

LES COMPLEXES TETRAPHENYLPORPHINE-COBALT (III)  
REACTIFS DE DEPLACEMENT CHIMIQUE POUR LES AMINES

M. GOUEDARD, F. GAUDEMER et A. GAUDEMER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette

(Received in France 4 May 1973; received in UK for publication 8 May 1973)

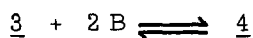
Les réactifs de déplacement chimique contenant un ion de terre rare paramagnétique ont été largement utilisés pour simplifier les spectres de RMN de molécules complexes ou pour préciser la géométrie en solution de divers composés organiques (1). D'autres complexes organométalliques ont été utilisés comme réactifs de déplacement chimique : il s'agit des certaines métallo-porphyrines et métallo-phthalocyanines dont le macrocycle aromatique crée un champ magnétique fortement anisotrope capable de blinder les protons des ligands axiaux (molécules ou groupements) du métal. Kenney et coll. ont rapporté l'utilisation des porphyrines de germanium contenant deux groupements alcoyles liés au métal central (2) ainsi que celle des phthalocyanines de fer (II) dans lesquelles deux molécules d'amine constituent les ligands axiaux (3). Dans ce dernier cas, les spectres de RMN des amines liées au fer sont considérablement simplifiés, ce qui justifierait l'utilisation de ces complexes comme réactifs de déplacement chimique, si ce n'étaient leur faible solubilité dans  $\text{CDCl}_3$  et la difficulté de les obtenir exempts des complexes de Fe (III) correspondants : ces derniers sont produits par une oxydation lente des complexes du Fer (II) et leur présence dans la solution, même à l'état de traces, entraîne un élargissement notable des signaux des protons des amines.

L'expérience acquise dans le domaine des complexes du cobalt (III) (4) nous a amenés à tenter d'utiliser les porphyrines de cobalt (III) comme réactif de déplacement chimique ; le cobalt (III) est diamagnétique et constitue l'état d'oxydation stable pour ces complexes.

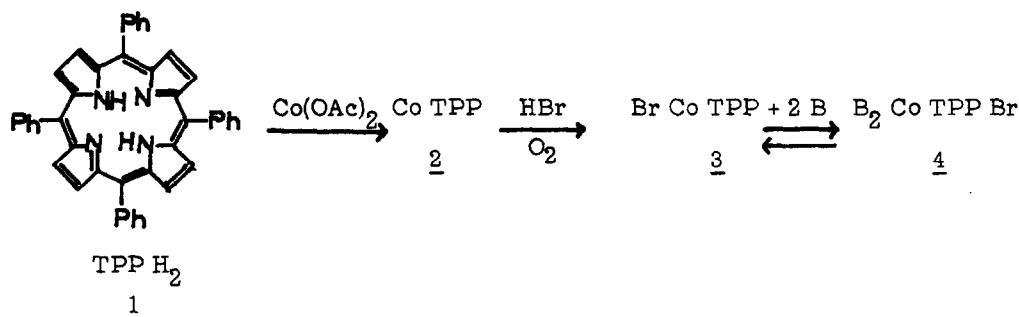
La tétraphénylporphine 1, facilement accessible (5), est transformée en complexe du cobalt (II) (6) 2 qui est ensuite oxydé en complexe du cobalt (III) 3 (7). Ce dernier fixe deux molécules d'amines B primaires, secondaires ou aromatiques hétérocycliques pour donner les complexes 4 dans lesquels les deux amines B constituent les deux ligands axiaux du cobalt (III). Les amines possédant un encombrement stérique important au niveau de l'azote (par exemple les amines tertiaires et la collidine) ne forment pas de complexes stables.

Les complexes 4, qui peuvent être isolés à l'état cristallisé sont très solubles dans  $\text{CDCl}_3$ . Leurs spectres de RMN confirment qu'il s'agit bien de complexes de stoechiométrie Co/amine = 1 : 2.

L'examen de ces spectres de RMN fait apparaître, par ailleurs, des déplacements chimiques importants vers les champs forts des protons des amines coordonnées au cobalt (tableau). Comme pour les phthalocyanines de fer (II) (3), l'équilibre



est lent sur l'échelle de temps de la RMN. Par suite, les déplacements chimiques induits par la porphyrine  $\Delta \delta_{\text{TPP}} = \delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{Porph.}}$  sont indépendants du rapport molaire Co/amine.



Les déplacements chimiques induits  $\Delta \delta_{\text{TPP}}$  pour les protons des amines sont voisins de ceux observés dans les phthalocyanines de fer (II) (3), sauf en ce qui concerne les protons des groupes  $-\text{NH}-$  ou  $-\text{NH}_2$ . Les déplacements les plus importants sont observés pour ces derniers et pour les protons liés au carbone  $\alpha$ ; les valeurs  $\Delta \delta_{\text{TPP}}$  décroissent ensuite régulièrement avec la distance protons-porphyrine: l'effet du courant de cycle se fait néanmoins sentir à une distance assez grande de ce cycle puisque le groupement méthyle de l'hexylamine subit un déplacement  $\Delta \delta_{\text{TPP}} = 0,47$  ppm.

Le complexe avec l' $\alpha$ -méthylbenzylamine présente un phénomène intéressant déjà mentionné lors de l'étude des complexes cobalt (III)-diméthylglyoxime (4): par suite de la présence d'un centre asymétrique en  $\alpha$  du groupement  $-\text{NH}_2$ , les deux protons de ce groupement sont diastéréotopiques et donnent des signaux distincts (Figure 1).

Des déplacements chimiques induits  $\Delta \delta_{\text{TPP}}$  vers les champs forts sont également observés pour les carbones des amines (tableau). L'amplitude de ces déplacements est du même ordre de grandeur que celle des protons. On constate toutefois que les déplacements ne décroissent pas régulièrement quand croît la distance carbone-porphyrine: dans certains complexes, le carbone  $C_{\beta}$  subit un déplacement plus important que le carbone  $C_{\alpha}$ : pour le carbone  $C_{\beta}$ , un effet, peut être d'origine stérique, s'ajoute, sans doute, à l'effet du courant de cycle.

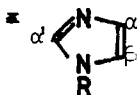
Les porphyrines de cobalt (III) présentent des inconvénients et des avantages par rapport aux complexes de terres rares: ces derniers sont d'une utilisation beaucoup plus générale puisque le métal paramagnétique peut se lier à d'autres hétéroatomes que l'azote, ce qui ne semble pas être le cas avec les porphyrines de cobalt.

Celles-ci ont par contre l'avantage d'avoir une stoechiométrie et une géométrie beaucoup mieux définie que les complexes de terre rare. La connaissance précise de l'anisotropie magnétique du cycle porphyrinique doit permettre de déterminer avec

DIFFERENCES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\Delta \delta_{\text{TPP}}$  (PPM) DES PROTONS  
ET DES  $^{13}\text{C}$  DES AMINES DANS LES COMPLEXES  $\text{B}_2 \text{Co TPP Br } \underline{4}$

1 -  $^1\text{H}$

B	NH ou $\text{NH}_2$	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$	Divers
Méthylamine		6.35			
Propylamine	6.40	6.61	3.01	2.07	
Hexylamine	6.40	6.63	2.95	2.3	$\text{H}_\delta = 1.5$ $\text{H}_\epsilon = 1$ $\text{H}_\zeta = 0.47$
Benzylamine	6.32	6.53		2.56	$\text{H}_\delta, \text{H}_\epsilon = 0.79$
$\alpha$ -Méthyl-Benzylamine	7.36 et 6.05	7.91	3.26	2.60	$\text{H}_\delta, \text{H}_\epsilon = 0.72$
N-Méthyl-Benzylamine	7.91	$\text{CH}_3 = 6.17$ $\text{CH}_2 = 7.47$ 6.27		2.37	$\text{H}_\delta, \text{H}_\epsilon = 0.68$
Pyridine		7.80	2.08	1.37	
Isoquinoléine		7.93 (s) 7.82 (d)	2.0	1.5	$\text{H}_\delta, \text{H}_\epsilon = 0.5$
Imidazole $\text{R}$		$\alpha = 7.12$ $\alpha' = 6.98$	2.89		
N Méthyl imidazole $\text{R}$		$\alpha = 6.69$ $\alpha' = 6.73$	2.23	1.53	



2 -  $^{13}\text{C}$

B	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$	$\text{C}_\delta$	$\text{C}_\epsilon$	$\text{C}_\zeta$
Méthylamine	4.9					
Propylamine	5.2	7.1	2.4			
Hexylamine	5.0	7.2	2.5	2.1	0.9	0.5
Cyclohexylamine	2.8	6.4	1.0	2.2		
$\alpha$ -Me-Benzyl-amine	3.0	$\text{CH}_3 = 6.8$ $\text{C}_{\text{Ph}} = 8.3$	1.8	0.4	-0.4	
Pyridine	3.2	1.4	-2.0			
N-Méthyl-Imi-dazole $\text{R}$	$\alpha' = 5.8$ $\alpha = 6.2$	1.4	-0.9			

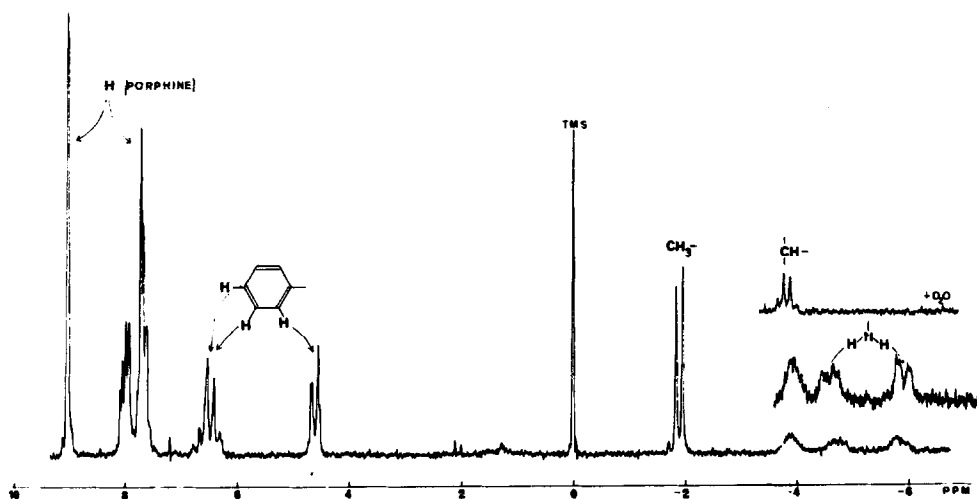


Figure 1 : Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz) du complexe  $(\alpha\text{-methyl-benzylamine})_2\text{-Co TPP Br}$ .

précision la position des atomes d'hydrogène ou de carbone par rapport à ce cycle et par suite de réaliser l'étude conformationnelle ou configurationnelle de diverses amines. Des travaux sont actuellement en cours dans cette direction (8).

#### Remerciements

Nous remercions Madame Kornprobst et Monsieur Septe pour la mesure des spectres de RMN.

#### REFERENCES

- 1 - Pour une revue récente sur l'application des chélates de terres rares en RMN, voir : J.K.M. Saunders et D.H. Williams, 1972, *Nature*, **240**, 385.
- 2 - J.E. Maskasky et M.E. Kenney, 1971, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2060.
- 3 - J.E. Maskasky, J.R. Mooney et M.E. Kenney, 1972, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2132.
- 4 - C. Bied-Charreton, L. Alais et A. Gaudemer, 1972, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 861.  
A. Gaudemer, F. Gaudemer et L. Diep, 1972, *Ibid.*, p. 884.
- 5 - A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour et L. Korsakoff, 1967, *J. Org. Chem.*, **32**, 476.
- 6 - A.W. Johnson et I.T. Kay, 1960, *J. Chem. Soc.*, 2979.
- 7 - P. Rothmund et A.R. Menotti, 1948, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1808.
- 8 - Les spectres de RMN ont été mesurés sur des spectromètres de Perkin-Elmer R-12 (proton) et Bruker HX 90E ( $^{13}\text{C}$ ) équipé d'un accessoire pour transformation de Fourier.