

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

---

## **COMPLEXES DE NICKEL(II)-TÉTRAMINES**

**Stereochimie**  
**Réactivité**  
**Réduction énantiosélective**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

par

**GILBERT JEANNERET-GRIS**

ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de  
Docteur ès Sciences

INSTITUT DE CHIMIE  
DE L'UNIVERSITÉ DE  
NEUCHÂTEL

Janvier 1980

F. Stettler - DISS-PRINT - Fribourg

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Complexes de nickel(II)-tétramines. Stéréochimie,  
réactivité, réduction énantiosélective.

de Monsieur Gilbert Jeanneret-Gris

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

MM. K. Bernauer, W. Marty et Th. Kaden (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 24 avril 1980

Le doyen:

*K. Bernauer*  
K. Bernauer

à Jeanne-Marie

à la bande des  
quatre

Chloé

Aurélie

Julie

Delphine

## Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M.le prof. K.Bernauer, de m'avoir accepté dans son département et de m'avoir supporté si longtemps avec une patience bienveillante. Je voudrais le remercier également de ses conseils toujours judicieux et de son esprit libéral et humain.

Je tiens à remercier également MM.les prof. W.Marty et T.Kaden d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse et je voudrais m'excuser auprès d'eux de leur avoir imposé la lecture d'un aussi long manuscrit. Mes remerciements vont également aux membres du département de chimie inorganique qui ont su faire régner une atmosphère de travail cordiale et en particulier Stéphane Mischler avec qui j'ai toujours eu des discussions encourageantes.

Je souhaite remercier le contribuable neuchâtelois qui, par l'intermédiaire du Département de l'instruction publique, a permis la réalisation de ce travail. Le Fonds national pour la recherche scientifique mérite aussi mes remerciements pour l'octroi d'une bourse.

Je remercie aussi le personnel de l'Institut de Chimie et particulièrement M.F.Gummy pour sa jovialité et pour ses innombrables travaux de menuiserie.

Je désire également remercier les très nombreux étudiants que j'ai vus défiler dans les laboratoires pour leur présence souvent encombrante mais toujours enrichissante.

Je remercie enfin ma femme pour son aide morale et dactylographique, mes quatre filles pour leur enthousiasme, mes beaux-parents et mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour ma famille et pour moi.

## Table des matières

1. Introduction	
1.1. Les origines de l'activité optique	1
1.2. Discriminations entre molécules chirales	3
1.3. Réactions dia- et énantiosélectives	6
1.4. Stéréochimie dans les composés de coordination	10
1.5. Situation et but du travail	45
2. Synthèses et préparations organiques	53
3. Synthèses et préparations de complexes	59
4. L'équilibre diamagnétique-paramagnétique en solution aqueuse	
4.1. Description de l'équilibre	71
4.2. Préparation des solutions de mesure	71
4.3. Résultats	72
4.4. Calcul des constantes d'équilibre	75
4.5. Discussion	79
4.6. Conclusions	94
5. Spectres UV-visible et IR. Exemple de complexe de nickel(II)-tétramine pentacoordonné	
5.1. Spectres d'absorption électronique	95
5.2. Spectres infrarouges	102
5.3. $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ , un complexe pentacoordonné	107
6. Formation de complexes mixtes de $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ et de $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ avec différents ligands bidentés	
6.1. Introduction et description des phénomènes	

observés	113
6.2. Effet de OH <sup>-</sup> et du tampon	115
6.3. Coordination de diacides, de diamines, d'acides aminés et de monoamines	115
6.4. Discussion	131
6.5. Conclusions	143
7. Réductions énantiosélectives catalytiques de [Ni(tttène)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
7.1. But des réductions	145
7.2. Description du système et conditions pour la réduction	147
7.3. Réductions catalytiques scalaires de [Ni(tttène)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	149
7.4. Analyse des solutions de réduction	152
7.5. Réduction par NaBH <sub>4</sub> ou par électrochimie de complexes de nickel(II)-tétramine insaturée	154
7.6. Réduction catalytique dans un solvant chiral	158
7.7. Réductions avec un catalyseur chiral	160
7.8. Réductions catalytiques en présence d'un ligand chiral	163
7.9. Conclusions	173
8. Dédoublément de [Ni(tttane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
8.1. Dédoublément partiel	175
8.2. Spectre CD de (-) <sub>365</sub> -[Ni(tttane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	179
8.3. Conclusions	181
Abréviations	183
Formules brutes et poids moléculaires	185
Bibliographie	187
Résumé	199

# 1. INTRODUCTION

=====

## 1.1. Les origines de l'activité optique

Bien que l'activité optique soit connue depuis plus de 150 ans (J.B.Biot, 1815, activité optique des solutions de composés organiques), le lien existant entre la vie et la dissymétrie des molécules n'a été mis clairement en évidence que récemment (A.P.Terent'ev et E.I.Klabunovski, 1957, C.Ponnamperuna, 1968) [210]. Pasteur [1] a introduit le mot dissymétrie pour " tout objet dont l'image miroir (image spéculaire) n'est pas superposable ". Aujourd'hui on parle plus volontiers de molécules chirales. Une molécule est dite chimiquement chirale si elle ne peut pas se superposer à son image miroir par des rotations, des translations ou des mouvements intramoléculaires qui peuvent intervenir dans des conditions données [34]. Cette deuxième définition se différencie de celles de Pasteur [1] ou de Kelvin [35] par l'insertion de la notion de mouvements rapides intramoléculaires qui éliminent toute une catégorie de composés qui, bien qu'intrinséquement chiraux, peuvent se superposer à leur image miroir, comme les amines tertiaires  $NR_1R_2R_3$  ( $R_1 \neq R_2 \neq R_3$ ).

L'étude de la cause de l'apparition de l'activité optique et les mécanismes par lesquels elle est entretenue constituent deux courants importants de la recherche.

Van't Hoff [2] au début de ce siècle, puis plus tard Mörstberg [17], suggèrent que les substances naturelles optiquement actives pourraient avoir été formées sous l'action de la lumière polarisée circulairement (à droite ou à gauche) résultant de la réflexion de la lumière solaire à la surface de la terre [3] et du champ magnétique terrestre [4,5]. Dans cette optique beaucoup d'essais de réactions effectuées en lumière polarisée ont été tentés. Dans ce domaine on trouve de nombreux articles de revue [6-11] dans la littérature. Avant de citer les essais les plus concluants, il faut remarquer que les concentrations en réactifs dans les expériences de laboratoire ont été passable-

ment plus élevées que celles qui devaient exister à l'aube de la vie [12].

Kuhn et coll. [13] effectuent vers les années 30 le photodédoublement partiel d'un mélange racémique. La lumière utilisée, polarisée circulairement à droite ou à gauche, agit donc comme agent chiral. Bien que les résultats obtenus par ces chercheurs paraissent erronés [176], la même méthode appliquée à la photocyclisation de diaryl-1,2 éthylène en hexahélicène [177] prouve de façon non ambiguë le bien-fondé du procédé. Des essais de photolyse avec de la lumière polarisée circulairement sur du camphre [15] et de la leucine [16] conduisent à un certain excès énantiomérique. Ce dernier exemple est intéressant car on suppose que la leucine fut présente sur terre dès le début de "la vie".

Le taux de l'excès énantiomérique est fortement dépendant du facteur d'anisotropie des molécules [5,7,10,15]. Plus ce facteur d'anisotropie  $g$  est grand ( $g = \Delta\epsilon/\epsilon$  où  $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$  et  $\epsilon = 1/2 \epsilon_L + 1/2 \epsilon_R$ ) plus le rendement optique est grand.

Dans le domaine des composés de coordination nous mentionnerons le photodédoublement partiel du tris-(acétyl acétonato)chrome(III) [14].

D'autres sources potentielles pour expliquer l'apparition de l'activité optique sur terre ont été proposées. Le quartz par exemple est naturellement présent sous forme asymétrique. Une molécule organique adsorbée sur du quartz peut réagir stéréosélectivement sous l'effet de ce catalyseur asymétrique [18-20]. (-)- et (+)-[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> sont adsorbés préférentiellement sur du (-)- ou (+)-quartz [21,22]; les énantiomères d'acides aminés s'adsorbent avec des vitesses différentes sur du quartz optiquement actif [24-27] et réciproquement l'isomère L par exemple, est plus ou moins fortement retenu par le (-) ou (+)-quartz [23].

Quelle que soit la manière par laquelle l'activité optique est apparue sur terre et quelle que fut son importance au début, on peut penser que le long cheminement suivi depuis la vie primitive ( $10^9$  ans [28]) a permis à ce qui n'était peut-être qu'un simple avantage initial, de devenir une nécessité vitale [29].

## 1.2. Discriminations entre molécules chirales

Les molécules chimiques du monde biologique ont le pouvoir de distinguer entre deux énantiomères pour effectuer une réaction, donc de choisir une "paire amie" plutôt qu'une "paire ennemie". Cette faculté a permis à Pasteur [42] de dédoubler le tartrate d'ammonium. C'était la première fois que l'homme parvenait à imiter la nature.

On appelle interactions chirodiastaltiques (chiro= main, diastaltique= qui distingue entre ) les interactions préférentielles entre molécules se complétant [43]. D'aucuns [44][54] prétendent que c'est à toute l'activité configurationnelle qu'elles sont dues, les molécules étant bloquées dans des orientations relatives et distribuées uniformément. D'autres pensent qu'elles sont le résultat d'une association différenciée, d'un déplacement d'équilibre, de liaisons hydrogènes ou hydrophobes, etc [55].

Le goût et l'odeur sont des exemples typiques d'interactions chirodiastaltiques. Schallenberger [45] rapporte que la série des acides aminés de configuration absolue D -asparagine, histidine, leucine, isoleucine, tryptophane et tyrosine- provoque un goût suave alors que ceux de la série L sont insipides ou amers. Le R-(+)-limonène a une odeur d'orange alors que le S-(-)-limonène sent le citron [46]. Ce dernier exemple suggère qu'une réaction peut intervenir entre "paires amies ou ennemies".

Albert [47] a dressé une liste des interactions chirodiastaltiques dans le monde animal. La (-)-isopropyl-noradrénaline est huit cents fois plus active pour traiter la bronchite que l'énantiomère (+). Le virus de la malaria ne fait par contre pas de différence entre les énantiomères de la cocaïne ou de la chloroquinine qui manifestent le même pouvoir actif.

Dans les expériences de laboratoire on obtient rarement des discriminations aussi parfaites .

Avec les grandes molécules qui composent l'organisme c'est rarement l'ensemble de la molécule qui participe à une réaction. Ce sont les centres actifs locaux qui déterminent la spécificité de la réaction. La grandeur des molécules utilisées en laboratoire est notablement plus petite que celle du monde biologique. En général c'est l'ensemble de la molécule qui agit sur la réaction. Une molécule chirale développe autour d'elle-même un champ chiral. Celui-ci au contact du champ d'une autre molécule chirale sera plus ou moins fortement perturbé. La force entre ces deux champs dépendra de la complémentarité de la paire. La notion de champ chiral n'est pas restrictive. Elle englobe le champ virtuel associé aux interactions dispersives ou aux interactions à courte distance et le champ électrique dû aux distributions de la charge permanente des molécule. Les interactions intermoléculaires sont donc très importantes pour la discrimination chirodiastaltique [43].

La situation, lorsque deux molécules chirales sont en présence peut être symbolisée comme suit [43]:

et	d-d et d-l	ou d-l et l-l	(d-l = racémate)
	d-D et d-L	ou l-D et l-L	(paires diastéréomères )

La manifestation de la différence des énergies liant de telles paires se traduit par exemple par:

i) les points de fusion

acide (+)- ou (-)-tartrique F = 170°C

acide (±)-tartrique F = 204°C

(+)-mandélate de (-)-menthyle F = 97°C

(-)-mandélate de (-)-menthyle F = 78°C

ii) les points d'ébullition

l-menthone E<sub>b</sub> = 209-210°C d-menthone E<sub>b</sub> = 206-207°C

iii) la discrimination à l'interface solide-vapeur

iv) la discrimination à l'interface solide-liquide

acide (+)-tartrique S = 343 g/100 ml (100°C)

acide (±)-tartrique S = 185 g/100 ml (100°C)

(+)-cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> S = 2,6×10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> (30°C)

(-)-cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> S = 1,3×10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> (30°C)

(±)-cis-[CoCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> S = 0,6×10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> (30°C)

(solubilités déterminées dans le (-)-butanediol-2,3) [48].

v) adsorption sur des solides insolubles

adsorption d'acides aminés sur du quartz optiquement actif [23-27].

dédoublment partiel de rac-[Ni(4,11-diène)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sur amidon [49].

vi) la diffusion

diffusion différente du (+)- et (-)-[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> dans une solution de saccharose [50].

vii) l'effet sur le potentiel d'oxydation-réduction

E<sub>0</sub>' de (+)-[Os(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/(+)-[Os(dipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ≠

E<sub>0</sub>' de (-)-[Os(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/(-)-[Os(dipy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> dans une solution de (+)-bromocamphresulfonate d'ammonium [51].

viii) l'effet sur la racémisation ou l'épimérisation

les vitesses de racémisation de (+)- et de (-)-[Co(biguanide)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> sont différentes dans une solution contenant l'ion (+)-tartrate [52] et celles de (+)- et (-)-[Ni(o-phén)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dans une solution de (+)-bromocamphresulfonate ou de sel de (+)-cinchonine [53] ne sont pas non plus égales.

ix) la stabilité des complexes métalliques avec des ligands chiraux

	$\log K_1 = 8,645$	
[Ni(D-hist)(L-hist)]		
	$\log K_2 = 7,058$	[56]
	$\log K_1 = 8,656$	
[Ni(L-hist) <sub>2</sub> ]		
	$\log K_2 = 6,841$	

1.3. Réactions diastéréosélectives et énantiosélectives

Nous avons vu précédemment que les interactions, dans le monde biologique, étaient spécifiques en ce qui concerne l'orientation spatiale, raison pour laquelle on appelle ces réactions stéréospécifiques. Il y a une difficulté majeure pour la compréhension de tels systèmes; elle réside dans la complexité des molécules en présence et la multiplicité des sites réactionnels. Un système enzymatique constitue en même temps le solvant (chiral) et le réactif (chiral); la formation et la rupture de liaisons ont lieu dans des conditions où l'accessibilité et la mobilité des réactifs sont sévèrement contrôlées [30].

Loin de son milieu naturel une enzyme perd son caractère polyvalent. Les études en laboratoire ne peuvent par conséquent pas donner un juste reflet de la réalité. Le domaine particulier des métalloenzymes (enzymes auxquelles sont coordonnés un ou des métaux) est d'autant plus

délicat du fait que les caractéristiques électroniques, géométriques, etc. du métal ressemblent souvent peu à celles que l'on observe pour le même ion libre en solution. Les expériences stéréosélectives avec les composés de coordination n'ont donc pas encore la prétention de répondre aux questions posées par la nature. Elles permettent néanmoins de quantifier certains paramètres, empêchements stériques, tensions dans les ligands, etc. et de résoudre les problèmes posés par les systèmes eux-mêmes.

Lorsque dans une réaction quelconque il y a formation non statistique d'énantiomères (en rapport différent de 1), la réaction est dite asymétrique ou diastéréosélective. Les termes asymétriques et diastéréosélectifs [32] sont donc en étroite relation avec le concept de chiralité [33]. On peut diviser les réactions asymétriques en deux catégories: les réactions diastéréosélectives et les réactions énantio-sélectives [36].

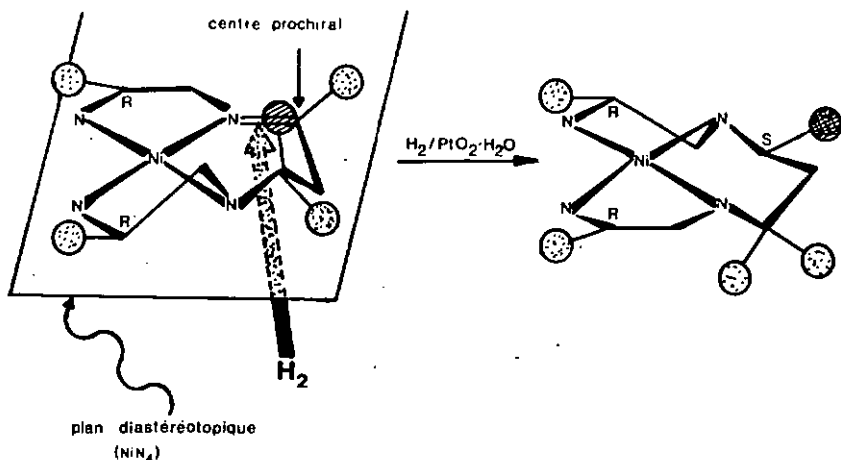
### 1.3.1. Diastéréosélectivité

En termes généraux, la diastéréosélectivité se rapporte aux réactions diastéréosélectives auxquelles participent des diastéréomères. Une molécule contenant un centre prochiral et un centre chiral peut être divisée par un plan (plan diastéréotopique) de telle sorte que le centre prochiral soit dans ce plan et que les deux faces de celui-ci soient diastéréotopiques. En d'autres mots, l'attaque d'un réactif quelconque sur le centre prochiral provoque la formation de diastéréomères selon la face qui est attaquée. Si d'une telle réaction, il résulte une quantité non-équivalente de chacun des diastéréomères, la réaction est dite diastéréosélective. Si un seul des deux se forme, la réaction est dite diastéréo-spécifique.

Dans le but de donner une explication au phénomène plusieurs concepts ont été utilisés dont ceux de la clé-serrure et des trois points de contact [57]. Le premier s'inspire du volume des molécules et de leur complémentarité (modèle valable surtout pour les petites molécules), le second prévoit qu'une

molécule, si elle veut transmettre une information chirale, doit "s'ancrer" sur au moins trois positions (modèle valable particulièrement pour les enzymes et les métallo-enzymes).

L'exemple suivant [37] constitue une bonne illustration pour le modèle clé-serrure:



La face supérieure (au-dessus du plan diastéréotopique) est plus encombrée que l'autre de par la présence d'un groupe méthyle axial; la possibilité d'approcher l'hydrogène adsorbé sur le catalyseur est tellement diminuée que l'attaque de  $H_2$  ne se fait pas. Le diastéréomère obtenu est  $R,S,R$  (le  $R,R,R$  ne se forme pas). La réaction est par conséquent diastéréospécifique.

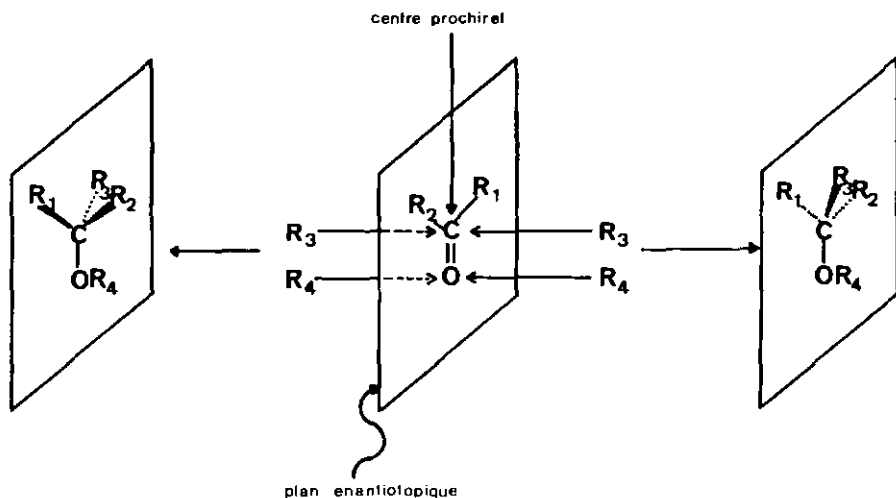
On peut citer comme illustration du concept des trois points de contact adapté à de petites molécules, la coordination diastéréospécifique de l'aminométhylmalonate sur le complexe  $[CoCl_2(Me_2-1(S)8(S)-2,2,2-tet)]^+$  [104].

### 1.3.2. Enantiosélectivité

Toute molécule achirale mais contenant un centre de

prochiralité peut être divisée par un plan tel que les deux faces du plan soient énantiotopiques l'une par rapport à l'autre. L'attaque d'un réactif sur l'une des faces donne un énantiomère S par exemple et sur l'autre le R. Si le réactif est achiral le produit issu de la réaction sera racémique puisque les vitesses d'attaque sur chaque face seront les mêmes. Au contraire un réactif chiral peut différencier chaque face énantiotopique, le composé issu de la réaction peut par conséquent ne pas contenir un rapport énantiomérique égal à 1. L'excès énantiomérique ne dépend que du pouvoir énantioselectif du réactif ou du catalyseur (interactions chirodiastaltiques maximum). De telles réactions sont appelées synthèses énantioselectives (voire énantiospécifiques).

La première synthèse énantioselective catalytique a été réalisée en 1956 par Izumi et coll. [38]. Il s'agit de l'hydrogénation catalytique d'oxime d'oxazolones sur du palladium adsorbé sur de la soie naturelle. Plus tard le catalyseur a été modifié: molécules organiques optiquement actives (acides aminés, acides, etc. ...) adsorbées sur du nickel de Raney [39], palladium-gel de silice spécialement traité [40], alcaloïdes sur palladium [41]. Le principe d'une réaction énantioselective peut être schématisé ainsi:



#### 1.4. Stéréochimie dans les composés de coordination

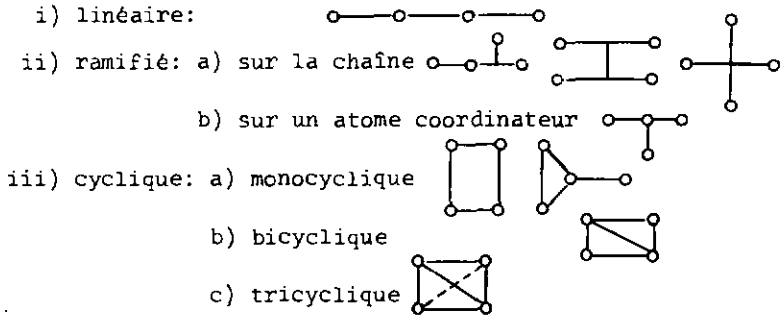
Nous avons mentionné que les métaux de la 1<sup>ère</sup> série de transition étaient présents dans le cycle des réactions biologiques ( métalloenzymes par exemple ). Les complexes entre les ions métalliques de la série 3d et une grande variété de ligands ont donc été particulièrement étudiés dans le but de répondre à quelques une des questions posées par les systèmes métalloenzymatiques. Dans ce qui suit nous nous limiterons à l'étude bibliographique d'une catégorie très spécifique de composés de coordination, soient les complexes métalliques avec des tétramines. Nous voulons essayer de décrire les paramètres stéréochimiques importants qui seront nécessaires à la discussion de nos résultats.

Parmi les complexes métalliques avec les tétramines nous distinguons les complexes inertes comme ceux du cobalt (III) qui sont peu réactifs et les complexes labiles comme ceux du nickel(II) qui n'existent que dans un état d'équilibre entre plusieurs espèces. Cette distinction qui peut paraître arbitraire au vu des conclusions identiques auxquelles on aboutit pour les deux catégories, nous a semblé utile. En effet, pour les complexes labiles, les considérations théoriques sont très souvent le résultat de comparaisons avec les complexes inertes et manquent par la-même de rigueur.

On peut aussi justifier une étude limitée aux tétramines par le fait qu'il existe des traités très complets consacrés à la stéréochimie et à la stéréosélectivité des composés de coordination avec des ligands autres que les tétramines [31][63][64][71].

##### 1.4.1. Ligands tétradentés

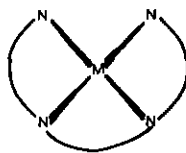
Un ligand comprenant quatre atomes coordinateurs peut être composé de diverses manières:



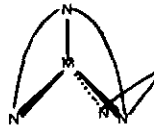
La variété des ligands devient encore plus impressionnante si des hétéroatomes de nature différente sont introduits. Nous n'avons envisagé par la suite que des ligands du type i) avec des azotes comme hétéroatomes et parfois des ligands cycliques ( $N_4$ ).

#### 1.4.2. Isomérisie des complexes avec les tétramines

Le nombre de coordination de l'ion métallique, l'arrangement spatial du ou des ligands déterminent la stéréochimie d'un complexe. Un même métal ( le nickel(II) par exemple ) peut donner lieu à plusieurs nombres de coordination ( 4,5,6 ) et un même ligand ( selon le pH par exemple ) à un nombre variable d'atomes coordonateurs. Pour les complexes dont le nombre de coordination est quatre, deux arrangements sont possibles:  $n=4$  où  $n$  est le nombre de coordination



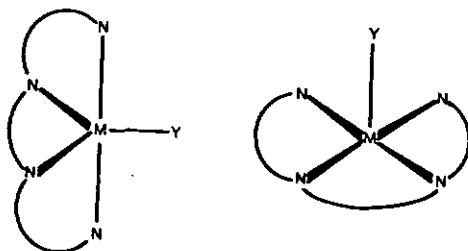
Plan carré



Tétraédrique

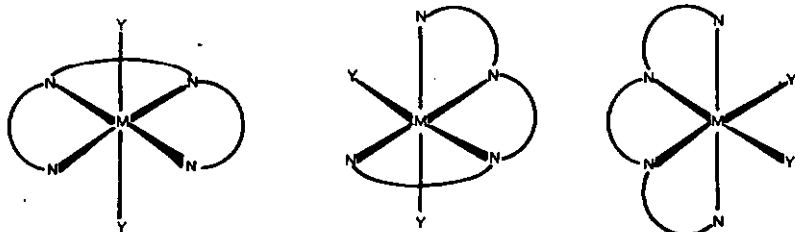
Avec le nickel(II) on trouve peu de complexes tétramines tétraédriques, car souvent c'est un arrangement planaire qui est choisi.

Avec un nombre de coordination de cinq les complexes peuvent accepter une structure bipyramidale trigonale ou pyramidale tétragonale:  $n=5$



bipyramide trigonale    pyramide tétragonale

Et lorsque  $n=6$ , la structure octaédrique permet trois arrangements du ligand tétradenté:



trans-octaédrique

cis- $\beta$  = uns-cis-oct.

cis- $\alpha$  = s-cis-oct.

Tous ces isomères peuvent être chiraux. La chiralité est déterminée par:

- i) la configuration absolue du complexe métallique avec un arrangement chiral des cycles de chélation du ou des ligands.
- ii) la conformation des cycles de chélation.
- iii) les atomes asymétriques du ligand.
- iv) les molécules optiquement actives du ligand.

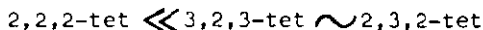
On constate qu'il y a une rapide augmentation du nombre d'isomères optiques lorsqu'on passe par exemple de  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{R,S-pn})]^{2+}(4)$ , à  $[\text{Co}(\text{en})(\text{R,S-pn})_2]^{3+}(8)$  et à  $[\text{Co}(\text{R,S-pn})_3]^{3+}(24)$  [58].

La discussion qui suit a pour but d'indiquer quels sont les facteurs qui peuvent inhiber ou diminuer la formation de telle ou telle espèce jusqu'à l'apparition d'espèces uniques comme dans le cas de la réaction entre le cobalt et la S-proline [59]. Notons encore que les conventions utilisées pour la suite sont:

$\Lambda, \Delta, \lambda, \delta$  [60]    cis- $\alpha$ , cis- $\beta$ [61]    s-cis, uns-cis [62].

#### 1.4.3. Complexes inertes du cobalt(III)

On connaît bien la stéréochimie des complexes de cobalt(III) (octaédriques) avec 2,2,2-tet(diamino-1,8 diaza-3,6 octane), 2,3,2-tet(diamino-1,9 diaza-3,7 nonane) et 3,2,3-tet(diamino-1,10 diaza-4,7 undécane). Pour ces tétramines linéaires non substituées on observe une stabilité croissante pour l'isomère trans selon:



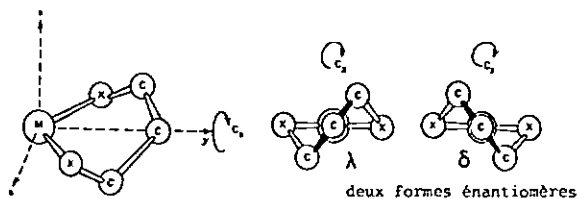
Cette tendance a été rationalisée selon trois critères [118] [79].

##### i) Tensions-E

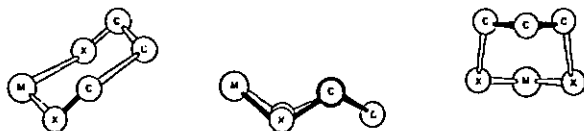
se réfèrent aux effets déterminant la conformation des cycles de chélation. Elles incluent toutes les forces actives le long de la chaîne du ligand et elles devraient stabiliser une conformation particulière. De toutes les conformations

Conformations des cycles de chélation à cinq et six membres:

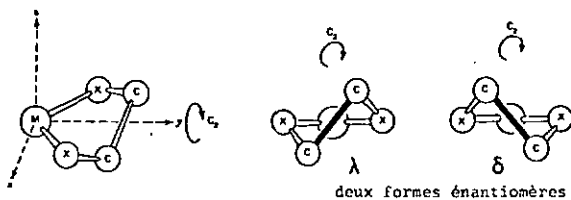
Conformations stables



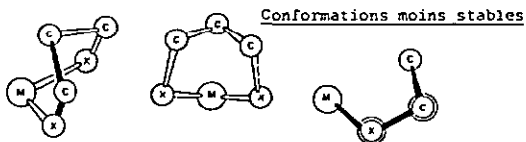
Cycles à six membres twist



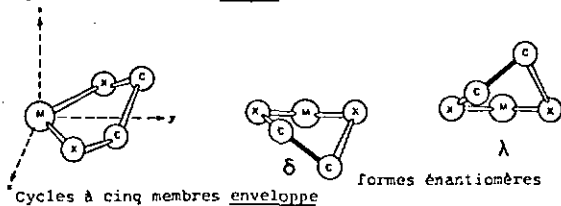
Cycles à six membres chaise



Cycles à cinq membres gauches



Cycles à six membres bateau

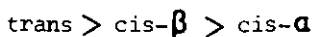


Cycles à cinq membres enveloppe

à énergie minimum, la conformation gauche est préférable pour les cycles à cinq membres et la conformation chaise pour les cycles à six membres (bien que la conformation "twist" soit d'énergie assez proche).

ii) Tensions-B

se réfèrent aux volumes des ligands. Lorsque des substituants sont ajoutés aux cycles individuels ou que le nombre d'atomes d'un chélate augmente, il s'ensuit une certaine répulsion entre cycles adjacents. Pour diminuer ces interactions non-liantes d'origine stérique, les ligands manifestent une tendance de stabilité croissante selon:



ordre valable quel que soit l'ion métallique pour autant que le nombre de coordination soit 6.

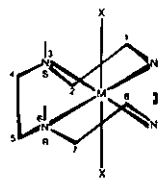
iii) Tensions-C

se réfèrent aux tétramines linéaires. Elles prédisent l'incompatibilité qui existe pour un métal de complexer un ligand dans une conformation particulièrement libre de tensions, mais dont les atomes coordinateurs ont une orientation défavorable pour se lier au métal dans ces conditions.

1.4.3.1. 2,2,2-tet

Sur les 5 isomères possibles  $[\text{CoCl}_2(2,2,2\text{-tet})]^+$  forme 4 isomères par synthèse directe (oxydation à l'air d'une solution de  $\text{CoCl}_2$  et de 2,2,2-tet), 3 isomères cis: (2 uns-cis (70%) et 1s-cis (30%)) et 1 isomère trans-R,R(S,S)(racémique)[65], avec une préférence très nette pour les isomères cis[61]. En l'absence de tension-B, un azote secondaire semble donc préférer une configuration augulaire (plus d'isomères cis que trans) ce qui signifie aussi que le cycle de chélation reliant une position apicale du complexe à une position dans le plan est suffisamment flexible pour être indépendant de la configuration de l'azote [65][66].

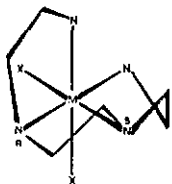
Le fait que seul l'isomère trans-R,R(S,S) soit isolé montre qu'une conformation éclipsée du cycle central, nécessaire pour un isomère trans-R,S(méso), est trop défavorable.



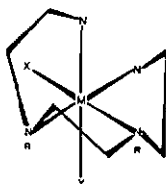
*trans-més0-RS*



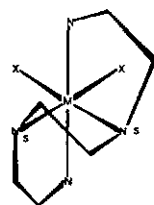
*trans-rac-SS*



$\Delta$ -cis- $\beta$ -RS



$\Delta$ -cis- $\beta$ -RR



$\Delta$ -cis- $\alpha$ -SS



### Isomères géométriques de $[\text{CoX}_2(2,2,2\text{-tet})]^+$

Si nous anticipons légèrement sur la suite, nous pouvons mettre en opposition ce résultat avec ceux trouvés pour  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})](\text{ClO}_4)_2$  (solide, détermination de structure aux rayons-X [112]) pour lequel le cycle central est éclipsé, les deux autres étant gauches et les azotes secondaires R,S et pour  $[\text{Pd}(2,2,2\text{-tet})](\text{BF}_6)_2$  où les trois cycles sont en conformation éclipsée et les azotes secondaires

R,S [113]. Il est toutefois nécessaire de mentionner le fait qu'en solution,  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  n'existe que comme isomère cis ( s ou uns-cis ).

Lorsqu'une substitution ( par un ou des groupes  $\text{CH}_3^-$  ) intervient sur la chaîne de 2,2,2-tet, l'augmentation du volume du ligand fait varier le rapport des différentes espèces. Des différentes études sur 2,2,2-tet [65-74] et références dans [31], on peut remarquer que, pour des conditions de synthèses identiques

a) les ligands  $\text{Me}_2\text{-N}_1\text{N}_8$  [72],  $\text{Me}_3\text{-N}_1\text{N}_8\text{C}_4$  [78] et  $\text{Me}_2\text{-C}_2\text{C}_7$  optiquement actif [69] favorisent les isomères trans-racémiques

b) les ligands  $\text{Me-C}_4$  [66],  $\text{Me}_2\text{-C}_4\text{C}_5$  [66], méso- $\text{Me}_2\text{-C}_2\text{C}_7$  [69] et  $\text{Me}_2\text{-C}_2(\text{S})\text{C}_7(\text{S})$  [69] favorisent les isomères uns-cis-R,R plutôt que les s-cis

c) les ligands  $\text{Me}_2\text{-C}_1\text{C}_8$  optiquement actif [69],  $\text{Me}_2\text{-C}_2\text{C}_7$  optiquement actif [69] et  $\text{Me}_3\text{-C}_1(\text{S})\text{C}_4(\text{R})\text{C}_8(\text{S})$  [69] favorisent les isomères uns-cis-R,S plutôt que les uns-cis-R,R(S,S)

d) le ligand  $\text{Me}_2\text{-N}_3\text{N}_6$  [73] favorise l'isomère s-cis plutôt que le uns-cis ou le trans.

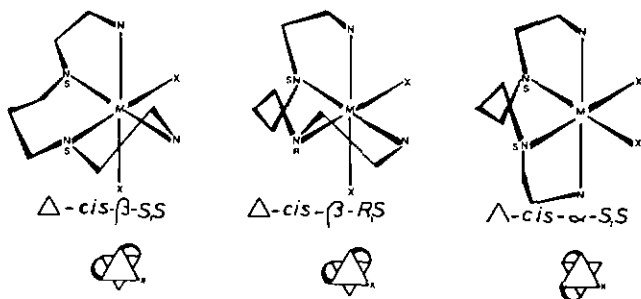
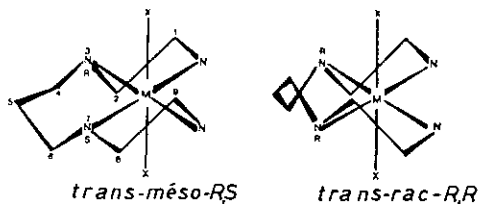
Il ressort de ces études que la position du ou des substituants sur le ligand détermine le rapport cis/trans. Des méthyles sur les  $\text{C}_1\text{C}_8$  et/ou  $\text{N}_1\text{N}_8$  sont moins importants que sur les  $\text{C}_2\text{C}_7$  ( tensions-B plus grandes du fait de la proximité des  $\text{C}_2\text{C}_7$  par rapport au cycle central ) pour favoriser les isomères trans. De plus une augmentation du nombre des substituants ( 3  $\text{CH}_3^-$  ou plus ) ne fait qu'augmenter la proportion des isomères trans sans beaucoup modifier la stéréochimie. Une substitution sur les azotes secondaires ( azotes tertiaires ) favorise une configuration angulaire de l'azote (s-cis ). L'orientation des groupes méthyles est équatoriale sauf si, pour des raisons conformationnelles le cycle à cinq devait être enveloppe. La structure de la plupart de ces isomères a été établie par des analyses aux rayons-X ( réf. dans [75] ) et confirment dans tous les cas les hypothèses émises à partir des spectres électroniques et de dichroïsme circulaire [71].

D'autres types de substitutions préservant la séquence des cycles (5,5,5) entreprises dans le but de "geler" la conformation de certains ou de tous les cycles (trans R,R-diamino-1,2 cyclohexane comme cycle central [66], des amino-2 picolyl [76] ou méthyl-2 pyrrolidinyl [92] comme cycles terminaux, ou les deux ensembles [77][93]) montrent qu'en général ce sont les isomères uns-cis qui se forment préférentiellement. Ces exemples ultimes montrent que les facteurs cités plus haut sont en étroite relation et que les effets dominants pour une classe de composés peuvent facilement être supplantés par d'autres pour une autre catégorie de complexes.

#### 1.4.3.2. 2,3,2-tet

Les synthèses de  $[\text{CoCl}_2(2,3,2\text{-tet})]^+$  effectuées dans les mêmes conditions que pour  $[\text{CoCl}_2(2,2,2\text{-tet})]^+$  donnent exclusivement les trans- $[\text{CoCl}_2(2,3,2\text{-tet})]^+$  [78]-[82]. Les deux isomères trans, trans-R,R(S,S) (racémique) et trans-R,S(méso) ont été isolés [81] bien que l'isomère méso soit thermodynamiquement favorisé [82]. Dans l'isomère trans-racémique le cycle à 6 est twist alors qu'il est chaise dans le méso ce qui explique la plus grande stabilité de celui-ci. Cette constatation est confirmée par l'isomérisation trans-R,R en trans-R,S- $[\text{CoCl}_2(2,3,2\text{-tet})]^+$  dans le méthanol. Lorsque les azotes secondaires sont racémiques (R,R ou S,S) et la conformation du cycle à 6, chaise, la structure est assez généralement cis- $\beta$ . Nous avons réuni dans le tableau 1.4.3.2 les divers complexes de cobalt(III)-2,3,2-tet rencontrés dans la littérature.

Les isomères cis isolés sont les produits de réactions d'isomérisation (à l'aide de ligands bidentés par exemple) et s'interconvertissent tous en isomères trans. Cela est conforme aux prévisions de [118] et [79] (tensions-B, ordre de stabilité croissante quand le volume du ligand augmente trans > uns-cis > S-cis). On constate que les isomères S-cis ne sont jamais formés (ou en tout cas



Isomères géométriques de  $[\text{CoX}_2(2,3,2\text{-tet})]^+$

n'ont pas été isolés). Il faut remarquer que la configuration des carbones asymétriques a une grande influence sur la configuration absolue du complexe. Un carbone  $C_4(R)$  favorise une configuration S des azotes secondaires et une configuration  $\Delta$  pour le complexe. A l'inverse des  $C_1(S)$  et  $C_9(S)$  favorisent des azotes secondaires en configuration R,R et une configuration  $\Lambda$  du complexe.

Tableau 1.4.3.2 [CoX<sub>2</sub>(2,3,2-tet)]<sup>+</sup> substitués ou non

X <sup>-</sup>	Structure	C <sup>f</sup> N <sub>1</sub> <sup>f</sup>	C <sub>1</sub> <sup>e</sup> (c) C <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>e</sup> C <sub>5</sub> <sup>c</sup>	C <sub>6</sub> <sup>e</sup> C <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> (c) C <sub>9</sub> <sup>e</sup>	N <sub>9</sub> <sup>f</sup>	C <sup>f</sup> Références
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac.		(δ)	R	(tw)	(tw)	R	(δ)		[81][103]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso		(λ)	R	S <sub>éq</sub>	(tw)	S	(λ)		[89] <sup>a,d</sup>
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac.		S <sub>éq</sub> (δ)	R	(tw)	(tw)	R	(δ)S <sub>éq</sub>		[82][84]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac.		(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(tw)R <sub>éq</sub>	S	(δ)		[83]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso		(λ)	R	(ch)	(ch)	S	(δ)		[81][103]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac.		(λ)	R	S <sub>éq</sub>	(ch)	R	(δ)		[89] <sup>a</sup>
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso		R <sub>éq</sub> (λ)	S	(ch)	(ch)	R	(δ)S <sub>éq</sub>		[82]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso		S <sub>ax</sub> (λ)	S	(ch)	(ch)	R	(δ)S <sub>éq</sub>		[84]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso		(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)S <sub>éq</sub>	R	(λ)		[83]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso	éq R	(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)S <sub>éq</sub>	R	(λ)		[83] <sup>b</sup>
2 Cl <sup>-</sup>	Λ-uns-cis		(δ)	R	(ch)	(ch)	R	(δ)		[103]
2 NO <sub>2</sub>	Δ-(+) <sub>70</sub> uns-cis		(λ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)	S	(λ)		[88]
2 Cl <sup>-</sup>	Λ-uns-cis		S <sub>éq</sub> (δ)	R	(ch)	(ch)	R	(δ)S <sub>éq</sub>		[82]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Λ(-) <sub>46</sub> uns-cis		(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)R <sub>ax</sub>	S	(δ)		[83,85,90]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Λ(-) <sub>346</sub> uns-cis		(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)S <sub>éq</sub>	S	(δ)		[83]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Λ(-) <sub>346</sub> uns-cis	ax S	(δ)	S	R <sub>éq</sub>	(ch)S <sub>éq</sub>	S	(δ)		[83]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Δ(+) <sub>46</sub> uns-cis	ax R	(λ)	R	R <sub>éq</sub>	(ch)S <sub>éq</sub>	R	(λ)		[86]

- a) l'isomère trans-mésO est, par analogie aux autres isomères, trans-racémique ; l'isomère trans-racémique étant lui un isomère trans-mésO. Le comptage sur l'azote 3 est inversé pour ce ligand par rapport aux autres ligands du fait de la présence d'un  $-CH_3$  sur le carbone en position 4.
- b) [83] donne une deuxième structure d'isomère trans-mésO (trans-mésO-[CoCl<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>N<sub>1</sub>(éq)N<sub>9</sub>(éq)C<sub>4</sub>(R,éq)C<sub>6</sub>(S,ax)N<sub>1</sub>(R)N<sub>3</sub>(S)N<sub>7</sub>(S)N<sub>9</sub>(R)( $\delta$ ,twist $\lambda$ , $\delta$ )]<sup>+</sup> qui nous semble moins stable sur la base des modèles moléculaires.
- c) les lettres grecques entre parenthèse donnent la conformation des cycles à 5 membres  $\delta$ ,  $\lambda$ =gauches  $\epsilon$ =éclipsés ; pour les cycles à 6 membres la conformation du cycle est tw=twist ch=chaise, bt=bateau
- d) [89] attribue à cet isomère la configuration trans-mésO-[CoCl<sub>2</sub>(Me-C<sub>4</sub>(S,ax),N<sub>3</sub>(S)N<sub>7</sub>(R)( $\delta$ ,twist $\lambda$ , $\delta$ )]<sup>+</sup> qui nous semble être avantageusement remplacée par celle décrite dans le tableau.
- e) lorsqu'apparaissent les indications S<sub>éq</sub>, S<sub>ax</sub>, R<sub>éq</sub> ou R<sub>ax</sub> cela signifie que le carbone en question est substitué par un méthyle dont l'orientation est axiale ou équatoriale et que la configuration de ce carbone asymétrique est S ou R.
- f) les indications R et S donnent la configuration des azotes en question lorsqu'ils sont substitués par des méthyles dont l'orientation est donnée par la colonne adjacente.

Tableau 1.4.3.3 [CoX<sub>2</sub>(3,2,3-tet)]<sup>+</sup> substitués ou non

Nature de X <sup>-</sup>	(a)	N <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	N <sub>10</sub>	Références
	Configuration													
2 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(+) 546-trans-rac	-		(ch)		R	(δ)	(δ)	R	(ch)				[94]
2 Cl <sup>-</sup>	(-) 582-trans-rac	-		(ch)		R	(δ)	(δ)	R	(ch)				[94]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac	-		(ch)		R	(δ)	(δ)	R	(ch)				[95,99,100]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso	-		(ch)		R	(ε)	(ε)	S	(ch)				[95]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac	-		(ch)		S	R <sup>éq</sup>	(λ)	S	(ch)				[98][101]
2Cl,2NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , etc.	trans-rac	r	R <sup>éq</sup>	(tw)	R <sup>éq</sup>	S	(δ)	(δ)	S	R <sup>éq</sup>	(tw)	R <sup>éq</sup>		[87][91]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac	r	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>	R	(λ)	(λ)	R	S <sup>éq</sup>	(ch)	R <sup>éq</sup>		[83]
2Cl,2NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,Cl <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	trans-rac	r	S <sup>éq</sup>	(ch)	R <sup>éq</sup>	S	(δ)	(δ)	S	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[96]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac	m	R <sup>éq</sup>	(tw)	R <sup>éq</sup>	S	(δ)	(δ)	S	S <sup>ax</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[87]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-rac	m	S <sup>éq</sup>	(ch)	R <sup>éq</sup>	S	(δ)	(δ)	S	S <sup>éq</sup>	(bt)	R <sup>éq</sup>		[96]
2 Cl <sup>-</sup>	trans-méso	m	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>	R	(ε)	(ε)	S	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[83][96]

a) nature du ligand      m=méso      r=racémique

Tableau 1.4.3.3 (suite)

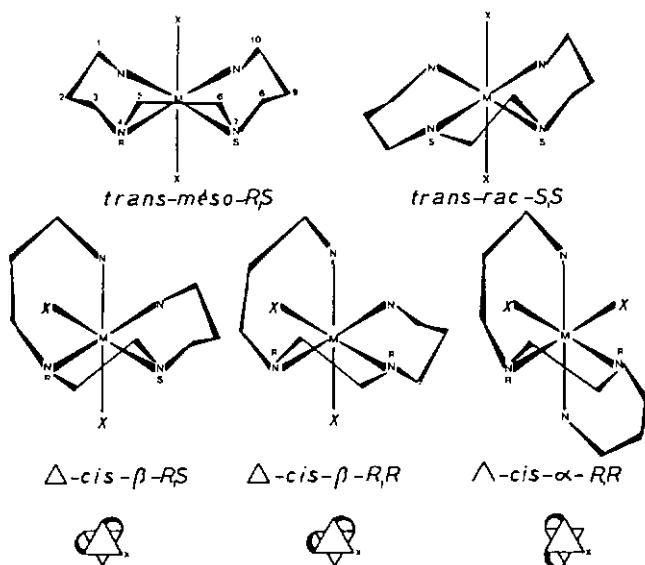
Nature de X <sup>-</sup>	Configuration	(a)	N <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	N <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	N <sub>10</sub>	Références
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Λ-S-cis	-		(ch)	R	(δ)	R	(ch)	(δ)	R	(ch)	(ch)			[99]
2H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> OCl <sup>-</sup>	Δ-uns-cis	-		(ch)	R	(δ)	R	(ch)	(δ)	R	(ch)	(ch)			[95]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , acac	Λ-uns-cis	-		(ch)	R	(δ)	R	(ch)	(δ)	S	(ch)	(ch)			[95]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Λ-uns-cis	-		(ch)	S	(λ)	S	R <sup>éq</sup>	(λ)	S	(ch)	(ch)			[98][101]
CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Δ-uns-cis	r		(tw)	S	(δ)	S	(tw)	(δ)	S	R <sup>éq</sup>	(tw)	R <sup>éq</sup>		[87]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Δ-uns-cis	r		(ch)	S	(δ)	S	(ch)	(δ)	S	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[96]
2 Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Δ-S-cis	r		(ch)	R	(δ)	R	(ch)	(δ)	R	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[96]
2 Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Λ-uns-cis	r		(ch)	S	(δ)	S	(ch)	(δ)	R	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[96]
2 Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Δ-uns-cis	m		(ch)	R	(δ)	S	(ch)	(δ)	S	R <sup>éq</sup>	(ch)	S <sup>éq</sup>		[83][96]
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Δ-uns-cis	m		(tw)	S	(δ)	S	(tw)	(δ)	S	S <sup>éq</sup>	(tw)	S <sup>éq</sup>		[87]

Notons enfin que, comme pour 2,2,2-tet, des substitutions susceptibles de contrôler la conformation des cycles ont été utilisées. Les complexes ainsi formés tel le dichloro-bis-(pyrrolidiny1-2(S))-1,7 diaza-2,6 heptane cobalt(III) [92][93] ne conduit qu'à des isomères trans confirmant ainsi que les tensions-B sont importantes. L'isomère  $\Lambda$ -cis- $\beta$  peut être synthétisé en présence d'oxalate de potassium. Une détermination de la structure par rayons-X [149] montre que pour l'isomère trans, les cycles sont  $\lambda$ , ch, $\delta$  et les azotes secondaires SRSS et pour l'isomère  $\Lambda$ -cis- $\beta$ ,  $\delta$ ,ch, $\delta$  et SRRS. Ces conformations et configurations ne concordent pas avec les observations tirées des spectres CD ceux-ci étant semble-t-il source d'une interprétation fallacieuse.

#### 1.4.3.3. 3,2,3-tet

Les synthèses de  $[\text{CoCl}_2(3,2,3\text{-tet})]^+$  substitué ou non donnent, dans des conditions identiques, toujours des isomères trans sauf pour  $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_4\text{-C}_1(\text{R})\text{C}_3(\text{S})\text{C}_8(\text{R})\text{C}_{10}(\text{S})\text{ 3,2,3-tet})]^+$  [83] où il se forme un isomère un-cis. Nous avons réuni dans le tableau 1.4.3.3 tous les isomères isolés par synthèse et par interconversion des complexes du type  $[\text{CoX}_2(3,2,3\text{-tet})]^+$ .

Nous constatons que la stéréochimie de  $[\text{CoX}_2(3,2,3\text{-tet})]^+$  est plus variée que celle de  $[\text{CoX}_2(2,3,2\text{-tet})]^+$  puisqu'on trouve des isomères trans, un-cis et S-cis. Cela tient essentiellement à la séquence 6,5,6 des cycles, qui augmente beaucoup les interactions non-liantes avec le cycle central. De plus il semble qu'une conformation twist soit assez favorable, puisqu'un méthyle est capable d'imposer cette conformation pour avoir une orientation équatoriale. On peut relever, à propos des conformations twist des cycles à 6, que les interactions entre un cycle twist et un cycle à 5 membres en conformation gauche, sont plus grandes qu'avec un cycle en conformation chaise, ce



Isomères géométriques de  $[\text{CoX}_2(3,2,3\text{-tet})]^+$

qui explique le plus petit nombre d'isomères trouvés pour les ligands  $\text{Me}_4\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_8\text{C}_{10}$  -RRSS et -RRRR que pour ceux RSSR et RSRs. Enfin des calculs montrent que le  $\text{trans-SS-}[\text{CoCl}_2(\text{Me-C}_5(\text{R})\ 3,2,3\text{-tet})]^+$  est de 2,8 kcal/mol plus stable que le  $\text{trans-RR}$  correspondant et que le  $\Lambda\text{-uns-cis-}[\text{Co}(\text{ox})(\text{Me-C}_5(\text{R})\ 3,2,3\text{-tet})]^+$  est de 3,5 kcal/mol plus stable que le  $\Lambda\text{-S-cis}$  [89].

#### 1.4.3.4. Conclusions et rappels

Là grandeur des cycles a un effet prononcé sur la distribution des isomères géométriques. La substitution sur les cycles de chélation augmente la proportion des isomères trans. Celle-ci est d'autant plus grande que les substituants sont proches du cycle central. Le 3,2,3-tet est plus flexible que le 2,3,2-tet et permet la formation d'isomères S-cis. Les effets de chaînes sont dus à deux facteurs, tensions des cycles et empêchements stériques. La tension des cycles est déterminante surtout pour 2,2,2-tet pour lequel la coplanarité des trois cycles des isomères trans provoque une distorsion de la configuration des azotes secondaires. Avec 3,2,3-tet et 2,3,2-tet ces tensions ne se manifestent plus mais les interactions stériques non-liantes entre cycles adjacents augmentent. Les tensions de cycles diminuant, le nombre de conformations de ceux-ci augmente. Dans le cas de la stéréochimie de 3,2,3- et 2,3,2-tet les interactions non-liantes prédominent sur les tensions de cycles. La substitution des ligands détermine la conformation des cycles de chélation qui détermine la configuration des azotes secondaires et la configuration absolue du complexe. La conformation des cycles est déterminée par:

- i) l'orientation des substituants (équatoriale de préférence)
- ii) une conformation décalée (gauche) des cycles à 5 membres, chaise pour les cycles à 6 ou twist si les méthyles doivent être en position axiale pour permettre au cycle d'être chaise
- iii) si les tensions angulaires sont grandes sur les azotes secondaires, il se forme des uns-cis de préférence aux S-cis (2,3,2-tet) à cause des interactions stériques
- iv) les cycles à 5 sont indifféremment  $\lambda$  ou  $\delta$  lorsqu'ils relient une position apicale
- v) si les azotes secondaires sont SS un cycle à 5 est  $\lambda$
- vi) si dans une séquence un cycle doit adopter une conformation défavorable pour satisfaire aux exigences configurationnelles, une conformation stable (gauche) d'un

cycle à 5 est, en général, plus importante qu'une conformation chaise pour un cycle à 6.

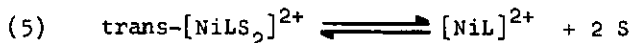
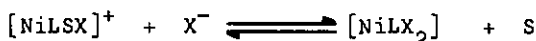
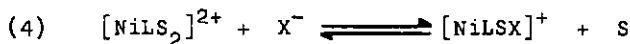
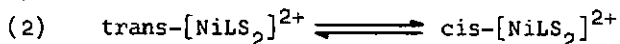
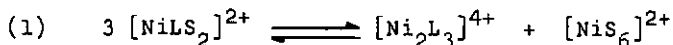
#### 1.4.4. Complexes labiles de nickel(II)

Une étude de la coordination de 2,3,2-tet et de 3,3,3-tet avec différents ions métalliques montre que les constantes de formation croissent selon  $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$  [106]. Les complexes de nickel(II) ont une bonne stabilité, mais possèdent une stéréochimie variée, au contraire de ceux du cuivre(II), plus stables, mais uniquement planaires. Lifschitz et coll.[107] ont été les premiers à mettre en évidence la présence de plusieurs isomères en solution aqueuse avec le bis-(méso-stilbènediamine) nickel(II). Plus tard Jørgensen[108] détecte lui aussi la coexistence de plusieurs isomères géométriques de 2,2,2-tet nickel(II) dans l'eau. Ces espèces différentes se trouvent à l'état d'équilibre qui dépend de la force ionique et de la température. L'analyse spectroscopique de ces solutions permet de conclure à la présence d'espèces paramagnétiques (bleues ou violettes) et diamagnétiques (jaunes). Une augmentation de température par exemple favorise la formation de l'espèce diamagnétique caractérisée par une bande d'absorption à 450 nm. On peut donc postuler une influence spécifique du solvant sur la stéréochimie des complexes du type de ceux décrits ci-dessus.

D'autres auteurs ont de plus montré que cet équilibre dépendait de la grandeur (en fait du volume) du ligand. Les complexes bis-diamine nickel(II) suivants donnent la série croissante en espèces diamagnétiques [138]:

$\text{en}(100)[109] < \text{pn}[109] < \text{diamino-2,3 butane}(50)[110] < \text{diamino-2,3 diméthyl-2,3 butane}(0)[111]$  (entre parenthèse le % de l'espèce paramagnétique).

Les équilibres qui peuvent intervenir dans le cas de complexes Ni(II)-tétramines sont résumés dans les équations (1) à (5)



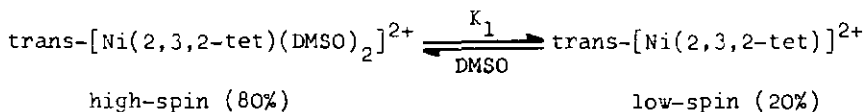
paramagnétique (high-spin)      diamagnétique low-spin

1.4.4.1. Equilibre(1) :  $3[\text{NiLS}_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni}_2\text{L}_3]^{4+} + [\text{NiS}_6]^{2+}$

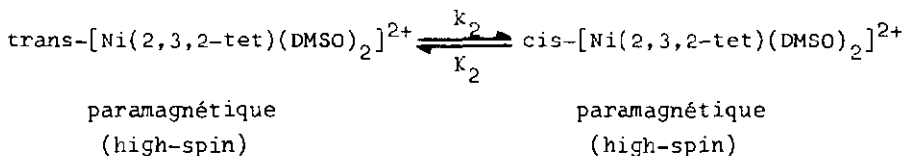
Avec 2,3,2-tet et 3,2,3-tet qui favorisent beaucoup plus que 2,2,2-tet les complexes plan-carrés, cet équilibre se situe distinctement à gauche. Il peut par conséquent être négligé pour les ligands favorisant les complexes de nickel(II) avec un arrangement trans de la tétramine [115].

1.4.4.2. Equilibre(2) :  $\text{trans-}[\text{NiLS}_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{cis-}[\text{NiLS}_2]^{2+}$

Jusqu'à très récemment on supposait qu'avec les ligands du type 2,3,2-tet, pour lesquels les isomères trans paramagnétiques sont plus stables que les cis-paramagnétiques, les seuls isomères présents en solution aqueuse étaient des isomères trans-diaquo. Cette hypothèse ne reposait cependant sur aucune évidence expérimentale. Il apparaît désormais qu'il existe une quantité non nulle d'isomères cis. Pour justifier un tel équilibre, il a fallu trouver un système dans lequel les isomères cis et trans soient discernables, et dont la vitesse d'isomérisation soit suffisamment lente pour être mesurable (en général les complexes tet-Ni(II) atteignent instantanément l'état d'équilibre). Le premier et à notre connaissance le seul exemple d'isomérisation cis  $\rightleftharpoons$  trans (paramagnétique) est donné par Cook et McKenzie [119]. Quand  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]\text{I}_2$  ou  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})\text{Cl}_2]$  sont dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) il s'établit une équilibration très rapide [120-122].



cet équilibre évolue lentement :



avec  $K_1=0,25$     $K_2=5$     $k_{\text{obs}}^{298} = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$    ( $t_{1/2} = 14 \text{ h.}$ )

$E_a \approx 8,8 \text{ kcal/mol}$     $k_2^{298} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

Les deux espèces paramagnétiques se distinguent par leur spectre d'absorption dans la région de 7000-15000  $\text{cm}^{-1}$ ; le trans possède deux bandes larges ( 7000  $\text{cm}^{-1}$  et 13-15000  $\text{cm}^{-1}$ ) alors que le cis n'en a qu'une. A l'équilibre les espèces sont dans les proportions suivantes:

diamagnétique  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  : 4%  
 paramagnétique trans- $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})(\text{DMSO})_2]^{2+}$  : 16%  
 paramagnétique cis- $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})(\text{DMSO})_2]^{2+}$  : 80%

Cette isomérisation est propre au DMSO et ni le diméthylformamide ou le nitrométhane ne favorisent une réaction lente. Il doit s'agir vraisemblablement d'une structure particulière du complexe associé au solvant dans l'état de transition; si de l'eau est ajoutée, même en faible quantité, la réaction est fortement accélérée.

Pour les autres complexes de nickel(II)-tétramines non-substituées, des études comparatives résumées par [115] donnent les résultats suivants pour le rapport cis/trans des espèces paramagnétiques ( $[\text{ML}]_{\text{tot}}=0,05 \text{ M}$ )

Il ressort de ces résultats que  $\text{H}_2\text{O}$  favorise plus les espèces trans que DMSO et que 2,2,2-tet favorise plus les espèces cis que 2,3,2-tet, et celui-ci plus que 3,2,3-tet.

Ligand	Solvant	%cis <sup>a)</sup>	%trans <sup>a)</sup>
2,2,2-tet	H <sub>2</sub> O	100	0
	DMSO	100	0
2,3,2-tet	H <sub>2</sub> O	10	90
	DMSO	80	20
3,2,3-tet	H <sub>2</sub> O	5	95
	DMSO	25	75

a) le 100% de cis et de trans n'est valable que pour les espèces paramagnétiques qui ne représentent pas nécessairement le 100% de toutes les espèces.

On connaît aussi d'autres complexes qui forment exclusivement des complexes cis comme les bis-(aminométhyl-2-pyridyl) -1,2 éthane ou bis-(aminométhyl-2 pyridyl)-1,3 propane [118]. Ces ligands sont des analogues aux 2,2,2- et 2,3,2-tet mais substitués. Kitagawa et coll. [148] ont synthétisé et étudié toute une série de ligands dont les squelettes de base sont le 2,2,2-et 2,3,2-tet mais substitués de telle manière que les cycles ou certains cycles soient gelés dans une conformation définie par la présence de carbones asymétriques. L'élément déterminant est constitué d'un ou deux cycles pyrrolidine. Le choix d'un cycle pyrrolidine est essentiellement dû à la coordination stéréospécifique de la L-proline avec Ni(II) [147] (fac(N)- $\Lambda$ -[Ni(L-prol)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>). Ces ligands sont répertoriés sous la rubrique des abréviations. La stéréochimie de ces ligands peut être directement mise en relation avec la position du cycle pyrrolidine dans le ligand. Avec AMPE, MMPE, AMPP et MMPP (cycles pyrrolidine dans la chaîne), les isomères cis-paramagnétiques sont obtenus presque quantitativement. Avec PMEN, PMCN, PMTN

(cycles pyrrolidine en fin de chaîne) les isomères planaires diamagnétiques sont assez généralement favorisés. On obtient donc la série suivante pour ces ligands (ordre décroissant en isomère cis-paramagnétique) :

AMPE~MMPE>AMPP>>PMTN>PMEN>SS-PMCN>RR-PMCN

Les facteurs mis en évidence pour les complexes de Co(III) ou de Ni(II) avec les tétramines linéaires [118][79] gardent en partie leur signification avec les quelques remarques supplémentaires suivantes :

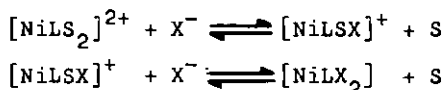
- i) lorsque les cycles pyrrolidine sont dans la chaîne, les contraintes stériques et configurationnelles sont suffisantes pour ne former que des isomères cis-paramagnétiques.
- ii) malgré la présence de la séquence 5,6,5 qui conduit plus facilement à la formation d'isomères trans ou planaires, AMPP peut très difficilement être converti en espèce planaire; il ne semble donc pas qu'un cycle à 5 ou 6 au centre du ligand soit de nature à contrebalancer les contraintes configurationnelles et stériques.
- iii) lorsque les cycles pyrrolidine sont en fin de chaîne les interactions stériques sont suffisantes pour inverser la tendance trouvée dans les tétramines linéaires non substituées, la séquence 5,6,5 favorise plus les isomères planaires ou trans que la séquence 5,5,5.
- iv) la configuration des C-asymétriques est déterminante pour la configuration du ligand comme le prouve les diastéréomères RR- et SS-PMCN. Les deux cycles terminaux doivent être en conformation enveloppe pour que SS-PMCN puisse coordonner avec les 4 azotes dans le plan alors qu'ils peuvent être gauches avec RR-PMCN. RR-PMCN forme donc plus aisément des isomères planaires ou trans que SS-PMCN.
- v) les spectres de dichroïsme circulaire de Ni-AMPE et MMPE sont pratiquement identiques. La configuration du complexe est donc plus influencée par la présence des deux N-CH<sub>3</sub> qui ne changent pas la conformation des ligands. Les spectres CD de [Ni(PMEN)]<sup>2+</sup> et de [Ni(PMCN)]<sup>2+</sup> sont comparables; la conformation des deux ligands autour du métal est donc semblable. Un cycle central cyclohexane ne semble donc pas

contribuer beaucoup à l'intensité des bandes d'absorption du CD. Le spectre CD de  $[\text{Ni}(\text{RR-PMCN})]^{2+}$  est plus intense que celui de  $[\text{Ni}(\text{SS-PMCN})]^{2+}$ . Pour ce dernier complexe deux des azotes secondaires sont R et les deux autres S, tandis que pour le premier les quatre sont S.

1.4.4.3. Equilibre(3) :  $\text{S-cis-}[\text{NiLS}_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{uns-cis-}[\text{NiLS}_2]^{2+}$

Il n'existe encore aucune étude sur cet équilibre car il n'y a encore aucun moyen de distinguer des espèces S-cis des uns-cis en solution.

1.4.4.4. Equilibre(4) : réaction d'anation



Cet équilibre dépend de la nature de X. Dans un même solvant, le rapport cis/trans peut être modifié; l'isomère cis pour  $[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})\text{X}_2]$  augmente selon  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  (5% de cis avec  $\text{Cl}^-$ , 25% cis avec  $\text{I}^-$ ) [115]. La formation de paires d'ions peut perturber l'anation de  $\text{X}^-$ . On peut éviter ces réactions d'anation en choisissant des  $\text{X}^-$  "durs" (par exemple,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^-$ , etc.).

1.4.4.5. Equilibre(5) :  $\text{trans-}[\text{NiLS}_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{NiL}]^{2+} + 2\text{S}$

paramagnétique diamagnétique

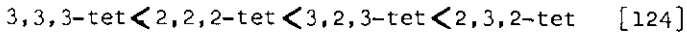
C'est l'équilibre le mieux connu. Il s'établit pratiquement instantanément; la mesure du temps de relaxation de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  irradié au moyen de rayons laser montre qu'il met environ 10  $\mu\text{sec}$ . pour revenir à l'équilibre [120]. Le complexe passe par un intermédiaire pentacoordonné high-spin et la constante de vitesse de la réaction de premier ordre est  $5,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{sec}^{-1}$  pour  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  et  $2,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{sec}^{-1}$  pour  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  [121][122]. Ces résultats sont tout-à-fait comparables à ceux obtenus pour l'isomérisation octaédre-

tétraèdre des complexes de cobalt.

La constante d'équilibre pour (5) est définie comme:

$$K_{MLS_2}^{ML} = [\text{diamagnétique}]/[\text{paramagnétique}]$$

et croît selon



Nous avons résumé dans le tableau suivant les différentes valeurs de  $K_{MLS_2}^{ML}$  trouvées dans la littérature et pour des solutions aqueuses.

Tableau 1.4.4.5

Ligand	$-\log K_{MLS_2}^{ML}$	$\Delta H$	% des espèces diamagnétiques
2,3,2-tet	0,5 <sup>a)</sup> 0,54 <sup>b)</sup>	5,3 <sup>a)</sup> 3,4 <sup>b)</sup> 3,3 <sup>c)</sup>	25 <sup>a)</sup> 22 <sup>b)</sup>
3,2,3-tet	1,0 <sup>a)</sup> 1,09 <sup>b)</sup>	6,0 <sup>a)</sup> 4,4 <sup>b)</sup>	10 <sup>a)</sup> 8 <sup>b)</sup>
2,2,2-tet	1,7 <sup>a)</sup> 1,90 <sup>c)</sup>	6,9 <sup>a)</sup> 3,4 <sup>c)</sup>	2 <sup>a)</sup>
3,3,3-tet	-	-	0 <sup>a)</sup>
cyclam	-0,39 <sup>b)</sup>	5,4 <sup>b)</sup>	71 <sup>b)</sup>
[12]-ane	-	-	1 <sup>d)</sup>
SS-PMCN	0,28 <sup>e)</sup>	3,0 <sup>e)</sup>	
PMTN	-0,07 <sup>e)</sup>	5,5 <sup>e)</sup>	

a) [124],  $[\text{NaClO}_4] = 0,5 \quad 25^\circ\text{C}$

b) [125],  $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \quad 25^\circ\text{C}$

c) [127],  $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \quad 25^\circ\text{C}$

d) [126],  $\text{H}_2\text{O} \quad 22^\circ\text{C}$

e) [139],  $\text{H}_2\text{O} \quad 25^\circ\text{C}$

La plupart des valeurs de  $K_{MLS_2}^{ML}$  données ci-dessus ont été déterminées spectrophotométriquement: la bande d'absorption

située à environ 450 nm est typique pour des complexes diamagnétiques  $\text{NiN}_4$ , les espèces paramagnétiques (le plus souvent octaédriques) n'absorbant pas dans cette région. Le déplacement de l'équilibre se fait, comme nous l'avons déjà mentionné par une augmentation de la force ionique ou de la température. La détermination du coefficient d'extinction molaire des espèces diamagnétiques pures par cette méthode n'est pas absolue comme le mentionnent Cook et McKenzie [115], car des effets de paires d'ions par exemple, peuvent perturber l'intensité de la bande d'absorption à 450 nm. Notons en passant que les complexes analogues de cuivre(II) ne conduisent pas à un équilibre entre deux espèces différentes [128].

L'augmentation de la proportion d'espèce diamagnétique avec  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  en comparaison de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  n'est pas dû, comme il serait licite de le supposer, à un effet dû à la cyclisation. Celui-ci devrait intervenir aussi pour  $[\text{Ni}([12]\text{-ane})]^{2+}$ , ce qui n'est pas le cas. Ce sont essentiellement les effets stériques (tensions-B) qui déterminent le rapport diamagnétique/paramagnétique. D'après les résultats mentionnés ci-dessus on peut tirer quelques conclusions :

- i) avec les tétramines linéaires, c'est 2,3,2-tet qui forme le plus d'espèces diamagnétiques car c'est pour ce ligand que les isomères trans des complexes sont les plus stables (tensions-B moins importantes).
- ii) 3,2,3-tet forme beaucoup d'isomères paramagnétiques trans car il est volumineux et cherche à placer ses trois cycles dans le plan pour diminuer les répulsions non-liantes. De plus dans les espèces diamagnétiques, les liaisons Ni-N sont plus courtes que dans les espèces paramagnétiques (1,8-1,9 Å [124] et 2,0-2,1 Å respectivement). Plus le ligand est "gros" plus il lui sera difficile de s'approcher du métal. Par conséquent 3,2,3-tet préférera les espèces paramagnétiques trans.
- iii) ce sont essentiellement les facteurs stériques qui déterminent la stéréochimie des complexes avec les

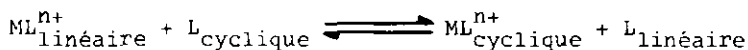
tétramines.

iv) les interactions soluté-solvant altèrent les forces de liaison de coordination et par conséquent la géométrie des complexes.

v)  $\Delta S$  de l'équilibre (5) comprend deux termes: une contribution positive due aux raccourcissements de liaisons dans le plan et une contribution négative due à la réduction de la multiplicité du spin (couplage) et à la perte de deux molécules d'eau de coordination.

#### 1.4.4.6. Effet macrocycle

Cabiness et Margerum [140] ont appelé "effet macrocycle" l'augmentation de stabilité ( $10^5$ - $10^6$ ) entre un complexe "ouvert" et un complexe "cyclique". Pour la réaction:



L'énergie de Gibbs diminue fortement. Cette diminution de  $\Delta G^{\circ}$  a été interprétée comme l'effet macrocycle. Pour comprendre l'origine de cet effet,  $\Delta G^{\circ}$  a été décomposé en  $\Delta S^{\circ}$  et  $\Delta H^{\circ}$ . La mesure directe de ces paramètres est rendue impossible par l'inertie de décomposition et de formation en solution aqueuse des complexes macrocycles. Ceux-ci manifestent en effet une résistance accrue (voire totale) vis-à-vis des acides, des ligands tels le complexon III etc., et sont susceptibles de stabiliser les degrés d'oxydation élevés, par exemple, Cu(III), Ni(III), etc. Dans le tableau 1.4.4.6 nous avons réuni les constantes de formation de quelques complexes-tétramines; et les conclusions:

i)  $\Delta H^{\circ}$  pour  $[Cu(Me_6-[14]-ane7)]^{2+}$  obtenue [142] par extrapolation de  $\Delta H^{\circ}_{\text{empirique}}$  en fonction de  $\sqrt{(d-d)}$  pour  $[Cu(\text{polyamine})]^{2+}$  permettait de prétendre que l'augmentation de stabilité des complexes macrocycles était causée aussi bien par l'entropie que par l'enthalpie, celle-ci étant due à des interactions Cu-N plus fortes et celle-là causée par une petite perte d'entropie configurationnelle.

Tableau 1.4.4.6 Constantes de formation avec Ni(II)

Ligand	$\log K_{ML}^M$	$\Delta S^\circ$ kcal/mole	$\Delta H^\circ$ kcal/mole	$\Delta S^\circ$ cal/mole $^\circ K$
2,2,2-tet	13,8 <sup>a</sup> 13,78 <sup>i</sup>	19,2 <sup>h,j</sup> 19,7 <sup>c</sup> 18,8 <sup>a</sup>	14,0 <sup>a</sup>	16,0 <sup>a</sup>
2,3,2-tet	16,4 <sup>e,j</sup> 15,8 <sup>g,k</sup> 16,0 <sup>i</sup>	22,4 <sup>b,c</sup>	17,9 <sup>b,c</sup> 18,6 <sup>g</sup> 19,4 <sup>k</sup>	15,0 <sup>b,c</sup> 10,4 <sup>g</sup> 7,2 <sup>k</sup>
3,2,3-tet	14,7 <sup>j</sup>	20,0 <sup>d</sup>	19,2 <sup>d</sup>	2,9 <sup>d</sup>
3,3,3-tet	10,65 <sup>c</sup> 10,7 <sup>j</sup>	14,3 <sup>e,f</sup>	13,2 <sup>e,f</sup>	3,7 <sup>e,f</sup>
2,2,2-tet(diam)	11,9 <sup>k</sup>	16,2 <sup>k</sup>	10,6 <sup>k</sup>	18,7 <sup>k</sup>
2,3,2-tet(param)	16,0 <sup>g</sup>	21,8 <sup>g</sup>	19,2 <sup>g</sup>	8,7 <sup>g</sup>
2,3,2-tet(diam)	15,4 <sup>g</sup> 15,3 <sup>k</sup>	21,0 <sup>g</sup> 20,9 <sup>k</sup>	15,8 <sup>g</sup> 16,8 <sup>k</sup>	17,4 <sup>g</sup> 13,8 <sup>k</sup>
EDANP=DPEN <sup>l</sup>	12,7 <sup>h</sup> 14,48 <sup>i</sup>	19,8 <sup>i</sup>	17,4 <sup>i</sup>	8,0 <sup>i</sup>
DPTN <sup>m</sup>	14,2 <sup>i</sup>	19,4 <sup>i</sup>	16,3 <sup>i</sup>	10,4 <sup>i</sup>
DPTEn	11,13 <sup>i</sup>	15,2 <sup>i</sup>	12,4 <sup>i</sup>	9,4 <sup>i</sup>
cyclam=[14]-ane	22,29 <sup>k</sup>	30,39 <sup>k</sup>	20,39 <sup>g</sup> 31,0 <sup>k</sup>	33,69 <sup>g</sup> -2 <sup>k</sup>
cyclam(param)	21,9 <sup>g</sup>	29,9 <sup>g</sup>	24,1 <sup>g</sup>	19,5 <sup>g</sup>
cyclam(diam)	22,39 <sup>g</sup>	30,4 <sup>g</sup>	18,7 <sup>g</sup>	39,5 <sup>g</sup>
C(5,12)-més0-Me <sub>2</sub> [14]-ane	21,9 <sup>k</sup>	29,9 <sup>ki</sup>	28,0 <sup>k</sup>	8,0 <sup>k</sup>
C(5,12)-més0-Me <sub>6</sub> [14]-ane	20 <sup>k</sup>	27,3 <sup>k</sup>	-	-
C(5,12)-racém-Me <sub>6</sub> [14]-ane	18,2 <sup>k</sup>	24,8 <sup>k</sup>	-	-

- a) [129]  $\mu=0,1$       b) [130]  $\mu=0,5$       c) [131]  $\mu=0,5$       d) [128]  $\mu=0,5$
- e) [132]  $\mu=0,1$       f) [133]  $\mu=0,1$       g) [134]  $\mu=0,1$       h) [135]  $\mu=0,1$
- i) [136]  $\mu=0,1$       j) [137]  $\mu=0,1$       k) [127]  $\mu=0,1$

l) EDAMP =DPEN cf. (abréviations)  $\sim 2,2,2$ -tet

m) DPTN = (cf. abréviations)  $\sim 2,3,2$ -tet

n) DPTE = (cf. abréviations)  $\sim 2,4,2$ -tet

1) cette valeur de  $-\Delta G^\circ$  calculée avec  $\Delta G = -RT \ln K$  est de 0,5 kcal/mole trop faible par rapport à celle trouvée par la relation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- ii)  $\Delta H^{\circ}$  pour  $[\text{Ni}([14]\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-}[14]\text{-ane})]^{2+}$  a été déterminée par la mesure de la dépendance de la constante de stabilité en fonction de la température (détermination spectrophotométrique). Hinz et Margerum [127] concluaient que l'effet macrocycle était dû essentiellement à un terme enthalpique extrêmement grand (12-14 kcal/mol) et à un terme entropique défavorable. Ils ont interprété cela comme le reflet d'une différence du degré de solvation des ligands cycliques et ouverts.
- iii)  $\Delta H^{\circ}$  pour  $[\text{Cu}([12]\text{-ane})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}([13]\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Cu}([14]\text{-ane})]^{2+}$  déterminée polarographiquement pour la dépendance de la constante de stabilité en fonction de la température laissait supposer que l'effet macrocycle était causé par une petite contribution enthalpique et un grand terme entropique [143].
- iv) l'enthalpie déterminée calorimétriquement pour  $[\text{Cu}([14]\text{-ane})]^{2+}$  ( $\Delta H^{\circ} = -4,7$  kcal/mol) et celles pour  $[\text{Cu}([12]\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Cu}([15]\text{-ane})]^{2+}$  confirmaient les valeurs indirectement déterminées [144] pour ces mêmes complexes et permettaient de prétendre que l'effet macrocycle était dû à un faible terme enthalpique et à une grande contribution entropique [145].
- v)  $\Delta H^{\circ}$  pour  $[\text{Ni}([14]\text{-ane})]^{2+}$  confirme les conclusions apportées pour les complexes de cuivre(II) et réaffirme que l'effet macrocycle tire son origine de termes entropiques et enthalpiques [134].
- vi)  $\Delta H^{\circ}$  est maximum pour les complexes avec [14]-ane comparés à ceux avec [13]-, [12]- et [15]-ane. C'est dû essentiellement, comme pour les tétramines linéaires, au minimum d'interactions. Pour la séquence 5,6,5,6 et pour un minimum d'interactions la longueur de la liaison Ni-N calculée permettant au complexe de nickel(II) d'être planaire vaut 2,07 Å et expérimentalement elle est de 2,06 Å [126].
- vii) pour les tétramines linéaires  $K_{ML}^M$  est maximum pour 2,3,2-tet. La relation entre maximum de stabilité et le taux de complexe planaire diamagnétique est donc évidente.

1.4.4.7. Solides

A l'état solide sont paramagnétiques:

- i) tous les  $[\text{Ni}(\text{N}_4)_3]X_2$  X=anion
- ii) les  $[\text{Ni}(\text{N}_4)X]Y$  où X=ligand bidenté ou anion bivalent [
- iii) les  $[\text{Ni}(\text{N}_4)]X_2$  pour lesquels  $X=\text{Cl}^-, \text{SCN}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COC}$

Sont diamagnétiques

- i) les  $[\text{Ni}(\text{N}_4)]X_2$  pour lesquels  $X=\text{I}^-, \text{ClO}_4^-, \text{ZnCl}_4^-, \text{BF}_4^-$

Cas spéciaux:

$[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})\text{I}_2]$	paramagnétique
$[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})\text{I}_2]$	diamagnétique

Les espèces  $[\text{Ni}(\text{N}_4)X_2].n\text{H}_2\text{O}$  sont trans lorsque  $\text{N}_4$  est non substituée; exemple:  $[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})(\text{NO}_3)_2]$ . Mais  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  (ou  $\text{ClO}_4^-$ ) est cis ( $\text{NO}_3^-$  agit comme ligand bidenté). Sont cis tous les  $[\text{Ni}(\text{DPEN})]X_2$  et  $[\text{Ni}(\text{DPTN})]X_2$  [116]. L'anion oxalate agit comme ligand tétradenté et forme des dimères où chaque unité est cis. Le bis-N,N'-(amino-2 éthyl)pipérazine (abrégé: 3,22,3-tet) forme avec Ni(II) des complexes tétraédriques [118] ( $[\text{Ni}(3,22,3\text{-tet})\text{Cl}]\text{Cl}$ ); en présence de  $\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-$  les complexes sont planaires, et octaédriques ( $\text{NiN}_6$ ) avec  $\text{SCN}^-$ .

1.4.4.8. Ligands insaturés

Il existe à côté des ligands décrits jusqu'ici un grand nombre de tétramines cycliques ou linéaires insaturées. En 1960 Curtis remarque que la réaction entre une diamine ou polyamine complexée au nickel(II) ou au cuivre(II) et l'acétone conduisait à de nouveaux composés. Cette réaction a été appelée "réaction Template", c'est-à-dire une réaction dans laquelle l'ion métallique participe au processus en facilitant la condensation de deux molécules d'acétone. Les détails de ces réactions ont été discutés dans de nombreux articles de revue (cf. par exemple [49]) dont le premier article de Curtis en 1968 [105] qui a ouvert une nouvelle voie dans la chimie des composés de coordination. Les réactions permettant d'obtenir par

condensation de cétones ou d'aldéhydes  $\alpha, \beta$ -insaturés sur des amines coordonnées à un ion métallique des composés de coordination cycliques ou ouverts. Les ligands insaturés ainsi formés possèdent des centres prochiraux lorsque c'est par exemple de la diméthylcétone qui est condensée. Ce centre prochiral peut être réduit par  $\text{NaBH}_4, \text{H}_2/\text{Ni-Raney}, \text{H}_2/\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2/\text{Pt}$ , etc. Ces réductions peuvent être diastéréosélectives (voire spécifiques) sous certaines conditions. On peut ainsi comprendre l'intérêt que ces complexes ont suscité.

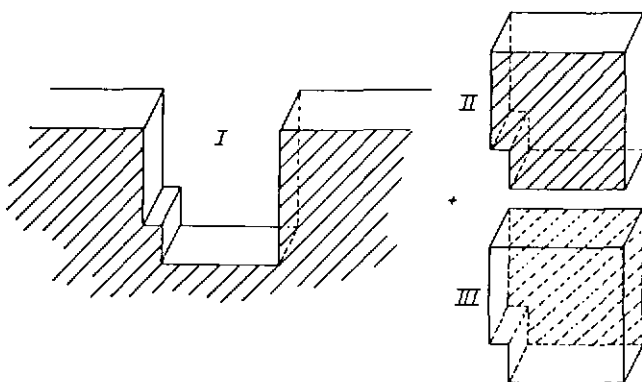
La stéréochimie et les propriétés chimiques de ces complexes-tétramines insaturées appellent quelques commentaires:

- i) les ligands cycliques forment des complexes stables même en milieu fortement acide (seul  $\text{CN}^-$  peut pratiquement les détruire); les complexes des ligands linéaires sont en revanche sensibles aux acides (les ligands s'hydrolysent en-dessous de pH5 environ) et certains même ne sont stables qu'en solution non aqueuse.
- ii) avec les ligands possédant une seule double liaison la stéréochimie exclut des isomères S-cis et avec deux doubles liaisons ils ne sont que planaires [146] ou trans-paramagnétiques.
- iii) avec les ligands mono insaturés les équilibres décrits précédemment doivent être pris en considération (cf. chapitre 4 et suivants).
- iv) en règle générale les ligands insaturés forment en plus grande quantité les espèces diamagnétiques que les ligands saturés.
- v) les solides suivent à peu près les mêmes tendances que celles qui ont été décrites pour les ligands saturés.

#### 1.4.5. Diastéréosélectivité avec les complexes tétramines

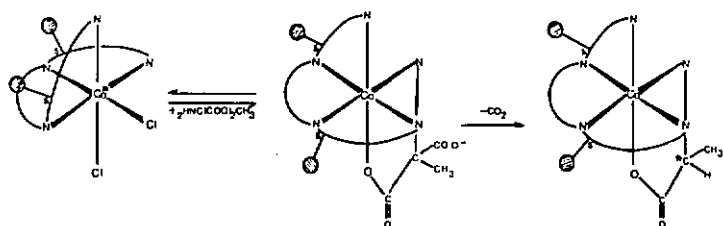
Outre la coordination stéréosélective d'un ligand asymétrique autour d'un ion métallique, on connaît un grand nombre de complexes capables de reconnaître un deuxième ligand chiral. Ce genre de reconnaissance chirale entre

donc dans la catégorie des réactions diastéréosélectives puisqu'il s'agit d'interactions préférentielles entre deux molécules chirales. Nous avons déjà relevé précédemment que deux modèles (clef-serrure et trois points de contact [57]) ont été proposés pour expliquer ces phénomènes. Schématiquement la situation peut être symbolisée comme suit:



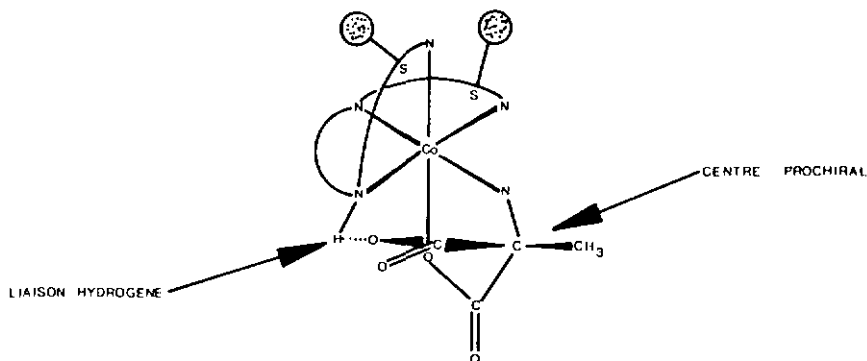
La réaction entre I et II donnera un "bloc" dont les rayures I seront sur la même face, celle entre II et III placera les rayures sur chaque face du "bloc". Si II et III sont des images miroir et I une molécule chirale, I peut choisir II par rapport à III pour des raisons de complémentarité. Dans le cas de réactions chimiques on peut donc s'attendre à ce que, dans les molécules où les interactions liantes ou réciproquement non liantes sont grandes, la diastéréosélectivité sera la plus grande (c'est ce que prédit la théorie des trois points de contact). Les quelques exemples qui suivent sont des cas typiques de réactions

diastéréosélectives dans les composés de coordination avec des tétramines linéaires optiquement actives. La réaction entre  $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_2\text{-C}_2(\text{S})\text{C}_7(\text{S})_2,2,2\text{-tet})]^+$  et l'acide  $\alpha$ -amino- $\alpha$ -méthylmalonique fournit de l'alanine (après décarboxylation) avec un excès énantiomérique de 15% en isomère S [68]



—————→ D-ALA avec un excès énantiomérique de 15%

La réaction entre  $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_2\text{-C}_1(\text{S})\text{C}_8(\text{S}))]^+$  et l' $\alpha$ -amino- $\alpha$ -méthylmalonate [104] est encore plus surprenante car c'est une réaction diastéréospécifique. C'est le premier exemple de reconnaissance prochirale absolue dans le cas de petites molécules chimiques. La théorie des trois points de contact [57] semble tout particulièrement convenir pour expliquer cette diastéréospécificité. La place des substituants sur le ligand intervient (cf. exemple précédent), et la fixation de la configuration du carbone prochiral de l' $\alpha$ -amino- $\alpha$ -méthylmalonate (qui se transforme en alanine par décarboxylation) se fait par liaison hydrogène entre un carboxylate et un azote secondaire selon la figure ci-après:



la mutarotation du carbone- $\alpha$  de la N-méthylalanine dans  $\Delta$ -[Co(N-Me(S)ala)(2,2,2-tet)]<sup>2+</sup> fournit 60% de  $\Delta$ RRS(R), 20% de  $\Delta$ RSS(S) [97] (les configurations sont dans l'ordre : configuration absolue, N secondaire, N-Meala, carbone- $\alpha$  de la N-Meala dont la configuration est entre parenthèses) et 20% de  $\Delta$ kkS(S).

Le  $\Lambda$ -uns-cis-[Co(Me-C<sub>4</sub>(R)3,2,3-tet)(R-ala)]<sup>2+</sup> a besoin pour se former de 7 kcal/mol de plus que  $\Lambda$ -uns-cis-[Co(Me-C<sub>4</sub>(R)3,2,3-tet)(S-ala)]<sup>2+</sup>. Cette différence d'énergie d'activation peut s'expliquer par un degré d'interactions différent entre les groupes CH<sub>3</sub>- de 3,2,3-tet et de l'alanine [123] pour les deux énantiomères.

Sur les quatre isomères S-cis possibles du complexe [Co(2,2,2-tet)(dabp)]<sup>3+</sup> [102], seuls les  $\Delta$ ( $\lambda$ )-S-cis et  $\Lambda$ ( $\delta$ )-S-cis se forment (entre parenthèses la conformation du dabp). Me<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>(S)C<sub>6</sub>(S)- et Me<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>(S)C<sub>7</sub>(S)-2,2,2-tet ne forment avec dabp et Co(III) que les isomères  $\Lambda$ ( $\delta$ )-S-cis. Il en ressort que les carbones asymétriques sont capables d'orienter le dabp spécifiquement.

La coordination d'ala et de val avec [Ni(AMPE)]<sup>2+</sup> et [Ni(MMPE)]<sup>2+</sup> donne un facteur stéréosélectif (exprimé comme rapport  $K_L/K_D$  où  $K_L$  et  $K_D$  sont les constantes d'équilibre pour chaque énantiomère) de 0,59 pour ala et

de 0,73 pour val avec  $[\text{Ni}(\text{AMPE})]^{2+}$ , et de 1,0 (ala), 1,1 (val), et de 1,3 (prol) avec  $[\text{Ni}(\text{MMPE})]^{2+}$  [148]. Cette inversion du facteur stéréosélectif semble due à la présence des groupes méthyles sur les azotes secondaires terminaux de MMPE, mais elle ne peut en aucun cas être attribuée à la chiralité des complexes, car celle-ci est la même (CD identiques).

La formation de complexes mixtes pour les deux énantiomères d'esters d'acides aminés et  $[\text{Ni}(\text{AMPE})]^{2+}$  ou  $[\text{Ni}(\text{MMPE})]^{2+}$  est diastéréosélective [148]. Les énantiomères D des esters des  $\alpha$ -amino acides coordonnent préférentiellement aux énantiomères L ( $[\text{Ni}(\text{AMPE})]^{2+}$ ) alors que pour  $[\text{Ni}(\text{MMPE})]^{2+}$  la tendance inverse est observée. Ces complexes tétramines accélèrent l'hydrolyse des esters, et cette hydrolyse est diastéréosélective.

La vitesse de l'hydrolyse augmente pour les complexes mixtes de plus grande stabilité relative. Le rapport des constantes de vitesse observées  $k_{\text{obs.D}}/k_{\text{obs.L}}$  vaut 1,4 pour  $\text{alaOCH}_3$  et 1,7 pour  $\text{phéOCH}_3$  ( $[\text{Ni}(\text{AMPE})]^{2+}$ ) et 0,8 pour  $\text{alaOCH}_3$  et 0,9 pour  $\text{phéOCH}_3$  ( $[\text{Ni}(\text{MMPE})]^{2+}$ ). Le rapport des constantes d'équilibre  $K_D/K_L$  pour la réaction entre  $[\text{Ni}(\text{Me}_5\text{-C}_2(\text{R})\text{C}_4(\text{S})\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_9(\text{R})2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  et les énantiomères de diamines ou d'acides aminés, vaut 3,15 (phé), 1,33 (ala), 1,25 (leu), 1,69 (val), 1,48 (sér), 1,94 (thréo), 1,42 (hist), <1,05 (ac. asp), 1,5 (dach) et 2,7 (pn) [37]. Pour le complexe analogue mais insaturé en position 3 ( $[\text{Ni}(\text{Me}_5\text{-C}_2(\text{R})\text{C}_4\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_9(\text{R})2,3,3\text{-tet éne-3})]^{2+}$ ) ce même rapport vaut 2,15 (dach) et 2,3 (pn), alors que les acides aminés ne semblent pas coordonner [37]. Les divers facteurs stéréosélectifs (rapports  $K_D/K_L$ ) trouvés avec le complexe Ni-tétramine saturée et les acides aminés montrent le lien existant entre la substitution de C- $\beta$  de l'acide aminé et la grandeur de l'effet diastéréosélectif ( $K_D/K_L$  augmentent lorsque la substitution du C- $\beta$  de l'acide aminé croît). On peut donc postuler que ce sont les interactions non liantes entre groupes alcoyles qui

sont responsables, au premier chef, de la grandeur de l'effet diastéréosélectif.

Deux facteurs doivent donc être pris en considération pour la recherche de molécules permettant d'obtenir de grands effets stéréochimiques lors de la formation de complexes mixtes:

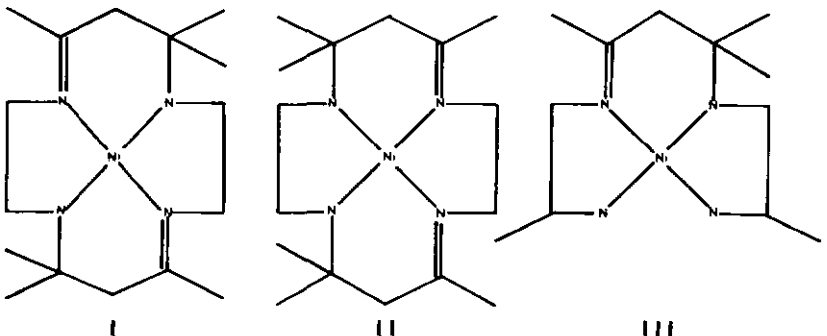
i) plus les interactions entre les ligands principaux et secondaires sont grandes plus l'effet stéréosélectif sera important.

ii) le facteur stéréosélectif est augmenté si le ligand entrant peut s'ancrer par au moins trois points pour un des énantiomères et par deux points pour l'autre énantiomère.

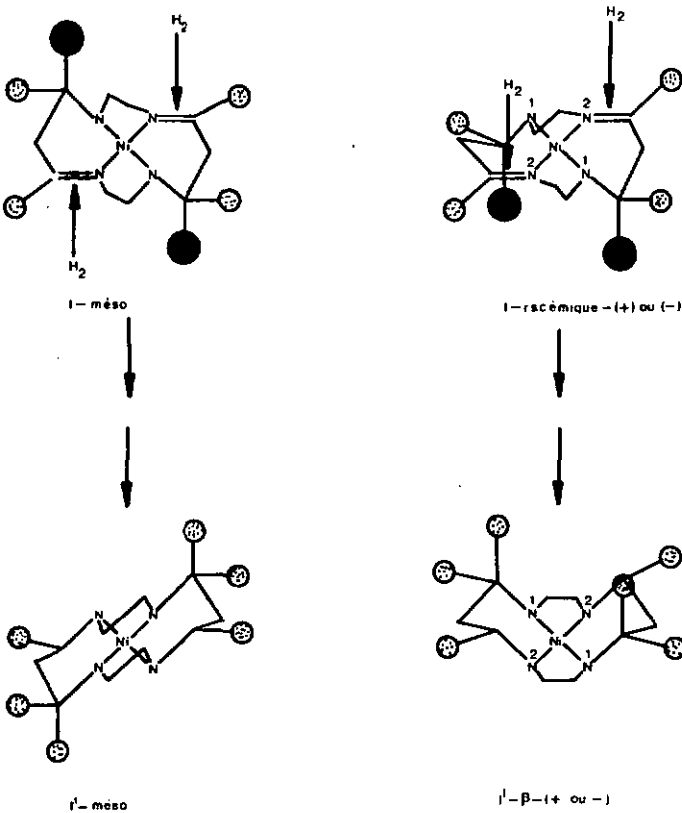
#### 1.5. Situation et but du travail

L'hydrogénation catalytique de complexes de nickel(II)-tétramines insaturées (cycliques ou linéaires) est diastéréospécifique. Elle illustre la théorie sur la stéréochimie des réductions catalytiques hétérogènes [160]. Les modèles sont simples et les effets stéréochimiques sont grands.

Wermeille [49][161] et Güntert [37] ont montré qu'un ou deux groupes méthyles peuvent orienter l'approche d'un composé vers le catalyseur et rendre la réduction diastéréospécifique. Ils ont étudié les complexes suivants:



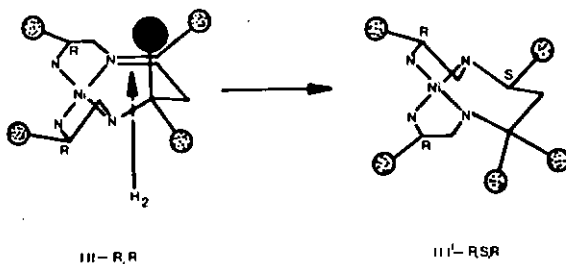
La configuration des azotes secondaires détermine le nombre des isomères. I en possède trois: deux énantiomères racémiques (R,R et S,S) et un méso (R,S). Lors de la réduction des deux doubles liaisons il peut se former 20 diastéréomères ( à cause de l'apparition de 4 nouveaux centres de chiralité ); pourtant il n'y en a que trois qui apparaissent. Le mécanisme suivant a été proposé pour expliquer ce fait:



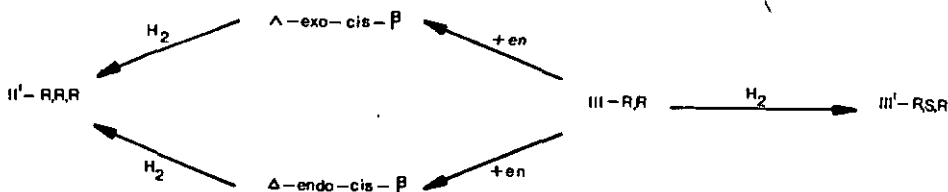
La racémisation des azotes secondaires n'intervient pas lorsque le pH des solutions contenant I-rac-(+) ou (-) est égal ou inférieur à 2. La configuration absolue du complexe sera donc stable. Dans ces conditions la conformation des cycles de chélation à six membres sera stable et déterminée par les configurations des azotes chiraux. Lorsque I s'approche du catalyseur pour la réduction des doubles liaisons, c'est la face opposée à celle comprenant le méthyle géminé axial qui est la plus favorable car elle permet à la double liaison de venir plus près du catalyseur. Une configuration stable et déterminée des azotes 1 ne conduira qu'à une configuration donnée des azotes prochiraux 2 et par conséquent à un arrangement unique de tout le complexe. On peut donc conclure que l'information contenue dans I, tant du point de vue conformationnelle que configurationnelle, est conservée lors de la réduction.

Les complexes de nickel(II)-tétramines linéaires insaturés sont sensibles à l'influence du pH, particulièrement en milieu acide. Il n'est pas possible dans ces cas de "geler" la conformation du ligand et la configuration des azotes secondaires par un abaissement du pH. Il suffit alors de "geler" la conformation du ligand à l'aide de centres chiraux configurationnellement stables ( carbones asymétriques ). La structure de III est déterminée par la configuration des "bras" propylénediamine. Parmi tous les conformères possibles seul le plus stable est formé, c'est-à-dire celui dans lequel les deux méthyles portés par les carbones asymétriques sont en position équatoriale.

Si les critères émis dans le cas de I et II sont valables, III devrait, lors de la réduction, ne former qu'un isomère. L'expérience confirme la théorie [49] [161] et seul l'isomère R,R,R apparaît.

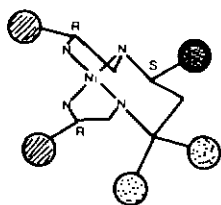


Lorsque la réduction est effectuée en présence d'éthylènediamine qui coordonne au nickel(II) pour former des isomères cis hexacoordinés, le complexe réduit est constitué d'un mélange d'isomères, III'-R,S,R et III'-R,R,R, dont la proportion dépend de la quantité d'éthylènediamine consommée par le complexe non réduit. Le schéma réactionnel suivant a été proposé:

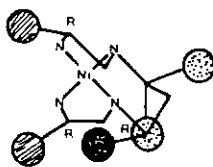


Chaque espèce ( planaire ou cis ) est réduite diastéréospécifiquement ce que reflète la proportion des isomères réduits trouvée.

Les deux structures suivantes ont été proposées pour chacun des isomères sur la base des spectres de dichroïsme circulaire qui sont identiques:

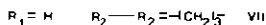
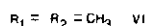
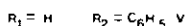
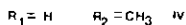
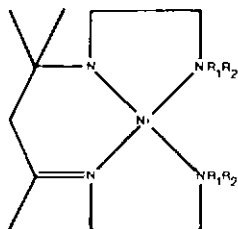


III' - R,S,R



III' - R,R,R

La structure de III'-R,S,R a été confirmée par une détermination aux rayons-X [162]. Le fait que les spectres CD sont identiques indique que c'est la configuration des azotes secondaires qui déterminent le signe et l'intensité des bandes et que la disposition des substituants sur le cycle de chélation à six membres n'a pas d'importance. On remarquera de plus qu'un des cycles de chélation à cinq membres est dans une conformation enveloppe. Le fait qu'un cycle à cinq membres est enveloppe pour permettre à un méthyle de prendre une orientation équatoriale est exceptionnel et constitue un cas à part dans la série du 2,3,2-tet. Dans le cadre des réductions stéréosélectives ( énantiosélectives ) nous nous sommes proposés d'étudier les complexes suivants :



Tous ces complexes ne possèdent pas de centre(s) de chiralité dont la configuration est stable. Pour "geler" la configuration du ligand et lui donner une certaine chiralité nous avons supposé que l'introduction d'un ligand secondaire chiral dans le complexe discriminerait entre les énantiomères du composé de coordination. Dans ces conditions la réduction de la double liaison prochirale CN devait permettre d'induire de la chiralité au centre asymétrique ainsi créé. Par rapport aux exemples cités ci-dessus la différence consiste donc dans la manière d'imposer au complexe une configuration déterminée.

Le but principal de notre travail a consisté en l'essai de réduction énantiosélective d'un centre prochiral en l'absence de centre chiral stable dans la partie active vis-à-vis de la réduction du ligand. Le choix des complexes étudiés a été effectué selon plusieurs critères:

- 1) leur obtention est facile grâce à la quantitativité des réactions utilisées ( réaction Template ) pour la condensation de l'acétone sur les tris-diaminonickel(II)
- 2) la présence de substituants distribués asymétriquement sur les diamines empêche la cyclisation de la tétramine linéaire formée lors de la synthèse; la position de ces substituants est d'autre part unique, soit en fin de chaîne
- 3) par analogie aux complexes étudiés par Wermeille et Güntert
- 4) par la possibilité d'introduire un ligand secondaire chiral dans le complexe grâce à la possibilité d'isomérisation trans-cis de la tétramine
- 5) par le fait que le matériel chiral peut en principe être réutilisé indéfiniment puisqu'il ne participe pas activement à la réduction ( ne subit pas

de réactions chimiques pendant la réduction )  
6) l'apparition d'activité optique dans les complexes réduits ne peut se faire que par transmission chirale entre le ligand secondaire et le centre prochiral

Nous avons de plus tenté de réduire énantiosélectivement la double liaison de deux autres façons:

7) par réduction catalytique ( Pt/C ) dans un solvant chiral

8) par réduction catalytique avec un catalyseur chiral ( Ni Raney modifié )

Le comportement des différents complexes en solution aqueuse et vis-à-vis des ligands secondaires mono- ou bidentés a été étudié et constitue le deuxième volet de notre travail.

## 2,      SYNTHÈSES ET PRÉPARATIONS ORGANIQUES

=====

### 2.1.      Synthèse de la N-méthyléthylènediamine

#### 2.1.1. Mode opératoire [150]

Dans un ballon à trois cols rôdés muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, introduire 4 moles (418 g, 390 ml) d'anhydride acétique. Additionner goutte-à-goutte en refroidissant au bain de glace 2 moles (154 g, 164 ml) de N-méthylamino-2 éthanol. Lorsque l'addition est terminée (1,5 h) chauffer à reflux (1,5 h). Distiller l'acétate de N-méthyl-N-acétyléthylamine ( $Eb_{12}=139$ ;  $n_D^{20}=1,486$ ;  $d_4^{20}=1,0817$ ;  $Rdt=97\%=315$  g). A 315 g d'acétate de N-méthyl-N-acétyléthylamine, ajouter 294 g (2 moles) de phtalimide et bien mélanger. Chauffer le mélange à 200-220°C et recueillir l'acide acétique qui se dégage. Arrêter le chauffage dès que le distillat commence à se teinter en rouge (le dégagement d'acide acétique est quantitatif). Laisser refroidir. Lorsque le mélange est encore liquide, ajouter HCl concentré en net excès. Chauffer pendant trois heures à reflux. Laisser revenir à température ambiante et éliminer l'excès d'HCl par évaporation. Neutraliser avec NaOH et évaporer la solution ainsi obtenue. Recueillir la solution évaporée qui contient de la N-méthyléthylènediamine dissoute dans l'eau. Purifier par distillation a) ou par cristallisation b):

a) Saturer la solution avec NaOH en pastilles et séparer à l'aide d'un entonnoir à décanter les deux phases qui se sont formées. Extraire la phase aqueuse trois fois avec de l'éther. Réunir les phases organiques et sécher trois fois sur NaOH solide. Evaporer l'éther puis distiller sur Na métallique ( $Eb_{725}=113^\circ C$  ( $Eb_{760}=115^\circ C$  [150]);  $n_D^{20}=1,441$ ;  $d_4^{20}=0,8388$ ;  $Rdt=53\%$ ).

b) Ajouter HCl concentré en excès et évaporer l'excès de HCl au bain d'eau sous pression réduite. Dissoudre le

dichlorhydrate obtenu dans le méthanol bouillant et laisser cristalliser. Recristalliser dans MeOH bouillant. (F=133°C ([151] 131°C) Rdt=65%).

## 2.1.2. Analyses

2.1.2.1. Le titrage acide-base de: la N-méthyléthylènediamine ou du dichlorhydrate donne:

$pk_1^{20} = 7,15$  ( $pk_1^{25} = 7,56$  [152]);  $pk_2^{20} = 10,1$  ( $pk_2^{25} = 10,4$  [152])  
PM =  $74 \pm 1$  ou PM =  $145 \pm 2$  (pour l'amine libre et pour le dichlorhydrate respectivement).

2.1.2.2. Spectre de résonance magnétique des protons

CH<sub>3</sub>-N : singulet à  $\delta = 1,52$  ppm ; N-H : singulet à  $\delta = 2,40$  ppm ; CH<sub>2</sub>-N : quadruplet à  $\delta = 2,68$  ppm (J=3 Hz).

2.1.2.3. Spectre de masse

m/e=28(100%); m/e=44(81%); m/e=30(55%); m/e=42(48%)  
m/e=74 (42%); m/e=45(30%); m/e=43(30%); m/e=40(22%)  
m/e=41 (15%).

2.2. Synthèse de N-phényléthylènediamine [150]

cf. 2.1.1., et remplacer la N-méthyléthanolamine par la N-phényléthanolamine. (Eb<sub>730</sub>=260-262°C ; Rdt=60% environ).

2.3. Synthèse de diamino-2,4 méthyl-2 pentane [155]

2.3.1. Synthèse d'acétonine (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N:C(CH<sub>3</sub>))

Dans un Keller de 1,5 l équipé d'une agitation mécanique robuste, d'une entrée et d'une sortie pour les gaz, et d'un thermomètre, introduire 734 ml (580 g) d'acétone anhydre, 300 g de CaCl<sub>2</sub> pulvérisé et 30 g de NH<sub>4</sub>Cl. Faire barboter l'ammoniac de telle sorte qu'il y ait une surpression d'ammoniac équivalent à 4 cm de mercure. Maintenir la température entre 25 et 27°C. Additionner NH<sub>3</sub> jusqu'à ce que CaCl<sub>2</sub> soit dissous. Séparer la phase organique et distiller. Collecter la fraction

de 50 à 57°C/12 mmHg. Redistiller et conserver la fraction de 82 à 87°C/35 mmHg. Rdt=54%= 279 g.

2.3.2. Réduction de l'acétonine en diamino-2,4 méthyl-2 pentane

Diluer 100 g d'acétonine dans 1,5 l d'éthanol à 90%. Ajouter par petites portions 100 g de Na métallique de telle sorte que la température oscille entre 50 et 60°C. Lorsque tout le sodium est dissous, ajouter 200 ml d'eau et distiller l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme deux phases. Séparer les deux phases et distiller sous vide ( $E_{b_{12}}=42-44^{\circ}\text{C}$ ).

2.4. Synthèse de N,N'-bis(amino-2 éthyl) propanediamine-1,3 [156]

2.4.1. Ajouter lentement une solution de 50 g (0,25 mole) de dibromo-1,3 propane dans 80 ml d'alcool à 85 g (1,1 mole) d'éthylènediamine hydrate. Chauffer pendant une heure à reflux. Ajouter 70 g de KOH en pastilles et chauffer encore une heure à reflux. Laisser refroidir, puis filtrer le KBr formé en cours de réaction. Evaporer l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme deux phases. Prélever la phase organique et la distiller. Conserver la fraction de 160 à 163 °C/13 mmHg. Redistiller et collecter la fraction de 152 à 156°C/13 mmHg. Rdt=20% env.

2.4.2. Titrage acide-base

$$pk_{b_1} = 10,2 \quad pk_{b_2} = 9,05 \quad pk_{b_3} = 6,80 \quad pk_{b_4} = 5,35$$

$$PM = 160 \pm 4$$

2.5. Dédoublément du diamino-1,2 propane

2.5.1. R-(-)-pn ou R-(+)-pn.2 HCl [153]

Dissoudre 700 g (4,66 moles) d'acide L-(+)-tartrique dans 750 ml d'eau. Ajouter en mélangeant vigoureusement 325 ml

(282 g, 3,80 moles) de R,S-pn pure par petites portions et en veillant que la température ne dépasse pas 40°C. Dissoudre le précipité formé en chauffant à ébullition. Plonger le mélange dans un bain de glace et maintenir à 5°C pendant une heure. Filtrer et laver le précipité avec 250 ml d'eau préalablement refroidie. Ajouter au filtrat 150 ml d'acide acétique glacial et laisser cristalliser au réfrigérateur pendant une nuit. Filtrer et laver à l'eau froide. Réunir les deux solides qui consistent en du bis-L-(+)-hydrogénotartrate de R-propylénediamine enrichi (400 g environ).

Recristalliser dans 850 ml d'eau bouillante et 50 ml d'acide acétique glacial. (L'acide acétique fixe le pH pour que le sel diastéréomère soit de l'hydrogénotartrate et non du tartrate). Laisser refroidir, filtrer et laver le précipité avec environ 100 ml d'eau froide. Recristalliser 10 fois le solide en diminuant à chaque fois le volume d'eau de 50 ml et celui de l'acide acétique glacial de 3 ml.

Après 10 recristallisations il reste 310 g (0,83 mole) de bis-L-(+)-hydrogénotartrate de R-propylénediamine optiquement "pure". Le rendement après 10 recristallisations est de 43,7%.

Dissoudre ces 310 g de sel diastéréomère dans le plus petit volume d'eau chaude possible. Ajouter 127 g (1,7 mole) de KCl dissous dans le moins d'eau bouillante possible. Laisser refroidir, filtrer. Evaporer le filtrat jusqu'à un volume de 25 ml environ et filtrer. Evaporer à sec le filtrat et recristalliser dans le méthanol. Rdt=98,4 g (0,67 mol)=35% de R-(+)-pn.2 HCl.

$$[\alpha]_{365}^{20}=11,8 \pm 0,1 ; [\alpha]_{546}^{20}=4,4 \pm 0,1 ; [\alpha]_{589}^{20}=3,7 \pm 0,1$$
$$[\alpha]_{436}^{20}= 7,7 \pm 0,1 ; [\alpha]_{578}^{20}=3,8 \pm 0,1 ; [\alpha]_{589}^{20}=4,05 \pm 0,05$$

[154]

La pureté optique est égale à 91% à 589 nm.

Si nous extrapolons la valeur donnée par [154] à 365 nm, nous obtenons  $[\alpha]_{365}^{20}=12,1 \pm 0,1$ . A cette longueur d'onde,

la pureté optique de notre échantillon est de 97,5%, ce qui nous semble être plus réaliste.

### 2.5.2. S-(+)-pn ou S-(-)-pn.2 HCl

Les deux filtrats issus de la première cristallisation de 2.5.1 sont réunis et additionnés d'une solution de KCl saturé. Le pH de la solution résultante est amené à 3,57 avec HCl concentré. KHTart. qui précipité est filtré et la solution concentrée. Lorsque le volume est d'environ 25 ml, saturer avec NaOH en pastilles. Séparer les deux phases qui se forment et extraire la phase aqueuse au benzène. Sécher les deux phases sur NaOH et distiller. Récolter la fraction de 115 à 119°C. Ajouter un excès de HCl concentré et évaporer à sec. Cristalliser le sel obtenu dans le méthanol bouillant. Rdt=36,5%=102 g. La pureté optique est de 63% (100 mg de S-(-)-pn.2 HCl enrichi dans 10 ml H<sub>2</sub>O,  $\lambda=365$  nm). La solubilité de R,S-pn. 2HCl est d'environ  $7.10^{-2}$  g par ml de MeOH bouillant, celle de S-(-)-pn.2 HCl optiquement pure de  $4.10^{-2}$  g par ml de MeOH bouillant.

Dissoudre le S-(-)-pn · 2HCl d'une pureté optique de 63% à raison de  $5.10^{-2}$  g par ml de MeOH bouillant et laisser cristalliser lentement. Filtrer et déterminer la pureté optique du précipité: (75%).

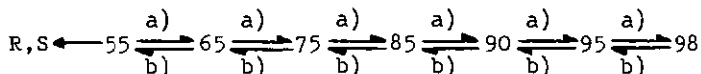
Prendre le précipité dans le méthanol bouillant, le dissoudre et laisser cristalliser lentement. Filtrer et déterminer la pureté optique du précipité : (85%).

Répéter la cristallisation jusqu'à obtention de S-(-)-pn.2HCl optiquement pur.

Les différents filtrats contiennent du S-(-)-pn.2HCl dont la pureté optique est inférieure à celle du précipité.

En concentrant les filtrats à la moitié de leur volume initial, on obtient un sel que l'on redissout en chauffant, puis on laisse cristalliser; le précipité que l'on filtre alors a une pureté optique sensiblement égale à celle du sel initial.

Le schéma ci-dessous montre les résultats obtenus:



a) solubilisation et cristallisation donnent après filtration un solide dont la pureté optique (en %) est indiquée.

b) le filtrat issu de l'opération a) est concentré à la moitié de son volume initial et après redissolution et cristallisation, le précipité obtenu par filtration a une pureté optique sensiblement égale à celle du sel utilisé pour la cristallisation.

Les chiffres indiqués donnent le pourcent de pureté optique. Ils ne sont d'ailleurs qu'approximatifs ( $\pm 3\%$  environ) et sont le résultat d'une moyenne effectuée sur environ 10 cristallisations.

### 3. PREPARATIONS ET SYNTHESSES DE COMPLEXES

=====

#### 3.1. Chlorure de tris-(diamine) nickel(II) dihydrate

##### 3.1.1. Mode opératoire [157]

Mélanger des solutions de chlorure de nickel(II) (1 équivalent) et de la diamine désirée (3 équivalents) en refroidissant au bain de glace. Concentrer la solution résultante au bain-marie jusqu'à ce que le complexe commence à précipiter. Rajouter un minimum d'eau bouillante pour redissoudre le précipité, 1 à 2 gouttes de diamine pure et laisser cristalliser. Filtrer et recristalliser dans l'éthanol. Rdt: 80-90%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Ni}(\text{N-phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui sont violets.

##### 3.1.2. Analyses

1.  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{PM}_{\text{calc}}=345,93$        $\text{PM}_{\text{exp}}=351$   
(titrage acide-base)
2.  $[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{PM}_{\text{calc}}=388,03$        $\text{PM}_{\text{exp}}=384$   
(titrage acide-base)
3.  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{PM}_{\text{calc}}=388,03$        $\text{PM}_{\text{exp}}=386$   
(titrage acide-base)

<u>Analyse élémentaire</u> :	%C	%H	%N
calc	27,9	8,8	21,7
exp	27,6	8,7	21,3

Gravimétrie de nickel(II) :  $\text{PM}_{\text{exp}}=385,4$  (cf. 3.10.2.)

4.  $[\text{Ni}(\text{N-phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{PM}_{\text{calc}}=574,24$        $\text{PM}_{\text{exp}}=563$   
(titrage acide-base)

### 3.2. Chlorure de bis-(N-méthyléthylènediamine)nickel(II)

#### 3.2.1. Mode opératoire [157]

Introduire dans une solution constituée de 140 ml de méthanol et de 7,5 ml d'eau, 14,7 g (0,062 mole) de chlorure de nickel(II) hexahydrate et 33 g (0,085 mole) de chlorure de tris-(N-méthyléthylènediamine)nickel(II) dihydrate. Mettre à reflux pendant cinq minutes en agitant de temps en temps. Filtrer à chaud et laver avec 150 ml de méthanol bouillant. Ajouter 147 ml d'acétone à la solution méthanolique préalablement refroidie. Rajouter encore 147 ml d'acétone, puis filtrer et laver avec 60 ml d'acétone. Sécher à 100-110°C et laisser refroidir au dessiccateur. Rdt : 85%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_2\text{Cl}_2]$  bleu-violet

3.2.2. Analyses  $\text{PM}_{\text{calc}} = 277,88$

Complexométrie  $\text{PM}_{\text{exp}} = 277,29$

Acidimétrie  $\text{PM}_{\text{exp}} = 281,20$

Gravimétrie  $\text{PM}_{\text{exp}} = 277,10$  (cf. 3.10.2.)

### 3.3. Chlorure de tris-(2,3,2-tet)dinickel(II)tétrahydrate

#### 3.3.1. Mode opératoire

Mélanger deux solutions de chlorure de nickel(II) (2 équivalents) et de 2,3,2-tet (3 équivalents) en refroidissant au bain de glace. Concentrer au bain-marie, redissoudre dans l'alcool et précipiter à l'acétone. Filtrer.

Rdt : 80%

Préparé:  $[\text{Ni}_2(2,3,2\text{-tet})_3]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  violet

3.3.2. Analyses  $\text{PM}_{\text{calc}} = 812,01$

<u>Analyse élémentaire:</u>	%C	%H	%N
calc	31,1	8,4	20,7
exp	30,6	7,7	20,7

Dosage des chlorures:  $PM_{exp}=800$

Acidimétrie:  $PM_{exp}=784,6$

### 3.4. Perchlorate de tris-(diamine)nickel(II)

#### 3.4.1. Mode opératoire

1. Dissoudre la quantité calculée de chlorure de tris-(diamine)nickel(II) dihydrate dans l'eau de façon à obtenir une solution pas trop concentrée. Ajouter alors 2 équivalents de  $NaClO_4 \cdot H_2O$ . Filtrer le perchlorate de tris-(diamine)nickel(II). Si le filtrat est encore violet, rajouter encore un peu de  $NaClO_4 \cdot H_2O$ . Recristalliser dans l'eau. Sécher à l'air, laver trois fois à l'éthanol bouillant et deux fois à l'éther. Rdt : 85-95%.

2. A une solution contenant 1 équivalent de  $NiClO_4 \cdot 6H_2O$ , ajouter 3 équivalents de diamine dissoute dans l'eau. Filtrer. Recristalliser dans l'eau. Sécher à l'air, laver trois fois à l'éthanol bouillant et deux fois à l'éther. Rdt : 85-95%.

3. Titrer une solution de chlorure de tris-(diamine)nickel(II) avec  $AgClO_4$ . Filtrer et évaporer à sec. Cette méthode est excellente pour de très petites quantités de complexe. Rdt : 100% environ .

Remarque: Les perchlorates sont en général très explosifs. Ne pas les broyer ni les chauffer à plus de 100°C.

Préparé:  $[Ni(en)_3](ClO_4)_2$  ;  $[Ni(pn)_3](ClO_4)_2$  ;  $[Ni(N-Meen)_3](ClO_4)_2$  ;  $[Ni(N-phé)_3]ClO_4)_2$  qui sont violets

3.4.2. Analyses1:  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=437,91$ Acidimétrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=434$ 2.  $[\text{Ni}(\text{pn})_3](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=480$ Acidimétrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=480$ 3.  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_3](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=480$ Acidimétrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=477,5$ 

<u>Analyse élémentaire:</u>	%C	%H	%N
calc	22,5	6,3	17,5
exp	22,5	6,2	17,0

4.  $[\text{Ni}(\text{N-phén})_3](\text{ClO}_4)_3$ :  $\text{PM}_{\text{calc}}=666,20$ Gravimétrie: (cf. 3.10.2.)  $\text{PM}_{\text{exp}}=652,30$ 3.5. Iodure de tris-(diamine)cobalt(III)hydrate3.5.1. Mode opératoire [157]

0,076 mole de diamine dans 100 ml d'eau est partiellement neutralisée par 0,0078 mole HCl 6N (1,3 ml). Verser cette solution dans 5 ml d'une solution contenant 0,0076 mole de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Oxyder le cobalt(II) en faisant barboter un courant d'air dans la solution pendant 3 heures. Evaporer l'eau au bain-marie jusqu'à ce qu'il se forme une croûte en surface. Ajouter alors une solution saturée de iodure de potassium. L'iodure de tris-(diamine)cobalt(III)hydrate précipite. Filtrer et sécher. Rdt : 50%

Préparé:  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;  $[\text{Co}(\text{N-Meen})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  jaune-orange.

3.5.2. Analyses

<u>Analyse élémentaire:</u>	%C	%H	%N
calc	15,9	4,7	12,4
exp	15,6	4,4	12,6

3.6. Chlorure d'hexaammine nickel(II) dihydrate

Ajouter  $\text{NH}_3$  25% à une solution de chlorure de nickel(II) jusqu'à ce que le chlorure d'hexaammine nickel(II) précipite quantitativement. Sécher à l'air et laver deux fois à l'éther.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bleu violet

3.7. Perchlorate d'hexaammine nickel(II)

Ajouter un léger excès de  $\text{NH}_3$  25% à une solution de chlorure de nickel(II) afin que le chlorure d'hexaammine nickel(II) ne précipite pas. Ajouter alors  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en léger excès. Filtrer, sécher à l'air, laver deux fois à l'alcool. Contrôler l'absence de chlorure dans le filtrat. Si nécessaire laver encore le précipité. Sécher enfin à l'éther. Rdt : 95%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$  violet

3.8. Perchlorate de bis-(diamino-2,4 méthyl-2 pentane)nickel(II)3.8.1. Mode opératoire

A un équivalent de chlorure de nickel(II), ajouter 2 équivalents de dichlorhydrate de diamino-2,4 méthyl-2 pentane. Dissoudre dans l'eau et amener à pH 10 avec NaOH. Saturer la solution avec  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Filtrer le précipité et recristalliser dans l'éthanol. Rdt : 80%

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{dmp})_2](\text{ClO}_4)_2$  jaune-citron

### 3.8.2. Analyses

$[\text{Ni}(\text{dmp})_2](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=490,03$

Gravimétrie: (cf. 3.10.2.)  $\text{PM}_{\text{exp}}=492,30$

Acidimétrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=503,10$

### 3.9. Perchlorate de bis-(méthyl-2 amino-2 imino-4 pentane) nickel(II)

#### 3.9.1. Mode opératoire

Solubiliser le perchlorate d'hexaammine nickel(II) dans l'acétone à reflux et laisser réagir jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au jaune. Concentrer la solution sous vide partiel jusqu'à ce que le complexe commence à précipiter et laisser cristalliser. Filtrer et recristalliser dans le méthanol. Rdt : 40-50%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$  jaune-citron

#### 3.9.2. Analyses

$[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=485,99$

Gravimétrie: (cf. 3.10.2.)  $\text{PM}_{\text{exp}}=484,50$

Complexométrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=487,30$

### 3.10. Perchlorate de triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tri- décaène-5 nickel(II)

#### 3.10.1. Mode opératoire

1. Solubiliser le chlorure de tris-(N-méthyléthylène-diamine)nickel(II) dihydrate dans l'alcool anhydre à reflux. Ajouter alors un très large excès d'acétone anhydre et distillée. Lorsque la solution a passé du bleu

au vert, puis au brun, arrêter le chauffage, laisser refroidir et évaporer à sec. Reprendre dans l'eau. On chromatographie la solution ainsi obtenue sur une colonne de résine échangeuse de cations (Dowex 50 WX8,  $\text{Na}^+$ ) et on rince à l'eau jusqu'à neutralité et jusqu'à décoloration de l'éluat. Eluer à  $\text{NaCl}$  5%. La première fraction contient le complexe désiré. Concentrer l'éluat. L'élimination du  $\text{NaCl}$  se fait d'abord par concentration de la solution suivie de filtration, puis par extraction de  $\text{NaCl}$  à l'éthanol. Evaporer à sec la solution éthanolique du complexe et reprendre dans très peu d'eau. Saturer la solution avec  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et laisser cristalliser. Recristalliser dans l'eau ou dans l'alcool. Rdt : 20-30%.

2. Solubiliser le perchlorate de tris-(N-méthyléthylène-diamine)nickel(II) dans l'acétone anhydre et distillée. Procéder ensuite comme sous 1. Rdt : 34-45%.

3. Dissoudre dans de l'acétone anhydre et distillée 2 équivalents de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 1 équivalent de chlorure de tris-(N-méthyléthylènediamine)nickel(II) dihydrate. Filtrer et chauffer à reflux. Poursuivre comme décrit sous 1. Rdt : 30-40%

4. Dissoudre dans l'acétone et dans l'ordre indiqué, 36 g de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 29,7 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et filtrer. Rajouter 120 g de  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_3](\text{ClO}_4)_2$  et chauffer en surmontant le récipient utilisé d'un extracteur du type Soxhlet rempli de sulfate de calcium anhydre. Lorsque la solution a changé de couleur, laisser refroidir et évaporer l'acétone. Procéder ensuite comme sous 1. Recristalliser dans l'eau ou l'éthanol. Rdt : 45-50%.

5. Procéder comme sous 2. mais en laissant directement cristalliser après avoir évaporé l'acétone et après avoir repris dans l'eau. Rdt : 10-15%.

6. Remarque : nous n'avons pas observé de condensation d'acétone lorsque le chlorure ou le perchlorate de bis-(N-méthyléthylènediamine)nickel(II) en solution dans l'acétone est chauffé. L'adjonction de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou de  $\text{NaHCO}_3$

ne rendant pas, semble-t-il la réaction possible.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  jaune-orange

### 3.10.2. Analyses

$[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=485,99$

Dosage de Ni par spectrophotométrie de flamme:

99% de pureté au minimum

Gravimétrie: (dosage de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de bis-diméthylglyoximatonickel(II) )  
 $\text{PM}_{\text{exp}} = 486,1$

<u>Analyse élémentaire:</u>	%C	%H	%N
calc	29,7	5,8	11,5
exp	29,4	5,7	11,3

### 3.11. Chlorure de triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5 nickel(II)

#### 3.11.1. Mode opératoire

Chromatographier une solution de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  sur Dowex 1X4,  $\text{Cl}^-$ . Contrôler l'absence de chlorure dans l'éluat, évaporer à sec et sécher sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Rdt : 100%  
Préparé:  $[\text{Ni}(\text{tttène})\text{Cl}_2]$  violet (hygroscopique)

#### 3.11.2. Analyse

$[\text{Ni}(\text{tttène})\text{Cl}_2]$   $\text{PM}_{\text{calc}}=358,0$

Gravimétrie: (Dosage de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de bis-diméthylglyoximatonickel(II) )

$\text{PM}_{\text{exp}} = 356,3$

3.12. Thiocyanate de triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5 nickel(II)

3.12.1. Mode opératoire

Dissoudre dans une solution de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  un excès de KSCN jusqu'à complète précipitation de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{SCN})_2$ . Filtrer et recristalliser dans l'eau. Rdt : 95%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{tttène})(\text{SCN})_2]$  violet

3.12.2. Analyse

$[\text{Ni}(\text{tttène})(\text{SCN})_2]$   $\text{PM}_{\text{calc}}=403,26$

Argentométrie:  $\text{PM}_{\text{exp}}=400$

3.13. Perchlorate de chloro pentaméthyl-2,6,8,8,12 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5 nickel(II)

3.13.1. Mode opératoire

Peser 27,30 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,115 mole) et dissoudre dans 150 ml d'eau. Ajouter en refroidissant 25 ml (20,25 g, 0,23 mole) de N,N-diMeen (Fluka, pur). Evaporer à sec. Dissoudre 32,3 g de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans 200 ml d'alcool. Reprendre le chlorure de tris-(N,N-diméthyléthylènediamine) nickel(II) avec cette solution alcoolique, chauffer et filtrer. Evaporer l'alcool et reprendre dans l'acétone. Chauffer à reflux pendant 24 heures. Ajouter de la diacétone alcool et continuer le reflux en surmontant le ballon d'un extracteur du type Soxhlet rempli de  $\text{CaCl}_2$  anhydre. La solution devient vert très foncé. Cristalliser tel quel. Filtrer et sécher sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Rdt : 60%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{ptttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  vert foncé.

3.13.2. Analyse

$[\text{Ni}(\text{ptttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$   $\text{PM}_{\text{calc}}=450,05$

Gravimétrie: (Dosage de Ni<sup>2+</sup> sous forme de  
bis-diméthylglyoximatonickel(II) ).  
PM<sub>exp</sub> =453,8

3.14. Perchlorate de N,N'-diphényl-1,11 triméthyl-5,77 diamino-  
1,11 diaza-4,9 undécène-4 nickel(II)

3.14.1. Mode opératoire

Solubiliser le perchlorate de tris-(N-phényléthylènediamine)nickel(II) dans l'alcool. Ajouter alors un très large excès d'acétone anhydre et distillée. Arrêter le chauffage lorsque la solution a changé de couleur, laisser refroidir et évaporer à sec. Reprendre dans l'eau et chromatographier sur Dowex 50 WX8, Na<sup>+</sup>. Procéder ensuite comme sous 3.10.1. 1. Rdt : 40%.

Préparé: [Ni(dtddène)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> jaune-orange

3.14.2. Analyse

[Ni(dtddène)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> PM<sub>calc</sub>=610,14

Gravimétrie: (Dosage de Ni<sup>2+</sup> sous forme de  
bis-diméthylglyoximatonickel(II) )  
PM<sub>exp</sub> =611,3

3.15. Tétrachlorozincate de triméthyl-2,4,4 tétraaza-1,5,8,12  
cyclotétradécène-1 nickel(II)

3.15.1. Mode opératoire [158]

Mélanger 2 équivalents de chlorure de zinc anhydre et 1 équivalent de [Ni<sub>2</sub>(2,3,2-tet)<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O. Dissoudre dans le méthanol anhydre et ajouter un excès d'acétone anhydre et distillée. Chauffer à reflux jusqu'à ce que la solution soit brun-roux. Laisser refroidir et ajouter de l'alcool jusqu'à précipitation quantitative. Recristalliser dans le méthanol. Rdt : 60-70%.

Préparé: [Ni(1(14)-CT)]ZnCl<sub>4</sub> jaune-orange

3.15.2. Analyses



<u>Analyse élémentaire:</u>	%C	%H	%N
calc.	30,8	5,6	11,1
exp.	31,0	5,6	11,2

Gravimétrie: (Dosage de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de bis-diméthylglyoximatonickel(II) )  
 $\text{PM}_{\text{exp}}=506,80$

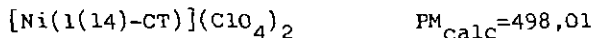
3.16. Perchlorate de triméthyl-2,4,4 tétraaza-1,5,8,12 cyclo-tétradécène-1 nickel(II)

3.16.1. Mode opératoire

Précipiter les chlorures contenus dans  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]\text{ZnCl}_4$  à l'aide de  $\text{AgClO}_4$  et filtrer. Alcaliniser la solution avec  $\text{NaOH}$  (pH 11) et filtrer l'hydroxyde de zinc. Rajuster le pH à 7 avec  $\text{HClO}_4$  et laisser cristalliser. Recristalliser dans l'alcool. Rdt : 85%.

Préparé:  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$  jaune-orange

3.16.2. Analyse



Gravimétrie: (Dosage de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de bis-diméthylglyoximatonickel(II) )

$\text{PM}_{\text{exp}}=497,3$

3.17. Perchlorate de triméthyl-2,4,4 tétraaza-1,5,8,12 cyclotétradécane nickel(II)

3.17.1. Mode opératoire

Ajouter un léger excès de  $\text{NaBH}_4$  (1,5 mole de  $\text{NaBH}_4$  par mole de complexe) à une solution aqueuse de  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$ .

Chauffer lentement à ébullition. Après refroidissement, concentrer la solution et laisser cristalliser. Recristalliser dans l'alcool chaud. Rdt : 50%.

Préparé:  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$  jaune-orange

### 3.17.2. Analyse

$[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$   $\text{PM}_{\text{calc}}=500,02$

Gravimétrie: (Dosage de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de bis-diméthylglyoximatonickel(II)).  
 $\text{PM}_{\text{exp}}=503,6$

### 3.18. Perchlorate de téradécadéutéro-2,6,8,9,12 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5 nickel(II)

#### 3.18.1. Mode opératoire

Cristalliser deux fois le perchlorate de tris-(N-méthyl-éthylénediamine)nickel(II) dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Solubiliser le le précipité séché sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans l'hexadéutéroacétone et chauffer à reflux. Après changement de couleur, laisser refroidir et cristalliser. Recristalliser dans  $\text{D}_2\text{O}$ . Rdt : 10%.

Préparé:  $[\text{Ni}(\text{ttténe}_{\text{d}14})](\text{ClO}_4)_2$  jaune-orange

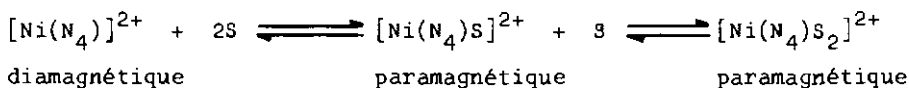
### 3.19. Conclusions

Le fait que les bis-diamine nickel(II) ne condensent pas l'acétone ou l'oxyde de mésityle semble prouver qu'il est nécessaire que la diamine existe en partie sous forme non coordonnée au nickel(II). Il s'agirait alors d'une addition du type de Michael d'oxyde de mésityle sur l'amine libre, suivie d'une cyclisation avec formation de liaison imine avant ou après coordination.

#### 4. L'EQUILIBRE DIAMAGNETIQUE-PARAMAGNETIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

##### 4.1. Description de l'équilibre

Nous avons mentionné dans l'introduction que les complexes  $[\text{Ni}(\text{tétramines})]^{2+}$  (cycliques ou linéaires) étaient présents en solution sous forme de plusieurs espèces en équilibre et qu'elles n'étaient pas forcément distinguables les unes des autres soit à cause de l'identité de leur spectre électronique soit parce que les équilibres étaient atteints instantanément. Parmi les équilibres possibles en solution aqueuse nous n'avons pu étudier que la transformation diamagnétique-paramagnétique.



Nous avons étudié cet équilibre pour quatre complexes différents,  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CT})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CTH})]^{2+}$ , en faisant varier la température ou la force ionique de la solution. Les mesures des transformations ont été faites spectrophotométriquement comme dans la plupart des cas étudiés par d'autres chimistes sur des complexes analogues. Les résultats obtenus sont donc directement comparables à ceux tirés des publications.

##### 4.2. Préparation des solutions de mesure

###### 4.2.1. Solutions des complexes

Peser 0,24354 g ( $5,01 \times 10^{-4}$  mole) de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$ ,

0,24412 g ( $5,00 \times 10^{-4}$  mole) de  $[\text{Ni}(\text{tttane})](\text{ClO}_4)_2$ ,  
 0,24900 g ( $5,00 \times 10^{-4}$  mole) de  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$  et  
 0,06239 g ( $1,25 \times 10^{-4}$  mole) de  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})](\text{ClO}_4)_2$ .  
 Diluer chaque échantillon à 10 ml avec de l'eau déminéralisée dégazée.

#### 4.2.2. Solutions de perchlorate de sodium

Peser, dissoudre et diluer à 25 ml avec de l'eau déminéralisée dégazée les quantités suivantes de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pour analyse:

P(g)	:0,35113	1,95107	3,90140	7,8034	11,7080
$[\text{NaClO}_4](\text{M})$ :	0,100	0,596	1,111	2,222	3,333

P(g)	:15,6067	19,5083	23,4101	27,3117
$[\text{NaClO}_4](\text{M})$ :	4,444	5,556	6,667	7,778

#### 4.2.3. Solutions de mesure

Prélever 1 ml des solutions de complexe et diluer à 10 ml avec les différentes solutions de perchlorate de sodium. Les solutions sont alors:

	$[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$	$[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]^{2+}$
$C_{\text{ML}}$	$5,01 \times 10^{-3}$ M	$5,00 \times 10^{-3}$ M	$5,00 \times 10^{-3}$ M

	$[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})]^{2+}$	où $C_{\text{ML}} = [\text{ML}]_{\text{total}}$
$C_{\text{ML}}$	$1,25 \times 10^{-3}$ M	

#### 4.2.4. Enregistrement des spectres

Les spectres sont enregistrés sur un appareil Unicam SP1800 entre 350 et 600 nm dans des cuves en verre de 1 cm fermées par un bouchon et thermostatées à la température désirée.

### 4.3. Résultats

#### 4.3.1. Equilibre dépendant de la force ionique

1.  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  ( $T = 25 \pm 0,2$  °C)

[NaClO <sub>4</sub> ]	0	0,09	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
$\rho^a$ <sub>450</sub>	0,434	0,435	0,459	0,463	0,469	0,480	0,468	0,473	0,468
$\epsilon^b$	85,4	86,8	90,4	91,1	92,3	94,5	92,1	93,1	92,1

2. [Ni(tttane)]<sup>2+</sup> (T=25±0,2 °C)

[NaClO <sub>4</sub> ]	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
$\rho^a$ <sub>450</sub>	0,314	0,402	0,420	0,438	0,445	0,446	0,447	0,449
$\epsilon^b$	62,8	80,4	84,0	87,6	89,0	89,2	89,2	89,8

3. [Ni(1(14)-CT)]<sup>2+</sup> (T=25±0,2 °C)

[NaClO <sub>4</sub> ]	0	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
$\rho^a$ <sub>450</sub>	0,438	0,447	0,453	0,461	0,468	0,472	0,476	0,485	0,493
$\epsilon^b$	87,6	89,4	90,6	92,2	93,6	94,4	95,2	97,0	98,6

4. [Ni(1(14)-CTH)]<sup>2+</sup> (T=25±0,2 °C)

[NaClO <sub>4</sub> ]	0	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
$\rho^a$ <sub>450</sub>	0,106	0,106	0,106	0,107	0,107	0,107	0,110	0,111	0,109
$\epsilon^b$	84,8	84,8	84,8	85,6	85,6	85,6	88,0	88,8	87,6

a) ±0,005    b) ±1,7

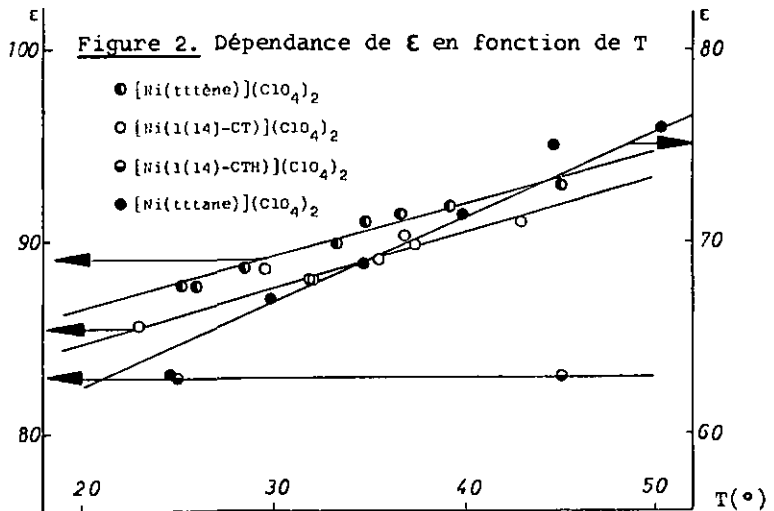
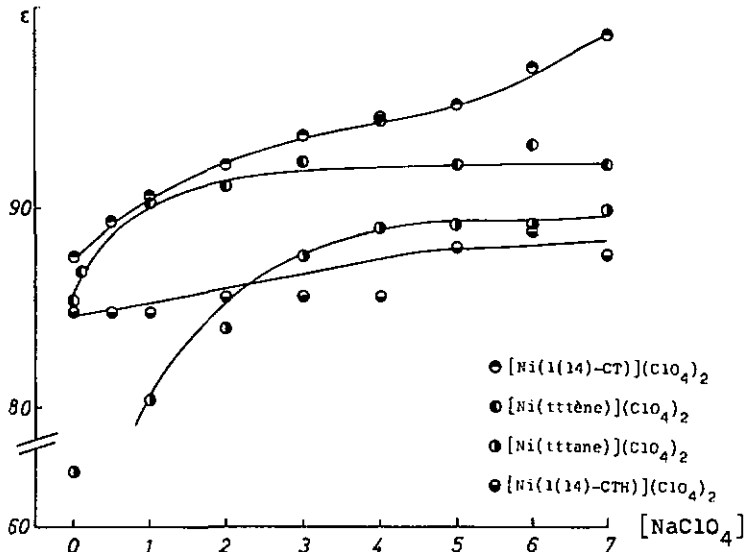
4.3.2. Equilibre dépendant de la température

1. [Ni(tttène)]<sup>2+</sup> [NaClO<sub>4</sub>]= 0,09 M

T(±0,2 °C)	25,2	26,0	28,5	33,3	34,8	36,6	39,2	45,0
$\rho^a$ <sub>450</sub>	0,439	0,439	0,444	0,450	0,456	0,458	0,460	0,466
$\epsilon^b$	87,6	87,6	88,6	89,8	91,0	91,4	91,8	93,0

2. [Ni(tttane)]<sup>2+</sup> [NaClO<sub>4</sub>]=0

**Figure 1.** Dépendance de  $\epsilon$  en fonction de la concentration en  $\text{NaClO}_4$



T(±0,2 °C)	24,6	29,8	34,7	39,9	44,6	50,4
0 <sup>a)</sup> <sub>450</sub>	0,316	0,335	0,344	0,357	0,375	0,380
ε <sup>b)</sup>	63,2	67,0	68,8	71,4	75,0	76,0

$$3. [\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CT})]^{2+} [\text{NaClO}_4] = 0$$

T(±0,2 °C)	23,0	29,5	31,8	32,0	35,5	36,8	37,4	42,9
0 <sup>a)</sup> <sub>450</sub>	0,428	0,443	0,440	0,440	0,445	0,452	0,449	0,455
ε <sup>b)</sup>	85,6	88,6	88,0	88,0	89,0	90,4	89,8	91,0

$$4. [\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CTH})]^{2+} [\text{NaClO}_4] = 0$$

T(±0,2 °C)	25,0 - 45,0
0 <sup>a)</sup> <sub>450</sub>	0,106
ε <sup>b)</sup>	84,8

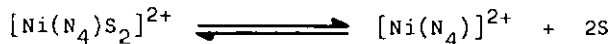
$$a) \pm 0,005 \quad b) \pm 1,7$$

Remarque: nous avons admis que dans le domaine de température étudié la variation du volume des solutions est négligeable ( $\Delta V_{\text{max.}} = 1\%$ ), soit du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure .

#### 4.4. Calculs des constantes d'équilibre

##### 4.4.1. Détermination de $K_{\text{ML}}^{\text{MLS}_2}$

Pour l'équilibre



$$K_{\text{ML}}^{\text{MLS}_2} = [\text{Ni}(\text{N}_4)^{2+}] / [\text{Ni}(\text{N}_4)\text{S}_2^{2+}]$$

$$O_{\text{limite}} = D_{100\%} = \epsilon_{\text{ML}} \times C_{\text{ML}} \times l \quad l = \text{longueur de la cuve en cm.}$$

$$D = \epsilon_{ML} \times [ML^{2+}] \quad (\text{si } l = 1)$$

$$\text{alors: } K_{ML}^{MLS_2} = D / (D_{100} - D)$$

Conditions: il est nécessaire qu'à la longueur d'onde étudiée ( 450 nm ) seul le complexe diamagnétique absorbe et que  $D_{100}$  corresponde à 100 % du complexe, donc que  $D_{100}$  soit proportionnel à  $C_{ML}$ .

Valeurs utilisées

ML	[Ni(ttténe)] <sup>2+</sup> [Ni(tttane)] <sup>2+</sup> [Ni(1(14)-CT)] <sup>2+</sup>		
D <sub>100</sub>	0,470	0,450	0,474
$\epsilon_{ML}$	94±1,7	90±1,7	95±1,7

ML	[Ni(1(14)-CTH)] <sup>2+</sup>
D <sub>100</sub>	0,110
$\epsilon_{ML}$	88±1,7

Valeurs de  $K_{ML}^{MLS_2}$

ML	[Ni(ttténe)] <sup>2+</sup> [Ni(tttane)] <sup>2+</sup> [Ni(1(14)-CT)] <sup>2+</sup>		
$K_{ML}^{MLS_2}$	12,1±1	2,4±1	12,2±1
ML	[Ni(1(14)-CTH)] <sup>2+</sup>		
$K_{ML}^{MLS_2}$	26,5±1		

#### 4.4.2. Calcul de $\Delta H, \Delta G, \Delta S$

Ces valeurs sont obtenues soit par calcul soit graphiquement:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

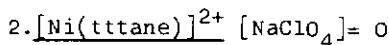
$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta H}{T} (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

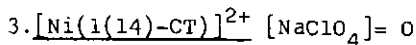
Tableaux des valeurs nécessaires aux calculs

$$1. \underline{[Ni(ttténe)]^{2+}} \quad [NaClO_4] = 0,09 \text{ M}$$

T	298,4	299,2	301,7	306,5	308,0	309,8	312,4	318,2
1/T <sup>a)</sup>	3,35	3,34	3,32	3,26	3,25	3,23	3,20	3,14
K	14,2	14,2	17,1	22,5	32,6	38,2	46,0	116,5
lnK	2,65	2,65	2,84	3,11	3,48	3,64	3,83	4,76



T	297,8	303,0	307,9	313,1	317,8	323,6
1/T <sup>a)</sup>	3,36	3,30	3,25	3,19	3,15	3,09
K	2,4	2,9	3,3	3,9	5,1	5,5
lnK	0,86	1,07	1,19	1,36	1,62	1,71



T	296,2	302,7	305,0	305,2	308,7	310,0	310,6	316,1
1/T <sup>a)</sup>	3,38	3,30	3,28	3,28	3,24	3,23	3,22	3,16
K	9,3	14,3	12,9	12,9	15,3	20,5	18,0	23,9
lnK	2,23	2,66	2,56	2,56	2,73	3,02	2,89	3,18

a)  $\times 10^{-3}$

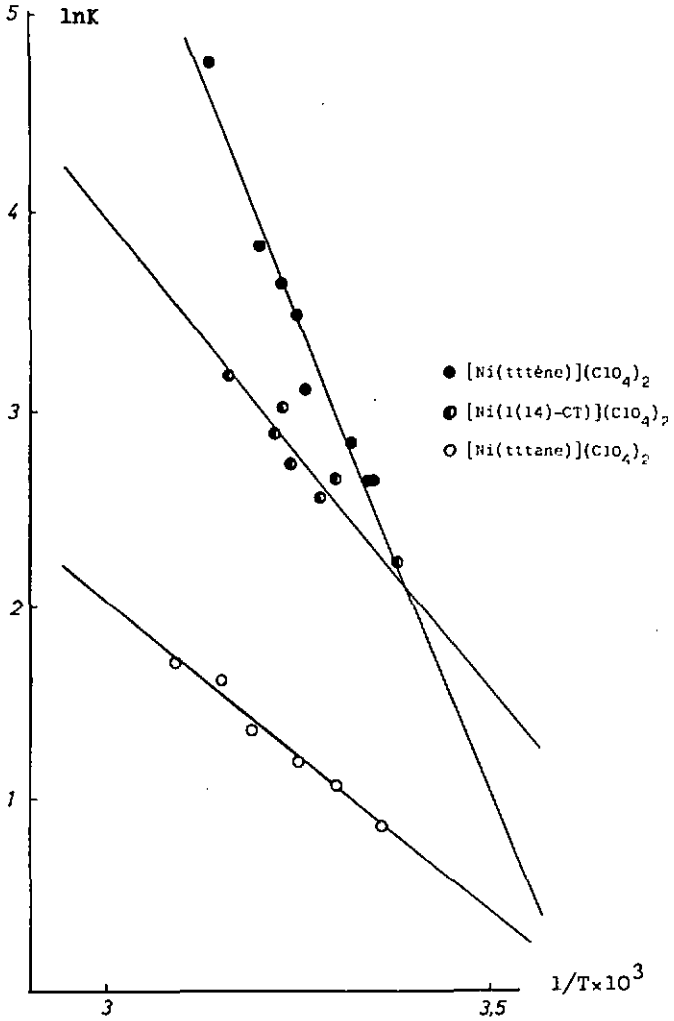
Tableau des valeurs trouvées

ML	$k_{\text{ML}}^{\text{MLS}^2}$ *	$\Delta G^a)$	$\Delta H^a)$ **	$\Delta S^b)$ ***
$[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$	12,1	-1,5	19,2	69
$[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$	2,4	-0,5	6,5	24
$[\text{Ni}(\text{1(14)-CT})]^{2+}$	12,2	-1,5	9,5	37
$[\text{Ni}(\text{1(14)-CTH})]^{2+}$	26,5	-1,9	-	-

a)  $k_{\text{calmol}^{-1}}$  b)  $\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  \* erreur:  $\pm 1$

\*\* erreur:  $\pm 0,5$  \*\*\* erreur:  $\pm 3$

Figure 3 Dépendance de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$



#### 4.5. Discussion

La validité de la méthode utilisée pour l'étude de l'équilibre diamagnétique-paramagnétique appelé parfois conversion bleu à jaune (spectrophotométrie) peut être sérieusement diminuée selon les conditions expérimentales. Cook et McKenzie [115] rapportent que le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  augmente parallèlement à la série  $\text{NaClO}_4$  7M < LiCl 14M < LiBr 20M. Cette augmentation de  $\epsilon$  résulte vraisemblablement de la formation de paires d'ions entre le complexe métallique et l'électrolyte ( $\text{NiN}_4 \cdots \cdots \text{X}$ ) qui contribuent à l'intensité de la bande de transition d-d du complexe plan-carré diamagnétique. Dans la plupart des cas la conversion est étudiée de la manière suivante: spectrophotométrie, solutions aqueuses de perchlorate de sodium (jusqu'à saturation, env. 7M). Ces conditions expérimentales semblent parfaitement adaptées à nos complexes puisqu'à partir de  $\text{NaClO}_4$  3M déjà, les coefficients d'extinction sont maximum. Au-delà de cette concentration aucune variation de  $\epsilon$  n'est observée (sauf pour  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]^{2+}$ ), attestant ainsi de l'espace diamagnétique pure. Pour  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]^{2+}$  nous avons pris comme référence de  $\epsilon_{100}$  (espèce diamagnétique pure) la valeur au point d'inflexion de la courbe de la figure 1.

Les différents résultats obtenus ( $k_{\text{ML}}^{\text{MLS}}$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) avec les complexes que nous avons étudiés, ont été comparés à ceux d'autres complexes de nickel(II)-tétramines. Le but de cette comparaison est de mettre en évidence le ou les facteurs qui déterminent le sens de l'équilibre. Nous nous sommes efforcés de ne prendre en considération que des valeurs obtenues dans des conditions expérimentales analogues. Le passage

Tableau 4.5. Paramètres de l'équilibre paramagnétique-diamagnétique

ML	$\chi_{ML}^{MLS_2}$	$\Delta G^a)$	$\Delta H^a)$	$\Delta S^b)$	$\epsilon_{H_2O}$	$\epsilon_{100}$	%diam. %param.	$\lambda_{max.}^{c)}$	$\nu_{max.}^{d)}$
ttténe	12,1	-1,5	19,2	69	85	94	90	446	22420
1(14)-CT	12,2	-1,5	9,5	37	88	95	93	450	22220
tttane	2,4	-0,5	6,5	24	63	90	70	453	22075
2,3,2-tet(1)	0,3	+0,7	3,4	9	15	67	22	446	22420
3,2,3-tet(1)	0,1	+1,5	4,4	15	5	63	8	460	21740
2,2,2-tet(2)	0,01	+2,6	3,4	3	0,6	60	1	443	22570
cyclam(1)	2,5	-0,5	5,4	20	46	65	71	445	22470
isocyclam(3)	1,6	-0,26	5,3	18,7	75	116	61	463	21600
TMC(XI)(4)	1,1	-0,86	5,7	22	27	73	43	494	20240
TMC(XII)(4)	1,1	-0,86	2,9	9,8	70	143	49	510	19610
1(14)-CTH	26,5	-1,9	-	-	85	88	97	458	21830
Crac- $\beta$ -4,11-ane(5)	-	-	-	-	105	105	100	454	22030
Crac- $\gamma$ -4,11-ane(5)	-	-	-	-	70	70	100	454	22030
Crac- $\alpha$ -4,11-ane(5)	-	-	-	-	71	71	100	446	22420
Cméso- $\beta$ -4,11-ane(6)	-	-	-	-	-	-	100	460	21740
Cméso- $\alpha$ -4,11-ane(6)	-	-	-	-	-	-	100	448	22320
Cméso- $\gamma$ -4,11-ane(6)	-	-	-	-	79	79	100	448	22320

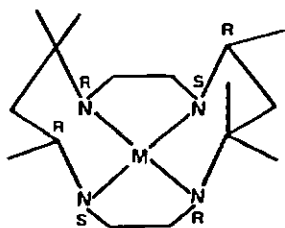
a)  $\chi_{calmol^{-1} b}$  calmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> c) nm d) cm<sup>-1</sup> (1) [125] (2) [127] (3) [181] (4) [182] (5) [105] (6) [49]

d'une technique de mesure à une autre entraîne des erreurs inhérentes à chaque méthode parce que, le plus souvent, un seul facteur est pris en considération (les énergies de liaisons par exemple) [199]. En réalité les contributions à l'équilibre paramagnétique-diamagnétique sont causées aussi bien par des enthalpies et par des entropies dues aux interactions solvant-solvant qu'à celles solvant-complexe de nickel(II)-tétramine.

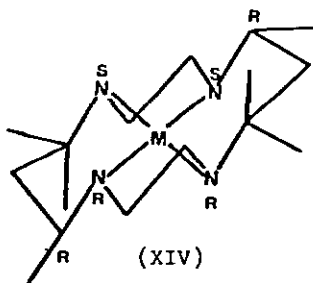
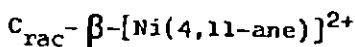
La fréquence de la bande de transition d-d des complexes plan-carrés du nickel(II) permet de déterminer les énergies de liaisons Ni-N dans le plan [126][183]. Dans le cas des complexes macrocycliques, plus la force du champ du ligand dans le plan est grande, plus celle du champ axial est faible [184]. Par conséquent plus le macrocycle est fortement lié au métal (plus grandes fréquences) plus les liaisons Ni-OH<sub>2</sub> axiales seront faibles. La bande de transition  ${}^3B_{1g} - {}^3B_{2g}$  permet la mesure de l'énergie de liaison dans le plan Ni-N pour les complexes macrocycliques paramagnétiques [184]. Cette énergie de liaison est évidemment influencée par l'énergie de liaison entre le ligand axial et le Ni(II), donc par la nature du ligand axial ( dans le cas considéré il s'agit de molécules d'eau). La valeur de  $Dq^{xy}$  augmentera lorsque la force de la liaison Ni-OH<sub>2</sub> diminue puisque la tétramine favorise la densité électronique sur le métal. Les fréquences d'absorption permettent donc d'estimer la longueur relative des liaisons Ni-N entre complexes de structures analogues et, par conséquent, les déformations du plan Ni-N<sub>4</sub> dues aux ligands. Le critère fondé sur la considération des énergies de liaisons n'est cependant pas suffisant pour expliquer le sens de l'équilibre considéré. Il y a une relation évidente, dans le cas des isomères de  $[Ni(4,11-anc)]^{2+}$ , entre la conformation des cycles

de chélation à six membres et la fréquence d'absorption. Lorsque la conformation des deux cycles est chaise (trans ou cis par rapport au plan Ni-N<sub>4</sub>) la fréquence d'absorption est plus grande que lorsque les cycles sont en conformation twist. Lorsque les cycles sont twist le complexe subit une distorsion tétraédrique (isomère XV), alors que lorsque la conformation des cycles à six est chaise il n'y a soit pas de distorsion (isomère XIV) ou une distorsion pyramidale (isomère XIII). Une distorsion tétraédrique favorise les forces de liaisons dans le plan Ni-N à cause d'une orientation plus favorable des atomes coordinateurs pour la liaison. A l'inverse une distorsion pyramidale a pour effet d'éloigner les atomes d'azote par rapport au nickel. On constate donc une augmentation des forces de liaisons dans le plan Ni-N de l'isomère XV à l'isomère XIII.

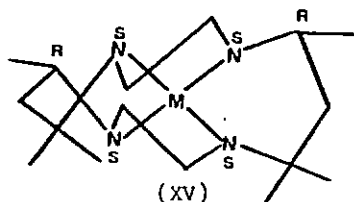
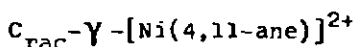
On peut de plus mettre en relation la nature de la distorsion et le coefficient d'extinction molaire. Une distorsion pyramidale favorise un grand coefficient d'extinction molaire (isomère XIII: 105) comparé à ceux des autres isomères,



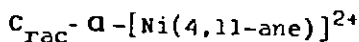
(XIII)



(XIV)

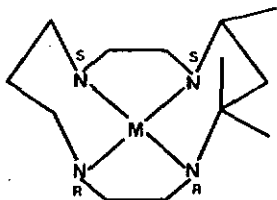


(XV)

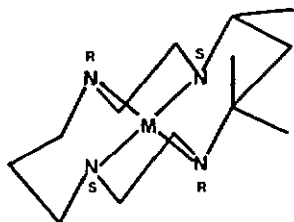


$C_{\text{rac}}-\alpha$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>(XV) (71) ou de  $C_{\text{rac}}-\gamma$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> (XIV) (70) pour lesquels le plan constitué par le nickel et les quatre azotes est perturbé de façon moins "asymétrique".

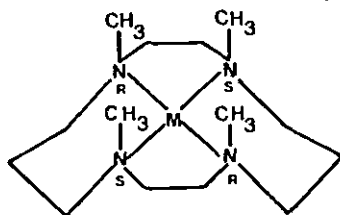
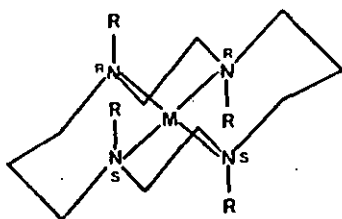
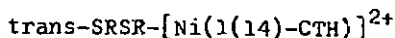
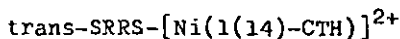
La longueur d'onde d'absorption de [Ni(1(14)-CTH)]<sup>2+</sup> (458 nm) est plus proche de celles des isomères de [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> possédant des cycles de chélation à six membres en conformation chaise (isomère XIII et isomère XIV) que celle de l'isomère XV dans lequel ils sont twist. On peut donc s'attendre à ce que la conformation des cycles à six de [Ni(1(14)-CTH)]<sup>2+</sup> soit aussi chaise pour autant qu'il ne s'agisse pas d'un mélange d'isomères donnant naissance à une bande d'absorption de longueur d'onde moyenne. L'absence d'une bande de transition d-d à environ 500-550 nm (complexes de nickel(II) pentacoordonnés) permettrait d'exclure la présence d'un isomère (VIII) trans-RRSS qui, par analogie à [Ni(TMC)]<sup>2+</sup> [182], ne pourrait être stabilisé que comme espèce pentacoordonnée. Cette dernière remarque doit cependant être envisagée avec prudence puisque  $C_{\text{rac}}-\beta$ -[Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> (XIII) ne donne pas lieu à un isomère pentacoordonné. Le degré de substitution de [Ni(1(14)-CTH)]<sup>2+</sup> est intermédiaire entre [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> (X) et [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup>. Pour celui-ci trois isomères conformationnels (XIII-XV) ont été dépistés et isolés [105] alors que pour [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> un seul isomère (X) a été trouvé. Sur la base des modèles moléculaires il semble que [Ni(1(14)-CTH)]<sup>2+</sup> doive se comporter comme [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> plutôt que [Ni(4,11-ane)]<sup>2+</sup> et limiter sa stéréochimie à l'isomère (IX) plus stable que l'isomère (VIII), ceci particulièrement en l'absence de contraintes d'ordre configurationnel.



VIII



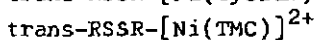
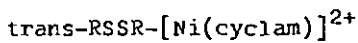
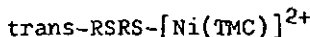
IX



XII

R = H : cyclam X

R = CH<sub>3</sub> : TMC XI



La stéréochimie de  $[\text{Ni(TMC)}]^{2+}$  est l'inverse de celle de  $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$  et vraisemblablement de  $[\text{Ni(1(14)-CTH)}]^{2+}$ . La réaction de formation du complexe à partir du ligand libre et de l'ion métallique ne fournit que l'isomère trans-RSRS (XII). L'isomère trans-RSSR (XI) ne peut être obtenu que par méthylation directe in situ de  $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$  déjà formé [159]. Les aquo-complexes de  $[\text{Ni(TMC)}]^{2+}$  (XI) contiennent deux molécules d'eau de coordination (en trans) alors que  $[\text{Ni(TMC)}]^{2+}$  (XII) n'en possède qu'une. Il n'y a pas d'interconversion entre les isomères XI et XII en solution aqueuse ce qui indique que la configuration des azotes tertiaires est stable en solution [182].

$[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  prend les deux configurations stables usuelles, trans et cis- $\beta$ , pour les complexes de nickel(II)-tétramines linéaires [115]. Le rapport trans/cis (=9) est conforme à la séquence de stabilité croissante -trans > cis- $\beta$  > cis- $\alpha$  - postulée sur la base de considérations théoriques [79][118]. La quantité de l'isomère cis paramagnétique est faible par rapport à la concentration totale en complexe (8% environ). La présence de substituants sur la tétramine (2,3,2-tet → tttane) devrait favoriser l'isomère trans [119]. On peut donc s'attendre à ce que  $[\text{Ni}(\text{tttane})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  paramagnétique ne soit présent que comme un isomère trans.

Les cas de  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sont relativement bien connus: le premier se limite à la formation d'isomère(s) cis (99% de la quantité totale en complexe) et le second à celle d'isomère(s) trans (90% de la quantité totale en complexe).

$[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  (X) et  $[\text{Ni}(\text{isocyclam})]^{2+}$  se distinguent par l'alternance des cycles de chélation du ligand: 5,6,5,6 et 5,5,6,6 respectivement. La plus grande énergie de liaisons dans le plan de cyclam que de l'isocyclam ( $1000 \text{ cm}^{-1} = 3 \text{ Kcal env.}$ ) est expliquée par des facteurs d'origine stérique [181]. Le voisinage immédiat de deux cycles à six membres (isocyclam) augmente les interactions répulsives entre les deux parties les plus volumineuses du ligand. Il en résulte un éloignement de ces deux cycles l'un par rapport à l'autre et une distorsion des azotes. Ceux-ci sont alors dans une position moins favorable pour coordonner au nickel(II) et il en découle des liaisons plus faibles en énergie.

L'ensemble du plan  $NiN_4$  subit une distorsion trapézoïdale et l'arrangement asymétrique du ligand se traduit par notamment une augmentation substantielle du coefficient d'extinction molaire ( $[Ni(cyclam)]^{2+}$ : 65,  $[Ni(isocyclam)]^{2+}$ : 116).

Les résultats reportés dans le tableau 4.5. permettent de proposer la série de stabilité croissante des isomères diamagnétiques

2,2,2-tet < 3,2,3-tet < 2,3,2-tet < TMC(XI) et TMC(XII)

< isocyclam < cyclam < tttane (< tttène < 1(14)-CT)

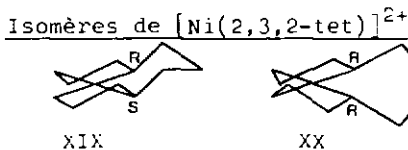
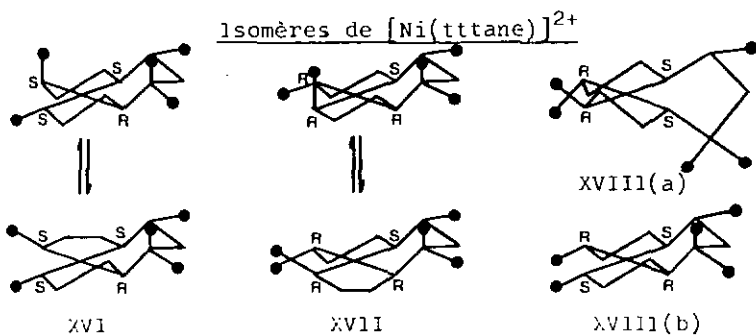
< 1(14)-CTH <  $C_{rac}^-$  ou  $C_{més0}^-$  4,11-ane

Cette séquence permet d'émettre les quelques conclusions suivantes:

- les ligands cycliques, substitués ou non, favorisent plus les espèces diamagnétiques que les tétramines linéaires non substituées
- plus un ligand est substitué plus la quantité des espèces diamagnétiques augmente (pour autant que ce ne soient pas les atomes coordinateurs qui portent la substitution)
- les énergies de liaisons dans le plan Ni-N ne permettent pas d'expliquer la distribution des espèces en solution aqueuse
- lorsque pour deux complexes différents il y a compétition entre deux critères-cyclisation ou substitution- ce sont les effets d'origine stérique dus à la substitution qui l'emportent sur la cyclisation surtout lorsque les substituants sont portés par des atomes situés dans un cycle de chélation à six membres en conformation chaise et qu'ils ont une orientation axiale
- l'équilibre est le reflet des interactions répulsives entre l'eau de coordination et la partie alcoyle de la tétramine.

$[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})]^{2+}$  fait quelque peu exception aux remarques émises ci-dessus. Il semblerait en effet qu'il doive plus favoriser que  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  les espèces diamagnétiques. Ce fait peut être expliqué par un allongement plus important des liaisons Ni-N pour  $[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})]^{2+}$  que pour  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ ; la partie active de 3,2,3-tet pour les interactions stériques est donc plus éloignée de Ni(II) qu'avec 2,3,2-tet. De plus l'énergie de liaisons dans le plan étant plus faible pour 3,2,3-tet que pour 2,3,2-tet les liaisons axiales Ni-OH<sub>2</sub> se trouveront renforcées.

$[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  constitue un cas intéressant puisque ce complexe constitué d'une tétramine linéaire se comporte comme  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ , un complexe macrocyclique.



$[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  peut adopter six configurations de stabilités voisines: XVI à XVIII(a et b). Pour chaque

isomère il y a un groupe  $\text{CH}_3\text{-C}$  du cycle de chélation à six membres orienté axialement. On peut estimer l'effet dû à ce groupe méthyle axial sur un cycle à six membres à environ  $1,5 \text{ Kcalmol}^{-1}$  ( $\Delta G_{[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})]^{2+}} - \Delta G_{[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}}$ ). Cette valeur s'applique aux complexes dont les cycles à six sont chaises et doit être légèrement inférieure lorsque les cycles sont twist. Il semble de plus que la contribution des groupes méthyle équatoriaux puisse être négligée par rapport à celle des groupes axiaux. Bien que nous n'avons pas de résultats expérimentaux pour confirmer cette hypothèse, les interactions non-liantes entre les molécules d'eau de coordination et les groupes alcoyles du ligand sont maximum, sur la base des modèles moléculaires, avec les groupes méthyle axiaux. La contribution d'un cycle de chélation à six membres en conformation chaise s'élève à  $1,2 \text{ Kcalmol}^{-1}$  en faveur de l'espèce diamagnétique ( $\Delta G_{[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}} - \Delta G_{[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}}$ ).

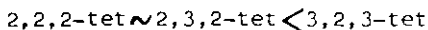
L'augmentation de stabilité de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  diamagn. par rapport à  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  diamagn. provient de l'augmentation de la substitution. Ces deux complexes peuvent être présents en solution sous forme d'un mélange d'isomères (XVI à XX). Devant l'impossibilité de déterminer la composition des solutions de complexes, l'augmentation de stabilité constatée pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  est attribuée globalement à l'effet dû au groupe méthyle axial sur le cycle à six membres. La légère diminution de la stabilisation due à  $\text{CH}_3\text{-C}$  axial en passant de tttane à 2,3,2-tet par rapport à 1(14)-CTH et à cyclam (1,2 et  $1,5 \text{ Kcalmol}^{-1}$ ) peut être expliquée par deux effets indépendants ou liés: a) la

distribution des différents isomères de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  n'est pas la même que celle de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ ; si la quantité de l'isomère XVII(a) est plus importante que celle de l'isomère XX, l'augmentation de stabilité constatée sera légèrement inférieure à celle attendue b) l'effet dû aux  $\text{CH}_3\text{-N}$  axiaux doit se traduire par une diminution de stabilité de l'isomère plan-carré comme le montre  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^{2+}$  (cf. chapitre 5); par conséquent la quantité d'isomère diamagnétique se trouvera diminuée.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus et en tenant compte des remarques faites il semble pourtant légitime de postuler que dans l'équilibre diamagnétique-paramagnétique il n'y a pas à proprement parler d'effet de cyclisation. Si les macrocycles favorisent plus, semble-t-il, les espèces diamagnétiques par rapport aux tétramines linéaires c'est que leur partie aliphatique est plus importante. Il est cependant possible d'obtenir le même effet grâce à la présence de substituants (peu volumineux) sur la tétramine linéaire (cas de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ ). Cette constatation est confirmée par l'augmentation de la quantité des espèces diamagnétiques lorsque la substitution augmente sur les macrocycles (passage de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  à  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CTH})]^{2+}$  et à  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ ). Puisqu'un groupe méthyle axial sur un cycle à six membres en conformation chaise a le même effet sur  $\Delta G$  ( $1,2\text{-}1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) qu'un cycle additionnel (à six membres, chaise) ( $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), il est clair que ce sont uniquement les effets d'ordre stérique qui influencent l'équilibre dia--paramagnétique. On ne peut pas décrire les cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]^{2+}$  (tétramines insaturées) uniquement sur la base de considérations d'ordre stérique. Le manque de points de comparaison avec d'autres complexes insaturés limite la discussion.

La nature endothermique de la conversion bleu à jaune (valeurs de  $\Delta H$ ) est causée par la perte endothermique des molécules d'eau de coordination et par la contribution exothermique résultant du raccourcissement des liaisons dans le complexe diamagnétique [125] (de 2,1 Å pour les complexes high-spin [112] [185] à 1,9 Å pour les complexes low-spin [108][186]). Au cours de la conversion le ligand doit se rapprocher du nickel(II). Le raccourcissement des liaisons s'accompagne d'un réarrangement de l'orientation des atomes coordinateurs pour qu'ils puissent coordonner au nickel(II) low-spin. Dans la série des tétramines non substituées linéaires et cycliques (tableau 4.5.) on constate que  $\Delta H$  est plus positif pour les macrocycles que pour les ligands linéaires. Cette évidence expérimentale a été mise en relation avec la nature des ligands; les macrocycles offrent une résistance mécanique plus grande vis-à-vis de la contraction que les chaînes [181]. La comparaison des enthalpies pour la conversion bleu à jaune (cf. tableau 4.5.) montre que  $\Delta H$  augmente du complexe le moins volumineux au plus volumineux (à quelques exceptions près). Sabatini et Fabbrizzi [181] contestent la validité de la comparaison des différents  $\Delta H$  parce que les énergies de liaisons dans le plan Ni-N ne sont pas équivalentes pour chaque complexe. Il nous semble pourtant qu'il faut considérer plutôt la différence, en valeur absolue, entre la longueur des liaisons dans les complexes high-spin et low-spin que les énergies de liaisons dans les complexes diamagnétiques seulement. Nous mentionnerons comme exemple les cas de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{isocyclam})]^{2+}$ . La même différence de fréquence d'absorption est observée entre  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{isocyclam})]^{2+}$  qu'entre  $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{isocyclam})\text{Cl}_2]$  ( env. 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; différence

mesurée sur les dichlorocomplexes du nickel(II) car  $\text{Cl}^-$  est l'anion qui ressemble le plus à  $\text{H}_2\text{O}$  dans la série spectrochimique) [126][181][184]. En passant de l'isomère paramagnétique à l'isomère diamagnétique le raccourcissement des liaisons est le même pour cyclam que pour isocyclam. L'identité presque parfaite des variations d'enthalpie peut indiquer que l'effort mécanique de contraction est très voisin bien que le changement de l'énergie conformationnelle puisse être très différent. Bien que la mesure des énergies de liaison ne soit pas mentionnée pour les autres complexes paramagn. nous avons supposé que la grandeur du raccourcissement des liaisons devait subir le même effet que celui constaté pour cyclam et isocyclam et permettre une comparaison des valeurs de  $\Delta H$ . Le manque de données spectroscopiques sur les isomères paramagnétiques des complexes de nickel(II)-tétramines (aquocomplexes) provient du fait que ceux-ci ne donnent lieu qu'à des bandes de transition de faible intensité et de piètre résolution et que, de plus, il n'est pas possible d'obtenir les aquocomplexes solides (pour déterminer la structure aux rayons-X). La série croissante des  $\Delta H$  pour les complexes de nickel(II)-tétramines saturées non substituées



est conforme aux prévisions théoriques. Plus le ligand est volumineux et plus l'énergie de contraction est grande, donc plus  $\Delta H$  est positif (réaction plus endothermique). Le fait que  $\Delta H_{[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}}$  et  $\Delta H_{[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}}$  soient égaux n'est pas surprenant dans la mesure où il est notoire que la configuration cis prédomine pour  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

A l'énergie de contraction s'ajoutera celle d'isomérisation (cis-trans) qu'on peut estimer à  $1 \text{ Kcalmol}^{-1}$   
 $(\Delta H_{[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}} - \Delta H_{[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})]^{2+}} = 1$   
 $\text{Kcalmol}^{-1}, \Delta H_{[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}} - \Delta H_{[\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})]^{2+}}$   
 $= -1 \text{ Kcalmol}^{-1})$ .

Les valeurs de  $\Delta H_{[\text{Ni}(\text{macrocycles})]^{2+}}$ , lorsqu'elles sont accessibles sont toutes comprises dans le même ordre de grandeur ( $5,5 \text{ Kcalmol}^{-1}$  env.) sauf pour  $[\text{Ni}(\text{TMC})]^{2+}$  (XII) ( $2,9 \text{ Kcalmol}^{-1}$ ). Cette diminution de  $\Delta H$  a été expliquée de la manière suivante [182]: le nickel(II) est situé en dessus du plan formé par les quatre azotes tertiaires et ne subit pas de grandes contraintes de la part du ligand. Lorsque les liaisons sont raccourcies (réduction du spin) le ligand ne fait que se rapprocher du métal sans devoir réarranger ses atomes coordinateurs. L'effort mécanique produit sera moindre et la contribution négative plus faible.

$[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  se retrouve par sa valeur de  $\Delta H$  en compagnie des complexes macrocycliques (voire même légèrement en dessus). Il nous semble qu'il faut envisager deux effets dans ce cas: augmentation normale de l'énergie interne du ligand à cause de la contraction et consommation supplémentaire d'énergie due au mouvement nécessaire des  $\text{N-CH}_3$  pour s'approcher du nickel(II) low-spin (même effet que pour  $[\text{Ni}(\text{TMC})]^{2+}$  (XI) [182]). Plus la distance séparant les deux  $\text{N-CH}_3$  diminue plus les répulsions d'origine stérique augmentent.

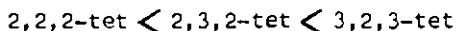
L'augmentation de l'énergie interne pendant la conversion paramagnétique-diamagnétique est vraisemblablement d'origine stérique uniquement. Plus qu'un effet de cyclisation il faut voir dans la grandeur

de  $\Delta H$  deux influences complémentaires: le nombre d'atomes composant les cycles de chélation et la substitution de ceux-ci. Le remplacement d'un cycle à cinq par un cycle à six provoque une augmentation d'enthalpie d'environ  $1 \text{ Kcalmol}^{-1}$ . Un groupe  $\text{CH}_3\text{-N}$  en fin de chaîne a un effet déstabilisateur, vraisemblablement, de  $0,1 \text{ Kcalmol}^{-1}$  tandis qu'on peut estimer que la présence d'un groupe  $\text{CH}_3\text{-C}$  axial sur un cycle à six, chaise, provoque une augmentation d'enthalpie de  $1 \text{ Kcalmol}^{-1}$ .

La présence d'une double liaison dans la tétramine a un effet très prononcé sur la conversion bleu à jaune. C'est le résultat de la rigidité d'un azote  $\text{sp}^2$ . La grandeur de  $\Delta H$  dans ces cas ne semble pas suivre une règle logique. C'est peut-être la conséquence de certaines difficultés expérimentales qui se traduisent par des coefficients de corrélation peu satisfaisants pour les droites de la figure 3:  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+} = 0,977$ ,  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})]^{2+} = 0,952$  alors que  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+} = 0,990$ .

L'entropie de la réaction reflète la mobilité des molécules d'eau de coordination. Elle peut être décomposée en deux termes communs à tous les complexes: un terme positif dû à la perte de deux molécules d'eau de coordination (augmentation de l'entropie translationnelle de  $8\text{-}10 \text{ calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  par molécule d'eau [127]) et un terme négatif dû à la réduction de la multiplicité du spin ( $\Delta S = R \ln 3 = 2,2 \text{ calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [125]). L'augmentation devrait être d'environ  $20 \text{ calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour tous les complexes dihydratés considérés et de  $10 \text{ calmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $[\text{Ni}(\text{TMC})]^{2+}$  (X11). En réalité ces valeurs de  $\Delta S$  ne sont atteintes que pour les complexes dont le ligand est substitué ( $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  par exemple) ou les complexes macrocycliques possédant des cycles à six membres, donc pour les complexes dont le li-

gand occupe un certain volume autour du métal. Les valeurs de  $\Delta S$  croissent selon



pour les ligands les moins volumineux. Ces variations de  $\Delta S$  indique que les molécules d'eau de coordination ne quittent pas vraiment le métal mais qu'elles restent fixées à distance [125]. La distance à laquelle elles restent fixées dépend de la grosseur de la tétramine; plus celle-ci est petite, plus l'eau restera près du nickel(II) "low-spin" et plus  $\Delta S$  sera petit. L'origine de la grandeur de  $\Delta S$  est donc stérique.

#### 4.6. Conclusion

La comparaison des résultats obtenus à partir des différents complexes de nickel(II)-tétramines (cycliques ou linéaires) montre que la substitution d'un ligand a le même effet sur l'équilibre paramagnétique-diamagnétique que la cyclisation. Il semble donc raisonnable de penser que l'effet de cyclisation vu dans cet équilibre soit mieux interprété comme une augmentation des interactions non-liantes due à une augmentation de la partie alcoyle des tétramines. Bien que les arguments avancés doivent être confirmés par des mesures supplémentaires sur d'autres complexes les conclusions tirées semblent cependant raisonnables.

5. SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS  
=====

EXEMPLE DE COMPLEXE NICKEL(II)-TETRAMINE PENTACOORDONNE  
=====

5.1. Spectres d'absorption électroniques

5.1.1. Ultraviolet

Les tétramines cycliques diinsaturées (2 liaisons C=N comme dans les 4,11-diènes), libres ou sous forme de sels, absorbent à environ  $40000 \text{ cm}^{-1}$  (250 nm)[187] avec des coefficients d'extinction molaire d'environ 100. La complexation à un métal (Ni(II)) est la principale source de changement du spectre. Il en résulte trois bandes d'absorption (208-216 nm, 227-234 nm et 260-290 nm) attribuées respectivement à des transferts de charge (pour les deux premières bandes) et à un transfert de charge métal-ligand (pour la troisième) des orbitales d à  $\pi^*$  [190][188]. Cette dernière attribution est à mettre en opposition avec celle d'études précédentes [105][189] où la transition était supposée être du type  $n \rightarrow \pi^*$ .  $\lambda_{\text{max}}$  des deux premières bandes semble varier avec la densité optique des solutions et l'intensité de la troisième bande avec la structure de la tétramine ( $\sim 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Les tétramines linéaires monoinsaturées libres n'existent pas en solution aqueuse à cause de l'hydrolyse de la liaison cétime. Complexées à un métal (Ni(II)) elles produisent des spectres identiques à ceux des tétramines macrocycliques mis à part l'intensité et la résolution des bandes d'absorption. Dans le cas des complexes de nickel que nous avons utilisés, nous n'enregistrons que deux bandes d'absorption: 210-230 nm ( $\epsilon_0 \sim 10000-20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et 270 nm ( $2000-4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Cette dernière disparaît lors des hydrogénations catalytiques, confirmant par là-même son attribution. Notons encore qu'elle est en général mal résolue et se présente le plus souvent comme un large épaulement de la bande à 210-230 nm. Nous avons reporté les divers spectres UV des

Figure 4 Spectres UV des complexes de nickel(II)-tétramines insaturées

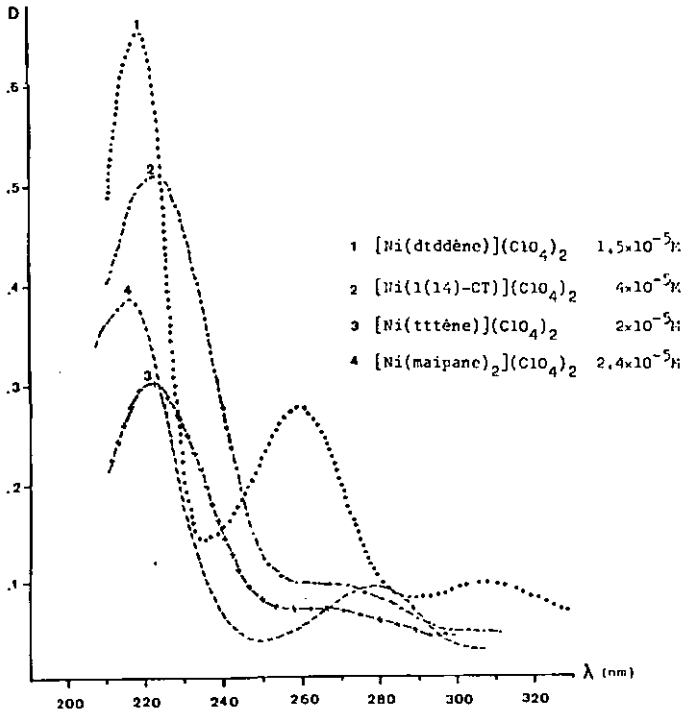
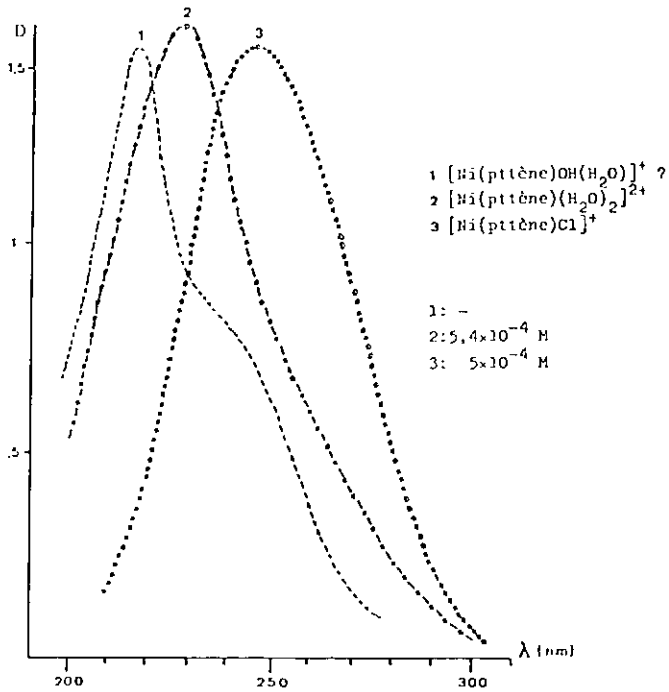


Figure 5 Spectres UV de  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{X}_n]^{m+}$



complexes synthétisés dans les figures 4 et 5 et, dans le tableau 5.1.1, les divers paramètres caractéristiques pour chacun. Enfin, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la cause de l'apparition en milieu basique d'un épaulement pour  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ . La formation d'hydroxycomplexe ne devrait pas affecter la position de la bande due à la cétimine. Eventuellement ce serait celle due aux transferts de charge qui pourrait subir un léger déplacement, rendant visible la transition due à la double liaison.

Tableau 5.1.1 Spectres UV ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$  M dans  $\text{H}_2\text{O}$ )

ML	$\lambda_1^a)$	$\nu_1^b)$	$\epsilon_1^c)$	$\lambda_2^a)$	$\nu_2^b)$	$\epsilon_2^c)$
$[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$	216	46300	15000	280	35700	4200
$[\text{Ni}(\text{dtddène})](\text{ClO}_4)_2^{**}$	219	45600	43000	259	38600	18700
$[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$	222	45000	12700	265	37700	2500
$[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$	222	45000	15100	265	37700	3800
$[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	228	43900	2800	240	42000	1500

a) [nm]    b) [ $\text{cm}^{-1}$ ]    c) [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]

\*\*  $\lambda_3$  : 307 nm ;  $\nu_3$  : 32500  $\text{cm}^{-1}$ ;     $\epsilon_3$  : 6700  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

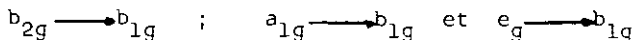
### 5.1.2. Visible

Un métal comme le nickel(II) ( $3d^8$ ) peut donner lieu à deux configurations électroniques :

- low-spin, électrons appariés, état singulet, diamagnétique.
- high-spin, 2 électrons célibataires, état triplet, paramagnétique.

Les complexes diamagnétiques sont planaires et ne donnent lieu qu'à une seule bande d'absorption composite due au

recouvrement de trois bandes de transition [187].



Les coefficients d'extinction molaire de cette bande, dans le cas des complexes de Ni(II)-tétramines, oscillent entre 60 et 140. La couleur des complexes ou celle des solutions de complexes lorsque l'espèce est diamagnétique pure, est jaune, orange et plus rarement rouge. La figure 6 et le tableau 5.1.2 caractérisent les complexes que nous avons étudiés.

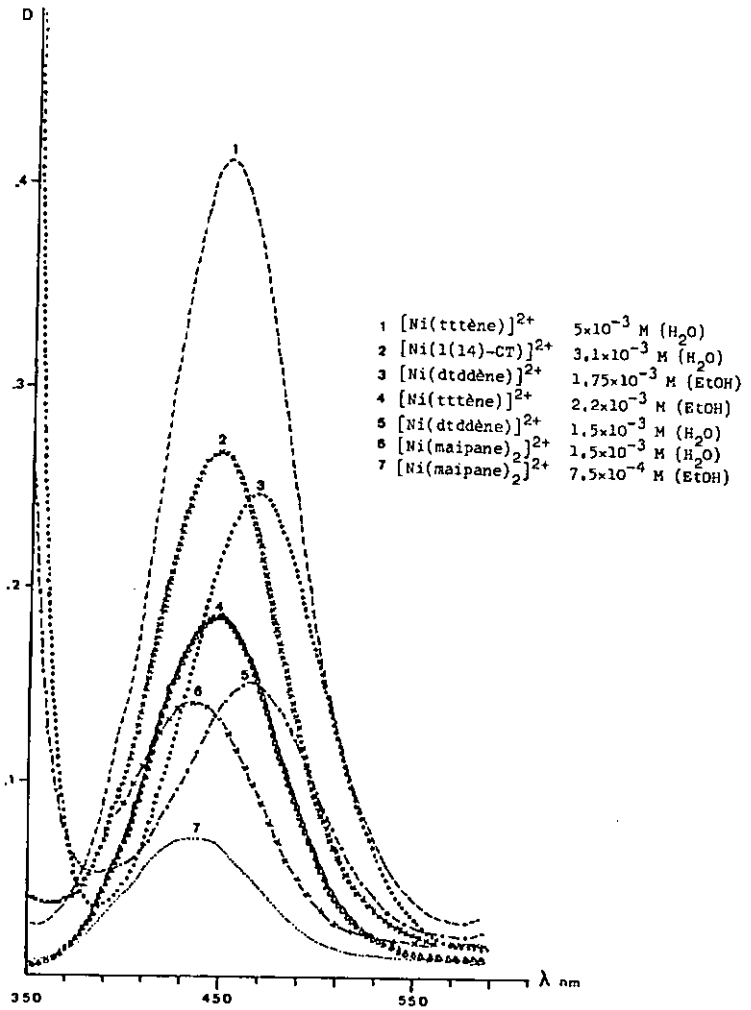
Tableau 5.1.2

ML	Solvant	$\lambda$	$\nu$	$\epsilon$
[Ni(tttène)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	446	22420	85
	EtOH	450	22220	92
[Ni(tttane)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	453	22075	63
[Ni(1(14)-CT)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O	450	22220	88
[Ni(1(14)-CTH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	458	21830	85
[Ni(maipane) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	H <sub>2</sub> O	434	22900	95
	EtOH	434	23050	96
[Ni(dtddène)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	466	21500	101
	EtOH	466	21500	140

a) 86 dans HClO<sub>4</sub> dilué [158]    b) 93,3 [191]

Sans vouloir entrer dans des considérations théoriques, nous ferons néanmoins remarquer que la substitution des azotes de la tétramine joue un rôle important sur les énergies de liaisons dans le plan NiN. Une augmentation de la substitution, provoque une augmentation des interactions non liantes d'ordre stérique. Les liaisons métal-azote s'allongent et il en résulte un déplacement des maxima d'absorption (maipane  $\longrightarrow$  tttène  $\longrightarrow$  dtddène)

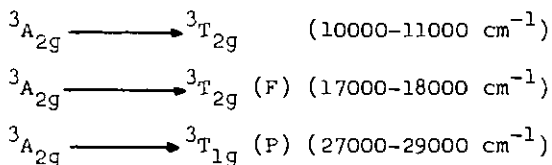
Figure 6 spectres visibles



vers les plus basses fréquences, donc un affaiblissement de la liaison.

Les complexes paramagnétiques sont caractérisés par des couleurs violettes, bleues et vertes le plus souvent. Ils forment en général des isomères octaédriques (souvent violets et bleus) avec un nombre de coordination de 6, et plus rarement des isomères pentacoordonnés, bipyramides trigonales ou très rarement des pyramides tétra-gonales. Les spectres d'absorption sont caractérisés par 5 à 6 bandes de transition de faibles intensités ( $\epsilon = 1-10$  environ). Les complexes octaédriques avec des tétramines linéaires ou cycliques sont obtenus par exemple par anation d'anions monodentés ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc. ...) et fournissent le plus souvent des isomères trans diacido. Avec des ligands additionnels bidentés, l'isomérisation peut être très variée (trans, cis- $\alpha$  et cis- $\beta$ ) selon le rapport complexe-ligand "auxiliaire", selon la nature de la tétramine [184][192] et la substitution des azotes [159].

3 bandes de transition sont observées pour les complexes octaédriques :



En solution aqueuse nous sommes le plus souvent en présence d'équilibres entre des isomères diamagnétiques et paramagnétiques. Les intensités des complexes diamagnétiques étant notablement plus grandes (10 à 100 fois) que celles des isomères paramagnétiques, elles permettent de réaliser des mesures appréciablement plus précises de la composition d'une solution, raison pour laquelle nous considérons dans la plupart des cas la bande située à environ 450 nm.

## 5.2. Spectres infrarouges

En infrarouge il existe quelques bandes de vibrations qui sont diagnostiques pour l'analyse, la caractérisation et l'étude des composés de coordination. Dans le cas des tétramines (saturées ou insaturées) ce sont les bandes dues aux vibrations N-H, C=N (pour les insaturées) et celles résultant des divers modes de vibration des anions neutralisant la charge du complexe.

La bande de vibration de valence de la double liaison cétimine apparaît à environ  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (cf. figure 7) :

$1630 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  ;  $1650 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{dtddène})](\text{ClO}_4)_2$

$1658 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$ ;  $1645 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{l}(14)\text{-CT})]\text{ZnCl}_4$

$1630 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ ;  $1635 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{tttène})\text{C}_2\text{O}_4](\text{ClO}_4)_2$

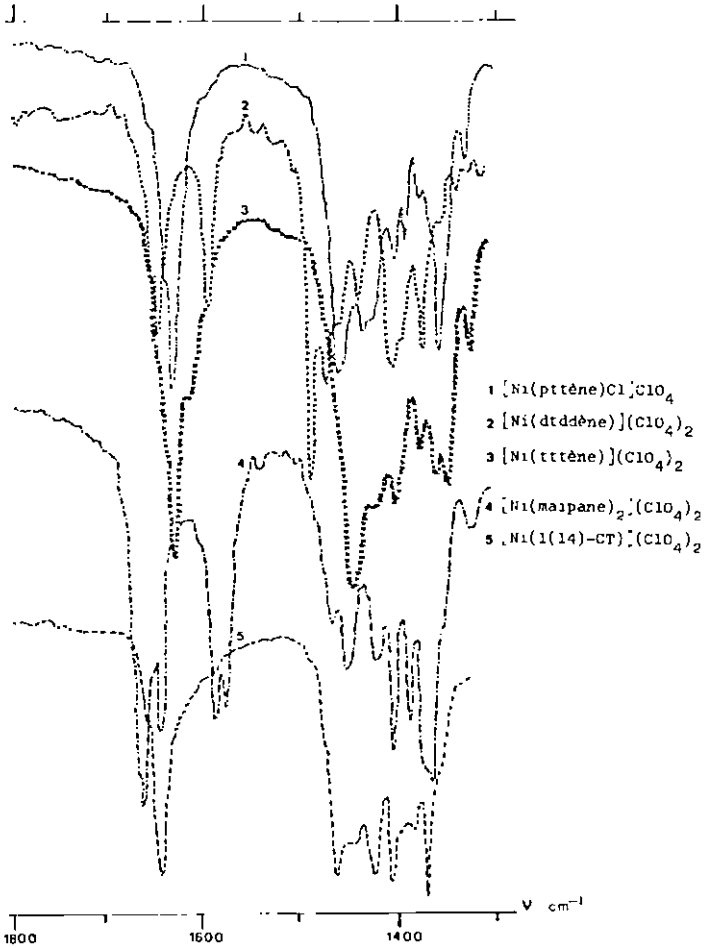
$1663$  et  $1647 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$

$1665$  et  $1655 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{tttène})\text{Cl}_2]$

$1660$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$ :  $[\text{Ni}(\text{tttène})(\text{SCN})_2]$

La présence de 2 bandes de vibration de valence pour certains complexes peut surprendre. Excepté pour  $[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$ , on en trouve 2 pour des complexes paramagnétiques octaédriques. Il semble nécessaire, pour ceux-ci, de postuler la présence d'isomères géométriques différents. Telle situation est possible dans le cas d'isomères trans différents, ou d'isomères trans (1 ou 2 et plus) et cis (1 ou plus) présents en mélange. Conformément à une remarque précédante nous optons plutôt pour un mélange d'isomères trans. Notons encore que dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})(\text{SCN})_2]$  (coordonné au métal par l'azote [192][193][194][195]) nous observons une bande de vibration ( $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ ) asymétrique et large qui laisserait supposer un mélange d'isomères trans dans un rapport autre que 1. Dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$ , la présence d'une double vibration de valence C=N permet de croire qu'il s'agit d'un mélange d'isomères au niveau des doubles liaisons (cis et trans l'une par rap-

Figure 7 Spectre IR (région 1800-1300  $\text{cm}^{-1}$ )



port à l'autre), comme le suggère d'ailleurs les deux isomères de  $[\text{Ni}((14)\text{-diène})]^{2+}$  [49].

Une comparaison des spectres de  $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-D}_3\text{-N-Meen})_2](\text{ClO}_4)_2$ , de  $[\text{Ni}(\text{N-Meen})_2](\text{ClO}_4)_2$ . (Tableau 5.2.1) et ceux tirés de la littérature permettent d'attribuer les différents modes de vibration des N-H et  $\text{NH}_2$ .

Tableau 5.2.1 : (pastille de KBr à 0,5% de complexe)

$[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-D}_3\text{-N-Meen})_2](\text{ClO}_4)_2$  : bandes caractéristiques de N-D et N-D<sub>2</sub>

v: 2495(a.i) ; 2440(a.mi) ; 2420(a.i) ; 855(mm)  
785(a.m) ; 770(a.i) ; 465(a.m) et 455(a.m)

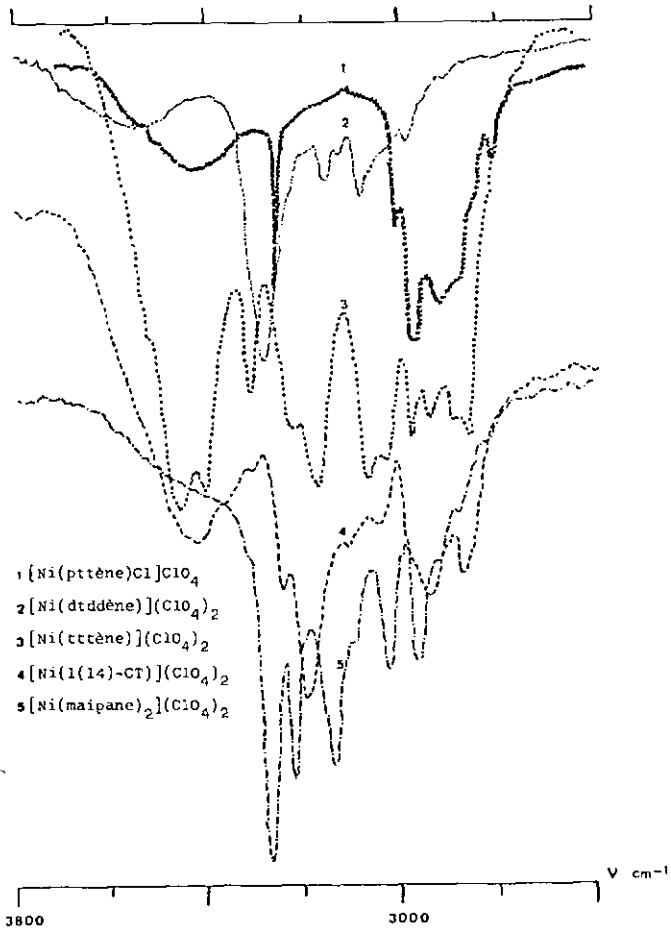
$[\text{Ni}(\text{N-Meen})_2](\text{ClO}_4)_2$  : bandes caractéristiques de NH ou  $\text{NH}_2$

v: 3500-3150(e.i) ; 1580(a.i) ; 1310(a.i) ; 980(a.i)  
945(a.i) ; 688(a.f) ; 672(a.f) ; 660(a.f)  
530(m.l) ; 420(f.1)

v: [ $\text{cm}^{-1}$ ] ; a=aigu ; f=faible ; i=intense ; m=moyen  
l=large

Une fonction amine primaire peut être détectée par la présence d'une absorption à environ  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de déformation). Le fait que  $[\text{Ni}(\text{maipane})_2](\text{ClO}_4)_2$  absorbe dans ce domaine de fréquences ( $1590$  à  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) témoigne de la présence, pour ce complexe, de groupes  $\text{NH}_2$ . Ceci est en accord avec les structures que nous avons données à nos ligands. Les vibrations de valence (symétriques et asymétriques) de NH et  $\text{NH}_2$  apparaissent entre  $3000$  et  $3350 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'est pas possible de comparer les spectres de complexes dont l'anion est différent. La position des bandes d'absorption varie avec la nature de l'anion. Plus l'anion est électro-négatif, plus les liaisons entre celui-ci et les hydrogènes portés par les azotes seront fortes ( $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$  [195]) et

Figure 8 Spectre IR (région 3800-2800  $\text{cm}^{-1}$ )



plus la bande d'absorption sera déplacée vers les basses fréquences. Une comparaison des positions des bandes de vibrations de complexes différents doit donc nécessairement se faire pour des composés dont l'anion est identique (dans notre cas, il s'agit de  $\text{ClO}_4^-$ ).

Il ressort de la figure 8 (région de 3000 à 3350  $\text{cm}^{-1}$ ) que  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  ne possède qu'une fonction NH (seulement 2 modes de vibrations). Il semble de plus que cet hydrogène soit fortement perturbé par le chlorure (liaison hydrogène intramoléculaire) du fait de la forte diminution de la fréquence d'absorption par rapport aux complexes ne contenant pas de chlorure. On remarquera encore que  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$  (tétramine cyclique) possède, en opposition avec les autres complexes à tétramines non cycliques, un ensemble de groupes NH homogènes, ce qui implique un environnement chimique semblable. Il est donc raisonnable de supposer que ce sont surtout les azotes en fin de chaînes (tétramines non cycliques) qui sont le plus perturbé par les ions perchlorates.

De la portion de spectre comprise entre 600 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ , nous déduisons l'état de l'ion  $\text{ClO}_4^-$ , ionique ou complexé. Ionique, le perchlorate appartient à la classe de symétrie  $T_d$  et donne lieu à 4 types de vibrations [196] dues aux: stretching sym. (932  $\text{cm}^{-1}$ ) et asymétrique (1110  $\text{cm}^{-1}$ ) et, bending sym. (460  $\text{cm}^{-1}$ ) et asym. (626  $\text{cm}^{-1}$ ); coordonné à un ion métallique par un oxygène seulement,  $\text{ClO}_4^-$  appartient à  $C_{3v}$  et par deux oxygènes, à  $C_{2v}$ . Cet abaissement du degré de symétrie s'accompagne d'une augmentation du nombre de vibrations. Dans  $C_{3v}$ , les possibilités de bending asymétrique et de stretching doublent et toutes ces nouvelles possibilités de vibrations sont actives en infrarouge. Dans  $C_{2v}$ , la bande à 932  $\text{cm}^{-1}$  reste intacte mais celle à 460  $\text{cm}^{-1}$  se dédouble et celles de 1110 et 626  $\text{cm}^{-1}$  triplent. Selon le "splitting" des bandes de vibrations de  $\text{ClO}_4^-$ , il est donc possible de déterminer si l'anion coordonne, et comment il coordonne. Il faut encore remarquer que de faibles dédou-

blements peuvent n'être causés que par les effets distorsifs de la maille cristalline sur l'ion perchlorate [197]. La technique d'enregistrement des spectres est aussi importante. La meilleure méthode consiste en des suspensions de complexe dans le nujol. Cependant afin d'éviter tout broyage (même de très petite quantité de complexe) nous avons renoncé à ce procédé et nous nous sommes contentés de "complexe mélangé avec du KBr". Le risque que l'on court alors, réside dans l'échange possible d'ions perchlorates coordonnés, par le bromure. De tous les complexes étudiés (figures 9 et 10), seul  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  semble contenir le perchlorate coordonné. Nous fondons notre jugement uniquement sur le dédoublement de la bande à  $616 \text{ cm}^{-1}$  ( $610$  à  $620 \text{ cm}^{-1}$ ), les autres bandes étant très mal résolues (particulièrement celle à  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ). On ne peut prétendre que seule 1 molécule de  $\text{ClO}_4^-$  coordonne par molécule de complexe; la seule évidence que l'on puisse constater, c'est qu'il y a moins de 2  $\text{ClO}_4^-$  par  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  (inégalité de la transmission des bandes à  $610$  et  $620 \text{ cm}^{-1}$ ) car il semble que, lorsque 2  $\text{ClO}_4^-$  coordonnent, l'intensité de chaque bande d'absorption est pratiquement identique [197]. Le mode de séchage particulier appliqué à  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  ( $130^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours) peut être responsable de cette coordination de  $\text{ClO}_4^-$ .

### 5.3. $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ , un complexe pentacoordonné

Nous avons vu précédemment (poids moléculaire, UV et IR) que le complexe vert synthétisé était, selon toute vraisemblance, un composé contenant une double liaison, une seule fonction NH, pas de  $\text{H}_2\text{O}$  de coordination, 1  $\text{ClO}_4^-$  non coordonné, 1 ion chlorure et que le poids moléculaire était compatible avec la formule  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ . Nous ajouterons encore que nous n'avons pas pu synthétiser un composé correspondant à la formule  $[\text{Ni}(\text{pttène})](\text{ClO}_4)_2$  et que par chromatographie par élution avec

Figure 9 Spectre IR (région 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ )

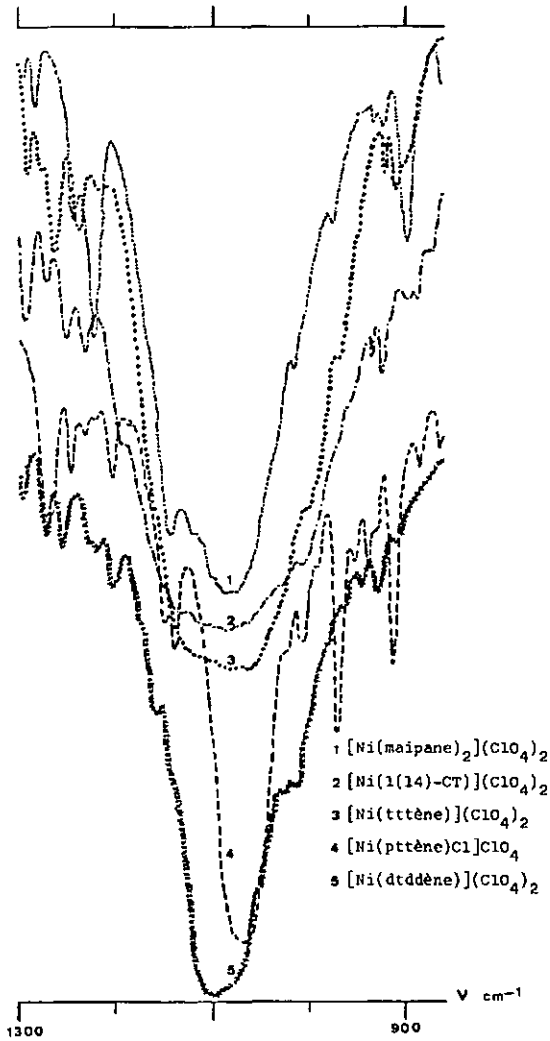
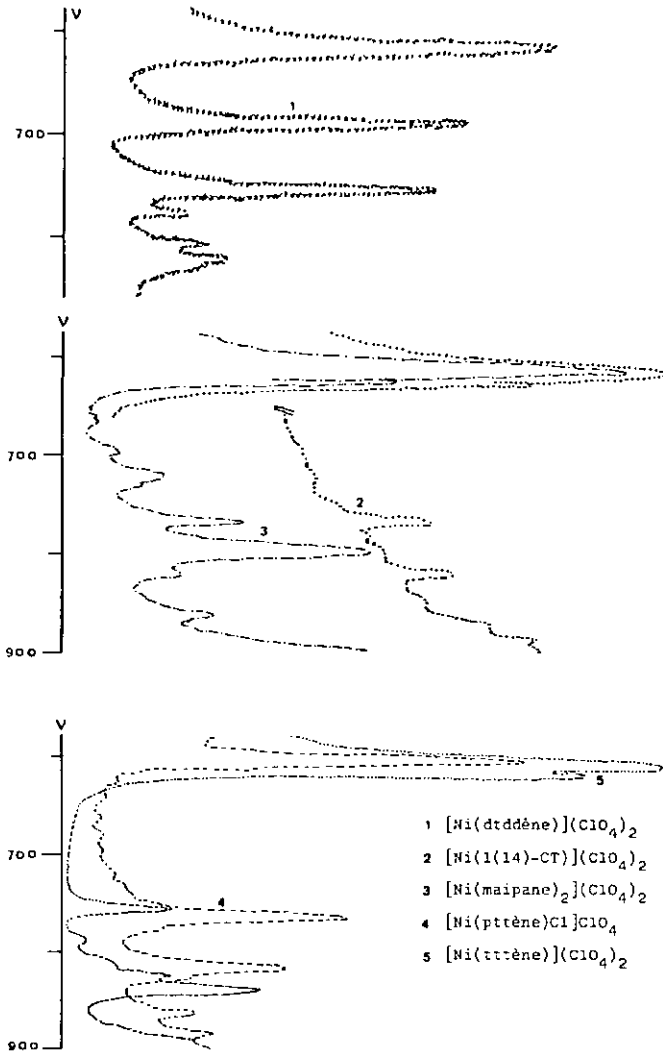


Figure 10 Spectre IR (région 900-600  $\text{cm}^{-1}$ )

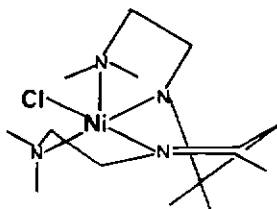


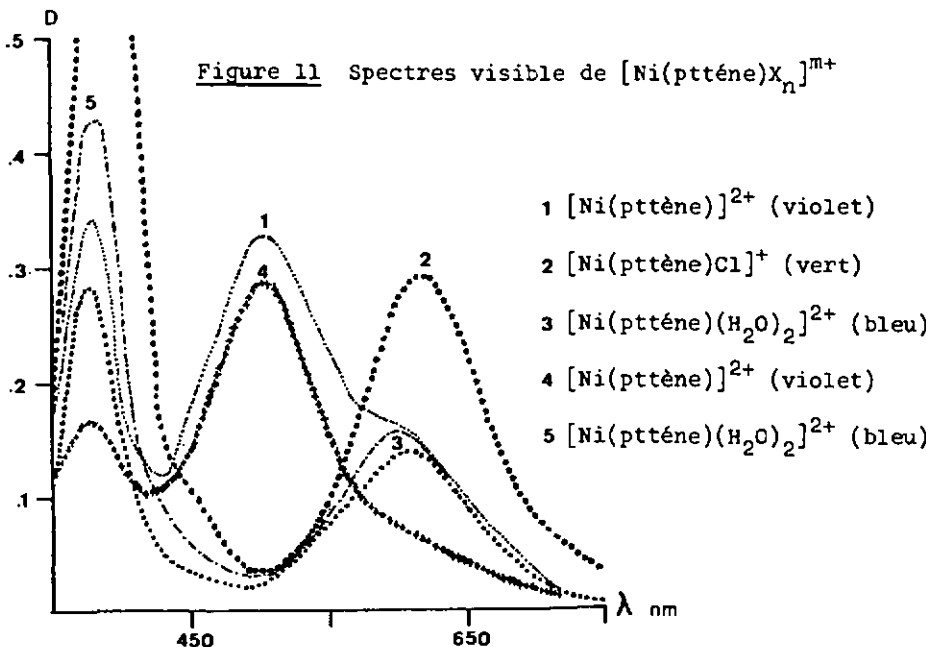
$\text{NaClO}_4$  sur une résine échangeuse de cations (Dowex 50W X8, 200-400 mesh,  $\text{Na}^+$ ) l'ion chlorure n'est élué que parallèlement à la destruction de la base de Schiff. Lorsque  $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-diMeen})_n](\text{ClO}_4)_2$  ( $n=2$  ou  $3$ ) est chauffé à reflux dans l'acétone ou dans un mélange acétone-éthanol, la couleur de la solution ne change pas, même après 2 semaines. Si la solution est mise au contact de chlorure de calcium anhydre (introduit dans un extracteur du type Soxhlet dans le but initial de favoriser la condensation) la couleur vire très rapidement au vert. La présence de chlorure est attestée par la précipitation de chlorure d'argent à partir du solide vert cristallisé. L'ion chlorure semble donc nécessaire à la formation du complexe. Ce composé vert réunissait donc toutes les conditions pour posséder un nombre de coordination de 5. Son spectre d'absorption dans le visible (figure 11) diffère des spectres des autres complexes diamagnétiques synthétisés (figure 6). Il comporte au maximum trois bandes d'absorption entre 350 et 700 nm: 376, 500 et environ 600 nm. Cette dernière bande dépend de la solvataion et se déplace avec le solvant. La bande à 500 nm n'apparaît que lorsque celles à 376 et à 600 nm tendent à disparaître. Ce comportement est à rapprocher de celui de  $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{X}]\text{ClO}_4$  [159] (TMC = N,N',N'',N'''-tétraméthyl cyclam; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ).  $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{X}]\text{ClO}_4$  tenu pour être pentacoordonné [198], est, lui aussi de couleur verte. Le spectre de  $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  est caractérisé, dans le nitrométhane, par les bandes d'absorption suivantes: 1785, 1110, 869, 820, 602, 524 et 406 nm.  $[\text{Ni}(\text{TMC})](\text{ClO}_4)_2$ , solide, est rouge et son spectre d'absorption (obtenu par réflexion diffuse) ne montre qu'une seule bande de transition à 515 nm. Dans le nitrométhane on n'observe qu'une bande à 519 nm, dans l'acétonitrile, 5 bandes (1480, 981, 790, 610 et 390 nm), comme dans l'eau (1130, 800, 654, 511 et 392 nm). La nature des espèces en solution est diffi-

cile à confirmer, mais la présence d'un équilibre paramagnétique (pentacoordonné)-diamagnétique (tétracoordonné) est certaine ( $K_{\text{éq}} = 1$ ) et cela en accord avec la propension de  $[\text{Ni}(\text{TMC})]^{2+}$  à former des espèces pentacoordonnées.

Les spectres d'absorption de  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]^+$  obtenus dans l'éthanol (376 et 614 nm) et des diverses espèces théoriquement possibles dans l'eau (aquocomplexes, etc.) (376 et 596 nm) supportent la comparaison avec ceux de  $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{Cl}]^+$ . Le spectre de  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^+$  (planaire) peut être obtenu par adjonction excessive de perchlorate de sodium aux solutions aqueuses de  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]^+$  ou de  $[\text{Ni}(\text{pttène})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (figure 11). De cette façon on enregistre une bande d'absorption à 500 nm. La trace du spectre témoigne que l'équilibre  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^{2+}$ /espèce paramagnétique n'est pas totalement déplacé en faveur de l'espèce diamagnétique.

Sur la base des modèles moléculaires on peut facilement comprendre que  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^{2+}$  planaire a beaucoup de peine à se former. Les répulsions entre groupes  $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$  sont en effet très vives. Pour diminuer ces interactions la tendance des  $\text{N}-\text{CH}_3$  consistera à se placer le plus loin possible l'un de l'autre, c'est-à-dire dans deux plans différents. La position vacante de coordination dans le plan formé par les trois azotes sera alors prise par l'ion chlorure, d'où sa nécessité pour la synthèse. Du fait de la présence dans la tétramine d'une double liaison  $\text{C}=\text{N}$ , le ligand ne peut adopter qu'une configuration cis- $\beta$ . Nous proposons donc pour  $[\text{Ni}(\text{pttène})\text{Cl}]\text{ClO}_4$  la structure suivante :





- 1:  $4,86 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$  7,6 M)      2:  $5,07 \times 10^{-3} \text{ M}$  (EtOH)  
 3:  $5,4 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )  
 5: ajouté à la solution (spectre 3)  $\text{AgClO}_4$  et filtré  $\text{AgCl}$   
 4: ajouté à la solution (spectre 5)  $\text{NaClO}_4$  jusqu'à saturation
- 

Il est très vraisemblable que la structure planaire de  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^{2+}$  subisse une distorsion (déformation tétraédrique) pour permettre aux quatre groupes méthyle d'être "dans le même plan". La nature des espèces dans l'eau est difficile à estimer; on peut toutefois supposer que différents complexes sont présents en mélange: penta- et hexacoordonnés de structure cis- $\beta$  vraisemblablement. La pentacoordination dans les complexes de nickel(II)-tétramines linéaires n'est pas fréquente; l'attribution d'une configuration univoque est encore moins fréquente.

6. FORMATION DE COMPLEXES MIXTES DE [Ni(tttène)]<sup>2+</sup> ET DE [Ni(tttane)]<sup>2+</sup> AVEC DIFFERENTS LIGANDS BIDENTES

6.1. Introduction et description des phénomènes observés

La formation de complexes mixtes à partir d'un ligand chiral ou non et d'un complexe de nickel(II)-tétramine a été à maintes reprises étudiée. Lorsque le ligand secondaire est bidenté la structure du complexe mixte est toujours tenue pour être cis- $\beta$  ou plus rarement cis- $\alpha$ . Dans la plupart des cas il n'y a cependant aucune évidence expérimentale pour l'attribution d'une telle structure. Curtis [117][178] rapporte que l'ion  $C_2O_4^{2-}$  réagit avec  $[Ni(\text{diamino-1,9 diaza-3,7 triméthyl-4,6,6 nonaène-3})]^{2+}$  pour former un composé dont le rapport métal-oxalate coordonné est de 1:1 et dont la structure est cis- $\beta$ . Güntert [37] constate que  $[Ni(\text{diamino-1,9 diaza-3,7 pentaméthyl-1,4,6,6,9 nonaène-3})]^{2+}$  conduit avec les diamines (mais pas avec les acides aminés (?)) à un complexe mixte de configuration cis- $\beta$  et de composition 1:1 (métal-ligand secondaire).  $[Ni(\text{diamino-1,9 diaza-3,7 pentaméthyl-1,4,6,6,9 nonane})]^{2+}$  [37] réagit aussi bien avec les acides aminés que les diamines; la structure présumée pour le complexe mixte résultant (composition 1:1) est cis- $\beta$ .  $[Ni(2,3,2-tet)]^{2+}$  [120] réagit aussi bien avec l'oxalate que le complexon III; la réaction se déroule en deux temps (une réaction rapide et une réaction lente) et la structure du composé formé est tenue pour être cis- $\beta$ .  $[Ni(2,2,2-tet)]^{2+}$  [117] enfin forme avec  $C_2O_4^{2-}$  un hémioxalato complexe (2:1) dont la structure est cis- $\alpha$ .

L'objet de ce chapitre consiste en la discussion de la réaction de ligands secondaires mono- et bidentés avec  $[Ni(\text{tttène})]^{2+}$  et avec  $[Ni(\text{tttane})]^{2+}$ .

Nous observons comme dans le cas de la réaction entre  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ou EDTA [120] deux étapes distinctes lorsque les solutions de complexes et de ligands secondaires sont mélangées: une phase rapide et une phase lente.

Une analyse de la phase rapide a révélé que deux espèces se forment vraisemblablement de façon consécutive.

La présence de ces deux espèces a été confirmée par une série de Job. Selon le domaine des concentrations utilisées il est possible d'observer pour la phase lente de la réaction deux étapes différentes. Nous avons dû renoncer à l'emploi de solutions tampons parce que les particules composant le tampon participent à la réaction (cf. 6.2.). De ce fait le pH des solutions de mesure n'est pas très bien défini. Nous avons effectué toutes nos mesures par spectrophotométrie à la longueur d'onde du maximum d'absorption du complexe plan carré pour lequel le coefficient d'extinction molaire est plus grand que celui des espèces paramagnétiques. Dans ces conditions il est nécessaire d'avoir des concentrations faibles en ligand secondaire. Il en découle que nous n'avons pas pu mettre clairement en évidence l'existence d'espèces composées de deux molécules de ligand secondaire pour une molécule de complexe. L'absence d'un dispositif permettant la lecture immédiate de la densité optique après le mélange des solutions a limité la précision des mesures pour la réaction rapide et l'ordre de la réaction.

Nous avons découpé ce chapitre de la manière suivante:

- influence de l'ion hydroxyde et effet du tampon
- série de Job montrant la présence du double équilibre pour la réaction ( $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ -valine)
- mesures de ce même équilibre avec d'autres ligands
- mesure de la réaction lente.

## 6.2. Effet de $\text{OH}^-$ et d'un tampon phosphate

---

La densité optique d'une solution de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$   $5 \times 10^{-3}$  M tamponnée par l'ion phosphate (0,1 M pH 6,65) dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M subit une brusque diminution par rapport à la densité optique d'une solution de complexe non tamponnée. Cette brusque variation de D est suivie d'un changement lent de la densité optique. La constante d'équilibre associée à la réaction rapide est obtenue à partir de la valeur de D extrapolée à  $t=0$ , vaut  $K_{\text{MLHPO}_4}^{\text{ML}} = \frac{[\text{MLHPO}_4]}{[\text{ML}][\text{HPO}_4]} = 1$  (cf. figure 12). La réaction subséquente (réaction de pseudopremier ordre en complexe) a une constante de vitesse d'environ  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Par analogie aux réactions avec les acides aminés nous attribuons à la réaction rapide, la coordination de l'ion phosphate par un oxygène sur le nickel(II) et à la réaction lente l'isomérisation trans-cis de la tétramine provoquée par la coordination d'un deuxième oxygène du même phosphate.

L'ion borate conduit aux mêmes constatations et conclusions bien que nous n'avons pas déterminé la constante de vitesse et d'équilibre.

Par la suite nous renoncerons à l'emploi d'un tampon. A pH 10 la densité optique de solutions  $5 \times 10^{-3}$  M en complexe décroît lentement (cf. figure 13,  $k_{\text{obs}} = 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  environ obtenu à partir de la droite de régression linéaire). Les variations sont faibles et la dispersion des mesures grande. De ce fait la validité de la droite moyenne est peu significative. On peut néanmoins conclure qu'à pH 10 il est possible de négliger les variations de densité optique dues à l'effet des ions  $\text{OH}^-$  sur le complexe, car les constantes de vitesse de la réaction lente sont beaucoup plus grandes.

## 6.3. Coordination de diacides, de diamines, d'acides aminés

---

et de monoamines

Figure 13 Dépendance de la densité optique en fonction du temps à pH 10

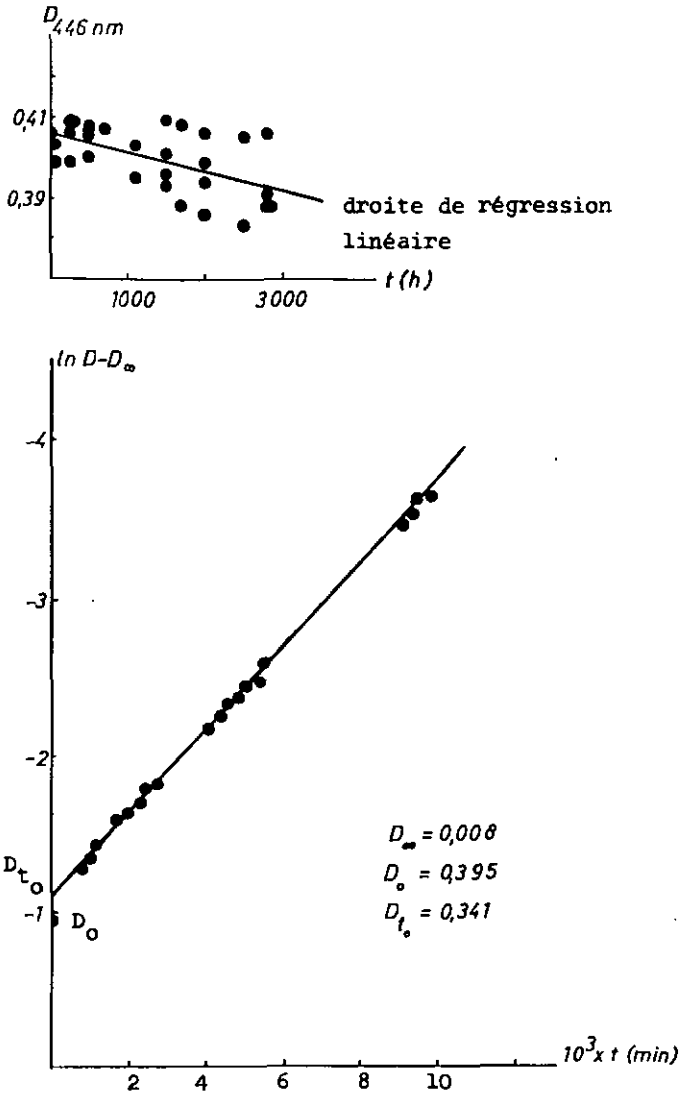


Figure 12 Réaction de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  dans un tampon phosphate

6.3.1. Série de Job ([Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-valine)

Lorsqu'une solution d'un ligand secondaire est mélangée à une solution de [Ni(tttane)]<sup>2+</sup>, il y a une brusque variation de la densité optique. A ce brusque changement de la densité optique on peut attribuer la formation d'un complexe mixte. En fait cette formation d'un complexe mixte procède en deux étapes successives. Il se forme d'abord un composé dont le rapport métal-ligand secondaire vaut 2:1. Ce composé se transforme rapidement en un complexe dont le rapport métal-ligand secondaire vaut 1:1. Ces deux étapes ne peuvent pas être mises en évidence pour tous les ligands secondaires. Nous avons choisi la valine pour confirmer la présence de cette transformation parce que la vitesse de réaction est suffisamment lente pour que nous puissions détecter les deux espèces.

Les solutions de mesure sont constituées d'un certain volume de solution de complexe (C<sub>ML</sub> = 5×10<sup>-3</sup>M) à pH 10,5 et de solution de valine (C<sub>L</sub> = 5×10<sup>-3</sup>M) à pH 10,5 de telle sorte que le volume total soit de 10 ml.

La densité optique est mesurée le plus rapidement possible (15-30 secondes); l'ensemble des résultats obtenus forme ce que nous avons appelé, mesure plus rapide. Dans une deuxième série l'intervalle de temps entre la préparation des solutions et la mesure de la densité optique est plus grand (40-60 secondes); les valeurs enregistrées constituent ce que nous avons appelé mesure rapide. Les résultats sont reportés dans les tableaux 6.3.1.1. et 6.3.1.2. et la figure 14.

Tableau 6.3.1.1. Mesure rapide: densité optique en fonction de la fraction molaire

X <sup>a)</sup>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
D×10 <sup>3</sup>	15	30	46	64	87	112	145	175	210	237
A <sup>b)</sup>	9	17	25	31	32	30	21	15	3	0

Tableau 6.3.1.2. Mesure plus rapide: densité optique  
en fonction de la fraction molaire

$X_{ML}$	0,04	0,08	0,12	0,16	0,24	0,28	0,32	0,36	0,48
$D \times 10^3$	10	11	16	24	39	45	49	55	81
$A^*$	0,5	8	12	14	18	21	27	30	33

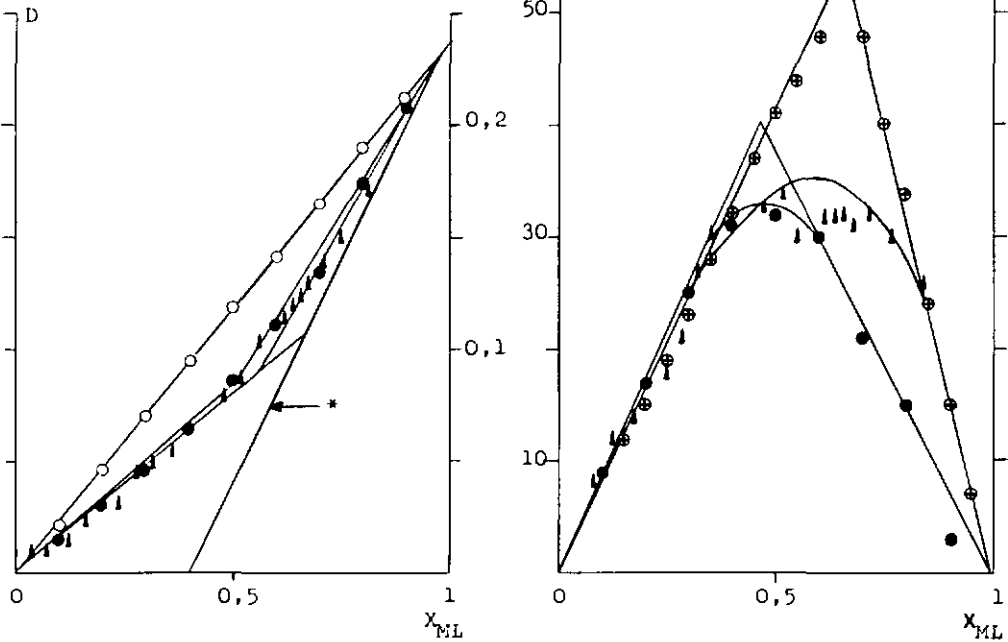
$X_{ML}$	0,52	0,56	0,62	0,64	0,66	0,68	0,72	0,76	0,84
$D \times 10^3$	89	103	115	120	124	130	139	150	173
$A^*$	34	30	32	32	32	31	32	30	26

$$X_{ML} = C_{ML} / C_{ML} + C_L$$

$$* A = (D'_0 - D) \times 10^3 \quad \text{où } D'_0 = X_{ML} D_0$$

Les deux maxima des courbes de la figure 14 se situent à environ 0,5 (mesure rapide) et à 0,7 (mesure plus rapide). Les valeurs de la fraction molaire au maximum de la courbe donne la composition des complexes mixtes.  $X_{ML} = 0,5$  environ correspond à un complexe mixte de composition 1:1 (rapport métal/ligand secondaire) et  $X_{ML} = 0,7$  environ à un composé 2:1. La corrélation entre les mesures pour ce dernier est aléatoire et témoigne de la difficulté de respecter les intervalles de temps entre la préparation des solutions et l'enregistrement des densités optiques. Néanmoins les indices sont plus que suffisants pour prétendre que deux espèces de complexes mixtes se forment successivement (le complexe de composition 2:1 se transforme en un composé 1:1). De plus, sur la base des résultats obtenus, il nous semble raisonnable de postuler qu'un complexe 2:1 se forme au vu de la concordance relativement cohérente entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

Figure 14: Série de Job ( $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  avec la valine)



○  $D'_O = X_{ML} \times 0,237$

● mesure rapide

\* droite théorique pour  $[\text{MLL}'_{1/2}]$  (pour  $X = 0,67$ )

dont les valeurs de  $X$  sont supérieures à  $0,67$

▲ mesure plus rapide

⊕ valeurs calculées pour  $[\text{MLL}'_{1/2}]$  avec  $K = 9,68 \pm 1,12$

Nous pensons que  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  se comporte comme  $[\text{Ni}(\text{tttane})](\text{ClO}_4)_2$  bien que nous n'avons pas de résultats expérimentaux sûrs confirmant cette hypothèse.

Il faut enfin remarquer que  $[\text{MLL}'_{1/2}]$  ne peut être observé que pour de faibles concentrations en ligand secondaire ( $X_{ML}$  grands), donc dans un domaine où les erreurs expérimentales ont une grande importance (faibles variations de  $D$  influencent beaucoup les résultats).

6.3.2. Détermination des constantes de formation des complexes mixtes avec  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$

1. Solutions de mesure et mesures

Soient des solutions  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  en  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  et en  $[\text{Ni}(\text{tttane})](\text{ClO}_4)_2$ . Un certain volume de solutions de ligand secondaire est ajouté à 1 ml de solution de complexe à pH 10,5 de sorte que le rapport métal total/ligand secondaire total soit bien défini. La molarité des solutions de ligand secondaire est  $5 \times 10^{-2}$  ou  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  et le pH de 10,5. Compléter à 10 ml avec une solution NaOH à pH 10,5.

La densité optique des solutions de mesure est enregistrée le plus rapidement possible (Unicam SP1800, échelle d'absorption 0-0,5, cuves en verre de 1 cm, température ambiante). La mesure de D est répétée après quelque temps. La valeur de la densité optique à temps zéro est obtenue par extrapolation sur au moins trois déterminations. Pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})](\text{ClO}_4)_2$  la valeur de la densité optique à temps infini est déterminée après une semaine.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 6.3.2.1. à 6.3.2.3.

Tableau 6.3.2.1. Densité optique à  $t_0$  pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$

$\begin{matrix} D_{t_0} \\ \times 10^3 \\ \hline C_{L'} \\ \times 10^3 \end{matrix}$	gly	prol	asp	pn	val	phé	ala	sér	leu	ox
10	142	259	125	240	230	230	209	211	214	145
7,5	169	265	156	251	234	234	215	217	220	153
5	196	272	177	262	241	241	225	226	228	168
2,5	235	279	220	273	254	254	239	241	245	195

$D_0 = 0,286 \quad C_{ML} = 5 \times 10^{-3}$

Tableau 6.3.2.2. Densité optique à  $t_0$  pour  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$

$\begin{matrix} D_{t_0} \\ \times 10^3 \\ \diagdown \\ C_L \\ \times 10^3 \end{matrix}$	phe	val	ala	asp	gly	prol	sér	ox	tart
1	404	402	404	389	405	406	401	358	
1,5	402	401	403	383	393	406	400	340	
2	399	400	399	374	385	405	389	320	
2,5	398	399	397	367	376	405	399	303	377
3	393	396	390	361	365	405	398	283	
3,5	392	395	386	352	360	404	396	272	
4	388	394	384	344	350	404	395	260	
4,5	386	392	379	332	343	404	394	249	
5	383	391	377	320	333	404	393	235	372
5,5	381	391	372	309	323	404	391	223	
6	378	390	366	304	319	403	390	211	
6,5	375	388	360	295	312	403	388	200	
7	370	387	356	287	308	402	387	190	
7,5	368	385	350	279	304	403	384	183	366
8	363	384	343	261	296	401	382	175	
8,5	360	383	340	252	290	402	381	166	
9	355	381	331	240	285	401	378	160	
10	-	-	-	-	-	-	-	150	360
$D_o \times 10^3$	409	406	408	404	425	406	403	395	395
$C_{ML} \times 10^3$	5	5	5	5	5	5	5	5	5

éthylènediamine

$D_{t_0} \times 10^3$	808	770	728	674	615	582	537	430
$C_L \times 10^3$	2,47	4,94	7,41	9,88	12,35	14,82	19,76	34,38

$$D_o = 0,860 \quad C_{ML} = 9,87 \times 10^{-3}$$

propylénediamine

$D_{to} \times 10^3$	856 843 827 818 784 758 725 708
$C_{L'} \times 10^3$	1 2,5 3,5 5 7,5 10 12,5 15

$D_o = 0,870 \quad C_{ML} = 10^{-2}$

diméthylamine

$D_{to} = 0,410 \quad D_o = 0,420 \quad C_{L'} = 5 \times 10^{-3} \quad C_{ML} = 5 \times 10^{-3}$

ammoniaque

$D_{to} = 0,350 \quad D_o = 0,420 \quad C_{L'} = 5 \times 10^{-3} \quad C_{ML} = 5 \times 10^{-3}$

Tableau 6.3.2.3. Densité optique à  $t_{60}$  pour  $[Ni(tttane)]^{2+}$

$D_{to} \times 10^3$ $C_{L'} \times 10^3$	gly	prol	asp	pn	val	phé	ala	sér	leu	ox
10	62 238	41 144	156 136	107 106	118 -					
7,5	86 251	61 166	179 158	130 130	143 -					
5	127 262	98 198	207 189	166 166	179 -					
2,5	194 272	166 238	241 232	214 218	225 -					

$D_o = 0,286 \quad C_{ML} = 5 \times 10^{-3}$

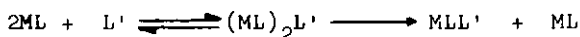
6.3.3. Calcul des constantes de formation

Nous avons vu que la composition des complexes mixtes obtenus directement après le mélange des solutions dépendait de la nature du ligand secondaire. Le rapport métal-ligand coordonné peut être 2:1 ou 1:1. Formel-

lement on peut écrire deux équations



qui correspondent aux deux équilibres pris séparément. En réalité la situation doit vraisemblablement être décrite par l'équation suivante



Nous avons par la suite considéré qu'il s'agissait de deux équilibres distincts car nous n'avons pas pu détecter dans certains cas la présence du complexe mixte binucléaire de composition 2:1 (rapport métal-ligand secondaire).

Les constantes d'"équilibre" pour l'une ou l'autre réaction ont été déterminées graphiquement. Pour l'équilibre  $\text{ML} + \text{L}' \rightleftharpoons \text{MLL}'$ , la constante d'équilibre  $K_{\text{ML}}^{\text{MLL}'}$  est donnée par:

$$\begin{aligned} [\text{ML}] &= C_{\text{ML}} \times (D/D_0) & [\text{MLL}'] &= C_{\text{ML}} \times (D_0 - D)/D_0 \\ [\text{L}'] &= C_{\text{L}'} - [\text{MLL}'] & &= C_{\text{L}'} - C_{\text{ML}} \times (D_0 - D)/D_0 \end{aligned}$$

d'où on tire facilement

$$K_{\text{ML}}^{\text{MLL}'} = \frac{((D_0 - D)/D) / C_{\text{L}'} - C_{\text{ML}} \times (D_0 - D)/D_0}{C_{\text{ML}} \times (D/D_0)}$$

Pour l'équilibre  $2\text{ML} + \text{L}' \rightleftharpoons (\text{ML})_2\text{L}'$ , la constante  $K_{\text{ML}}^{(\text{ML})_2\text{L}'}$  est donnée par

$$K_{\text{ML}}^{(\text{ML})_2\text{L}'} = \frac{((D_0 - D)/D) / (C_{\text{L}'} - \frac{1}{2} C_{\text{ML}} \times (D_0 - D)/D_0)^{\frac{1}{2}}}{C_{\text{ML}}^2 \times (D/D_0)^2}$$

A partir des valeurs reportées dans les tableaux 6.3.2.1. à 6.3.2.3. nous calculons:

$$A = \log([MLL']/[ML]) = \log((D_0 - D)/D)$$

$$B = \log [L'] = \log(C_{L'} - C_{ML} \times (D_0 - D)/D_0)$$

$$C = \log([(ML)_2 L']/[ML]) = \log((D_0 - D)/D)$$

$$D = \frac{1}{2} \log [L'] = \frac{1}{2} \log(C_{L'} - \frac{1}{2} C_{ML} \times (D_0 - D)/D_0)$$

Si le complexe mixte formé est de composition 1:1, un graphique de A en fonction de B doit donner une droite de pente égale à 1. S'il s'agit d'un complexe mixte de composition 2:1 la représentation graphique A=f(B) donne une droite de pente  $\frac{1}{2}$ , alors que celle-ci vaut un pour un graphique C=f(D). Le calcul de A, B, C et D permet d'obtenir les graphiques des figures 15 à 18. L'intersection des droites ainsi obtenues (qui devraient avoir une pente égale à un si les solutions ne contiennent qu'une espèce de complexe mixte) avec les axes donnent les valeurs de  $K_{ML}^{MLL'}$  et de  $K_{ML}^{(ML)_2 L'}$ .

Les valeurs des constantes d'équilibre sont reportées dans les tableaux 6.3.2.4 à 6.3.2.7.

Tableau 6.3.2.4.  $K_{ML}^{MLL'}$  pour  $[Ni(ttténe)](ClO_4)_2$  à  $t_0$

L'	ox	gly	asp	en	ala	pn	phé	tart	val	sér	prol	NH <sub>3</sub>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$\bar{K}$	230	7D	55	36	18	17	15	12	8	5	1	0,7 <sup>a)</sup>	0,1 <sup>a)</sup>

a) calculé pour  $ML + 2L' \rightleftharpoons MLL'_2$   $K_{ML}^{MLL'_2} = [MLL'_2]/[ML][L']^2$

$\bar{K} \neq 2$

Remarque: toutes les droites sont supposées avoir une pente égale à un. Les complexes mixtes n'absorbent pas à la longueur d'onde de la mesure (env. 450 nm); les résultats sont donc corrects. Cette dernière remarque s'applique aussi aux complexes avec  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$ .

Figure 15 Formation de  $[\text{Ni}(\text{tttène})\text{L}]^{n+}$  pour un rapport ML-L' de 1:1 à  $t_0$

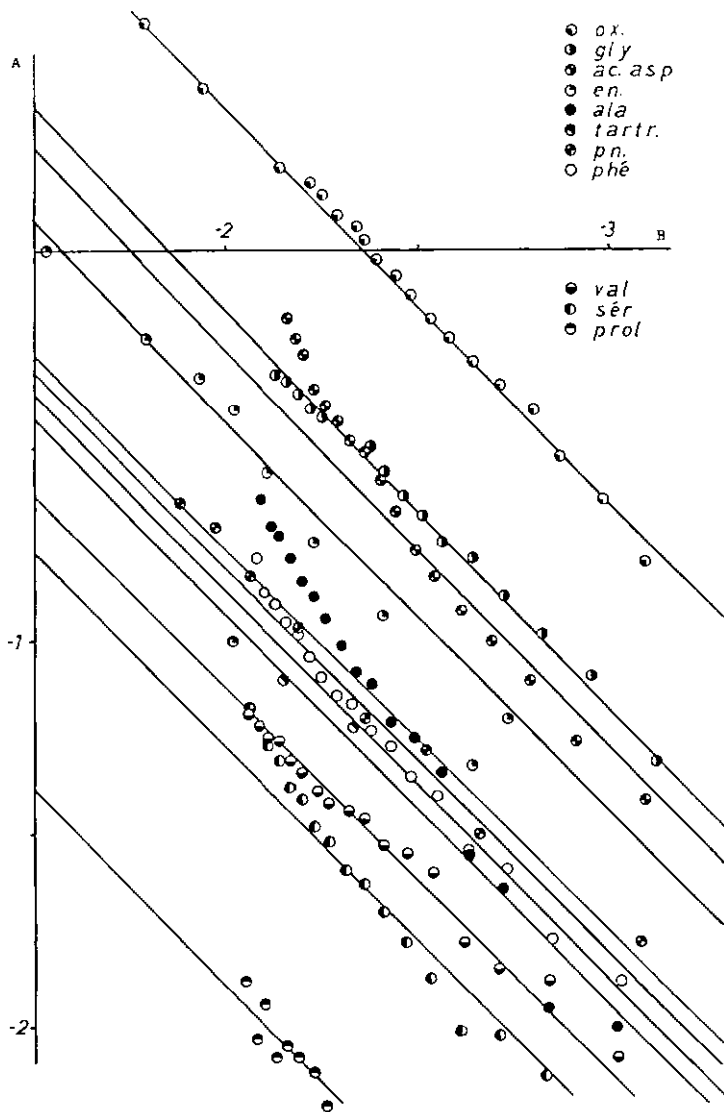


Figure 16 Formation de  $[\text{Ni}(\text{tttane})\text{L}']^{n+}$  pour un rapport ML-L' de 1:1 à  $t_0$

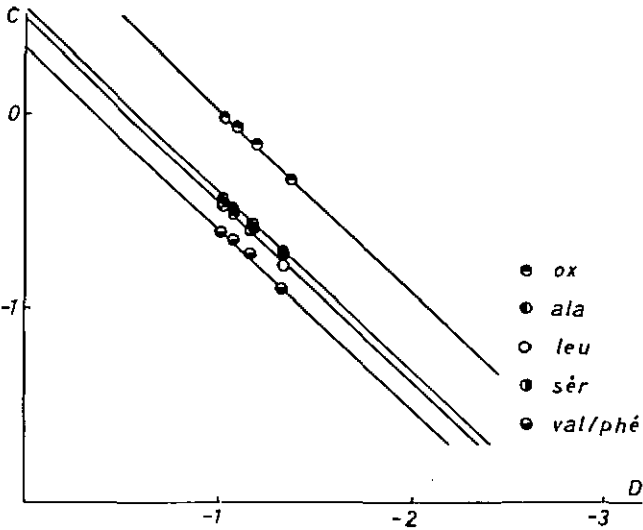
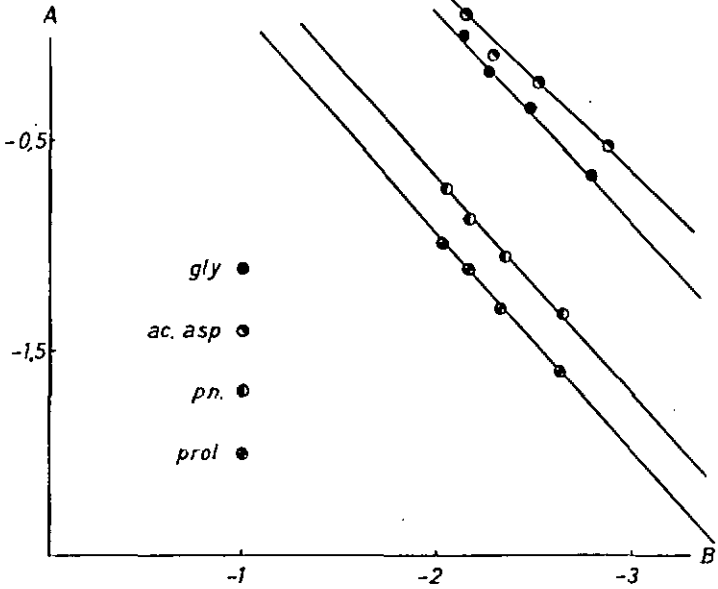


Figure 17 Formation de  $[\text{Ni}(\text{tttane})\text{L}']^{n+}$  pour un rapport ML-L' de 1:1/2 à  $t_0$

Figure 18 Formation de  $[\text{Ni}(\text{tttane})\text{L}']^{\text{n}+}$  pour un rapport  $\text{ML-L}'$  de 1:1 à  $t_{\text{infini}}$

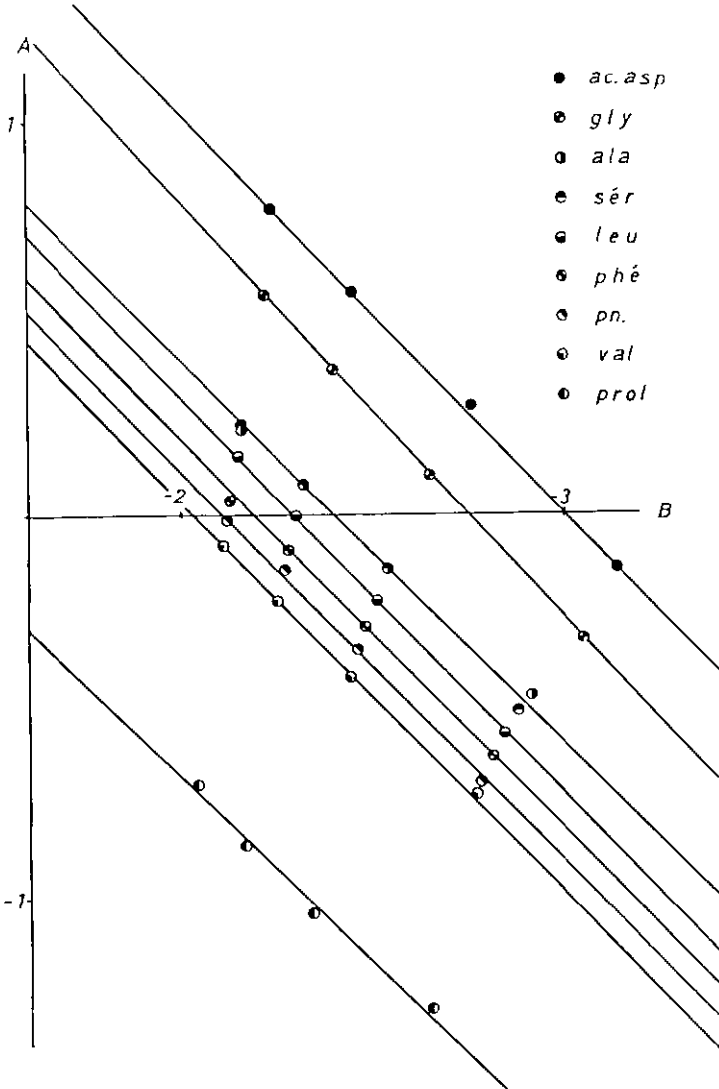


Tableau 6.3.2.5.  $K_{ML}^{MLL'}$  pour  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  à  $t_0$ 

L'	m	coeff.corrél.	$K_{x=0}$	$K_{y=0}$	$\bar{K}$
gly	0,99	0,998	129	132	130,5
asp	0,82	0,993	71	107	89
pn	0,99	0,999	19,5	20	19,8
prol	1,04	0,9997	13,5	12	12,8

Tableau 6.3.2.6.  $K_{ML}^{(ML)}_2L'$  pour  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  à  $t_0$ 

L'	m	coeff.corrél.	$K_{x=0}$	$K_{y=0}$	$\bar{K}$
ox	1,08	0,9997	9,1	10,7	9,9
ala	1,14	0,9992	2,9	3,4	3,2
sér	1,17	0,9996	2,6	3,1	2,9
leu	1,05	0,993	3,2	3,4	3,3
val	1,07	0,995	2,2	2,4	2,3
phé	1,07	0,995	2,2	2,4	2,3

Tableau 6.3.2.7.  $K_{ML}^{MLL'}$  pour  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  à  $t_\infty$ 

L'	m	coeff.corrél.	$K_{x=0}$	$K_{y=0}$	$\bar{K}$
asp	0,98	0,9993	1000	1175	1088
gly	0,94	0,99998	489	824	657
sér	0,97	0,9995	229	295	262
ala	1,08	0,9997	302	166	234
leu	0,96	0,99993	178	251	215
phé	1,01	0,9995	150	145	148
pn	0,94	0,9991	132	178	155
val	1,01	0,9997	107	110	108
prol	1,04	0,994	19	17	18
ox <sup>a)</sup>	--	--	-	-	-

<sup>a)</sup>  $[Ni(tttane)]_2C_2O_4$  précipite.

### 6.3.4. Etape lente de la réaction de coordination

#### de ligands secondaires

Nous avons déterminé la ou les constantes de vitesse de la réaction lente succédant à la réaction rapide par spectrophotométrie. La cinétique de la réaction est effectuée à longueur d'onde constante ( $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  446 nm et  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  453 nm), pour des solutions à pH 10 et à  $T = 25^\circ\text{C}$ . La limite supérieure de la concentration en ligand secondaire est donnée par la grandeur de la constante de formation des complexes mixtes. Le nombre de réactions composant l'étape lente dépend de la concentration en ligand secondaire. Pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ , un léger excès de ligand secondaire (trente fois environ) permet d'observer deux réactions parallèles de pseudopremier ordre en complexe tandis qu'un excès plus grand (cent fois) ne fournit qu'une seule réaction de pseudopremier ordre en complexe. Avec  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ , on enregistre une réaction de pseudopremier ordre en complexe lorsque la concentration en ligand secondaire est petite (trente fois plus grande que celle en complexe) et une réaction autocatalytique du deuxième ordre lorsque l'excès de ligand est plus grand (cent fois). Les diverses constantes de vitesse trouvées sont reportées dans les tableaux 6.3.4.1. et 6.3.4.2.

Tableau 6.3.4.1. Constantes de vitesse avec  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$

$L'$	$[L']$ ( $\text{mol}\times\text{l}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	0,5	-
$\text{NH}_3$	0,5	$1,7\times 10^{-5}$ a)
gly	0,1667	$9,2\times 10^{-3}$ a)
val	0,1667	$1,4\times 10^{-3}$ a)

Tableau 6.3.4.1. (suite)

ala	0,1667	$2,2 \times 10^{-3}$ a)
prol	0,5	$5,5 \times 10^{-4}$ a)
val	0,5	$3,8 \times 10^{-3}$ b)
ala	0,5	$3,5 \times 10^{-3}$ b)

a) réaction de pseudopremier ordre

b) réaction autocatalytique du 2<sup>ème</sup> ordreTableau 6.3.4.2. Constantes de vitesse avec  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ 

L'	[L'] (mol $\times$ l $^{-1}$ )	$k_1$ (s $^{-1}$ )	$k_2$ (s $^{-1}$ )	$k_{\text{app}}$ (s $^{-1}$ )
prol <sup>a)</sup>	0,1667	$3,8 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$	-
val <sup>a)</sup>	0,1667	$7,6 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-3}$	-
NH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	0,5	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-3}$	-
HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0,5	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$	-
prol <sup>b)</sup>	0,5	-	-	$4,6 \times 10^{-2}$
val <sup>b)</sup>	0,5	-	-	$9,2 \times 10^{-2}$

a) réactions parallèles de pseudopremier ordre

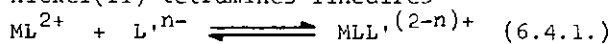
b) réaction de pseudopremier ordre

La réaction autocatalytique de deuxième ordre est suggérée dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  par le fait que la vitesse de la réaction augmente avec le temps (la densité optique décroît plus rapidement lorsque le temps augmente). Il semble qu'on puisse attribuer ce phénomène à l'hydrolyse de la double liaison C=N qui intervient parallèlement à la coordination et à l'isomérisation. En effet après réaction la bande d'absorption

due à la double liaison disparaît. Il faut cependant remarquer que ce critère peut être faux dans la mesure où, si la transition est du type d à  $\pi^*$  [190][188], une modification de l'état du spin peut bloquer la transition ou diminuer fortement son intensité.

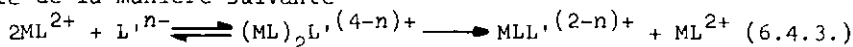
#### 6.4. Discussion

Deux types d'équilibre sont généralement admis pour la coordination de ligands secondaires sur des complexes de nickel(II)-tétramines linéaires



L'équilibre 6.4.2. n'est décrit que pour le cas très spécifique de la coordination de l'ion oxalate.

Les résultats obtenus avec  $[Ni(tttane)]^{2+}$  essentiellement, montrent que l'équilibre 6.4.1. peut être complété de la manière suivante



et que la structure de  $(ML)_2L^{(4-n)+}$  de 6.4.2. et de 6.4.3. est différente. L'équilibre 6.4.1. est donc un cas particulier de l'équilibre 6.4.3. Aux grandes concentrations en ligand secondaire il est possible d'enregistrer encore un autre équilibre



Nous ne discuterons pas l'équilibre 6.4.4. pour deux raisons: dans le domaine des concentrations que nous avons utilisé la quantité de  $MLL_2^{(2-2n)+}$  est faible et aux concentrations en ligand secondaire nécessaires pour la détermination de la constante d'équilibre les variations de la densité optique sont trop rapides pour obtenir des mesures d'une précision raisonnable.

Les ligands qui permettent de détecter et de calculer la constante de formation des complexes mixtes binucléaires  $ML_2L^{(4-n)+}$  (éq. 6.4.3.) - ala, leu, sér, val, phé - se

distinguent de ceux qui ne donnent lieu qu'aux espèces mononucléaires du type MLL' par la présence de:

- une fonction carboxylate et une fonction amine primaire (exclut la propylènediamine et la proline) ou deux fonctions carboxylates (oxalate)
- un reste alcoyle sur le carbone- $\alpha$  de l'acide aminé (exclut la glycine).

La stabilité de l'intermédiaire réactionnel  $(ML)_2L'$  est donc liée à la composition du ligand secondaire. Deux causes peuvent être envisagées pour rendre compte de cette observation:

- la stabilisation de  $(ML)_2L'$  n'est due qu'à des facteurs d'ordre stérique. Cela signifierait que plus l'encombrement stérique augmente, plus l'intermédiaire est stable. Cette situation serait surprenante.
  - tous les complexes du type MLL' sont formés à partir de l'intermédiaire  $(ML)_2L'$ . Lorsque la vitesse de transformation de  $(ML)_2L'$  en MLL' est grande on ne peut pas le détecter. La cinétique de la réaction trouverait son origine dans des facteurs d'ordres stériques ou fonctionnels. Il serait alors nécessaire de connaître la structure de  $(ML)_2L'$  pour discuter le mécanisme de la réaction de transformation. Il faudrait surtout pouvoir connaître le rôle joué par le groupe carboxylate et par le reste alcoyle, et savoir si leur présence simultanée est une condition. On sait que les fonctions carboxylates peuvent agir comme ligand bidenté dans certains cas [115].
- Le nombre de coordination du nickel(II) constitue également un élément d'appréciation important. Il n'est pas exclu en effet qu'un nombre de coordination élevé en cours de réaction soit nécessaire parallèlement à la présence d'un groupe carboxylate. On peut soupçonner  $[Ni(\text{tttène})]^{2+}$  de former des complexes du type  $(ML)_2L'$  détectés avec  $[Ni(\text{tttane})]^{2+}$ .

En effet la réaction entre  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  et l'ion tartrate peut difficilement être considérée comme la formation d'un complexe mixte mononucléaire du type  $\text{MLL}'$ . La valeur réelle de la pente de la droite de la figure 15 est de 0,75. Une telle pente ne peut correspondre qu'à un complexe mixte trinucléaire du type  $(\text{ML})_3\text{L}'_2$  ou à un mélange 1:1 en espèces mono- et binucléaires stables ou en évolution. La réaction de l'ion tartrate avec  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  suggère donc que l'équilibre 6.4.3. existe aussi pour ce complexe. Une détermination plus rapide des densités optiques auraient certainement permis de détecter des espèces du type  $(\text{ML})_2\text{L}'$ .

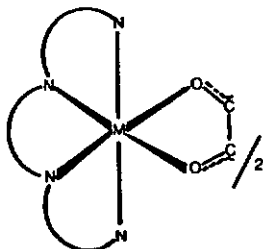
L'ordre de grandeur des constantes de stabilité  $K_{\text{ML}}^{\text{MLL}'}$  est proportionnel à l'encombrement stérique des ligands secondaires. On observe ainsi que pour  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$   $K_{\text{ML}}^{\text{MLL}'}$  diminue lorsque le volume du ligand augmente

ox  $\gg$  gly  $>$  asp  $>$  en  $>$  ala  $\sim$  pn  $>$  val  $\sim$  phé  $>$  sér  $>$  prol

Si les conditions de mesure avaient été judicieusement étudiées (intervalles de temps plus réguliers entre la préparation des solutions et la mesure de la densité optique ou mesure continue de D depuis  $t_0$ ) une meilleure corrélation aurait pu être observée entre les différents ligands.

Il faut aussi mentionner le comportement de l'ion oxalate vis-à-vis de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ . Les constantes de stabilité sont plus grandes que celles obtenues avec les autres ligands secondaires. Les composés formés précipitent après quelque temps. La solubilité des hémioxalatocomplexes est faible. Ce comportement exceptionnel de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est dû d'une part à son faible volume et d'autre part à sa capacité de placer ses quatre oxygènes dans le même plan. L'aptitude de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  de former des complexes très stables a été utilisée

pour étudier la stéréochimie des complexes de nickel-tétramines cycliques [49]. La structure de ces hémioxalatocomplexes est [178]

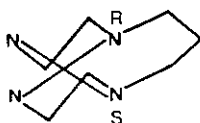


Nous avons mentionné précédemment (6.1.) que la réaction entre un ligand bidenté et un complexe de nickel(II)-tétramine avait toujours été envisagée comme la formation immédiate d'un isomère cis pour le complexe mixte. Dans la plupart des cas l'assignation d'une telle structure ne relève que d'une pure spéculation.

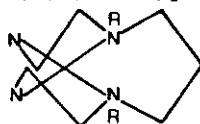
Le premier argument infirmant cette hypothèse est fourni par Wilkins et coll. [120]. La constante de vitesse pour la réaction de conversion paramagnétique-diamagnétique (réaction de premier ordre) est supérieure à  $10^5 \text{ s}^{-1}$  pour  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$ .  $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  qui ne peut laisser par la perte de ses deux molécules d'eau coordonnées, que deux positions cis libres sur l'octaédre ne permet pas à l'équilibre de se dérouler. Wilkins et coll. suggèrent donc que cet équilibre doit se dérouler entre des complexes de même structure, par conséquent entre des isomères trans même si  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$  est te-

nu pour être présent en solution aqueuse sous forme d'isomère(s) cis presque exclusivement [108]. Ils concluent que: "il serait surprenant que la rapide interconversion constatée lors du mélange de solutions de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  et d'oxalate et d'EDTA se passe entre les isomères du complexe dans lesquels la tétramine est trans et cis". La rapide augmentation (40%) de l'isomère paramagnétique est donc produite par la proportion de l'isomère cis-diaquo présent en solution et la réaction lente observée après la consommation initiale consiste en l'isomérisation des isomères trans. En réalité la distribution des isomères en solution est différente de celle postulée par Wilkins. L'isomère cis ne représente que le 10% des espèces paramagnétiques [115]. Pour expliquer la rapide consommation de 40% du complexe lors de la réaction entre  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  et l'oxalate par exemple, Cook et McKenzie [115] postulent que deux isomères trans différents sont présents en solution, l'isomère trans-rac-RR(SS) et l'isomère trans-méso-RS, et que chaque isomère réagit avec le ligand secondaire à une vitesse différente.

Isomères probables de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$



trans-méso-R,S



trans-rac-R,R

Une telle explication semble néanmoins inadéquate. L'isomérisation trans-cis de la tétramine de l'isomère trans-rac ou trans-méso peut se faire sans inversion de la configuration d'un des azotes secondaires. La vitesse d'isomérisation doit donc être

égale ou très proche pour chaque isomère.

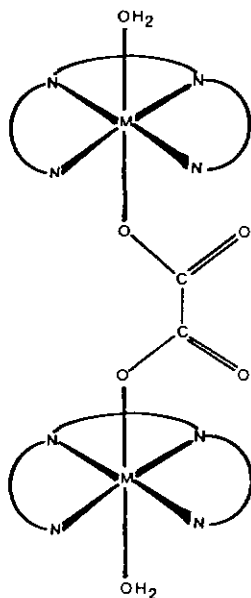
D'autre part la conformation des cycles de chélation de la tétramine dans les complexes cis- $\beta$  est identique que l'on parte de l'isomère trans-rac ou du trans-méso.

On peut donc conclure que l'interconversion rapide lors du mélange de solutions d'un ligand secondaire bidenté et d'un complexe de nickel(II)-tétramine linéaire présent en solution sous forme d'isomère(s) trans essentiellement ne peut pas être attribuée à une isomérisation trans-cis de la tétramine et que la brusque disparition du complexe diamagnétique n'est pas provoquée par les espèces cis en solution. Un second critère infirme l'attribution de la rapide interconversion à l'isomérisation trans-cis de la tétramine. Une comparaison des constantes de stabilité des divers complexes de nickel(II)-tétramines linéaires montre que

ML	$K_{ML}^{MLL'}$	$K_{ML}^{(ML)} 2^{L'}$
[Ni(triméthyl-4,6,6 diamino-1,9 diaza- 3,7 nonaène-3)] <sup>2+</sup>	10,1	--
[Ni(tttène)] <sup>2+</sup>	230	--
[Ni(2,3,2-tet)] <sup>2+</sup>	1	--
[Ni(tttane)] <sup>2+</sup>	--	9,9
[Ni(2,2,2-tet)] <sup>2+</sup>	--	10 <sup>5</sup>

seule une différence fondamentale de la structure de [Ni(tttane)]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de [Ni(2,2,2-tet)]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permet d'expliquer l'écart considérable entre les constantes de stabilité (10<sup>4</sup>). De plus la grande similitude des autres constantes de stabilité (y compris celle avec [Ni(tttane)]<sup>2+</sup>) suggère que la structure des complexes

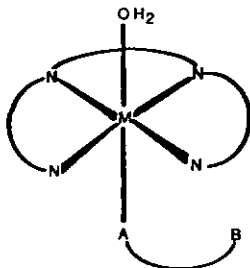
mixtes doit être semblable ou voisine. Il est bien établi que  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$  est présent en solution aqueuse presque quantitativement sous forme d'isomère cis. La coordination de l'ion oxalate qui peut, rappelons-le, agir comme ligand tétradenté conduit directement à un complexe mixte dont la configuration de la tétramine est cis sans que celle-ci doive subir une isomérisation trans-cis. La formation d'un hémioxalatocomplexe de  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$  se déroule donc entre deux isomères de configuration cis. Si nous postulons que les structures des hémioxalatocomplexes de  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  sont différentes, la seule possibilité pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})]_2\text{C}_2\text{O}_4$  consiste en



Cette structure se distingue de celle de  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]_2\text{C}_2\text{O}_4$  par l'arrangement trans de la tétramine et par le

fait que l'oxalate agit comme ligand bidenté. Il n'y a aucune évidence pour la présence de molécules d'eau de coordination. En l'absence de molécules d'eau de coordination le nombre de coordination de Ni(II) serait 5 ce qui est rare.

Par analogie à la structure de  $[\text{Ni}(\text{tétramine})]_2\text{C}_2\text{O}_4$  nous pensons que la structure des complexes mixtes du type  $(\text{ML})_2\text{L}'$  est identique. Le fait que ces complexes mixtes instables se transforment rapidement en des espèces du type  $\text{MLL}'$  suggère que cette réaction se déroule sans changement de la configuration de la tétramine et conduit à des isomères trans tels que

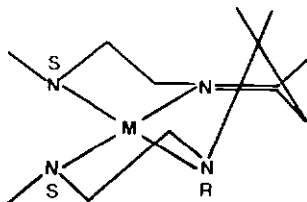


Trois constatations supportent l'idée d'une telle structure:

- la vitesse de transformation de l'espèce  $(\text{ML})_2\text{L}'$ : elle est beaucoup plus grande que la vitesse d'isomérisation de la tétramine
- le fait que la proline ne conduise pas à la formation d'un complexe mixte du type  $(\text{ML})_2\text{L}'$  mais permet d'observer néanmoins une réaction rapide
- la similitude de l'ordre de grandeur des constantes de stabilité des complexes mono- et binucléaires sauf pour  $[\text{Ni}(2,2,2\text{-tet})]^{2+}$ .

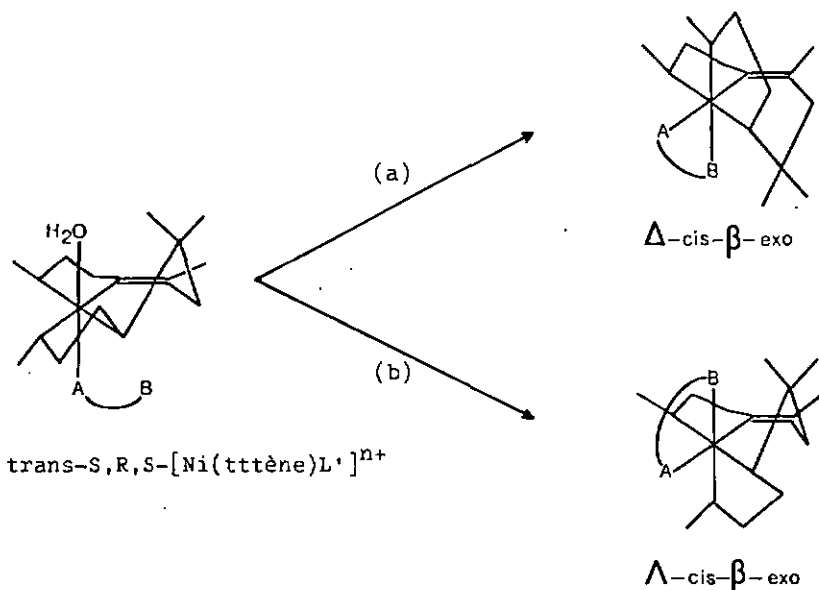
On peut s'attendre à ce que le ligand entrant se lie au métal par la face opposée à celle où sont présents les  $\text{CH}_3\text{-C}$  axiaux. Dans les complexes mixtes du type  $\text{MLL}'$  un acide aminé sera coordonné plus vraisemblablement par la fonction amine (primaire) que par le groupe carboxylate car les liaisons  $\text{Ni-N}$  sont en général plus stables que les liaisons  $\text{Ni-O}$ . Lors de la transformation  $(\text{ML})_2\text{L}'$  à  $\text{MLL}'$ , la rupture d'une liaison métal-atome coordinateur devrait donc intervenir entre le nickel et le groupe carboxylate.

La constante de vitesse de la réaction lente de pseudo-premier ordre pour l'isomérisation trans-cis de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ -oxalate mentionnée par Wilkins et coll. [120] ( $9,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à pH 8,34) est du même ordre de grandeur que celle reportées pour  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  dans les tableaux 6.3.4.1. et 6.3.4.2. Cette similitude suggère que le mécanisme de l'isomérisation est le même pour les trois complexes. Dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  quatre isomères parmi tous ceux théoriquement possible sont plus stables que les autres. Trois d'entre eux ont un  $\text{CH}_3\text{-N}$  axial et un  $\text{CH}_3\text{-N}$  équatorial et le quatrième les deux  $\text{CH}_3\text{-N}$  équatoriaux. Ce dernier isomère doit donc être légèrement plus stable que les trois autres et constituer la grande partie des espèces en solution.



trans-S,R,S- $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$

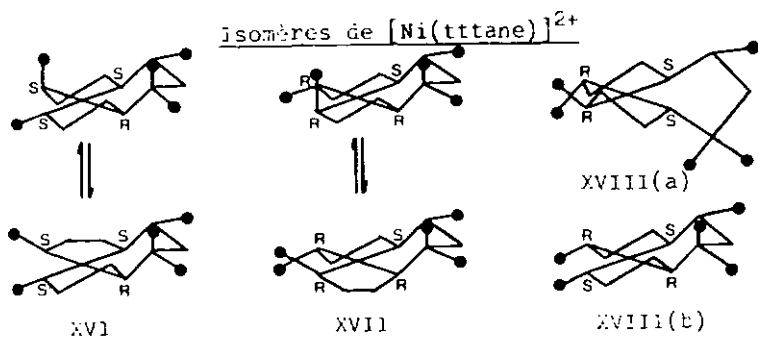
L'isomérisation trans-cis de la tétramine peut suivre deux chemins: (nous postulons que dans les complexes mixtes cis les deux  $\text{CH}_3\text{-N}$  sont exo pour des raisons d'ordre stérique uniquement)



La voie (a) s'accomplit par une isomérisation simple sans inversion de la configuration d'un azote secondaire alors que la voie (b) comprend une double inversion d'azotes secondaires ( $\text{N}_7\text{N}_9$ ). En l'absence de mesures de la dépendance de la vitesse de réaction en fonction du pH nous supposons que le cheminement (a) est énergétiquement plus favorable que (b). Le complexe mixte cis- $\beta$  formé à partir de l'isomère trans-S,R,S-[Ni(tttène)acide aminé]<sup>2+</sup> serait le  $\Delta$ -cis- $\beta$ -S,R,S-exo-[Ni(tttène)acide aminé]<sup>+</sup> avec la fonction amine en position apicale. Si la vitesse d'inversion est suffisamment grande par rapport à la

vitesse d'isomérisation les deux isomères  $\Lambda$  et  $\Delta$ , peuvent se former. Dans le cas des complexes macrocycliques de nickel(II) [200] la constante de vitesse pour la racémisation (provoquée par l'inversion d'un azote secondaire) vaut environ  $4 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à pH 9,5. Si on admet que les ions  $\text{OH}^-$  participent à la réaction d'isomérisation trans-cis les constantes de vitesse seront comprises entre  $5$  et  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nous ne pouvons donc pas conclure à un mécanisme sur la base de nos résultats. Il semble pourtant que le chemin réactionnel (a) soit plus probable que la voie (b).

Parmi tous les isomères possibles de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ , il y en a six qui sont plus favorables que les autres parce que les conformations des cycles de chélation sont les plus stables ou les interactions stériques entre groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$  les plus faibles.



La déstabilisation due au cycle à six twist de XVIII(a) par rapport à XVIII(b) devrait être compensée par une orientation moins défavorable des groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$ . Sur la base des résultats décrits par [63] et par [37], il semble que les isomères XVI et XVII soient aussi stables que les isomères XVIII(a) ou XVIII(b). Le choix d'isomères plus stables que les autres n'est par conséquent pas facile et il est probable que  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  est présent en solu-

tion sous forme de tous les isomères mentionnés. Les possibilités d'isomérisation de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  en présence de ligands secondaires bidentés sont les suivantes ( nous postulons que les groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$  seront exo):

- i) isomère trans-racémique-RSSR (XVIII(a))  
 $\text{XVIII(a)} \longrightarrow \wedge\text{-cis-}\beta\text{-RSSR-exo}$  (pas d'inversion de configuration d'azote)
- ii) isomère trans-méso-RSRS (XVIII(b))  
 $\text{XVIII(b)} \longrightarrow \wedge\text{-cis-}\beta\text{-RSRS-exo}$  (pas d'inversion de configuration d'azote)
- iii) isomère trans-méso-SSRS (XVI, les deux isomères)  
 $\text{XVI} \longrightarrow \wedge\text{-cis-}\beta\text{-SSRS-exo}$  (inversion de  $\text{N}_1$ )
- iv) isomère trans-méso-RSRR (XVII, les deux isomères)  
 $\text{XVII} \longrightarrow \wedge\text{-cis-}\beta\text{-RSRS-exo}$  (inversion de  $\text{N}_9$ )

Il va de soi que beaucoup d'autres possibilités existent si plus d'une inversion de configuration d'azote secondaire intervient.

Si la présence de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  n'est pas limitée à un seul isomère trans, il peut être possible d'observer plusieurs réactions lentes. En effet les chemins i) et ii) sont plus directs que les voies iii) et iv). Pour la réaction de coordination d'un ligand secondaire sur  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  deux réactions lentes parallèles de pseudopremier ordre en complexe ont été observées. La réaction lente la plus rapide a une constante de vitesse d'environ 10 fois plus grande que celle de la réaction la plus lente (constatation commune pour tous les ligands secondaires bidentés étudiés).

Les résultats expérimentaux obtenus suggèrent donc que  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  existe en solution aqueuse sous la forme d'au moins deux isomères et que ces deux isomères au moins réagissent à des vitesses différentes lorsqu'ils sont

en présence d'un ligand secondaire. La vitesse de l'isomérisation trans-cis de la tétramine dépendrait donc du nombre d'inversions de configurations d'azotes secondaires nécessaire pour former des complexes cis- $\beta$  dont les groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$  soient exo.

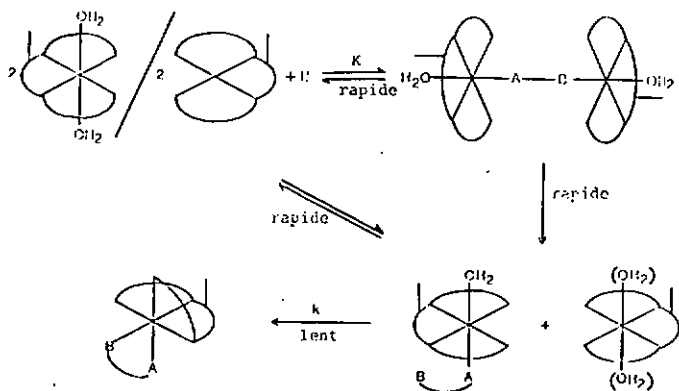
D'autre part il semble que  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  ne soit présent en solution que sous la forme d'un seul isomère trans pour autant que l'attribution d'une des réactions lente à la décomposition de la double liaison C=N et l'autre à l'isomérisation de la tétramine soit correcte.

Si ces conclusions sont justes, le cas de  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  peut se résumer à: l'étape rapide consisterait en la formation d'un complexe mixte trans (vraisemblablement un aquocomplexe) et l'étape lente en l'isomérisation trans-cis de la tétramine. La présence d'un ou deux isomères conformationnels ne pourrait donner lieu qu'à une seule étape réactionnelle visible car le mécanisme de l'isomérisation est identique pour chaque isomère.

## 6.5. Conclusions

Nous avons tenté dans ce chapitre de donner une explication aux résultats obtenus lors des réactions de formation de complexes mixtes à partir des complexes de nickel(II)-tétramines. Certains détails expérimentaux méritent d'être améliorés pour confirmer ou infirmer nos conclusions, notamment par l'emploi de techniques plus appropriées pour l'étude des réactions rapides (stop-flow). Malgré les insuffisances expérimentales mentionnées, l'explication que nous donnons aux phénomènes observés permettent de mettre en relation nos résultats et ceux trouvés pour d'autres

systèmes. En conclusion nous proposons le mécanisme suivant pour la réaction de coordination de ligands secondaires avec des complexes de nickel(II)-tétramines linéaires



## 7. REDUCTIONS ENANTIOSELECTIVES CATALYTIQUES DE

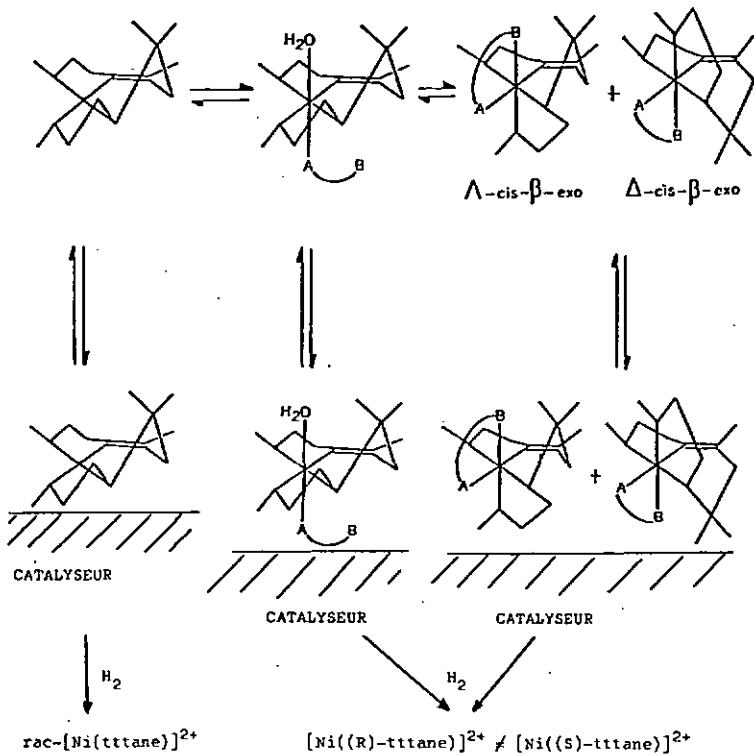
### triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5 nickel(II)

#### 7.1. But des réductions

La tentative de réduction énantiosélective du groupe prochiral  $R_1R_2C=NR_3$  de  $[Ni(tttène)]^{2+}$  en présence d'un ligand secondaire chiral constitue l'objet de ce chapitre. L'idée de base de cette étude découle des travaux menés par Wermeille [49] et par Güntert [37]. La réduction de  $[Ni(4,11-diène)]^{2+}$  [49] ou de  $[Ni(dpène)]^{2+}$  (dpène = diamino-1,9 diaza-3,7 pentaméthyl-1(R),4,6,6,9(R) nonaène-3) est diastéréosélective. La diastéréosélectivité est due à une configuration donnée du ligand, configuration univoque causée par la présence de centres asymétriques stables (carbones ou azotes asymétriques). La conséquence de cette stabilité configurationnelle se manifeste lors de l'approche du complexe sur le catalyseur. L'orientation du complexe selon une face diastéréotopique préférentielle est rendue possible par la présence de groupes méthyle axiaux sur la tétramine. L'action conjointe de la stabilité configurationnelle du ligand et de substituants empêchant l'adsorption du complexe sur la catalyseur par la face où ils se trouvent, oriente spécifiquement la fixation d'hydrogène.

En l'absence de centres configurationnellement stables dans  $[Ni(tttène)]^{2+}$ , nous avons supposé que l'introduction d'une molécule chirale sous forme d'un ligand secondaire stabiliserait préférentiellement un énantiomère du complexe et que la réduction catalytique subséquente serait énantiosélective. Ce qui différencie  $[Ni(tttène)]^{2+}$  de  $[Ni(4,11-diène)]^{2+}$  et de  $[Ni(dpène)]^{2+}$  consiste donc dans la manière d'imposer au ligand une

configuration donnée. L'emploi d'un catalyseur hétérogène comme dans le cas des réductions diastéréosélectives mentionnées ci-dessus était nécessaire afin que la comparaison entre les deux types de réaction soit le plus valable possible. Le schéma suivant résume notre intention:



Le choix des isomères dans ce schéma est arbitraire. Un essai de réduction énantiosélective utilisant un catalyseur hétérogène chiral (nickel de Raney modifié) a été tenté pour voir si les interactions chiro-diastaltiques se transmettaient au substrat à distance. L'utilisation de catalyseurs chiraux est relativement bien connue [36][163][164] et les résultats obtenus satisfaisants. L'avantage des catalyseurs chiraux hétérogènes par rapport à la majorité des catalyseurs chiraux homogènes courants ( $\text{LiAlH}_n\text{R}_{4-n}$ ) réside dans le fait qu'ils sont utilisables en solution aqueuse. Un grand nombre de réductions asymétriques utilisant  $\text{LiAlH}_n\text{R}_{4-n}$  sont reportées par [167].

## 7.2. Description du système et conditions pour la réduction

Trois situations peuvent être envisagées lors de la réduction de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  en présence d'un ligand secondaire optiquement actif:

- a) le complexe mixte paramagnétique est réduit plus rapidement que le complexe planaire diamagnétique
- b) les espèces paramagnétiques et diamagnétiques sont réduites avec des vitesses comparables
- c) les espèces paramagnétiques sont réduites plus lentement que les espèces diamagnétiques.

Les cas a et b permettent d'observer une réduction énantiosélective alors que le cas c ne peut conduire qu'à une réduction scalaire. Le cas a constitue bien évidemment la meilleure des trois situations.

### Cas a:

deux solutions peuvent être envisagées:

- i) la vitesse de réduction de l'espèce paramagnétique du complexe mixte est grande; les réductions peuvent être opérées sur des solutions contenant un grand excès de ligand secondaire optiquement actif. La con-

centration en ligand secondaire est calculée sur la base des constantes de stabilité déterminées au chapitre 6 et doit être telle qu'au moins 90% de complexe mixte soit formé. Il faut cependant prendre garde au fait que la vitesse de décomposition de la double-liaison ne soit pas plus grande que la vitesse de réduction et que le ligand secondaire ne déplace pas la tétramine au sein du complexe.

ii) la vitesse de décomposition de la double liaison est plus grande ou comparable à la vitesse de réduction; dans ces conditions il est préférable de se limiter à des concentrations plus faibles en ligand secondaire bien que le rendement optique de la réaction se trouvera diminué par un défaut de ligand secondaire.

Cas b:

les conditions suivantes doivent être postulées:

iii) les vitesses de réduction des complexes planaires et mixtes sont plus grandes que celle de décomposition de la double liaison; un excès de ligand secondaire est souhaitable afin de limiter la concentration en complexe diamagnétique. L'excès de ligand secondaire est à calculer à partir des constantes de formation des complexes mixtes

iv) la vitesse de réduction est inférieure à la vitesse de décomposition de la double liaison. La concentration en complexe mixte sera faible et la réduction s'opérera sur le complexe planaire. La réduction sera scalaire; éventuellement le rendement énantiomérique sera très faible au mieux.

Cas c:

il est permis d'envisager ici aussi deux situations:

v) la vitesse de réduction est plus grande que la vitesse de décomposition de la double liaison; dans le meilleur des cas la réduction se déroulera par l'intermédiaire du complexe diamagnétique et le ren-

dement optique nul. Si cependant la vitesse de réduction des complexes mixtes n'est pas nulle il est quand même possible d'observer un léger excès énantiomérique en complexe réduit.

vi) la vitesse de réduction des deux espèces paramagnétiques et diamagnétiques est plus petite que celle de décomposition de la double liaison; il n'y a pas de réduction mais seulement décomposition.

Ces différentes possibilités sont examinées dans ce qui suit.

D'autres essais de réductions énantiosélectives ont été tentés notamment par l'emploi d'un catalyseur chiral (nickel de Raney modifié) et d'un solvant chiral. L'idée d'effectuer une réduction énantiosélective dans un solvant chiral est suggérée par le fait que les effets chirodiastaltiques du solvant sur la sphère de coordination du complexe étaient suffisamment grands d'une part pour la perturber et d'autre part pour transmettre son information optique au site de la réduction. Si on compare les effets obtenus pour d'autres systèmes, il ne semble pas qu'il faut s'attendre à de grands effets inductifs. Le choix d'un solvant chiral efficace constitue vraisemblablement le centre du problème. Les éléments d'appréciation sont difficiles à quantifier et le choix final reste très subjectif.

### 7.3. Réductions catalytiques scalaires de $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$

#### 7.3.1. Considérations générales

Dans ce paragraphe une partie seulement des essais effectués ont été mentionnés. Les hydrogénations ont été conduites avec une légère surpression de 0,1-0,2 atm. ou à une pression comprise entre 4 et 5 atm. Les

meilleurs résultats ont été obtenus avec des concentrations en  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M. A des concentrations supérieures à  $10^{-2}$  M la vitesse de l'hydrogénation décroît passablement et à des concentrations inférieures à  $10^{-3}$  M les quantités de complexe engagées deviennent trop petites. Le plus souvent la concentration choisie fut de  $5 \times 10^{-3}$  M. La présence de l'anion chlorure diminue très fortement la vitesse de l'hydrogénation et pour cette raison les réductions ont toujours été effectuées avec les perchlorates. Pour les essais préparatifs il est nécessaire de changer plusieurs fois le catalyseur ( $\text{PtO}_2$ , Pt/C) pour obtenir des taux de réduction quantitatifs. La dépendance du taux de réduction en fonction de la durée de la réduction (cf. figure 19) montre d'une part que c'est durant les premières 100 heures de son utilisation que le catalyseur est actif et que d'autre part un taux de réduction de 30-40% correspond au maximum de rendement pour la réduction. La réduction du groupe cétime est aussi possible lorsque le nickel de Raney est utilisé comme catalyseur. Les conditions expérimentales des hydrogénations avec ce catalyseur doivent être sévèrement contrôlées. En effet si la réduction est opérée selon la méthode proposée par Busch et Wagner [166] (le nickel de Raney est préparé in situ; des pastilles de NaOH sont ajoutées à une suspension de poudre de NiAl 50%Ni), les variations de pH sont brusques et en milieu très basique  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  est massivement décomposé. Dans des conditions plus douces (pH 10, nickel de Raney préparé séparément [165]), le rendement de la réduction avoisine ceux obtenus avec les autres catalyseurs ( $\text{PtO}_2$  ou Pt/C). Dans la plupart des cas l'utilisation de  $\text{PtO}_2$  ou de Pt/C a été préférée à celle de Ni-Raney car leur emploi est plus aisé (dosage plus précis). Avant la réduction, les solutions sont amenées à pH 10

par l'adjonction de NaOH et dégazées sous vide. Une augmentation de la température de 40-45°C permet d'augmenter quelque peu le taux de réduction; c'est vraisemblablement dû à une augmentation de la quantité de complexe diamagnétique en solution, espèce qui favoriserait la réduction par rapport aux espèces paramagnétiques.

### 7.3.2. Réduction catalytique

Seul  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  a été réduit par hydrogénation catalytique. La faible stabilité de  $[\text{Ni}(\text{dtddène})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{pttène})]^{2+}$  en solution aqueuse rend leur réduction impossible dans ce milieu. En solution alcoolique, la vitesse d'hydrogénation est ralentie au point qu'aucune consommation d'hydrogène n'a pu être constatée. Pour  $[\text{Ni}(\text{l(14)-Cr})]^{2+}$  nous avons préféré la réduction avec  $\text{NaBH}_4$  pour des raisons de vitesse réactionnelle.

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante: 40 mg de catalyseur (Pt/C (5%Pt)) sont ajoutés à 10 ml de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  et la suspension est hydrogénée pendant un nombre d'heures prédéterminé. Puis les solutions selon la méthode indiquée sous 7.4.2. Il s'agit d'une réaction de premier ordre en produit réduit ( $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ ) dont la constante de vitesse vaut environ  $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (droite de régression linéaire sur les valeurs de  $\ln(\text{taux de réduction maximum} - \text{taux de réduction au temps } t)$ ). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 7.3.1. et la figure 19.

Figure 19: Taux de réduction en fonction du temps

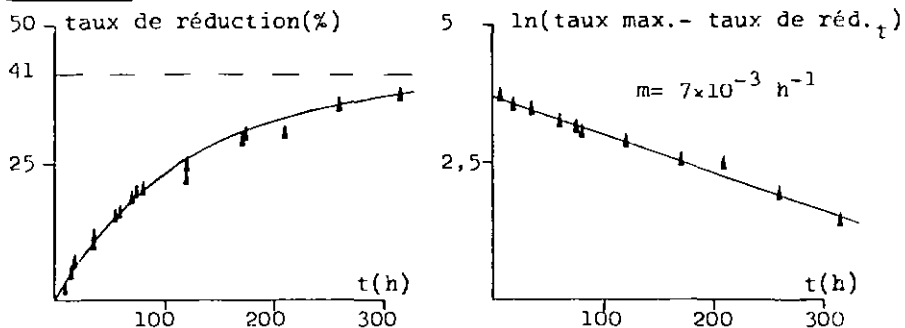


Tableau 7.3.1. Taux de réduction en fonction du temps

D*	t(h)	A**	B***	D*	t(h)	A**	B***
0	0,5	0	3,7	34	18	7,6	3,5
0	1	0	3,7	43	36	9,6	3,5
0	1,5	0	3,7	52	36	11,7	3,4
0	2	0	3,7	67	55	15	3,3
0	2,5	0	3,7	72	60	16,1	3,2
0	3	0	3,7	79	70	17,7	3,2
1	4	0,2	3,7	81	75	18,2	3,1
2	5	0,5	3,7	87	75	19,5	3,1
3	6	0,7	3,7	87	80	19,5	3,1
3	7	0,7	3,7	100	120	22,4	3
8	8	1,8	3,7	110	120	24,7	2,8
7	8	1,6	3,7	127	170	28,5	2,5
19	13	4,3	3,6	132	174	29,6	2,4
22	14	4,9	3,6	134	212	30	2,4
24	16	5,4	3,6	154	260	34,5	1,9
33	18	7,4	3,5	164	315	36,8	1,4

\*  $D \times 10^3$

\*\* A = taux de réduction en % =  $D \times 100 / D_0$

\*\*\* B =  $\ln(\text{taux de réduction max.} - \text{taux de réduction au temps t})$

#### 7.4. Analyse des solutions de réduction

##### 7.4.1. Spectrophotométrie

Le taux de réduction peut être déterminé par la mesure de l'intensité relative de l'absorption due à la double liaison C=N dans l'UV. La méthode est peu précise par le fait que cette bande d'absorption constitue seulement un épaulement de la bande de transfert de

charge du complexe (cf. figure 4) et que la détermination de la densité optique est difficile.

#### 7.4.2. Séparation chromatographique par échangeurs d'anions

La méthode se fonde sur le fait que le ligand non réduit libre en solution est instable alors que le ligand réduit est stable. Un léger excès d'EDTA est ajouté à la solution de réduction. Lorsque la solution est devenue nettement bleue, celle-ci est introduite dans une petite colonne remplie de résine échangeuse d'anions (Dowex 1X4,  $\text{OH}^-$ ). Après lavage de la résine avec de l'eau jusqu'à neutralité, l'éluat est évaporé à sec puis repris avec une solution de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . Le pH de cette solution est amené à 10 avec  $\text{HClO}_4$  dilué.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est éliminé par filtration et le filtrat évaporé sous vide. Le résidu ainsi obtenu est repris dans  $\text{NaClO}_4$  5 M et dilué à 10 ml avec la même solution de perchlorate de sodium 5 molaire. La densité optique est mesurée à 453 nm et la rotation enregistrée selon les cas.

#### 7.4.3. Séparation chromatographique par échangeur de cations

Lorsque le ligand secondaire ne se fixe pas sur une résine échangeuse d'anions,  $[\text{Ni}(\text{ttrane})]^{2+}$  peut être récupéré par chromatographie sur un échangeur de cations (Dowex 50WX8,  $\text{Na}^+$ ). La tétramine insaturée est détruite en milieu acide et les produits de décomposition sont éliminés par évaporation en milieu basique. Le complexe réduit est alors récupéré par chromatographie, alors que le ligand secondaire ne se fixe pas sur la résine.

La solution de réduction débarrassée du catalyseur est traitée successivement par HCl dilué et par NaOH dilué.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  est filtré et la solution est évaporée autant que possible. Le pH est ramené à 10 avec HCl dilué et la solution résultante éluée sur une résine échangeuse de cations. Après lavage à NaOH très dilué et à l'eau jusqu'à neutralité, le complexe est élué à NaCl. L'éluat est débarrassé de NaCl par extraction successive à l'éthanol. Le résidu est repris dans  $\text{NaClO}_4$  5 M et dilué au volume désiré. La densité optique et la rotation sont alors enregistrées.

#### 7.4.4. Séparation chromatographique par échangeur de cations

L'alternative à la méthode précédemment décrite consiste à chromatographier directement la solution de réduction sur une résine échangeuse de cations (Dowex 50WX8,  $\text{Na}^+$ ).

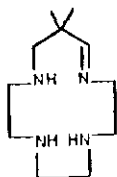
La solution de réduction débarrassée du catalyseur est chromatographiée sur l'échangeur de cations. Après lavage à l'eau jusqu'à neutralité, les différents complexes sont élués avec NaCl et fractionnés. La méthode est versatile et les séparations sont rarement satisfaisantes.

#### 7.5. Réductions par $\text{NaBH}_4$ ou par électrochimie de complexes

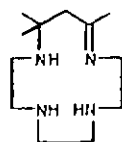
##### de nickel(II)-tétramines insaturées

La réduction de complexes du type  $[\text{Ni}(\text{tétramine})]^{2+}$  par  $\text{NaBH}_4$  a été étudiée par Curtis et coll. [158][174] [175]. Des cinq complexes macrocycliques mentionnés par ces auteurs,  $[\text{Ni}(1(14)\text{-CT})](\text{ClO}_4)_2$  [158],  $[\text{Ni}(4, 11\text{-diène})](\text{ClO}_4)_2$  [175],  $[\text{Ni}(1,4\text{-diène})](\text{ClO}_4)_2$  [175] et  $[\text{Ni}(\text{dtet})](\text{ClO}_4)_2$  [174] sont réduits par  $\text{NaBH}_4$  alors que  $[\text{Ni}(\text{tttet})](\text{ClO}_4)_2$  résiste à la réduction. Il semble donc que la réduction ne se déroule normalement que lorsque le macrocycle contient 14 membres, mais qu'elle

dépend de la substitution lorsque le macrocycle contient moins que 14 membres.

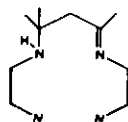


dtet



tttet

La réduction de complexes de nickel(II)-tétramine linéaire insaturée, par exemple  $[\text{Ni}(\text{tnène})](\text{ClO}_4)_2$ , avec  $\text{NaBH}_4$  conduit à une décomposition du ligand et à la formation de borure de nickel [175].



tnène

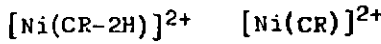
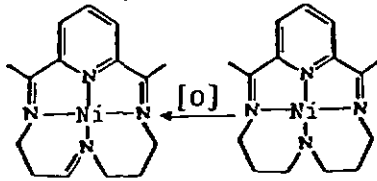
Ainsi Curtis [175] signale que la solution de couleur jaune due à  $[\text{Ni}(\text{tnène})]^{2+}$  vire au bleu, puis subit une décoloration et un composé noir apparaît, composé qui brûle au contact de l'air. La coloration bleue est attribuée à la présence en solution d'un complexe mixte cis- $\beta$  dans lequel l'ion  $\text{BH}_4^-$  agit comme ligand bidenté.

Dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  on observe le même phénomène et toutes les tentatives de réduction avec  $\text{NaBH}_4$  ont été sans succès (changement du pH, du milieu, de la température, de l'anion:  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$ ).

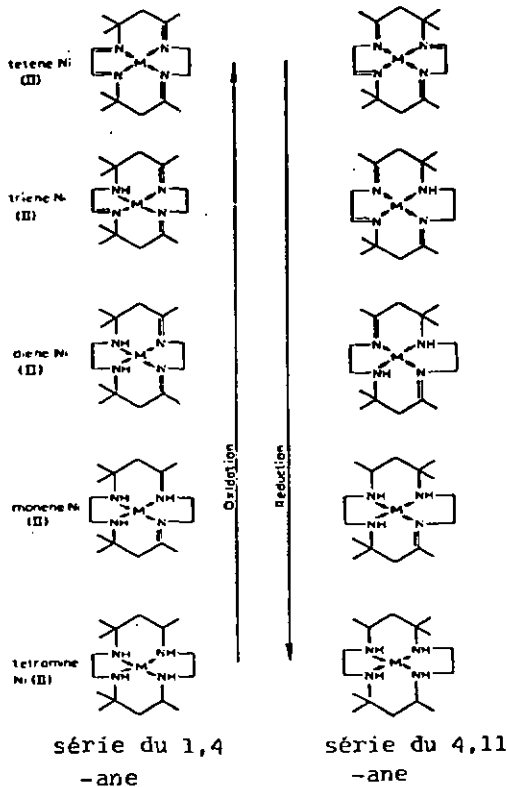
Les réactions d'oxydo-réduction étudiées par voie électrochimique dans le cadre des complexes de nickel(II)-tétramines saturées ou insaturées-polarographie, voltamétrie cyclique, coulométrie- ou les réactions rédox observées par l'intermédiaire de réactifs chimiques

présentent des aspects intéressants.

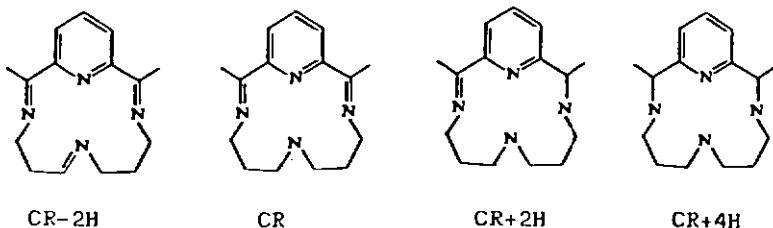
L'oxydation par l'acide nitrique des complexes de nickel(II)-tétramines cycliques conduit à la perte d'hydrogène entre un azote secondaire et le carbone primaire voisin. Ainsi l'oxydation de  $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$  par exemple conduit à  $[\text{Ni}(\text{CR}-2\text{H})]^{2+}$  [168]:



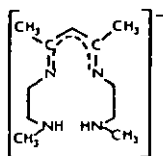
Le même type de réaction peut être observé dans la série des  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(1,4\text{-ane})]^{2+}$  [105][169][170]



Ces oxydations dépendent fortement de l'influence de l'ion central. L'oxydation de  $[\text{Fe}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  [171] conduit à la tétrainsaturation sur les cycles de chélation à 5 membres tandis que  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ , comme le montre le schéma ci-dessus, est déshydrogéné aussi bien sur les cycles à 5 que sur les cycles à 6. Les réductions électrochimiques sont influencées de deux façons: par le ligand et par le solvant dans lequel la réduction est effectuée. La réduction de  $[\text{Ni}(\text{CR}-2\text{H})]^{2+}$ , de  $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{CR}-2\text{H})]^{2+}$  montre que dans un solvant aprotique (l'acétonitrile par exemple) deux électrons sont consommés [172]. Deux étapes réactionnelles correspondent à l'introduction de ces deux électrons qui ne sont pas par conséquent équivalents.



Il semble que le premier électron introduit soit délocalisé dans les orbitales  $\pi$  conjuguées du ligand et que le degré d'oxydation final du nickel soit de +1. Avec  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(1,4\text{-diène})]^{2+}$  [173] un seul électron est échangé et le degré d'oxydation du nickel après réduction est de +1. Le fait que  $[\text{Ni}(\text{mena})]^+$  [173] réagit comme les complexes du type



mena

de  $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$  suggère que le mécanisme proposé correspond à la réalité.

En milieu protique ( $\text{CH}_3\text{OH}$  par exemple) la réduction de  $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$  [172] se déroule en trois stades: le premier électron s'introduit dans les orbitales  $\pi$  du ligand, les doubles liaisons sont alors hydrogénées et enfin le nickel(II) est réduit en nickel(I).

Le comportement de  $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$  dans les solvants protiques se différencie par rapport aux solvants aprotiques par le fait que les doubles liaisons C=N sont hydrogénées. Formellement, les complexes réduits sont constitués de  $\text{Ni}^0$ . Le degré d'oxydation du nickel est cependant plus vraisemblablement de +1 et le deuxième électron est délocalisé sur le ligand. La condition pour que la réduction consomme plus qu'un électron est que le ligand possède des orbitales  $\pi$  délocalisées.

L'oxydation électrochimique permet d'obtenir les complexes de nickel(III) correspondants [173][179].

On peut noter à ce propos que  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$  peut être oxydé en  $[\text{Ni}(2,3,2\text{-tet})]^{3+}$  [180]. Le potentiel d'oxydation est d'environ 100 mV plus grand que celui de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ .

## 7.6. Réduction catalytique dans un solvant chiral

---

### 7.6.1. Réduction dans le L-(-)-lactate d'éthyle

---

1,22 g de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  sont dissous dans 500 ml de L-(-)-lactate d'éthyle et 0,5 g de catalyseur est ajouté. La solution est hydrogénée pendant 6 jours avec une surpression de 0,1-0,2 atm. Le catalyseur (Pt/C (5% Pt)) est renouvelé une fois et l'hydrogénation poursuivie pendant 6 jours encore. L'analyse de la solution de réduction (selon 7.4.3.) indique un taux de réduction inférieur à 1%.

### 7.6.2. Réduction dans le L-(+)-tartrate de diéthyle

1 g de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  est dissous dans 200 ml de L-(+)-tartrate de diéthyle et 0,5 g de catalyseur est ajouté (Pt/C (5% Pt)). La solution est hydrogénée pendant 6 jours à 4,5 atm. et à 60°C. L'analyse de la solution de réduction (selon 7.4.3.) indique un taux de réduction voisin de 0%.

### 7.6.3. Discussion

De nombreuses réactions ont été effectuées dans des solvants chiraux. Beaucoup de ces réactions ne peuvent cependant pas être considérées comme ayant été effectuées dans un solvant chiral. En effet dans la plupart de cas le solvant participe à la réaction par la formation de complexes avec les molécules réactives. Ainsi la plupart des réactions couronnées de succès ont été obtenues avec les organomagnésiens. Le mécanisme de ces réactions n'est donc pas différent de celui d'une réaction incluant un réactif optiquement actif même si le composé chiral est primitivement introduit en tant que solvant. L'éthyl-2 hydroxy-2 phényl-2butyrate formé par la réaction de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  et de l'éthylphénylglyoxylate dans le (+)-diméthoxy-2,3 butane (solvant) est obtenu avec un rendement énantiomérique de 5%. La participation du (+)-diméthoxy-2,3 butane au complexe avec l'organomagnésien est mis en évidence par le fait que le même rendement énantiomérique est observé lorsque la réaction est effectuée dans le benzène avec un rapport réactif de Grignard-(+)-diméthoxy-2,3 butane de 1:1 [201][202].

La réaction du diphénylcadmium avec le propionaldéhyde en présence de diméthyl O-diméthyltartrate conduit à (R)-(+)-phényl-1 propanol-1 avec un excès énantiomérique de 2,5% [203]. Il semble que dans ce cas aussi il y a formation de complexe entre le solvant et l'ion métallique.

La réduction électrochimique de méthyl-4 coumarine en

présence de spartéine donne la dihydro-3,4 méthyl-4 coumarine avec un rendement optique de 17% [204]. Nous mentionnerons enfin un exemple pour lequel il ne semble pas qu'il y ait une participation "directe" du composé chiral par la formation d'un complexe intermédiaire. L'oxydation partielle de dichlorobenzofine en présence de  $\alpha$ -cyclodextrine laisse un résidu optiquement actif de dichloro-2,2' ou -4,4' benzoïne [205]. L'absence de réduction dans les conditions expérimentales choisies avec  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  empêche la discussion de l'influence du solvant sur la réduction. Le problème résiduel semble-t-il dans le choix du solvant. Nous citerons: la constante diélectrique (dissolution du complexe), la volatilité, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, etc.

#### 7.7. Réductions avec un catalyseur chiral

Les catalyseurs chiraux homogènes et hétérogènes permettent les réductions énantiosélectives. La catalyse homogène de la déshydratation de rac.-phényléthanol en présence d'acide (+)-camphresulfonique laisse un excès de (-)-phényléthanol non réagi en solution [206] et l'oxydation catalytique de dioxy-2,3 phénylalanine (DOPA)[207] en présence de (-)- $[\text{CoClNH}_3(\text{en})_2]\text{Br}_2$  permet d'isoler le produit oxydé optiquement actif.

Parmi les catalyseurs chiraux hétérogènes les plus intensivement étudiés on trouve le nickel de Raney modifié [36]. Le catalyseur consiste en nickel de Raney sur lequel est adsorbé une molécule, le plus souvent organique, optiquement active telle que l'acide tartrique, l'acide glutamique, la leucine, la phénylalanine, la tyrosine, l'amino-2 propanediol-1,3, etc. Le nickel de Raney modifié nous intéressait particulièrement dans la mesure où nous savons que  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$

peut être réduit avec ce catalyseur.

La réduction catalytique de l'acétoacétate d'éthyle montre que l'acide (2R,3R)-tartrique est un bon agent modificateur pour le Ni-Raney. Des excès énantiomériques allant jusqu'à 8% ont pu être obtenus en hydroxy-3 butyrate d'éthyle [208].

D'autres substrats ont été étudiés en présence de divers agents modificateurs. Un maximum de 36% a été obtenu avec le substrat suivant et la S-tyrosine comme agent modificateur [39]. Dans les mêmes conditions, le pentanedioate one-2 de diéthyle conduit au pentanedioate ol-2 de diéthyle avec un excès énantiomérique de 7%. Ce même substrat en présence de catalyseur modifié par de l'acide S-glutamique donne l'alcool correspondant avec un rendement optique de 6% et de 5% et 2,5% lorsque les agents modificateurs sont respectivement la phénylalanine et la leucine [39]. L'énantiosélectivité des réductions catalytiques en présence de nickel de Raney dépend de:



- le substrat
- l'agent modificateur
- la température lors de la réduction
- les conditions dans lesquelles le catalyseur est préparé.

La valeur optimum du pH dans le cas des agents modificateurs acides est de 5 et se situe au point isoélectrique pour les acides aminés.

Pour les hydroxyacides, une élévation de la température lors de la modification du catalyseur augmente l'énantiosélectivité des réductions.

L'agent modificateur doit satisfaire aux critères triviaux suivants:

- être chiral
- si il y a deux centres de chiralité, l'énantiosélectivité d'un des centres ne doit pas s'annuler avec

celle de l'autre centre.

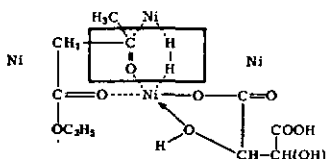
Il semble de plus qu'il est souhaitable que le ou les centres de chiralité portent un groupe carboxylique, une fonction amine ou hydroxyle et que la présence de substituants sur ces groupes fonctionnels réduit le pouvoir énantiosélectif du catalyseur. Enfin un hydrogène porté par le centre asymétrique est essentiel au succès de la modification du catalyseur.

Les meilleurs substrats (organiques) sont les  $\beta$ -oxo esters et les  $\beta$ -dicétones.

La température est sans influence sur l'énantiosélectivité pour autant qu'elle soit supérieure à 60°C.

Le catalyseur ne montre par contre pratiquement pas de sélectivité en-dessous de 60°C.

Le mécanisme de l'hydrogénation énantiosélective dépend semble-t-il du type du catalyseur. Lorsque le métal est adsorbé sur un support optiquement actif (palladium sur soie naturelle) l'orientation spécifique de la molécule prochirale est donnée par le support chiral. Dans le cas du nickel de Raney, l'adsorption de la molécule prochirale dépend de la force de la liaison qui lie le substrat au catalyseur et celle-ci dépend de la structure de l'agent modificateur. Klabnovski et Petrov [209] suggèrent que des complexes du type suivants sont formés



Il est difficile de postuler si  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  est capable de former des liaisons avec le catalyseur par l'intermédiaire des atomes d'azote. Il faut en effet faire l'hypothèse que d'une part les azotes puissent former des liaisons soit par délocalisation électro-

nique entre  $Ni^{2+}$  et  $Ni^0$  soit par déchélation et d'autre part que le composé de coordination ne soit ni trop rigide ni trop volumineux pour s'approcher suffisamment près du catalyseur.

Le choix de l'agent modificateur a été porté sur l'acide tartrique parce qu'il semble qu'il est relativement efficace dans beaucoup de réductions.

10 g de nickel de Raney ont été préparés [165]. L'acide tartrique est alors adsorbé sur le catalyseur [163] [164] (solution de 1% en acide L-(+)-tartrique à pH 5 et à 0°C). Puis le catalyseur modifié est introduit dans 250 ml d'une solution contenant 2,4 g de  $[Ni(tttène)](ClO_4)_2$ . La suspension ainsi obtenue est hydrogénée pendant 6 jours à 4,5 atm. (60°C). Le taux de réduction après analyse selon 7.4.3. est de 40%.  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  obtenu est racémique.

Pour conclure à l'absence d'énantiosélectivité il serait nécessaire de multiplier les essais. Il faudrait notamment modifier les conditions expérimentales (changement d'agent modificateur, de température) et essayer d'autres catalyseurs chiraux (par exemple le palladium sur de la soie naturelle).

## 7.8. Réductions catalytiques en présence d'un ligand chiral

### 7.8.1. Résultats expérimentaux

Le tableau 7.8.1. donne les conditions de réaction et les résultats d'une série d'essais de réductions catalytiques en présence d'un ligand secondaire optiquement actif mono- ou bidenté.

De toutes les réductions effectuées seule celle opérée en présence de (+)-phényléthylamine (réd.N°7) a permis d'enregistrer un ensemble de rotations compatibles avec

Tableau 7.8.1. Réductions catalytiques en présence de ligands secondaires optiquement actifs

N° Ligand	[L']	[ML]	pH	t <sub>1</sub> <sup>a</sup> (h)	t <sub>2</sub> <sup>a</sup> (j)	Catal: P(atm)	T(°C)	T.R.(%)	Anal.	
1 R-pn	5x10 <sup>-2</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	10,5	0	14	A	5	20	67	7.4.2.
2 R-pn	2,1x10 <sup>-2</sup>	2x10 <sup>-2</sup>	10,5	150	14	B	5	50	22	7.4.4.
3 R-pn	1x10 <sup>-2</sup>	6,7x10 <sup>-3</sup>	10,5	0	14	B	5	50	60	7.4.4.
4 L-(+)-tartrate	1x10 <sup>-1</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	7,3	66	28	A	1,1	20	3	7.4.3.
5 L-(+)-tartrate	9,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	8,5	0	14	A	1,1	20	7	7.4.3.
6 (-)-PEAC	2x10 <sup>-1</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	10	0	14	A	1,1	20	18	7.4.3.
7 (+)-PEAC	2x10 <sup>-1</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	10	0	14	A	1,1	20	20	7.4.3.
8 (+)-EPEA <sup>d</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	16	7	A	1,1	20	28	7.4.3.
9 (+)-EPEA <sup>d</sup>	2,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	32	7.4.3.
10 (+)-EPEA <sup>d</sup>	4,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	21	7.4.3.
11 (+)-EPEA <sup>d</sup>	5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	32	7.4.3.
12 (-)-EPEA <sup>d</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	24	7.4.3.
13 (-)-EPEA <sup>d</sup>	2,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	35	7.4.3.
14 (-)-EPEA <sup>d</sup>	4,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	11	17	7	A	1,1	20	41	7.4.3.
15 R- ou S-valine	2x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	240	2	A	1,1	20	2	7.4.2.
16 R- ou S-valine	2x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	240	4	A	1,1	20	4	7.4.2.
17 R- ou S-valine	2x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	240	5	A	1,1	20	5	7.4.2.
18 R- ou S-valine	2x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	240	8	A	1,1	20	3	7.4.2.
19 K-valine	2,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	0	10	A	1,1	20	37	7.4.2.
20 S-valine	2,5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	10,5	0	10	A	1,1	20	23	7.4.2.

<sup>a</sup>  $t_1$  = intervalle entre la préparation des solutions  
et l'hydrogénation

$t_2$  = durée de l'hydrogénation

<sup>b</sup>  $A = Pt/C$  (5%Pt)                       $B = PtO_2 \cdot H_2O$

<sup>c</sup> PEA = phényléthylamine

<sup>d</sup> EPEA = N-éthyl phényléthylamine

celui de  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  optiquement actif (cf. chapitre 8). La grandeur des rotations mesurées est très petite:  $\pm 0,005^\circ$  pour une solution  $10^{-2}$  M en complexe; elle se situe dans le domaine d'erreur de lecture du polarimètre. Il n'est cependant pas permis d'exclure la possibilité de rotations dues à  $[Ni(tttane)](ClO_4)_2$  optiquement actif. Une rotation de  $5 m^\circ$  correspond à un excès énantiomérique de 3% env. Cet enrichissement en un énantiomère est proportionnel à la quantité de complexe mixte formé lors de la réaction de coordination. En effet le taux de formation du complexe mixte entre  $[Ni(tttène)]^{2+}$  et la phényléthylamine dans un rapport 1:20 est d'environ 2% (par rapport au complexe diamagnétique).

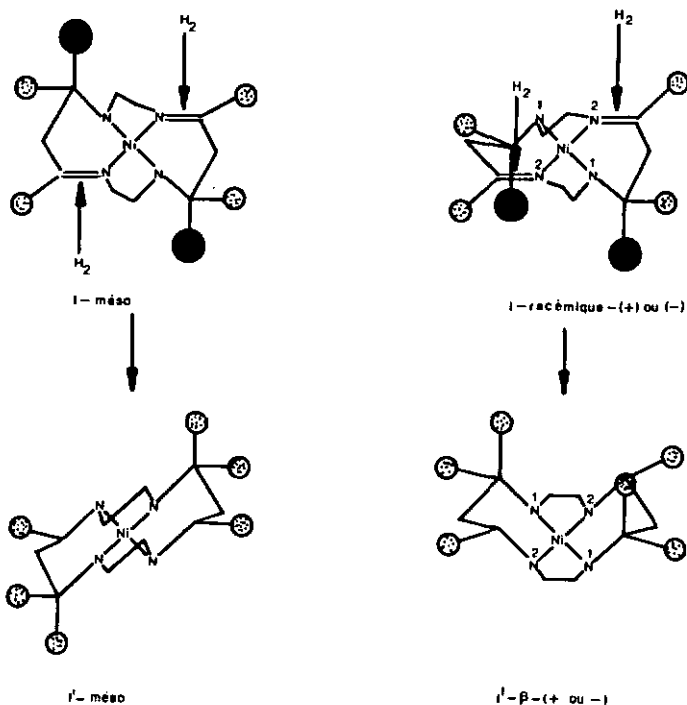
Lorsque les solutions de réduction sont analysées selon 7.4.4., des rotations (+)<sub>365</sub> (+)<sub>436</sub> (-)<sub>546</sub> (-)<sub>578</sub> ou (-)<sub>365</sub> (-)<sub>436</sub> (+)<sub>546</sub> et (+)<sub>578</sub> peuvent être occasionnellement observées. La gravimétrie du nickel(II) sous forme de bis(diméthylglyoximate)nickel(II) montre que les complexes isolés recristallisés contiennent le ligand secondaire optiquement actif. Les rotations de  $[Ni((R)-pn)_3](ClO_4)_2$  sont:  $[\alpha]_{578} = -11,8$ ,  $[\alpha]_{546} = -3,5$ ,  $[\alpha]_{436} = +11$ ,  $[\alpha]_{365} = +15,6$  ou celles de  $[Ni(tttène)((R)-pn)](ClO_4)_2$ :  $[\alpha]_{578} = -14,1$ ,  $[\alpha]_{546} = -7,41$ ,  $[\alpha]_{436} = +7,41$  et  $[\alpha]_{365} = +11,9$ .

Avec les autres types d'analyses (7.4.2. ou 7.4.3.), les rotations enregistrées sont causées par la présence de ligand secondaire optiquement actif libre ou complexé qui provient d'une mauvaise élimination lors des différentes phases de l'expérience.

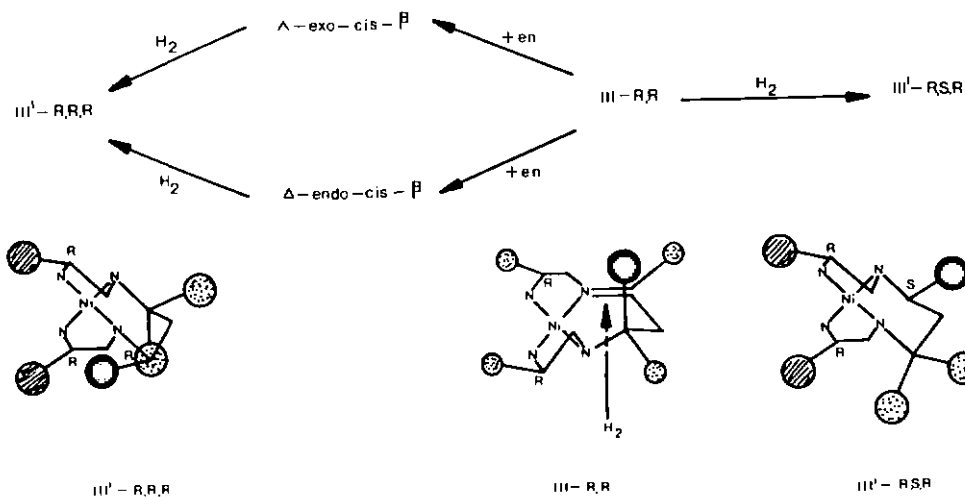
### 7.8.2. Discussion

Les réactions diastéréosélectives conduisent en général à de meilleurs rendements optiques que les réactions énantiosélectives. Le problème de la réduction énantiosélective de  $[\text{Ni}(\text{tttène})](\text{ClO}_4)_2$  ne semble pas devoir échapper à cette constatation. Les réductions diastéréosélectives étudiées par Wermeille [49] et Güntert [37] dans le cadre des complexes de nickel(II)-tétramines serviront d'exemples comparatifs.

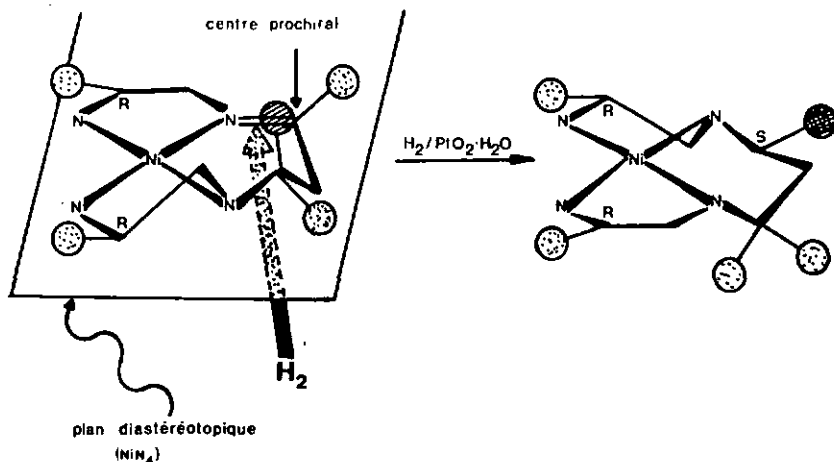
$[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  [49] est réduit diastéréospécifiquement selon le schéma suivant:



Un isomère donné de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  ne donne donc après réduction qu'un isomère de  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ . La réduction de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})]^{2+}$  (III) [37] (dpdène = diamino-1,9 diaza-3,7 pentaméthyl-1(R),4,6,6,9(R) nonaène-3) ou de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})(\text{en})]^{2+}$  est diastéréospécifique comme celle de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$ .



La diastéréospécificité de la réduction est causée, dans ces deux exemples, par une configuration déterminée du ligand à cause de centres asymétriques configurationnellement stables (carbones ou azotes) et par la présence de petites unités sur la chaîne de la tétramine (groupes méthyles axiaux sur le cycle de chélation à six membres), unités qui orientent spécifiquement le complexe sur le catalyseur selon une des faces du plan diastéréotopique ainsi que le montre le schéma suivant:



La diastéréospécificité de la réduction (induction asymétrique) est à mettre en opposition avec la relativement faible diastéréosélectivité de la réaction de coordination d'un ligand secondaire chiral (induction configurationnelle). Le facteur diastéréosélectif  $\chi$  pour cette réaction de coordination ( $\chi = K_L/K_D$  où  $K_L$  et  $K_D$  sont les constantes de formation de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})]^{2+}$  avec les énantiomères d'un ligand secondaire) vaut 2,15 et 2,3 pour respectivement le diamino-1,2 cyclohexane et le diamino-1,2 propane. Les facteurs diastéréosélectifs pour  $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$  (dpd = diamino-1,9 diaza-3,7 pentaméthyl-1(R),4,6,6,9(R) nonane) sont compris entre 1 et 1,5 pour la majorité des ligands étudiés et seules la sérine ( $\chi = 1,94$ ), la valine ( $\chi = 1,69$ ) et la phénylalanine ( $\chi = 3,15$ ) permettent d'observer une diastéréosélectivité configurationnelle plus grande.

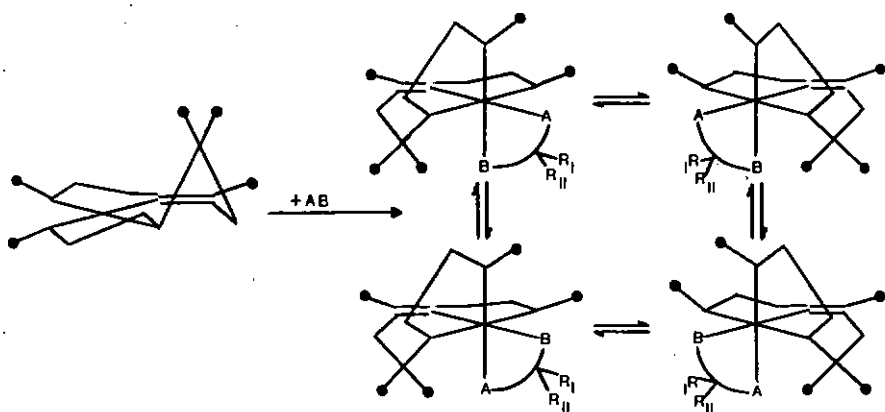
Ces deux exemples de complexes de nickel(II)-tétramine

montre qu'il n'y a pas de relation directe entre l'induction configurationnelle lors de la réaction de coordination d'un ligand secondaire et l'induction asymétrique lors de la réduction. La comparaison de ces deux types d'induction est intéressante dans l'optique du mécanisme des réductions diastéréo- et énantiométriques.

Une réduction diastéréosélective procède comme le schéma précédent le montre en une seule étape qui consiste en l'orientation spécifique du complexe sur le catalyseur. [La pureté optique du diastéréomère est évidemment incluse dans le rendement optique de la réaction et l'obtention des diastéréomères optiquement purs constitue, dans les cas étudiés, la seule limitation pour la spécificité de la réduction].

Une réduction énantiométrique procède par deux étapes non dissociables: une induction configurationnelle et une induction asymétrique. Si les conclusions tirées à partir de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$  sont applicables au cas de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ , il semble qu'on puisse prédire une faible énantiométricité pour la réduction de celui-ci. En effet, dans la mesure où ces trois complexes ont un squelette très semblable, la transposition des informations obtenues avec les deux premiers sur le troisième devrait être valable.

La stéréosélectivité lors de la réaction de coordination entre  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  et un ligand secondaire bidenté (les monodentés seront discutés plus loin) dépend essentiellement des interactions stériques entre les centres asymétriques du ligand secondaire chiral et de la tétramine. La réaction de coordination entre  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  et un ligand secondaire conduit vraisemblablement aux isomères suivants:



Deux facteurs au moins limitent les chances d'interactions stériques entre les centres asymétriques de la tétramine et du ligand secondaire :

- la double possibilité de fixation du ligand secondaire. En effet le ligand A-B coordonnera de sorte à former les isomères les plus stables, soient ceux pour lesquels les interactions stériques sont les plus faibles (substituant le plus volumineux de A-B orienté exo)
- les points de contact entre la tétramine et le ligand A-B sont éloignés comme dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ ; les interactions sont donc faibles.

Les résultats expérimentaux confirment dans leur ensemble que lors de la réaction de coordination l'information contenue dans le ligand secondaire n'est pas ou faiblement transmise à la tétramine puisque les rendements optiques des réductions sont très faibles ou nuls.

Le cas de la réduction de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  en présence de (+)-phényléthylamine doit être dissocié des réductions en présence des ligands bidentés. Si on admet que le rendement optique est proportionnel au taux de

formation du complexe mixte, la réduction peut être considérée comme énantiosélective voire spécifique. En dépit du manque de rigueur du résultat obtenu, la nature du ligand secondaire utilisé le différencie des autres ligands étudiés. La stabilité de la densité optique de la solution de réduction montre premièrement qu'il n'y a pas de réaction de décomposition de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  à l'inverse de ce qu'on observe avec les autres ligands secondaires. Cette constatation est particulièrement importante dans l'optique de la présence réelle de complexes mixtes en solution lors de l'hydrogénation. La (+)-phényléthylamine ne possède qu'un atome coordinateur; le complexe mixte formé sera très vraisemblablement un isomère trans possédant une ou deux molécules de ligand secondaire. L'absence d'isomérisation trans-cis est suggérée par le fait qu'aucune réaction lente n'est observée. Nous suggérons que le complexe mixte formé ne contient qu'une molécule de (+)-phényléthylamine (la sixième position de coordination du nickel(II) reste vacante ou est occupée par une molécule d'eau). Enfin ce ligand comporte un cycle benzénique et les ligands comprenant un cycle benzénique semblent posséder des propriétés particulières ainsi que le prouve le facteur diastéréosélectif particulièrement plus grand pour la réaction de  $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$  avec la phénylalanine qu'avec les autres ligands secondaires. La nature de ce comportement particulier est difficile à expliquer. Il doit s'agir vraisemblablement d'une interaction liante entre un groupe NH et les orbitales délocalisées du cycle (un transfert de charge) qui se fait préférentiellement avec un des énantiomères de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$ . Dans ces conditions l'approche du complexe mixte ne se ferait que par une des faces du plan

énantiotopique. La différenciation la plus nette des faces énantiotopiques se manifeste lorsque les deux positions apicales du complexe sont occupées par deux ligands différents. Pour cette raison nous postulons que le complexe mixte est un isomère *trans*-[Ni(tttène)H<sub>2</sub>O((+)-PEA)]<sup>2+</sup>.

L'absence d'énantiosélectivité peut être aussi expliquée sur la base des vitesses d'hydrogénation des espèces paramagnétiques et diamagnétiques. Les expériences discutées au chapitre 6 montrent que la formation des complexes mixtes *cis*-β s'accompagnent de la décomposition progressive de la base de Schiff. Ces résultats sont confirmés par les réductions reportées dans le tableau 7.8.1. pour lesquelles on s'aperçoit que plus le temps séparant l'hydrogénation de la préparation des solutions est long, plus le rendement de la réduction est faible. De plus si la concentration du ligand secondaire est augmentée, la décomposition de la double liaison est aussi accélérée.

La réduction des espèces paramagnétiques semble à priori plus difficile que celle des espèces diamagnétiques. En effet, la présence de molécules sur les positions apicales du complexe ou de cycles de chélation de la tétramine reliant le plan NiN à une des positions polaires aura pour conséquence:

- que la distance à laquelle [Ni(tttène)L']<sup>2+</sup> peut s'approcher du catalyseur est plus grande
- que l'encombrement stérique autour de la double liaison est plus important
- que le rôle joué par les groupes CH<sub>3</sub>-N peut être défavorable lorsque les complexes mixtes sont octaédriques.

Par conséquent si la vitesse d'hydrogénation des complexes mixtes octaédriques est plus grande que la vi-

tesse de décomposition de la double liaison mais plus petite que la vitesse de réduction des espèces diamagnétiques, toute la réduction ou presque se déroulera par le complexe planaire et l'énantiosélectivité sera nulle ou très faible. Dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})(\text{en})]^{2+}$  dont la structure est supposée être cis- $\beta$ , aucune mesure précise n'a été effectuée; il semble apparemment que les vitesses de réduction des espèces dia- et paramagnétiques soient semblables.

### 7.9. Conclusions

La transmission de l'information optique contenue dans un centre chiral d'une molécule à un centre prochiral de la même molécule dépend d'une seule étape pour les réductions diastéréosélectives et de deux étapes pour les réductions énantiosélectives. L'absence d'énantiosélectivité constatée pour la plupart des cas étudiés avec  $[\text{Ni}(\text{ttène})]^{2+}$  peut être expliquée par:

- une faible induction configurationnelle
- une durée de vie trop brève des complexes mixtes cis- $\beta$  à cause de la décomposition de la double liaison C=N
- une vitesse plus grande pour la réduction des espèces diamagnétiques que pour les espèces paramagnétiques.

Le fait qu'il n'est pas possible d'étudier dans les conditions expérimentales choisies les différentes espèces isolées limite la discussion des effets dominants. Un choix plus adéquat du ligand secondaire (ligand monodenté ou bidenté qui complexe fortement  $[\text{Ni}(\text{ttène})]^{2+}$  sans décomposer la double liaison) s'impose pour répondre aux questions posées par les résultats obtenus. D'autre part le choix de complexe(s) de nickel(II)-tétramine(s) insaturée(s) stable(s) vis-à-vis du pH et des ligands secondaires constituerait un

avantage pour l'étude chaque espèce isolée.

8. DEDOUBLEMENT DE [Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

8.1 Dédoublément partiel

Le matériel utilisé pour le dédoublément partiel sur amidon selon la méthode décrite par Wermeille [49] provient des différentes hydrogénations catalytiques décrites au chapitre 7.

Les conditions expérimentales sont les suivantes:

concentration en [Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :  $4 \times 10^{-2}$  M  
 support (l=64 cm, diam.int.=6,4 cm) : amidon  
 éluant : NaClO<sub>4</sub> 0,1%  
 volume des fractions : 10 ml  
 débit : 40 ml/h

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 8.1.1. et la figure 20.

Tableau 8.1.1. Rotations et densités optiques mesurées

N°	$\alpha_{365}$	$\alpha_{546}$	$\alpha_{578}$	$D \times 10^3$
1	43	18	16	0
2	42	17	16	5
3	44	13	15	22
4	48	10	13	67
5	52	9	11	136
6	48	11	13	190
7	44	14	14	190
8	42	15	14	176
9	40	14	14	144
10	40	15	15	101
11	40	16	15	57
12	42	17	15	26
13	39	16	15	43
14	42	17	16	201
15	50	22	19	266

Tableau 8.1.1. (suite)

N°	$\alpha_{365}$	$\alpha_{546}$	$\alpha_{578}$	$D \times 10^3$
16	71	30	25	770
17	97	43	36	1000
18	116	46	40	1120
19	121	53	45	1140
20	118	51	45	1140
21	101	44	37	1080
22	75	32	27	1030
23	62	25	23	980
24	55	21	17	920
25	50	18	16	865
26	47	15	14	795
27	45	13	12	720
28	44	12	11	630
29	41	12	11	535
30	42	12	12	438
31	42	13	12	342
32	42	11	11	250
33	44	15	13	172
34	44	16	15	172
35	47	16	14	115
36	49	18	17	75
37	51	18	18	39
38	54	19	19	16
39	57	21	21	6
41	65	23	23	2
43	69	25	25	0
54	70	26	26	0
64	47	18	18	0
74	36	15	15	0

Les fractions sont réunies d'après le tableau 8.1.1. et

la figure 20. Les sucres issus de l'hydrolyse de l'amidon sont éliminés par chromatographie sur Amberlite CG50 Na<sup>+</sup>. Les éluats sont concentrés et repris dans un minimum de NaClO<sub>4</sub> solution saturée. Les solutions sont abandonnées jusqu'à ce que [Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> optiquement actif précipite. Les cristaux sont dissous dans NaClO<sub>4</sub> 4,7 M et la rotation de la solution mesurée. [Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est recristallisé dans un minimum de NaClO<sub>4</sub> sol.sat. à chaud. Après deux cristallisations les quantités respectives de (+)<sub>365</sub>- et de (-)<sub>365</sub>-[Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont de 10 et 20 mg environ. A la troisième cristallisation, (+)<sub>365</sub>-[Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne précipite plus et (-)<sub>365</sub>-[Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> donne 5 mg de cristaux.

Les résultats des trois cristallisations sont mentionnés dans le tableau 8.1.2.

Tableau 8.1.2. Rotations de (+)<sub>365</sub>- et (-)<sub>365</sub>-[Ni(tttane)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

	$[\alpha]_{365}^{21}$	$[\alpha]_{436}^{21}$	$[\alpha]_{546}^{21}$	$[\alpha]_{578}^{21}$	$[\Phi]_{365}^{21}$	$[\Phi]_{436}^{21}$	$[\Phi]_{546}^{21}$	$[\Phi]_{578}^{21}$
<u>1<sup>ère</sup> crist.</u>								
(+) <sub>365</sub>	+39,9	-53,2	+29,9	+16,6	+194,6	-259,5	+146	+81,1
(-) <sub>365</sub>	-14,4	+18,5	-16,4	-8,2	-70,2	+90,2	-80,2	-40,1
<u>2<sup>ème</sup> crist.</u>								
(+) <sub>365</sub>	+43,5	-48,7	+36,5	+26,1	+212,4	-237,9	+178,4	+127
(-) <sub>365</sub>	-20,1	+45	-22,8	-12,5	-98	+219,7	-111,5	-60,8
<u>3<sup>ème</sup> crist.</u>								
(-) <sub>365</sub>	-15,6	+32,2	-18,5	-12,7	-76,1	+157,1	-90,3	-62

Il semble sur la base des résultats du tableau 8.1.2. que la solubilité du racémate et des énantiomères soit très voisine. En effet il n'y a pas de tendance marquée dans

Figure 21 Spectres CD

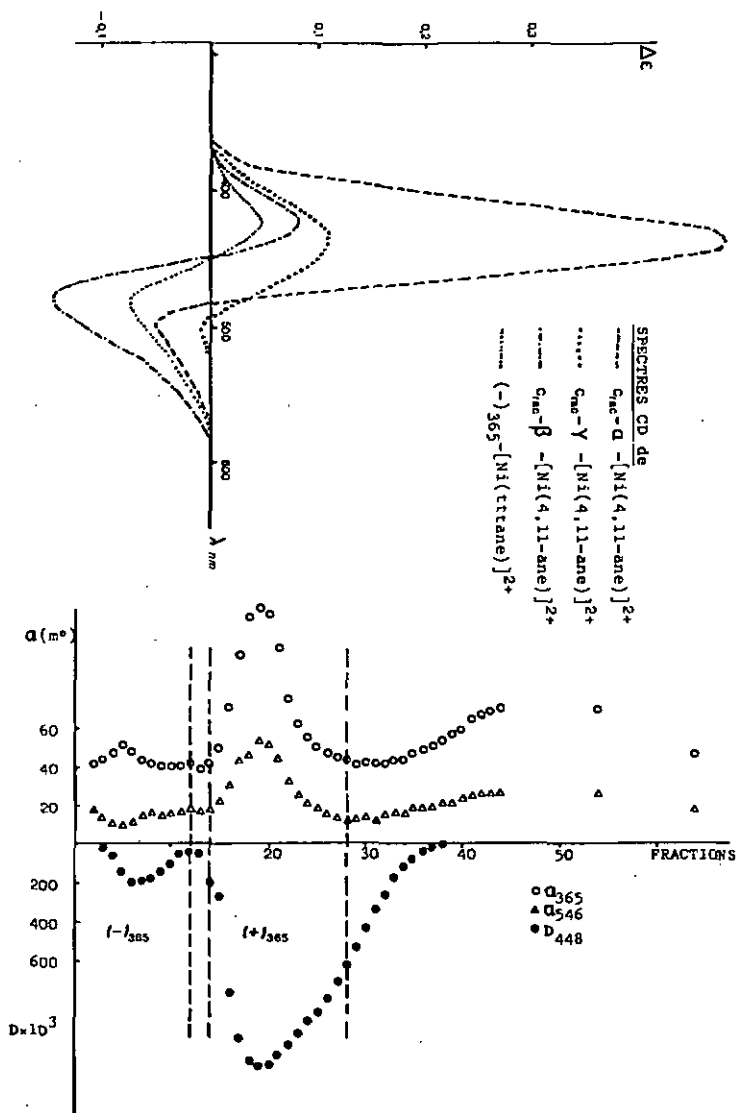
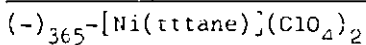


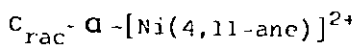
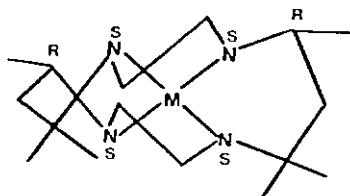
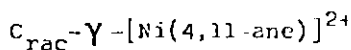
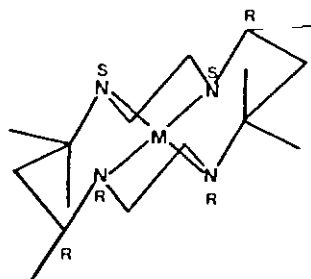
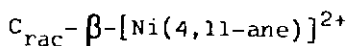
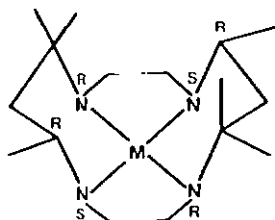
Figure 20 Diagramme d'élution de [Ni(tttane)]<sup>2+</sup>

le sens où la rotation des cristaux des différentes cristallisations évolue.

## c.2. Spectre de dichroïsme circulaire de

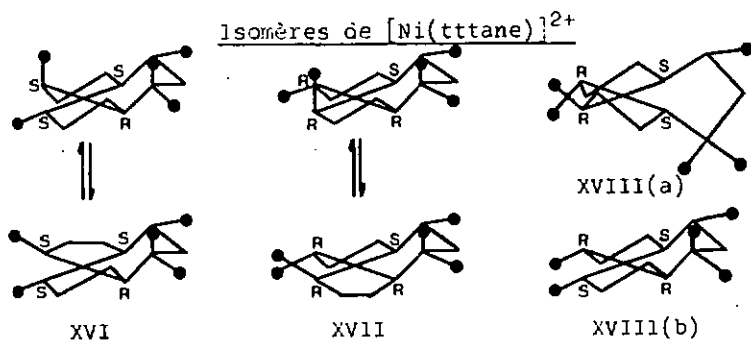


Le spectre CD d'une solution de  $(-)_{365}[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  ( $c = 2,05 \times 10^{-4}$  g/ml;  $l = 1$  cm) se compose de deux bandes d'absorption de signes opposés: l'une négative, à 400 nm ( $\Delta\epsilon = -0,074$ ) et l'autre positive, à 426 nm ( $\Delta\epsilon = 0,045$ ). Ce spectre est comparé aux spectres de  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  optiquement actif [49] (figure 21). Les structures des différents complexes macrocycliques sont:



La configuration des carbones asymétriques pour tous les isomères de  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  est R. Par analogie le carbone asymétrique de  $(-)_365\text{-}[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  devrait aussi avoir une configuration R.

Il n'est pas possible de comparer de façon plus détaillée les spectres CD des complexes macrocycliques et de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$ . En effet celui-ci est vraisemblablement présent en solution sous forme de plusieurs isomères



ainsi qu'en attestent les résultats décrits au chapitre 6. Puisqu'il n'est pas possible de prédire la contribution de chaque espèce au spectre CD, la quasi similitude des spectres de  $(-)_365\text{-}[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  et de  $C_{\text{rac}}\text{-}\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  (rapport des intensités des bandes négatives/positives respectivement de 1,6 et 1,8 (environ 0,1 pour les autres isomères de  $[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$ )) et l'identité des longueurs d'onde d'absorption pour ces deux complexes ne peut être que fortuite. S'il ne s'agissait pas là que d'une pure coïncidence, il semble que l'isomère XVIII(b) dont la configuration des azotes secondaires est  $\text{N}_2(\text{R})\text{N}_5(\text{S})\text{N}_9(\text{R})\text{N}_{12}(\text{S})$  puisse être responsable de ce spectre car pour  $C_{\text{rac}}\text{-}\beta\text{-}[\text{Ni}(4,11\text{-ane})]^{2+}$  la configurations des azotes

secondaires est aussi KSRs.

### 3.3. Conclusions

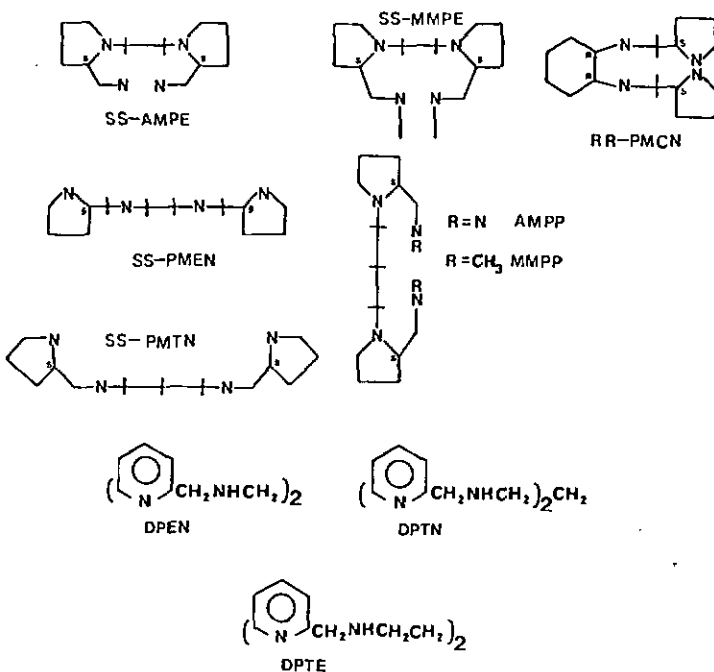
Le spectre CD de  $(-)_305\text{-[Ni(tttane)](ClO}_4)_2$  ne permet pas l'attribution d'une configuration absolue sûre à ce complexe car celui-ci est présent en solution sous forme de plusieurs isomères. Des indices font penser qu'un isomère particulier peut contribuer plus que les autres à ce spectre CD.

ABREVIATIONS

en	diamino-1,2 éthane
N-Meen	N-méthyl diamino-1,2 éthane
N,N-diMeen	N,N-diméthyl diamino-1,2 éthane
pn	diamino-1,2 propane
N-phén	N-phényl diamino-1,2 éthane
dmp	diamino-2,4 méthyl-2 pentane
maipane	amino-2 imino-4 méthyl-2 pentane
dabp	diamino-2,2' biphényle
2,2,2-tet	diamino-1,8 diaza-3,6 octane
2,3,2-tet	diamino-1,9 diaza-3,7 nonane
3,2,3-tet	diamino-1,10 diaza-4,7 décane
3,3,3-tet	diamino-1,11 diaza-4,8 undécane
3,22,3-tet	bis-N,N'-(amino-2 éthyl)pipérazine
tttane	triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tridécane
AMPE <sup>a)</sup>	bis-(aminométhyl-2 pyrrolidinyl)-1,2 éthane
MMPE <sup>a)</sup>	bis-(N-méthylaminométhyl-2 pyrrolidinyl)-1,2 éthane
PMCN <sup>a)</sup>	N,N'-(pyrrolidinyl-2 méthyl) trans-diamino-1,2 cyclohexane
PMEN <sup>a)</sup>	bis-(pyrrolidinyl-2)-1,6 diaza-2,5 hexane
AMPP <sup>a)</sup>	bis-(aminométhyl-2 pyrrolidinyl)-1,3 propane
MMPP <sup>a)</sup>	bis-(N-méthylaminométhyl-2 pyrrolidinyl)-1,3 propane
PMTN <sup>a)</sup>	bis-(pyrrolidinyl-2)-1,7 diaza-2,6 heptane
DPEN <sup>a)</sup>	bis-(aminométhyl-2 pyridyl)-1,2 éthane
DPTN <sup>a)</sup>	bis-(aminométhyl-2 pyridyl)-1,3 propane
DPTE <sup>a)</sup>	bis-(aminométhyl-2 pyridyl)-1,4 butane
[12]-ane	tétraaza-1,4,7,10 cyclododécane
[13]-ane	tétraaza-1,4,7,10 cyclotridécane
[14]-ane	=cyclam=tétraaza-1,5,8,12 cyclotétradécane
iso[14]-ane	=isocyclam=tétraaza-1,4,7,11 cyclotétradécane
[15]-ane	tétraaza-1,4,8,12 cyclopentadécane
TMC	tétraméthyl-1,5,8,12 tétraaza-1,5,8,12 cyclotétradécane
1(14)-CTH	triméthyl-2,4,4 tétraaza-1,5,8,12 cyclotétradécane

tttène	triméthyl-6,8,8 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5
ptténe	pentaméthyl-2,6,8,8,12 tétraaza-2,5,9,12 tridécène-5
dtddène	N,N'-diphényl-1,11 triméthyl-5,7,7 diamino-1,11 diaza-4,9 undécène-4
1(14)-CT	triméthyl-2,4,4 tétraaza-1,5,8,12 cyclotétradécène-1

a) formules développées de:



## FORMULES BRUTES ET POIDS MOLECULAIRES

en	$C_2H_8N_2$	60,10
N-Meen	$C_3H_{10}N_2$	74,13
pn	$C_3H_{10}N_2$	74,13
N,N-diMeen	$C_4H_{12}N_2$	88,15
maipane	$C_6H_{14}N_2$	114,19
dmp	$C_6H_{16}N_2$	116,21
2,3,2-tet	$C_7H_{20}N_4$	160,26
N-Phén	$C_8H_{12}N_2$	136,20
tttène	$C_{12}H_{28}N_4$	228,38
tttane	$C_{12}H_{30}N_4$	230,40
1(14)-CT	$C_{13}H_{28}N_4$	240,39
1(14)-CTH	$C_{13}H_{30}N_4$	242,41
pttène	$C_{14}H_{32}N_4$	256,44
dtddène	$C_{22}H_{32}N_4$	352,53
$[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$	$NiH_{18}N_6O_8Cl_2$	359,79
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 \times 2H_2O$	$NiH_{22}N_6O_2Cl_2$	267,83
$[Ni(en)_3]Cl_2 \times 2H_2O$	$NiC_6H_{28}N_6O_2Cl_2$	345,93
$[Ni(en)_3](ClO_4)_2$	$NiC_6H_{24}N_6O_8Cl_2$	437,91
$[Ni(N-Meen)_2]Cl_2$	$NiC_6H_{20}N_4Cl_2$	277,88
$[Ni(N-Meen)_3]Cl_2 \times 2H_2O$	$NiC_9H_{34}N_6O_2Cl_2$	388,03
$[Ni(N-Meen)_3](ClO_4)_2$	$NiC_9H_{30}N_6O_8Cl_2$	480,00
$[Ni(pn)_3]Cl_2 \times 2H_2O$	$NiC_9H_{34}N_6O_2Cl_2$	388,03
$[Ni(pn)_3](ClO_4)_2$	$NiC_9H_{30}N_6O_8Cl_2$	480,00
$[Ni(maipane)_2](ClO_4)_2$	$NiC_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$	485,99
$[Ni(dmp)_2](ClO_4)_2$	$NiC_{12}H_{30}N_4O_8Cl_2$	490,03
$[Ni(tttène)](ClO_4)_2$	$NiC_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$	485,99
$[Ni(tttène)]Cl_2$	$NiC_{12}H_{28}N_4Cl_2$	358,00
$[Ni(tttane)](ClO_4)_2$	$NiC_{12}H_{30}N_4O_8Cl_2$	488,01
$[Ni(1(14)-CT)](ClO_4)_2$	$NiC_{13}H_{28}N_4O_8Cl_2$	498,01
$[Ni(1(14)-CT)]ZnCl_4$	$NiZnCl_{13}H_{28}N_4Cl_4$	506,28

[Ni(1(14)-CTH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NiC <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	500,02
[Ni <sub>2</sub> (2,3,2-tet) <sub>2</sub> ]Cl <sub>4</sub> ×4H <sub>2</sub> O	Ni <sub>2</sub> C <sub>21</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	812,01
[Ni(pltène)Cl]ClO <sub>4</sub>	NiC <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	450,05
[Ni(dtddène)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NiC <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	610,14
[Ni(N-phén) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NiC <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	666,20
[Ni(N-phén) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	NiC <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	574,24
[Co(en) <sub>3</sub> ]I <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	CoC <sub>6</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> OI <sub>3</sub>	637,96
[Co(N-Meen) <sub>3</sub> ]I <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	CoC <sub>9</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> OI <sub>3</sub>	680,05

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T.M.Lowry, Optical Rotatory Power, Longmans, Green and Co., London, 1935
- [2] J.H.Van't Hoff, The Arrangement of Atoms in Space, 2nd ed., p.30, 1897, 3rd ed., p.8, 1908
- [3] M.Jamin, Compt.Rend.Acad.Sci., 31, 696(1850)
- [4] H.Becquerel, Compt.Rend.Acad.Sci., 108, 997(1899)
- [5] A.Byk, Z.phys.Chem., 49, 641(1904)
- [6] O.Burckardt, Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 13, 179(1974)
- [7] H.B.Kagan, G.Balavoine, A.Moradpour, J.Mol.Evol., 4, 41(1974)
- [8] W.E.Elias, J.chem.Ed., 49, 448(1972)
- [9] K.Harada, Naturwiss., 57, 114(1970)
- [10] W.A.Bonner, dans Exobiology, R.Ponnamperna Ed., North Holland Publishing Co., Amsterdam, p.170-234, 1972
- [11] W.Thiemann, Naturwiss., 61, 476(1974)
- [12] G.W.Wheland, Advanced Organic Chemistry, J.Wiley and Sons Inc., N.Y., 3rd ed., p.330, 1960
- [13] W.Kuhn, E.Braun, Naturwiss., 17, 227(1929)  
W.Kuhn, E.Knopf, Naturwiss., 18, 183(1930); Z.phys.Chem., 7B, 292(1930)
- [14] K.L.Stevenson, J.Am.chem.Soc., 94, 6652(1972)
- [15] G.Balavoine, A.Moradpour, H.B.Kagan, J.Am.chem.Soc., 96, 5152(1974)
- [16] J.J.Flores, W.A.Bonner, G.A.Massey J.Am.chem.Soc., 99, 3622(1977)
- [17] L.Mörtberg, Nature, 232, 105(1971)
- [18] E.I.Klabunovski, dans Aspects of the Origin of Life, M.Florkin Ed., Pergamon Press, Oxford, p.105, 1960
- [19] E.E.Turner, M.M.Harris, Quart.Rev., 1, 299(1947)
- [20] D.H.Kenyon, G.Steinman, Biochemical Predestination, McGraw-Hill Book Co., N.Y., p.215, 1969
- [21] G.M.Schwab, F.Rost, L.Rudolph, Kolloid.Z., 68, 157(1934)

- [22] G.M.Schwab, L.Rudolph, *Naturwiss.*, 20, 363(1932)
- [23] R.Tsuchida, M.Kobayashi, A.Nakamura, *J.chem.Soc.Jpn.*, 56, 1339(1935)
- [24] P.R.Kawasmaneck, W.A.Bonner, *J. Am. chem. Soc.*, 99, 44 (1977)
- [25] W.A.Bonner, P.R.Kawasmaneck, *J.Org.Chem.*, 41, 2225 (1976)
- [26] W.A.Bonner, P.R.Kawasmaneck, F.S.Martin, *Origins of Life*, 6, 267(1975)
- [27] id., *Science*, 186, 143(1974)
- [28] R.M.Ponnampetruna, R.M.Lemmon, R.H.Mariner, M.Clavin, *Proc.Nat.Acad.Sci.(USA)*, 49, 737(1963)
- [29] G.Wald, *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, 69, 352(1957)
- [30] K.R.Hanson, I.A.Rose, *Acc.chem.Res.*, 8, 1(1975)
- [31] K.Bernauer, *Topics in Current Chemistry*, 65, 1(1976)
- [32] M.Nakazaki, *Shape and Symmetry of Organic Molecules*, Nankodo, Tokyo, 1965
- [33] R.S.Cahn, C.K.Ingold, V.Prelog, *Ang.Chem.*, 78, 413(1966); *Ang.Chem., Int.Ed.Engl.*, 5, 385(1966)
- [34] J.Dugundji, R.Kopp, D.Marquarding, I.Ugi, *Topics in Current Chemistry*, 75, 165(1978)
- [35] Lord Kelvin, *Baltimore Lectures*, London, C.J.Clayand Sons, 1904
- [36] Y.Izumi, *Angew.Chem.*, 83, 956(1971); *Angew.Chem.Int. Ed.Engl.*, 10, 871(1971)
- [37] B.Güntert, S.Claude, K.Bernauer, *Helv.*, 58, 780(1975); B.Güntert, *Thèse*, Université de Neuchâtel 1973
- [38] S.Akabori, Y.Izumi, Y.Fujii, S.Sakurai, *Nature*, 178, 323(1956); *J.chem.Soc.Jpn., Pure Chem.Sec.(Nippon Kagaku Zasshi)*, 77, 1374(1956); *ibid*, 78, 886(1957)
- [39] T.Isoda, A.Ichakawa, T.Shimamoto, *J.Sci.Res.Inst. (Rikenhokoku)*, 34, 134, 143(1958)
- [40] R.E.Padgett, R.L.Beamer, *J.Pharm.Sci.*, 53, 689(1964)

- [41] R.L.Beamer,C.S.Fickling,J.H.Erwing,J.pharm.Sci.,  
56,1029(1967)  
R.L.Beamer,R.H.Belding,C.S.Fickling,J.pharm.Sci.,  
58,1142(1969);*ibid.*,58,1419(1969)
- [42] L.Pasteur,Compt.Rend.Acad.Sci.,46,615(1858)
- [43] D.P.Mellor,D.P.Craig,Topics in Current Chemistry,  
63,1(1976)
- [44] D.P.Craig,P.E.Shipper,Proc.Roy.Soc.London,342A,  
19(1975);*idem.*,Chem.Phys.Letters,25,476(1974)
- [45] R.S.Schallenberger,T.E.Acree,Handbook of Sensory  
Physiology,Vol IV,Springer Verlag,Berlin,1971
- [46] L.Friedeman,J.G.Miller,Science,172,1044(1971)
- [47] A.Albert,Selective toxicity,Chapman Ed.,5th ed.,  
1973
- [48] B.Bosnich,D.W.Watts,J.Am.chem.Soc.,90,5744(1968)
- [49] M.Wermeille,Thèse,Université de Neuchâtel,1974
- [50] V.Carassiti,J.Inorg.Nucl.Chem.,8,227(1958)
- [51] G.T.Barnes,J.R.Backhouse,F.P.Dwyer,E.C.Gyarfas,  
Proc.Roy.Soc.N.S.W.,89,151(1956)
- [52] P.Rây,N.K.Dutt,J.Ind.chem.Soc.,18,289(1941);*ibid.*,  
20,81(1943)
- [53] F.P.Dwyer,N.R.Davies,Trans.Farad.Soc.,50,24(1954)
- [54] F.P.Dwyer,E.C.Gyarfas,M.F.O'Dwyer,Nature,167,1036  
(1951)
- [55] K.Myoshi,K.Sata,H.Yoneda,J.phys.Chem.,80,649(1976)
- [56] J.H.Ritsema,J.C. van de Grampel,F.Jellinek,Rec.  
Trav.chim.,88,411(1969)
- [57] E.Fischer,Ber.,27,2984(1894)  
A.G.Ogston,Nature,162,963(1948)
- [58] C.A.Bernhard,Thèse,Université de Neuchâtel,1975
- [59] T.Yasui,J.Hidaka,Y.Shimura,Bull.chem.Soc.Jpn.,38,  
2025(1965)
- [60] Inorg.Chem.,9,1(1970)
- [61] A.M.Sargeson,G.H.Searle,Inorg.Chem.,4,45(1965);  
*ibid.*,6,787(1967)
- [62] J.H.Worrell,D.H.Busch,Inorg.Chem.,8,1563(1969)

- [63] E.J. Correy, J.C. Bailar, *J. Am. chem. Soc.*, 81, 2620 (1959)
- [64] G.R. Brubaker, *J. chem. Ed.*, 51, 608 (1974)
- [65] D.A. Buckingham, P.A. Marzilli, A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 6, 1032 (1967)
- [66] M. Goto, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, 8, 358 (1969)
- [67] Y. Yoshikawa, F. Fujii, K. Yamasaki, *Proc. Jpn. Acad.*, 43, 495 (1967)
- [68] R.G. Asperger, C.F. Liu, *Inorg. Chem.*, 4, 1395 (1965);  
*ibid.*, 6, 796 (1967)
- [69] M. Saburi, S. Yoshikawa, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, 45, 806,  
1086, 1443 (1972); *ibid.*, 49, 2100 (1978)
- [70] M. Goto, H. Matsushita, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, 12, 1498 (1973)
- [71] G.R. Brubaker, D.P. Schaefer, J.H. Worrell, J.I. Legg,  
*Coord. Chem. Rev.*, 7, 161 (1971)
- [72] M. Goto, A. Okubo, T. Sawai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, 9, 1488 (1970)
- [73] G.H. Searle, M. Petkovic, F.R. Keene, *Inorg. Chem.*, 13,  
399 (1974)
- [74] G.H. Searle, A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 4, 45 (1965); *ibid.*,  
12, 1014 (1973)
- [75] dans Y. Saito, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 305 (1974)  
K. Toriumi, Y. Saito, *Acta Crystall.*, 31B, 1247 (1975)
- [76] G.R. Brubaker, R.A. Euler, *Inorg. Chem.*, 11, 2357 (1972)  
B. Bosnich, *Proc. Roy. Soc.*, 297A, 88 (1967)  
B. Bosnich, W.R. Kneen, 9, 2191 (1970)  
J. Cragel, G.R. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 11, 303 (1972)
- [77] J. Häfeli, Thèse, Université de Neuchâtel, 1975
- [78] H.G. Hamilton, M.D. Alexander, *Inorg. Chem.*, 5, 2060 (1966);  
*ibid.*, *J. Am. chem. Soc.*, 85, 5065 (1967)  
M.D. Alexander, P.C. Harrington, A. van Heuvelen, *J.*  
*phys. Chem.*, 75, 3355 (1971)
- [79] B. Bosnich, R.D. Gillard, E.D. McKenzie, G.A. Webb, *J.*  
*chem. Soc.*, 1966A, 1331
- [80] R. Niththyananthan, A.L. Tobe, *Inorg. Chem.*, 8, 1589 (1969)

- [81] G.R.Brubaker, D.P.Schaefer, *Inorg.Nucl.chem.Letters*, 6, 237(1970); *ibid.*, *Inorg.Chem.*, 9, 2373(1970); *ibid.*, 10, 811, 968(1971)
- [82] P.C.Harrington, S.Linke, M.D.Alexander, *Inorg.Chem.*, 12, 168(1973)
- [83] F.Mizukami, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 48, 472, 1205(1975)
- [84] M.Goto, T.Makino, M.Saburi, S.Yoshikawa, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 49, 1879(1976)
- [85] A.Fujioka, S.Yano, S.Yoshikawa, *Inorg.Nucl.chem.Letters*, 11, 341(1975)
- [86] S.Yano, K.Furuhashi, S.Yoshikawa, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 50, 685(1977); *ibid.*, 23rd Symposium on Coordination Chemistry, Kyushu, Japon, 1973
- [87] B.Bosnich, J.B.McHarrowfield, *Inorg.Chem.*, 14, 853, 861(1975)
- [88] P.W.R.Corfield, J.C.Dabrowiak, *Inorg.Chem.*, 12, 1734 (1973)
- [89] L.J.DeHayes, M.Parris, D.H.Busch, *Chem.Comm.*, 1971, 1398
- [90] S.Yano, A.Fujioka, S.Yoshikawa, 24th Symposium on Coordination Chemistry, Kanazawa, Japon, 1975  
*id.*, *Inorg.Chem.*, 17, 14(1978)
- [91] S.Yaba, S.Yano, S.Yoshikawa, *Inorg.Nucl.chem.Letters*, 12, 267(1976)
- [92] M.J.Jun, C.F.Liu, *Inorg.Chem.*, 14, 2310(1975); *id.*, *J.chem.Soc.Dalton*, 1976, 1031
- [93] M.J.Jun, C.F.Liu, *Inorg.chim.Acta*, 15, 111(1975); *id.*, *J.Coord.Chem.*, 5, 11(1975)
- [94] N.C.Payne, *Inorg.Chem.*, 11, 1376(1972); *ibid.*, 12, 1151(1973)
- [95] B.Bosnich, J.B.McHarrowfield, H.Boucher, *Inorg.Chem.*, 14, 815(1975)
- [96] B.Bosnich, J.B.McHarrowfield, *Inorg.Chem.*, 14, 836(1975)
- [97] D.A.Buckingham, I.E.Maxwell, A.M.Sargeson, *Inorg.Chem.*, 9, 2663(1970); *ibid.*, 12, 2019(1973)

- [98] L.J. DeHayes, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 12, 2010 (1973)
- [99] G.R. Brubaker, D.P. Schäfer, *Inorg. Chem.*, 10, 811 (1971)
- [100] M.D. Alexander, H.G. Hamilton, *Inorg. Chem.*, 8, 2131 (1969)
- [101] J. Cragel, G.R. Brubaker, 11, 303 (1972)
- [102] T. Tanimura, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, S. Hirai, K. Yamasaki, *J. Coord. Chem.*, 3, 161 (1973)
- [103] E. Ahmed, M.L. Tobe, *Inorg. Chem.*, 14, 1 (1975); *ibid.*, 15, 2635 (1976)
- [104] R.C. Job, T.C. Bruce, *J. Am. chem. Soc.*, 96, 809 (1974)  
R.C. Job, *Chem. Comm.*, 1977, 258
- [105] N.F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 3 (1968)
- [106] H.C. Nelson, D.E. Goldberg, *Inorg. chim. Acta*, 19, L23 (1976)
- [107] I. Lifschitz, J.G. Bos, K.M. Dijkema, *Z. anorg. allg. Chem.*, 242, 97 (1939)  
I. Lifschitz, F.L.M. Schouteden, *Rec. Trav. chim.*, 58, 411 (1939)
- [108] C.X. Jørgensen, *Acta. chem. Scand.*, 11, 399 (1957)
- [109] K. Sone, M. Kato, *Z. anorg. allg. Chem.*, 301, 277 (1959)
- [110] H.K.J. Powell, N.F. Curtis, *Aust. J. Chem.*, 26, 977 (1973)
- [111] F. Basolo, Y.T. Chen, R.K. Murmann, *J. Am. chem. Soc.*, 76, 956 (1954)
- [112] A. McPherson, M.G. Rossmann, D.W. Margerum, M.R. James, *J. Coord. Chem.*, 1, 39 (1971)
- [113] F. Hory, K. Matsumoto, S. Ooi, H. Kuroya, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, 50, 138 (1977)
- [114] N.F. Curtis, D.A. House, *J. chem. Soc.*, 1965, 6194
- [115] D.F. Cook, E.D. McKenzie, *Inorg. chim. Acta*, 31, 59 (1978)
- [116] J.G. Gibson, E.D. McKenzie, *J. chem. Soc.*, 1971A, 1666
- [117] N.F. Curtis, *J. chem. Soc.*, 1963, 4109, 4115
- [118] J.G. Gibson, E.D. McKenzie, *J. chem. Soc.*, 1971A, 1029;  
*id.*, *J. chem. Soc. Dalton*, 1974, 989
- [119] D.F. Cook, E.D. McKenzie, *Inorg. chim. Acta*, 29, 193 (1978)
- [120] R.G. Wilkins, R. Yelin, W.D. Margerum, D. Weatherburn, *J. Am. chem. Soc.*, 95, 4326 (1969)

- [121] K.J.Iwin,R.Jamison,J.J.McGarvey,J.Am.chem.Soc.,  
94,1763(1972)
- [122] C.Creutz,N.Sutin,J.Am.chem.Soc.,95,7177(1873)
- [123] J.J.Fitzgerald,G.R.Brubaker,Inorg.Chem.,12,  
2988(1973)
- [124] L.Fabbrizzi,P.Paoletti,Gazz.chim.ital.,104,929  
(1974)
- [125] A.Anichini,L.Fabbrizzi,P.Paoletti,R.M.Clay,Inorg.  
chim.Acta,24,L21(1977)
- [126] L.Fabbrizzi,Inorg.Chem.,16,2667(1977)
- [127] F.Hinz,D.W.Margerum,Inorg.Chem.,13,2941(1974)
- [128] R.Barbucci,L.Fabbrizzi,P.Paoletti,A.Vacca,J.chem.  
Soc.Dalton,1973,1763
- [129] L.Sacconi,P.Paoletti,M.Ciampolini,J.chem.Soc.,  
1961,5115
- [130] L.Fabbrizzi,R.Barbucci,P.Paoletti,J.chem.Soc.  
Dalton,1972,1529
- [131] D.C.Weatherburn,E.J.Billo,J.P.Jones,D.W.Margerum,  
Inorg.Chem.,9,1557(1970)
- [132] P.Teyssié,G.Anderegg,G.Schwarzenbach,Bull.Soc.  
chim.Belg.,71,177(1962)
- [133] R.Barbucci,L.Fabbrizzi,P.Paoletti,J.chem.Soc.  
Dalton,1972,745
- [134] L.Fabbrizzi,P.Paoletti,R.M.Clay,Inorg.Chem.,17,  
1042(1978)
- [135] R.G.Lacoste,A.E.Martell,Inorg.Chem.,3,881(1964)
- [136] G.Anderegg,N.G.Podder,P.Bläuenstein,M.Hangartner,  
H.Stünzi,J.Coord.Chem.,4,267(1975)
- [137] P.Paoletti,L.Fabbrizzi,R.Barbucci,Inorg.Chem.,  
12,1861(1973)
- [138] G.R.Graybill,J.W.Wrathall,J.L.Ihrig,Inorg.Chem.,  
11,722(1972)
- [139] T.Murakami,M.Hatano,Inorg.Chem.,15,2119(1976)
- [140] D.K.Cabiness,D.W.Margerum,J.Am.chem.Soc.,91,  
6540(1969)

- [141] L.Fabbrizzi, P.Paoletti, A.B.P.Lever, *Inorg.Chem.*, 15, 1502(1976)
- [142] P.Paoletti, L.Fabbrizzi, R.Barbucci, *Inorg.chim. Acta Rev.*, 7, 43(1973)
- [143] M.Kodama, E.Kimura, *Chem.Comm.*, 1975, 891; *id.*, *J.chem. Soc.Dalton*, 1976, 116, 2341
- [144] A.Anichini, L.Fabbrizzi, P.Paoletti, R.M.Clay, *Chem. Comm.*, 1977, 244
- [145] A.Anichini, L.Fabbrizzi, P.Paoletti, R.M.Clay, *Inorg. chim.Acta*, 22, L25(1977)
- [146] T.G.Campbell, F.L.Urbach, *Inorg.Chem.*, 12, 1836, 1840, 1847(1973)
- [147] J.Hidaka, Y.Shimura, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 43, 2999(1970)
- [148] S.Kitagawa, T.Murakami, M.Hatano, *Chem.Lett.*, 1974, 925, 1535; *id.*, *Inorg.Chem.*, 14, 2347(1975); *ibid.*, 15, 1378, 1953(1976); *id.*, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 49, 2631(1976)
- [149] W.A.Freeman, *Inorg.Chem.*, 17, 2982(1978)
- [150] K.Nakajima, T.Shinuchi, M.Tauchi, *Chem.Abstracts*, 69, 58928z(1968)
- [151] R.C.O'Gee, H.M.Woodburn, *J. Am.chem.Soc.*, 73, 1370(1951)
- [152] F.Basolo, K.Murman, *J. Am.chem.Soc.*, 74, 2373(1952)
- [153] F.Dwyer, F.L.Garvan, A.Shulman, *J. Am.chem.Soc.*, 81, 290(1959)
- [154] J.C.Bailar, H.B.Jonassen, A.D.Gott, *J. Am.chem.Soc.*, 74, 3131(1952)
- [155] E.Matter, *Helv.*, 30, 1114(1947)
- [156] J.van Alphen, *Rec.Trav.chim.*, 55, 835(1936)
- [157] *Inorg.Synth.*, Vol VI, 185, 198, 200, McGrawhill, 1960
- [158] N.F.Curtis, T.Milestone, *Aust.J.Chem.*, 28, 275(1975)
- [159] E.K.Barefield, F.Wagner, *Inorg.Chem.*, 12, 2435(1973)
- [160] E.Brown, M.Ragault, *Bull.chem.Soc.Jpn.*, 47, 1727(1974)
- [161] M.Wermeille, E.Sledziewska, K.Bernauer, *Helv.*, 57, 180(1974)
- [162] H.Stoekli-Evans, *Helv.*, 59, 981(1976)

- [163] Y. Izumi, M. Imaida, H. Fukawa, S. Akabori, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, 36, 21 (1963)
- [164] Y. Izumi, A. Tai, *Stereodifferentiating Reactions, The Nature of asymmetric Reactions*, Kodansha Ltd Tokyo and Academic Press, London, 1977
- [165] A. I. Vogel, *a Textbook of Practical Organic Chemistry*, 3rd Ed., Longman, London, p. 871
- [166] L. G. Warner, D. H. Busch, *J. Am. chem. Soc.*, 91, 4092 (1969)
- [167] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, dans *Topics in Stereochemistry*, Vol 10, E. L. Eliel et N. L. Allinger ed., J. Wiley and Sons, N. Y., 1978
- [168] L. F. Lindoy, D. H. Busch, *Inorg. Prep. React.*, 6, 1 (1971)
- [169] N. F. Curtis, *Chem. Comm.*, 1966, 982
- [170] N. F. Curtis, D. F. Cook, *Chem. Comm.*, 1967, 967
- [171] C. J. Hipp, L. F. Lindoy, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 11, 1988 (1972)
- [172] E. K. Barefield, F. V. Lovecchio, N. E. Tokel, E. Ochiai, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 11, 283 (1972)
- [173] D. C. Olson, J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.*, 8, 1611 (1969)
- [174] N. F. Curtis, G. W. Reader, *J. chem. Soc.*, 1971A, 1771
- [175] N. F. Curtis, *J. chem. Soc.*, 1965, 925
- [176] P. Boldt, W. Thielecke, H. Luthe, *Ber.*, 104, 353 (1971)
- [177] A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. B. Kagan, G. Tsoncaris, *J. Am. chem. Soc.*, 93, 2353 (1971); *id.*, *Tetrah. Lett.*, 1971, 2479  
W. J. Bernstein, M. Calvin, O. Burchardt, *J. Am. chem. Soc.*, 94, 494 (1972); *id.*, *Tetrah. Lett.*, 1972, 2195
- [178] N. F. Curtis, *J. chem. Soc.*, 1968A, 1584
- [179] E. Zeigerson, G. Ginzburg, N. Schwartz, Z. Luz, D. Meyerstein, *Chem. Comm.*, 1979, 241
- [180] L. Fabbrizzi, *Inorg. chim. Acta*, 36, L391 (1979)
- [181] L. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, 18, 441 (1979)
- [182] N. Herron, P. Moore, *Inorg. chim. Acta*, 36, 89 (1979); *id.*, *J. chem. Soc. Dalton*, 1979, 441

- [183] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. chem. Soc.*, 81, 538 (1959)
- [184] L. Y. Martin, C. R. Sperati, D. H. Busch, *J. Am. chem. Soc.*, 99, 2968 (1977)
- [185] B. Bosnich, R. Mason, P. J. Pauling, G. B. Robertson, M. L. Tobe, *Chem. Comm.*, 1965, 97  
B. W. Brown, E. C. Lingafelter, *Acta Crystall.*, 16, 753 (1963)  
L. K. Minacheva, M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, *J. struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 10, 72 (1969)  
S. C. Nyburg, J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 3, 468 (1964)
- [186] M. F. Richardson, R. E. Sievers, *J. Am. chem. Soc.*, 94, 4134 (1972)
- [187] J. Mrozinski, R. A. Kolinski, B. Jezowska-Trezbiatowska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, 23, 847 (1975)
- [188] R. A. Kolinski, B. Korybut-Daszkiewicz, *Inorg. chim. Acta*, 14, 237 (1975)
- [189] H. Kobayashi, B. Korybut-Daszkiewicz, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, 45, 2485 (1972)
- [190] R. A. Kolinski, B. Korybut-Daszkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, 17, 3 (1969)
- [191] W. Jehn, *Z. anor. allg. Chem.*, 351, 260 (1967)
- [192] J. F. Myers, N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, 12, 1238 (1973)
- [193] G. Dyer, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 4, 1398 (1965)
- [194] A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 4, 1665 (1965)
- [195] N. J. Rose, M. S. Elder, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 6, 1924 (1967)
- [196] B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. chem. Soc.*, 1961, 3091
- [197] S. F. Pavkovic, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 4, 1091 (1965)
- [198] C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968)
- [199] G. S. Vigee, C. L. Watkins, H. F. Bower, *Inorg. chim. Acta*, 35, 255 (1979)
- [200] E. Sledziewska, L. Plachta, D. Vonderschmitt, K. Bernauer, *Chimia*, 25, 332 (1971)  
E. Sledziewska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim.*, 20, 49 (1972)

- [201] H.L.Cohen,G.F.Wright,J.Org.Chem.,18,432(1953)
- [202] N.Allentoff,G.F.Wright,J.Org.Chem.,22,1(1957)
- [203] H.J.Bruer,R.Haller,Tetr.Lett.,1972,5227
- [204] J.Grimshaw,R.N.Gourley,R.G.Miller,J.chem.Soc.,  
1970C,2318
- [205] F.Cramer,W.Dietsche,Chem.Ber.,92,1739(1959)
- [206] H.Wuyts,Bull.Soc.chim.Belg.,30,30(1921)
- [207] Y.Shibata,R.Tsuchida,Bull.chem.Soc.Jap.,4,142(1929)
- [208] Y.I.Petrov,E.I.Klabnovskii,A.A.Balandin,Kinetika  
i Kataliz,8,814(1967)
- [209] E.I.Klabnovskii,Y.I.Petrov,Dokl.Akad.Nauk.SSSR,  
173,1125(1967)
- [210] E.I.Klabunovskii,A.P.Terent'ev,Aspects of the Origin  
of Life, M.Lorkin édit.,Pergamon Press, Oxford,1960  
C.Ponnamperuna,N.W.Gabel,Space and Life Sciences,  
1,64(1968)

## Résumé

Les problèmes liés à l'étude de la réduction énantio-sélective de groupes prochiraux  $R_1R_2C=NR_3$  dans des complexes nickel(II)-tétramines constituent l'essentiel de ce travail.

Après une revue bibliographique permettant de mettre en relation les divers facteurs déterminant pour la stéréochimie des composés contenant un ion métallique et une tétramine linéaire ou cyclique, la synthèse de nouveaux composés de coordination est décrite.

Le comportement des complexes métalliques stables en solution aqueuse a été étudié. Les espèces présentes dans ce milieu sont soit paramagnétiques (isomères trans-diaquo octaédriques) soit diamagnétiques (isomères plan carrés). L'équilibre entre ces deux formes dépend de la température et de la force ionique de la solution. La répartition des espèces diamagnétiques et paramagnétiques est en étroite relation avec la séquence de la tétramine et avec son degré de substitution. Les résultats obtenus montrent que ce sont les interactions non-liantes entre la partie alcoyle du ligand et les molécules d'eau de coordination qui dictent le sens de l'équilibre et vraisemblablement pas la nature cyclique des ligands.

La réaction de coordination d'un ligand secondaire et de  $[Ni(tttène)]^{2+}$  ou de  $[Ni(tttane)]^{2+}$  permet d'observer dans de bonnes conditions expérimentales la formation de trois types de complexes mixtes de composition ou de structure différentes: deux isomères trans dont l'un binucléaire se transforme rapidement en un isomère trans mononucléaire et des isomères cis- $\beta$  de configurations différentes issus de l'isomérisation trans-cis de la tétramine. Cette réaction est comparable à celle décrite pour  $[Ni(2,3,2-tet)]^{2+}$ .

Les réductions catalytiques hétérogènes de  $[\text{Ni}(4,11\text{-diène})]^{2+}$  et de  $[\text{Ni}(\text{dpdène})]^{2+}$  sont diastéréospécifiques. Par comparaison la réduction catalytique de  $[\text{Ni}(\text{tttène})]^{2+}$  manifeste une très faible énantiosélectivité. Plusieurs arguments sont discutés pour expliquer cette différence entre les réductions diastéréosélectives et énantiosélectives.

Les divers spectres (UV-vis., IR, CD) de  $[\text{Ni}(\text{tttane})]^{2+}$  ne permettent pas de conclure à une structure déterminée pour ce complexe. Seuls des indices permettent de croire que  $(-)_365\text{-}[\text{Ni}(\text{tttane})](\text{ClO}_4)_2$  possède une configuration bien définie.