

NITROXYDES 91 : β -Cétoénolates nitroxydes

Roselyne BRIERE, Jean-Claude ESPIE, René RAMASSEUL, André RASSAT* et Paul REY

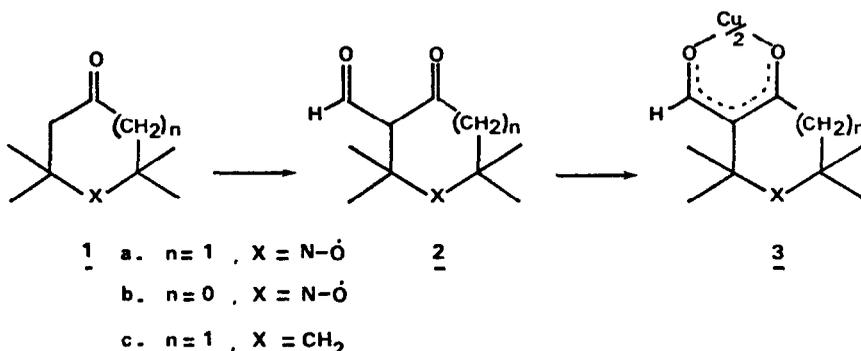
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 20, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F 38041 GRENOBLE, France.

β -Ketoaldehyde derivatives of simple piperidine and pyrrolidine nitroxides as spin labelled ligands give paramagnetic three-electron copper complexes.

Les complexes métalliques marqués par un ou plusieurs groupes nitroxydes constituent des exemples intéressants d'interactions magnétiques entre électrons non appariés du métal et du ou des groupes nitroxydes ¹. Plusieurs types d'agents chélatants ont été utilisés : aminoacides ², bases de Schiff ³, carboxyimidazoles ⁴, esters β -cétoniques ⁵ etc....

Toutefois, en RPE, toutes les transitions possibles des spectres théoriques de tels complexes n'ont encore jamais été observées alors que les possibilités de synthèse de complexes de géométrie particulière (tenseurs g parallèles, interactions dipolaires fortes ou faibles) restent nombreuses.

Nous présentons ici l'obtention de complexes cuivriques, 3a et 3b de radicaux nitroxydes 2a et 2b possédant le système β -cétoaldéhydique comme agent chélatant.



Les radicaux nitroxydes cétoniques 1a et 1b ⁶ formylés par le formiate d'éthyle en présence d'hydrure de sodium conduisent aux β -cétoaldéhydes 2a [Rdt 70%. Produit jaune évoluant rapidement à l'air F = 56°C, Spectre de masse : M_{calc} pour $C_{10}H_{16}NO_3 = 198,1130$; Tr. = 198,1115; IR (nujol) bande large entre 1570 et 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); UV-visible : (C_6H_{12})

$\epsilon_{420} = 29$ (Epaulement), $\epsilon_{284} = 7800$ et $\epsilon_{238\text{nm}} = 2950$; (MeOH) $\epsilon_{282} = 7350$ et $\epsilon_{230\text{nm}} = 2800$; (MeOH en milieu basique (NaOH)) $\epsilon_{303} = 14500$ et $\epsilon_{230\text{nm}} = 2800$ (palier); (MeOH en milieu acide (HCl)) $\epsilon_{270} = 7900$ et $\epsilon_{220\text{nm}} = 3000$ (Epaulement); RPE (C_6H_{12}) 3 raies $a_{\text{N}} = 14,5$ G; (MeOH) 3 raies $a_{\text{N}} = 15,8$ G] et 2b [Rdt 90%. Produit jaune cristallisé et hydraté. $F = 132^\circ\text{C}$.
Spectre de masse : M_{calc} pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_3 = 184,0973$; tr. = 184,0976; IR (nujol) 3380 (ν_{OH}), 1075 ($\nu_{\text{C=O}}$ non chélaté) et 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ chélaté); UV (C_6H_{12}) $\epsilon_{279\text{nm}} = 7800$; (MeOH) $\epsilon_{267\text{nm}} = 10100$; (MeOH en milieu basique (NaOH)) $\epsilon_{295} = 17900$ et $\epsilon_{225\text{nm}} = 3300$ (palier); (MeOH en milieu acide (HCl)) $\epsilon_{267\text{nm}} = 11900$; RPE (C_6H_{12}) 3 raies $a_{\text{N}} = 13,75$ G; (MeOH) 3 raies $a_{\text{N}} = 15,1$ G]. L'addition d'une solution éthanolique de β -cétaldéhyde nitroxyde à une solution aqueuse contenant du chlorure cuivrique et un excès d'acétate de sodium fait précipiter les chélates de cuivre 3a⁷ [Rdt 85% : Recristallisé dans l'heptane. Produit vert sombre. $F(\text{instantané}) \approx 200^\circ\text{C}$ (décomposition). IR (nujol) 1600 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); UV-visible (C_6H_{12} , faiblement soluble) $\epsilon_{655} \approx 40$, $\epsilon_{500} \approx 50$ (Epaulement), $\epsilon_{325} \approx 8000$ (Epaulement), $\epsilon_{312} \approx 11000$ et $\epsilon_{241\text{nm}} \approx 7000$; (MeOH). $\epsilon_{615} = 62$, $\epsilon_{307} = 19400$, $\epsilon_{237} = 13000$ et $\epsilon_{209\text{nm}} = 12000$] et 3b [Rdt 87% . Recristallisé dans l'heptane, produit vert; $F_{\text{inst.}} = 254^\circ\text{C}$ (décomposition); IR (nujol) 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); UV-visible (MeOH) $\epsilon_{660} = 56$, $\epsilon_{410} = 290$ (Epaulement), $\epsilon_{324} = 12600$ (Epaulement), $\epsilon_{315} = 19200$, $\epsilon_{243} = 13800$ et $\epsilon_{224\text{nm}} = 11200$ (Palier); (CHCl_3) $\epsilon_{650} = 50$, $\epsilon_{410} = 600$ (Epaulement), $\epsilon_{328} = 15000$ (Epaulement), $\epsilon_{315} = 19300$ et $\epsilon_{251\text{nm}} = 15600$].

Résonance paramagnétique électronique :

La figure 1 montre les spectres de RPE à l'état solide des chélates 3a, 3b ainsi que de 3c⁸, ce dernier choisi comme référence ne possédant pas la fonction nitroxyde. Les valeurs de facteur g de Landé pour 3a (2,042) et 3b (2,054) sont voisines de la moyenne

$$\bar{g} \approx \frac{g_{\text{Cu}} + 2g_{\text{NO}}}{3} \approx 2,042 \text{ obtenue à partir des valeurs de } g \text{ pour un ligand nitroxyde libre } (\sim 2,006) \text{ et pour le chélate } \underline{3c} \text{ (} g_{\text{Cu}} = 2,115 = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3} \text{ avec } g_{\perp} = 2,054 \text{ et } g_{\parallel} \approx 2,237).$$

Ce résultat est caractéristique d'un complexe à échange fort.⁵

L'étude en solution diluée (mélange CHCl_3 : Toluène, 40 : 60) à 20°C conduit à la même conclusion (fig. 2). En effet les facteurs g de 3a (2,045) et 3b (2,053) sont voisins de la moyenne $\frac{g_{\text{Cu}} + 2g_{\text{NO}}}{3} = 2,044$ obtenus avec $g_{\text{NO}} = 2,006$ et $g_{\text{Cu}} = 2,121$ pour 3c (fig. 2c).

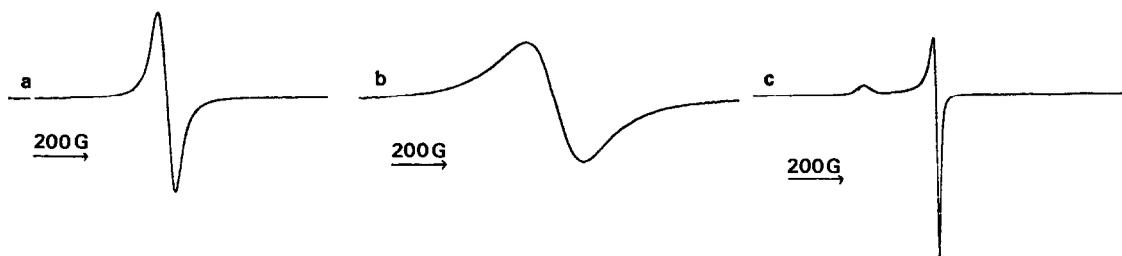


Figure 1 : Spectres de RPE en solide des chélates 3a (a), 3b (b) et 3c (c) à $\lambda = 3$ cm .



Figure 2 : Spectres de RPE en solution dans le mélange CHCl_3 : Toluène (40:60) des chélates 3a (a, M/1000), 3b (b, M/1000) et 3c (c, M/25) à $\lambda = 3$ cm.

Contrairement au cas du complexe cuivrique du β -cétoster nitroxyde étudié précédemment⁵ qui est le seul exemple où on distingue en solution les structures fines dues à l'azote, ici seule l'interaction hyperfine avec le cuivre ($a_{\text{Cu}} \approx 25\text{G}$) apparaît sur le spectre 2b. Cette valeur est sensiblement égale au tiers de celle observée sur le spectre 2c.

En solution gelée, dans le même mélange de solvants les chélates 3a et 3b donnent des spectres caractéristiques. En particulier la symétrie de la molécule 3b est telle que l'on peut prévoir que les différents tenseurs d'interactions magnétiques de ce produit ont des axes sensiblement parallèles. Effectivement on observe dans ce cas de nombreuses raies caractéristiques prévues par la théorie⁴ et dues aux interactions dipolaires et aux couplages des électrons avec les noyaux de cuivre et d'azote.

L'analyse détaillée des spectres de RPE sera publiée par ailleurs¹².

Références et Notes

- 1 S.S. EATON et G.R. EATON, *Coord. Chem. Rev.*, 1978, 26, 207.
- 2 A. RASSAT et P. REY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, 815.
- 3 A.A. MEDZHIDOV, L.N. KIRICHENKO et G.I. LIKHTENSHEIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* 1969, 698; (p. 629 dans la traduction anglaise).
- 4 R.Z. SAGDEEV, Y.N. MOLIN, R.A. SADIKOV, L.B. VOLODARSKY et G.A. KUTIKOVA, *J. Magnetic Res.* 1973, 9, 13.
- 5 R. BRIERE, A. RASSAT et P. REY, *J. amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 343.
- 6 R.M. DUPEYRE, A. RASSAT et P. REY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, 3643.
- 7 Une microanalyse satisfaisante a été obtenue pour ce produit.
- 8 Le cétoaldéhyde 2c(9-11) conduit au chélate de cuivre 3c (7) avec 92% de rendement.
 Produit vert sombre F = 217°C; IR (nujol) 1590 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); UV-visible (C_6H_{12}) $\epsilon_{655} = 48$,
 $\epsilon_{515} = 50$, $\epsilon_{330} = 13100$ (Ep.), $\epsilon_{315} = 18200$, $\epsilon_{249} = 8100$ et $\epsilon_{202\text{nm}} = 17200$ (Ep.);
 (MeOH) $\epsilon_{508} = 70$, $\epsilon_{332} = 11000$ (Ep.), $\epsilon_{312} = 22100$, $\epsilon_{243} = 8800$ et $\epsilon_{212\text{nm}} = 11000$ (Ep.)
- 9 R. VONDERWAHL et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 1952, 35, 2368.
- 10 B.L. SHAPIRO et M.M. CHRYSAM III, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 880.
- 11 J.C. RICHER et R. ARLOTTO, *Can. J. Chem.*, 1975, 53, 3294.
- 12 Ce travail a été financé par le Commissariat à l'Energie atomique (R.B.), l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (J.C. E. et A.R.) et le Centre National de la Recherche Scientifique (R.R. et P.R.).

(Received in France 19 December 1978)