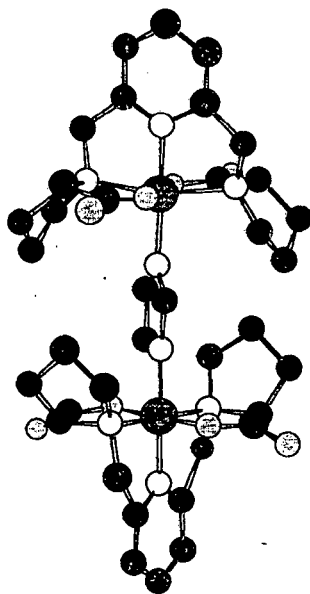


**MÉCANISME ET STÉRÉOSELECTIVITÉ
DE TRANSFERT D'ÉLECTRON ENTRE DES COMPLEXES
DE COBALT(III) ET DE COBALT(II)
DANS UNE RÉACTION DE PSEUDO-AUTOÉCHANGE**



Abdou Jhadre THIAM

Neuchâtel 1996

Université de Neuchâtel
Faculté des Sciences

**MÉCANISME ET STÉRÉOSÉLECTIVITÉ
DE TRANSFERT D'ÉLECTRON ENTRE DES COMPLEXES
DE COBALT(III) ET DE COBALT(II)
DANS UNE RÉACTION DE PSEUDO-AUTOÉCHANGE**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Abdou Jhadre THIAM

Chimiste diplômé de l'Université de Dakar au Sénégal

pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences

Juin 1996

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Mécanisme et stéréosélectivité de transfert d'électron entre
des complexes de cobalt (III) et de cobalt (II) dans une
réaction de pseudo-autoéchange.

de M. Abdou Thiam

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

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

Messieurs K. Bernauer, R. Deschenaux
E. Haselbach (Fribourg) et Mme H. Stoeckli-Evans

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 18 septembre 1996

Le doyen:

R. Dändliker

R. Dändliker

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Inorganique Analytique de l'Université de Neuchâtel de janvier 92 à mai 96.

Je voudrais tout d'abord remercier très profondément mon directeur de thèse, le professeur K. Bernauer pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour tout l'enthousiasme qu'il a montré tout au long de ce travail.

Je remercie également les professeurs H. Stoeckli-Evans, R. Deschenaux et E. Haselbach, d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi aux docteurs T. Chuard, G. Reinwald et A. Neels pour leur aide dans la réalisation de ce travail.

Je remercie tous les professeurs, assistants et collaborateurs de l'institut de chimie pour leur aide et la disponibilité qu'ils ont eu à mon égard pendant ce travail de thèse.

Je remercie l'Etat de Neuchâtel de m'avoir accordé un poste d'assistant.

Table des matières.

Abréviations.

Chap. 1.	Introduction.	1
1.1.	Réactions d'oxydo-réduction.	1
1.2	Stéréosélectivité dans les réactions d'oxydo-réduction.	4
1.3.	But du travail.	6
Chap. 2.	Caractéristiques des ligands et des complexes utilisés.	9
2.1.	Ligands.	9
2.2.	Synthèse et propriétés des complexes mixtes.	12
2.2.1.	Propriétés spectroscopiques.	13
2.2.2.	Détermination des structures aux rayons X.	20
Chap. 3.	Réactions d'anation.	30
3.1	Introduction.	30
3.2.	Choix du système.	31
3.3.	Réactions d'anation non catalysées avec N_3^- .	32
3.4.	Réactions d'anation catalysées par transfert d'électron.	34
3.4.1.	Système $[Co^{III}(promp)H_2O]^+/N_3^- / [Co^{II}(promp)]$.	34
3.4.2.	Système $[Co^{III}(alamp)H_2O]^+/N_3^- / [Co^{II}(alamp)]$.	37
3.5.	Conclusion.	40
Chap. 4.	Stéréosélectivité de transfert d'électron entre les complexes de cobalt(III) et de cobalt(II).	42
4.1.	Introduction.	42
4.2.	Techniques utilisées.	43
4.3.	Etude cinétique des réactions de transfert d'électrons entre des complexes de cobalt(III) et de cobalt(II) du même ligand alamp ou promp.	46
4.3.1.	Réactions avec les complexes du ligand promp.	46
4.3.1.1.	$rac-[Co(promp)py]^+$ et $[Co(S,S)-promp]$.	46
4.3.1.2.	$rac-[Co(promp)thiazole]^+$ et $[Co(S,S)-promp]$.	50

4.3.1.3.	rac-[Co(promp)imidazole] ⁺ et [Co(S,S)-promp].	52
4.3.1.4.	rac-[Co(promp)(1-méthylimidazole)] ⁺ .	55
4.3.2.	Réactions des complexes [Co ^{III} (alamp)L] ⁺ avec [Co ^{II} (S,S)-alamp].	55
4.3.2.1.	rac-[Co(alamp)pyridine] ⁺ .	56
4.3.2.2.	rac-[Co(alamp)imidazole] ⁺ .	58
4.3.2.3.	rac-[Co(alamp)(1-méthylimidazole)] ⁺ .	60
4.4.	Etude cinétique des réactions de transfert d'électron entre des complexes de cobalt(III) et de cobalt(II) de ligands pentadentés alamp ou promp.	62
Chap. 5.	Mécanismes et discussion générale.	66
5.1.	Caractérisation d'un mécanisme de transfert d'électron.	66
5.2.	Description des mécanismes des systèmes étudiés.	70
5.2.1.	Réactions du système homoleptique du ligand promp.	70
5.2.2.	Réactions du système homoleptique du ligand alamp.	74
5.2.3.	Réactions du système hétéroleptique des ligands promp et alamp.	75
Chap. 6.	Partie expérimentale.	79
6.1.	Synthèse des ligands.	79
6.2.	Synthèse de l'acide N,N'-(pyridine-2,6-diyl)méthylène-bis-((R)- aminobutyrique).	79
6.3.	Synthèse des complexes mixtes.	80
6.3.1.	Synthèse des aquocomplexes d'alamp ou de promp.	81
6.3.2.	Synthèse des complexes mixtes.	81
6.4.	Caractéristiques des complexes synthétisés.	82
6.4.1.	Microanalyse des complexes mixtes.	82
6.4.2.	Spectres IR et RMN des complexes mixtes.	83
6.4.3.	Potentiels rédox des complexes mixtes.	89
6.5.	Appareillage.	92
Chap. 7.	Résumé.	93
Chap. 8.	Bibliographie.	96

Annexes: Données cristallographiques.

Annexe 1. [Co(alamp)Meim]ClO₄

Annexe 2. [Co(promp)im]ClO₄

Annexe 3. [Co((S,S)-promp)Meim]ClO₄.NaClO₄.H₂O

Annexe 4. [Co((S,S)-promp)tz]ClO₄ (1)

Annexe 5. [Co((S,S)-promp)tz]ClO₄ (2)

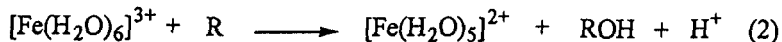
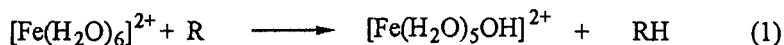
Abréviations.

elamp	N,N'-[(pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[alanine]
promp	N,N'-[(pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[proline]
abump	N,N'-[(pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[aminobutyrique]
py	pyridine
im	imidazole
Meim	méthylimidazole
tz	thiazole
IR	Infrarouge
RMN	résonance magnétique nucléaire
en	ethylènediamine
ox	forme oxydée
red	forme réduite
CD	dichroïsme circulaire

1. Introduction.

1.1. Réactions d'oxydo-réduction.

La première définition d'une réaction d'oxydo-réduction donnée par G. Lavoisier dans son célèbre " Traité élémentaire de chimie " paru en 1798, décrit une oxydation comme un gain et une réduction comme une perte d'une molécule d'oxygène. Etant donné que la réaction impliquant l'oxygène moléculaire ne représente qu'un cas particulier, une définition plus générale était nécessaire, ainsi la réaction d'oxydo-réduction est décrite aujourd'hui comme un transfert d'électron. Cette définition traduit le fait que chaque réaction d'oxydo-réduction implique des changements des états d'oxydation des réactants. Du point de vue du mécanisme cependant, les réactions peuvent se dérouler aussi bien par un transfert d'électron ou un transfert d'atomes/groupes d'atomes [1]. Surtout pour des réactions en solution, et particulièrement en solution aqueuse, un transfert de groupe peut être énergétiquement plus favorable qu'un transfert d'électrons. Ainsi, par exemple, le Fe^{II} en solution aqueuse peut se comporter comme réducteur en transférant un atome d'hydrogène à un substrat R [2], ou le Fe^{III} comme un oxydant en transférant un radical hydroxyle à un substrat R [3].



D'une manière générale, lorsque l'état d'oxydation avec lequel le groupe est transféré est plus positif que celui sous lequel il apparaît dans le produit, il s'agit d'une oxydation, dans le cas contraire d'une réduction.

Un transfert d'électron est probable pour une réaction en phase gazeuse [4] et devient la seule possibilité pour les réactions entre des espèces monoatomiques. L'électron est alors transféré dans un ensemble de

collisions, la probabilité d'échange dépend de la forme de la barrière énergétique et de la hauteur à laquelle celle-ci est traversée (effet tunnel).

Pour des réactions en solution, et particulièrement en solution aqueuse, la distinction entre un transfert d'électron et un transfert de groupe est souvent difficile, voire impossible vu la complexité des systèmes. Les restrictions d'un transfert d'électron dans un tel système sont:

(i) La conservation de l'énergie totale du système.

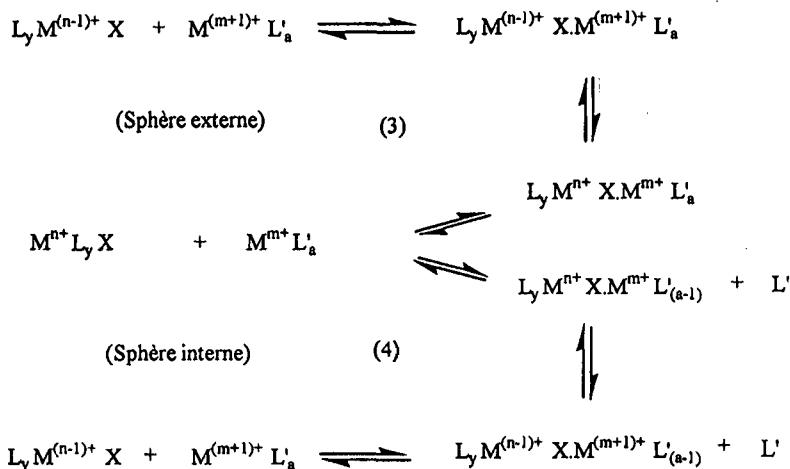
(ii) Le réarrangement de la sphère de coordination du métal dans une position intermédiaire entre l'état oxydé et l'état réduit. Selon le principe de Franck-Condon, un mouvement d'électrons est toujours plus rapide qu'un mouvement de noyaux. Il s'en suit que le mouvement des noyaux doit précéder celui des électrons afin de conserver l'énergie du système réactionnel.

(iii) Le maintien de l'état du spin pour l'ensemble des électrons non transférés.

Un transfert d'électron devient donc probable dans la mesure que ces restrictions sont faciles à surmonter, c'est-à-dire dans le cas de réactions rapides, ou si la possibilité d'un transfert de groupe n'existe pas ou serait très difficile à réaliser (enthalpie de dissociation élevée). Dans les autres cas, et il semble que c'est pour la majorité des réactions d'oxydo-réduction, un transfert de groupe représente une situation énergétiquement plus favorable, [33-35].

Du point de vue du mécanisme des réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir des composés de coordination, on distinguera entre des réactions de sphère externe et de sphère interne. Dans le premier cas, chacun des deux réactants conserve sa sphère de coordination intacte dans l'état de transition, cependant que dans le deuxième cas, le complexe précurseur

(schéma) est formé par un ligand qui est commun aux deux centres réactionnels.



Les réactions de type sphère externe sont relativement bien comprises aujourd'hui et peuvent être traitées quantitativement par la théorie de Marcus, selon laquelle la vitesse de la réaction est donnée par:

$$k_v = \nu \exp \left\{ \frac{-(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4 \lambda k T} \right\}$$

(k_v = Constante de vitesse, ν = fréquence de vibration du noyau, ΔG° = Variation d'énergie libre du système, k = constante de Boltzmann, λ = énergie de réarrangement du système, T = température absolue), [38-42].

Une distinction entre une réaction de sphère interne et sphère externe est donc possible sur la base de cette relation. Son application implique pourtant que les vitesses d'auto-échange soient connues, selon une autre formulation où k_{11} et k_{22} représentent les constantes de vitesse d'auto-échange et K_{12} la constante d'équilibre.

$$k_{12} = \sqrt{f_{12} k_{11} k_{22} K_{12}}$$

Pour les réactions de sphère interne, la description théorique est plus difficile parce que en plus du transfert d'électron proprement dit, d'autres réactions, comme par exemple la formation ou la rupture d'un pont, peuvent être déterminantes pour la vitesse de la réaction [5].

Les relations d'énergie libre, qui caractérisent les réactions de sphère externe, sont donc moins fréquentes pour les réactions de sphère interne. Dans le cas où elles existent cependant, elles peuvent être interprétées comme un signe d'un mécanisme commun [6].

1.2. Stéréosélectivité dans les réactions de transfert d'électron.

Beaucoup d'approches expérimentales [7] et théoriques [8-9], ont été utilisées ces dix dernières années pour répondre aux questions relatives à la distance des réactants, ainsi qu'à leur orientation dans une réaction d'oxydo-réduction du type sphère externe. Une de ces approches expérimentales est l'étude de la diastéréosélectivité cinétique dans des réactions de transfert d'électron.

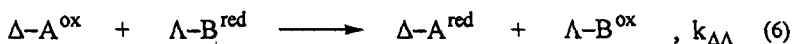
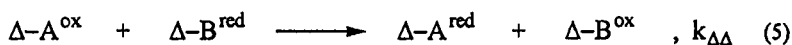
Les molécules chirales sont connues comme des entités chimiques dont l'image et l'image miroir ne sont pas superposables, c'est-à-dire qu'elles ne doivent pas présenter de plan de symétrie, ni de centre d'inversion.

Afin de pouvoir obtenir des informations en relation avec l'étude du mécanisme de la réaction (sphère interne ou sphère externe) par la mesure de la stéréosélectivité, il est indispensable que la configuration des réactants soit déterminée, ce qui représente une difficulté supplémentaire dans le cas

des complexes métalliques labiles. Les possibilités pour résoudre ce problème seront discutées dans le chapitre 2.

Pour les réactions de transfert d'électron, peu est connu concernant l'orientation précise des réactants dans les complexes précurseurs et dans les états de transition. La détermination cinétique de la stéréosélectivité peut alors devenir un critère important pour élucider un mécanisme réactionnel.

La stéréosélectivité cinétique est définie comme le rapport des constantes de vitesse $k_{\Delta\Delta}$ (ou $k_{\Lambda\Lambda}$) et $k_{\Delta\Lambda}$ (ou $k_{\Lambda\Delta}$) dans les réactions suivantes.



Deux techniques sont couramment utilisées pour étudier l'induction chirale dans les réactions de transfert d'électrons:

La première consiste à déterminer la différence de vitesse en faisant réagir séparément les deux couples diastéréoisomères. Dans ce cas, la réaction peut être suivie par spectrophotométrie UV/Vis ou par CD.

La deuxième méthode consiste à faire réagir le mélange racémique d'un complexe inerte avec un réactif optiquement actif présent en excès. Une différence de vitesse entre les deux couples diastéréoisomères crée une différence de concentration entre les deux énantiomères du complexe inerte qui peut être déterminée par la mesure du dichroïsme circulaire.

L'avantage de cette dernière méthode réside dans le fait que les deux constantes de vitesse $k_{\Delta\Delta}$ et $k_{\Delta\Lambda}$ peuvent être déterminées par une seule mesure cinétique.

Depuis la première mise en évidence en 1980 de la stéréosélectivité dans une réaction de transfert d'électron par H.Taube [11], un nombre important d'exemples ont été décrits et résumés dans plusieurs articles de revue [10] et [13]. Les résultats obtenus ont montré que les mesures de la stéréosélectivité peuvent en fait apporter un élément supplémentaire et important dans une proposition d'un mécanisme réactionnel. Elles se sont avérées particulièrement utiles pour l'identification d'un précurseur dans une réaction de sphère externe [16] ou encore pour la proposition de la structure de l'intermédiaire du transfert d'électron entre deux complexes optiquement actifs dans une réaction du type sphère interne [6].

En 1988, il a été montré pour la première fois qu'une stéréosélectivité peut également exister dans un transfert d'électron faisant intervenir des métalloprotéines [11], et depuis, il a été montré que la mesure de la reconnaissance chirale peut permettre l'identification des sites réactionnels dans les métalloprotéines; l'exemple de la réduction de la plastocyanine par un complexe labile de Fe^{II} ou de Co^{II} en est un cas illustratif [13-15].

1.3. But du travail.

Dans les travaux sous 1.2 [6], la réaction étudiée était le transfert d'électron entre des complexes de Co^{III} et de Fe^{II} . Par l'étude de la stéréosélectivité d'une réaction sphère interne, ce système présente deux inconvénients:

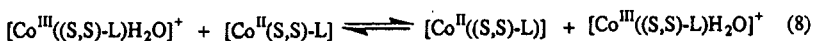
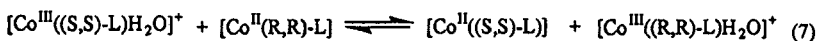
a) La réaction est thermodynamiquement défavorable. Afin de pouvoir observer cette réaction, la présence d'un réducteur réagissant très rapidement avec les complexes de Fe^{III} , mais très lentement avec les complexes de Co^{III} était nécessaire. Cette fonction de réducteur était assurée par l'acide ascorbique, présent en grand excès. Ainsi, la stéréosélectivité observée était celle entre les complexes de Co^{III} et de Fe^{II} , le dernier

agissant comme catalyseur pour le transfert d'électron entre le Co^{III} et l'acide ascorbique.

b) Le produit primaire du transfert d'électron, le complexe de Fe^{III} , est labile. L'établissement d'un mécanisme de sphère interne ne peut être fait que de manière indirecte: l'interprétation de la stéréosélectivité observée constitue le critère principal.

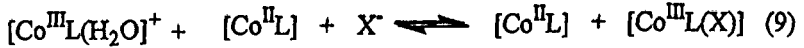
Compte tenu de cette situation, il est intéressant de savoir si une stéréosélectivité existe dans une réaction d'auto-échange. Une telle réaction, p. ex. entre des composés de Co^{III} et de Co^{II} , ne présente pas les inconvénients mentionnés plus haut, étant donné qu'elle conduit à une situation d'équilibre. Elle peut donc être observée sans la présence d'un réducteur supplémentaire et, étant donné que l'un des produits de la réaction est inerte, ce dernier peut également être identifié.

Par contre, si la réaction d'auto-échange entre des complexes de ligands chimiquement identiques mais de chiralité opposée est possible (équation 7.) à l'aide de mesures chiroptiques, cela n'est pas le cas pour les complexes de ligands de même chiralité (équation 8.).

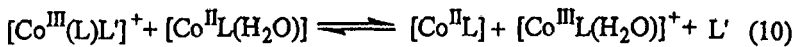


Ainsi, la détermination de la stéréosélectivité cinétique d'une réaction d'auto-échange, nécessite l'introduction d'un "indicateur" dans le système qui permet de différencier le produit de la réaction du produit de départ, et cela également dans le cas où les deux réactifs présentent la même chiralité. Pour ce faire, différentes possibilités peuvent être imaginées:

1) Adjonction d'un ligand monodenté qui se trouve dans le produit après le transfert d'électron. Autrement dit, il s'agit de mesurer une réaction d'anation catalysée par transfert d'électron (equation 9.).



2) Adjonction dans le produit inerte de départ d'un ligand monodenté qui ne se trouve plus dans le produit final après le transfert d'électron (equation 10.).



Ce système ne permet cependant la mesure de la stéréosélectivité du transfert d'électron que si le ligand monodenté L' n'est pas utilisé comme pont dans la formation de l'intermédiaire lors d'un transfert du type sphère interne, parce que dans ce cas, il peut se trouver dans le produit après le transfert d'électron.

3) Utilisation de ligands L différents pour les deux réactifs.

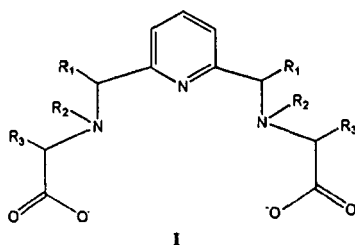
Dans les trois cas ci-dessus, on ne pourra cependant pas parler d'un auto-échange dans le sens stricte du terme ($\Delta G_{\text{react}} = 0$) parce que dans chaque cas "l'indicateur" introduit une différence d'énergie libre du système de départ relatif au système final ($\Delta G_{\text{react}} \neq 0$). Nous parlerons donc de pseudo auto-échange dans la mesure où le transfert d'électron a lieu entre deux centres métalliques identiques, mais d'une sphère de coordination légèrement différente. Le but du présent travail consiste à mesurer la stéréosélectivité cinétique dans ces réactions de pseudo auto-échange.

2 . Caractéristiques des ligands et des complexes utilisés.

2.1. Ligands.

Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, la mesure de la stéréosélectivité cinétique faisant intervenir des complexes labiles n'est possible que si ces derniers présentent une structure absolue unique et connue. Cela peut être réalisé par l'utilisation de ligands stéréospécifiques,

c'est-à-dire des ligands dont la structure et la chiralité ne permettent qu'un seul arrangement spatial autour du centre de coordination. Un certain nombre de ces ligands ont été décrits dans la littérature, par exemple pda



[17], des dioximes de tétramines linéaires [18-19-20-21] ou Chiragen [22]. Dans notre travail, nous avons utilisé des ligands linéaires pentadentés du type I et dont le premier représentant bamap: ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$) a été décrit par Pousaz [23].

En général, la coordination d'un ligand linéaire pentadenté peut conduire à la formation de quatre isomères géométriques (Fig. 2.1.); l'isomère fff présente un plan de symétrie cependant que les trois autres sont chiraux et existent sous forme d'énantiomères.

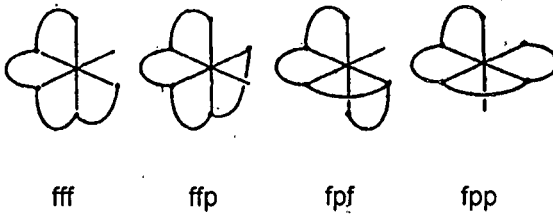


Fig. 2.1. Schéma montrant les quatre possibilités de coordination d'un ligand pentadenté linéaire.

Dans notre cas, la structure moléculaire des ligands choisis impose un arrangement périphérique des cycles de chélation contenant l'unité pyridine, ce qui exclue les isomères du type fff ou ffp. Etant donné qu'un arrangement facial est favorisé pour les paires contenant les cycles aminocarboxylates latéraux (cycles à cinq membres), l'isomère du type fpf est celui qui a été trouvé, à une exception près, comme seul isomère de tous les complexes de Co^{III} étudiés [24]. Cela permet d'admettre que cette structure soit adoptée avec une grande préférence, également par des systèmes labiles. Comme cela a été mentionné ci-dessus, la forme fpf, qui présente une symétrie C_2 , existe sous forme de deux énantiomères. Afin de sélectionner une chiralité déterminée des complexes inertes et/ou labiles, il est nécessaire d'introduire des centres de chiralité stables dans l'édifice des ligands. Cela est possible par le choix des substituants R_1 et R_3 , mais pas du substituant R_2 .

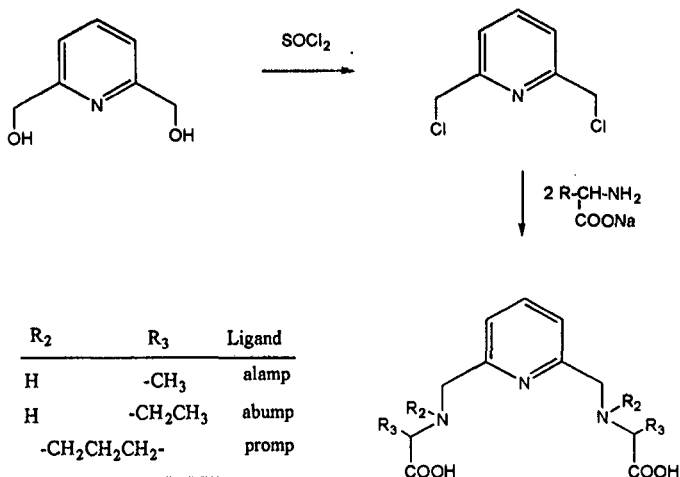


Fig. 2.2. Schéma de synthèse des différents ligands utilisés dans le cadre de ce travail.

La figure 2.2. montre le schéma général de la synthèse et les trois ligands utilisés dans le cadre de ce travail. Pour le ligand promp, la diastéréospécificité est assurée par la rigidité du cycle pyrrolidine qui impose, par la chiralité du centre asymétrique de l'atome de carbone, le sens de chiralité de l'atome d'azote coordonné, à savoir Λ -C_{SS}N_{RR} ou Δ -C_{RR}N_{SS} (Fig. 2.3.)

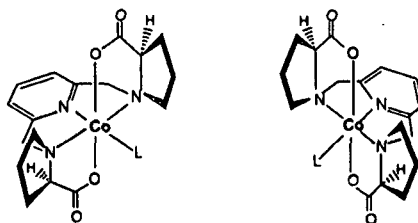


Fig. 2.3. Λ -[Co((S,S)-promp)L] et Δ -[Co((R,R)-promp)L]**

Pour les complexes du ligand alamp et abump ($R_3 = \text{CH}_3$ et C_2H_5), la situation est moins évidente et les deux diastéréoisomères Λ -exo- $\text{C}_{\text{SS}}\text{N}_{\text{RR}}$ et Δ -endo- $\text{C}_{\text{SS}}\text{N}_{\text{SS}}$ du même ligand optiquement actif sont possibles (Fig. 2.4.). Les considérations à l'aide de modèles montrent cependant que la position endo du substituant R_3 est énergétiquement moins favorable que la position exo. En réalité, seul le diastéréoisomère Λ -exo- $\text{C}_{\text{SS}}\text{N}_{\text{RR}}$ a pu être identifié dans la synthèse des complexes de Co^{III} . La structure absolue a été confirmée par rayons X et par la comparaison des spectres RMN et CD [24].

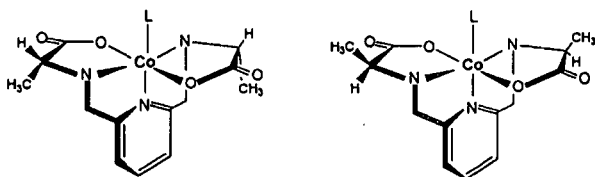


Fig. 2.4. Λ -endo- $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})\text{L}]^+$ et Λ -exo- $[\text{Co}((S,S)\text{-alamp})\text{L}]^+$

2.2. Synthèse et propriétés des complexes mixtes.

Les complexes mixtes que nous avons utilisés dans notre travail sont indiqués dans le tableau 2.1. Une partie de ces composés a été synthétisée dans le cadre d'autres travaux. Leur description détaillée peut être trouvée dans les références respectives. Par la suite, nous donnerons une description détaillée des complexes non décrits dans les références indiquées. Les caractéristiques importantes des autres complexes sont données seulement dans la mesure où leur connaissance est nécessaire dans la suite de ce travail.

Tableau 2.1. Complexes mixtes utilisés dans ce travail.

Complexe mixte	ligand L'	Références
[Co ^{III} (promp)L']ClO ₄	H ₂ O	[12]
	Imidazole	[ce travail]
	Méthylimidazole	[26]
	Pyridine	[12]
	Thiazole	[Ce travail]
	H ₂ O	[12]
[Co ^{III} (alamp)L']ClO ₄	Imidazole	[Ce travail]
	Méthylimidazole	[Ce travail]
	Pyridine	[12]
	Thiazole	[Ce travail]
	Pyrazine	[6]

2.2.1. Propriétés spectroscopiques.

Les spectres UV/Vis des complexes de cobalt(III) des ligands alamp et promp montrent les deux bandes d'absorption typiques; dans la région UV entre 340 et 380 nm et dans le visible entre 460 et 510 nm. L'absorption dans le visible des aqua-complexes, qui correspond à la transitions $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$, se situe à 487 nm pour le ligand alamp et à 505 nm pour promp. Lorsque la molécule d'eau à la sixième position de coordination est remplacée par un ligand monodenté avec un azote comme atome coordinateur, on observe un déplacement bathochrome de 10 à 15 nm pour le complexe avec promp et de 15 à 25 nm

pour *alamp*. Les coefficients d'absorption molaire sont environ 50 % plus élevés pour les complexes avec *promp*. Les spectres UV/Vis des complexes mixtes sont présentés dans les figures 2.5 à 2.9, en fonction du ligand monodenté occupant la sixième position.

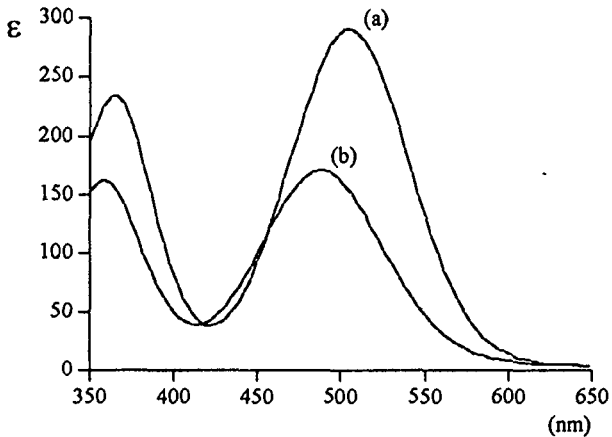


Fig. 2.5. Spectres UV/Vis (a) $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$

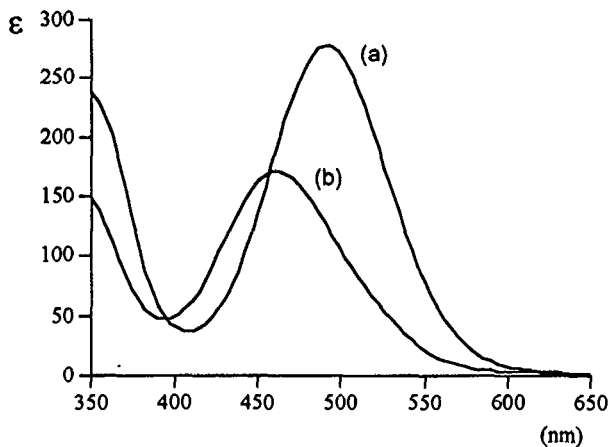


Fig. 2.6. Spectres UV/Vis (a) $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{alamp})\text{py}]\text{ClO}_4$

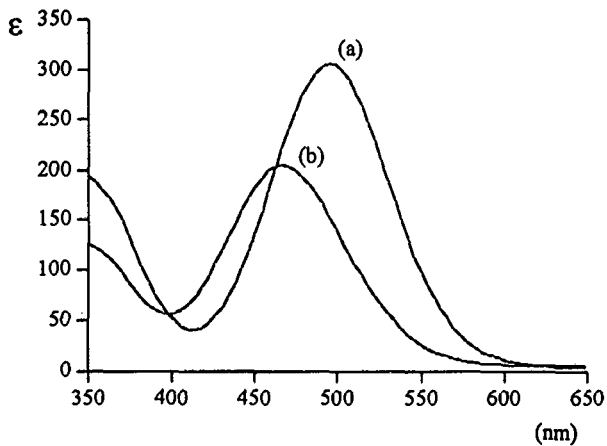


Fig. 2.7. Spectres UV/Vis (a) $[\text{Co}(\text{promp})\text{im}]\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{alamp})\text{im}]\text{ClO}_4$

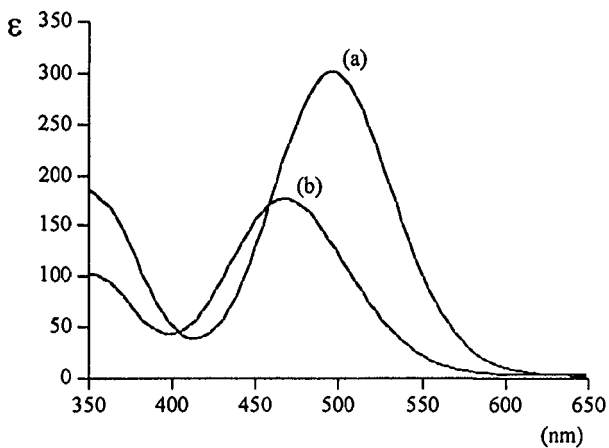


Fig. 2.8. Spectres UV/Vis (a) $[\text{Co}(\text{promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{alamp})\text{Meim}]\text{ClO}_4$

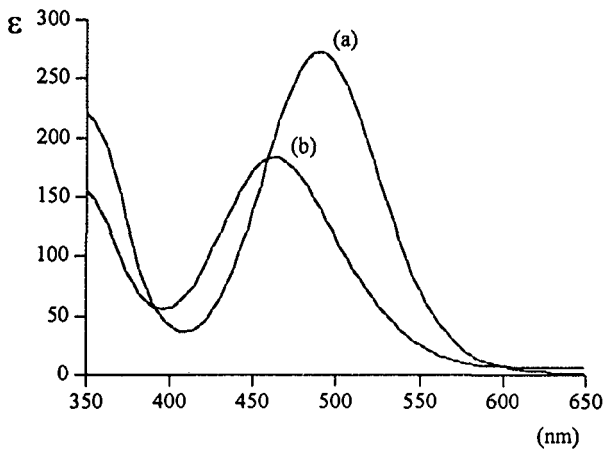


Fig. 2.9. Spectres UV/Vis (a) $[\text{Co}(\text{promp})\text{tz}]\text{ClO}_4$, (b) $[\text{Co}(\text{alamp})\text{tz}]\text{ClO}_4$.

Les spectres CD montrent deux bandes caractéristiques de signe opposé dans le domaine visible. La bande de longueur d'onde la plus élevée a un signe positif pour les complexes de configuration absolue Δ : pour les complexes avec alamp, elle se situe à 545 nm pour l'aquocomplexe et entre 525 et 530 nm pour les complexes avec les autres ligands monodentés. La deuxième bande dans le visible se trouve pour le même ligand pentadenté à 470 nm pour l'aqua-complexe et entre 450 et 455 nm pour les autres complexes mixtes. La bande principale dans l'UV se trouve autour de 360 nm et a toujours le même signe que la bande de longueur d'onde la plus élevée. Le signe de ces deux bandes est donc caractéristique pour la configuration absolue des complexes. Cette configuration absolue désignée selon l'arrangement des deux paires de cycles de chélation qui définissent un arrangement chiral, présente ainsi les mêmes caractéristiques au CD que $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ utilisé comme composé standard pour l'attribution d'une configuration absolue. Les spectres des complexes $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})\text{L}]^*$ sont présentés dans la figure 2.10. Dans la figure 2.11, les spectres sont présentés pour les complexes avec $[(S,S)\text{-promp}]$ ayant la configuration absolue Λ , pour lesquels les caractéristiques générales sont semblables. Comme pour les spectres UV/Vis, toutes les bandes correspondantes des complexes sont déplacées d'environ 10 à 20 nm vers des longueurs d'ondes plus élevées. On constate également, comme c'est le cas pour les coefficients d'absorption, que les intensités des signaux CD, exprimées par les valeurs $\Delta\epsilon$ sont plus grandes pour les complexes avec alamp. Cela signifie que les différences des coefficients d'absorption entre deux énantiomères sont approximativement proportionnelles aux coefficients d'absorption eux-mêmes.

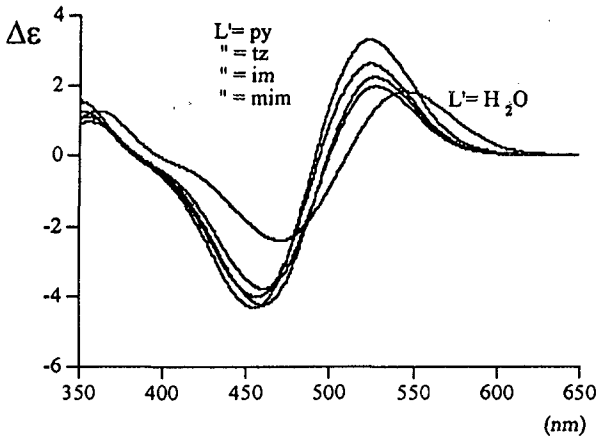


Fig. 2.10. Spectres CD de $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})\text{L}']\text{ClO}_4$.

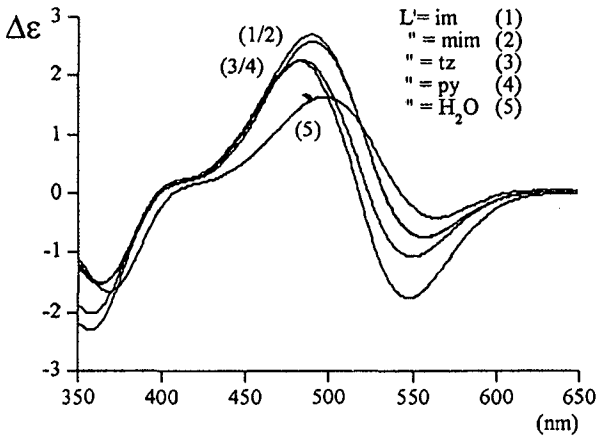


Fig. 2.11. Spectres CD de $[\text{Co}((S,S)\text{-promp})\text{L}']\text{ClO}_4$.

Les paramètres spectrophotométriques (UV/Vis et CD) sont résumés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Données spectrophotométriques (UV/Vis et CD) des complexes mixtes.

Spectrophotométrie:	UV/Vis	CD	CD
Complexes mixtes	$\lambda(\text{nm}) (\epsilon)$	$\lambda(\text{nm}) (\Delta\epsilon)$	$\lambda(\text{nm}) (\Delta\epsilon)$
$[\text{Co}(\text{R,R})\text{-alamp}]\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	487 (171)	545 (1.8)	469 (-2.37)
$[\text{Co}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{py}]\text{ClO}_4$	461 (172)	524 (3.32)	455 (-4.3)
$[\text{Co}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{im}]\text{ClO}_4\text{ClO}_4$	466 (205)	527 (2.23)	459 (-4.22)
$[\text{Co}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{Meim}]\text{ClO}_4$	467 (177)	528 (1.96)	460 (-3.75)
$[\text{Co}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{tz}]\text{ClO}_4$	463 (184)	525 (2.6)	458 (-4.01)
$[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	504 (291)	563 (-0.4)	496 (1.63)
$[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{py}]\text{ClO}_4$	492 (279)	547 (-1.75)	481 (2.26)
$[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{im}]\text{ClO}_4$	494 (306)	556 (-0.74)	489 (2.7)
$[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4.\text{NaClO}_4$	496 (301)	556 (-0.75)	490 (2.58)
$[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{tz}]\text{ClO}_4$	490 (273)	550 (-1.06)	483 (2.26)

2.2.2. Détermination des structures aux rayons X.

Parmi les complexes mixtes synthétisés dans le cadre de ce travail (tableau 2.1.), les structures des composés suivants ont été déterminées par diffraction aux rayons X (Fig. 2.12, 2.13, 2.14, 2.15.).

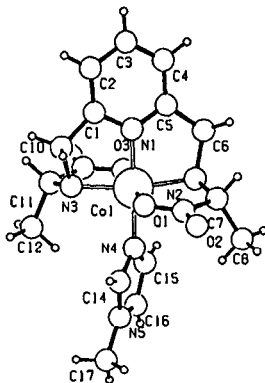


Fig. 2.12. Structure de $[Co((S,S)\text{-elamp})Meim]ClO_4 \cdot H_2O$.

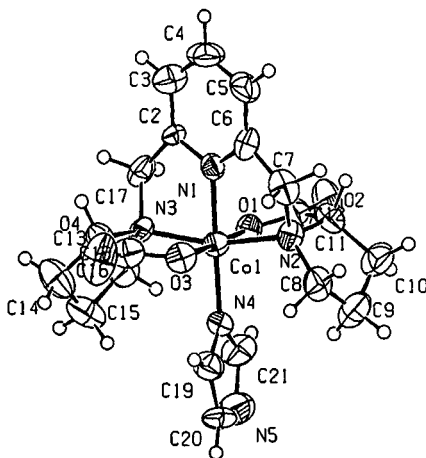


Fig. 2.13. Structure de $rac[Co(promp)im]ClO_4 \cdot CH_3CH_2OH$.

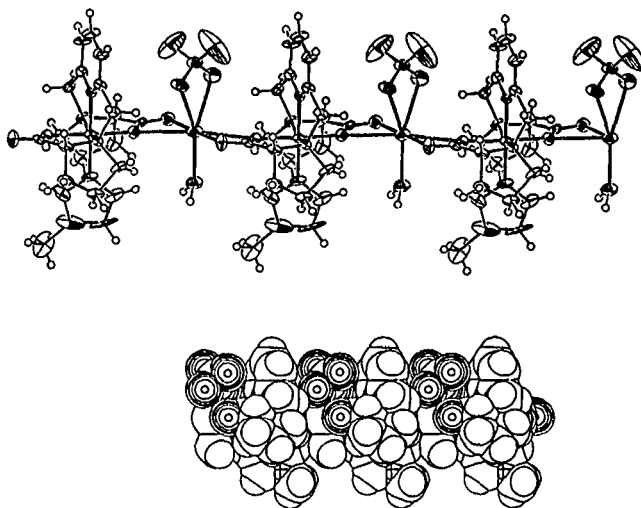


Fig. 2.14. Structure de $[\text{Co}((R,R)\text{-promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

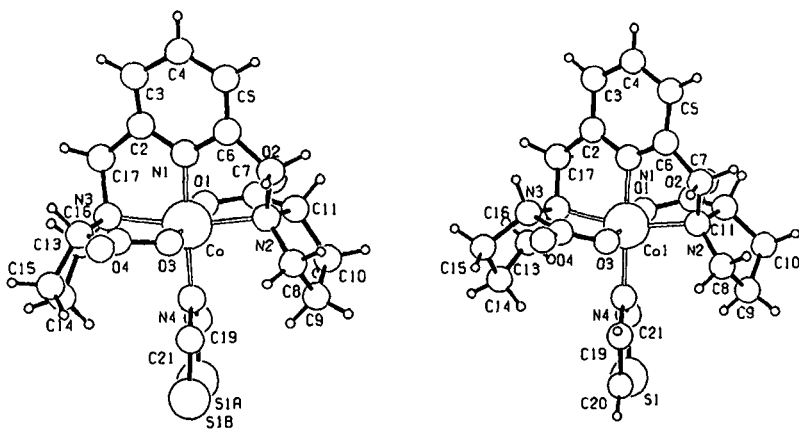


Fig. 2.15. Structures des deux formes cristallines $[\text{Co}((S,S)\text{-promp})\text{tz}]\text{ClO}_4$.

Tableau 2.3. Longueurs de liaison et angles de valence choisis pour [Co^{III}((S,S)-alamp)Meim]ClO₄.H₂O.

Co(1)-N(1)	1.860(5)	Co(1)-N(4)	1.929(5)
Co(1)-N(2)	1.955(6)	Co(1)-O(1)	1.883(4)
Co(1)-N(3)	1.957(6)	Co(1)-O(3)	1.889(4)
N(1)-Co(1)-O(1)	93.0(2)	N(4)-Co(1)-O(1)	90.3(2)
N(1)-Co(1)-O(3)	86.4(2)	N(4)-Co(1)-O(3)	90.4(2)
N(2)-Co(1)-O(1)	87.7(2)	N(1)-Co(1)-N(4)	176.7(2)
N(2)-Co(1)-O(3)	91.8(2)	N(1)-Co(1)-N(3)	84.9((2)
N(3)-Co(1)-O(1)	93.6(2)	N(2)-Co(1)-N(4)	95.6(2)
N(3)-Co(1)-O(3)	86.7(2)	N(2)-Co(1)-N(3)	169.8(2)
		N(3)-Co(1)-N(4)	94.8(2)
		O(1)-Co(1)-O(3)	179.2(2)

Tableau 2.4. Longueurs de liaisons et angles de valence choisis pour $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{L}]\text{ClO}_4$.

$[\text{Co}(\text{promp})\text{L}]\text{ClO}_4$	L = lm	L = MeIm	L = tz	L = tz
Co(1)-N(1)	1.860(10)	1.872(8)	1.863(9)	1.880(7)
Co(1)-N(2)	1.995(12)	2.019(11)	2.02(2)	1.997(9)
Co(1)-N(3)	1.988(12)	2.003(11)	2.014(13)	1.863(9)
Co(1)-N(4)	1.942(10)	1.938(8)	1.941(9)	1.997(9)
Co(1)-O(1)	1.883(10)	1.898(8)	1.882(9)	1.883(8)
Co(1)-O(3)	1.868(10)	1.887(8)	1.892(9)	1.870(7)
N(1)-Co(1)-O(1)	90.1(5)	89.5(4)	87.9(4)	89.3(4)
N(1)-Co(1)-O(3)	89.1(5)	88.8(3)	89.4(4)	90.9(4)
N(2)-Co(1)-O(1)	87.8(5)	86.6(4)	87.4(5)	83.3(4)
N(2)-Co(1)-O(3)	93.4(5)	93.4(4)	92.4(5)	92.4(3)
N(3)-Co(1)-O(1)	90.0(5)	93.4(4)	92.0(5)	90.6(4)
N(3)-Co(1)-O(3)	87.7(5)	86.2(4)	87.7(5)	87.9(4)
N(4)-Co(1)-O(1)	89.5(5)	90.9(4)	91.4(4)	92.0(4)
N(4)-Co(1)-O(3)	91.3(5)	90.9(4)	91.3(4)	87.8(4)
N(1)-Co(1)-N(4)	179.1(6)	179.5(7)	178.4(10)	178.7(4)
N(1)-Co(1)-N(3)	82.7(5)	83.5(5)	84.8(7)	81.0(4)
N(2)-Co(1)-N(4)	97.0(5)	96.0(6)	94.9(7)	98.7(4)
N(2)-Co(1)-N(3)	164.8(5)	167.7(4)	168.3(5)	164.3(4)
N(3)-Co(1)-N(4)	98.1(5)	96.2(6)	96.7(7)	99.1(4)
O(1)-Co(1)-O(3)	178.5(5)	178.2(4)	177.3(3)	178.4(4)

Tableau 2.5. Paramètres cristallographiques des complexes mixtes de Co^{III} avec des ligands pentadentés stéréospécifiques.

	$[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{EtOH}$	$[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4$ (a)	$[\text{Co}(\text{L})_2]\text{ClO}_4$ (b)
L	(S,S)-alamp	rac-[promp]	(R,R)-promp	(S,S)-promp	(S,S)-promp
L'	méthylimidazole	imidazole	méthylimidazole	thiazole	thiazole
Système	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	monoclinique	orthorhombique
Groupe spatial	$P 2_1/n$ (Z=4)	$P 2_1 2_1 2_1$ (Z=4)	$P 2_1$ (Z=2)	$P 2_1$ (Z=2)	$P 2_1 2_1 2_1$ (Z=4)
a (Å)	9.795	11.141	8.924	8.92	11.404
b (Å)	18.935	14.08	13.094	13.292	13.546
c (Å)	12.519	16.398	12.738	12.488	16.371
α	90°	90°	90°	90°	90°
β	112.614	90°	110.07°	110.98°	90°
γ	90°	90°	90°	90°	90°
V (Å ³) / D_{calc}	2143.4/1.66	2572.3/1.557	1398/1.711	1382.5/1.718	2529/1.607

Il a été mentionné au début de ce chapitre que les ligands alamp et promp imposent un arrangement périphérique des cycles de chélation contenant l'unité pyridine. La structure *fpf* (Fig. 2.1.) a été confirmée par diffraction aux rayons X, pour tous les complexes mixtes ci-dessus ayant comme ligand pentadenté alamp ou promp. Les premières données cristallographiques mesurées avec les caméras de Weisenberg et de précession indiquent deux structures de base, monoclinique ou orthorhombique pour l'ensemble des complexes mixtes utilisés dans ce travail.

Dans le cas des complexes mixtes avec alamp, le groupe spatial des cristaux est le même (monoclinique $P2_1/n$), avec quatre molécules dans la maille élémentaire et les structures déterminées sont toutes discrètes, quel que soit le ligand unidenté à la sixième position de l'atome de cobalt, (Fig. 2.13.).

Par contre, dans le cas des complexes mixtes avec promp, nous avons trouvé des caractéristiques différentes aussi bien dans la géométrie des cristaux, dans l'arrangement moléculaire du ligand, que dans les interactions entre les unités de coordination. Ces particularités sont discutées ci-après, de manière détaillée pour chacun des complexes mixtes.

1) La structure de base des cristaux est orthorhombique dans le cas de $[\text{Co}(\text{promp})\text{im}]\text{ClO}_4$, et monoclinique dans le cas de $[\text{Co}(\text{promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4$. On retrouve les deux formes de base (monoclinique et orthorhombique) avec deux sortes de cristaux dans le complexe mixte avec thiazole (Fig. 2.15.)

2) Les groupes spatiaux sont $P2_1$ pour le système monoclinique et $P2_1 2_1 2_1$ pour le système orthorhombique.

3) Deux formes structurales ont été déterminées: une structure discrète pour les complexes mixtes avec promp et les ligands imidazole, pyridine ou thiazole, tandis que pour le complexe mixte avec le méthylimidazole, on a trouvé un polymère sous forme de structure en chaîne infinie (Fig. 2.14.).

4) Le cycle pyrrolidine subit une torsion par rapport à la liaison Co-N dans la direction de l'atome coordinateur à la sixième position du cobalt. Le carbone (#) du groupe pyrrolidine (conformation enveloppe) gardé une position fixe avec pyridine, imidazole ou thiazole (Fig. 2.16.(a)), tandis qu'avec l'aquo-complexe, il peut se trouver dans deux positions différentes (Fig. 2.16. (a) et (b)) [12].

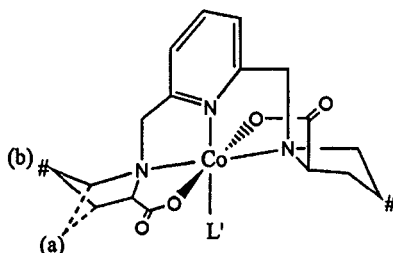


Fig. 2.16. Positions relatives du cycle pyrrolidine dans la conformation des complexes mixtes de $[Co(promp)L']ClO_4$

Dans tous ces cas de figure, aussi bien avec promp qu'avec alamp, la géométrie de coordination autour de l'atome de cobalt est un octaèdre irrégulier. Les longueurs des liaisons et la valeur des angles de valence sont comparables. Avec le ligand promp, la position du carbone (#) dans la conformation enveloppe peut apporter un complément de stabilité dans la structure des complexes mixtes.

Afin d'avoir de beaux cristaux pour la détermination de structure par diffraction aux rayons X, nous avons trouvé de manière fortuite un cas de dédoublement spontané lors de la cristallisation du complexe mixte racémique $[Co(promp)im]ClO_4$ dans une solution alcoolique. Deux sortes de cristaux de taille et de forme différentes ont été obtenues. L'analyse de ces derniers par diffraction aux rayons X a montré qu'on a obtenu des cristaux du complexe mixte optiquement actif. La cristallisation du complexe mixte racémique dans une solution aqueuse a cependant donné des cristaux racémiques analysés

avec le dichroïsme circulaire. L'analyse élémentaire des cristaux du complexe mixte optiquement actif de $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})\text{im}]\text{ClO}_4$, obtenu à partir de $(\text{S,S})\text{-promp}$ optiquement pur, a décelé l'inclusion d'une molécule d'eau dans la molécule, cependant que pour les cristaux optiquement actifs obtenus dans la solution alcoolique et analysés par diffraction aux rayons X, la molécule d'eau est remplacée par une molécule d'éthanol. Les spectres CD de ces cristaux en solution provenant du dédoublement spontané ont été mesurés, et sur les dix petits échantillons analysés, 1/5 montre un $\Delta\epsilon$ négatif à 556 nm, tandis que pour le reste le $\Delta\epsilon$ est positif (Fig. 2.17.). Cependant qu'en comparant le poids des cristaux, la répartition est moitié-moitié sur les dix échantillons mesurés. Le tableau 2.6., dans la page suivante, présente un résumé des données chiroptiques des cristaux mesurés.

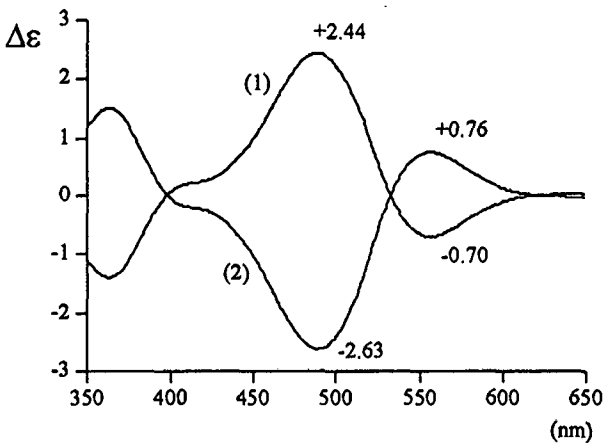


Fig. 2.17. Spectres CD de deux échantillons de cristaux du complexe mixte $[\text{Co}(\text{promp})\text{im}]\text{ClO}_4$ provenant du dédoublement spontané et ayant des $\Delta\epsilon$ opposés.

Ce cas de dédoublement spontané donne des résultats de pureté optique très appréciable. En conclusion, l'inclusion d'une molécule de solvant (éthanol) semble être l'élément déterminant dans ce cas (typique) de dédoublement spontané inattendu. Un tel cas a été observé pour la première fois par Werner [25] en 1899 avec le complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$.

Tableau 2.6. Données chiroptiques (CD) des cristaux du complexe mixte $[\text{Co}(\text{promp})\text{im}]\text{ClO}_4$ provenant du dédoublement spontané.

Masse du cristal (mg)	* $\Delta\epsilon_{556\text{nm}}$	* $\Delta\epsilon_{489\text{nm}}$
28.44	-0.70	+2.44
15.71	+0.76	-2.63
2.73	+0.81	-2.74
0.70	+0.84	-2.75
4.37	+0.73	-2.76
3.96	+0.74	-2.67
3.66	+0.73	-2.59
2.84	-0.70	+2.56
2.08	+0.79	-2.75
1.35	+0.85	-2.94
Référence [S,S]	-0.74	+2.70

* Les $\Delta\epsilon$ (tableau 2.6.) ont été déterminés en considérant l'inclusion d'une molécule d'éthanol dans la masse molaire du complexe mixte $([\text{Co}(\text{promp})\text{im}]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$.

Une autre caractéristique structurale très marquante a été observée dans le cas des complexes du ligand promp avec le méthylimidazole lors de l'analyse par diffraction aux rayons X des cristaux des complexes mixtes racémique et optiquement actif. Ces deux formes présentent un arrangement différent dans les structures en chaîne infinie, mais possèdent le même nombre d'unités chimiques dans la période de la chaîne $([Co((R,R)\text{-promp})\text{meim}]\text{ClO}_4 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$, $\text{rac-}[Co(\text{promp})\text{meim}].\text{Na}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$.

L'analyse du complexe mixte optiquement actif confirme la formule brute issue des données cristallographiques. Dans les deux cas que nous discutons, les maillons de la chaîne du polymère sont reliés par un pont sodium hexacoordonné par des atomes d'oxygène. S'il y a une grande similitude entre ces deux formes, des différences apparaissent dans la manière dont les ponts sont coordonnés et dans la disposition des maillons de la chaîne dans l'espace:

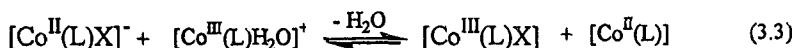
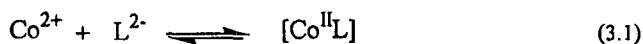
-Dans le cas du racémate, nous avons deux perchlorates non équivalents, coordonnés chacun par un atome d'oxygène à l'atome de sodium. La chaîne du polymère n'est pas symétrique et est partagée dans une succession régulière d'entités $[Co((S,S)\text{-promp})\text{Meim}]$ et $[Co((R,R)\text{-promp})\text{Meim}]$. La molécule d'eau coordonnée sur le sodium est placée en position trans au perchlorate et se situe presque symétriquement de part et d'autre des maillons du polymère. Une description plus détaillée de cette forme est présentée dans la thèse de L. Verardo [26].

-Tandis que pour le complexe mixte optiquement actif, un seul perchlorate est coordonné sur le sodium par deux oxygènes, la molécule d'eau coordonnée sur le pont sodium est en position trans par rapport au perchlorate. Dans ce cas-ci, les maillons de la chaîne sont parfaitement symétriques par rapport au pont formé par l'atome de sodium.

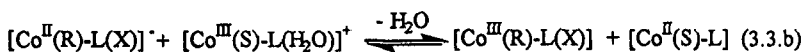
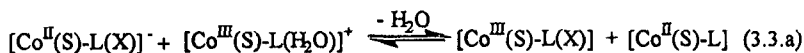
3. Réactions d'anation.

3.1. Introduction.

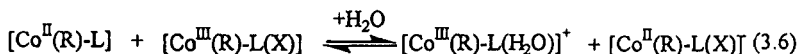
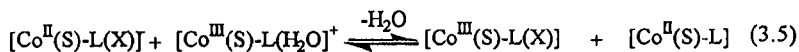
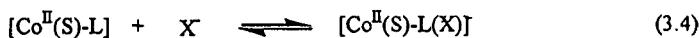
Comme cela a été mentionné dans le chapitre 1, la mesure de la stéréosélectivité d'une réaction d'autoéchange ne peut être déterminée que si le produit de la réaction peut être distingué du produit de départ et cela également pour la réaction entre les réactifs ayant la même chiralité. Une des possibilités envisagées est la réaction d'anation catalysée par transfert d'électron. Cette réaction catalysée se déroule selon le schéma suivant:



Afin que la vitesse mesurée de la réaction soit celle du transfert d'électron entre $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})\text{X}]^-$ et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$, il faut que la formation du complexe mixte de Co^{2+} soit rapide et que l'équilibre de la réaction 3.3. se situe à droite. La mesure de la stéréosélectivité est alors effectuée par la détermination de cette réaction pour les paires homo et hétérochirales (3.3. a et 3.3. b).



Cette détermination de la stéréosélectivité n'est cependant possible que si les réactions 3.3.a et 3.3.b peuvent être identifiées avec certitude, et que la réaction entre les deux aquo-complexes est négligeable. Il faudra cependant tenir compte également des réactions secondaires possibles dans le système décrit par l'équation 3.3.b, à savoir les réactions des équations 3.4, 3.5 et 3.6.



Toutes ces réactions équivaldraient à une diminution apparente de la stéréosélectivité et/ou rendraient très difficile l'établissement de la loi cinétique pour le couple hétérochiral.

Afin d'explorer ces possibilités d'utilisation de la réaction d'anation, nous avons effectué quelques essais préalables qui sont décrits dans ce chapitre.

3.2. Choix du système.

Les premiers tests avec l'anion Cl^- et $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ ont montré que la réaction d'anation n'a pas lieu même en présence d'une grande concentration de Cl^- . En effet l'hydrolyse acide de $[\text{Co}(\text{promp})\text{Cl}]$ est quantitative, même dans une solution de NaCl 3M. Cependant, en faisant réagir une solution de $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ avec N_3^- ou SCN^- , un changement significatif du spectre d'absorption est observé, mais la réaction est très lente.

Afin d'obtenir les caractéristiques spectroscopiques précises du complexe formé au cours de l'anation avec N_3^- , ce dernier a été synthétisé. La figure 3.1. montre les spectres d'absorption des complexes de promp avec H_2O et N_3^- comme ligand monodenté. Par rapport à $[Co(promp)H_2O]^+$, $[Co(promp)N_3]$ montre deux bandes d'absorption qui sont déplacées vers des longueurs d'onde plus longues (546 et 411 nm), comme ceci est le cas pour d'autres complexes contenant des ligands négatifs comme Br^- , Cl^- ou OH^- .

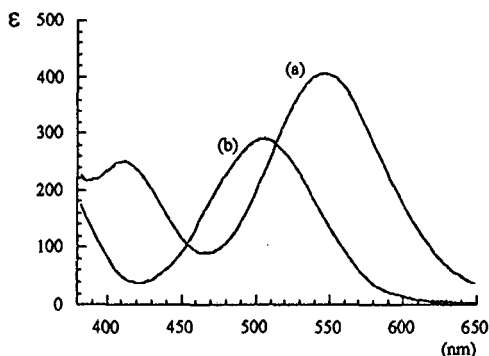
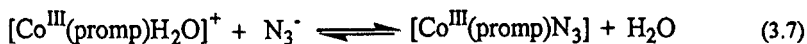


Fig. 3.1. Spectres d'absorption des complexes: $[Co(promp)N_3]$ (a), $[Co(promp)H_2O]^+$ (b).

3.3. Réactions d'anation non catalysées avec N_3^- .

La cinétique de l'anation entre $[Co(promp)H_2O]^+$ et N_3^- a d'abord été testée en l'absence du complexe de Co^{2+} (equation 3.7.).



En comparaison avec les spectres représentés dans la figure 3.1., cette étude cinétique a montré que le complexe $[\text{Co}(\text{promp})\text{N}_3]$ est formé à plus de 90% pendant une dizaine de jours, si la concentration de N_3^- dans la solution réactionnelle est égale ou plus grande que 1M.

Un exemple d'une mesure cinétique est présenté dans la figure 3.2.

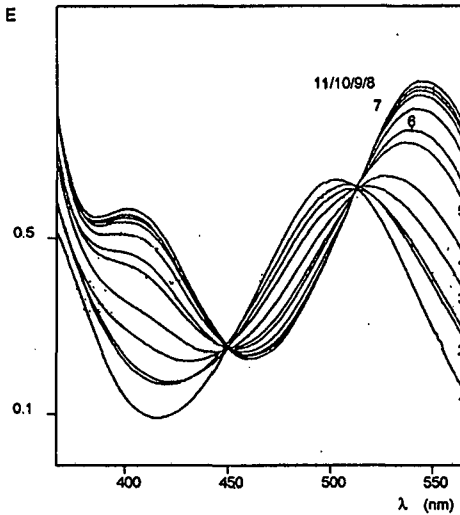


Fig. 3.2. Variation des spectres d'absorption de la réaction d'aniation non catalysée de $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ avec N_3^- : $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^{2+} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{NaN}_3] = 1.5\text{M}$, $[\text{NaNO}_3] = 0.5\text{M}$, tampon phosphate (0.1M), $\text{pH} = 7.1$, $\text{temp} = 35^\circ\text{C}$, $\Delta t = 1\text{j}$ (sauf entre 4/5 et 7/8: $\Delta t = 2\text{j}$).

Les constantes de vitesse observées pour différentes concentrations en N_3^- sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Constantes de vitesse observées pendant ces cinétiques d'anation non catalysées, à des concentrations de N_3^- variables (conditions réactionnelles comme indiquées dans la figure 3.2.

$NaNO_3$ (M)	1.5	1.0	0.5	0
NaN_3 (M)	0.5	1.0	1.5	2.0
k_{obs} (s^{-1})	$8.33 \cdot 10^{-7}$	$1.74 \cdot 10^{-8}$	$2.45 \cdot 10^{-8}$	$3.21 \cdot 10^{-8}$

Selon ces résultats, la vitesse de la réaction est une fonction linéaire de la concentration en N_3^- dans le milieu réactionnel.

3.4. Réactions d'anation catalysées par transfert d'électron.

3.4.1. Système $[Co^{III}(promp)H_2O]^+ / N_3^- / [Co^{II}(promp)]$.

Afin de vérifier si la réaction d'anation peut être catalysée par transfert d'électron, nous avons mesuré la vitesse de la réaction en présence du complexe correspondant de Co^{2+} . Un exemple caractéristique d'une mesure cinétique est représenté dans la figure 3.3, qui montre l'évolution du spectre d'absorption de $[Co(promp)H_2O]^+$ en présence de Co^{2+} , promp et N_3^- .

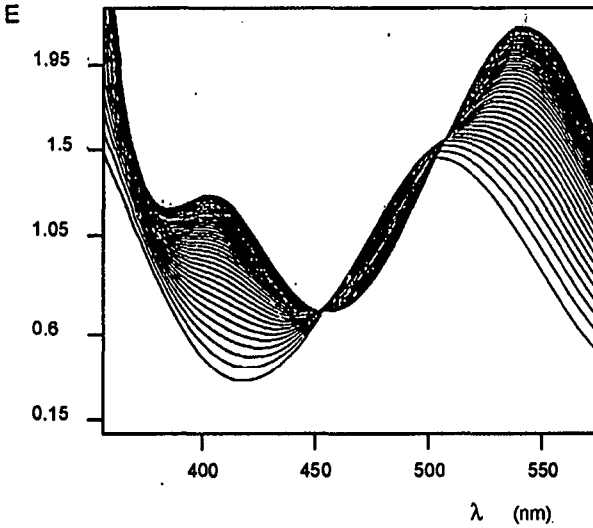


Fig. 3.3. Variation des spectres d'absorption d'une réaction d'anation avec N_3^- catalysée par transfert d'électron: $[Co^{III}(promp)H_2O]^+ = 2 \cdot 10^{-3} M$, $[Co^{II}(promp)] = 3.56 \cdot 10^{-3} M$, tampon imidazole (0.04 M) pH = 7, temp. = $35^\circ C$, $\Delta t = 10$ minutes.

Avec promp, deux séries de mesure ont été effectuées: une en variant la concentration de N_3^- et l'autre en variant la concentration du complexe labile tout en maintenant un grand excès de N_3^- . Les résultats obtenus pour ces deux séries sont regroupés dans les tableaux 3.2.a et 3.2.b.

Tableau 3.2.a. Constantes de vitesse des réactions d'anation avec N_3^- de $[Co^{III}(promp)H_2O]^+ (2 \cdot 10^{-3} M)$ en présence de $[Co^{II}(promp)]$: $[NaNO_3] = [NaN_3] = 1M$, temp = $35^\circ C$, tampon imidazole (0.04M) pH = 7.

$[Co^{II}(promp)]$ (mol/l)	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$3.56 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$	$4.98 \cdot 10^{-3}$
k_{obs} (s^{-1})	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3.2.b. Constantes de vitesse des réactions d'anation avec N_3^- de $[Co^{III}(promp)H_2O]^+$ ($2 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de $[Co^{II}(promp)]$ ($3.5 \cdot 10^{-3}$ M, $[NaNO_3] = 1$ M, temp = $35^\circ C$, tampon imidazole (0.04M) pH = 7.

$[NaN_3]$ (mol/l)	1	1.25	1.5	1.75	2.0	3.0
k_{obs} (s^{-1})	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$7.64 \cdot 10^{-6}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$

Ces deux séries de mesures montrent que la vitesse d'anation atteint une valeur limite aussi bien en augmentant la concentration du complexe de Co^{2+} que celle de N_3^- . Cette valeur est atteinte pour des concentrations de $4 \cdot 10^{-3}$ M en $[Co^{II}(promp)]$ et 2M en N_3^- environ.

L'évaluation de ces cinétiques est pourtant rendue difficile par le déroulement d'une réaction préalable, clairement visible dans la figure 3.3. Elle montre l'apparition de points isobestiques seulement après une période d'induction d'environ une heure dans les conditions réactionnelles. Cette réaction préalable correspond apparemment à la formation de $[Co^{II}(promp)N_3]^-$ selon l'équation 3.8.



Comme en témoigne la figure 3.4., il serait en conséquence possible de supprimer la période d'induction en choisissant une succession différente des réactifs dans la préparation des mélanges réactionnels: $[Co^{III}(promp)H_2O]^+ + Co^{2+}/promp/N_3^-$ au lieu de $[Co^{III}(promp)H_2O]^+/N_3^- + Co^{2+}/promp$. C'est cependant cette dernière qui a été choisie parce qu'elle correspond à la succession de réactions dans l'anation catalysée.

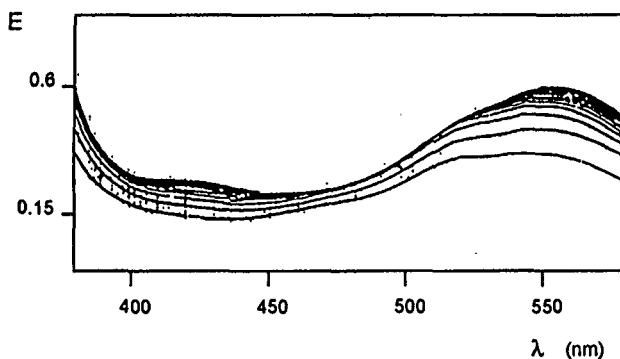


Fig. 3.4. Cinétique de formation de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{promp})\text{N}_3]^-$: $\text{Co}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[(\text{S,S})\text{-promp}] = 3.56 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, tampon imidazole (0.04 M) pH = 7, $[\text{NaNO}_2] = [\text{NaN}_3] = 1 \text{ M}$, temp = 35°C , $\Delta t = 10 \text{ minutes}$.

3.4.2. Système $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]^+ / \text{N}_3^- / [\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})]$.

Avec le ligand alamp, seulement une série de mesures à des concentrations variables de N_3^- a été effectuée.

Tableau 3.3. Constantes de vitesse observées des réactions d'anation avec N_3^- de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})]$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), temp = 35°C .

NaNO_3 (mol/l)	1.5	1.25	1.00	0.75	0.5	0.25	0
NaN_3 (mol/l)	0.5	0.75	1.00	1.25	1.5	1.75	2.00
$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})	2.3	2.33	2.9	3.54	3.3	2.0	1.8

On observe que ces cinétiques d'atation sont légèrement plus rapides que celles observées avec promp, et les constantes de vitesse calculées varient d'une manière non linéaire avec la concentration de N_3^- . La vitesse de la réaction atteint un maximum pour une concentration de N_3^- de 1.25 M avant de diminuer pour des concentrations élevées. Un exemple de cinétique est donné dans la figure 3.5.

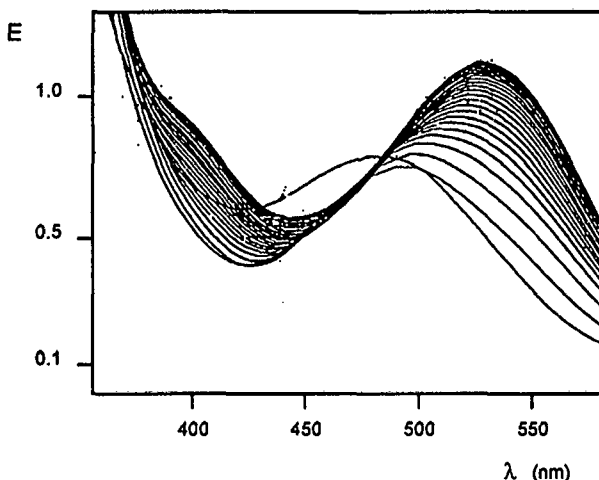
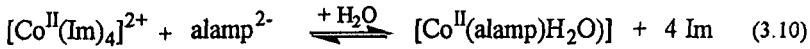


Fig. 3.5. Variation des spectres d'absorption d'une réaction d'atation avec $[Co^{III}(alamp)H_2O]^+$ ($2 \cdot 10^{-3}$ M) en présence de $[Co^{II}(alamp)]$ ($2 \cdot 10^{-3}$ M), temp = $35^\circ C$, $[NaNO_3] = 0.75$ M, $[NaN_3] = 1.25$ M, tampon imidazole (0.04 M) pH = 7, $\Delta t = 10$ minutes.

Pendant ces mesures, un autre problème est apparu. En effet, les spectres initiaux ne sont pas les mêmes suivant que le tampon imidazole est ajouté avant ou après le ligand alamp à la solution de Co^{2+} .

Nous nous sommes intéressés de plus près à ce phénomène en étudiant la formation du complexe labile de Co^{II} avec alamp en présence d'imidazole.

Le système étudié présente en réalité deux réactions compétitives selon les équations 3.9. et 3.10.



La première réaction est la formation du complexe de Co^{II} avec l'imidazole, cinétiquement plus rapide, tandis que la seconde correspond à la formation du complexe labile de Co^{II} avec alamp qui est thermodynamiquement plus stable; ceci est dû au fait que le ligand alamp est un ligand pentadenté chélatant.

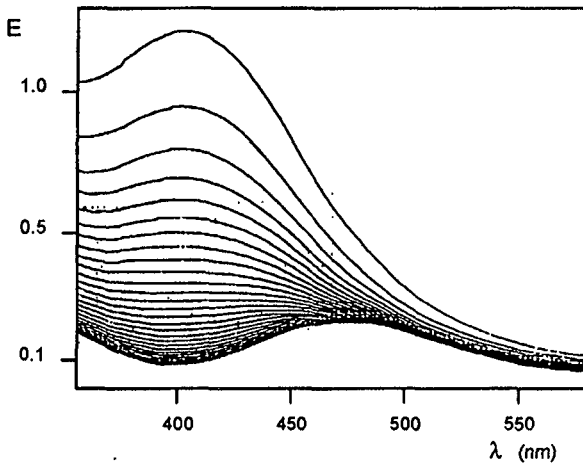
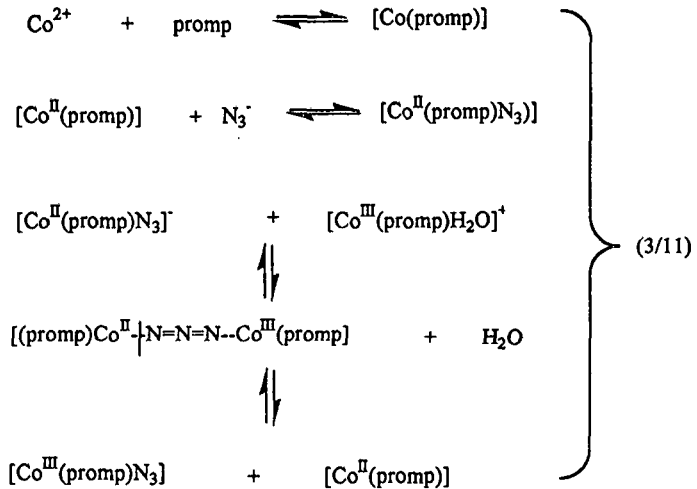


Fig. 3.6. Cinétique de formation de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ en présence du tampon imidazole (0.04 M) pH = 7, temp = 35°C, $\text{Co}^{2+} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{alamp}] = 3 \cdot 10^{-3}$ M, temp = 35°C, $\Delta t = 2$ minutes.

La variations des spectres d'absorption de la figure ci-dessus correspond à la réaction décrite dans l'équation 3.10. L'espèce à forte absorption à $\lambda_{\max} = 400$ nm est le complexe de Co^{2+} avec l'imidazole, tandis que le spectre final de cette cinétique correspond à $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ ($\lambda_{\max} = 475$ nm).

Pour la réaction d'oxoanation étudiée dans les tests préliminaires, un mécanisme d'interchange pourrait être proposé, tandis que pour celle accélérée par transfert d'électron, un mécanisme de type sphère interne ou externe peut être envisagé [6] (Fig. 3.11).



3.5. Conclusion.

Bien que l'étude de la réaction d'anation des complexes de cobalt (III) utilisés dans le cadre de ce travail est un sujet intéressant en soi et mérite d'être approfondi, une telle étude se situe en dehors des questions abordées dans ce travail, qui concernent avant tout les mécanismes et la stéréosélectivité dans le transfert d'électron entre les complexes chiraux d'un même centre métallique.

Les essais préalables concernant la réaction d'anation décrits dans ce chapitre ont cependant montré, que cette réaction n'est pas un indicateur valable pour une étude mécanistique et stéréochimique du transfert d'électron. En effet, une telle étude nécessite la possibilité d'une détermination rapide et claire de l'ensemble des espèces issues du transfert d'électron, y compris les énantiomères, et ceci à chaque instant de la réaction. Or la réaction d'anation s'est révélée trop complexe pour permettre une telle détermination. C'est pour cette raison que nous avons décidé de ne plus poursuivre l'étude de cette réaction, mais plutôt la possibilité d'utiliser les complexes mixtes du Co^{III} comprenant des ligands neutres monodentés comme pyridine, thiazole, imidazole et 1-méthylimidazole dans l'étude du mécanisme des réactions de quasi-autoéchange. Ce choix a paru d'autant plus prometteur, que ces mêmes systèmes ont permis d'obtenir des résultats intéressants dans les réactions de transfert d'électron avec des complexes de fer (II) [6].

4. Stérosélectivité de transfert d'électron entre les complexes de cobalt(III) et de cobalt(II).

4.1. Introduction.

Comme cela avait été mentionné dans le chapitre 1, la stéréosélectivité des réactions de transfert d'électron qui seront décrites dans ce chapitre, ne peut être étudiée que si le complexe inerte des réactifs peut être différencié du complexe inerte des produits. Cette différenciation peut être obtenue en fixant un ligand monodenté à la sixième position de coordination de l'atome de cobalt. Ce ligand peut être transféré d'un complexe à un autre, ou simplement ne plus apparaître dans les produits. Dans ce dernier cas, la stéréosélectivité peut être mesurée par la vitesse de disparition du complexe mixte, cependant qu'elle ne pourra pas l'être par l'apparition de l'aquo-complexe. Une activité optique peut apparaître dans ce dernier, d'une part par une lente oxydation du complexe labile de Co^{2+} , et d'autre part l'aquo-complexe formé peut subir une vraie réaction d'autoéchange avec le complexe optiquement actif de Co^{2+} .

Dans ce dernier cas, la formation de l'aquo-complexe ne correspond plus au produit obtenu par la réaction du complexe mixte.

L'analyse de la réaction sera effectuée par séparation chromatographique du complexe mixte dans des échantillons du mélange réactionnel, prélevés à des intervalles de temps déterminés. Pour la détermination de la stéréosélectivité cinétique, deux procédures sont possibles, la première consiste à mesurer séparément la vitesse de la réaction avec les deux énantiomères du complexe mixte vis-à-vis du même énantiomère du complexe de Co^{2+} , ou bien de faire réagir le complexe mixte racémique avec un énantiomère du complexe de Co^{2+} . Cette dernière technique consiste à un dédoublement cinétique partiel d'un racémate. Dans le cas présent, c'est cette technique qui a été choisie, puisqu'elle permet de déterminer la

stéréosélectivité dans une seule expérience, et elle présente également une précision beaucoup plus grande étant donné que les deux énantiomères du complexe mixte, non seulement réagissent en même temps, mais sont analysés dans des conditions strictement identiques. Une erreur d'analyse, due à la chromatographie ou à une éventuelle hydrolyse du produit peut ainsi se répercuter sur la détermination de la concentration totale, mais pas sur la quantité relative du complexe optiquement actif présent. Vu le nombre élevé d'opérations nécessaires dans l'analyse du mélange réactionnel, une faible différence dans la vitesse réactionnelle des deux énantiomères serait très difficile à déterminer précisément par la mesure séparée des deux énantiomères.

4.2. Techniques utilisées.

Les conditions générales des réactions décrites dans ce chapitre sont maintenues identiques pour l'ensemble des réactions effectuées et sont les suivantes:

Concentration initiale du complexe mixte racémique	$2 \cdot 10^{-3}$ M
Concentration de $\text{Co} \cdot \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{-3}$ M
Concentration du ligand	10^{-2} M
Tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$	0.1M, pH = 5.0
Température	40°C
Volume total	50 ml
Volume des prélèvements	5 ml

La technique d'analyse utilisée consiste à prélever, à des intervalles de temps déterminés, des échantillons de volume connu (habituellement 5 ml) du mélange réactionnel, de séparer les constituants par chromatographie et de déterminer leur nature et leur concentration par spectroscopie UV/Vis et CD. L'échantillon à chromatographier est introduit dans une colonne échangeuse d'ions Sephadex SP 25 (1.5/15cm). Les espèces cationiques

($[\text{Co(L)X}]^+$, $[\text{Co(L)H}_2\text{O}]^+$ et Co^{2+}) sont retenues au sommet de la colonne, cependant que les espèces anioniques et neutres ($[\text{Co(L)}]$, excès de ligand et tampon) sont éluées en lavant la colonne à l'eau. La vitesse de la réaction est suffisamment lente, pour pouvoir choisir comme temps de réaction celui du prélèvement de l'échantillon. L'éluion avec un tampon phosphate pH = 9.5 permet la séparation quantitative des trois fractions cationiques sur une colonne de faible longueur et permet d'éviter une trop grande dilution.

Des tests préalables de séparation du mélange des aquo-complexes et des complexes mixtes ont été effectués. Des éluions avec une solution neutre (NaClO_4 à 1%) n'ont montré aucune séparation, les deux complexes se déplacent pratiquement ensemble sur la même colonne.

Une séparation efficace a pu être effectuée basée sur la dissociation acide des aquo-complexes. Les pK_a de ces derniers se situant entre 8 et 9, l'hydroxycomplexe neutre est majoritairement présent dans les solutions de pH supérieur à 9. Les complexes mixtes par contre restent chargés positivement et leur comportement chromatographique n'est pas modifié par la variation du pH. Une comparaison des tampons phosphate et borate à pH = 9.5 a montré que pour le dernier une longueur de la colonne trois fois plus grande était nécessaire pour une séparation quantitative, montrant une séparation plus efficace par le tampon phosphate, probablement par la formation de paires d'ions entre les espèces de l'aquo-complexe et l'ion HPO_4^{2-} .

Dans une telle séparation par chromatographie, schématiquement représentée dans la figure 4.1, l'aquo-complexe (partiellement déprotoné) apparaît le premier dans l'éluat, suivi du complexe mixte. La solution de ce dernier est recueillie dans une quantité d'acide acétique suffisante permettant de neutraliser le tampon et d'obtenir finalement une solution à pH ~ 5-6. Cette séparation permet de réduire le risque d'une réaction d'hydrolyse du complexe mixte. La troisième composante du mélange est constituée de Co^{2+} non complexé par le ligand qui reste fixé en haut de la

colonne pendant la chromatographie. Afin de rendre la colonne réutilisable pour une détermination suivante, cette fraction est éluée avec une solution diluée de complexe III.

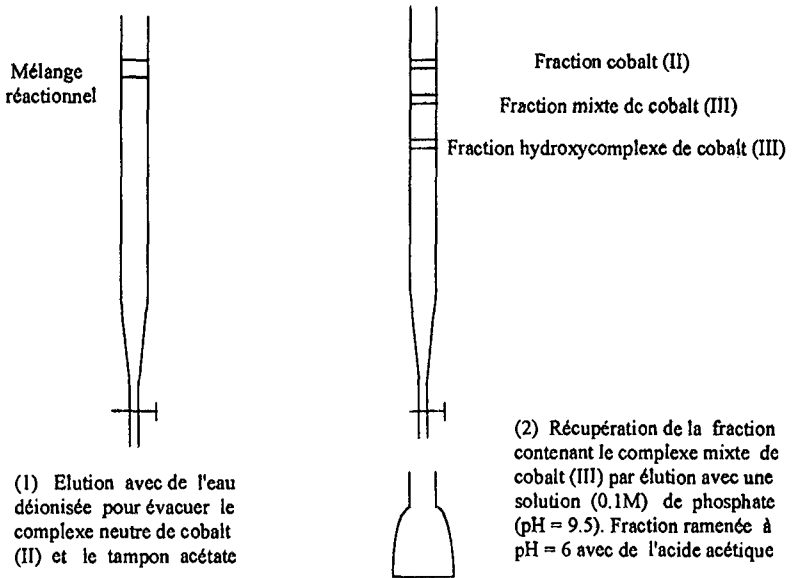


Fig. 4.1. Représentation schématique de la séparation chromatographique à travers une colonne échangeuse d'ions cationique Sephadex (SP 25).

La solution du complexe mixte recueillie dans un volume connu (25 ml pour un aliquot introduit de 5 ml) est analysée par la mesure des spectres CD et UV/Vis. On obtient ainsi d'une part la différence entre les deux énantiomères et d'autre part la quantité totale du complexe mixte. Avec ces données, il est possible de calculer, dans le cas de la formation de l'aquo-complexe comme produit de la réaction, les constantes de vitesse de transfert d'électron pour les deux paires, la paire homo et la paire hétérochirale.

Les solutions sont mesurées dans une cuve de 4 cm pour les spectres visibles et de 10 cm pour les spectres CD. Dans les figures, les spectres sont indiqués tels qu'ils sont mesurés. Dans les tableaux cependant, toutes les valeurs correspondent à celles des solutions réactionnelles. Cela signifie qu'elles sont affectées d'un facteur 5/4 pour les spectres UV, et d'un facteur 1/2 pour les intensités CD. Pour le calcul, les valeurs utilisées sont celles données dans le tableau 2.2.

4.3. Etude cinétique des réactions de transfert d'électron entre des complexes de cobalt (III) et de cobalt (II) du même ligand pentadenté alamp ou promp.

4.3.1. Réactions avec les complexes du ligand promp.

4.3.1.1. rac-[Co(promp)py]⁺ et [Co((S,S)-promp)].

A titre d'exemple, les résultats obtenus pour une série de mesures ainsi que leur évaluation sont indiqués en détail.

La figure 4.2. montre l'évolution des spectres CD en fonction du temps et la figure 4.3. donne la variation du spectre d'absorption. Les concentrations des deux énantiomères du complexe mixte sont calculées en utilisant une valeur de $\epsilon_{(UV/Vis)} = 279$ à 492 nm et $\Delta\epsilon_{(CD)} = 2.26$ à 481 nm [12]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.1.

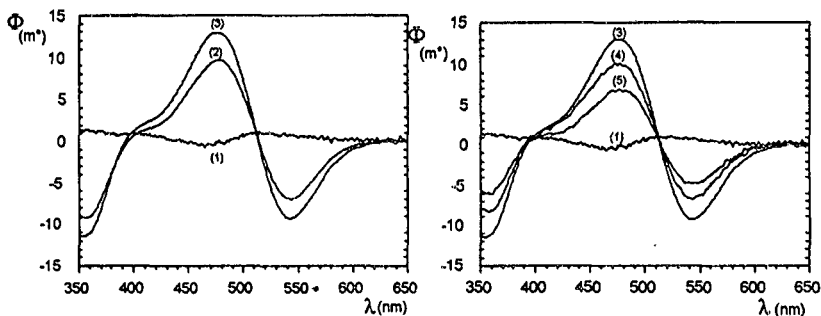


Fig. 4.2. Evolution en fonction du temps du spectre CD de la fraction contenant le complexe mixte lors de la réduction de $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$ par $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$, $t = 0 \text{ h}$ (1), 7 h (2), 24 h (3), 32 h (4), 49 h (5).

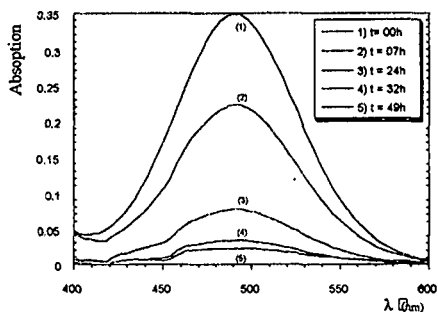


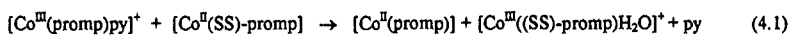
Fig. 4.3. Evolution en fonction du temps du spectre UV/Vis de la fraction contenant le complexe mixte lors de la réduction $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$ par $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$.

Tableau 4.1. Evaluation des constantes de vitesse et de la stéréosélectivité dans la réduction de $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$ par $[\text{Co}((\text{S},\text{S})\text{-promp})]$, [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t/h	0	7	24	32	49
m°	0	48.65	65.4	50.25	34.3
E	1.75	1.135	0.404	0.172	0.114
[A]•10 ⁴	15.68	10.01	3.62	1.55	1.03
[B]•10 ⁴	-	0.65	0.88	0.67	0.46
[S,S]•10 ⁴	7.84	5.33	2.25	1.11	0.75
[R,R]•10 ⁴	7.84	4.68	1.37	0.44	0.28
k _{AA} •10 ⁵ (s ⁻¹)	-	1.5	1.4	1.7	1.3
k _{AAΔ} •10 ⁵ (s ⁻¹)	-	2.0	2.0	2.5	1.9
S	-	1.33	1.42	1.47	1.46

Dans cette cinétique, la variation des spectres UV/Vis montrent la disparition du complexe mixte $\text{rac-}[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$, tandis que la différence des deux énantiomères augmente au début, atteint une valeur maximale, puis diminue après jusqu'à la fin de la réaction (figure 4.2.). Selon le spectre CD, c'est le complexe de la configuration Λ -[(S,S)] qui est enrichi dans la réaction, montrant que c'est le couple homochiral qui réagit plus lentement que le couple hétérochiral. La stéréosélectivité moyenne, calculée à l'aide de 7 séries de mesures est égale à $S = k_{AA\Delta} / k_{AA} = 1.38$

La disparition du complexe mixte à la fin de la réaction permet de postuler la réaction suivante:



Il est intéressant de constater que non seulement le sens de la stéréosélectivité, mais aussi sa valeur est pratiquement la même que celle observée dans la réaction de $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$ avec $[\text{Fe}(\text{S,S})\text{-promp}]$ décrite par Hilgers [6]. Il est donc vraisemblable que les deux réactions se déroulent selon le même mécanisme, c'est-à-dire un transfert d'électron de type sphère interne moyennant un état de transition formant un double pont avec les groupes carboxylates coordonnés au cobalt(III). Etant donné que le produit obtenu par transfert d'électron est exclusivement l'aquo-complexe, mis en évidence par les spectres CD et UV/Vis d'une part, et par le comportement chromatographique d'autre part, cette réaction représente un exemple intéressant d'un transfert d'électron sphère interne dans lequel le groupe utilisé pour la formation de l'état de transition n'est pas attaché au produit inerte de la réaction. La dissociation du complexe post-curseur se produit donc entre le Co^{III} et le groupe carboxylate et non pas entre ce dernier et le Co^{II} .

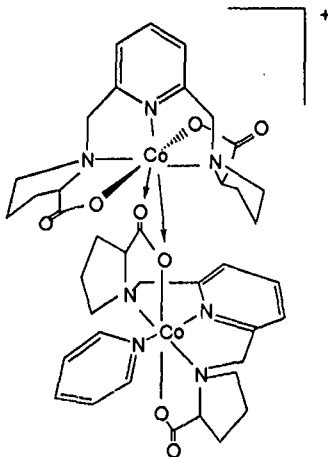


Fig. 4.3. Mécanisme réactionnel possible du transfert d'électron entre $[\text{Co}(\text{promp})\text{py}]^+$ et $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$.

4.3.1.2. rac-[Co(promp)thiazole]⁺ et [Co((S,S)-promp)].

La figure 4.4. donne l'évolution des spectres UV/Vis et CD pendant une durée de réaction de 48h et le tableau 4.2. donne l'évaluation de cette évolution.

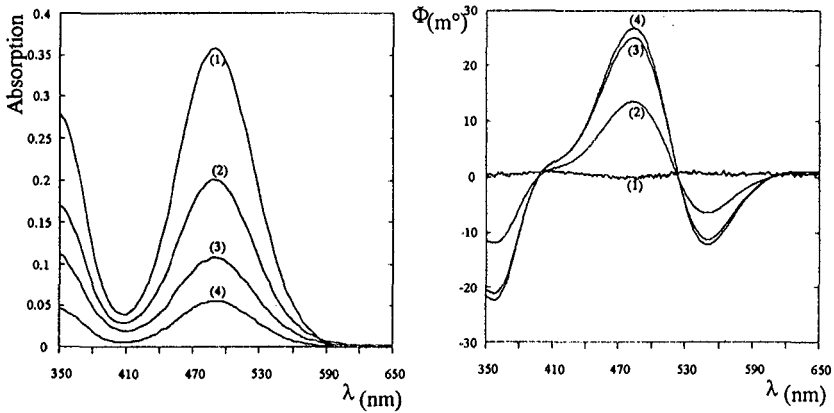


Fig. 4.4. Spectres UV/Vis et CD en fonction du temps de la fraction du complexe mixte de la réaction entre [Co(promp)thiazole]⁺ et [Co((S,S)-promp)]: t = 0 h (1), 8h (2), 24 h (3), 48 h (4).

Tableau 4.2. Evaluation des constantes de vitesse et de la stéréosélectivité dans la réaction de transfert d'électron entre $[\text{Co}(\text{promp})\text{thiazole}]^*$ et $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$, [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t /h	0	08	24	48
m°	0	67	125	134
E	1.58	0.86	0.46	0.26
[A]•10 ⁴	16.7	9.13	4.82	2.73
[B]•10 ⁴	-	0.85	1.59	1.71
[S,S]•10 ⁴	8.35	4.99	3.2	2.22
[R,R]•10 ⁴	8.35	4.14	1.61	0.54
$k_{AA} \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$	-	1.8	1.1	0.8
$k_{AA} \cdot 10^5 (\text{s}^{-1})$	-	2.4	1.9	1.6
S	-	1.33	1.73	2.00
% [S,S]	-	54.65	66.39	81.32

A première vue, le système avec le complexe contenant le thiazole réagit d'une manière tout à fait semblable à celui de la pyridine décrit précédemment, en ce qui concerne le déroulement de la réaction. On observe cependant une certaine différence avec la stéréosélectivité. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la stéréosélectivité semble augmenter bien qu'il soit difficile de l'affirmer définitivement, étant donné que la réaction n'a pas été suivie jusqu'à la fin. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la réaction de réduction ne soit pas tout à fait complète, mais qu'elle conduit à une situation d'équilibre, équilibre qui permet la formation d'une certaine quantité de complexe mixte optiquement actif par échange de ligand selon le schéma réactionnel suivant:

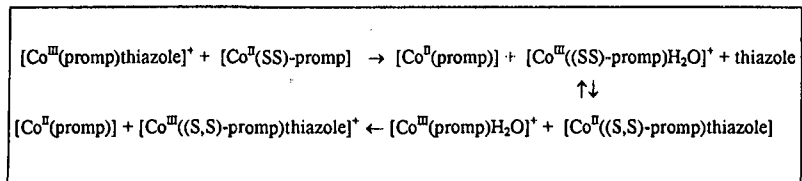


Schéma 4.1.

L'hypothèse d'une telle réaction inverse après échange avec le ligand optiquement actif présent en excès doit être cependant relativisée, vue la grande différence de potentiel d'oxydo-réduction entre $[\text{Co}(\text{promp})\text{thiazole}]^+$ et $[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$. Cette question sera discutée en détail dans le chapitre 5.

4.3.1.3. rac- $[\text{Co}(\text{promp})\text{imidazole}]^+$ et $[\text{Co}(\text{S,S})\text{-promp}]$.

Dans ce cas, une situation fondamentalement différente par rapport à celles décrites pour les complexes avec pyridine et thiazole est observée, comme le montre la figure 4.5., qui présente l'évolution des spectres UV/Vis et CD en fonction du temps. Les spectres CD montrent une forte augmentation du complexe mixte optiquement actif, cependant que les spectres UV/Vis indiquent une diminution de l'intensité qui est proportionnellement trop faible pour pouvoir expliquer cette augmentation du complexe optiquement actif par une réduction stéréosélective. Comme l'indique le tableau 4.3, la quantité du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-promp}]\text{imidazole}]^+$ tend vers la valeur totale du complexe mixte présent, cependant que la quantité de son image miroir n'est plus que 25 % après 96 heures de réaction.

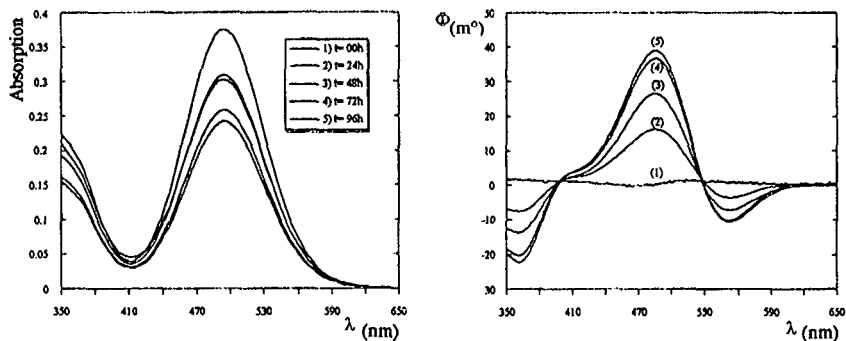


Fig. 4.5. Spectres UV/Vis et CD en fonction du temps de la fraction du complexe mixte de la réaction entre $[\text{Co}(\text{promp})\text{imidazole}]^+$ et $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$.

Tableau 4.3. Evaluation des constantes de vitesse et de la stéréosélectivité dans la réaction de transfert d'électron entre $[\text{Co}(\text{promp})\text{imidazole}]^+$ et $[\text{Co}((\text{S,S})\text{-promp})]$, [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t / h	0	24	48	72	96
m°	0	102	135.5	222.5	453
E	1.64	1.34	1.26	1.14	1.04
[A]•10 ³	1.69	1.39	1.31	1.17	1.08
[B]•10 ⁴	-	1.25	1.67	2.23	5.55
[SS]•10 ⁴	8.45	7.57	7.37	6.95	8.16
[RR]•10 ⁴	8.45	6.32	5.7	4.72	2.61

Dans une expérience séparée, il a été possible de montrer que la diminution de la quantité de complexe mixte peut, au moins en partie, être attribuée à la perte du ligand monodenté par la réaction d'hydrolyse. Vu la faible vitesse de la réaction de transfert d'électron, la réaction d'hydrolyse ne peut être négligée et se déroule donc en parallèle avec le transfert d'électron. On peut ainsi formuler l'hypothèse que tout le transfert d'électron conduit en fait au complexe mixte optiquement actif, présent en fin de réaction dans les mêmes proportions que les deux énantiomères du ligand à savoir $1.1 \cdot 10^{-3}$ (S,S) / $1 \cdot 10^{-3}$ (R,R).

Du point de vue du mécanisme de la réaction, deux possibilités existent: (a) le transfert d'électron se produit selon le même mécanisme que dans le cas des complexes mixtes avec pyridine ou thiazole, et le complexe mixte optiquement actif se forme par la réaction inverse selon le schéma 4.1; (b) le transfert d'électron a lieu par un intermédiaire dans lequel le ligand monodenté fonctionne comme pont et serait échangé dans une "vraie" réaction d'auto-échange (schéma 4.2).

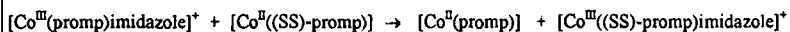
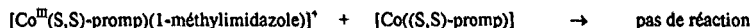


Schéma 4.2.

La distinction entre ces deux possibilités peut être faite par la comparaison avec le complexe mixte contenant le 1-méthylimidazole. Ce système est décrit dans le paragraphe suivant.

4.3.1.4. rac-[Co^{III}(promp)(1-méthylimidazole)]⁺



Avec ce couple de réactifs, aucune apparition d'un signal de dichroïsme circulaire n'a pu être observée pendant une durée de 96 heures, tandis que le spectre UV/Vis diminue lentement d'intensité due à l'hydrolyse du complexe mixte. Ce résultat montre qu'il n'y a aucun transfert d'électron pendant le temps de la mesure. Il montre aussi clairement que dans le cas du complexe mixte avec imidazole décrit dans le paragraphe précédent, la réaction doit avoir lieu par un mécanisme de sphère interne et par un état de transition dans lequel l'imidazole agit comme pont entre les deux centres métalliques et non pas par une réoxydation du complexe mixte de Co²⁺. L'absence de réaction dans le cas du 1-méthylimidazole reste cependant surprenant. Il est en effet difficile d'expliquer pourquoi la réaction n'a pas lieu moyennant un autre mécanisme comme cela doit être supposé dans le cas du complexe mixte avec la pyridine. Cette question sera discutée plus en détails dans le chapitre 5.

4.3.2. Réactions des complexes [Co^{III}(alamp)L]⁺ avec [Co^{II}(S,S)-alamp]

L'étude des réactions avec le complexe [Co^{II}(S,S)-alamp] comme réducteur a été délicate étant donné que ce complexe réagit très facilement avec l'oxygène moléculaire donnant un complexe d'addition [Co^{II}((S,S)-alamp)O₂] très stable d'une intense couleur jaune. En conséquence, toutes les solutions réactionnelles ont été préparées sous atmosphère inerte en faisant barboter de l'argon pendant trente minutes.

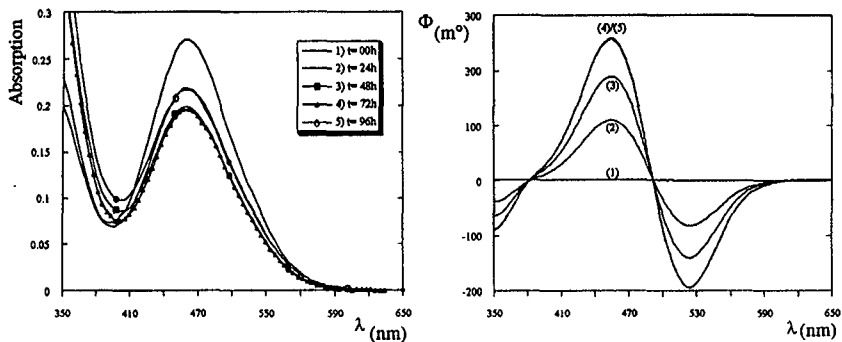
4.3.2.1. rac-[Co(alamp)pyridine]⁺.

Fig. 4.6. Evolution des spectres UV/Vis et CD en fonction du temps dans la réaction $\text{rac-[Co(alamp)pyridine]}^+$ et $[\text{Co}((S,S)\text{-alamp})]$.

Tableau 4.4. Evaluation de la cinétique de réduction de $\text{rac-[Co(alamp)pyridine]}^+$ et $[\text{Co}((S,S)\text{-alamp})]$, [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t/h	0	24	48	72	96
m°	0	552	948.5	1293	1290
E	0.92	0.66	0.62	0.54	0.56
[A]•10 ⁴	15.6	11.0	10.6	9.1	9.7
[B]•10 ⁴	-	3.89	6.68	9.11	9.09
[S,S]•10 ⁴	7.8	7.44	8.63	9.08	9.38
[R,R]•10 ⁴	7.8	3.55	1.95	-	0.29
% [S,S]	-	67.63	81.41	99.78	96.70

En comparant l'évolution des spectres UV/Vis et CD, on constate qu'après un temps de réaction d'environ 50 heures, l'absorption atteint une valeur constante correspondant à environ 2/3 de la valeur initiale. En même temps, l'excès du complexe mixte optiquement actif, ayant la même configuration que le réactif, augmente avec une valeur finale qui est celle de l'ensemble du ligand monodenté se trouvant dans le système. Ceci indique une situation d'équilibre et montre clairement la réversibilité de la réaction selon le schéma réactionnel 4.2. La réversibilité de la réaction a pu être vérifiée par la réaction inverse. En faisant réagir l'aquo-complexe de Co^{III} avec le complexe de Co^{II} en présence de pyridine, il se forme effectivement le pyridinocomplexe de Co^{III} . Il est intéressant de constater que cette réaction représente une possibilité de synthèse du complexe mixte, une technique qui a été décrite dans la littérature, par exemple pour la préparation des complexes mixtes de Pt^{IV} [32].

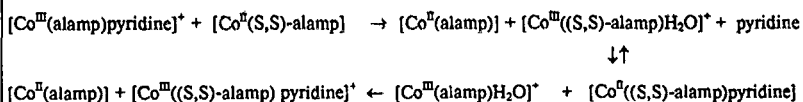


Schéma 4.2.

Malheureusement, l'apparition de la réaction inverse empêche toute détermination d'une éventuelle stéréosélectivité de la réaction.

4.3.2.2. $\text{rac-[Co(alamp)imidazole]}^{\dagger}$. (contrairement aux autres réactions, ces mesures ont été effectuées avec $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})]$).

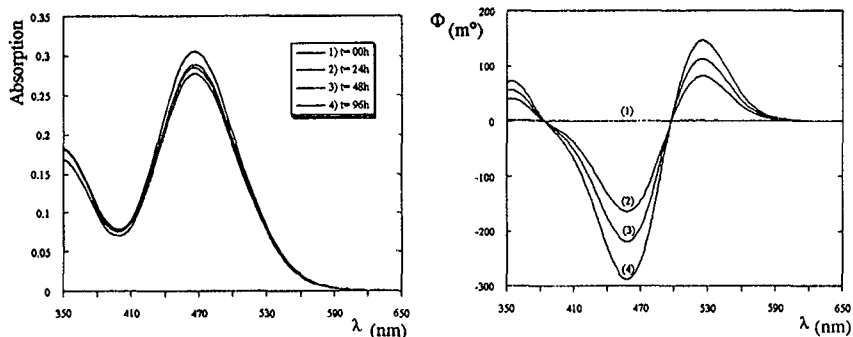


Fig 4.7. Evolution des spectres UV/Vis et CD en fonction du temps dans la réaction $\text{rac-[Co(alamp)imidazole]}^{\dagger}$ et $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})]$.

Tableau 4.5. Evaluation de la cinétique de réduction de $\text{rac-[Co(alamp)imidazole]}^{\dagger}$ et $[\text{Co}((R,R)\text{-alamp})]$, [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t /h	0	24	48	96
m°	-	823	1098	1440
E	1.52	1.44	1.42	1.38
[A]•10 ⁴	18.6	17.4	16.8	17.6
[B]•10 ⁴	-	5.91	7.89	10.30
[R,R]•10 ⁴	9.3	11.6	12.6	13.9
[S,S]•10 ⁴	9.3	5.74	4.45	0.36
%[R,R]	-	66.66	75.00	78.97

Dans ce système, les spectres UV/Vis restent pratiquement constants tandis que les spectres CD montrent l'apparition progressive du complexe mixte optiquement actif (Fig. 4.7). Comme dans le cas du ligand promp, décrit sous 4.1.1.3, deux possibilités pouvant conduire à ce résultat existent et sont représentées dans le schéma 4.3.

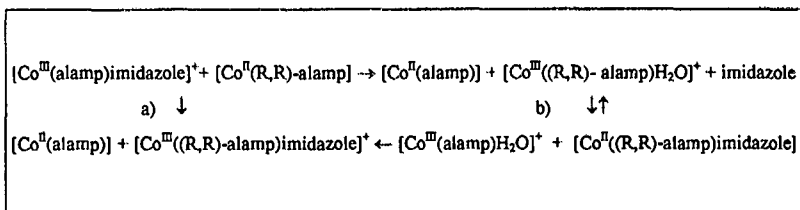


Schéma 4.3.

a) Une réaction sphère interne avec un transfert d'électron moyennant un intermédiaire dans lequel l'imidazole fonctionne comme pont entre les deux centres métalliques, permettant ainsi un transfert direct du ligand monodenté sur le complexe optiquement actif.

b) La formation du complexe mixte optiquement actif par la réaction de réoxydation après un échange de ligands dans le complexe labile de Co^{II} .

Dans le cas des complexes avec promp, la distinction entre ces deux mécanismes a pu être effectuée par la comparaison des réactivités respectives avec l'imidazole et le 1-méthylimidazole. L'absence complète d'une réaction avec ce dernier parlait très clairement en faveur d'un transfert du groupe imidazole selon le mécanisme a). Dans le cas des complexes avec alamp, cet argument n'est plus valable étant donné que les résultats décrits sous 4.3.2.3. montrent que le complexe avec le 1-méthylimidazole

réagit d'une manière semblable à celle du complexe contenant le ligand non méthylé. Les valeurs indiquées dans les tableaux 4.5. et 4.6. montrent cependant que la réaction avec le 1-méthylimidazole est beaucoup plus lente. En effet, les valeurs des constantes de vitesse observées pour la formation du complexe optiquement actif, calculées à partir des spectres CD, sont $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour le complexe avec imidazole et $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ pour le complexe avec le 1-méthylimidazole (à 40° et $\text{pH} = 5.0$). Cette différence de vitesse d'un facteur environ 10 suggère que le complexe avec l'imidazole réagit préférentiellement par un transfert direct du ligand, comme dans le cas des complexes de promp, cependant que le complexe avec le 1-méthylimidazole semble réagir par un mécanisme faisant intervenir la réaction en retour. Ces possibilités mécanistiques seront discutées en détails dans le chapitre 5.

4.3.2.3. $\text{rac}[\text{Co}(\text{alamp})(1\text{-méthylimidazole})]^+$

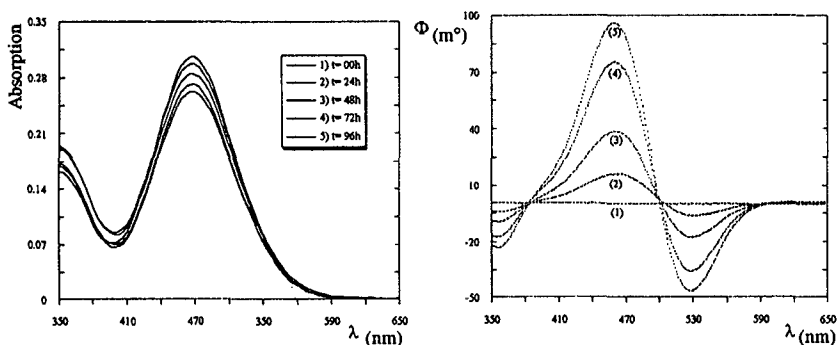


Fig. 4.8. Evolution des spectres UV/Vis CD en fonction du temps pour la réaction $\text{rac}[\text{Co}(\text{alamp})(1\text{-méthylimidazole})]^+$ avec $[\text{Co}((S,S)\text{-alamp})]$.

Tableau 4.6. Evaluation de la cinétique de réduction de rac-[Co(alamp)(1-méthylimidazole)]⁺ et [Co((S,S)-alamp)], [A] = solution réactionnelle, [B] = solution de mesure.

t /h	0	24	48	72	96
m°	0	80.5	192	376	479
E	1.52	1.48	1.42	1.36	1.3
[A]•10 ⁴	21.15	21.0	20.1	19.0	18.5
[B]•10 ⁴	-	0.65	1.55	3.04	3.87
[S,S]•10 ⁴	10.57	10.8	10.8	11.0	11.2
[R,R]•10 ⁴	10.57	10.17	9.27	7.98	7.31
%[S,S]	-	51.43	53.73	57.89	60.54

Comme dans le cas du complexe mixte avec imidazole, la réaction avec le complexe du 1-méthylimidazole montre une augmentation du complexe mixte optiquement actif (Fig 4.8.), cependant que le spectre UV/vis ne varie que peu, variation qui peut être attribuée à la réaction d'hydrolyse. La réaction est nettement plus lente et après un temps de 96 heures, le complexe avec [(S,S)-alamp] ne représente que 61% de la totalité du complexe mixte, cependant que ce taux est de 80% dans le cas de l'imidazole. Etant donné que dans le premier cas, l'échange direct du ligand monodenté dans le transfert d'électron n'est que très peu probable, l'apparition du complexe mixte optiquement actif doit être due à la réaction de réoxydation du complexe mixte labile. Le mécanisme serait ainsi le même que celui proposé pour le complexe mixte avec la pyridine (schéma 4.2.).

4.4. Etude cinétique des réactions de transfert d'électron entre des complexes de cobalt (III) et de cobalt (II) de ligands pentadentés alamp ou promp.

Des séries de réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment avec alamp et promp, dans lesquelles les deux centres métalliques étaient coordonnés à des ligands différents. Dans ces essais, on a pu constater que les réactions se déroulent avec des vitesses comparables à celles décrites sous 4.3, si le complexe inerte de cobalt (III) est lié au ligand promp et le Co^{2+} avec alamp. Aucune réaction n'est cependant observée dans le sens inverse, montrant que le rapport de stabilité entre les complexes mixtes de cobalt (III) des ligands promp et alamp pour le même ligand monodenté est sensiblement plus petit que celui des complexes labiles de cobalt (II) [26]. Pour ces derniers, ce rapport des constantes de stabilité $K_{\text{Co(promp)}}/K_{\text{Co(alamp)}}$ a été déterminé comme étant égal à $1.1 \cdot 10^3$ [12]. Cette situation est également responsable du fait que le ligand alamp donne au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ un potentiel d'oxydo-réduction plus négatif que le ligand promp. Par la suite, les résultats obtenus avec pyridine, thiazole, imidazole et le 1-méthylimidazole sont donnés graphiquement dans les figures 4.9. à 4.12.

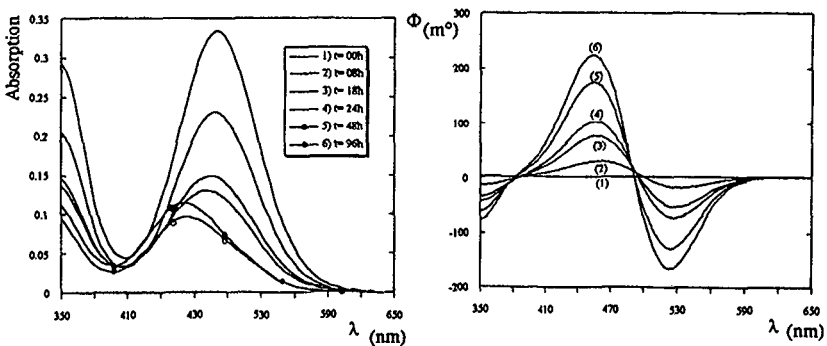


Fig. 4.9. Evolution des spectres UV/Vis et CD du système $\text{rac-}[\text{Co}(\text{promp})\text{pyridine}]^+$ et $[\text{Co}(\text{S,S})\text{-alamp}]$ en fonction du temps.

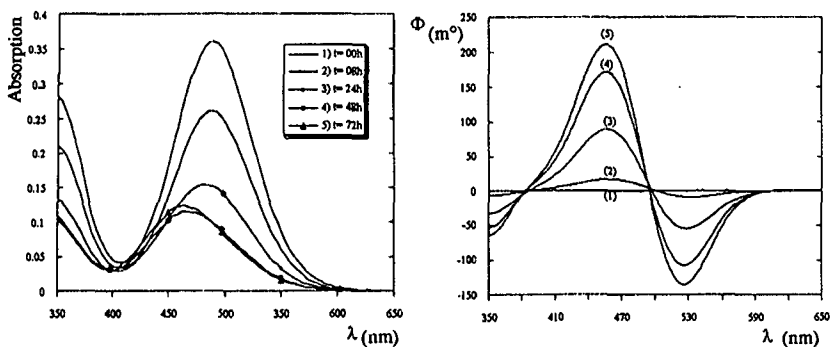


Fig. 4.10. Evolution des spectres UV/Vis et CD du système $\text{rac-}[\text{Co}(\text{promp})\text{thiazole}]^+$ et $[\text{Co}(\text{S,S})\text{-alamp}]$ en fonction du temps.

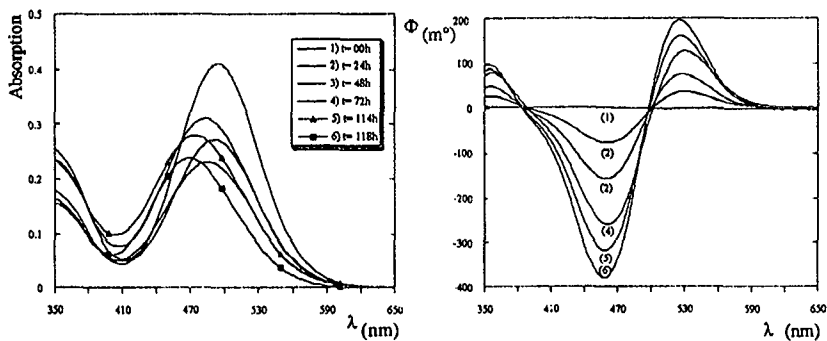


Fig. 4.11. Evolution des spectres UV/Vis et CD du système $\text{rac-}[\text{Co}(\text{promp})\text{imidazole}]^+$ et $[\text{Co}(\text{R,R})\text{-alamp}]$ en fonction du temps.

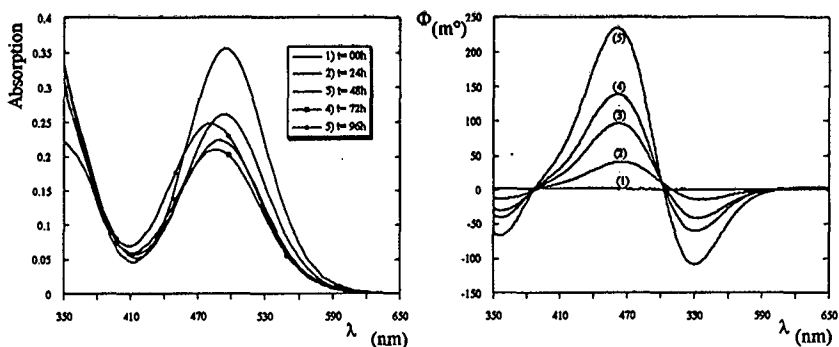


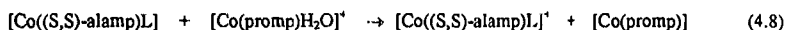
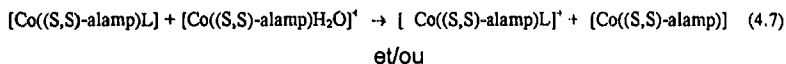
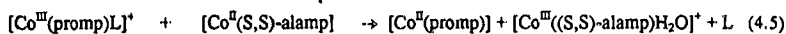
Fig. 4.12. Evolution des spectres UV/Vis et CD du système $\text{rac-[Co(promp)méthylimidazole]}^+$ et $[\text{Co(S,S)-alamp}]$ en fonction du temps.

La comparaison entre les spectres UV/Vis et CD montre que le produit final de la réaction est le complexe mixte du ligand alamp dans les cas des quatre ligands monodentés. La réaction suit donc l'équation globale 4.2., comme dans le cas des réactions entre les complexes avec les ligands pentadentés identiques. La réaction avec les complexes mixtes de pyridine et de thiazole conduisent vers un équilibre cependant que les réactions avec les complexes d'imidazole et de 1-méthylimidazole semblent être quantitatives. Dans les deux premiers cas, le mélange réactionnel contient un aquo-complexe de Co^{III} qui, selon les stabilités relatives, devrait être $[\text{Co(alamp)H}_2\text{O}]^+$.



Il est intéressant de constater que la réaction de réduction du complexe $[\text{Co(promp)L}]^+$ se déroule dans tous les cas plus rapidement que l'apparition du complexe $[\text{Co(S,S)-alamp)H}_2\text{O}]^+$ optiquement actif, suggérant que ces

réactions se déroulent toutes selon un même mécanisme correspondant aux équations 4.5. à 4.8.



Apparemment, l'intermédiaire ponté $\text{rac}-\{(\text{promp})\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH}_1)\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}\}$ contenant les deux ligands chélatants différents ne constitue pas une voie favorable pour le transfert d'électron, contrairement aux deux intermédiaires $\text{rac}-\{(\text{promp})\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH}_1)\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}\}$ et $\text{rac}-\{(\text{alamp})\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH}_1)\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}\}$.

Une réponse définitive à ce sujet n'est cependant pas possible sur la base des seuls résultats obtenus. Une analyse plus approfondie des différentes réactions sera nécessaire.

5. Mécanismes et discussion générale.

5.1. Caractérisation d'un mécanisme de transfert d'électron.

Une des préoccupations premières dans l'étude des réactions d'oxydo-réduction est de déterminer si la réaction se déroule selon un mécanisme de sphère interne ou de sphère externe. Les caractéristiques principales de ces types de mécanisme ont été déjà mentionnées dans le chapitre 1.

- Sphère externe: la sphère de coordination des deux réactifs reste intacte lors de la formation de l'état de transition.

- Sphère interne: les sphères de coordination des deux réactifs sont modifiées dans l'état de transition. Ce dernier est issu d'un complexe précurseur dans lequel un ligand commun aux deux centres de coordination forme un pont entre les deux réactifs.

Avec le type de ligands utilisés dans notre travail, on peut envisager, en plus d'un mécanisme sphère interne, dans lequel le transfert d'électron aurait lieu dans un simple complexe de rencontre, différentes possibilités pour le chemin de passage de l'électron (Fig. 5.1.).

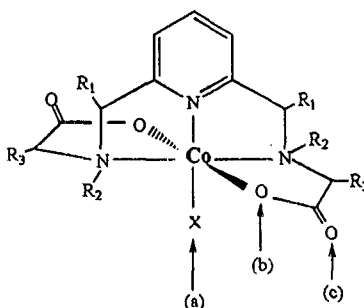


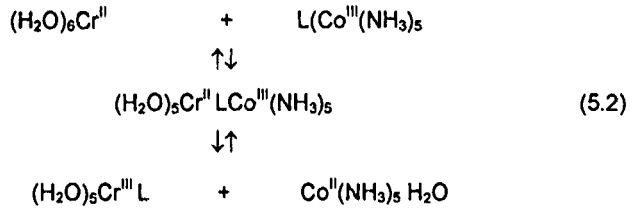
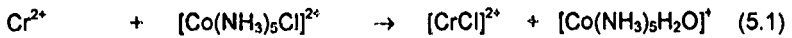
Fig. 5.1. Sites d'attaque possibles envisagés lors de l'établissement d'un pont dans un mécanisme du type sphère interne.

La première possibilité (a) fait intervenir le groupe coordonné à la sixième position de coordination qui reste disponible dans les

complexes de cobalt (III) des ligands pentadentés et qui peut être occupée par différents ligands monodentés anioniques ou neutres. Le choix de ce chemin réactionnel dépendra évidemment de la nature de ces ligands et de leur affinité relative vis-à-vis du centre réducteur. La deuxième position, qui fait intervenir le groupe carboxylate offre elle-même plusieurs possibilités; à savoir par la position (b) conduisant à une attaque proche "adjacent attack" ou par la position (c) à une attaque éloignée "remote attack". De récents travaux ont montré qu'une possibilité intermédiaire, faisant intervenir les deux atomes d'oxygène du groupe carboxylate "combined attack" doit également être prise en considération [6], [33-35].

Afin qu'un atome ou une molécule puisse agir comme pont dans un transfert d'électron, deux conditions doivent être remplies. D'une part, il doit disposer d'une paire d'électrons libre supplémentaire ayant une basicité suffisante pour permettre la coordination simultanée de deux partenaires de la réaction. D'autre part ces derniers doivent fournir des positions d'accès favorable (effets stériques). Dans le cas où les conditions pour l'établissement d'un pont sont remplies, le transfert de l'électron dans le complexe précurseur est alors facilité par un recouvrement d'orbitales des deux centres réactionnels avec l'atome ou la molécule pontant, comme ceci est illustré dans la figure 5.2. b).

Un mécanisme de sphère interne faisant intervenir un complexe précurseur ponté peut souvent être mis en évidence dans les cas dans lesquels le produit de la réaction est de nature inerte. Dans ces cas, l'atome ou le groupe qui a servi de pont peut (mais ne doit pas) être fixé dans le produit final et la caractérisation de ce dernier permet alors de l'identifier. Les exemples les plus fréquents décrits dans la littérature sont les réactions utilisant le Cr^{2+} comme réducteur (equations 5.1. et 5.2.).



L'identification des produits finaux peut se faire par les techniques d'analyse habituelles, par spectrophotométrie par exemple ou par spectropolarométrie dans le cas où les produits finaux sont optiquement actifs. La reconnaissance de la nature exacte du complexe précurseur n'est cependant pas facile. Des indications peuvent être obtenues à ce sujet par une analyse détaillée des produits ou par une comparaison de séries de composés analogues [6] dans une réaction de transfert d'électron entre Co^{III} et Co^{II} .

Deux restrictions importantes existent, qui sont responsables du fait que ces réactions sont souvent très lentes. D'une part le principe de Franck Condon stipule que le mouvement des électrons est plus rapide que le mouvement des noyaux, et dans une réaction entre des complexes possédant la même sphère de coordination, l'état de transition doit être symétrique, c'est-à-dire que les longueurs des liaisons entre les deux centres réactionnels doivent être les mêmes. D'autre part, les principes de la mécanique quantique interdisent qu'un transfert d'électron ait lieu s'il doit être accompagné d'un changement de spin. Dans le cas présent, un transfert d'électron ne peut avoir lieu que dans un état thermiquement et électroniquement excité. En ce qui concerne l'activation électronique pour un transfert d'électron entre deux centres d^6 (low spin) et d^7 (high spin) qui se trouvent dans un champ octaédrique, deux possibilités existent qui sont représentées dans la figure 5.2.a.). La première consiste à transférer un électron du centre d^7 d'une orbitale e_g dans une orbitale t_{2g} (possibilité (1) Fig. 2.a.) ou de transférer un électron du centre d^6 d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g (possibilité (2) Fig. 2.a.). Il s'en suit que la première possibilité est favorisée par des ligands à champ fort, la deuxième par des ligands à champ faible. Dans la mesure où un mécanisme de sphère interne semble plutôt se dérouler selon la deuxième possibilité, elle serait favorisée par un ligand pontant présentant une bonne conduction électronique, c'est-à-dire un recouvrement des

orbitales favorable, mais dont les effets de champ de ligand seraient plutôt faibles, comme par exemple la pyrazine [6].

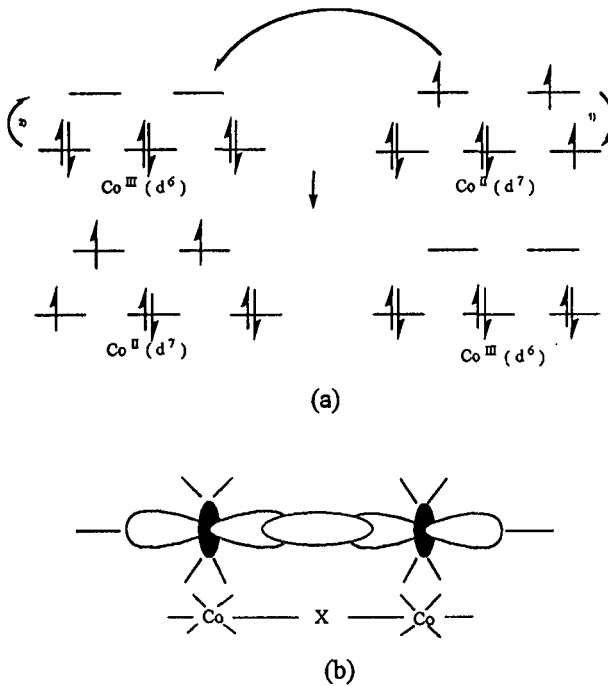


Fig. 5.2. a) Diagramme schématique des orbitales d montrant les multiples changements électroniques exigés par le transfert d'électron.

b) Représentation schématique du recouvrement des orbitales dans l'état de transition.

Par la suite, nous discuterons les différentes réactions étudiées dans ce travail en tenant compte des propositions mécanistiques pour les différentes considérations évoquées dans ce paragraphe. L'analyse des possibilités de mécanisme portera d'abord sur les réactions entre des complexes de cobalt contenant les mêmes ligands (systèmes homoleptiques) et ensuite sur les réactions entre les complexes de cobalt contenant des ligands différents (systèmes hétéroleptiques).

5.2. Description des mécanismes des systèmes étudiés.

5.2.1. Réactions du système homoleptique du ligand promp.

Les cinétiques de transfert d'électron ont été mesurées dans ce système pour les complexes mixtes de cobalt (III) portant un ligand monodenté à la sixième position de coordination: pyridine, thiazole, imidazole ou 1-méthylimidazole. Ces ligands ont été choisis parce qu'ils offrent des possibilités très distinctes de pouvoir fonctionner en tant que pont dans un transfert d'électron. Alors que la pyridine ne possède pas d'atome coordonateur capable de former un pont dans un transfert d'électron entre deux centres métalliques, le thiazole et l'imidazole contiennent respectivement un atome de soufre et un atome d'azote et peuvent en principe coordonner un centre métallique supplémentaire. Ces deux atomes se distinguent fortement par leur affinité relative pour des centres métalliques de nature différente. L'azote d'un imidazole se coordonne volontiers sur des centres de caractère moyen entre les acides durs et les acides mous comme, Zn^{2+} , Cu^{2+} ou Co^{2+} , alors que le soufre préfère surtout les centres mous des périodes supérieures par exemple Cd^{2+} , Hg^{2+} ou Ag^+ etc. Le choix du ligand 1-méthylimidazole est fait dans le but de trouver une réponse à la question de savoir si la formation éventuelle d'un pont à l'aide du ligand imidazole demande une déprotonation de ce dernier.

Les résultats obtenus, qui sont décrits en détails dans le chapitre 4., montrent que le comportement de chacun des quatre complexes est fortement différencié .

Dans le cas de la réaction entre $rac-[Co(promp)pyridine]^+$ avec $[Co(S,S)-promp]$, on observe la disparition complète du complexe mixte. Etant donné que la pyridine coordonnée ne peut pas fonctionner en tant que pont, la seule voie d'attaque possible pour la formation d'un intermédiaire ponté dans un mécanisme de sphère interne est par le groupe carboxylate. Toutefois, un mécanisme de sphère externe reste une possibilité qui ne peut être exclue d'une manière définitive. Les arguments qui plaident cependant en faveur d'un mécanisme sphère interne, dans lequel l'intermédiaire est formé par une coordination combinée du Co^{2+} sur les deux atomes d'oxygène du groupe carboxylate (Fig. 4.3.), sont les suivants:

- La stéréosélectivité mesurée est du même ordre de grandeur que celle observée dans la réaction analogue avec le complexe de fer (II), ce qui suggère un mécanisme analogue pour les réactions des deux réducteurs [6].
- La stéréosélectivité reste constante pendant toute la durée de la réaction, excluant par là une réaction inverse significative, qui devrait produire le complexe mixte optiquement actif et provoquer ainsi une augmentation régulière d'une stéréosélectivité apparente.

Un comportement similaire a été observé pour la réaction entre $\text{rac-[Co(promp)thiazole]}^*$ et $[\text{Co(S,S)-promp}]$. La stéréosélectivité mesurée après huit heures de réaction correspond à celle observée dans le cas du complexe avec pyridine, mais contrairement à ce dernier, la stéréosélectivité augmente graduellement dans le courant de la réaction, ce qui semble indiquer une formation de complexe mixte optiquement actif par la réaction de réoxydation. La réaction n'a cependant pas été suivie jusqu'à la fin et il n'est donc pas possible de savoir si elle conduit vers une situation d'équilibre et si le transfert d'électron initial est stéréosélectif ou pas. Afin de répondre à cette question, des études complémentaires sont nécessaires, en particulier l'étude de la réaction en présence de quantités variables de thiazole.

L'analyse de l'évolution des spectres pendant la réaction ne donne aucun indice d'une éventuelle attaque du réactif sur le soufre du ligand monodenté, suivie d'un transfert de thiazole et de la formation d'un complexe mixte dans lequel le thiazole serait lié au centre Co^{III} par l'atome de soufre. Nous avons donc conclu à un mécanisme analogue à celui proposé pour le complexe mixte contenant la pyridine. Nous proposons que la réaction entre $\text{rac-[Co(promp)thiazole]}^*$ et $[\text{Co(S,S)-promp}]$ se déroule par un intermédiaire dans lequel les deux centres métalliques sont reliés par un pont formé d'un groupe carboxylate.

Comparée aux deux systèmes décrits précédemment, la réaction entre $\text{rac-[Co(promp)imidazole]}^*$ et $[\text{Co(S,S)-promp}]$ montre un comportement qui est significativement différent. D'une part on observe une certaine hydrolyse pendant la durée de la réaction de transfert d'électron et

les spectres CD indiquent d'autre part une augmentation constante du complexe mixte optiquement actif. Ce dernier atteint un taux supérieur à 40% comparé à la quantité initiale de complexe mixte racémique. Un tel résultat peut être expliqué théoriquement de deux manières : (i) un transfert d'électron par un intermédiaire ponté par le groupe carboxylate suivie d'une réoxydation rapide formant le complexe mixte optiquement actif ou (ii) un transfert d'électron par un intermédiaire dans lequel les deux centres métalliques sont reliés ensemble par l'imidazole. Dans les deux mécanismes, la réaction équivaut à un transfert de la molécule d'imidazole d'un centre à l'autre, dans le premier cas, il s'agit d'un transfert indirect, catalysé par un équilibre d'oxydo-réduction (selon le schéma 4.2. du chapitre 4.). Dans la formation d'un état de transition contenant un pont imidazole, ce dernier devrait être déprotonné afin de pouvoir relier les deux centres métalliques comme il est représenté dans la figure 5.2.

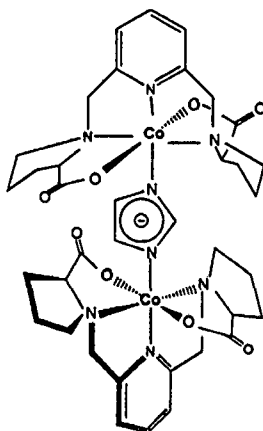


Fig. 5.3. Intermédiaire proposé dans la réaction de transfert d'électron entre $rac-[Co(promp)imidazole]^+$ et $[Co''(promp)]$.

De telles structures contenant deux centres métalliques reliés par une unité imidazole déprotonnée sont connues, par exemple dans la superoxydismutase [27], ou dans des composés modèles [28].

Dans un état de transition, une structure pontée a été mise en évidence dans la réduction de la plastocyanine par des complexes de cobalt(II) [15]. D'autres réactions de complexes de cobalt, pour lesquelles un mécanisme sphère interne par un intermédiaire ponté par l'imidazole ou la pyrazine est proposé, sont mentionnées dans la littérature [29], [36-37].

La meilleure indication d'un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire ponté par le groupe imidazole est cependant l'absence totale de réaction dans le système $[\text{Co}(\text{promp})1\text{-méthylimidazole}]^*$ et $[\text{Co}(\text{S,S})\text{-promp}]$. La présence du groupe méthyle sur l'atome d'azote non coordonné de l'imidazole, comme le montre la structure déterminée aux rayons X, empêche une déprotonation du groupe imidazole et rend ainsi cette position inaccessible pour un transfert d'électron. L'absence complète de réaction dans une période de temps qui, dans les autres cas suffit pour observer un taux de réaction important sinon complet, est cependant surprenant. Les autres possibilités, soit un transfert sphère interne, soit sphère externe, par l'intermédiaire du groupe carboxylate comme cela a été postulé pour la réaction du système $[\text{Co}(\text{promp})\text{pyridine}]^*$ et $[\text{Co}(\text{S,S})\text{-promp}]$, devraient rester possibles. Il semble que nous rencontrons ici une situation analogue à celle observée pour les réactions entre les complexes mixtes de Co^{II} et imidazole ou 1-méthylimidazole avec $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{promp})]$ [6], dans lesquelles d'une part la stéréosélectivité était perdue, et d'autre part la vitesse de la réaction était environ dix fois plus lente que celle qui aurait dû être observée sur la base de la relation d'énergie libre qui existe entre la variation de la vitesse réactionnelle et la différence des potentiels entre les réactants. Ce comportement était expliqué en admettant un intermédiaire ponté avec un seul atome d'oxygène du groupe carboxylate. Un tel intermédiaire devrait être moins efficace que celui dans lequel le réactif est formé par un double pont, comme représenté dans la figure 4.3 (Chap. 4.). Il semble donc que les effets stériques combinés de la paire libre de la molécule d'imidazole ou le groupe méthyle de la molécule de 1-méthylimidazole du complexe de Co^{II} d'une part, et des deux cycles du ligand promp dans le complexe de Co^{II} d'autre part, ne permettent plus la formation d'un double pont avec le centre réducteur. Mais une différence intéressante est observée entre les complexes de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{promp})]$ et $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{promp})]$. Alors que le premier permet encore d'observer le transfert d'électron, aucune réaction n'a lieu avec le dernier dans le cas du complexe mixte avec le 1-méthylimidazole. Cette

absence de réaction ne peut pas être attribuée à des raisons thermodynamiques, mais doit être la conséquence de l'absence d'un chemin réactionnel favorable. Cette observation semble également exclure la possibilité d'un échange d'électron entre les différents centres $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, puisqu'une réaction suivant un tel mécanisme ne devrait pas être influencée de manière sensible par un remplacement du ligand imidazole par le 1-méthylimidazole.

5.2.2. Réactions du système homoleptique du ligand *alamp*.

En comparant les résultats obtenus pour les réactions des différents complexes du ligand pentadenté *alamp*, le comportement avec pyridine, thiazole, imidazole et 1-méthylimidazole apparaît comme très semblable. La réaction de transfert d'électron, pour laquelle un mécanisme sphère interne est postulé, est accompagnée de la formation d'une quantité variable de complexe mixte. Une différence réside pourtant dans le mécanisme de formation du complexe mixte optiquement actif, qui est une conséquence de la nature du précurseur qui précède le transfert d'électron et qui est formé par l'intermédiaire d'un pont au niveau des carboxylates (simple ou double) et/ou du ligand monodenté de la sixième position de coordination du complexe de Co^{III} .

Pour les complexes mixtes avec pyridine, thiazole et 1-méthylimidazole, qui n'ont pas d'atome coordonateur favorable à la formation d'un pont, l'intermédiaire doit se créer avec le groupe carboxylate (chemin (b) dans la figure 5.4. Notons que dans le cas du complexe avec 1-méthylimidazole, les interactions stériques sont moins importantes comparées à celles des complexes de *promp* et que le transfert d'électron par l'intermédiaire d'un double pont reste possible. Un comportement identique avait été observé dans la réaction entre $[\text{Co}(\text{alamp})\text{méthylimidazole}]^*$ et $[\text{Fe}(\text{alamp})]$ qui est stéréosélective et pour laquelle un intermédiaire avec double pont avait été proposé [6]. Pour le complexe mixte avec le ligand imidazole, tant les deux intermédiaires par le groupe carboxylate (chemin (b), Fig. 5.4.) que celui par l'imidazole (chemin (a), Fig. 5.4.) sont possibles. Le fait que la formation du complexe mixte optiquement actif se produit plus rapidement que la réaction d'hydrolyse, qui est nettement plus rapide que celle observée avec le

complexe mixte du 1-méthylimidazole, suggère une réaction par l'intermédiaire du groupe imidazole (chemin (a), Fig. 5.4.).

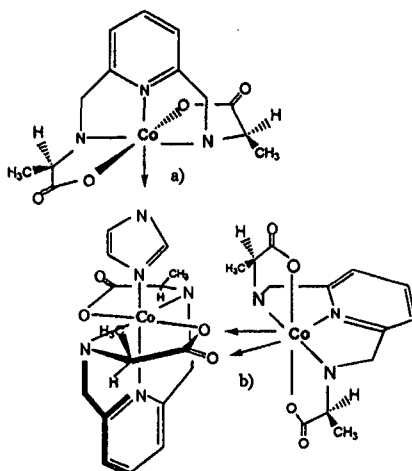


Fig. 5.4. Intermédiaires possibles dans la réaction de transfert d'électron entre $\text{rac}[\text{Co}(\text{alamp})\text{imidazole}]^+$ et $[\text{Co}(\text{alamp})]$, a) pont avec imidazole, b) pont carboxylate (double pont).

5.2.3. Réactions du système hétéroleptique des ligands promp et alamp.

Lorsqu'on fait réagir un complexe mixte de cobalt(III) avec un complexe de cobalt(II) dont les ligands sont différents, soit alamp, soit promp, la réaction ne peut être observée que dans le sens indiqué par l'équation (4.4.)



Ce comportement peut être expliqué en considérant les potentiels des couples respectifs. La figure 5.5. donne les niveaux relatifs des potentiels de pic cathodique (E'_{pc}) des voltammogrammes cycliques des différents complexes mixtes. Les détails des mesures électrochimiques ainsi que le tableau des valeurs se trouvent dans la partie expérimentale sous le paragraphe 6.3.3.

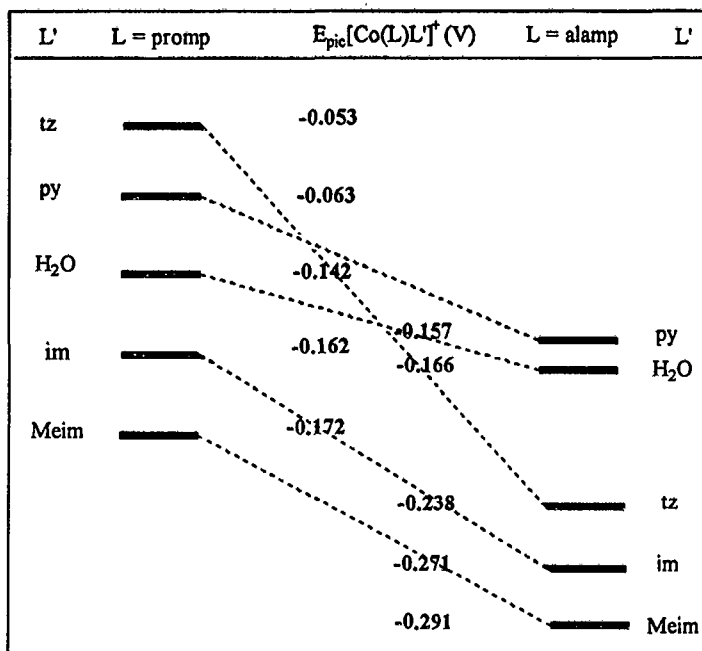


Fig. 5.5. Niveaux relatifs des potentiels (E_{pic}) des voltéogrammes cycliques des différents complexes $[Co(L)L']^{\ddagger}$ (Pour les détails de mesure cf. 6.3.3.)

On constate, exception faite des aquocomplexes pour lesquels la différence est plus faible, que les potentiels des complexes mixtes avec alamp sont entre 90 mV (pyridine) et 180 mV (thiazole) plus négatifs comparés aux valeurs des complexes avec promp. C'est donc ce dernier qui doit fonctionner en tant qu'oxydant dans un système qui contient les deux ligands chélatants et un des ligands monodentés, conformément à ce qui est observé expérimentalement. Ce comportement est également en accord avec les propriétés spectroscopiques données dans le chapitre 2. (Tableau 2.2.). Le déplacement bathochrome des complexes mixtes avec alamp, relatif à l'aquocomplexe, est environ deux fois plus grand que celui des complexes mixtes avec promp. Pour expliquer ces observations, on peut invoquer avant tout des raisons stériques. Sur la base des analyses structurales aux rayons

X, nous savons que le ligand *promp* crée un environnement davantage encombré autour de la sixième position de coordination comparé au complexe mixte du ligand avec *alamp*. Ce site de coordination s'accommode donc plus facilement avec un ligand de petite taille, comme p.ex. la molécule d'eau, qui demande moins de place que les quatre autres ligands monodentés. Cette différence est aussi illustrée par le fait que le complexe mixte $[\text{Co}(\text{alamp})\text{pyrazine}]^+$ se forme facilement, cependant que le composé analogue avec *promp* n'a jamais pu être obtenu [6].

La figure 5.5. permet encore quelques constatations intéressantes. Si on compare les différences de potentiel des différents couples réactionnels réunies dans le tableau 5.1., on constate que les couples avec une différence positive conduisent vers l'aquocomplexe de Co^{III} comme produit, ou vers une situation d'équilibre dans le cas de la réaction de $[\text{Co}(\text{alamp})\text{pyridine}]^+$ pour laquelle la différence de potentiel est minime. Si par contre la différence de potentiel est négative, une réoxydation a lieu et le produit thermodynamiquement plus stable est le complexe mixte formé dans un échange de ligand catalysé par le transfert d'électron.

Tableau 5.1. Différence des potentiels E_{pic} ($[\text{Co}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ - [\text{Co}(\text{L})\text{L}']^+$) (Pour les valeurs individuelles c.f. Tableau 6.2.).

L	L'	E_{pic} ($[\text{Co}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ - [\text{Co}(\text{L})\text{L}']^+$)
promp	pyridine	+79
	thiazole	+89
	imidazole	-20
	1-méthylimidazole	-30
alamp	pyridine	+9
	thiazole	-72
	imidazole	-105
	1-méthylimidazole	-125

En ce qui concerne le déroulement exact des réactions hétéroleptiques, le mécanisme par un intermédiaire ponté par un carboxylate (Fig. 5.6.) semble

le plus probable dans le cas des complexes avec pyridine, thiazole et

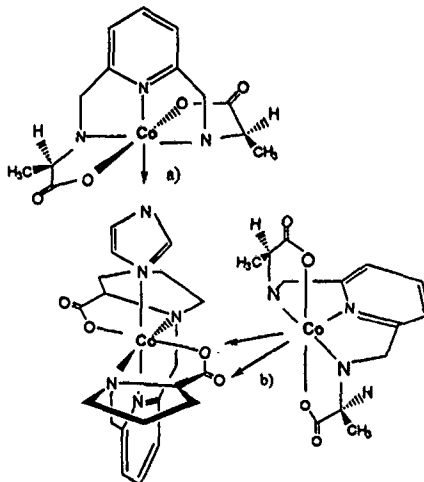


Fig. 5.6. Etats de transition possibles dans la réaction hétéroleptique entre $[Co^{III}(promp)imidazole]^+$ et $[Co^{II}(alamp)]$; a) pont à travers l'imidazole, b) pont à travers les carboxylates; positions "remote" et/ou "adjacentes".

1-méthylimidazole. Pour la réaction du complexe avec l'imidazole deux chemins sont possibles (Fig. 5.6. chemins a) et/ou b)). Comme cela avait été déjà mentionné lors de la discussion des résultats dans la figure 4.11, il semble cependant que la disparition du complexe mixte $[Co(promp)imidazole]^+$ soit plus rapide que l'apparition du complexe mixte $[Co(alamp)imidazole]^+$ optiquement actif, ce qui argumenterait une réaction par le chemin a). S'il peut être confirmé, ce résultat est surprenant étant donné que les deux réactions homoleptiques avec l'imidazole utilisent apparemment un transfert d'électron par l'intermédiaire de l'imidazole. La seule explication de ce comportement différent serait donc le fait que dans les deux réactions homoleptiques, l'intermédiaire formé est parfaitement symétrique, cependant qu'il ne l'est pas dans la réaction hétéroleptique.

6. Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de synthèse et d'analyse des composés chimiques qui ont été utilisés dans ce travail. Certaines caractéristiques des complexes mixtes sont déjà décrits dans le chapitre 2, et les techniques utilisées pour étudier les cinétiques de transfert d'électron sont expliquées dans le chapitre 4.

6.1. Synthèse des ligands.

La synthèse de tous les ligands utilisés dans ce travail a été effectuée en deux étapes, d'abord à partir de la bis-(hydroxyméthyl-2,6)pyridine avec le chlorure de thionyle pour obtenir bis-(chlorométhyl-2,6)pyridine. Cette dernière a été synthétisée par analogie au dichloro-1,4-butane obtenu à partir du butanediol-1,4 [31].

La deuxième étape est la synthèse du ligand alamp, promp ou abump par condensation entre le bis-(chlorométhyl-2,6)pyridine ou un de ses dérivés avec un dérivé de l'acide aminé cholsi, alamp (alanine), promp (proline), abump (acide aminobutyrique), Chap 2.

6.2. Synthèse de l'acide N,N'-(pyridine-2,6-diyl)méthylène-bis-((R)-aminobutyrique).

Cette synthèse a été effectuée de manière analogue à celle décrite par Pousaz [24].

(48.48 mmol) d'aminobutyrate de sodium sont dissous dans un ballon tricol dans 50ml de méthanol à reflux. 3.4g, (19 mmol) de bis-(chlorométhyl-2,6)pyridine, dissous dans 50ml de méthanol y sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. Le reflux est maintenu pendant 24 heures à un pH au dessus de 9.5. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi, neutralisé

avec HCl (conc), introduit dans une colonne cationique chargée en H^+ (Dowex 50X8, 200-400 mesh), puis lavé à l'eau. L'éluion avec NaOH (0.05M) permet de collecter deux produits contenus dans le mélange réactionnel. Celles présentant un spot à $R_f = 0.15$ (butanol, H_2O , CH_3COOH , 12:6:6 sur couche mince) sont réunies et concentrées. L'adjonction d'une petite quantité d'acétate d'éthyle ou d'éthanol fait apparaître un léger trouble. Le ligand cristallise dans le réfrigérateur sous forme de poudre avec un rendement de 59.9%. Le spectre RMN H^1 du ligand abump est représenté dans la figure 6.1.

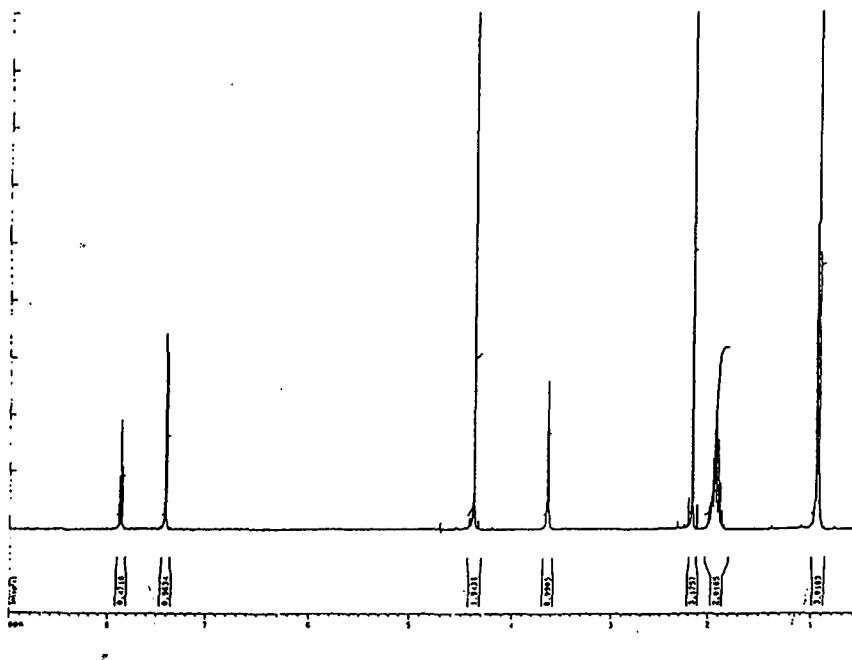


Fig. 6.1. Spectre RMN H^1 du ligand abump: Acide (N,N' -[pyridine-2,-6 diyl]méthylène.bis-(R -aminobutyrique).

6.3. Synthèse des complexes mixtes.

La synthèse des complexes mixtes a été effectuée en deux étapes. La première synthèse correspond à la préparation de l'aquocomplexe, la deuxième à celle du complexe mixte par une substitution de la molécule d'eau par un ligand monodenté à la sixième position de coordination. Ces deux étapes de synthèse sont décrites en détail dans les paragraphes suivants.

6.3.1. Synthèse des aquocomplexes d'alamp ou de promp.

Un excès de Co^{2+} sous forme de sulfate de cobalt est ajouté à une solution aqueuse de ligand neutralisé. Une pointe de spatule de charbon actif

(environ 0.1g) est additionnée au mélange réactionnel qui est maintenu à reflux pendant 8 heures. La solution est ensuite filtrée et chromatographiée sur une colonne échangeuse d'ions cationique Sephadex SP25. L'aquocomplexe est séparé du cobalt(II) libre par élution avec une solution décimolaire de perchlorate de sodium. L'éluat est déssalé sur une colonne Sephadex G10, puis cristallisé dans l'eau. L'excès de cobalt(II) non complexé qui reste fixé sur la colonne, est élué avec une solution décimolaire de complexon III.

6.3.2. Synthèse des complexes mixtes.

A une quantité donnée d'aquocomplexe (environ 1g) dissous dans du méthanol, sont ajoutés 5 équivalents de ligand monodenté (imidazole, méthylimidazole, pyridine ou thiazole). Une pointe de spatule de charbon actif

est ajoutée au mélange réactionnel qui est maintenu à reflux pendant une douzaine d'heures.

La solution réactionnelle est filtrée ensuite, évaporée à sec, puis redissoute dans de l'eau avant d'être chromatographiée sur une colonne échangeuse d'ions cationique Sephadex SP25. L'élution est faite avec une solution décimolaire de perchlorate de sodium, l'éluat est concentré puis dessalé à travers une colonne Sephadex G10, et après deux recristallisations dans l'eau, le complexe désiré est obtenu avec un rendement de 95% environ.

6.4. Caractéristiques des complexes synthétisés.

Les paramètres optiques et chiroptiques ont déjà été discutés dans le chapitre 2. Nous présentons dans ce sous chapitre les autres paramètres d'analyse structurale des différents complexes synthétisés dans le cadre de ce travail.

6.4.1. Microanalyse des complexes mixtes.

L'analyse élémentaire des différents complexes mixtes étudiés dans ce travail a été effectuée en Angleterre par Butterworth Laboratories Ltd. Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour certains d'entre eux. Dans chaque cas, seulement un représentant des deux énantiomères ou du complexe racémique a été soumis à l'analyse élémentaire.

Tableau 6.1. Résultats de microanalyse effectuée pour quelques complexes mixtes de cobalt.

Complexes mixtes	% Calculé			% Trouvé		
	C	H	N	C	H	N
[Co(S,S)-(promp)im]ClO ₄ .H ₂ O	41.69	4.88	12.17	40.84	4.82	11.80
[Co(S,S)-(promp)Meim]Na(ClO ₄) ₂ .H ₂ O	35.41	4.10	9.83	35.29	4.00	9.53
[Co(S,S)-(promp)tz]ClO ₄ .	42.78	4.20	9.74	41.64	3.98	9.61
rac-[Co(alamp)im]ClO ₄	37.98	4.19	13.85	37.53	4.20	13.49
[Co(S,S)-(alamp)tz]ClO ₄ .2H ₂ O	34.39	4.32	10.02	34.37	3.65	9.79

Les différences entre les pourcentages calculé et trouvé sont en général contenues dans les limites admises, pour la plupart des complexes mixtes présentés dans ce tableau. Des dépassements de ces dernières peuvent être attribués à une variation du nombre de molécules d'eau présentes dans la structure cristalline.

6.4.2 Spectres IR et RMN des complexes mixtes.

Les spectres IR des complexes mixtes présentés dans ce paragraphe ont été effectués avec un spectromètre FT-IR 1720X, Perkin Elmer. Les spectres RMN du proton (400 MHz) ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AMX 400, dans du D₂O avec DSS comme référence interne.

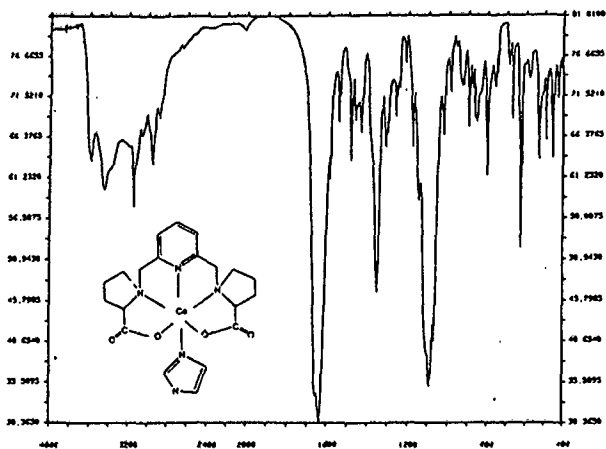


Fig. 6.2. Spectre IR de $[Co(promp)im]ClO_4 \cdot H_2O$, pastille KBr.

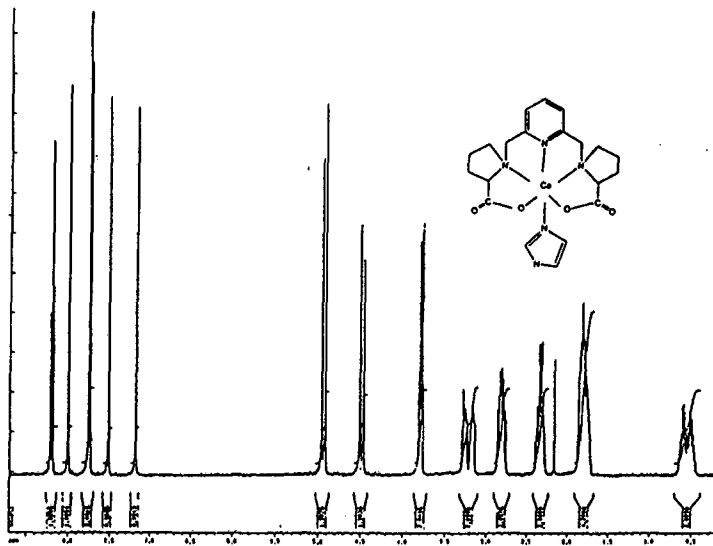


Fig. 6.3. Spectre RMN H^1 de $[Co(promp)im]ClO_4 \cdot H_2O$.

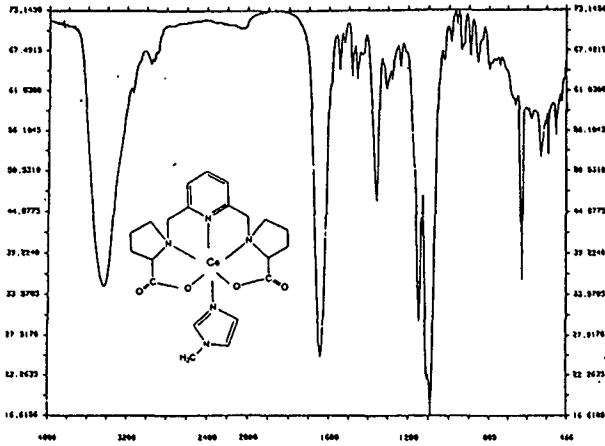


Fig. 6.4. Spectre IR de $[Co(promp)Meim]Na(ClO_4)_2 \cdot H_2O$, pastille K.Br.

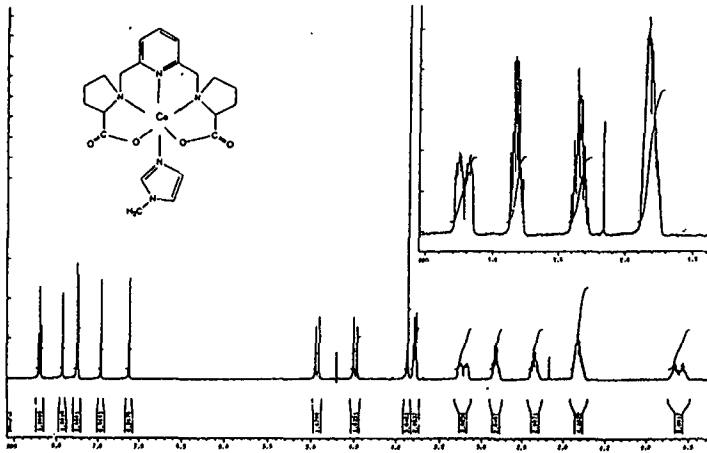


Fig. 6.5. Spectre RMN H^1 de $[Co(promp)Meim]Na(ClO_4)_2 \cdot H_2O$.

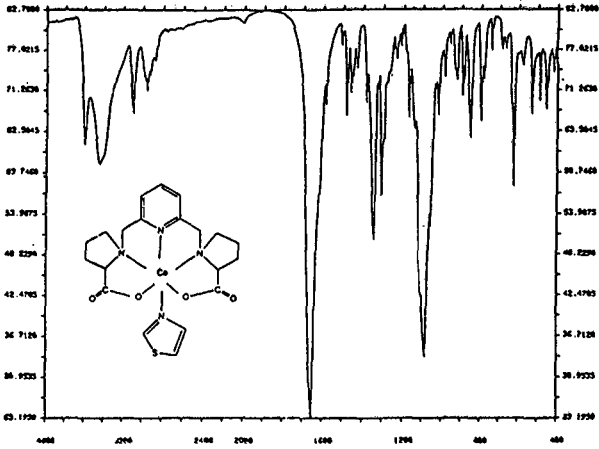


Fig. 6.6.: Spectre IR de $[Co(promp)tz]ClO_4$, pastille KBr.

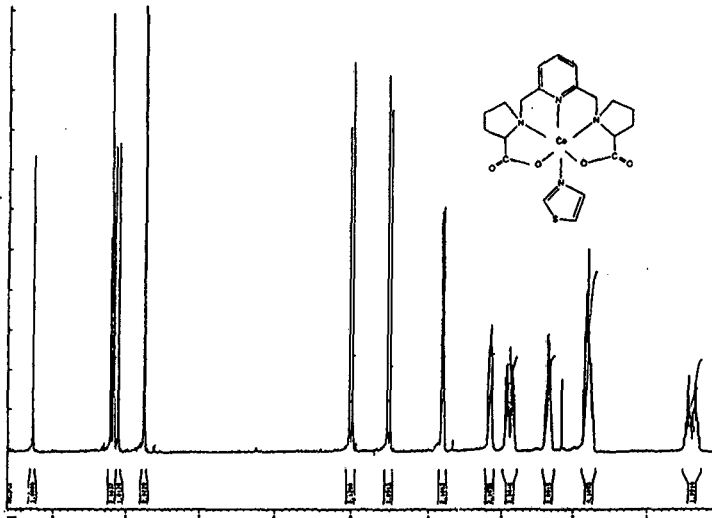


Fig. 6.7. Spectre RMN H^1 de $[Co(promp)tz]ClO_4$.

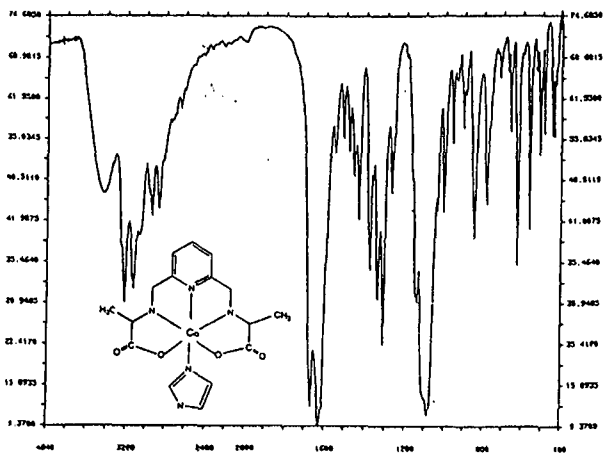


Fig. 6.8. Spectre IR de $[Co(alamp)im]ClO_4$, pastille KBr.

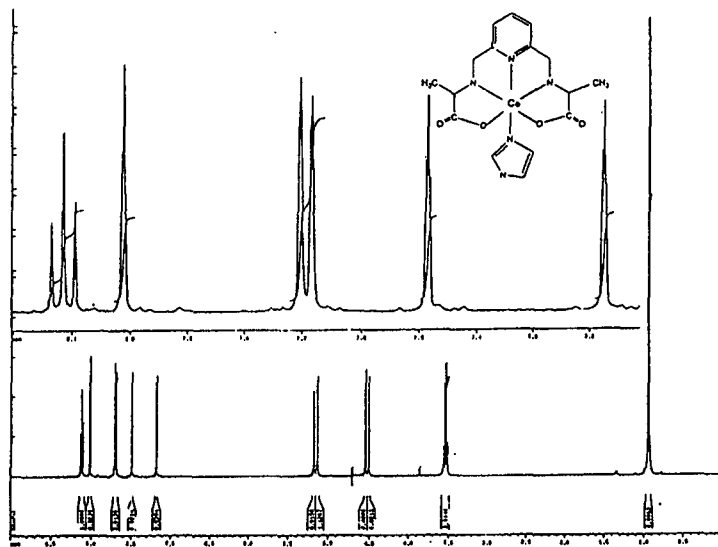


Fig. 6.9. Spectre RMN H^1 de $[Co(alamp)im]ClO_4$.

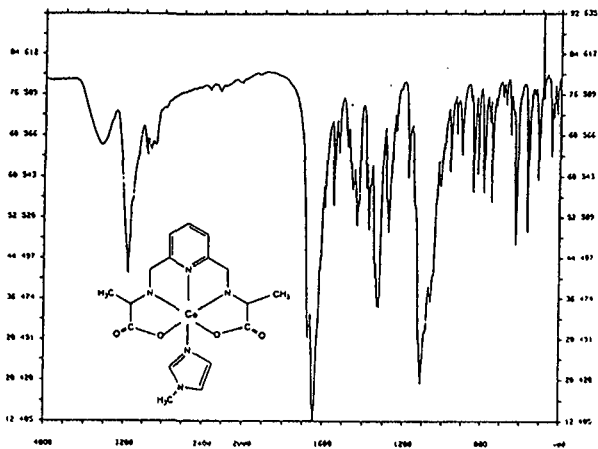


Fig. 6.10: Spectre IR de $[Co(alamp)Meim]ClO_4$, pastille KBr.

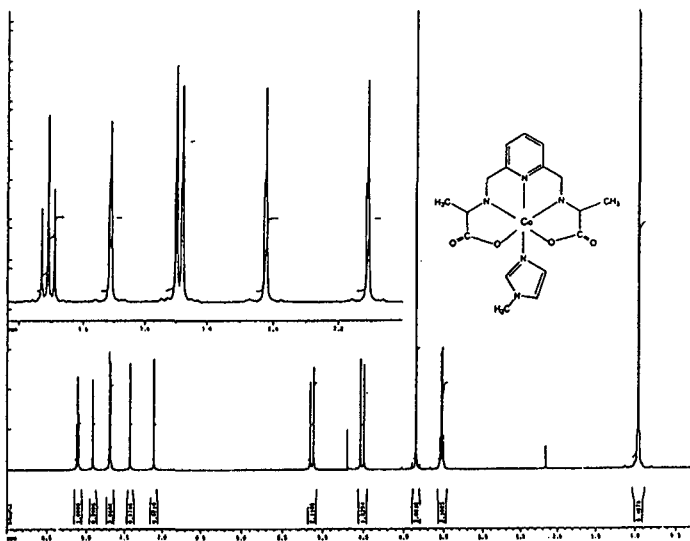


Fig. 6.11. Spectre RMN H^1 de $[Co(alamp)Meim]ClO_4$.

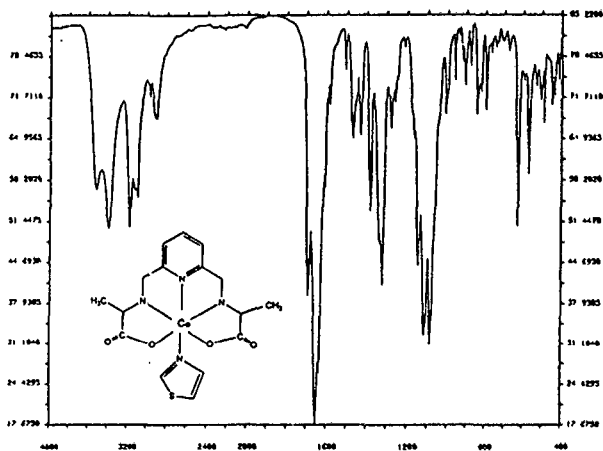


Fig. 6.12. Spectre IR de [Co(alamp)tz]ClO₄.2H₂O, pastille KBr.

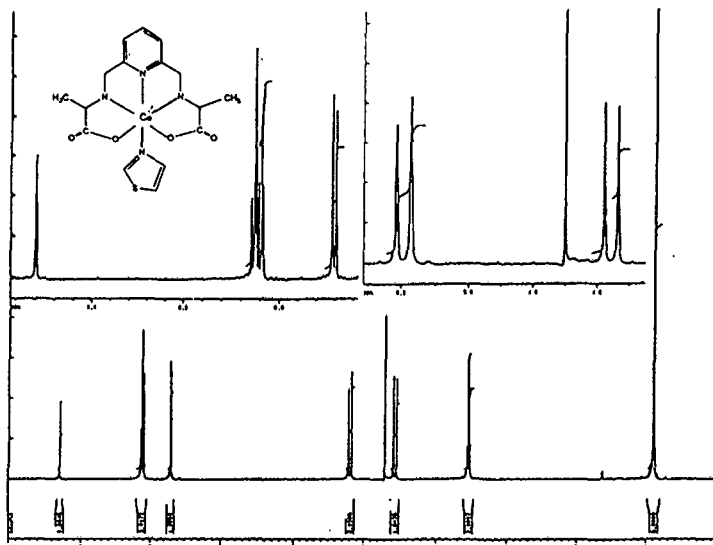


Fig. 6.13.: Spectre RMN H¹ de [Co(alamp)tz]ClO₄.2H₂O.

6.4.3. Potentiels Rédox des complexes:

Dans l'étude du mécanisme des réactions de transfert d'électron, les théories élaborées à ce sujet [31] prévoient une relation entre la vitesse de transfert d'électron et la différence de potentiel entre le donneur et l'accepteur d'électron. La détermination des potentiels rédox est donc nécessaire pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans le cadre de ce travail, la détermination des potentiels d'oxydo-réduction s'est faite par voltamétrie cyclique. Les mesures ont été effectuées avec des concentrations de complexe de 10^{-3} M dans un tampon acétate (0.05 M) pH = 5. La force ionique est fixée par du nitrate de sodium (0.1M) et la solution de mesure est thermostatée à 25°C. Les électrodes de travail et auxiliaires sont en platine, alors que la référence est une électrode d'argent. L'appareil utilisé pour effectuer ces mesures est un Polarecord E506 de Methrom Herisau.

Les figures suivantes donnent les vagues polarographiques obtenues dans ce cas (Fig. 6.14.), et le tableau 6.2. contient les valeurs des potentiels de réduction mesurées (Potentiel de pic cathodique).

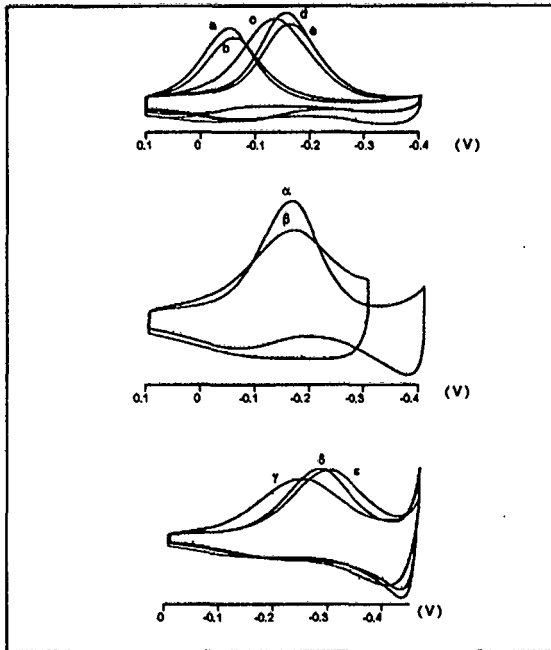


Fig. 6.14. Voltamogrammes des complexes mixtes avec promp et alamp (Vitesse de balayage = 25 mV/s, pH = 5, $S = 2.5 \cdot 10^{-8}$ A / mm (sauf pour (δ) et (ϵ) dont $S = 4 \cdot 10^{-8}$ A / mm et (γ) $S = 1.5 \cdot 10^{-8}$ A / mm), $C_m = 10^{-3}$ M).

$[\text{Co}(\text{promp})\text{L}]^+$	a	b	c	d	e
L	tz	py	H ₂ O	im	Meim
$[\text{Co}(\text{alamp})\text{L}]^+$	α	β	γ	δ	ϵ
L	py	H ₂ O	tz	im	Meim

Tableau 6.2. Potentiels de pic de la réduction des complexes mixtes.

L	L'	E'(pic)/V	E(pic)/V (E' + E _{Ag+/Ag})
promp	H ₂ O	-0.142	0.065
	py	-0.063	0.144
	im	-0.162	0.045
	Meim	-0.172	0.035
	tz	-0.053	0.154
alamp	H ₂ O	-0.166	0.041
	py	-0.157	0.050
	im	-0.271	-0.064
	Meim	-0.291	-0.084
	tz	-0.238	-0.031

Les voltammogrammes obtenus pour les complexes mixtes montrent une seule vague cathodique, la vague anodique est très faible ou inexistante. Ceci est le signe d'un comportement irréversible. Il ne peut donc pas être garanti que les potentiels mesurés correspondent au potentiels d'équilibre redox des couples. Les valeurs représentées dans le tableau 6.2 correspondent au potentiel du pic cathodique déterminés dans des conditions rigoureusement identiques et correspondant aux conditions réactionnelles. Dans la dernière colonne, les valeurs sont corrigées par rapport à l'électrode de référence (+207 mV).

6.5. Appareillage.

- Spectrophotométrie (UV/Vis) Uvikon 810 et Cary 1E
- Polarimétrie Perkin-Elmer 241
- Dichroïsme circulaire Jasco 710
- Analyse structurale 4-Circle-Diffractometer Siemens-Stoe AED2

7. Résumé.

Lors de ce travail, nous avons étudié les mécanismes de transfert d'électron entre les complexes de cobalt(III) et de cobalt(II). Ces complexes sont coordonnés d'un ligand alamp ou promp pentadenté et d'un ligand monodenté neutre (H_2O , imidazole, 1-méthylimidazole, thiazole ou pyridine). Le travail effectif a consisté, d'une part à synthétiser et caractériser les complexes étudiés et d'autre part à étudier les mécanismes de transfert d'électron dans les réactions de quasi-autoéchange entre les complexes de cobalt(III) et de cobalt(II).

La caractérisation des complexes mixtes a montré des particularités structurales très différentes du complexe mixte de cobalt(III) avec le ligand promp, suivant le ligand qui est coordonné à la sixième position de l'atome de cobalt: p. ex. avec le ligand imidazole, la structure trouvée est discrète (mononucléaire), tandis qu'avec le 1-méthylimidazole elle est sous forme d'une structure polymère en chaîne infinie.

La détermination des potentiels rédox a montré que pour le même ligand monodenté, les valeurs des potentiels des pics de réduction sont plus positives pour le ligand promp, comparées aux valeurs pour le ligand alamp.

Comme ceci est mentionné au début de ce paragraphe, le but du présent travail est l'étude des mécanismes de transfert d'électron de réactions de quasi-autoéchange, par le biais de la stéréosélectivité, entre des complexes inertes de cobalt(III) et labiles de cobalt(II). Afin d'étudier ces systèmes, il était nécessaire d'introduire un "indicateur" qui permettrait de différencier le produit de la réaction du produit de départ. C'est pour cette raison que nous avons choisi deux possibilités.

La première a consisté à étudier les réactions d'atation catalysées par transfert d'électron des aquocomplexes d'alamp et de promp en présence du ligand N_3^- .

Dans la deuxième possibilité, l'idée a été d'introduire, dans le produit inerte, un ligand monodenté à la sixième position de coordination de l'atome de cobalt, afin de mesurer sa disparition dans le produit final, dans une réaction de transfert d'électron avec un complexe labile de cobalt(II).

Dans ce dernier cas, nous avons étudié les réactions de transfert d'électron homoleptiques avec alamp ou promp et hétéroleptiques avec alamp et promp.

Dans la plupart des cas étudiés, sauf pour $[Co^{III}(\text{promp})\text{pyridine}]^+$ avec $[Co^{II}(\text{S,S})\text{-promp}]$ et $[Co^{III}(\text{promp})\text{thiazole}]^+$ avec $[Co^{II}(\text{promp})]$ dont la sélectivité est comparable, nous n'avons pas pu observer de stéréosélectivité avec les autres réactions à cause des équilibres de formation en retour conduisant au complexe mixte optiquement actif.

Par contre ces mêmes équilibres de formation du complexe mixte optiquement actif nous ont permis de formuler, tout au moins, un mécanisme de transfert d'électron (sphère interne) pour la plupart des systèmes étudiés. Pour la réaction homoleptique du complexe mixte avec promp et imidazole, le transfert d'électron se ferait par un intermédiaire via le pont imidazole, tandis que pour la réaction hétéroleptique (alamp et promp) avec le même ligand monodenté, le chemin proposé est aussi bien avec l'imidazole comme pont qu'avec les carboxylates.

Un mécanisme identique à la réaction hétéroleptique (alamp et promp) avec l'imidazole est aussi proposé pour la réaction homoleptique du complexe mixte avec les ligand alamp et imidazole dans laquelle un mécanisme sphère interne est postulé avec la formation d'un intermédiaire par l'imidazole et les carboxylates.

Pour toutes les autres cinétiques, un même mécanisme (sphère interne) est proposé, avec dans l'état de transition la formation d'un pont simple ou double avec les carboxylates.

Ces résultats sont en parfait accord, pour la plupart, avec ceux trouvés dans les réactions entre les complexes de Co(III) et de Fer(II) [6].

Une question reste cependant ouverte, en ce qui concerne les réactions avec le complexe mixte du ligand promp avec thiazole, pour lesquelles il aurait fallu beaucoup plus d'informations.

8. Bibliographie.

- [1] F. Basolo, Mechanisms of inorganic reactions (A study of metal complexes in solution), N.Y. (1958).
- [2] J. A. Hornback, *J. phys. Chem.*, **56**, 455, (1952).
- [3] H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, Quantum chemistry, *John Wiley and Sons*, New York, 192-199, (1944).
- [4] H. D. Smyth, O. P. Harnwell, T. R. Hogness, and E. G. Lunn, *Nature*, **119**, 85, (1927).
- [5] G. Lappin, Redox reactions in inorganic Chemistry, *Ellis Horwood*, N.Y (1994); R. M. L. Warren, K. J. Haller, A. Tatehata, A. Lappin, *Inorg.chem.*, **32**, 1191-1196, (1993); R. M. L. Warren, K. J. Haller, A. Tatehata, A. Lappin, *Inorg. chem.*, **33**, 227-232, (1994).
- [6] J. H. Hilgers, *Thèse de doctorat*, Uni. Neuch., (1995).
- [7] S. Browstein, N. F. Han, E. Gabe and F. Lee, *Can. J. Chem.*, **67**, 551, (1989).
- [8] R. D. Willey and K. Chang, *Inorg. chem. Acta*, **4**, 447, (1970).
- [9] T. Li and J. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **12**, 441, (1973).
- [10] A. G. Lappin, R. A. Masurak, *Coord. Chem.*, **109**, 125-180, (Rev. 1991).
- [11] H. Taube and D. A. Geselowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 4525, (1980); A. Hammershøi, D. Geselowitz, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **23**, 979, (1984); A. Hammershøi, D. Geselowitz, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **26**, 1842-1845, (1987).
- [12] J. J. Sauvain, *Thèse de doctorat*, Uni. Neuch., (1990).
- [13] K. Bernauer and J. J. Sauvain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 353, (1988).
- [14] K. Bernauer, M. Mongione, P. Shürmann and V. Viette, *Helv. Chem. Acta*, **73**, 4061, (1990).
- [15] K. Bernauer et L. Verardo, *Angew. Chemie*, (1996), accepté pour une publication.

- [16] D. A. Geselowitz, A. Hammershi and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **26**, 1842, (1987).
- [17] P. E. Reinbold, K. Pearson, *Inorg. Chem.*, **9** et **10**, 2325, (1970).
- [18] A. G. Lappin, M. C. M. Laradjiera, and R. D. Peacock, *Inorg. Chem.*, **22**, 786, (1983).
- [19] A. G. Lappin, D. P. Martone, P. Osvath, and R. A. Masurak, *Inorg. Chem.*, **27**, 1863, (1988).
- [20] D. P. Martone, P. Osvath, A. G. Lappin, M. C. M. Laradjiera, R. D. Peacock and G. Eingenbrot, *Inorg. Chem.*, **24**, 4693, (1985).
- [21] D. P. Martone, P. Osvath, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, **26**, 3094, (1987).
- [22] A. Von Zelewski and P. Hayoz, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5165-68, (1992).
- [23] P. Poussaz, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 796, (1984).
- [24] K. Bernauer, P. Poussaz, A. Jeanguenat, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1339, (1988).
- [25] A. Werner and A. Vilmos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **21**, 145-164, (1899).
- [26] L. Verardo, *Thèse de Doctorat*, Uni. Neuch., (1996).
- [27] H. A. Azad, L. Bosari, C. Luchinat, M. Sola, M. S. Viezzoli, *Inorg. Chem.*, **31**, 4649-4655, (1992).
- [28] J. P. Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C. Beguin, A. El Marzouki, G. Serratrice, E. Saint-Amant, R. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1965-1973, (1995).
- [29] T. M. Donlevy, L. R. Gahan, and T. W. Hamblay, *Inorg. Chem.*, **33**, 2668-2676, (1994).
- [30] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.*, **29**, 21, (1960); *Ann. Rev. Phys.*, **15**, 155, (1964); R. A. Marcus and P. Siders in **b38**, Chap. 10.
- [31] H. Takaio, P. Pasanen, J. Kankare, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B, **42**, 373, (1988).
- [32] R. L. Rich and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2608, (1954).

- [33] D. A. Buckingham, C. R. Clark, *Inorg. Chem.*, **33**, 6171-6179, (1994).
- [34] M. R. Grace, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **32**, 5597-5602, (1993); *Inorg. Chem.*, **33**, 915-1920, (1993).
- [35] H. Espenson, W. Wang, A. Bakac, *Inorg. Chem.*, **34**, 4049-4056, (1995).
- [36] D. H. Macartney, C. A. Waddling, *Inorg. Chem.*, **33**, 5912-5919, (1994).
- [37] A. Nerves, W. Hermann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **23**, 3435-3443, (1984).
- [38] A. Haim, *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 273, (1983).
- [39] A. P. Szecsy, A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1679 (1981) and previous work.
- [40] G. H. Lee, L. D. Ciana and A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 2535, (1989).
- [41] H. Elias, M. H. Chou and J. R. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 429, (1989).
- [42] A. W. Axup, M. Albin, S. L. Mayo, R. J. Crutchley and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 435, (1988); T. J. Meade, H. B. Gray and J. R. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 4353, (1989).

Table 1. Crystal data table *[Co(alamp)Meim]ClO₄* *Annexe 1.*

Identification code	tjam2_a
Crystal shape	bloc
Crystal colour	red
Crystal size	0.57 x 0.49 x 0.42 mm
Empirical formula	C17 H23 Cl Co N5 O9
Formula weight	535.78
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.7950(10) Å alpha = 90 deg. b = 18.935(7) Å beta = 112.610(10) deg.
Volume	c = 12.5190(10) Å gamma = 90 deg. 2143.4(8) Å ³
Cell refinement parameters	
Reflections	19 (plus equivalents)
Angle range	14 < theta < 19.5
Z	4
Density (calculated)	1.660 g/cm ³
Radiation used	MoK α
Wavelength	0.71073
Linear absorption coefficient	0.987 mm ⁻¹
Temperature	193(2) K

C(10)-N(3)-Co(1)	107.4(4)
C(14)-N(4)-C(15)	106.5(5)
C(14)-N(4)-Co(1)	127.2(5)
C(15)-N(4)-Co(1)	125.7(4)
C(14)-N(5)-C(16)	107.6(5)
C(14)-N(5)-C(17)	125.4(6)
C(16)-N(5)-C(17)	126.9(6)
N(1)-C(1)-C(2)	119.3(6)
N(1)-C(1)-C(10)	112.3(5)
C(2)-C(1)-C(10)	128.4(6)
C(1)-C(2)-C(3)	118.2(7)
C(4)-C(3)-C(2)	121.1(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.1(7)
N(1)-C(5)-C(4)	118.5(6)
N(1)-C(5)-C(6)	114.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)	127.4(6)
C(5)-C(6)-N(2)	110.7(5)
N(2)-C(7)-C(9)	110.8(5)
N(2)-C(7)-C(8)	108.7(5)
C(9)-C(7)-C(8)	110.7(6)
O(2)-C(9)-O(1)	124.7(7)
O(2)-C(9)-C(7)	118.0(6)
O(1)-C(9)-C(7)	117.3(5)
C(1)-C(10)-N(3)	107.8(5)
N(3)-C(11)-C(13)	109.2(5)
N(3)-C(11)-C(12)	111.3(5)
C(13)-C(11)-C(12)	108.3(5)
O(4)-C(13)-O(3)	122.7(6)
O(4)-C(13)-C(11)	119.7(6)
O(3)-C(13)-C(11)	117.5(5)
N(4)-C(14)-N(5)	110.2(6)
C(16)-C(15)-N(4)	108.3(6)
C(15)-C(16)-N(5)	107.3(6)
O(7B)-C1(1)-O(6B)	122.3(13)
O(7B)-C1(1)-O(8A)	53.3(10)
O(6B)-C1(1)-O(8A)	128.0(11)
O(7B)-C1(1)-O(6A)	143.3(11)
O(6B)-C1(1)-O(6A)	33.2(11)
O(8A)-C1(1)-O(6A)	113.3(11)
O(7B)-C1(1)-O(5)	106.9(8)
O(6B)-C1(1)-O(5)	113.6(10)
O(8A)-C1(1)-O(5)	116.3(6)
O(6A)-C1(1)-O(5)	109.2(9)
O(7B)-C1(1)-O(7A)	58.0(9)
O(6B)-C1(1)-O(7A)	71.6(11)
O(8A)-C1(1)-O(7A)	105.7(8)
O(6A)-C1(1)-O(7A)	104.3(9)
O(5)-C1(1)-O(7A)	107.1(5)
O(7B)-C1(1)-O(8B)	102.8(11)
O(6B)-C1(1)-O(8B)	104.5(12)
O(8A)-C1(1)-O(8B)	49.5(8)
O(6A)-C1(1)-O(8B)	74.2(10)
O(5)-C1(1)-O(8B)	104.7(5)
O(7A)-C1(1)-O(8B)	146.6(7)

Table Bond lengths (Å) and angles (deg)

Co(1)-N(1)	1.860(5)
Co(1)-O(1)	1.883(4)
Co(1)-O(3)	1.889(4)
Co(1)-N(4)	1.929(5)
Co(1)-N(2)	1.955(6)
Co(1)-N(3)	1.957(6)
O(1)-C(9)	1.275(8)
O(2)-C(9)	1.239(8)
O(3)-C(13)	1.290(8)
O(4)-C(13)	1.244(8)
N(1)-C(5)	1.341(8)
N(1)-C(1)	1.344(8)
N(2)-C(7)	1.507(7)
N(2)-C(6)	1.509(7)
N(3)-C(11)	1.509(7)
N(3)-C(10)	1.522(7)
N(4)-C(14)	1.323(8)
N(4)-C(15)	1.391(8)
N(5)-C(14)	1.343(8)
N(5)-C(16)	1.370(9)
N(5)-C(17)	1.466(8)
C(1)-C(2)	1.384(8)
C(1)-C(10)	1.506(9)
C(2)-C(3)	1.395(10)
C(3)-C(4)	1.370(11)
C(4)-C(5)	1.397(9)
C(5)-C(6)	1.483(9)
C(7)-C(9)	1.522(10)
C(7)-C(8)	1.539(9)
C(11)-C(13)	1.516(9)
C(11)-C(12)	1.544(8)
C(15)-C(16)	1.344(9)
C1(1)-O(7B)	1.365(12)
C1(1)-O(6B)	1.37(2)
C1(1)-O(8A)	1.371(11)
C1(1)-O(6A)	1.380(13)
C1(1)-O(5)	1.431(5)
C1(1)-O(7A)	1.533(10)
C1(1)-O(8B)	1.536(12)
N(1)-Co(1)-O(1)	93.0(2)
N(1)-Co(1)-O(3)	86.4(2)
O(1)-Co(1)-O(3)	179.2(2)
N(1)-Co(1)-N(4)	176.7(2)
O(1)-Co(1)-N(4)	90.3(2)
O(3)-Co(1)-N(4)	90.4(2)
N(1)-Co(1)-N(2)	84.9(2)
O(1)-Co(1)-N(2)	87.7(2)
O(3)-Co(1)-N(2)	91.8(2)
N(4)-Co(1)-N(2)	95.6(2)
N(1)-Co(1)-N(3)	84.9(2)
O(1)-Co(1)-N(3)	93.6(2)
O(3)-Co(1)-N(3)	86.7(2)
N(4)-Co(1)-N(3)	94.6(2)
N(2)-Co(1)-N(3)	169.8(2)
C(9)-O(1)-Co(1)	115.2(4)
C(13)-O(3)-Co(1)	115.4(4)
C(5)-N(1)-C(1)	123.8(6)
C(5)-N(1)-Co(1)	117.3(4)
C(1)-N(1)-Co(1)	118.0(4)
C(7)-N(2)-C(6)	113.9(5)
C(7)-N(2)-Co(1)	107.4(4)
C(6)-N(2)-Co(1)	108.5(4)
C(11)-N(3)-C(10)	112.8(5)
C(11)-N(3)-Co(1)	108.4(4)

Table Torsion-angles

N(1)-Co(1)-O(1)-C(9)	-94.7(5)
O(3)-Co(1)-O(1)-C(9)	-62(14)
N(4)-Co(1)-O(1)-C(9)	85.7(5)
N(2)-Co(1)-O(1)-C(9)	-9.9(4)
N(3)-Co(1)-O(1)-C(9)	-179.7(4)
N(1)-Co(1)-O(3)-C(13)	-90.7(4)
O(1)-Co(1)-O(3)-C(13)	-124(14)
N(4)-Co(1)-O(3)-C(13)	88.9(4)
N(2)-Co(1)-O(3)-C(13)	-175.5(4)
N(3)-Co(1)-O(3)-C(13)	-5.7(4)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(5)	103.8(5)
O(3)-Co(1)-N(1)-C(5)	-75.8(5)
N(4)-Co(1)-N(1)-C(5)	-82(4)
N(2)-Co(1)-N(1)-C(5)	16.4(4)
N(3)-Co(1)-N(1)-C(5)	-162.9(5)
O(1)-Co(1)-N(1)-C(1)	-86.4(5)
O(3)-Co(1)-N(1)-C(1)	94.0(5)
N(4)-Co(1)-N(1)-C(1)	88(4)
N(2)-Co(1)-N(1)-C(1)	-173.8(5)
N(3)-Co(1)-N(1)-C(1)	6.9(5)
N(1)-Co(1)-N(2)-C(7)	104.6(4)
O(1)-Co(1)-N(2)-C(7)	11.4(4)
O(3)-Co(1)-N(2)-C(7)	-169.2(4)
N(4)-Co(1)-N(2)-C(7)	-78.7(4)
N(3)-Co(1)-N(2)-C(7)	108.9(11)
N(1)-Co(1)-N(2)-C(6)	-18.9(4)
O(1)-Co(1)-N(2)-C(6)	-112.1(4)
O(3)-Co(1)-N(2)-C(6)	67.3(4)
N(4)-Co(1)-N(2)-C(6)	157.8(4)
N(3)-Co(1)-N(2)-C(6)	-14.6(13)
N(1)-Co(1)-N(3)-C(11)	99.9(4)
O(1)-Co(1)-N(3)-C(11)	-167.4(4)
O(3)-Co(1)-N(3)-C(11)	13.3(4)
N(4)-Co(1)-N(3)-C(11)	-76.8(4)
N(2)-Co(1)-N(3)-C(11)	95.6(11)
N(1)-Co(1)-N(3)-C(10)	-22.3(4)
O(1)-Co(1)-N(3)-C(10)	70.4(4)
O(3)-Co(1)-N(3)-C(10)	-108.9(4)
N(4)-Co(1)-N(3)-C(10)	161.0(4)
N(2)-Co(1)-N(3)-C(10)	-26.6(13)
N(1)-Co(1)-N(4)-C(14)	-137(4)
O(1)-Co(1)-N(4)-C(14)	36.8(5)
O(3)-Co(1)-N(4)-C(14)	-143.6(5)
N(2)-Co(1)-N(4)-C(14)	124.5(5)
N(3)-Co(1)-N(4)-C(14)	-56.9(5)
N(1)-Co(1)-N(4)-C(15)	33(4)
O(1)-Co(1)-N(4)-C(15)	-152.8(5)
O(3)-Co(1)-N(4)-C(15)	26.8(5)
N(2)-Co(1)-N(4)-C(15)	-65.1(5)
N(3)-Co(1)-N(4)-C(15)	113.5(5)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-1.0(9)
Co(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-170.1(5)
C(5)-N(1)-C(1)-C(10)	-179.7(6)
Co(1)-N(1)-C(1)-C(10)	11.2(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.9(9)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	179.4(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.7(10)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	0.2(9)
Co(1)-N(1)-C(5)-C(4)	169.3(4)
C(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-177.8(6)
Co(1)-N(1)-C(5)-C(6)	-8.7(7)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.7(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.4(7)
N(1)-C(5)-C(6)-N(2)	-7.6(8)

C(4)-C(5)-C(6)-N(2)	174.6(6)
C(7)-N(2)-C(6)-C(5)	-100.6(6)
Co(1)-N(2)-C(6)-C(5)	18.9(6)
C(6)-N(2)-C(7)-C(9)	109.0(6)
Co(1)-N(2)-C(7)-C(9)	-11.2(6)
C(6)-N(2)-C(7)-C(8)	-129.0(6)
Co(1)-N(2)-C(7)-C(8)	110.8(5)
Co(1)-O(1)-C(9)-O(2)	-173.3(6)
Co(1)-O(1)-C(9)-C(7)	5.2(7)
N(2)-C(7)-C(9)-O(2)	-176.9(6)
C(8)-C(7)-C(9)-O(2)	62.4(8)
N(2)-C(7)-C(9)-O(1)	4.5(8)
C(8)-C(7)-C(9)-O(1)	-116.3(6)
N(1)-C(1)-C(10)-N(3)	-28.7(7)
C(2)-C(1)-C(10)-N(3)	152.7(6)
C(11)-N(3)-C(10)-C(1)	-87.1(6)
Co(1)-N(3)-C(10)-C(1)	32.4(5)
C(10)-N(3)-C(11)-C(13)	101.3(6)
Co(1)-N(3)-C(11)-C(13)	-17.6(5)
C(10)-N(3)-C(11)-C(12)	-139.3(5)
Co(1)-N(3)-C(11)-C(12)	101.9(5)
Co(1)-O(3)-C(13)-O(4)	179.3(5)
Co(1)-O(3)-C(13)-C(11)	-4.1(7)
N(3)-C(11)-C(13)-O(4)	-168.4(5)
C(12)-C(11)-C(13)-O(4)	70.3(7)
N(3)-C(11)-C(13)-O(3)	14.8(7)
C(12)-C(11)-C(13)-O(3)	-106.5(6)
C(15)-N(4)-C(14)-N(5)	-0.8(7)
Co(1)-N(4)-C(14)-N(5)	171.0(4)
C(16)-N(5)-C(14)-N(4)	0.8(7)
C(17)-N(5)-C(14)-N(4)	178.9(6)
C(14)-N(4)-C(15)-C(16)	0.6(7)
Co(1)-N(4)-C(15)-C(16)	-171.5(4)
N(4)-C(15)-C(16)-N(5)	-0.1(7)
C(14)-N(5)-C(16)-C(15)	-0.4(7)
C(17)-N(5)-C(16)-C(15)	-178.5(6)

Annexe 2

Table 1. Crystal data and structure

Identification code	<i>[Co(promp)im]ClO₄</i>	
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Cl Co N ₅ O ₉	
Formula weight	602.89	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 11.141(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 14.080(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 16.398(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2572.3(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.557 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.832 mm ⁻¹	
F(000)	1252	
Crystal size	0.49 x 0.27 x 0.25 mm	
Theta range for data collection	1.91 to 24.99 deg.	
Index ranges	0<=h<=13, 0<=k<=16, 0<=l<=19	
Reflections collected	2562	
Independent reflections	2562 {R(int) = 0.0000}	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2559 / 0 / 345	
Goodness-of-fit on F ²	1.163	
Final R indices {I>2sigma(I)}	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1493	
R indices (all data)	R1 = 0.1597, wR2 = 0.1923	
Absolute structure parameter	-0.01(7)	
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.394 e.Å ⁻³	

Table Bond lengths (Å) and angles

Co(1)-N(1)	1.860(10)
Co(1)-O(3)	1.868(10)
Co(1)-O(1)	1.883(10)
Co(1)-N(4)	1.932(10)
Co(1)-N(3)	1.986(12)
Co(1)-N(2)	1.995(12)
N(1)-C(6)	1.33(2)
N(1)-C(2)	1.37(2)
N(2)-C(8)	1.49(2)
N(2)-C(7)	1.53(2)
N(2)-C(11)	1.53(2)
N(3)-C(17)	1.48(2)
N(3)-C(13)	1.52(2)
N(3)-C(16)	1.53(2)
O(1)-C(12)	1.26(2)
O(2)-C(12)	1.22(2)
O(3)-C(18)	1.29(2)
O(4)-C(18)	1.23(2)
C(2)-C(3)	1.36(2)
C(2)-C(17)	1.51(2)
C(3)-C(4)	1.35(2)
C(4)-C(5)	1.39(2)
C(5)-C(6)	1.37(2)
C(6)-C(7)	1.48(2)
C(8)-C(9)	1.50(2)
C(9)-C(10)	1.48(2)
C(10)-C(11)	1.50(2)
C(11)-C(12)	1.56(2)
C(13)-C(14)	1.50(2)
C(13)-C(18)	1.51(2)
C(14)-C(15)	1.51(2)
C(15)-C(16)	1.51(2)
N(4)-C(19)	1.35(2)
N(4)-C(21)	1.37(2)
N(5)-C(20)	1.36(2)
N(5)-C(21)	1.39(2)
C(19)-C(20)	1.33(2)
Cl(1)-O(12)	1.27(2)
Cl(1)-O(14)	1.34(2)
Cl(1)-O(11)	1.35(2)
Cl(1)-O(13)	1.35(2)
O(1A)-C(1A)	1.34(2)
C(1A)-C(2A)	1.62(3)
N(1)-Co(1)-O(3)	89.1(5)
N(1)-Co(1)-O(1)	90.1(5)
O(3)-Co(1)-O(1)	178.5(5)
N(1)-Co(1)-N(4)	179.1(6)
O(3)-Co(1)-N(4)	91.3(5)
O(1)-Co(1)-N(4)	89.5(5)
N(1)-Co(1)-N(3)	82.7(5)
O(3)-Co(1)-N(3)	87.7(5)
O(1)-Co(1)-N(3)	90.9(4)
N(4)-Co(1)-N(3)	98.1(5)
N(1)-Co(1)-N(2)	82.1(5)
O(3)-Co(1)-N(2)	93.4(5)
O(1)-Co(1)-N(2)	87.8(5)
N(4)-Co(1)-N(2)	97.0(5)
N(3)-Co(1)-N(2)	164.8(5)
C(6)-N(1)-C(2)	121.9(12)
C(6)-N(1)-Co(1)	119.9(10)
C(2)-N(1)-Co(1)	118.1(10)
C(8)-N(2)-C(7)	108.7(12)
C(8)-N(2)-C(11)	105.1(12)
C(7)-N(2)-C(11)	110.1(11)

C(8)-N(2)-Co(1)	121.2(10)
C(7)-N(2)-Co(1)	104.5(9)
C(11)-N(2)-Co(1)	107.1(9)
C(17)-N(3)-C(13)	111.1(12)
C(17)-N(3)-C(16)	109.9(12)
C(13)-N(3)-C(16)	106.6(12)
C(17)-N(3)-Co(1)	106.8(9)
C(13)-N(3)-Co(1)	107.0(8)
C(16)-N(3)-Co(1)	115.3(9)
C(12)-O(1)-Co(1)	117.1(10)
C(18)-O(3)-Co(1)	116.4(11)
C(3)-C(2)-N(1)	119(2)
C(3)-C(2)-C(17)	130(2)
N(1)-C(2)-C(17)	111.2(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119(2)
N(1)-C(6)-C(5)	120(2)
N(1)-C(6)-C(7)	111.2(12)
C(5)-C(6)-C(7)	129(2)
C(6)-C(7)-N(2)	108.8(11)
N(2)-C(8)-C(9)	105.3(13)
C(10)-C(9)-C(8)	102.0(14)
C(9)-C(10)-C(11)	106(2)
C(10)-C(11)-N(2)	105.5(14)
C(10)-C(11)-C(12)	116.8(14)
N(2)-C(11)-C(12)	110.3(13)
O(2)-C(12)-O(1)	127(2)
O(2)-C(12)-C(11)	116(2)
O(1)-C(12)-C(11)	117(2)
C(14)-C(13)-C(18)	116(2)
C(14)-C(13)-N(3)	106.8(13)
C(18)-C(13)-N(3)	111.6(14)
C(13)-C(14)-C(15)	104.7(14)
C(14)-C(15)-C(16)	104.6(14)
C(15)-C(16)-N(3)	104.3(13)
N(3)-C(17)-C(2)	108.2(12)
O(4)-C(18)-O(3)	124(2)
O(4)-C(18)-C(13)	119(2)
O(3)-C(18)-C(13)	117(2)
C(19)-N(4)-C(21)	104.9(12)
C(19)-N(4)-Co(1)	126.0(11)
C(21)-N(4)-Co(1)	129.0(12)
C(20)-N(5)-C(21)	109(2)
C(20)-C(19)-N(4)	113(2)
C(19)-C(20)-N(5)	106(2)
N(4)-C(21)-N(5)	108(2)
O(12)-Cl(1)-O(14)	103(2)
O(12)-Cl(1)-O(11)	114.4(14)
O(14)-Cl(1)-O(11)	111(2)
O(12)-Cl(1)-O(13)	117(2)
O(14)-Cl(1)-O(13)	102(2)
O(11)-Cl(1)-O(13)	107.9(11)
O(1A)-C(1A)-C(2A)	115(2)

Selected torsion angles

74.58 (1.12) O3 - Co1 - N1 - C6
 -106.72 (1.10) O1 - Co1 - N1 - C6
 -40.95 (34.84) N4 - Co1 - N1 - C6
 162.39 (1.16) N3 - Co1 - N1 - C6
 -18.96 (1.09) N2 - Co1 - N1 - C6
 -104.10 (1.07) O3 - Co1 - N1 - C2
 74.60 (1.06) O1 - Co1 - N1 - C2
 140.37 (34.07) N4 - Co1 - N1 - C2
 -16.29 (1.03) N3 - Co1 - N1 - C2
 162.36 (1.11) N2 - Co1 - N1 - C2
 153.05 (1.16) N1 - Co1 - N2 - C8
 64.42 (1.12) O3 - Co1 - N2 - C8
 -116.52 (1.10) O1 - Co1 - N2 - C8
 -27.30 (1.19) N4 - Co1 - N2 - C8
 158.16 (1.66) N3 - Co1 - N2 - C8
 30.14 (0.89) N1 - Co1 - N2 - C7
 -58.50 (0.90) O3 - Co1 - N2 - C7
 120.56 (0.92) O1 - Co1 - N2 - C7
 -150.22 (0.94) N4 - Co1 - N2 - C7
 35.25 (2.42) N3 - Co1 - N2 - C7
 -86.67 (0.92) N1 - Co1 - N2 - C11
 -175.31 (0.92) O3 - Co1 - N2 - C11
 3.75 (0.90) O1 - Co1 - N2 - C11
 92.98 (0.92) N4 - Co1 - N2 - C11
 -81.56 (2.12) N3 - Co1 - N2 - C11
 29.95 (0.91) N1 - Co1 - N3 - C17
 119.35 (0.88) O3 - Co1 - N3 - C17
 -60.05 (0.88) O1 - Co1 - N3 - C17
 -149.67 (0.92) N4 - Co1 - N3 - C17
 24.85 (2.39) N2 - Co1 - N3 - C17
 -89.14 (0.99) N1 - Co1 - N3 - C13
 0.26 (0.99) O3 - Co1 - N3 - C13
 -179.14 (0.97) O1 - Co1 - N3 - C13
 91.24 (1.00) N4 - Co1 - N3 - C13
 -94.24 (2.14) N2 - Co1 - N3 - C13
 152.46 (1.13) N1 - Co1 - N3 - C16
 -118.15 (1.11) O3 - Co1 - N3 - C16
 62.45 (1.09) O1 - Co1 - N3 - C16
 -27.17 (1.16) N4 - Co1 - N3 - C16
 147.35 (1.75) N2 - Co1 - N3 - C16
 74.68 (1.14) N1 - Co1 - O1 - C12
 134.08 (17.16) O3 - Co1 - O1 - C12
 -104.47 (1.12) N4 - Co1 - O1 - C12
 157.41 (1.12) N3 - Co1 - O1 - C12
 -7.44 (1.13) N2 - Co1 - O1 - C12
 82.15 (1.15) N1 - Co1 - O3 - C18
 22.74 (17.94) O1 - Co1 - O3 - C18
 -98.69 (1.15) N4 - Co1 - O3 - C18
 -0.60 (1.17) N3 - Co1 - O3 - C18
 164.22 (1.16) N2 - Co1 - O3 - C18
 -2.09 (2.26) C6 - N1 - C2 - C3
 176.56 (1.27) Co1 - N1 - C2 - C3
 179.24 (1.27) C6 - N1 - C2 - C17
 -2.11 (1.58) Co1 - N1 - C2 - C17
 5.00 (2.74) N1 - C2 - C3 - C4
 -176.63 (1.68) C17 - C2 - C3 - C4
 -5.21 (3.03) C2 - C3 - C4 - C5
 2.47 (2.82) C3 - C4 - C5 - C6
 -0.60 (2.18) C2 - N1 - C6 - C5
 -179.23 (1.16) Co1 - N1 - C6 - C5
 178.81 (1.22) C2 - N1 - C6 - C7
 0.19 (1.61) Co1 - N1 - C6 - C7
 0.43 (2.45) C4 - C5 - C6 - N1
 -178.87 (1.53) C4 - C5 - C6 - C7

25.97 (1.68)	N1 - C6 - C7 - N2
-154.69 (1.52)	C5 - C6 - C7 - N2
-168.39 (1.21)	C8 - N2 - C7 - C6
77.04 (1.49)	C11 - N2 - C7 - C6
-37.69 (1.34)	Co1 - N2 - C7 - C6
-143.92 (1.30)	C7 - N2 - C8 - C9
-26.09 (1.57)	C11 - N2 - C8 - C9
95.19 (1.39)	Co1 - N2 - C8 - C9
39.75 (1.72)	N2 - C8 - C9 - C10
-38.02 (1.86)	C8 - C9 - C10 - C11
22.27 (1.84)	C9 - C10 - C11 - N2
-100.69 (1.79)	C9 - C10 - C11 - C12
2.56 (1.60)	C8 - N2 - C11 - C10
119.43 (1.36)	C7 - N2 - C11 - C10
-127.53 (1.12)	Co1 - N2 - C11 - C10
129.58 (1.25)	C8 - N2 - C11 - C12
-113.54 (1.30)	C7 - N2 - C11 - C12
-0.51 (1.33)	Co1 - N2 - C11 - C12
-175.96 (1.49)	Co1 - O1 - C12 - O2
8.85 (1.74)	Co1 - O1 - C12 - C11
-60.51 (2.05)	C10 - C11 - C12 - O2
179.06 (1.46)	N2 - C11 - C12 - O2
115.22 (1.85)	C10 - C11 - C12 - O1
-5.21 (1.85)	N2 - C11 - C12 - O1
116.05 (1.48)	C17 - N3 - C13 - C14
-3.76 (1.68)	C16 - N3 - C13 - C14
-127.70 (1.23)	Co1 - N3 - C13 - C14
-116.19 (1.45)	C17 - N3 - C13 - C18
124.00 (1.41)	C16 - N3 - C13 - C18
0.05 (1.56)	Co1 - N3 - C13 - C18
-100.65 (1.85)	C18 - C13 - C14 - C15
24.45 (1.83)	N3 - C13 - C14 - C15
-36.08 (1.88)	C13 - C14 - C15 - C16
33.39 (1.75)	C14 - C15 - C16 - N3
-138.82 (1.34)	C17 - N3 - C16 - C15
-18.25 (1.61)	C13 - N3 - C16 - C15
100.37 (1.29)	Co1 - N3 - C16 - C15
78.69 (1.46)	C13 - N3 - C17 - C2
-163.50 (1.21)	C16 - N3 - C17 - C2
-37.68 (1.31)	Co1 - N3 - C17 - C2
-151.55 (1.72)	C3 - C2 - C17 - N3
26.92 (1.67)	N1 - C2 - C17 - N3
-177.57 (1.40)	Co1 - O3 - C18 - O4
0.78 (1.89)	Co1 - O3 - C18 - C13
-59.50 (2.35)	C14 - C13 - C18 - O4
177.90 (1.52)	N3 - C13 - C18 - O4
122.07 (1.65)	C14 - C13 - C18 - O3
-0.53 (2.10)	N3 - C13 - C18 - O3
106.29 (34.35)	N1 - Co1 - N4 - C19
-9.22 (1.26)	O3 - Co1 - N4 - C19
172.08 (1.26)	O1 - Co1 - N4 - C19
-97.09 (1.27)	N3 - Co1 - N4 - C19
84.35 (1.27)	N2 - Co1 - N4 - C19
-68.85 (34.72)	N1 - Co1 - N4 - C21
175.64 (1.37)	O3 - Co1 - N4 - C21
-3.07 (1.37)	O1 - Co1 - N4 - C21
87.76 (1.39)	N3 - Co1 - N4 - C21
-90.79 (1.39)	N2 - Co1 - N4 - C21
1.01 (1.84)	C21 - N4 - C19 - C20
-175.08 (1.14)	Co1 - N4 - C19 - C20
-3.55 (1.96)	N4 - C19 - C20 - N5
4.60 (1.94)	C21 - N5 - C20 - C19
1.92 (1.73)	C19 - N4 - C21 - N5
177.85 (1.07)	Co1 - N4 - C21 - N5
-4.14 (1.92)	C20 - N5 - C21 - N4

Table 1. Crystal data and structure

Annexe 3

Identification code	[Co((S,S-(promp)Meim)]ClO ₄ .NaClO ₄ .H ₂ O.	
Empirical formula	C21 H29 Cl2 Co N5 Na O13.50	
Formula weight	720.31	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 21	
Unit cell dimensions	a = 8.924(6) Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.094(1) Å	beta = 110.07(4)
	c = 12.738(7) Å	gamma = 90 deg.
Volume	1398(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.711 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.898 mm ⁻¹	
F(000)	738	
Crystal size	0.38 x 0.38 x 0.34 mm	
Theta range for data collection	1.70 to 25.00 deg.	
Index ranges	-10<=h<=9, 0<=k<=15, 0<=l<=15	
Reflections collected	2570	
Independent reflections	2570 {R(int) = 0.0000}	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2569 / 1 / 399	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0748, wR1 = 0.1856	
R indices (all data)	R1 = 0.0971, wR2 = 0.2045	
Absolute structure parameter	-0.01(5)	
Extinction coefficient	0.001(2)	
Largest diff. peak and hole	0.915 and -1.691 e.Å ⁻³	

Table Bond lengths [Å] and angles [deg]

Co(1)-N(1)	1.872(8)
Co(1)-O(3)	1.887(8)
Co(1)-O(1)	1.898(8)
Co(1)-N(4)	1.936(8)
Co(1)-N(3)	2.003(11)
Co(1)-N(2)	2.019(11)
Co(1)-C(12)	2.688(12)
Co(1)-C(18)	2.730(12)
Co(1)-C(2)	2.764(12)
Co(1)-C(6)	2.778(12)
Co(1)-C(7)	2.815(12)
Co(1)-C(11)	2.822(12)
N(1)-C(2)	1.32(2)
N(1)-C(6)	1.35(2)
C(2)-C(3)	1.40(2)
C(2)-C(13)	1.51(2)
C(3)-C(4)	1.38(3)
C(4)-C(5)	1.38(3)
C(5)-C(6)	1.40(2)
C(6)-C(7)	1.50(2)
N(2)-C(11)	1.49(2)
N(2)-C(7)	1.49(2)
N(2)-C(8)	1.50(2)
O(1)-C(12)	1.244(14)
O(1)-Na(1) #1	2.665(9)
O(2)-C(12)	1.244(14)
O(2)-Na(1) #1	2.362(12)
N(3)-C(14)	1.50(2)
N(3)-C(13)	1.523(14)
N(3)-C(17)	1.52(2)
O(3)-C(18)	1.296(14)
O(3)-Na(1) #2	2.643(9)
O(4)-C(18)	1.215(14)
O(4)-Na(1) #2	2.355(13)
C(8)-C(9) #3	1.52(2)
C(9)-C(8) #4	1.52(2)
C(9)-C(10) #4	1.54(2)
C(10)-C(11)	1.54(2)
C(10)-C(9) #3	1.54(2)
C(11)-C(12)	1.52(2)
C(12)-Na(1) #1	2.846(14)
C(14)-C(18)	1.51(2)
C(14)-C(15)	1.55(2)
C(15)-C(16)	1.50(2)
C(16)-C(17)	1.56(2)
C(18)-Na(1) #2	2.828(14)
C1(1)-O(12)	1.346(14)
C1(1)-O(13)	1.397(10)
C1(1)-O(14)	1.421(10)
C1(1)-O(11)	1.43(2)
C1(1)-Na(1)	3.082(5)
O(13)-Na(1)	2.578(11)
O(14)-Na(1)	2.582(11)
C1(2)-O(23)	1.25(2)
C1(2)-O(24) #4	1.25(2)
C1(2)-O(21)	1.36(2)
C1(2)-O(22) #4	1.38(3)
O(22)-C1(2) #3	1.38(3)
O(24)-C1(2) #3	1.25(2)
Na(1)-OW1	2.320(9)
Na(1)-O(4) #5	2.355(13)
Na(1)-O(2) #6	2.362(12)
Na(1)-O(3) #5	2.643(9)
Na(1)-O(1) #6	2.665(9)
Na(1)-C(18) #5	2.828(14)

Na(1)-C(12) #6	2.846(14)
N(4)-C(19)	1.36(2)
N(4)-C(21)	1.37(2)
C(19)-N(5)	1.32(2)
C(21)-C(20)	1.34(2)
N(5)-C(20)	1.42(2)
N(5)-C(22)	1.53(2)
C(20)-OW2	1.75(3)
N(1)-Co(1)-O(3)	88.8(3)
N(1)-Co(1)-O(1)	89.5(4)
O(3)-Co(1)-O(1)	178.2(4)
N(1)-Co(1)-N(4)	179.5(7)
O(3)-Co(1)-N(4)	90.9(4)
O(1)-Co(1)-N(4)	90.9(4)
N(1)-Co(1)-N(3)	83.5(5)
O(3)-Co(1)-N(3)	86.2(4)
O(1)-Co(1)-N(3)	93.4(4)
N(4)-Co(1)-N(3)	96.2(6)
N(1)-Co(1)-N(2)	84.3(5)
O(3)-Co(1)-N(2)	93.4(4)
O(1)-Co(1)-N(2)	86.6(4)
N(4)-Co(1)-N(2)	96.0(6)
N(3)-Co(1)-N(2)	167.7(4)
N(1)-Co(1)-C(12)	87.5(4)
O(3)-Co(1)-C(12)	155.4(4)
O(1)-Co(1)-C(12)	24.6(4)
N(4)-Co(1)-C(12)	92.9(5)
N(3)-Co(1)-C(12)	117.5(4)
N(2)-Co(1)-C(12)	62.1(4)
N(1)-Co(1)-C(18)	86.3(4)
O(3)-Co(1)-C(18)	25.0(4)
O(1)-Co(1)-C(18)	154.5(4)
N(4)-Co(1)-C(18)	93.3(5)
N(3)-Co(1)-C(18)	61.2(4)
N(2)-Co(1)-C(18)	117.8(4)
C(12)-Co(1)-C(18)	173.8(3)
N(1)-Co(1)-C(2)	24.7(5)
O(3)-Co(1)-C(2)	91.8(4)
O(1)-Co(1)-C(2)	86.5(4)
N(4)-Co(1)-C(2)	155.1(6)
N(3)-Co(1)-C(2)	59.2(4)
N(2)-Co(1)-C(2)	108.5(4)
C(12)-Co(1)-C(2)	94.9(4)
C(18)-Co(1)-C(2)	79.2(3)
N(1)-Co(1)-C(6)	25.5(5)
O(3)-Co(1)-C(6)	85.9(4)
O(1)-Co(1)-C(6)	92.6(4)
N(4)-Co(1)-C(6)	154.8(6)
N(3)-Co(1)-C(6)	108.5(4)
N(2)-Co(1)-C(6)	59.3(4)
C(12)-Co(1)-C(6)	80.4(3)
C(18)-Co(1)-C(6)	94.3(4)
C(2)-Co(1)-C(6)	50.2(3)
N(1)-Co(1)-C(7)	56.4(5)
O(3)-Co(1)-C(7)	80.6(3)
O(1)-Co(1)-C(7)	98.6(4)
N(4)-Co(1)-C(7)	123.8(5)
N(3)-Co(1)-C(7)	137.7(4)
N(2)-Co(1)-C(7)	30.8(4)
C(12)-Co(1)-C(7)	77.1(4)
C(18)-Co(1)-C(7)	99.8(4)
C(2)-Co(1)-C(7)	81.1(4)
C(6)-Co(1)-C(7)	31.0(3)
N(1)-Co(1)-C(11)	88.8(5)
O(3)-Co(1)-C(11)	123.7(3)
O(1)-Co(1)-C(11)	56.4(3)
N(4)-Co(1)-C(11)	91.7(6)
N(3)-Co(1)-C(11)	148.9(4)

N(2)-Co(1)-C(11)	30.6(4)
C(12)-Co(1)-C(11)	31.9(4)
C(18)-Co(1)-C(11)	148.4(4)
C(2)-Co(1)-C(11)	107.3(4)
C(6)-Co(1)-C(11)	69.8(4)
C(7)-Co(1)-C(11)	52.6(3)
C(2)-N(1)-C(6)	123.1(9)
C(2)-N(1)-Co(1)	119.0(10)
C(6)-N(1)-Co(1)	118.0(10)
N(1)-C(2)-C(3)	120.9(12)
N(1)-C(2)-C(13)	113.2(10)
C(3)-C(2)-C(13)	125.5(12)
N(1)-C(2)-Co(1)	36.4(5)
C(3)-C(2)-Co(1)	157.2(10)
C(13)-C(2)-Co(1)	77.2(6)
C(4)-C(3)-C(2)	116.8(13)
C(5)-C(4)-C(3)	122.3(10)
C(4)-C(5)-C(6)	118.0(13)
N(1)-C(6)-C(5)	118.7(12)
N(1)-C(6)-C(7)	112.2(10)
C(5)-C(6)-C(7)	128.9(12)
N(1)-C(6)-Co(1)	36.5(6)
C(5)-C(6)-Co(1)	155.2(10)
C(7)-C(6)-Co(1)	75.9(7)
C(11)-N(2)-C(7)	113.4(10)
C(11)-N(2)-C(8)	106.3(10)
C(7)-N(2)-C(8)	107.7(10)
C(11)-N(2)-Co(1)	106.0(7)
C(7)-N(2)-Co(1)	105.6(7)
C(8)-N(2)-Co(1)	118.1(9)
C(12)-O(1)-Co(1)	116.0(8)
C(12)-O(1)-Na(1) #1	85.2(7)
Co(1)-O(1)-Na(1) #1	158.3(5)
C(12)-O(2)-Na(1) #1	99.5(8)
C(14)-N(3)-C(13)	112.4(9)
C(14)-N(3)-C(17)	107.2(10)
C(13)-N(3)-C(17)	105.8(9)
C(14)-N(3)-Co(1)	107.8(8)
C(13)-N(3)-Co(1)	106.5(7)
C(17)-N(3)-Co(1)	117.2(8)
C(18)-O(3)-Co(1)	116.9(8)
C(18)-O(3)-Na(1) #2	84.4(7)
Co(1)-O(3)-Na(1) #2	158.1(5)
C(18)-O(4)-Na(1) #2	99.8(8)
N(2)-C(7)-C(6)	110.8(10)
N(2)-C(7)-Co(1)	43.7(5)
C(6)-C(7)-Co(1)	73.1(7)
N(2)-C(8)-C(9) #3	105.7(11)
C(8) #4-C(9)-C(10) #4	105.9(12)
C(11)-C(10)-C(9) #3	104.1(11)
N(2)-C(11)-C(12)	111.8(10)
N(2)-C(11)-C(10)	109.2(11)
C(12)-C(11)-C(10)	111.7(9)
N(2)-C(11)-Co(1)	43.5(5)
C(12)-C(11)-Co(1)	69.2(6)
C(10)-C(11)-Co(1)	119.0(9)
O(1)-C(12)-O(2)	123.9(12)
O(1)-C(12)-C(11)	118.2(11)
O(2)-C(12)-C(11)	117.9(11)
O(1)-C(12)-Co(1)	39.4(6)
O(2)-C(12)-Co(1)	163.0(9)
C(11)-C(12)-Co(1)	79.0(7)
O(1)-C(12)-Na(1) #1	69.0(7)
O(2)-C(12)-Na(1) #1	54.9(7)
C(11)-C(12)-Na(1) #1	172.8(9)
Co(1)-C(12)-Na(1) #1	108.2(5)
C(2)-C(13)-N(3)	107.5(9)
C(2)-C(13)-Co(1)	71.6(6)
N(3)-C(13)-Co(1)	42.5(5)

N(3)-C(14)-C(18)	111.3(10)
N(3)-C(14)-C(15)	107.6(11)
C(18)-C(14)-C(15)	111.2(11)
N(3)-C(14)-Co(1)	42.1(5)
C(18)-C(14)-Co(1)	70.0(6)
C(15)-C(14)-Co(1)	116.8(9)
C(16)-C(15)-C(14)	106.0(11)
C(15)-C(16)-C(17)	107.0(11)
N(3)-C(17)-C(16)	103.2(11)
O(4)-C(18)-O(3)	123.6(12)
O(4)-C(18)-C(14)	120.0(11)
O(3)-C(18)-C(14)	116.4(10)
O(4)-C(18)-Co(1)	161.4(10)
O(3)-C(18)-Co(1)	38.0(5)
C(14)-C(18)-Co(1)	78.6(7)
O(4)-C(18)-Na(1)#2	55.1(7)
O(3)-C(18)-Na(1)#2	68.5(7)
C(14)-C(18)-Na(1)#2	175.0(8)
Co(1)-C(18)-Na(1)#2	106.3(5)
O(12)-Cl(1)-O(13)	107.9(10)
O(12)-Cl(1)-O(14)	109.4(10)
O(13)-Cl(1)-O(14)	112.3(6)
O(12)-Cl(1)-O(11)	116(2)
O(13)-Cl(1)-O(11)	107.8(10)
O(14)-Cl(1)-O(11)	103.3(9)
O(12)-Cl(1)-Na(1)	129.0(13)
O(13)-Cl(1)-Na(1)	56.1(4)
O(14)-Cl(1)-Na(1)	56.4(4)
O(11)-Cl(1)-Na(1)	114.7(10)
Cl(1)-O(13)-Na(1)	97.2(5)
Cl(1)-O(14)-Na(1)	96.4(5)
O(23)-Cl(2)-O(24)#4	113(2)
O(23)-Cl(2)-O(21)	130(3)
O(24)#4-Cl(2)-O(21)	101(2)
O(23)-Cl(2)-O(22)#4	97(2)
O(24)#4-Cl(2)-O(22)#4	118(3)
O(21)-Cl(2)-O(22)#4	99(2)
OW1-Na(1)-O(4)#5	90.9(5)
OW1-Na(1)-O(2)#6	91.1(5)
O(4)#5-Na(1)-O(2)#6	177.8(4)
OW1-Na(1)-O(13)	153.1(5)
O(4)#5-Na(1)-O(13)	78.3(4)
O(2)#6-Na(1)-O(13)	99.5(4)
OW1-Na(1)-O(14)	152.9(5)
O(4)#5-Na(1)-O(14)	99.8(4)
O(2)#6-Na(1)-O(14)	78.7(4)
O(13)-Na(1)-O(14)	53.9(3)
OW1-Na(1)-O(3)#5	86.1(3)
O(4)#5-Na(1)-O(3)#5	52.2(3)
O(2)#6-Na(1)-O(3)#5	128.8(4)
O(13)-Na(1)-O(3)#5	105.5(3)
O(14)-Na(1)-O(3)#5	81.1(3)
OW1-Na(1)-O(1)#6	86.3(3)
O(4)#5-Na(1)-O(1)#6	128.0(4)
O(2)#6-Na(1)-O(1)#6	51.4(3)
O(13)-Na(1)-O(1)#6	81.4(3)
O(14)-Na(1)-O(1)#6	105.7(4)
O(3)#5-Na(1)-O(1)#6	172.5(3)
OW1-Na(1)-C(18)#5	88.8(4)
O(4)#5-Na(1)-C(18)#5	25.1(3)
O(2)#6-Na(1)-C(18)#5	155.8(5)
O(13)-Na(1)-C(18)#5	91.2(4)
O(14)-Na(1)-C(18)#5	90.5(4)
O(3)#5-Na(1)-C(18)#5	27.1(3)
O(1)#6-Na(1)-C(18)#5	152.6(5)
OW1-Na(1)-C(12)#6	88.9(4)
O(4)#5-Na(1)-C(12)#6	153.8(5)
O(2)#6-Na(1)-C(12)#6	25.5(3)
O(13)-Na(1)-C(12)#6	90.3(4)

O(14)-Na(1)-C(12)#6	92.1(4)
O(3)#5-Na(1)-C(12)#6	153.8(5)
O(1)#6-Na(1)-C(12)#6	25.8(3)
C(18)#5-Na(1)-C(12)#6	177.4(4)
OW1-Na(1)-Cl(1)	178.8(4)
O(4)#5-Na(1)-Cl(1)	90.1(3)
O(2)#6-Na(1)-Cl(1)	87.9(3)
O(13)-Na(1)-Cl(1)	26.7(2)
O(14)-Na(1)-Cl(1)	27.3(2)
O(3)#5-Na(1)-Cl(1)	94.9(2)
O(1)#6-Na(1)-Cl(1)	92.6(2)
C(18)#5-Na(1)-Cl(1)	92.3(3)
C(12)#6-Na(1)-Cl(1)	90.0(3)
C(19)-N(4)-C(21)	108.3(10)
C(19)-N(4)-Co(1)	124.6(8)
C(21)-N(4)-Co(1)	127.0(9)
N(5)-C(19)-N(4)	109.4(12)
C(20)-C(21)-N(4)	107.6(14)
C(19)-N(5)-C(20)	106.9(11)
C(19)-N(5)-C(22)	117(2)
C(20)-N(5)-C(22)	135.5(13)
C(21)-C(20)-N(5)	107.6(11)
C(21)-C(20)-OW2	105(2)
N(5)-C(20)-OW2	145(2)

Table 1. Crystal data and structure

Annexe 4.

Identification code	[Co(S,S)-(promp)tz]ClO ₄ (1)
Empirical formula	C20 H26 Cl2 Co N4 Na O13 S
Formula weight	715.33
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 8.920(2) Å alpha = 90 deg. b = 13.292(3) Å beta = 110.98(1) c = 12.488(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1382.5(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.718 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.978 mm ⁻¹
F(000)	730
Crystal size	0.30 x 0.27 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.88 to 25.01 deg.
Index ranges	-10<=h<=9, 0<=k<=15, 0<=l<=14
Reflections collected	2540
Independent reflections	2540 (R(int) = 0.0000)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2540 / 5 / 362
Goodness-of-fit on F ²	0.887
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0660, wR2 = 0.0985
R indices (all data)	R1 = 0.1652, wR2 = 0.1234
Absolute structure parameter	0.02(6)
Extinction coefficient	0.0004(3)
Largest diff. peak and hole	0.620 and -0.371 e.Å ⁻³

Table Bond lengths [Å] and angles [deg]

Co-N(1)	1.863(9)
Co-O(1)	1.882(9)
Co-O(3)	1.892(9)
Co-N(4)	1.941(9)
Co-N(3)	2.014(13)
Co-N(2)	2.02(2)
Co-C(12)	2.73(2)
Co-C(18)	2.73(2)
Co-C(2)	2.78(2)
Co-C(6)	2.79(2)
Co-C(17)	2.797(13)
Co-C(16)	2.83(2)
N(1)-C(2)	1.32(2)
N(1)-C(6)	1.35(2)
N(2)-C(8)	1.50(2)
N(2)-C(11)	1.50(2)
N(2)-C(7)	1.52(2)
N(3)-C(13)	1.47(2)
N(3)-C(16)	1.51(2)
N(3)-C(17)	1.51(2)
O(1)-C(12)	1.33(2)
O(1)-Na#1	2.649(10)
O(2)-C(12)	1.22(2)
O(2)-Na#1	2.342(14)
O(3)-C(18)	1.319(14)
O(3)-Na#2	2.647(10)
O(4)-C(18)	1.21(2)
O(4)-Na#2	2.35(2)
C(2)-C(3)	1.32(2)
C(2)-C(17)	1.52(2)
C(3)-C(4)	1.39(3)
C(4)-C(5)	1.38(3)
C(5)-C(6)	1.38(2)
C(6)-C(7)	1.50(2)
C(8)-C(9)	1.53(2)
C(9)-C(10)	1.52(2)
C(10)-C(11)	1.53(2)
C(11)-C(12)	1.51(2)
C(12)-Na#1	2.86(2)
C(13)-C(14)	1.52(2)
C(14)-C(15)	1.52(2)
C(15)-C(16)	1.53(2)
C(16)-C(18)	1.51(2)
C(18)-Na#2	2.84(2)
C1(1)-O(4A)	1.382(13)
C1(1)-O(1A)	1.39(2)
C1(1)-O(2A)	1.416(10)
C1(1)-O(3A)	1.417(10)
O(2A)-Na	2.597(13)
O(3A)-Na	2.566(14)
C1(2)-O(3B)	1.24(2)
C1(2)-O(4B)	1.25(2)
C1(2)-O(1B)	1.26(2)
C1(2)-O(2B)	1.41(2)
Na-OW1	2.311(10)
Na-O(2)#3	2.342(14)
Na-O(4)#4	2.35(2)
Na-O(3)#4	2.647(10)
Na-O(1)#3	2.649(10)
Na-C(18)#4	2.84(2)
Na-C(12)#3	2.86(2)
N(4)-C(21)	1.361(14)
N(4)-C(19)	1.41(2)
C(19)-C(1A)	1.559(13)
C(19)-S(1A)	1.559(13)

C(21)-C(1B)	1.606(11)
C(21)-S(1B)	1.606(11)
S(1A)-C(1B)	1.85
S(1A)-S(1B)	1.85
S(1B)-C(1A)	1.85
C(1A)-C(1B)	1.85
N(1)-Co-O(1)	87.9(4)
N(1)-Co-O(3)	89.4(4)
O(1)-Co-O(3)	177.3(4)
N(1)-Co-N(4)	178.4(10)
O(1)-Co-N(4)	91.4(4)
O(3)-Co-N(4)	91.3(4)
N(1)-Co-N(3)	84.8(7)
O(1)-Co-N(3)	92.0(5)
O(3)-Co-N(3)	87.7(5)
N(4)-Co-N(3)	96.7(7)
N(1)-Co-N(2)	83.6(7)
O(1)-Co-N(2)	87.4(5)
O(3)-Co-N(2)	92.4(5)
N(4)-Co-N(2)	94.9(7)
N(3)-Co-N(2)	168.3(5)
N(1)-Co-C(12)	86.2(5)
O(1)-Co-C(12)	26.2(4)
O(3)-Co-C(12)	153.6(5)
N(4)-Co-C(12)	92.5(6)
N(3)-Co-C(12)	117.8(5)
N(2)-Co-C(12)	61.2(5)
N(1)-Co-C(18)	86.8(5)
O(1)-Co-C(18)	153.6(4)
O(3)-Co-C(18)	25.9(4)
N(4)-Co-C(18)	94.4(6)
N(3)-Co-C(18)	61.8(5)
N(2)-Co-C(18)	117.6(5)
C(12)-Co-C(18)	173.0(4)
N(1)-Co-C(2)	24.2(7)
O(1)-Co-C(2)	84.9(4)
O(3)-Co-C(2)	92.7(4)
N(4)-Co-C(2)	157.1(6)
N(3)-Co-C(2)	60.9(5)
N(2)-Co-C(2)	107.4(5)
C(12)-Co-C(2)	93.9(4)
C(18)-Co-C(2)	79.8(4)
N(1)-Co-C(6)	25.0(6)
O(1)-Co-C(6)	92.3(4)
O(3)-Co-C(6)	85.3(4)
N(4)-Co-C(6)	153.7(6)
N(3)-Co-C(6)	109.2(5)
N(2)-Co-C(6)	59.2(5)
C(12)-Co-C(6)	79.8(4)
C(18)-Co-C(6)	93.8(4)
C(2)-Co-C(6)	49.2(4)
N(1)-Co-C(17)	55.9(6)
O(1)-Co-C(17)	79.2(4)
O(3)-Co-C(17)	99.2(4)
N(4)-Co-C(17)	125.4(6)
N(3)-Co-C(17)	31.6(4)
N(2)-Co-C(17)	137.3(5)
C(12)-Co-C(17)	99.8(4)
C(18)-Co-C(17)	76.5(4)
C(2)-Co-C(17)	31.7(4)
C(6)-Co-C(17)	80.8(4)
N(1)-Co-C(16)	88.5(7)
O(1)-Co-C(16)	122.6(4)
O(3)-Co-C(16)	57.2(4)
N(4)-Co-C(16)	93.1(7)
N(3)-Co-C(16)	30.7(5)
N(2)-Co-C(16)	148.7(5)
C(12)-Co-C(16)	148.5(5)

C(18)-Co-C(16)	31.4(4)
C(2)-Co-C(16)	70.4(5)
C(6)-Co-C(16)	106.6(5)
C(17)-Co-C(16)	52.7(4)
C(2)-N(1)-C(6)	120.1(11)
C(2)-N(1)-Co	120.4(13)
C(6)-N(1)-Co	119.4(12)
C(8)-N(2)-C(11)	106.1(12)
C(8)-N(2)-C(7)	107.2(13)
C(11)-N(2)-C(7)	114.0(12)
C(8)-N(2)-Co	117.1(10)
C(11)-N(2)-Co	106.7(10)
C(7)-N(2)-Co	106.0(9)
C(13)-N(3)-C(16)	106.1(13)
C(13)-N(3)-C(17)	107.6(13)
C(16)-N(3)-C(17)	111.7(12)
C(13)-N(3)-Co	121.1(10)
C(16)-N(3)-Co	106.3(10)
C(17)-N(3)-Co	104.0(9)
C(12)-O(1)-Co	115.1(9)
C(12)-O(1)-Na#1	84.9(9)
Co-O(1)-Na#1	159.7(5)
C(12)-O(2)-Na#1	101.9(10)
C(18)-O(3)-Co	115.3(10)
C(18)-O(3)-Na#2	84.6(9)
Co-O(3)-Na#2	159.5(5)
C(18)-O(4)-Na#2	101.0(9)
C(3)-C(2)-N(1)	124(2)
C(3)-C(2)-C(17)	126(2)
N(1)-C(2)-C(17)	109.9(12)
C(3)-C(2)-Co	159.1(13)
N(1)-C(2)-Co	35.3(7)
C(17)-C(2)-Co	74.8(7)
C(2)-C(3)-C(4)	117(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118(2)
N(1)-C(6)-C(5)	119(2)
N(1)-C(6)-C(7)	112.2(13)
C(5)-C(6)-C(7)	128(2)
N(1)-C(6)-Co	35.6(7)
C(5)-C(6)-Co	155.0(13)
C(7)-C(6)-Co	76.7(8)
C(6)-C(7)-N(2)	109.5(12)
C(6)-C(7)-Co	72.4(8)
N(2)-C(7)-Co	43.1(7)
N(2)-C(8)-C(9)	105.5(13)
C(10)-C(9)-C(8)	106.4(14)
C(9)-C(10)-C(11)	105.4(13)
N(2)-C(11)-C(12)	111.7(14)
N(2)-C(11)-C(10)	108.6(13)
C(12)-C(11)-C(10)	112.0(13)
N(2)-C(11)-Co	42.9(7)
C(12)-C(11)-Co	69.9(9)
C(10)-C(11)-Co	116.8(11)
O(2)-C(12)-O(1)	120.8(14)
O(2)-C(12)-C(11)	122(2)
O(1)-C(12)-C(11)	117.2(14)
O(2)-C(12)-Co	159.4(12)
O(1)-C(12)-Co	38.7(7)
C(11)-C(12)-Co	78.7(9)
O(2)-C(12)-Na#1	53.3(8)
O(1)-C(12)-Na#1	67.5(8)
C(11)-C(12)-Na#1	174.6(12)
Co-C(12)-Na#1	106.1(6)
N(3)-C(13)-C(14)	107(2)
C(15)-C(14)-C(13)	104(2)
C(14)-C(15)-C(16)	108.0(14)
N(3)-C(16)-C(18)	112.7(13)
N(3)-C(16)-C(15)	105.6(14)

C(18)-C(16)-C(15)	111.8(14)
N(3)-C(16)-Co	43.0(7)
C(18)-C(16)-Co	70.5(8)
C(15)-C(16)-Co	115.6(11)
N(3)-C(17)-C(2)	112.2(11)
N(3)-C(17)-Co	44.3(6)
C(2)-C(17)-Co	73.5(8)
O(4)-C(18)-O(3)	122.2(14)
O(4)-C(18)-C(16)	121.2(13)
O(3)-C(18)-C(16)	116.6(14)
O(4)-C(18)-Co	160.6(11)
O(3)-C(18)-Co	38.8(7)
C(16)-C(18)-Co	78.1(9)
O(4)-C(18)-Na#2	54.3(8)
O(3)-C(18)-Na#2	67.9(8)
C(16)-C(18)-Na#2	174.8(11)
Co-C(18)-Na#2	106.6(5)
O(4A)-C1(1)-O(1A)	104.6(11)
O(4A)-C1(1)-O(2A)	110.1(9)
O(1A)-C1(1)-O(2A)	109.3(10)
O(4A)-C1(1)-O(3A)	113.1(10)
O(1A)-C1(1)-O(3A)	110.2(10)
O(2A)-C1(1)-O(3A)	109.4(6)
C1(1)-O(2A)-Na	98.0(6)
C1(1)-O(3A)-Na	99.3(7)
O(3B)-C1(2)-O(4B)	108(2)
O(3B)-C1(2)-O(1B)	118(2)
O(4B)-C1(2)-O(1B)	115(2)
O(3B)-C1(2)-O(2B)	99(2)
O(4B)-C1(2)-O(2B)	113(2)
O(1B)-C1(2)-O(2B)	104(2)
OW1-Na-O(2)#3	91.2(6)
OW1-Na-O(4)#4	91.8(6)
O(2)#3-Na-O(4)#4	177.0(5)
OW1-Na-O(3A)	153.6(7)
O(2)#3-Na-O(3A)	99.4(5)
O(4)#4-Na-O(3A)	78.1(5)
OW1-Na-O(2A)	153.2(7)
O(2)#3-Na-O(2A)	78.4(4)
O(4)#4-Na-O(2A)	98.8(4)
O(3A)-Na-O(2A)	53.2(3)
OW1-Na-O(3)#4	85.8(4)
O(2)#3-Na-O(3)#4	127.8(5)
O(4)#4-Na-O(3)#4	52.2(3)
O(3A)-Na-O(3)#4	106.0(4)
O(2A)-Na-O(3)#4	81.5(4)
OW1-Na-O(1)#3	86.6(4)
O(2)#3-Na-O(1)#3	52.4(3)
O(4)#4-Na-O(1)#3	128.2(6)
O(3A)-Na-O(1)#3	81.0(4)
O(2A)-Na-O(1)#3	105.4(4)
O(3)#4-Na-O(1)#3	172.4(4)
OW1-Na-C(18)#4	88.9(5)
O(2)#3-Na-C(18)#4	155.1(6)
O(4)#4-Na-C(18)#4	24.7(3)
O(3A)-Na-C(18)#4	91.4(5)
O(2A)-Na-C(18)#4	90.6(4)
O(3)#4-Na-C(18)#4	27.5(3)
O(1)#3-Na-C(18)#4	152.3(6)
OW1-Na-C(12)#3	88.9(5)
O(2)#3-Na-C(12)#3	24.8(4)
O(4)#4-Na-C(12)#3	155.6(6)
O(3A)-Na-C(12)#3	90.6(5)
O(2A)-Na-C(12)#3	91.3(5)
O(3)#4-Na-C(12)#3	152.0(6)
O(1)#3-Na-C(12)#3	27.6(3)
C(18)#4-Na-C(12)#3	177.8(5)
C(21)-N(4)-C(19)	110.1(10)
C(21)-N(4)-Co	123.9(8)

C(19)-N(4)-Co	125.9(9)
N(4)-C(19)-C(1A)	116.8(11)
N(4)-C(19)-S(1A)	116.8(11)
C(1A)-C(19)-S(1A)	0.0
N(4)-C(21)-C(1B)	117.1(9)
N(4)-C(21)-S(1B)	117.1(9)
C(1B)-C(21)-S(1B)	0.0
C(19)-S(1A)-C(1B)	98.6(5)
C(19)-S(1A)-S(1B)	98.6(5)
C(1B)-S(1A)-S(1B)	0.0
C(21)-S(1B)-C(1A)	97.0(5)
C(21)-S(1B)-S(1A)	97.0(5)
C(1A)-S(1B)-S(1A)	0.0
C(19)-C(1A)-C(1B)	98.6(5)
C(19)-C(1A)-S(1B)	98.6(5)
C(1B)-C(1A)-S(1B)	0.0
C(21)-C(1B)-C(1A)	97.0(5)
C(21)-C(1B)-S(1A)	97.0(5)
C(1A)-C(1B)-S(1A)	0.0

Table 1. Crystal data and structure

Annexe 5.

Identification code	<i>[Co(S,S)-(promp)tz]ClO₄ (2)</i>	
Empirical formula	C20 H29 Cl Co N4 O10 S	
Formula weight	611.91	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 11.404(3) Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.546(1) Å	beta = 90 deg.
	c = 16.371(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2529.0(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.607 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.929 mm ⁻¹	
F(000)	1268	
Crystal size	0.46 × 0.27 × 0.15 mm	
Theta range for data collection	2.65 to 25.00 deg.	
Index ranges	-13<=h<=13, -16<=k<=16, -19<=l<=19	
Reflections collected	5039	
Independent reflections	4443 [R(int) = 0.0829]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4443 / 0 / 335	
Goodness-of-fit on F ²	0.825	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1135	
R indices (all data)	R1 = 0.2131, wR2 = 0.1519	
Absolute structure parameter	0.04(4)	
Extinction coefficient	0.0011(3)	
Largest diff. peak and hole	0.449 and -0.432 e.Å ⁻³	

Table Bond lengths [Å] and angles [deg]

Co(1)-O(3)	1.870(7)
Co(1)-N(1)	1.880(9)
Co(1)-O(1)	1.883(8)
Co(1)-N(3)	1.963(9)
Co(1)-N(4)	1.977(9)
Co(1)-N(2)	1.997(9)
Co(1)-C(12)	2.716(13)
Co(1)-C(18)	2.719(14)
Co(1)-C(6)	2.740(11)
Co(1)-C(2)	2.746(12)
Co(1)-C(17)	2.774(12)
Co(1)-C(7)	2.791(11)
N(1)-C(6)	1.312(13)
N(1)-C(2)	1.323(12)
N(2)-C(8)	1.429(13)
N(2)-C(7)	1.532(13)
N(2)-C(11)	1.540(13)
N(3)-C(17)	1.483(13)
N(3)-C(16)	1.512(12)
N(3)-C(13)	1.581(13)
O(1)-C(12)	1.341(13)
O(2)-C(12)	1.210(12)
O(3)-C(18)	1.316(13)
O(4)-C(18)	1.214(13)
C(2)-C(3)	1.40(2)
C(2)-C(17)	1.472(14)
C(3)-C(4)	1.37(2)
C(4)-C(5)	1.37(2)
C(5)-C(6)	1.41(2)
C(6)-C(7)	1.47(2)
C(8)-C(9)	1.55(2)
C(9)-C(10)	1.51(2)
C(10)-C(11)	1.50(2)
C(11)-C(12)	1.471(14)
C(13)-C(14)	1.542(14)
C(14)-C(15)	1.50(2)
C(15)-C(16)	1.56(2)
C(16)-C(18)	1.51(2)
C1(1)-O(14)	1.371(10)
C1(1)-O(13)	1.391(9)
C1(1)-O(12)	1.395(10)
C1(1)-O(11)	1.424(10)
N(4)-C(21)	1.333(14)
N(4)-C(19)	1.365(14)
C(19)-C(20)	1.45(2)
C(20)-S(1)	1.665(10)
S(1)-C(21)	1.666(12)
O(3)-Co(1)-N(1)	90.9(4)
O(3)-Co(1)-O(1)	178.4(4)
N(1)-Co(1)-O(1)	89.3(4)
O(3)-Co(1)-N(3)	87.9(4)
N(1)-Co(1)-N(3)	81.0(4)
O(1)-Co(1)-N(3)	90.6(4)
O(3)-Co(1)-N(4)	87.8(4)
N(1)-Co(1)-N(4)	178.7(4)
O(1)-Co(1)-N(4)	92.0(4)
N(3)-Co(1)-N(4)	99.1(4)
O(3)-Co(1)-N(2)	92.4(3)
N(1)-Co(1)-N(2)	83.3(4)
O(1)-Co(1)-N(2)	89.2(4)
N(3)-Co(1)-N(2)	164.3(4)
N(4)-Co(1)-N(2)	96.7(4)
O(3)-Co(1)-C(12)	154.8(4)
N(1)-Co(1)-C(12)	83.1(4)

O(1)-Co(1)-C(12)	26.9(3)
N(3)-Co(1)-C(12)	115.2(4)
N(4)-Co(1)-C(12)	98.0(4)
N(2)-Co(1)-C(12)	62.5(4)
O(3)-Co(1)-C(18)	25.8(3)
N(1)-Co(1)-C(18)	84.9(4)
O(1)-Co(1)-C(18)	152.7(4)
N(3)-Co(1)-C(18)	62.2(4)
N(4)-Co(1)-C(18)	94.0(4)
N(2)-Co(1)-C(18)	116.4(4)
C(12)-Co(1)-C(18)	168.0(4)
O(3)-Co(1)-C(6)	84.5(3)
N(1)-Co(1)-C(6)	25.2(4)
O(1)-Co(1)-C(6)	96.4(3)
N(3)-Co(1)-C(6)	105.1(4)
N(4)-Co(1)-C(6)	154.3(4)
N(2)-Co(1)-C(6)	59.3(4)
C(12)-Co(1)-C(6)	79.7(3)
C(18)-Co(1)-C(6)	89.6(3)
O(3)-Co(1)-C(2)	97.9(3)
N(1)-Co(1)-C(2)	25.4(4)
O(1)-Co(1)-C(2)	81.6(3)
N(3)-Co(1)-C(2)	57.1(4)
N(4)-Co(1)-C(2)	155.0(4)
N(2)-Co(1)-C(2)	107.3(4)
C(12)-Co(1)-C(2)	87.2(3)
C(18)-Co(1)-C(2)	81.8(3)
C(6)-Co(1)-C(2)	50.7(4)
O(3)-Co(1)-C(17)	105.4(3)
N(1)-Co(1)-C(17)	56.3(4)
O(1)-Co(1)-C(17)	73.4(3)
N(3)-Co(1)-C(17)	30.8(3)
N(4)-Co(1)-C(17)	124.1(4)
N(2)-Co(1)-C(17)	135.3(4)
C(12)-Co(1)-C(17)	91.7(3)
C(18)-Co(1)-C(17)	81.2(3)
C(6)-Co(1)-C(17)	81.6(4)
C(2)-Co(1)-C(17)	30.9(3)
O(3)-Co(1)-C(7)	77.2(3)
N(1)-Co(1)-C(7)	56.0(4)
O(1)-Co(1)-C(7)	104.3(3)
N(3)-Co(1)-C(7)	133.5(3)
N(4)-Co(1)-C(7)	123.6(4)
N(2)-Co(1)-C(7)	32.2(3)
C(12)-Co(1)-C(7)	79.2(4)
C(18)-Co(1)-C(7)	94.4(3)
C(6)-Co(1)-C(7)	30.8(3)
C(2)-Co(1)-C(7)	81.5(3)
C(17)-Co(1)-C(7)	112.3(3)
C(6)-N(1)-C(2)	125.9(10)
C(6)-N(1)-Co(1)	117.1(9)
C(2)-N(1)-Co(1)	116.9(8)
C(8)-N(2)-C(7)	108.4(9)
C(8)-N(2)-C(11)	107.7(9)
C(7)-N(2)-C(11)	109.9(8)
C(8)-N(2)-Co(1)	121.7(8)
C(7)-N(2)-Co(1)	103.8(6)
C(11)-N(2)-Co(1)	105.1(7)
C(17)-N(3)-C(16)	111.9(9)
C(17)-N(3)-C(13)	107.8(8)
C(16)-N(3)-C(13)	105.8(9)
C(17)-N(3)-Co(1)	106.4(7)
C(16)-N(3)-Co(1)	107.9(6)
C(13)-N(3)-Co(1)	117.2(7)
C(12)-O(1)-Co(1)	113.7(7)
C(18)-O(3)-Co(1)	116.1(8)
N(1)-C(2)-C(3)	117.8(11)
N(1)-C(2)-C(17)	113.2(10)
C(3)-C(2)-C(17)	128.9(12)

N(1)-C(2)-Co(1)	37.6(5)
C(3)-C(2)-Co(1)	155.4(10)
C(17)-C(2)-Co(1)	75.6(7)
C(4)-C(3)-C(2)	117.8(13)
C(5)-C(4)-C(3)	123.2(13)
C(4)-C(5)-C(6)	116.3(14)
N(1)-C(6)-C(5)	118.8(12)
N(1)-C(6)-C(7)	114.2(10)
C(5)-C(6)-C(7)	127.0(13)
N(1)-C(6)-Co(1)	37.7(6)
C(5)-C(6)-Co(1)	156.3(11)
C(7)-C(6)-Co(1)	76.5(6)
C(6)-C(7)-N(2)	108.2(9)
C(6)-C(7)-Co(1)	72.7(6)
N(2)-C(7)-Co(1)	44.0(5)
N(2)-C(8)-C(9)	104.8(10)
C(10)-C(9)-C(8)	101.7(11)
C(11)-C(10)-C(9)	105.5(11)
C(12)-C(11)-C(10)	115.4(11)
C(12)-C(11)-N(2)	113.8(10)
C(10)-C(11)-N(2)	105.3(10)
C(12)-C(11)-Co(1)	70.7(7)
C(10)-C(11)-Co(1)	126.3(9)
N(2)-C(11)-Co(1)	43.1(5)
O(2)-C(12)-O(1)	119.0(11)
O(2)-C(12)-C(11)	123.4(13)
O(1)-C(12)-C(11)	117.6(11)
O(2)-C(12)-Co(1)	157.1(10)
O(1)-C(12)-Co(1)	39.4(5)
C(11)-C(12)-Co(1)	78.6(7)
C(14)-C(13)-N(3)	103.9(9)
C(15)-C(14)-C(13)	102.2(10)
C(14)-C(15)-C(16)	105.4(9)
N(3)-C(16)-C(18)	111.7(10)
N(3)-C(16)-C(15)	105.9(10)
C(18)-C(16)-C(15)	111.9(10)
N(3)-C(16)-Co(1)	41.4(4)
C(18)-C(16)-Co(1)	70.4(7)
C(15)-C(16)-Co(1)	126.0(8)
C(2)-C(17)-N(3)	105.5(9)
C(2)-C(17)-Co(1)	73.5(7)
N(3)-C(17)-Co(1)	42.7(5)
O(4)-C(18)-O(3)	122.9(12)
O(4)-C(18)-C(16)	121.1(12)
O(3)-C(18)-C(16)	116.0(11)
O(4)-C(18)-Co(1)	161.0(10)
O(3)-C(18)-Co(1)	38.1(5)
C(16)-C(18)-Co(1)	77.9(7)
O(14)-C1(1)-O(13)	106.8(8)
O(14)-C1(1)-O(12)	110.2(8)
O(13)-C1(1)-O(12)	111.8(8)
O(14)-C1(1)-O(11)	109.7(9)
O(13)-C1(1)-O(11)	108.7(8)
O(12)-C1(1)-O(11)	109.7(6)
C(21)-N(4)-C(19)	110.9(11)
C(21)-N(4)-Co(1)	121.9(9)
C(19)-N(4)-Co(1)	127.0(9)
N(4)-C(19)-C(20)	114.5(12)
C(19)-C(20)-S(1)	106.6(8)
C(20)-S(1)-C(21)	94.4(7)
N(4)-C(21)-S(1)	113.6(11)
