(19)-C(20) | 1.540(4) |
| C(3)-C(4) | 1.535(4) | C(19)-H(19) | 1.0000 |
| C(3)-H(3A) | 0.9900 | C(20)-C(27) | 1.529(4) |
| C(3)-H(3B) | 0.9900 | C(20)-C(28) | 1.539(4) |
| C(4)-C(5) | 1.544(4) | C(21)-H(21A) | 0.9800 |
| C(4)-H(4A) | 1.0000 | C(21)-H(21B) | 0.9800 |
| C(5)-C(6) | 1.527(4) | C(21)-H(21C) | 0.9800 |
| C(5)-C(21) | 1.531(4) | C(22)-H(22A) | 0.9800 |

Données cristallographiques

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| C(5)-C(22) | 1.546(4) | C(22)-H(22B) | 0.9800 |
| C(6)-C(7) | 1.538(4) | C(22)-H(22C) | 0.9800 |
| C(6)-H(6) | 1.0000 | C(23)-H(23A) | 0.9800 |
| C(7)-C(8) | 1.527(4) | C(23)-H(23B) | 0.9800 |
| C(7)-H(7A) | 0.9900 | C(23)-H(23C) | 0.9800 |
| C(7)-H(7B) | 0.9900 | C(24)-H(24A) | 0.9800 |
| C(8)-C(9) | 1.544(4) | C(24)-H(24B) | 0.9800 |
| C(8)-H(8A) | 0.9900 | C(24)-H(24C) | 0.9800 |
| C(8)-H(8B) | 0.9900 | C(25)-H(25A) | 0.9800 |
| C(9)-C(10) | 1.543(4) | C(25)-H(25B) | 0.9800 |
| C(9)-H(9) | 1.0000 | C(25)-H(25C) | 0.9800 |
| C(10)-C(23) | 1.534(4) | C(26)-H(26A) | 0.9800 |
| C(10)-C(24) | 1.536(4) | C(26)-H(26B) | 0.9800 |
| C(26)-H(26C) | 0.9800 | C(28)-H(28C) | 0.9800 |
| C(27)-H(27A) | 0.9800 | N(32)-C(31) | 1.134(4) |
| C(27)-H(27B) | 0.9800 | C(30)-C(31) | 1.452(5) |
| C(27)-H(27C) | 0.9800 | C(30)-H(30A) | 0.9800 |
| C(28)-H(28A) | 0.9800 | C(30)-H(30B) | 0.9800 |
| C(28)-H(28B) | 0.9800 | C(30)-H(30C) | 0.9800 |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|------------------|----------|
| N(2)-Mn(1)-N(4) | 157.08(8) | C(3)-C(2)-H(2B) | 110.8 |
| N(2)-Mn(1)-N(3) | 87.92(8) | C(1)-C(2)-H(2B) | 110.8 |
| N(4)-Mn(1)-N(3) | 88.04(8) | H(2A)-C(2)-H(2B) | 108.9 |
| N(2)-Mn(1)-N(1) | 87.95(8) | C(2)-C(3)-C(4) | 106.2(2) |
| N(4)-Mn(1)-N(1) | 87.57(8) | C(2)-C(3)-H(3A) | 110.5 |
| N(3)-Mn(1)-N(1) | 158.46(8) | C(4)-C(3)-H(3A) | 110.5 |
| N(2)-Mn(1)-Cl(1) | 100.89(6) | C(2)-C(3)-H(3B) | 110.5 |
| N(4)-Mn(1)-Cl(1) | 102.03(6) | C(4)-C(3)-H(3B) | 110.5 |
| N(3)-Mn(1)-Cl(1) | 100.03(6) | H(3A)-C(3)-H(3B) | 108.7 |
| N(1)-Mn(1)-Cl(1) | 101.51(6) | N(1)-C(4)-C(3) | 104.2(2) |
| C(1)-N(1)-C(4) | 103.6(2) | N(1)-C(4)-C(5) | 114.7(2) |
| C(1)-N(1)-Mn(1) | 116.29(17) | C(3)-C(4)-C(5) | 116.6(2) |
| C(4)-N(1)-Mn(1) | 116.39(16) | N(1)-C(4)-H(4A) | 107.0 |
| C(1)-N(1)-H(1) | 106.6 | C(3)-C(4)-H(4A) | 107.0 |
| C(4)-N(1)-H(1) | 106.6 | C(5)-C(4)-H(4A) | 107.0 |
| Mn(1)-N(1)-H(1) | 106.6 | C(6)-C(5)-C(21) | 112.3(2) |
| C(19)-N(2)-C(16) | 102.9(2) | C(6)-C(5)-C(4) | 110.5(2) |
| C(19)-N(2)-Mn(1) | 117.31(15) | C(21)-C(5)-C(4) | 112.3(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|--------------------|------------|---------------------|----------|
| C(16)-N(2)-Mn(1) | 116.05(16) | C(6)-C(5)-C(22) | 106.4(2) |
| C(19)-N(2)-H(2) | 106.6 | C(21)-C(5)-C(22) | 108.2(2) |
| C(16)-N(2)-H(2) | 106.6 | C(4)-C(5)-C(22) | 106.8(2) |
| Mn(1)-N(2)-H(2) | 106.6 | N(4)-C(6)-C(5) | 116.1(2) |
| C(14)-N(3)-C(11) | 102.8(2) | N(4)-C(6)-C(7) | 103.9(2) |
| C(14)-N(3)-Mn(1) | 117.37(17) | C(5)-C(6)-C(7) | 116.7(2) |
| C(11)-N(3)-Mn(1) | 116.78(15) | N(4)-C(6)-H(6) | 106.5 |
| C(14)-N(3)-H(3) | 106.3 | C(5)-C(6)-H(6) | 106.5 |
| C(11)-N(3)-H(3) | 106.3 | C(7)-C(6)-H(6) | 106.5 |
| Mn(1)-N(3)-H(3) | 106.3 | C(8)-C(7)-C(6) | 104.7(2) |
| C(9)-N(4)-C(6) | 102.97(19) | C(8)-C(7)-H(7A) | 110.8 |
| C(9)-N(4)-Mn(1) | 116.52(17) | C(6)-C(7)-H(7A) | 110.8 |
| C(6)-N(4)-Mn(1) | 118.38(17) | C(8)-C(7)-H(7B) | 110.8 |
| C(9)-N(4)-H(4) | 106.0 | C(6)-C(7)-H(7B) | 110.8 |
| C(6)-N(4)-H(4) | 106.0 | H(7A)-C(7)-H(7B) | 108.9 |
| Mn(1)-N(4)-H(4) | 106.0 | C(7)-C(8)-C(9) | 105.6(2) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 104.5(2) | C(7)-C(8)-H(8A) | 110.6 |
| N(1)-C(1)-C(20) | 115.0(2) | C(9)-C(8)-H(8A) | 110.6 |
| C(2)-C(1)-C(20) | 116.1(2) | C(7)-C(8)-H(8B) | 110.6 |
| N(1)-C(1)-H(1A) | 106.9 | C(9)-C(8)-H(8B) | 110.6 |
| C(2)-C(1)-H(1A) | 106.9 | H(8A)-C(8)-H(8B) | 108.7 |
| C(20)-C(1)-H(1A) | 106.9 | N(4)-C(9)-C(10) | 116.1(2) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 104.8(2) | N(4)-C(9)-C(8) | 104.6(2) |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 110.8 | C(10)-C(9)-C(8) | 115.7(2) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 110.8 | N(4)-C(9)-H(9) | 106.6 |
| C(10)-C(9)-H(9) | 106.6 | C(17)-C(16)-H(16) | 106.4 |
| C(8)-C(9)-H(9) | 106.6 | C(18)-C(17)-C(16) | 105.5(2) |
| C(23)-C(10)-C(24) | 108.8(2) | C(18)-C(17)-H(17A) | 110.6 |
| C(23)-C(10)-C(11) | 111.8(2) | C(16)-C(17)-H(17A) | 110.6 |
| C(24)-C(10)-C(11) | 106.8(2) | C(18)-C(17)-H(17B) | 110.6 |
| C(23)-C(10)-C(9) | 112.0(2) | C(16)-C(17)-H(17B) | 110.6 |
| C(24)-C(10)-C(9) | 106.2(2) | H(17A)-C(17)-H(17B) | 108.8 |
| C(11)-C(10)-C(9) | 110.9(2) | C(17)-C(18)-C(19) | 104.6(2) |
| N(3)-C(11)-C(10) | 115.5(2) | C(17)-C(18)-H(18A) | 110.8 |
| N(3)-C(11)-C(12) | 103.9(2) | C(19)-C(18)-H(18A) | 110.8 |
| C(10)-C(11)-C(12) | 116.3(2) | C(17)-C(18)-H(18B) | 110.8 |
| N(3)-C(11)-H(11) | 106.8 | C(19)-C(18)-H(18B) | 110.8 |
| C(10)-C(11)-H(11) | 106.8 | H(18A)-C(18)-H(18B) | 108.9 |
| C(12)-C(11)-H(11) | 106.8 | N(2)-C(19)-C(18) | 104.8(2) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 105.6(2) | N(2)-C(19)-C(20) | 115.7(2) |
| C(13)-C(12)-H(12A) | 110.6 | C(18)-C(19)-C(20) | 116.6(2) |
| C(11)-C(12)-H(12A) | 110.6 | N(2)-C(19)-H(19) | 106.3 |
| C(13)-C(12)-H(12B) | 110.6 | C(18)-C(19)-H(19) | 106.3 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| C(11)-C(12)-H(12B) | 110.6 | C(20)-C(19)-H(19) | 106.3 |
| H(12A)-C(12)-H(12B) | 108.7 | C(27)-C(20)-C(28) | 108.9(2) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 105.3(2) | C(27)-C(20)-C(19) | 111.9(2) |
| C(12)-C(13)-H(13A) | 110.7 | C(28)-C(20)-C(19) | 107.1(2) |
| C(14)-C(13)-H(13A) | 110.7 | C(27)-C(20)-C(1) | 111.9(2) |
| C(12)-C(13)-H(13B) | 110.7 | C(28)-C(20)-C(1) | 106.6(2) |
| C(14)-C(13)-H(13B) | 110.7 | C(19)-C(20)-C(1) | 110.2(2) |
| H(13A)-C(13)-H(13B) | 108.8 | C(5)-C(21)-H(21A) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-C(13) | 104.0(2) | C(5)-C(21)-H(21B) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-C(15) | 115.3(2) | H(21A)-C(21)-H(21B) | 109.5 |
| C(13)-C(14)-C(15) | 116.8(2) | C(5)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14) | 106.7 | H(21A)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| C(13)-C(14)-H(14) | 106.7 | H(21B)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| C(15)-C(14)-H(14) | 106.7 | C(5)-C(22)-H(22A) | 109.5 |
| C(16)-C(15)-C(25) | 112.2(2) | C(5)-C(22)-H(22B) | 109.5 |
| C(16)-C(15)-C(26) | 106.1(2) | H(22A)-C(22)-H(22B) | 109.5 |
| C(25)-C(15)-C(26) | 108.9(2) | C(5)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| C(16)-C(15)-C(14) | 110.9(2) | H(22A)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| C(25)-C(15)-C(14) | 112.0(2) | H(22B)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| C(26)-C(15)-C(14) | 106.4(2) | C(10)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| N(2)-C(16)-C(15) | 115.9(2) | C(10)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| N(2)-C(16)-C(17) | 104.6(2) | H(23A)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| C(15)-C(16)-C(17) | 116.3(2) | C(10)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| N(2)-C(16)-H(16) | 106.4 | H(23A)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| C(15)-C(16)-H(16) | 106.4 | H(23B)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| C(10)-C(24)-H(24A) | 109.5 | C(20)-C(27)-H(27B) | 109.5 |
| C(10)-C(24)-H(24B) | 109.5 | H(27A)-C(27)-H(27B) | 109.5 |
| H(24A)-C(24)-H(24B) | 109.5 | C(20)-C(27)-H(27C) | 109.5 |
| C(10)-C(24)-H(24C) | 109.5 | H(27A)-C(27)-H(27C) | 109.5 |
| H(24A)-C(24)-H(24C) | 109.5 | H(27B)-C(27)-H(27C) | 109.5 |
| H(24B)-C(24)-H(24C) | 109.5 | C(20)-C(28)-H(28A) | 109.5 |
| C(15)-C(25)-H(25A) | 109.5 | C(20)-C(28)-H(28B) | 109.5 |
| C(15)-C(25)-H(25B) | 109.5 | H(28A)-C(28)-H(28B) | 109.5 |
| H(25A)-C(25)-H(25B) | 109.5 | C(20)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| C(15)-C(25)-H(25C) | 109.5 | H(28A)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| H(25A)-C(25)-H(25C) | 109.5 | H(28B)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| H(25B)-C(25)-H(25C) | 109.5 | C(31)-C(30)-H(30A) | 109.5 |
| C(15)-C(26)-H(26A) | 109.5 | C(31)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| C(15)-C(26)-H(26B) | 109.5 | H(30A)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| H(26A)-C(26)-H(26B) | 109.5 | C(31)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| C(15)-C(26)-H(26C) | 109.5 | H(30A)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| H(26A)-C(26)-H(26C) | 109.5 | H(30B)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| H(26B)-C(26)-H(26C) | 109.5 | N(32)-C(31)-C(30) | 179.2(4) |

C(20)-C(27)-H(27A)

109.5

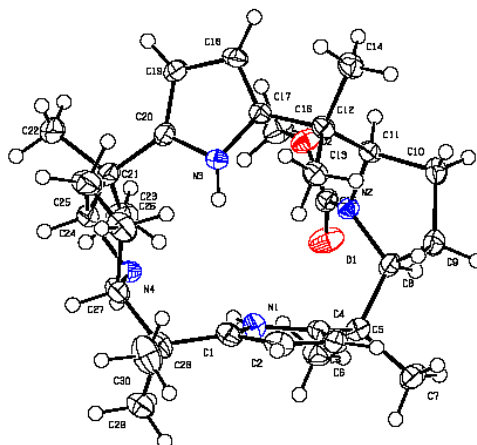
Angles dièdres (°)

| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N(2)-Mn(1)-N(1)-C(1) | -40.03(18) | C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | -23.4(3) |
| N(4)-Mn(1)-N(1)-C(1) | 162.45(18) | C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -150.8(3) |
| N(3)-Mn(1)-N(1)-C(1) | -119.1(2) | N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | 72.3(3) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(1)-C(1) | 60.67(18) | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -165.6(2) |
| N(2)-Mn(1)-N(1)-C(4) | -162.53(19) | N(1)-C(4)-C(5)-C(21) | -53.9(3) |
| N(4)-Mn(1)-N(1)-C(4) | 39.95(19) | C(3)-C(4)-C(5)-C(21) | 68.1(3) |
| N(3)-Mn(1)-N(1)-C(4) | 118.4(2) | N(1)-C(4)-C(5)-C(22) | -172.3(2) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(1)-C(4) | -61.83(19) | C(3)-C(4)-C(5)-C(22) | -50.3(3) |
| N(4)-Mn(1)-N(2)-C(19) | 117.6(2) | C(9)-N(4)-C(6)-C(5) | -172.2(2) |
| N(3)-Mn(1)-N(2)-C(19) | -162.41(19) | Mn(1)-N(4)-C(6)-C(5) | 57.6(3) |
| N(1)-Mn(1)-N(2)-C(19) | 38.73(19) | C(9)-N(4)-C(6)-C(7) | -42.7(3) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(2)-C(19) | -62.59(19) | Mn(1)-N(4)-C(6)-C(7) | -172.91(17) |
| N(4)-Mn(1)-N(2)-C(16) | -120.2(2) | C(21)-C(5)-C(6)-N(4) | 57.4(3) |
| N(3)-Mn(1)-N(2)-C(16) | -40.25(18) | C(4)-C(5)-C(6)-N(4) | -68.8(3) |
| N(1)-Mn(1)-N(2)-C(16) | 160.89(19) | C(22)-C(5)-C(6)-N(4) | 175.6(2) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(2)-C(16) | 59.57(18) | C(21)-C(5)-C(6)-C(7) | -65.6(3) |
| N(2)-Mn(1)-N(3)-C(14) | 39.71(18) | C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | 168.2(2) |
| N(4)-Mn(1)-N(3)-C(14) | -162.85(18) | C(22)-C(5)-C(6)-C(7) | 52.5(3) |
| N(1)-Mn(1)-N(3)-C(14) | 118.8(2) | N(4)-C(6)-C(7)-C(8) | 29.5(3) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(3)-C(14) | -60.98(17) | C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | 158.7(2) |
| N(2)-Mn(1)-N(3)-C(11) | 162.48(19) | C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | -5.5(3) |
| N(4)-Mn(1)-N(3)-C(11) | -40.08(19) | C(6)-N(4)-C(9)-C(10) | 167.9(2) |
| N(1)-Mn(1)-N(3)-C(11) | -118.4(2) | Mn(1)-N(4)-C(9)-C(10) | -60.8(3) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(3)-C(11) | 61.79(19) | C(6)-N(4)-C(9)-C(8) | 39.1(3) |
| N(2)-Mn(1)-N(4)-C(9) | 119.9(2) | Mn(1)-N(4)-C(9)-C(8) | 170.41(18) |
| N(3)-Mn(1)-N(4)-C(9) | 39.96(18) | C(7)-C(8)-C(9)-N(4) | -20.5(3) |
| N(1)-Mn(1)-N(4)-C(9) | -161.13(18) | C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | -149.4(2) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(4)-C(9) | -59.88(18) | N(4)-C(9)-C(10)-C(23) | -55.9(3) |
| N(2)-Mn(1)-N(4)-C(6) | -116.4(2) | C(8)-C(9)-C(10)-C(23) | 67.3(3) |
| N(3)-Mn(1)-N(4)-C(6) | 163.66(19) | N(4)-C(9)-C(10)-C(24) | -174.5(2) |
| N(1)-Mn(1)-N(4)-C(6) | -37.44(19) | C(8)-C(9)-C(10)-C(24) | -51.4(3) |
| Cl(1)-Mn(1)-N(4)-C(6) | 63.82(18) | N(4)-C(9)-C(10)-C(11) | 69.8(3) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(2) | -40.0(3) | C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | -167.0(2) |
| Mn(1)-N(1)-C(1)-C(2) | -168.97(18) | C(14)-N(3)-C(11)-C(10) | -169.3(2) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(20) | -168.5(2) | Mn(1)-N(3)-C(11)-C(10) | 60.7(3) |
| Mn(1)-N(1)-C(1)-C(20) | 62.5(3) | C(14)-N(3)-C(11)-C(12) | -40.7(3) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 25.0(3) | Mn(1)-N(3)-C(11)-C(12) | -170.76(18) |
| C(20)-C(1)-C(2)-C(3) | 152.8(3) | C(23)-C(10)-C(11)-N(3) | 56.4(3) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -0.8(3) | C(24)-C(10)-C(11)-N(3) | 175.3(2) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(3) | 39.3(3) | C(23)-C(10)-C(11)-N(3) | 56.4(3) |
| Mn(1)-N(1)-C(4)-C(3) | 168.20(19) | C(24)-C(10)-C(11)-N(3) | 175.3(2) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(5) | 167.8(2) | C(9)-C(10)-C(11)-N(3) | -69.4(3) |
| Mn(1)-N(1)-C(4)-C(5) | -63.2(3) | C(23)-C(10)-C(11)-C(12) | -65.8(3) |
| C(24)-C(10)-C(11)-C(12) | 53.1(3) | C(25)-C(15)-C(16)-C(17) | -68.5(3) |
| C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | 168.4(2) | C(26)-C(15)-C(16)-C(17) | 50.3(3) |
| N(3)-C(11)-C(12)-C(13) | 24.2(3) | C(14)-C(15)-C(16)-C(17) | 165.4(2) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 152.3(2) | N(2)-C(16)-C(17)-C(18) | 21.4(3) |
| C(11)-C(12)-C(13)-C(14) | 1.2(3) | C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | 150.6(3) |
| C(11)-N(3)-C(14)-C(13) | 41.6(3) | C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | 3.8(3) |
| Mn(1)-N(3)-C(14)-C(13) | 171.30(16) | C(16)-N(2)-C(19)-C(18) | 41.7(3) |
| C(11)-N(3)-C(14)-C(15) | 170.8(2) | Mn(1)-N(2)-C(19)-C(18) | 170.39(18) |
| Mn(1)-N(3)-C(14)-C(15) | -59.5(3) | C(16)-N(2)-C(19)-C(20) | 171.6(2) |
| C(12)-C(13)-C(14)-N(3) | -26.3(3) | Mn(1)-N(2)-C(19)-C(20) | -59.6(3) |
| C(12)-C(13)-C(14)-C(15) | -154.6(3) | C(17)-C(18)-C(19)-N(2) | -27.9(3) |
| N(3)-C(14)-C(15)-C(16) | 68.8(3) | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | -157.4(3) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(16) | -168.5(3) | N(2)-C(19)-C(20)-C(27) | -55.0(3) |
| N(3)-C(14)-C(15)-C(25) | -57.3(3) | C(18)-C(19)-C(20)-C(27) | 69.0(3) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(25) | 65.3(3) | N(2)-C(19)-C(20)-C(28) | -174.3(2) |
| N(3)-C(14)-C(15)-C(26) | -176.2(2) | C(18)-C(19)-C(20)-C(28) | -50.3(3) |
| C(13)-C(14)-C(15)-C(26) | -53.6(3) | N(2)-C(19)-C(20)-C(1) | 70.1(3) |
| C(19)-N(2)-C(16)-C(15) | -168.3(2) | C(18)-C(19)-C(20)-C(1) | -165.9(2) |
| Mn(1)-N(2)-C(16)-C(15) | 62.2(3) | N(1)-C(1)-C(20)-C(27) | 53.2(3) |
| C(19)-N(2)-C(16)-C(17) | -38.8(3) | C(2)-C(1)-C(20)-C(27) | -69.3(3) |
| Mn(1)-N(2)-C(16)-C(17) | -168.33(17) | N(1)-C(1)-C(20)-C(28) | 172.2(2) |
| C(25)-C(15)-C(16)-N(2) | 55.1(3) | C(2)-C(1)-C(20)-C(28) | 49.7(3) |
| C(26)-C(15)-C(16)-N(2) | 173.9(2) | N(1)-C(1)-C(20)-C(19) | -71.9(3) |
| C(14)-C(15)-C(16)-N(2) | -71.0(3) | C(2)-C(1)-C(20)-C(19) | 165.6(3) |

10.6 Carbamate 186



| | |
|--|---|
| Formule brute | C ₃₀ H ₄₆ N ₄ O ₂ |
| Poids moléculaire | 494.71 |
| Forme et couleur du cristal | rod colorless |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.30 x 0.20 x 0.10 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | P 2 ₁ /c |
| a (Å) | 15.9537(14) |
| b (Å) | 9.3713(5) |
| c (Å) | 18.7064(17) |
| α(°) | 90 |
| β(°) | 95.856(10) |
| γ(°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 2782.1(4) |
| Z | 4 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.181 |
| μ (Mo Kα) (mm ⁻¹) | 0.074 |
| Température (K) | 153(2) |
| F(000) | 1080 |
| Domaine angulaire (°) | 2.19 < θ < 26.02 |
| Paramètres affinés de la cellule | 347 |
| Nb de réflexions mesurées | 21299 |
| Nb de réflexions utilisées | 5216 |
| Nb de réflexions observées [I > 2σ(I)] | 2788 |
| R _{int} | 0.0764 |
| Indice R final [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0377, wR2 = 0.0716 |
| Indices R (all data) | R1 = 0.0855, wR2 = 0.0800 |

| | |
|--|---------------|
| Nb de paramètres affinés | 347 |
| « Goodness-of-fit » | 0.781 |
| Max delta/sigma | 0.001 |
| Densité électronique: max, min $\Delta\rho$ (e.Å ⁻³) | 0.150, -0.185 |

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|------------|-----------|--------------|----------|
| O(1)-C(15) | 1.208(2) | C(11)-C(12) | 1.565(2) |
| O(2)-C(15) | 1.350(2) | C(11)-H(11A) | 1.0000 |
| O(2)-C(16) | 1.434(2) | C(12)-C(17) | 1.510(2) |
| N(1)-C(1) | 1.371(2) | C(12)-C(13) | 1.529(2) |
| N(1)-C(4) | 1.384(2) | C(12)-C(14) | 1.531(3) |
| N(1)-H(1N) | 0.864(19) | C(13)-H(13C) | 0.9800 |
| N(2)-C(15) | 1.375(2) | C(13)-H(13B) | 0.9800 |
| N(2)-C(11) | 1.493(2) | C(13)-H(13A) | 0.9800 |
| N(2)-C(8) | 1.501(2) | C(14)-H(14C) | 0.9800 |
| N(3)-C(17) | 1.372(2) | C(14)-H(14B) | 0.9800 |
| N(3)-C(20) | 1.382(2) | C(14)-H(14A) | 0.9800 |
| N(3)-H(3N) | 0.89(2) | C(16)-H(16B) | 0.9800 |
| N(4)-C(27) | 1.473(2) | C(16)-H(16A) | 0.9800 |
| N(4)-C(24) | 1.489(2) | C(16)-H(16C) | 0.9800 |
| N(4)-H(4N) | 0.91(2) | C(17)-C(18) | 1.375(2) |
| C(1)-C(2) | 1.371(3) | C(18)-C(19) | 1.413(3) |
| C(1)-C(28) | 1.510(3) | C(18)-H(18A) | 0.9500 |
| C(2)-C(3) | 1.417(3) | C(19)-C(20) | 1.366(3) |
| C(2)-H(2A) | 0.9500 | C(19)-H(19A) | 0.9500 |
| C(3)-C(4) | 1.374(2) | C(20)-C(21) | 1.502(3) |
| C(3)-H(3A) | 0.9500 | C(21)-C(23) | 1.533(3) |
| C(4)-C(5) | 1.511(2) | C(21)-C(24) | 1.540(3) |
| C(5)-C(6) | 1.539(3) | C(21)-C(22) | 1.540(3) |
| C(5)-C(7) | 1.544(2) | C(22)-H(22C) | 0.9800 |
| C(5)-C(8) | 1.559(3) | C(22)-H(22B) | 0.9800 |
| C(6)-H(6C) | 0.9800 | C(22)-H(22A) | 0.9800 |
| C(6)-H(6B) | 0.9800 | C(23)-H(23C) | 0.9800 |
| C(6)-H(6A) | 0.9800 | C(23)-H(23B) | 0.9800 |
| C(7)-H(7C) | 0.9800 | C(23)-H(23A) | 0.9800 |
| C(7)-H(7B) | 0.9800 | C(24)-C(25) | 1.536(3) |
| C(7)-H(7A) | 0.9800 | C(24)-H(24A) | 1.0000 |
| C(8)-C(9) | 1.524(3) | C(25)-C(26) | 1.530(3) |
| C(8)-H(8A) | 1.0000 | C(25)-H(25B) | 0.9900 |

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| C(9)-C(10) | 1.521(3) | C(25)-H(25A) | 0.9900 |
| C(9)-H(9B) | 0.9900 | C(26)-C(27) | 1.516(3) |
| C(9)-H(9A) | 0.9900 | C(26)-H(26B) | 0.9900 |
| C(10)-C(11) | 1.539(2) | C(26)-H(26A) | 0.9900 |
| C(10)-H(10B) | 0.9900 | C(27)-C(28) | 1.545(3) |
| C(10)-H(10A) | 0.9900 | C(27)-H(27A) | 1.0000 |
| C(28)-C(30) | 1.531(3) | C(29)-H(29A) | 0.9800 |
| C(28)-C(29) | 1.539(3) | C(30)-H(30C) | 0.9800 |
| C(29)-H(29C) | 0.9800 | C(30)-H(30B) | 0.9800 |
| C(29)-H(29B) | 0.9800 | C(30)-H(30A) | 0.9800 |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(15)-O(2)-C(16) | 115.46(15) | H(7C)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| C(1)-N(1)-C(4) | 111.80(15) | C(5)-C(7)-H(7A) | 109.5 |
| C(1)-N(1)-H(1N) | 126.4(12) | H(7C)-C(7)-H(7A) | 109.5 |
| C(4)-N(1)-H(1N) | 121.8(12) | H(7B)-C(7)-H(7A) | 109.5 |
| C(15)-N(2)-C(11) | 118.22(14) | N(2)-C(8)-C(9) | 103.23(14) |
| C(15)-N(2)-C(8) | 116.08(14) | N(2)-C(8)-C(5) | 118.17(14) |
| C(11)-N(2)-C(8) | 112.47(13) | C(9)-C(8)-C(5) | 112.87(14) |
| C(17)-N(3)-C(20) | 111.11(15) | N(2)-C(8)-H(8A) | 107.3 |
| C(17)-N(3)-H(3N) | 126.5(14) | C(9)-C(8)-H(8A) | 107.3 |
| C(20)-N(3)-H(3N) | 121.8(14) | C(5)-C(8)-H(8A) | 107.3 |
| C(27)-N(4)-C(24) | 105.20(14) | C(10)-C(9)-C(8) | 105.97(14) |
| C(27)-N(4)-H(4N) | 111.5(13) | C(10)-C(9)-H(9B) | 110.5 |
| C(24)-N(4)-H(4N) | 108.4(13) | C(8)-C(9)-H(9B) | 110.5 |
| C(2)-C(1)-N(1) | 106.21(15) | C(10)-C(9)-H(9A) | 110.5 |
| C(2)-C(1)-C(28) | 130.62(16) | C(8)-C(9)-H(9A) | 110.5 |
| N(1)-C(1)-C(28) | 121.80(16) | H(9B)-C(9)-H(9A) | 108.7 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 108.00(16) | C(9)-C(10)-C(11) | 105.09(16) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 126.0 | C(9)-C(10)-H(10B) | 110.7 |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 126.0 | C(11)-C(10)-H(10B) | 110.7 |
| C(4)-C(3)-C(2) | 108.70(16) | C(9)-C(10)-H(10A) | 110.7 |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 125.6 | C(11)-C(10)-H(10A) | 110.7 |
| C(2)-C(3)-H(3A) | 125.6 | H(10B)-C(10)-H(10A) | 108.8 |
| C(3)-C(4)-N(1) | 105.28(15) | N(2)-C(11)-C(10) | 102.84(14) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 132.12(16) | N(2)-C(11)-C(12) | 115.54(14) |
| N(1)-C(4)-C(5) | 122.26(15) | C(10)-C(11)-C(12) | 116.38(15) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 109.18(15) | N(2)-C(11)-H(11A) | 107.2 |
| C(4)-C(5)-C(7) | 107.85(14) | C(10)-C(11)-H(11A) | 107.2 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(6)-C(5)-C(7) | 106.80(15) | C(12)-C(11)-H(11A) | 107.2 |
| C(4)-C(5)-C(8) | 115.13(15) | C(17)-C(12)-C(13) | 110.04(14) |
| C(6)-C(5)-C(8) | 112.17(14) | C(17)-C(12)-C(14) | 107.98(15) |
| C(7)-C(5)-C(8) | 105.23(14) | C(13)-C(12)-C(14) | 108.77(15) |
| C(5)-C(6)-H(6C) | 109.5 | C(17)-C(12)-C(11) | 109.23(14) |
| C(5)-C(6)-H(6B) | 109.5 | C(13)-C(12)-C(11) | 113.55(14) |
| H(6C)-C(6)-H(6B) | 109.5 | C(14)-C(12)-C(11) | 107.09(14) |
| C(5)-C(6)-H(6A) | 109.5 | C(12)-C(13)-H(13C) | 109.5 |
| H(6C)-C(6)-H(6A) | 109.5 | C(12)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| H(6B)-C(6)-H(6A) | 109.5 | H(13C)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| C(5)-C(7)-H(7C) | 109.5 | C(12)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(5)-C(7)-H(7B) | 109.5 | H(13C)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13A) | 109.5 | C(21)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| C(12)-C(14)-H(14C) | 109.5 | C(21)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| C(12)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(23C)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| H(14C)-C(14)-H(14B) | 109.5 | C(21)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| C(12)-C(14)-H(14A) | 109.5 | H(23C)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| H(14C)-C(14)-H(14A) | 109.5 | H(23B)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| H(14B)-C(14)-H(14A) | 109.5 | N(4)-C(24)-C(25) | 103.50(16) |
| O(1)-C(15)-O(2) | 122.71(16) | N(4)-C(24)-C(21) | 114.01(14) |
| O(1)-C(15)-N(2) | 125.53(16) | C(25)-C(24)-C(21) | 115.51(17) |
| O(2)-C(15)-N(2) | 111.76(16) | N(4)-C(24)-H(24A) | 107.8 |
| O(2)-C(16)-H(16C) | 109.5 | C(25)-C(24)-H(24A) | 107.8 |
| O(2)-C(16)-H(16B) | 109.5 | C(21)-C(24)-H(24A) | 107.8 |
| H(16C)-C(16)-H(16B) | 109.5 | C(26)-C(25)-C(24) | 105.80(16) |
| O(2)-C(16)-H(16A) | 109.5 | C(26)-C(25)-H(25B) | 110.6 |
| H(16C)-C(16)-H(16A) | 109.5 | C(24)-C(25)-H(25B) | 110.6 |
| H(16B)-C(16)-H(16A) | 109.5 | C(26)-C(25)-H(25A) | 110.6 |
| N(3)-C(17)-C(18) | 106.42(15) | C(24)-C(25)-H(25A) | 110.6 |
| N(3)-C(17)-C(12) | 122.64(15) | H(25B)-C(25)-H(25A) | 108.7 |
| C(18)-C(17)-C(12) | 130.86(17) | C(27)-C(26)-C(25) | 102.76(17) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 107.75(17) | C(27)-C(26)-H(26B) | 111.2 |
| C(17)-C(18)-H(18A) | 126.1 | C(25)-C(26)-H(26B) | 111.2 |
| C(19)-C(18)-H(18A) | 126.1 | C(27)-C(26)-H(26A) | 111.2 |
| C(20)-C(19)-C(18) | 108.75(15) | C(25)-C(26)-H(26A) | 111.2 |
| C(20)-C(19)-H(19A) | 125.6 | H(26B)-C(26)-H(26A) | 109.1 |
| C(18)-C(19)-H(19A) | 125.6 | N(4)-C(27)-C(26) | 100.91(15) |
| C(19)-C(20)-N(3) | 105.97(16) | N(4)-C(27)-C(28) | 114.31(14) |
| C(19)-C(20)-C(21) | 132.10(16) | C(26)-C(27)-C(28) | 118.26(17) |
| N(3)-C(20)-C(21) | 121.81(16) | N(4)-C(27)-H(27A) | 107.6 |
| C(20)-C(21)-C(23) | 110.97(16) | C(26)-C(27)-H(27A) | 107.6 |
| C(20)-C(21)-C(24) | 111.78(16) | C(28)-C(27)-H(27A) | 107.6 |
| C(23)-C(21)-C(24) | 109.96(16) | C(1)-C(28)-C(30) | 109.37(16) |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(20)-C(21)-C(22) | 108.90(16) | C(1)-C(28)-C(29) | 108.26(16) |
| C(23)-C(21)-C(22) | 108.71(17) | C(30)-C(28)-C(29) | 107.88(17) |
| C(24)-C(21)-C(22) | 106.37(16) | C(1)-C(28)-C(27) | 114.47(15) |
| C(21)-C(22)-H(22C) | 109.5 | C(30)-C(28)-C(27) | 108.43(16) |
| H(22C)-C(22)-H(22B) | 109.5 | C(29)-C(28)-C(27) | 108.24(16) |
| C(21)-C(22)-H(22A) | 109.5 | C(28)-C(29)-H(29C) | 109.5 |
| C(21)-C(22)-H(22B) | 109.5 | C(28)-C(29)-H(29B) | 109.5 |
| H(22C)-C(22)-H(22A) | 109.5 | H(29C)-C(29)-H(29B) | 109.5 |
| H(22B)-C(22)-H(22A) | 109.5 | C(28)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| C(28)-C(29)-H(29A) | 109.5 | H(30C)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| H(29C)-C(29)-H(29A) | 109.5 | C(28)-C(30)-H(30A) | 109.5 |
| H(29B)-C(29)-H(29A) | 109.5 | H(30C)-C(30)-H(30A) | 109.5 |
| C(28)-C(30)-H(30C) | 109.5 | H(30B)-C(30)-H(30A) | 109.5 |

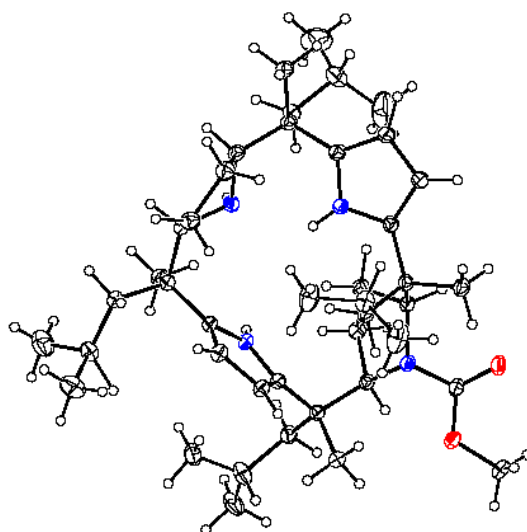
Angles dièdres (°)

| | | | |
|----------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(4)-N(1)-C(1)-C(2) | 0.5(2) | C(10)-C(11)-C(12)-C(14) | 65.43(19) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(28) | -167.47(17) | C(16)-O(2)-C(15)-O(1) | 3.6(3) |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -0.7(2) | C(16)-O(2)-C(15)-N(2) | -176.25(15) |
| C(28)-C(1)-C(2)-C(3) | 165.8(2) | C(11)-N(2)-C(15)-O(1) | 155.56(18) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.6(2) | C(8)-N(2)-C(15)-O(1) | 17.4(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | -0.3(2) | C(11)-N(2)-C(15)-O(2) | -24.6(2) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -173.56(19) | C(8)-N(2)-C(15)-O(2) | -162.79(14) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(3) | -0.1(2) | C(20)-N(3)-C(17)-C(18) | -0.09(19) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(5) | 173.97(16) | C(20)-N(3)-C(17)-C(12) | -177.36(15) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 146.2(2) | C(13)-C(12)-C(17)-N(3) | -45.4(2) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | -26.1(2) | C(14)-C(12)-C(17)-N(3) | -163.95(15) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(7) | 30.5(3) | C(11)-C(12)-C(17)-N(3) | 79.92(19) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(7) | -141.77(18) | C(13)-C(12)-C(17)-C(18) | 138.10(18) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(8) | -86.6(2) | C(14)-C(12)-C(17)-C(18) | 19.5(2) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(8) | 101.1(2) | C(11)-C(12)-C(17)-C(18) | -96.6(2) |
| C(15)-N(2)-C(8)-C(9) | 147.90(15) | N(3)-C(17)-C(18)-C(19) | 0.15(19) |
| C(11)-N(2)-C(8)-C(9) | 7.36(17) | C(12)-C(17)-C(18)-C(19) | 177.12(16) |
| C(15)-N(2)-C(8)-C(5) | -86.73(19) | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | -0.2(2) |
| C(11)-N(2)-C(8)-C(5) | 132.73(16) | C(18)-C(19)-C(20)-N(3) | 0.11(19) |
| C(4)-C(5)-C(8)-N(2) | -61.8(2) | C(18)-C(19)-C(20)-C(21) | 176.06(18) |
| C(6)-C(5)-C(8)-N(2) | 63.88(19) | C(17)-N(3)-C(20)-C(19) | -0.02(19) |
| C(7)-C(5)-C(8)-N(2) | 179.62(15) | C(17)-N(3)-C(20)-C(21) | -176.48(15) |
| C(4)-C(5)-C(8)-C(9) | 58.73(19) | C(19)-C(20)-C(21)-C(23) | 109.2(2) |
| C(6)-C(5)-C(8)-C(9) | -175.61(14) | N(3)-C(20)-C(21)-C(23) | -75.4(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(7)-C(5)-C(8)-C(9) | -59.87(18) | C(19)-C(20)-C(21)-C(24) | -127.7(2) |
| N(2)-C(8)-C(9)-C(10) | -24.73(17) | N(3)-C(20)-C(21)-C(24) | 47.8(2) |
| C(5)-C(8)-C(9)-C(10) | -153.45(14) | C(19)-C(20)-C(21)-C(22) | -10.4(3) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 33.21(18) | N(3)-C(20)-C(21)-C(22) | 164.99(17) |
| C(15)-N(2)-C(11)-C(10) | -127.10(15) | C(27)-N(4)-C(24)-C(25) | 32.63(19) |
| C(8)-N(2)-C(11)-C(10) | 12.52(17) | C(27)-N(4)-C(24)-C(21) | 158.92(16) |
| C(15)-N(2)-C(11)-C(12) | 105.02(17) | C(20)-C(21)-C(24)-N(4) | -76.3(2) |
| C(8)-N(2)-C(11)-C(12) | -115.35(15) | C(23)-C(21)-C(24)-N(4) | 47.4(2) |
| C(9)-C(10)-C(11)-N(2) | -27.50(17) | C(22)-C(21)-C(24)-N(4) | 164.96(18) |
| C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | 99.85(18) | C(20)-C(21)-C(24)-C(25) | 43.4(2) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(17) | -57.09(19) | C(23)-C(21)-C(24)-C(25) | 167.14(17) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(17) | -177.88(15) | C(22)-C(21)-C(24)-C(25) | -75.3(2) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(13) | 66.14(19) | N(4)-C(24)-C(25)-C(26) | -5.6(2) |
| C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | -54.6(2) | C(21)-C(24)-C(25)-C(26) | -130.95(17) |
| N(2)-C(11)-C(12)-C(14) | -173.78(14) | C(24)-C(25)-C(26)-C(27) | -22.14(19) |
| C(24)-N(4)-C(27)-C(26) | -46.91(18) | C(2)-C(1)-C(28)-C(27) | 135.1(2) |
| C(24)-N(4)-C(27)-C(28) | -174.94(16) | N(1)-C(1)-C(28)-C(27) | -60.2(2) |
| C(25)-C(26)-C(27)-N(4) | 41.69(17) | N(4)-C(27)-C(28)-C(1) | 52.5(2) |
| C(25)-C(26)-C(27)-C(28) | 167.11(15) | C(26)-C(27)-C(28)-C(1) | -66.1(2) |
| C(2)-C(1)-C(28)-C(30) | 13.2(3) | N(4)-C(27)-C(28)-C(30) | 174.87(17) |
| N(1)-C(1)-C(28)-C(30) | 177.92(18) | C(26)-C(27)-C(28)-C(30) | 56.3(2) |
| C(2)-C(1)-C(28)-C(29) | -104.1(2) | N(4)-C(27)-C(28)-C(29) | -68.3(2) |
| N(1)-C(1)-C(28)-C(29) | 60.6(2) | C(26)-C(27)-C(28)-C(29) | 173.07(16) |

10.7 Carbamate 197



Données cristallographiques

| | |
|--|---|
| Formule brute | C ₄₄ H ₇₄ N ₄ O ₃ C ₄₂ H ₇₀ N ₄ O ₂ · 0.5(AcOEt) |
| Poids moléculaire | 707.07 |
| Forme et couleur du cristal | colourless |
| Dimensions du cristal (mm) | 0.50 x 0.50 x 0.50 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe spatial | P 2 ₁ /c |
| a (Å) | 12.4957(7) |
| b (Å) | 14.0882(6) |
| c (Å) | 23.9761(14) |
| α(°) | 90 |
| β(°) | 99.725(5) |
| γ(°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 4160.1(4) |
| Z | 4 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 1.129 |
| μ (Mo Kα) (mm ⁻¹) | 0.070 |
| Température (K) | 173(2) |
| F(000) | 1560 |
| Domaine angulaire (°) | 1.65 < θ < 29.30 |
| Paramètres affinés de la cellule | 521 |
| Nb de réflexions mesurées | 49570 |
| Nb de réflexions utilisées | 11178 |
| Nb de réflexions observées [I > 2σ(I)] | 8053 |
| R _{int} | 0.0912 |
| Indice R final [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0634, wR2 = 0.1557 |
| Indices R (all data) | R1 = 0.0895, wR2 = 0.1699 |
| Nb de paramètres affinés | 521 |
| « Goodness-of-fit » | 1.049 |
| Max delta/sigma | <0.001 |
| Densité électronique: max, min Δρ (e.Å ⁻³) | 0.719, -0.268 |

Longueurs de liaisons (Å)

| | | | |
|------------|------------|--------------|----------|
| O(1)-C(41) | 1.210(2) | C(11)-H(11) | 1.0000 |
| O(2)-C(41) | 1.3483(19) | C(12)-C(13) | 1.539(3) |
| O(2)-C(42) | 1.4258(19) | C(12)-H(12A) | 0.9900 |
| N(1)-C(41) | 1.3670(19) | C(12)-H(12B) | 0.9900 |
| N(1)-C(1) | 1.4978(19) | C(13)-C(14) | 1.533(2) |
| N(1)-C(4) | 1.5059(18) | C(13)-H(13A) | 0.9900 |
| N(2)-C(9) | 1.3800(19) | C(13)-H(13B) | 0.9900 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------|------------|---------------|----------|
| N(2)-C(6) | 1.3808(19) | C(14)-C(15) | 1.545(2) |
| N(2)-H(2) | 0.91(3) | C(14)-H(14) | 1.0000 |
| N(3)-C(11) | 1.471(2) | C(15)-C(16) | 1.509(2) |
| N(3)-C(14) | 1.4807(19) | C(15)-C(31) | 1.533(2) |
| N(3)-H(3) | 0.93(2) | C(15)-C(32) | 1.546(2) |
| N(4)-C(16) | 1.3664(19) | C(16)-C(17) | 1.372(2) |
| N(4)-C(19) | 1.3726(19) | C(17)-C(18) | 1.414(2) |
| N(4)-H(4) | 0.87(2) | C(17)-H(17) | 0.9500 |
| C(1)-C(2) | 1.528(2) | C(18)-C(19) | 1.369(2) |
| C(1)-C(20) | 1.575(2) | C(18)-H(18) | 0.9500 |
| C(1)-H(1) | 1.0000 | C(19)-C(20) | 1.517(2) |
| C(2)-C(3) | 1.518(2) | C(20)-C(36) | 1.533(2) |
| C(2)-H(2A) | 0.9900 | C(20)-C(37) | 1.536(2) |
| C(2)-H(2B) | 0.9900 | C(21)-H(21A) | 0.9800 |
| C(3)-C(4) | 1.525(2) | C(21)-H(21B) | 0.9800 |
| C(3)-H(3A) | 0.9900 | C(21)-H(21C) | 0.9800 |
| C(3)-H(3B) | 0.9900 | C(22)-C(23) | 1.533(2) |
| C(4)-C(5) | 1.567(2) | C(22)-H(22A) | 0.9900 |
| C(4)-H(4A) | 1.0000 | C(22)-H(22B) | 0.9900 |
| C(5)-C(6) | 1.509(2) | C(23)-C(24B) | 1.303(6) |
| C(5)-C(21) | 1.532(2) | C(23)-C(25A) | 1.443(3) |
| C(5)-C(22) | 1.556(2) | C(23)-C(24A) | 1.551(4) |
| C(6)-C(7) | 1.366(2) | C(23)-C(25B) | 1.711(6) |
| C(7)-C(8) | 1.415(2) | C(23)-H(23A) | 1.0000 |
| C(7)-H(7) | 0.9500 | C(23)-H(23B) | 0.9803 |
| C(8)-C(9) | 1.370(2) | C(24A)-H(24A) | 0.9800 |
| C(8)-H(8) | 0.9500 | C(24A)-H(24B) | 0.9800 |
| C(9)-C(10) | 1.517(2) | C(24A)-H(24C) | 0.9800 |
| C(10)-C(26) | 1.536(2) | C(25A)-H(23B) | 1.1765 |
| C(10)-C(27) | 1.542(2) | C(25A)-H(25A) | 0.9800 |
| C(10)-C(11) | 1.549(2) | C(25A)-H(25B) | 0.9800 |
| C(11)-C(12) | 1.534(2) | C(25A)-H(25C) | 0.9800 |
| C(24B)-H(24D) | 0.9800 | C(34B)-H(34D) | 0.9800 |
| C(24B)-H(24E) | 0.9800 | C(34B)-H(34E) | 0.9800 |
| C(24B)-H(24F) | 0.9800 | C(34B)-H(34F) | 0.9800 |
| C(25B)-H(25D) | 0.9800 | C(35B)-H(35D) | 0.9800 |
| C(25B)-H(25E) | 0.9800 | C(35B)-H(35E) | 0.9800 |
| C(25B)-H(25F) | 0.9800 | C(35B)-H(35F) | 0.9800 |
| C(26)-H(26A) | 0.9800 | C(36)-H(36A) | 0.9800 |
| C(26)-H(26B) | 0.9800 | C(36)-H(36B) | 0.9800 |
| C(26)-H(26C) | 0.9800 | C(36)-H(36C) | 0.9800 |
| C(27)-C(28) | 1.537(2) | C(37)-C(38) | 1.537(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------|----------|---------------|----------|
| C(27)-H(27A) | 0.9900 | C(37)-H(37A) | 0.9900 |
| C(27)-H(27B) | 0.9900 | C(37)-H(37B) | 0.9900 |
| C(28)-C(30) | 1.494(3) | C(38)-C(39B) | 1.472(5) |
| C(28)-C(29) | 1.533(3) | C(38)-C(39A) | 1.490(4) |
| C(28)-H(28) | 1.0000 | C(38)-C(40A) | 1.497(4) |
| C(29)-H(29C) | 0.9800 | C(38)-C(40B) | 1.593(6) |
| C(29)-H(29B) | 0.9800 | C(38)-H(38A) | 1.0000 |
| C(29)-H(29A) | 0.9800 | C(38)-H(38B) | 0.9803 |
| C(30)-H(30C) | 0.9800 | C(39A)-H(38B) | 1.0159 |
| C(30)-H(30B) | 0.9800 | C(39A)-H(39A) | 0.9800 |
| C(30)-H(30A) | 0.9800 | C(39A)-H(39B) | 0.9800 |
| C(31)-H(31C) | 0.9800 | C(39A)-H(39C) | 0.9800 |
| C(31)-H(31B) | 0.9800 | C(40A)-H(40A) | 0.9800 |
| C(31)-H(31A) | 0.9800 | C(40A)-H(40B) | 0.9800 |
| C(32)-C(33) | 1.537(3) | C(40A)-H(40C) | 0.9800 |
| C(32)-H(32A) | 0.9900 | C(39B)-H(39D) | 0.9800 |
| C(32)-H(32B) | 0.9900 | C(39B)-H(39E) | 0.9800 |
| C(33)-C(34A) | 1.467(6) | C(39B)-H(39F) | 0.9800 |
| C(33)-C(34B) | 1.503(8) | C(40B)-H(40D) | 0.9800 |
| C(33)-C(35A) | 1.524(6) | C(40B)-H(40E) | 0.9800 |
| C(33)-C(35B) | 1.555(7) | C(40B)-H(40F) | 0.9800 |
| C(33)-H(33A) | 1.0000 | C(42)-H(42C) | 0.9800 |
| C(33)-H(33B) | 0.9803 | C(42)-H(42B) | 0.9800 |
| C(34A)-H(33B) | 1.5249 | C(42)-H(42A) | 0.9800 |
| C(34A)-H(34A) | 0.9800 | | |
| C(34A)-H(34B) | 0.9800 | | |
| C(34A)-H(34C) | 0.9800 | | |
| C(35A)-H(35A) | 0.9800 | | |
| C(35A)-H(35B) | 0.9800 | | |
| C(35A)-H(35C) | 0.9800 | | |

Angles de liaisons (°)

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| C(41)-O(2)-C(42) | 115.86(13) | C(21)-C(5)-C(22) | 109.20(13) |
| C(41)-N(1)-C(1) | 116.49(12) | C(6)-C(5)-C(4) | 116.96(12) |
| C(41)-N(1)-C(4) | 117.87(12) | C(21)-C(5)-C(4) | 107.86(12) |
| C(1)-N(1)-C(4) | 111.83(11) | C(22)-C(5)-C(4) | 105.05(12) |
| C(9)-N(2)-C(6) | 110.52(13) | C(7)-C(6)-N(2) | 106.51(13) |
| C(9)-N(2)-H(2) | 123.4(15) | C(7)-C(6)-C(5) | 129.70(14) |
| C(6)-N(2)-H(2) | 125.9(15) | N(2)-C(6)-C(5) | 123.33(14) |
| C(11)-N(3)-C(14) | 103.34(12) | C(6)-C(7)-C(8) | 108.38(14) |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| C(11)-N(3)-H(3) | 109.3(15) | C(6)-C(7)-H(7) | 125.8 |
| C(14)-N(3)-H(3) | 112.2(14) | C(8)-C(7)-H(7) | 125.8 |
| C(16)-N(4)-C(19) | 111.16(13) | C(9)-C(8)-C(7) | 108.00(14) |
| C(16)-N(4)-H(4) | 121.8(14) | C(9)-C(8)-H(8) | 126.0 |
| C(19)-N(4)-H(4) | 127.1(14) | C(7)-C(8)-H(8) | 126.0 |
| N(1)-C(1)-C(2) | 102.75(11) | C(8)-C(9)-N(2) | 106.58(13) |
| N(1)-C(1)-C(20) | 115.55(13) | C(8)-C(9)-C(10) | 130.62(14) |
| C(2)-C(1)-C(20) | 115.98(12) | N(2)-C(9)-C(10) | 122.73(14) |
| N(1)-C(1)-H(1) | 107.3 | C(9)-C(10)-C(26) | 110.40(12) |
| C(2)-C(1)-H(1) | 107.3 | C(9)-C(10)-C(27) | 109.05(13) |
| C(20)-C(1)-H(1) | 107.3 | C(26)-C(10)-C(27) | 109.87(13) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 104.27(12) | C(9)-C(10)-C(11) | 112.90(12) |
| C(3)-C(2)-H(2A) | 110.9 | C(26)-C(10)-C(11) | 107.76(13) |
| C(1)-C(2)-H(2A) | 110.9 | C(27)-C(10)-C(11) | 106.77(12) |
| C(3)-C(2)-H(2B) | 110.9 | N(3)-C(11)-C(12) | 101.39(12) |
| C(1)-C(2)-H(2B) | 110.9 | N(3)-C(11)-C(10) | 114.59(12) |
| H(2A)-C(2)-H(2B) | 108.9 | C(12)-C(11)-C(10) | 118.21(14) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 104.11(12) | N(3)-C(11)-H(11) | 107.3 |
| C(2)-C(3)-H(3A) | 110.9 | C(12)-C(11)-H(11) | 107.3 |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 110.9 | C(10)-C(11)-H(11) | 107.3 |
| C(2)-C(3)-H(3B) | 110.9 | C(11)-C(12)-C(13) | 104.40(14) |
| C(4)-C(3)-H(3B) | 110.9 | C(11)-C(12)-H(12A) | 110.9 |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 109.0 | C(13)-C(12)-H(12A) | 110.9 |
| N(1)-C(4)-C(3) | 100.90(11) | C(11)-C(12)-H(12B) | 110.9 |
| N(1)-C(4)-C(5) | 117.68(12) | C(13)-C(12)-H(12B) | 110.9 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 117.46(12) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 108.9 |
| N(1)-C(4)-H(4A) | 106.6 | C(14)-C(13)-C(12) | 104.90(13) |
| C(3)-C(4)-H(4A) | 106.6 | C(14)-C(13)-H(13A) | 110.8 |
| C(5)-C(4)-H(4A) | 106.6 | C(12)-C(13)-H(13A) | 110.8 |
| C(6)-C(5)-C(21) | 108.31(13) | C(14)-C(13)-H(13B) | 110.8 |
| C(6)-C(5)-C(22) | 109.26(12) | C(12)-C(13)-H(13B) | 110.8 |
| H(13A)-C(13)-H(13B) | 108.8 | C(23)-C(22)-H(22B) | 107.8 |
| N(3)-C(14)-C(13) | 101.65(13) | C(5)-C(22)-H(22B) | 107.8 |
| N(3)-C(14)-C(15) | 114.70(12) | H(22A)-C(22)-H(22B) | 107.1 |
| C(13)-C(14)-C(15) | 117.46(13) | C(24B)-C(23)-C(25A) | 120.5(3) |
| N(3)-C(14)-H(14) | 107.5 | C(24B)-C(23)-C(22) | 120.0(3) |
| C(13)-C(14)-H(14) | 107.5 | C(25A)-C(23)-C(22) | 119.5(2) |
| C(15)-C(14)-H(14) | 107.5 | C(24B)-C(23)-C(24A) | 47.0(3) |
| C(16)-C(15)-C(31) | 109.28(13) | C(25A)-C(23)-C(24A) | 111.6(2) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 113.10(13) | C(22)-C(23)-C(24A) | 108.10(18) |
| C(31)-C(15)-C(14) | 106.97(13) | C(24B)-C(23)-C(25B) | 110.4(4) |
| C(16)-C(15)-C(32) | 109.74(13) | C(25A)-C(23)-C(25B) | 53.4(3) |

Données cristallographiques

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| C(31)-C(15)-C(32) | 110.61(14) | C(22)-C(23)-C(25B) | 103.8(3) |
| C(14)-C(15)-C(32) | 107.09(12) | C(24A)-C(23)-C(25B) | 70.4(3) |
| N(4)-C(16)-C(17) | 106.67(14) | C(24B)-C(23)-H(23A) | 58.5 |
| N(4)-C(16)-C(15) | 120.91(13) | C(25A)-C(23)-H(23A) | 105.5 |
| C(17)-C(16)-C(15) | 131.91(15) | C(22)-C(23)-H(23A) | 105.5 |
| C(16)-C(17)-C(18) | 107.63(14) | C(24A)-C(23)-H(23A) | 105.5 |
| C(16)-C(17)-H(17) | 126.2 | C(25B)-C(23)-H(23A) | 150.0 |
| C(18)-C(17)-H(17) | 126.2 | C(24B)-C(23)-H(23B) | 107.3 |
| C(19)-C(18)-C(17) | 108.31(14) | C(25A)-C(23)-H(23B) | 54.1 |
| C(19)-C(18)-H(18) | 125.8 | C(22)-C(23)-H(23B) | 107.3 |
| C(17)-C(18)-H(18) | 125.8 | C(24A)-C(23)-H(23B) | 143.9 |
| C(18)-C(19)-N(4) | 106.22(13) | C(25B)-C(23)-H(23B) | 107.4 |
| C(18)-C(19)-C(20) | 130.53(14) | H(23A)-C(23)-H(23B) | 57.7 |
| N(4)-C(19)-C(20) | 123.15(13) | C(23)-C(24A)-H(24A) | 109.5 |
| C(19)-C(20)-C(36) | 107.68(12) | C(23)-C(24A)-H(24B) | 109.5 |
| C(19)-C(20)-C(37) | 109.88(12) | C(23)-C(24A)-H(24C) | 109.5 |
| C(36)-C(20)-C(37) | 110.08(13) | C(23)-C(25A)-H(23B) | 42.4 |
| C(19)-C(20)-C(1) | 108.71(13) | C(23)-C(25A)-H(25A) | 109.5 |
| C(36)-C(20)-C(1) | 109.09(12) | H(23B)-C(25A)-H(25A) | 103.5 |
| C(37)-C(20)-C(1) | 111.32(12) | C(23)-C(25A)-H(25B) | 109.5 |
| C(5)-C(21)-H(21A) | 109.5 | H(23B)-C(25A)-H(25B) | 143.4 |
| C(5)-C(21)-H(21B) | 109.5 | C(23)-C(25A)-H(25C) | 109.5 |
| H(21A)-C(21)-H(21B) | 109.5 | H(23B)-C(25A)-H(25C) | 72.6 |
| C(5)-C(21)-H(21C) | 109.5 | C(23)-C(24B)-H(24D) | 109.5 |
| H(21A)-C(21)-H(21C) | 109.5 | C(23)-C(24B)-H(24E) | 109.5 |
| H(21B)-C(21)-H(21C) | 109.5 | H(24D)-C(24B)-H(24E) | 109.5 |
| C(23)-C(22)-C(5) | 118.06(15) | C(23)-C(24B)-H(24F) | 109.5 |
| C(23)-C(22)-H(22A) | 107.8 | H(24D)-C(24B)-H(24F) | 109.5 |
| C(5)-C(22)-H(22A) | 107.8 | H(24E)-C(24B)-H(24F) | 109.5 |
| C(23)-C(25B)-H(25D) | 109.5 | H(30B)-C(30)-H(30A) | 109.5 |
| C(23)-C(25B)-H(25E) | 109.5 | C(15)-C(31)-H(31C) | 109.5 |
| H(25D)-C(25B)-H(25E) | 109.5 | C(15)-C(31)-H(31B) | 109.5 |
| C(23)-C(25B)-H(25F) | 109.5 | H(31C)-C(31)-H(31B) | 109.5 |
| H(25D)-C(25B)-H(25F) | 109.5 | C(15)-C(31)-H(31A) | 109.5 |
| H(25E)-C(25B)-H(25F) | 109.5 | H(31C)-C(31)-H(31A) | 109.5 |
| C(10)-C(26)-H(26A) | 109.5 | H(31B)-C(31)-H(31A) | 109.5 |
| C(10)-C(26)-H(26B) | 109.5 | C(33)-C(32)-C(15) | 118.38(14) |
| H(26A)-C(26)-H(26B) | 109.5 | C(33)-C(32)-H(32A) | 107.7 |
| C(10)-C(26)-H(26C) | 109.5 | C(15)-C(32)-H(32A) | 107.7 |
| H(26A)-C(26)-H(26C) | 109.5 | C(33)-C(32)-H(32B) | 107.7 |
| H(26B)-C(26)-H(26C) | 109.5 | C(15)-C(32)-H(32B) | 107.7 |
| C(28)-C(27)-C(10) | 116.85(14) | H(32A)-C(32)-H(32B) | 107.1 |
| C(28)-C(27)-H(27A) | 108.1 | C(34A)-C(33)-C(34B) | 134.9(5) |

Données cristallographiques

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|----------|
| C(10)-C(27)-H(27A) | 108.1 | C(34A)-C(33)-C(35A) | 112.3(5) |
| C(28)-C(27)-H(27B) | 108.1 | C(34B)-C(33)-C(35A) | 35.3(3) |
| C(10)-C(27)-H(27B) | 108.1 | C(34A)-C(33)-C(32) | 110.3(3) |
| H(27A)-C(27)-H(27B) | 107.3 | C(34B)-C(33)-C(32) | 111.3(3) |
| C(30)-C(28)-C(29) | 109.8(2) | C(35A)-C(33)-C(32) | 109.9(3) |
| C(30)-C(28)-C(27) | 114.04(18) | C(34A)-C(33)-C(35B) | 37.6(3) |
| C(28)-C(27)-H(27B) | 108.1 | C(34B)-C(33)-C(35B) | 109.1(4) |
| C(10)-C(27)-H(27B) | 108.1 | C(35A)-C(33)-C(35B) | 77.7(4) |
| H(27A)-C(27)-H(27B) | 107.3 | C(32)-C(33)-C(35B) | 111.2(3) |
| C(30)-C(28)-C(29) | 109.8(2) | C(34A)-C(33)-H(33A) | 108.1 |
| C(30)-C(28)-C(27) | 114.04(18) | C(34B)-C(33)-H(33A) | 74.5 |
| C(29)-C(28)-C(27) | 110.87(18) | C(35A)-C(33)-H(33A) | 108.1 |
| C(30)-C(28)-H(28) | 107.3 | C(32)-C(33)-H(33A) | 108.1 |
| C(29)-C(28)-H(28) | 107.3 | C(35B)-C(33)-H(33A) | 135.3 |
| C(27)-C(28)-H(28) | 107.3 | C(34A)-C(33)-H(33B) | 74.1 |
| C(28)-C(29)-H(29C) | 109.5 | C(34B)-C(33)-H(33B) | 107.6 |
| C(28)-C(29)-H(29B) | 109.5 | C(35A)-C(33)-H(33B) | 134.8 |
| H(29C)-C(29)-H(29B) | 109.5 | C(32)-C(33)-H(33B) | 108.8 |
| C(28)-C(29)-H(29A) | 109.5 | C(35B)-C(33)-H(33B) | 108.8 |
| H(29C)-C(29)-H(29A) | 109.5 | H(33A)-C(33)-H(33B) | 36.4 |
| H(29B)-C(29)-H(29A) | 109.5 | C(33)-C(34A)-H(33B) | 38.2 |
| C(28)-C(30)-H(30C) | 109.5 | C(33)-C(34A)-H(34A) | 109.5 |
| C(28)-C(30)-H(30B) | 109.5 | H(33B)-C(34A)-H(34A) | 144.0 |
| H(30C)-C(30)-H(30B) | 109.5 | C(33)-C(34A)-H(34B) | 109.5 |
| C(28)-C(30)-H(30A) | 109.5 | H(33B)-C(34A)-H(34B) | 99.4 |
| H(30C)-C(30)-H(30A) | 109.5 | C(33)-C(34A)-H(34C) | 109.5 |
| H(33B)-C(34A)-H(34C) | 79.2 | C(40A)-C(38)-H(38A) | 106.2 |
| C(33)-C(35A)-H(35A) | 109.5 | C(37)-C(38)-H(38A) | 106.2 |
| C(33)-C(35A)-H(35B) | 109.5 | C(40B)-C(38)-H(38A) | 147.0 |
| C(33)-C(35A)-H(35C) | 109.5 | C(39B)-C(38)-H(38B) | 108.5 |
| C(33)-C(34B)-H(34D) | 109.5 | C(39A)-C(38)-H(38B) | 42.6 |
| C(33)-C(34B)-H(34E) | 109.5 | C(40A)-C(38)-H(38B) | 139.6 |
| H(34D)-C(34B)-H(34E) | 109.5 | C(37)-C(38)-H(38B) | 108.4 |
| C(33)-C(34B)-H(34F) | 109.5 | C(40B)-C(38)-H(38B) | 108.8 |
| H(34D)-C(34B)-H(34F) | 109.5 | H(38A)-C(38)-H(38B) | 68.0 |
| H(34E)-C(34B)-H(34F) | 109.5 | C(38)-C(39A)-H(38B) | 40.8 |
| C(33)-C(35B)-H(35D) | 109.5 | C(38)-C(39A)-H(39A) | 109.5 |
| C(33)-C(35B)-H(35E) | 109.5 | H(38B)-C(39A)-H(39A) | 99.6 |
| H(35D)-C(35B)-H(35E) | 109.5 | C(38)-C(39A)-H(39B) | 109.5 |
| C(33)-C(35B)-H(35F) | 109.5 | H(38B)-C(39A)-H(39B) | 76.5 |
| H(35D)-C(35B)-H(35F) | 109.5 | C(38)-C(39A)-H(39C) | 109.5 |
| H(35E)-C(35B)-H(35F) | 109.5 | H(38B)-C(39A)-H(39C) | 145.4 |
| C(20)-C(36)-H(36A) | 109.5 | C(38)-C(40A)-H(40A) | 109.5 |

Données cristallographiques

| | | | |
|---------------------|------------|----------------------|------------|
| C(20)-C(36)-H(36B) | 109.5 | C(38)-C(40A)-H(40B) | 109.5 |
| H(36A)-C(36)-H(36B) | 109.5 | C(38)-C(40A)-H(40C) | 109.5 |
| C(20)-C(36)-H(36C) | 109.5 | C(38)-C(39B)-H(39D) | 109.5 |
| H(36A)-C(36)-H(36C) | 109.5 | C(38)-C(39B)-H(39E) | 109.5 |
| H(36B)-C(36)-H(36C) | 109.5 | H(39D)-C(39B)-H(39E) | 109.5 |
| C(20)-C(37)-C(38) | 116.60(14) | C(38)-C(39B)-H(39F) | 109.5 |
| C(20)-C(37)-H(37A) | 108.1 | H(39D)-C(39B)-H(39F) | 109.5 |
| C(38)-C(37)-H(37A) | 108.1 | H(39E)-C(39B)-H(39F) | 109.5 |
| C(20)-C(37)-H(37B) | 108.1 | C(38)-C(40B)-H(40D) | 109.5 |
| C(38)-C(37)-H(37B) | 108.1 | C(38)-C(40B)-H(40E) | 109.5 |
| H(37A)-C(37)-H(37B) | 107.3 | H(40D)-C(40B)-H(40E) | 109.5 |
| C(39B)-C(38)-C(39A) | 125.8(3) | C(38)-C(40B)-H(40F) | 109.5 |
| C(39B)-C(38)-C(40A) | 57.0(3) | H(40D)-C(40B)-H(40F) | 109.5 |
| C(39A)-C(38)-C(40A) | 111.0(3) | H(40E)-C(40B)-H(40F) | 109.5 |
| C(39B)-C(38)-C(37) | 118.2(2) | O(1)-C(41)-O(2) | 122.67(14) |
| C(39A)-C(38)-C(37) | 115.1(2) | O(1)-C(41)-N(1) | 125.77(15) |
| C(40A)-C(38)-C(37) | 111.50(19) | O(2)-C(41)-N(1) | 111.56(13) |
| C(39B)-C(38)-C(40B) | 107.0(3) | O(2)-C(42)-H(42C) | 109.5 |
| C(39A)-C(38)-C(40B) | 66.5(3) | O(2)-C(42)-H(42B) | 109.5 |
| C(40A)-C(38)-C(40B) | 53.6(3) | H(42C)-C(42)-H(42B) | 109.5 |
| C(37)-C(38)-C(40B) | 105.7(2) | O(2)-C(42)-H(42A) | 109.5 |
| C(39B)-C(38)-H(38A) | 49.4 | H(42C)-C(42)-H(42A) | 109.5 |
| C(39A)-C(38)-H(38A) | 106.2 | H(42B)-C(42)-H(42A) | 109.5 |

Angles dièdres (°)

| | | | |
|-----------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| C(41)-N(1)-C(1)-C(2) | 144.11(13) | N(2)-C(9)-C(10)-C(11) | -102.99(16) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(2) | 4.44(16) | C(14)-N(3)-C(11)-C(12) | -48.30(14) |
| C(41)-N(1)-C(1)-C(20) | -88.59(16) | C(14)-N(3)-C(11)-C(10) | -176.79(12) |
| C(4)-N(1)-C(1)-C(20) | 131.74(13) | C(9)-C(10)-C(11)-N(3) | 60.38(17) |
| N(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -27.20(15) | C(26)-C(10)-C(11)-N(3) | -61.81(16) |
| C(20)-C(1)-C(2)-C(3) | -154.22(13) | C(27)-C(10)-C(11)-N(3) | -179.79(13) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 40.56(15) | C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | -59.08(18) |
| C(41)-N(1)-C(4)-C(3) | -119.38(15) | C(26)-C(10)-C(11)-C(12) | 178.73(13) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(3) | 19.68(15) | C(27)-C(10)-C(11)-C(12) | 60.75(17) |
| C(41)-N(1)-C(4)-C(5) | 111.47(16) | N(3)-C(11)-C(12)-C(13) | 30.14(15) |
| C(1)-N(1)-C(4)-C(5) | -109.47(14) | C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 156.27(13) |
| C(2)-C(3)-C(4)-N(1) | -36.16(14) | C(11)-C(12)-C(13)-C(14) | -2.21(17) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 93.14(14) | C(11)-N(3)-C(14)-C(13) | 46.85(15) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(6) | 68.17(17) | C(11)-N(3)-C(14)-C(15) | 174.68(13) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -52.72(18) | C(12)-C(13)-C(14)-N(3) | -26.34(16) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(21) | -54.12(16) | C(12)-C(13)-C(14)-C(15) | -152.37(13) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(21) | -175.01(12) | N(3)-C(14)-C(15)-C(16) | -64.22(17) |
| N(1)-C(4)-C(5)-C(22) | -170.50(12) | C(13)-C(14)-C(15)-C(16) | 55.10(18) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(22) | 68.61(15) | N(3)-C(14)-C(15)-C(31) | 175.41(13) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(7) | 0.07(17) | C(13)-C(14)-C(15)-C(31) | -65.27(17) |
| C(9)-N(2)-C(6)-C(5) | 172.94(13) | N(3)-C(14)-C(15)-C(32) | 56.80(17) |
| C(21)-C(5)-C(6)-C(7) | 2.1(2) | C(13)-C(14)-C(15)-C(32) | 176.12(13) |
| C(22)-C(5)-C(6)-C(7) | 120.93(18) | C(19)-N(4)-C(16)-C(17) | -0.99(19) |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | -119.98(18) | C(19)-N(4)-C(16)-C(15) | 171.77(15) |
| C(21)-C(5)-C(6)-N(2) | -169.03(13) | C(31)-C(15)-C(16)-N(4) | 155.84(16) |
| C(22)-C(5)-C(6)-N(2) | -50.18(19) | C(14)-C(15)-C(16)-N(4) | 36.8(2) |
| C(4)-C(5)-C(6)-N(2) | 68.92(18) | C(32)-C(15)-C(16)-N(4) | -82.71(19) |
| N(2)-C(6)-C(7)-C(8) | -0.25(18) | C(31)-C(15)-C(16)-C(17) | -33.5(3) |
| C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | -172.51(15) | C(14)-C(15)-C(16)-C(17) | -152.54(18) |
| C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | 0.35(19) | C(32)-C(15)-C(16)-C(17) | 88.0(2) |
| C(7)-C(8)-C(9)-N(2) | -0.29(18) | N(4)-C(16)-C(17)-C(18) | 1.1(2) |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | 176.57(15) | C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | -170.51(17) |
| C(6)-N(2)-C(9)-C(8) | 0.14(17) | C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | -0.9(2) |
| C(6)-N(2)-C(9)-C(10) | -177.03(13) | C(17)-C(18)-C(19)-N(4) | 0.3(2) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(26) | -158.72(16) | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | -176.18(17) |
| N(2)-C(9)-C(10)-C(26) | 17.7(2) | C(16)-N(4)-C(19)-C(18) | 0.43(19) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(27) | -37.9(2) | C(16)-N(4)-C(19)-C(20) | 177.22(15) |
| N(2)-C(9)-C(10)-C(27) | 138.51(15) | C(18)-C(19)-C(20)-C(36) | 5.2(2) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | 80.6(2) | N(4)-C(19)-C(20)-C(36) | -170.76(15) |
| C(18)-C(19)-C(20)-C(37) | 125.08(19) | C(10)-C(27)-C(28)-C(29) | 132.56(19) |
| N(4)-C(19)-C(20)-C(37) | -50.87(19) | C(16)-C(15)-C(32)-C(33) | -64.08(19) |
| C(18)-C(19)-C(20)-C(1) | -112.87(19) | C(31)-C(15)-C(32)-C(33) | 56.6(2) |
| N(4)-C(19)-C(20)-C(1) | 71.18(19) | C(14)-C(15)-C(32)-C(33) | 172.80(15) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(19) | -165.24(12) | C(15)-C(32)-C(33)-C(34A) | -100.5(5) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(19) | -44.91(17) | C(15)-C(32)-C(33)-C(34B) | 97.4(5) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(36) | 77.60(16) | C(15)-C(32)-C(33)-C(35A) | 135.1(4) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(36) | -162.06(14) | C(15)-C(32)-C(33)-C(35B) | -140.8(5) |
| N(1)-C(1)-C(20)-C(37) | -44.08(16) | C(19)-C(20)-C(37)-C(38) | -66.04(17) |
| C(2)-C(1)-C(20)-C(37) | 76.26(16) | C(36)-C(20)-C(37)-C(38) | 52.38(18) |
| C(6)-C(5)-C(22)-C(23) | -62.46(19) | C(1)-C(20)-C(37)-C(38) | 173.48(13) |
| C(21)-C(5)-C(22)-C(23) | 55.83(19) | C(20)-C(37)-C(38)-C(39B) | 73.8(3) |
| C(4)-C(5)-C(22)-C(23) | 171.30(14) | C(20)-C(37)-C(38)-C(39A) | -95.6(3) |
| C(5)-C(22)-C(23)-C(24B) | -110.8(4) | C(20)-C(37)-C(38)-C(40A) | 136.9(2) |
| C(5)-C(22)-C(23)-C(25A) | 69.9(3) | C(20)-C(37)-C(38)-C(40B) | -166.6(3) |
| C(5)-C(22)-C(23)-C(24A) | -161.0(2) | C(42)-O(2)-C(41)-O(1) | 5.7(3) |
| C(5)-C(22)-C(23)-C(25B) | 125.5(3) | C(42)-O(2)-C(41)-N(1) | -173.80(15) |
| C(9)-C(10)-C(27)-C(28) | -63.81(19) | C(1)-N(1)-C(41)-O(1) | 6.6(2) |

Données cristallographiques

| | | | |
|-------------------------|------------|----------------------|-------------|
| C(26)-C(10)-C(27)-C(28) | 57.31(19) | C(4)-N(1)-C(41)-O(1) | 143.82(18) |
| C(11)-C(10)-C(27)-C(28) | 173.91(14) | C(1)-N(1)-C(41)-O(2) | -173.93(13) |
| C(10)-C(27)-C(28)-C(30) | -102.9(2) | C(4)-N(1)-C(41)-O(2) | -36.7(2) |

11 Références bibliographiques

- [1] G. H. Daub, A. A. Leon, I. R. Silvermann, G. W. Daub, S. B. Walker, *Aldrichimica Acta* **1984**, 17, 13.
- [2] J. Dannacher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 251, 159.
- [3] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Chimie organique, Ed. De Boeck Université* **2003**, 1406.
- [4] K. P. Vollhardt, N. E. Schore, *Traité de Chimie Organique, Ed. De Boeck* **2004**, 288.
- [5] A. Raisonnier, *Cours Detoxification, Univeristé PARIS IV Pierre et Marie Curie, Faculté de médecine Pitié-Salpêtrière* **2004**, Chap.12, 134.
- [6] J. Gorzynski Smith, *Synthesis* **1984**, 629.
- [7] M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9333.
- [8] A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 321.
- [9] R. Irie, N. Hosoya, T. Katsuki, *Synlett.* **1994**, 255.
- [10] T. Schwenkreis, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34(30), 4785.
- [11] E. N. Jacobsen, L. Deng, Y. Furukawa, L. E. Martinez, *Tetrahedron* **1994**, 50 (15), 4323.
- [12] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7063.
- [13] B. D. Brandes, E. R. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36 (29), 5123.
- [14] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
- [15] P. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309.
- [16] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- [17] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103(7), 2458.

- [18] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(7), 1289.
- [19] P. Wu, T. Tatsumi, *Chem. Commun.* **2001**, 897.
- [20] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2966.
- [21] N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9267.
- [22] D. E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917.
- [23] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, 369, 637.
- [24] R. D. Arasasingham, G. X. He, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 7985.
- [25] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- [26] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101(4), 1032.
- [27] J. T. Groves, P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8537.
- [28] J. T. Groves, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5791.
- [29] J. P. Collman, Z. Wang, A. Straumanis, M. Quelquejeu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 460.
- [30] J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5786.
- [31] G. Legemaat, W. Drenth, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1990**, 62, 119.
- [32] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- [33] W.-K. Chan, P. Liu, W. -Y. Yu, M. -K. Wong, C. -M. Che, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1597.
- [34] S. L. H. Rebelo, M. M. Q. Simões, P. M. S. Graça, M. Neves, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 608.
- [35] P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8462.
- [36] J. P. Collman, J. I. Brauman, B. Meunier, T. Hayashi, T. Kodadek, S. A. Raybuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2000.

- [37] J. Brinksma, J. W. de Boer, R. Hage, B. L. Feringa, *Modern Oxidation methods, Chap.10: Manganese-based Oxidation with Hydrogen Peroxide*, Wiley - VCH, **2004**, 295-326.
- [38] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31 (50), 7345
- [39] N. Hosoya, A. Hatayama, R. Irie, H. Sasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, 50 (15), 4311.
- [40] P. Pietikäinen, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4319.
- [41] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31 (50), 7345.
- [42] B. D. Brandes, E. R. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4378
- [43] P. Pietikäinen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35(6), 941.
- [44] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.
- [45] C. Linde, M. Arnold, P. O. Norrby, B. Akermark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36 (16), 1723
- [46] D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36 (16), 1718.
- [47] D. E. De Vos, T. Bein, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 195.
- [48] D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. Subba Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3221.
- [49] J. R. Lindsay Smith, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4909.
- [50] D. H. R. Barton, S. Y. Choi, J. A. Smith, *Tetrahedron* **1998**, 54, 3367.
- [51] B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 2161.
- [52] C. Zondervan, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1997**, 419.
- [53] A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7965.
- [54] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 206.
- [55] J. Brinksma, L. Schmieder, G. van Vliet, R. Boaron, R. Hage, D. E. De Vos, P. L. Alsters, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2619.

- [56] D. E. De Vos, S. De Wildemann, B. F. Sels, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 980.
- [57] B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946.
- [58] C. G. van Kralingen, R. J. Martens, M. E. Rerek, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), **1989**, *EP-B-392592*.
- [59] R. J. Martens, E. K. Poels, L. H. Staal, M. R. P. van Vliet, M. M. J. Van Zandvoort (Unilever), **1989**, *EP-B-0408131*.
- [60] M. Verrall, D. Butler, *Nature* **1994**, *369*, 511.
- [61] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, L. B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [62] B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, M. S. Newton, J. Oakes, R. Pont i Prats, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1568.
- [63] T. J. Hubin, J. M. McCormick, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 435.
- [64] G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M-, J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (CIBA), **2001**, *WO-A-2002088289*.
- [65] G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M-, J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (CIBA), **2004**, *WO-A-2004007657*.
- [66] T. Wieprecht, G. Schlingloff, J. Xia, U. Heinz, A. Schneider, M-, J. Dubs, F. Bachmann (CIBA), **2002**, *WO 2004039933*.
- [67] T. Wieprecht, J. Xia, U. Heinz, J. Dannacher, G. Schlingloff, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 113.
- [68] T. Topalovic, *Catalytic bleaching of cotton: molecular and macroscopic aspects*, University of Twente (Netherlands), *thesis*, **2007**.
- [69] H. Lee, K. Lee, J.-K. Jung, J. Cho, E. A. Theodorakis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2745.

- [70] J. Brinksma, R. Hage, J. Kerschner, B. L. Feringa, **2000**, 537.
- [71] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 2184.
- [72] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(6), 1322.
- [73] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140.
- [74] A. Pochini, R. Ungaro, *Calixarenes and related hosts in "Comprehensive Supramolecular Chemistry" Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, **1996**, 103-142.
- [75] V. Böhmer., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 713.
- [76] W. P. Van Hoorn, L. W. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7439.
- [77] P. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1.
- [78] W. E. Allen, P. A. Gale, C. T. Brown, V. M. Lynch and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12471.
- [79] P. A. Gale, J. L. Sessler, W. E. Allen, N. A. Tvermoes, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1997**, 665.
- [80] P. J. Anzenbacher, A. C. Try, H. Miyaji, K. Jursikova, V. M. Lynch, M. Marquez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10268.
- [81] P. A. Gale, P. Anzenbacher, J. L. Sessler, *Coordination Chemistry Review* **2001**, 222, 57.
- [82] P. J. Anzenbacher, K. Jursikova, V. M. Lynch, P. A. Gale, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(47), 11020.
- [83] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 220.
- [84] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7 (6), 1323.
- [85] L. Bonomo, E. Solari, G. Martin, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Commun.* **1999**, 2319.
- [86] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3595.
- [87] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7025.
- [88] C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257.
- [89] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 790.

- [90] C. Floriani, *Pure and Appl. Chem.* **1996**, *68* (1), 1.
- [91] J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (6), 1095.
- [92] K. S. Park, S. O. Jung, S. S. Lee, J. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21* (9), 909.
- [93] P. Rothmund, C. L. Gage, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3340.
- [94] C. N. Warriner, P. A. Gale, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2003**, 1810.
- [95] K. A. Nielsen, W- S. Cho, J. O. Jeppesen, V. M. Lynch, J. Becher, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16296.
- [96] K. A. Nielsen, J. O. Jeppesen, E. Levillain, J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(2), 187.
- [97] P. J. Anzenbacher, K. Jursikova, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9350.
- [98] X. C. Su, Z. F. Zhou, S. R. Zhu, H. K. Lin, X. B. Leng, L. H. Weng, Y. T. Chen, *J. Chem. Research (S)* **2000**, 538.
- [99] S. Shao, A. Wang, M. Yang, S. Jiang, X. Yu, *Synth. Commun.* **2001**, *31* (9), 1421.
- [100] J. L. Sessler, P. Anzenbacher, K. Jursikova, H. Miyaji, J. W. Genge, N. A. Tvermoes, W. E. Allen, J. A. Shriver, *Pure and Appl. Chem.* **1998**, *70* (12), 2401.
- [101] M. Dennstedt, J. Zimmermann, *Chem. Ber. Dtsch. Ges.* **1886**, *19*, 2189.
- [102] M. Dennstedt, J. Zimmermann, *Chem. Ber. Dtsch. Ges.* **1887**, *20*, 850.
- [103] M. Dennstedt, *Chem. Ber. Dtsch. Ges.* **1890**, *23*, 1370.
- [104] *Chem. Abstr.*, *Process of condensation of pyrrole with acetone. Constitution of the resulting products.* **1917**, *11*, 452.
- [105] *Chem. Abstr.* **1917**, *11*, 1418.
- [106] W. H. Brown, B. J. Hutchinson, M. H. MacKinnon, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 4017.
- [107] L. Bonomo, E. Solari, G. Toraman, R. Scopelliti, M. Latronico, C. Floriani, *Chem. Commun.* **1999**, 2413.

- [108] J. L. Sessler, P. Anzenbacher, J. A. Shriver, K. Jursikova, V. Lynch, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12061.
- [109] V. V. Chelintzev, B. V. Tronov, S. G. Karmanov, *J. Russ. Phys. Chem.* **1916**, *48*, 1210.
- [110] J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35(23/24)*, 2782.
- [111] D. W. Yoon, H. Hwang, C. H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41(10)*, 1757.
- [112] C. Bucher, R. S. Zimmerman, V. Lynch, V. Kral, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2099.
- [113] C. Bucher, R. S. Zimmerman, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9716.
- [114] C. Heiss, *Travail de diplôme, Université de Neuchâtel*, **2000**.
- [115] B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden, *Comprehensive Organic Synthesis, Ed. Pergamon Press, Oxford, Vol. 8*, **1991**, 604-606.
- [116] L. H. Andrews, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 887.
- [117] W. W. Turner, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 327.
- [118] M. Tokuda, Y. Yamada, T. Takagi, H. Suginome, A. Furusaki, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 281.
- [119] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academic Press, New York*, **1979**, 221.
- [120] T. L. Gilchrist, A. Lemos, C. J. Ottaway, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3005.
- [121] I. M. Labouta, P. Jacobsen, P. Thorbek, P. Krosggaard-Larsen, H. Hjeds, *Acta Chemica Scandinavica B* **1982**, *36*, 669.
- [122] L. C. Craig, R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 804.
- [123] P. N. Rylander, *Catalytic hydrogenation over platinum metals, Chapitre 22, Academic Press, New York*, **1967**, 371-373.
- [124] L. Hegedûs, T. Mathé, A. Tungler, *Appl. Catal. A* **1996**, *143*, 309.
- [125] L. Hegedûs, T. Mathé, A. Tungler, *Appl. Catal. A* **1996**, *147*, 407.
- [126] L. Hegedûs, T. Mathé, A. Tungler, *Appl. Catal. A* **1997**, *153*, 133.

- [127] P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods, Academic: Londra*, **1985**, 134.
- [128] U. Burger, A. O. Bringhen, P. J. Wirthner, J. C. Schäre, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2277.
- [129] M. Freifelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis: Procedures and Comentary ; Wiley: New York*, **1978**, 159.
- [130] E. E. Schweizer, K. K. Light, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2963.
- [131] C. G. Overberger, L. C. Palmer, B. S. Marks, N. R. Byrd, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4100.
- [132] R. Adams, S. Miyano, M. D. Nair, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3323.
- [133] G. Lunn, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1043.
- [134] P. A. Cantor, C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *80*, 970.
- [135] H. P. Kaiser, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4202.
- [136] B. Weinstein, A. R. Craig, *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (5), 875.
- [137] H. A. Bates, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1259.
- [138] L. Hegedus, T. Mathe and A. Tungler, *Appl. Catal. A* **1997**, *152*, 143.
- [139] Augustine R. L., *Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker, Inc.*, **1965**, **107-108**.
- [140] F. K. Signaigo, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 709.
- [141] G. G. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5230.
- [142] C. Heiss, M. Schmidt, *Travail de diplôme, Université de Neuchâtel* **2000**.
- [143] G. Lunn, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1043.
- [144] H. Adkins, H. L. Coonradt, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1563.
- [145] M. Freifelder, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis: Procedures and Comentary, Wiley, New York*, **1978**.
- [146] Z. Gross, C. M. Barzilay, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1287.
- [147] F. Létumier, G. Broeker, J. M. Barbe, R. Guillard, D. Lucas, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, L. Thouin, C. Amatore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2233.

- [148] L. Gonzales Cuervo, *Iron and Vanadium Complexes for the Catalytic Oxidation of Hydrocarbon: Chemical Catalysts and Biomimetic Models*, Thèse, Université de Neuchâtel **2003**.
- [149] G. M. Eisenberg, *Industrial and Engineering Chemistry* **1943**, 15(5), 327.

