UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES

HYDROLYSE ALCALINE DE COMPLEXES PENTAMINE DE COBALT (III): CONFIGURATION DE L'INTERMEDIAIRE PENTACOORDONNE ET EFFETS ELECTRONIQUES SUR LA REACTIVITE

THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES PAR

LUC ZIPPER
INGENIEUR CHIMISTE DIPLOME
DE L'UNIVERSITE DE NEUCHATEL

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITE DE
NEUCHATEL

JANVIER 1987

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Hydrolyse alcaline de complexes pentamine de cobalt(III): Configuration de l'intermédiaire pentacoordonné et effets électroniques sur la réactivité

de Monsieur Luc Zipper

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

M. K. Bernauer, Mme H. Stoeckli-Evans,

MM. R. Tabacchi, A. Merbach (Lausanne)

et P. Comba (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 5 mai 1987

Le doyen:

François Sigrist

François Sigrist

à mes parents,

à mon frère

REMERCIEMENTS

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel d'octobre 1982 à décembre 1986.

J'adresse toute ma reconnaissance à feu le professeur W. Marty de m'avoir accepté dans son équipe. Il a su me transmettre son dynamisme qui m'a servi pour terminer cette thèse en son absence.

Je remercie le professeur K. Bernauer d'avoir assumé la relève comme directeur de thèse et d'avoir supporté cette charge de travail supplémentaire.

Je remercie le Dr H. Stoeckli-Evans de m'avoir initié aux merveilles de la cristallographie.

Je remercie le Dr P. Comba des discussions enrichissantes que nous avons tenues qui furent utiles à l'élaboration du manuscrit.

J'exprime ma reconnaissance aux autres membres du jury, les professeurs A. E. Merbach et R. Tabacchi de m'avoir fait l'honneur d'apprécier ce travail.

Mes remerciements vont également au Dr S. Claude pour sa collaboration lors des mesures de cinétiques par RMN.

Je remercie mes collègues assistants des différents départements qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre, les étudiants qui ont participer à cette thèse lors de leurs travaux pratiques avancés et les laborants dans le cadre de leur apprentissage.

Enfin, je remercie l'Etat de Neuchâtel de m'avoir engagé comme assistant.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations		1
1.	Introduction	3
1.1	Introduction générale	3
1.2	Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III)	4
1.2.1	Hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt (III) et mécanisme $S_N1(CB)$	4
1.3	Effets électroniques d'un substituant de la pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$	8
1.3.1	Relation et paramètres de Hammett, constante de réaction	8
2.	Systèmes utilisés	10
2.1	Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+/3+}$	10
2.2	Effets électroniques d'un substituant de la pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$	12
3.	Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$: résultats	14
3.1	Cinétiques d'hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ et de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$	14
3.2	Cinétiques d'échange de proton de mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ et de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$	18

3.3	Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+} \rightleftharpoons$ mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$	22
3.4	Cinétiques d'épimérisation mer-exo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+} \longrightarrow$ mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ et mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+} \longrightarrow$ mer-exo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$	24
3.5	Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+} \rightleftharpoons$ mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$	29
3.6	Anation de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O/OH]^{3+/2+}$ par N_3^-	31
3.7	Proportions de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- ou mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ et sur mer-exo- ou mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$	45
3.7.1	Compétition sur les complexes chloro	45
3.7.2	Compétition sur les complexes hydroxo	47
3.8	Cinétiques de compétition N_3^-/H_2O pendant l'hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$	49
3.9	Stéréochimie des transformations mer-exo-/mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+} \longrightarrow$ mer-exo-/mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ et mer-exo-/mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+} \longrightarrow$ mer-exo-/mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$	55
3.10	Proportions de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ après hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ pendant dix demi-vies	56

3.11	Cinétiques de racémisation de mer-exo-[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$ et de mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$	58
3.12	Titration acide-base des complexes mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O]$^{3+}$	67
4.	Effets électroniques d'un substituant de la pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-[Co(en)$_2$(X-py)Cl]$^{2+}$: résultats	68
4.1	Cinétiques d'hydrolyse induite au mercure(II) de cis-[Co(en)$_2$(X-py)Cl]$^{2+}$	68
4.2	Cinétiques d'échange de proton de cis-[Co(en)$_2$(X-4 py)Cl]$^{2+}$	72
4.3	Cinétiques d'hydrolyse alcaline de cis-[Co(en)$_2$(X-py)Cl]$^{2+}$	79
4.4	Constante de réaction d'hydrolyse de la base conjuguée	85
4.5	Cinétiques d'échange de proton de cis-[Co(en)$_2$(NH_3)Cl]$^{2+}$ et de cis-[Co(en)$_2$(NH_2OH)Cl]$^{2+}$	88
5.	Quelques caractéristiques spectrales des produits utilisés	91
6.	Détermination de la configuration absolue : structure aux rayons-X de mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$ sous forme de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)	106
7.	Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline de mer-[Co(dien)(dapo)X]$^{2+}$: discussion	126
7.1	Hydrolyse alcaline et échange de proton	126

7.2	Position des équilibres mer-exo-[Co(dien)(depo) X $^{2+}$] $\rightleftharpoons$ mer-endo-[Co(dien)(depo)X]$^{2+}$, X = N_3^-, OH^-	129
7.3	Compétition par N_3^-	131
7.4	Cinétiques d'anation des complexes hydroxo par N_3^-	133
7.5	Racémisation des complexes hydroxo	135
8.	Effets électroniques d'un substituant de la pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-[Co (en)$_2$(X-py)Cl]$^{2+}$: discussion	136
8.1	Hydrolyse induite au mercure(II)	136
8.2	Echange de proton	137
8.3	Hydrolyse alcaline	139
8.4	Hydrolyse de la base conjuguée	145
9.	Conclusion	146
9.1	Mécanisme de l'hydrolyse alcaline de mer-[Co (dien)(depo)X]$^{2+}$	146
9.2	Stabilisation de l'intermédiaire pentacoordonné symétrique	148
9.3	Effets électroniques d'un substituant du ligand pyridine sur l'hydrolyse de cis-[Co(en)$_2$ (X-py)Cl]$^{2+}$	152
10.	Partie expérimentale	154
10.1	Produits utilisés	154
10.2	Appareils utilisés	154
10.3	Synthèse du tétrachlorozincate de mer-exo-[chloro(diéthylénetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)]	155

10.4 Synthèse du mélange des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] 156

10.5 Isolement du tétrachlorozincate de mer-exo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] et du tétrachlorozincate de mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] 157

10.5.1 Séparation des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] par dédoublements successifs 158

10.5.1.1 Dédoublement par l'antimonyltartrate/acide tartrique 158

10.5.1.2 Dédoublement par l'acide dibenzoyl-L-tartrique 159

10.5.2 Séparation des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] par chromatographie sur échangeur de cations 160

10.6 Synthèse du tétrachlorozincate de mer-endo-[chloro(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] 162

10.7 Synthèse de l'hydrate des sels chlorures de mer-exo- et de mer-endo-[aquo(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] 163

10.8 Synthèse des composés mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(depo)X]^{2+/3+}$ dédoublés 164

10.9 Synthèse du chlorure de trans-dichlorobis(éthylènediamine)cobalt(III) 164

10.10 Synthèse du 2,5 hydrate de chlorure de cis-[chlorobis(éthylènediamine)(cyano-4 pyridine)cobalt(III)] 165

10.11 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ ⇌ mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ 167

10.12 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-[Co(dien)(depo)OH]$^{2+}$ ⇌ mer-endo-[Co(dien)(depo)OH]$^{2+}$ 167

10.13 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(depo)H_2O]$^{3+}$ 168

10.14 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ 169

10.15 Vérification si une épimérisation mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ ⇌ mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ est possible avant hydrolyse alcaline 169

10.16 Vérification si la formation des complexes mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(depo)H_2O]$^{2+}$ par nitrosation se fait avec rétention de configuration 170

10.17 Vérification s'il y a rétention de configuration lors de l'anation de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$ par Cl^- 171

10.18 Cycle stéréochimique mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ —(Hg^{2+})→ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(depo)H_2O]$^{3+}$ —(Cl^-)→ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ 171

10.19 Proportion de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)OH]$^{3+}$ après hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$^{2+}$ pendant dix demi-vies 172

10.20	Cinétiques d'hydrolyse alcaline	173
10.21	Cinétiques d'anation	174
10.22	Cinétiques d'hydrolyse induite au mercure(II)	174
10.23	Cinétiques d'échange de proton suivies par RMN-^1H	175
10.23.1	Proton amine dont le signal a un déplacement chimique supérieur à celui de l'eau	175
10.23.2	Proton amine dont le signal a un déplacement chimique proche ou inférieur à celui de l'eau	175
10.23.3	Tampons utilisés	176
10.24	Cinétiques de compétition	176
10.25	Cinétiques d'épimérisation	177
10.26	Cinétiques de racémisation	177
10.27	Titration acide-base des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$	178
10.28	Structure aux rayons-X de mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ sous forme de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)	179
10.28.1	Cristallisation de mer-exo-R(-)$_{436}$$[Co(dien)(depo)N_3]$(dibenzoyl-L-Htart)$_2$·4 H_2O	179
10.28.2	Cristallisation de mer-endo-R(-)$_{436}$$[Co(dien)(depo)N_3]$(dibenzoyl-L-Htart)$_2$·2,75 H_2O et de mer-endo-S(+)$_{436}$$[Co(dien)(depo)N_3]$(dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O	180
10.28.3	Détermination de la structure cristalline de mer-exo-R(-)$_{436}$$[Co(dien)(depo)N_3]$(dibenzoyl-L-Htart)$_2$·4 H_2O	180

10.28.4 Détermination de la structure cristalline de mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·2,75 H_2O 181

10.28.5 Détermination de la structure cristalline de mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O 182

11. Résumé 184

12. Bibliographie 186

LISTE DES ABREVIATIONS

an : anation

bamp : bis(aminométhyl)-2,6 pyridine

calc : calculé
CD : dichroïsme circulaire
comp : compétition

d : diamètre
dapo : diamino-1,3 propanol-2
dibenzoyl-L-Htart : dibenzoyl-L-hydrogénotartrate
dien : diéthylénetriamine
dien-H : diéthylénetriamine déprotonée sur l'azote secondaire
DSS : diméthyl-2,2 sila-2 pentanesulfonate-5 de sodium

eff : effectif
en : éthylénediamine
éq : équation
ex : extrapolé

fac : facial
FB : flux bloqué
fig : figure

h : hauteur
H^+triéth : triéthanolamine protonée

IR : infrarouge

l : longueur
lim : limite

mer : méridional

opt : optiquement actif

pn : diamino-1,2 propane
py : pyridine

rac : racémique
rel : relatif
RMN : résonnance magnétique nucléaire

sec : secondaire

tr : tracé

TFA : acide trifluoroacétique

TG : thermogravimétrie

TMS : tétraméthylsilane

tn : diamino-1,3 propane

tot : totale

triéth : triéthanolamine

TRIS : amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3

UV : ultra-violet

VIS : visible

X-n py : pyridine à substituant X en position n

1. INTRODUCTION

1.1 Introduction générale

L'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III) revêt un intérêt particulier en chimie minérale dans l'étude des mécanismes réactionnels. La connaissance de cette réaction de substitution pose les bases de ce type de réaction et permet de comprendre d'autres réactions plus compliquées. La vitesse des réactions d'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III) demeure dans des limites permettant de travailler avec des méthodes analytiques classiques. La réaction est du premier ordre en concentration de OH^- ce qui permet de fixer des conditions de pH adéquates.

Ce travail comporte deux parties, toutes deux s'intéressant à l'hydrolyse alcaline de complexes pentamines de cobalt(III). Dans la première, notre attention s'est focalisée sur la stéréochimie de la réaction et la nature de l'intermédiaire réactionnel. Nous avons poursuivis des études entreprises avec un complexe spécialement conçu pour tester l'hypothèse de Basolo et Pearson concernant une stabilisation π dans l'intermédiaire de réaction. Dans la seconde partie, les effets électroniques d'un ligand à substituant variable sur la vitesse de la réaction ont été étudiés. Nous reprenons une première étude succinte de Basolo et al. L'approche a été complétée et étendue de façon à aborder le problème plus systématiquement.

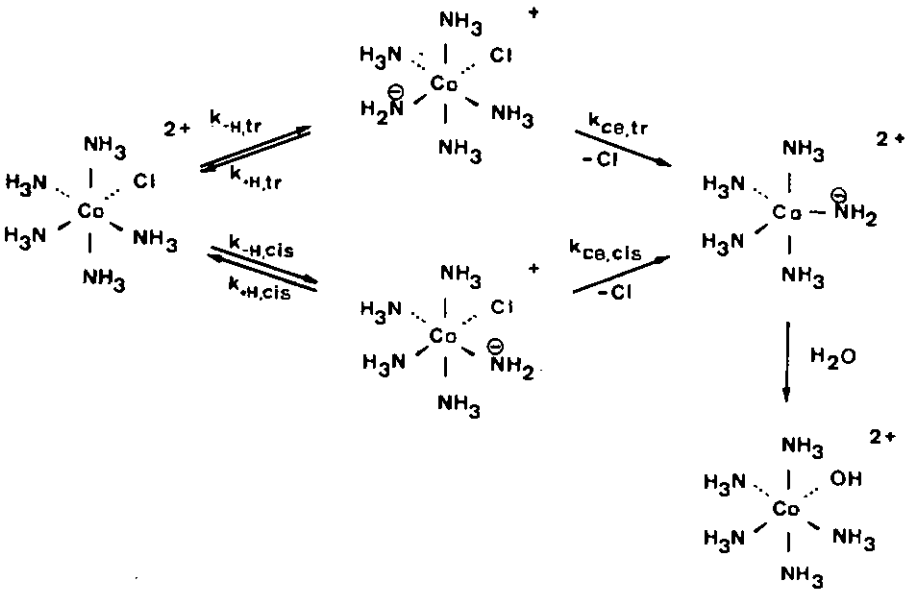
1.2 Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III)

La réaction d'hydrolyse alcaline des complexes pentamines de cobalt(III) a été étudiée depuis fort longtemps. Plusieurs articles de revue ont déjà été consacrés à ce sujet (par exemple [1 à 5]). C'est pourquoi nous n'allons pas dresser un bilan complet de l'évolution des résultats, des mécanismes et des théories amenant au développement du mécanisme $S_N1(CB)$ mais nous borner à rappeler quelques aspects essentiels.

1.2.1 Hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III) et mécanisme $S_N1(CB)$

Depuis plus d'un siècle [6], on a remarqué que l'hydrolyse de complexes pentamines de cobalt(III) était fortement accélérée en milieu basique par rapport à un milieu acide ou neutre. Cette augmentation de la vitesse est de l'ordre de 10^6 à 10^{10} [7 à 20]. Une des premières idées émises fut la formation d'une base conjuguée par déprotonation d'un des ligands amines qui réagit ensuite avec une molécule d'eau. Ce modèle fait appel à une réaction de substitution bimoléculaire dans la seconde étape. Cette hypothèse contredit les résultats expérimentaux qui montrent que la distribution des produits de réaction est indépendante de la nature de groupe sortant. Basolo et Pearson [22] ont alors développé l'idée que la base conjuguée formée perdait d'abord le groupe sortant lors de l'étape déterminante de vitesse, formant ainsi une espèce pentacoordonnée qui réagit rapidement avec une molécule d'eau. Ce mécanisme, appelé $S_N1(CB)$ est présenté à la figure 1.1.

<u>Figure 1.1</u> : hydrolyse alcaline de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ selon le mécanisme $S_N1(CB)$



Chez les pentamines de cobelt(III), tous les protons NH échangent généralement plus vite que la base conjuguée ne réagit (sauf dans le cas de la cetalyse basique générale où k_{CB} est supérieure à k_{-H} [41]). Ainsi, toute fonction amine peut fournir en principe la base conjuguée réactive. Sous forme d'équations, nous avons pour tout groupe sortant X (en ne considérant que le chemin réactionnel passant par la base conjuguée la plus réactive) :

$$Co(NH_3)_5X^{2+} + OH^- \overset{K_B}{\rightleftharpoons} Co(NH_3)_4(NH_2)X^+ + H_2O \quad (1.1)$$

$$Co(NH_3)_4(NH_2)X^+ \xrightarrow{k_{CB}} Co(NH_3)_4(NH_2)^+ \quad (1.2)$$

$$Co(NH_3)_4(NH_2)^+ + H_2O \xrightarrow{k_{H_2O}} Co(NH_3)_5OH^{2+} \quad (1.3)$$

La loi de vitesse suivante correspond à ce mécanisme [21] :

$$v = \frac{k_{CB} \cdot K_B \cdot [OH^-]}{1 + K_B \cdot [OH^-]} [\text{complexe}] \quad (1.4)$$

Puisque les amines coordonnées ont des pK_a ($K_B = K_a/K_e$) supérieurs à 14 dans la plupart des complexes pentamines de cobalt(III) [46], cette loi se simplifie en

$$v = k_{OH} \cdot [OH^-][\text{complexe}] \quad \text{où } k_{OH} = k_{CB} \cdot K_B \quad (1.5)$$

dans les domaines habituels de concentration en OH^- utilisés ($[OH^-] < 1$ M).

En se fondant sur les résultats de calculs basés sur la théorie électrostatique [23] et la comparaison des vitesses de réaction des complexes chargés 2+ et 1+, Basolo et Pearson affirmèrent qu'un effet de charge pouvait expliquer une accélération par un facteur 10^2 mais pas une accélération de plus de 10^6. Pour expliquer une aussi forte accélération, ils postulèrent la création d'une liaison π entre l'orbitale 2p de la fonction amine déprotonée et l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cobalt au niveau de l'intermédiaire pentacoordonné bipyramidal trigonal [22].

Le mécanisme $S_N1(CB)$ est généralement accepté. Des expériences utilisent différents critères ont permis de l'étayer : paramètres d'activation (énergie libre [24], enthalpie de l'état de transition [25, 26], entropie d'activation [27], volume d'activation [19, 28, 29, 95]), expériences de compétition [4,

17, 30 à 34, 61, 103], accélération stérique [30], stéréochimie [5, 104, 105], cinétiques [37, 61, 106].

La question de la géométrie de l'intermédiaire pentacoordonné a été également abordée de façon plus théorique.

Des calculs de diagrammes de corrélation d'états et d'orbitales basés sur le modèle du champ des ligands permettent de prévoir les modifications stéréochimiques en cours de réaction [42]. Ceux-ci mettent en évidence un changement de spin le long du chemin réactionnel (passage d'un état singulet à un état triplet ou quintet) [43]. Toutefois, l'étude de Vanquickenborne et Pierloot se limite au milieu acide (hydrolyse spontanée et induite). Ils reconnaissent qu'à pH plus élevé, où un ligand amine perd un proton pour former une amide fort donneur π, la présence d'un second ligand π (en plus du groupe sortant) modifie la situation de façon telle que d'importants changements doivent être attendus dans les cinétiques et la stéréochimie des réactions. Pour ces auteurs également, la bipyramide trigonale n'est qu'un intermédiaire permettant de passer d'une pyramide carrée à une autre sur lesquelles se produit la substitution. L'approche du ligand y est plus aisée car leurs faces sont plus grandes que celles de la bipyramide trigonale.

Les structures de complexes et de leurs analogues auxquels le groupe sortant a été retiré ont été obtenues par des calculs de mécanique moléculaire [44]. D'après les modifications des angles entre les liaisons de coordination, l'espèce pentacoordonnée est plutôt pyramidale tétragonale que bipyramidale trigonale. Dans ce cas également, aucune fonction amine n'est déprotonée.

Avant de terminer ce paragraphe, citons brièvement d'autres mécanismes proposés pour l'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III) : le mécanisme S_N2 [7, 8, 9, 11 à 15], le mécanisme high spin [37, 42, 43, 92] (déjà évoqué), le mécanisme $S_N1(IP)$ (IP : formation d'une paire d'ions) [38, 102, 107], le mécanisme E2 [39 à 41].

Ces mécanismes s'appliquent à certains cas.

1.3 Effets électroniques d'un substituant de la pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$

Le centre métallique est le siège de la réaction de substitution lors de l'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III). Toute modification de la densité électronique à ce centre se répercutera sur la vitesse à laquelle la réaction se déroulera. Pour corréler la variation de vitesse au changement de densité électronique, on a recours à une relation de Hammett.

1.3.1 Relation et paramètres de Hammett, constante de réaction

Si l'on considère la constante d'acidité d'une série d'acides benzoïques substitués en position para ou méta (pas de gêne stérique), pour chaque substituant X une valeur de σ_X est calculée à l'aide des constantes d'acidité selon la relation suivante :

$$\sigma_X = \log K_X/K_H \qquad (1.6)$$

où K_X est la constante d'acidité de la substance porteuse du substituant X et K_H celle de l'acide benzoïque non substitué. La constante de substituant est nulle lorsque X = H ($\sigma_H = 0$) par définition. Les groupes attracteurs d'électrons par rapport à H ont des valeurs de σ_X positives, les groupes donneurs d'électrons des σ_X négatives.

Pour toute réaction dans laquelle des groupes phényles substitués sont impliqués, les constantes de vitesse (ou les constantes d'équilibre selon la corrélation désirée) peuvent être traitées par l'équation de Hammett

$$\log k_X/k_H = \rho \cdot \sigma_X \qquad (1.7)$$

où ρ est la constante de la réaction. Elle est le reflet de

la susceptibilité de la réaction envers le changement de substituant. ρ est évaluée en reportant log k_X en fonction de σ_X. Son signe et son amplitude sont indicatifs de l'effet électronique du substituant sur l'état de transition.

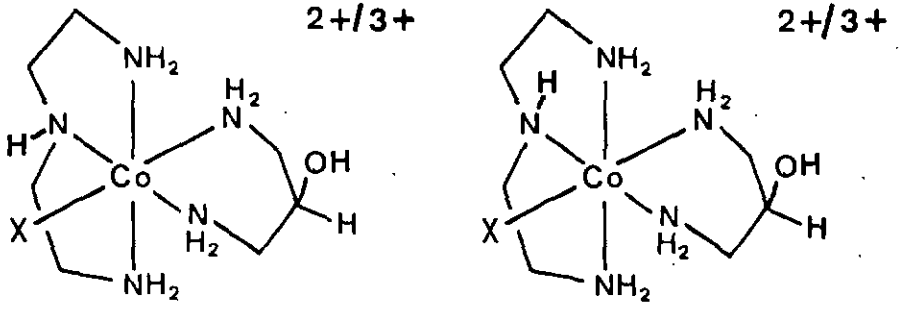
Si ρ est positive, la réaction est accélérée par des substituants attracteurs d'électrons. L'apparition d'une charge partielle négative dans l'état de transition est stabilisée par le substituant. Des substituants donneurs d'électrons ralentissent la réaction et déstabilisent la charge partielle négative apparue dans l'état de transition. Si ρ est négative, on tient le raisonnement inverse.

2. SYSTEMES UTILISES

2.1 Stéréochimie de l'hydrolyse alcaline de mer-[Co(dien)(depo)X]$^{2+/3+}$

La structure des complexes que nous avons étudiés est donnée à la figure 2.1. Chaque épimère peut être dédoublé.

Figure 2.1 : système de complexes étudié, X = Cl^-, N_3^-, H_2O, OH^-, Br^- (exo uniquement)



mer-endo-[Co(dien)(depo)X]$^{2+/3+}$ mer-exo-[Co(dien)(depo)X]$^{2+/3+}$

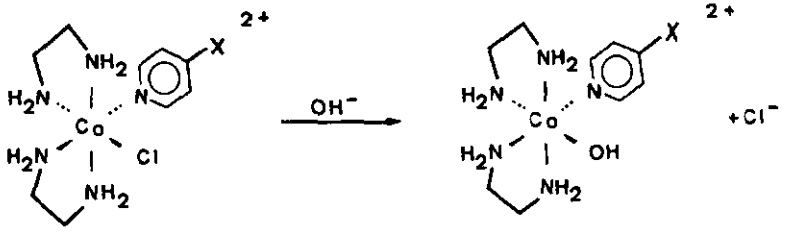
Des travaux ont déjà été accomplis par Comba avec l'isomère mer-exo. Nous avons mené des expériences supplémentaires sur cet isomère et étudié le nouvel isomère mer-endo. Disposer des deux isomères et de leurs antipodes optiques est très pratique. Les mesures cinétiques et thermodynamiques peuvent être entreprises en partant d'un isomère ou de l'autre. Deux modifications de configuration peuvent intervenir en cours de réaction. La première autour de l'atome de cobalt se traduit par une racémisation du produit engagé. La seconde sur l'atome d'azote de

la fonction amine secondaire correspond à l'obtention de l'isomère inversé ou des deux isomères après réaction. Les résultats des expériences permettront de déterminer le site de déprotonation où est formée la base conjuguée nécessaire au mécanisme $S_N1(CB)$ et la nature de l'intermédiaire de réaction.

2.2 Effets électroniques d'un substituant de le pyridine sur l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$

Nous avons étudié les effets électroniques sur la vitesse d'hydrolyse alcaline d'une famille de complexes cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$ (X = H, OCH_3, NH_2, $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$, CN).

Figure 2.3 : hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$



Cette étude est une extension d'une première investigation de Basolo et al. [45]. Ces auteurs ont préparé les complexes avec X = H, CH_3, OCH_3 et mesuré leurs vitesses d'hydrolyse spontanée et d'hydrolyse alcaline. Ils remarquèrent que :

- l'hydrolyse spontanée, où la rupture de la liaison Co-Cl est l'étape déterminante de vitesse, est plus rapide pour X donneur d'électron c'est-à-dire avec des pyridines plus basiques.
- l'hydrolyse alcaline, dans laquelle la dissociation de la liaison Co-Cl dans la base conjuguée est l'étape déterminante de vitesse, est plus lente pour X donneur d'électron ou avec des pyridines plus basiques.

Ce paradoxe apparent fut expliqué en assumant que le vitesse de déprotonation d'une fonction amine pour former la

base conjuguée était fortement abaissée par un groupe X donneur d'électron, amenant ainsi un net ralentissement de l'ensemble de la réaction d'hydrolyse. Mais cette interprétation demande à être prouvée par l'expérience. Dans le travail de Basolo, les substituants X ne couvrent qu'un petit domaine de basicité et aucune vitesse d'échange de proton n'a été mentionnée. La vitesse d'échange de proton est une mesure relative de l'acidité des fonctions amines (voir 7.1). Leurs pK_a ne peuvent pas être déterminés en solution aqueuse car ils sont supérieurs à 14.

A l'aide des mesures effectuées sur la série de complexes décrite précédemment, nous allons comparer la constante de réaction de l'hydrolyse alcaline, ρ_{OH}, à celle de l'hydrolyse induite au mercure, $\rho_{Hg^{2+}}$, qui peut être corrélée à l'équation spontanée [96]. Hydrolyse alcaline et hydrolyse spontanée sont deux réactions à mécanisme dissociatif. ρ_{OH} peut être décomposée en deux contributions : $\rho_{H/O}$, constante de réaction de la vitesse d'échange de proton proportionnelle à la constante de réaction de la formation de la base conjuguée et ρ_{CB}, constante de réaction de l'hydrolyse de la base conjuguée (cf. 4.4).

3. STEREOCHIMIE DE L'HYDROLYSE ALCALINE DE mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$: RESULTATS

3.1 Cinétiques d'hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ et de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$

Les cinétiques d'hydrolyse alcaline des complexes mentionnés dans le titre de ce chapitre ont été suivies au spectrophotomètre (VIS), au spectromètre à flux bloqué (FB) pour les réactions à concentration de base élevée, ainsi qu'au spectromètre CD lorsque du matériel optiquement actif était engagé. Ces cinétiques suivant une loi de vitesse du pseudo-premier ordre (cf. 1.1). Elles ont été mesurées à (25,0 ± 0,1) °C dans un milieu de force ionique égale à 1,0 M ($NaClO_4$), $[OH^-]$ = const..

Les valeurs des constantes de vitesse d'hydrolyse alcaline des complexes mer-exo-chloro et mer-endo-chloro sont pratiquement égales et sont parmi les plus grandes observées jusqu'à ce jour chez les chloropentamines de cobalt(III). Pour les complexes azoto, la constante de vitesse de l'isomère mer-endo vaut environ le double de celle de l'isomère mer-exo. Après hydrolyse alcaline, le produit est complètement racémique dans tous les cas.

Tableau 3.1 : constante de vitesse d'hydrolyse alcaline de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), [tampon] = 0,1 M, $[Co]_{tot} \cong 2 \cdot 10^{-3}$ M, pK_e = 13,77 [64]

tampon	pH	k_{OH} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$	méthode
pyridine	6,16	$(1,35 \pm 0,01)10^5$	V15[a)]
pyridine	6,16	$(1,10 \pm 0,01)10^5$	CO[b)]
pyridine	6,42	$(1,19 \pm 0,01)10^5$	V15
pyridine	6,42	$(1,11 \pm 0,01)10^5$	CO
triéthanolamine	8,12	$(1,36 \pm 0,04)10^5$	F8[c)]
triéthanolamine	8,61	$(1,11 \pm 0,06)10^5$	F8
diéthanolamine	9,28	$(1,19 \pm 0,02)10^5$	F8
éthanolamine	9,84	$(1,19 \pm 0,11)10^5$	F8
éthanolamine	9,84	$(1,03 \pm 0,03)10^5$	F8
méthanolamine	10,83	$(1,13 \pm 0,06)10^5$	F8

$\overline{k_{OH}} = (1,18 \pm 0,11)10^5\ M^{-1} \cdot s^{-1}$

a) λ = 305 nm
b) λ = 469 nm
c) λ = 300 nm

Dans le cas de mer-exo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$, Combe [4] a obtenu $k_{OH} = (1,13 \pm 0,09)10^5\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.

Tableau 3.2 : constante de vitesse d'hydrolyse alcaline de mer-exo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), [tampon] = 0,1 M, $[Co]_{tot} \cong 2 \cdot 10^{-3}$ M, pK_e = 13,77 [64]

tampon	pH	k_{OH} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$	méthode
triéthanolamine	8,19	$(1,89 \pm 0,01)10^2$	CO[a)]
TRIS	8,27	$1,67 \cdot 10^2$	CO [4][b)]
triéthanolamine	8,41	$(1,77 \pm 0,01)10^2$	CO
triéthanolamine	8,67	$(1,68 \pm 0,02)10^2$	CO
diéthanolamine	9,22	$1,22 \cdot 10^2$	CO [4]
diéthanolamine	9,22	$1,30 \cdot 10^2$	VIS [4][c)]
diéthanolamine	9,24	$1,45 \cdot 10^2$	VIS [4]
éthanolamine	9,75	$1,14 \cdot 10^2$	VIS [4]
éthanolamine	9,82	$1,12 \cdot 10^2$	VIS [4]

$\overline{k_{OH}} = (1,47 \pm 0,29) \cdot 10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$

a) λ = 494 nm
b) λ = 490 nm
c) λ = 390 nm

Tableau 3.3 : constante de vitesse d'hydrolyse alcaline de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), [tampon] = 0,1 M, $[Co]_{tot} \cong 2 \cdot 10^{-3}$ M, pK_a = 13,77 [64]

tampon	pH	k_{OH} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$	méthode
triéthanolamine	8,42	$(3,06 \pm 0,01)10^2$	CO[a)]
triéthanolamine	8,42	$(2,54 \pm 0,01)10^2$	VIS[b)]
triéthanolamine	8,67	$(2,84 \pm 0,03)10^2$	CO
triéthanolamine	8,84	$(2,64 \pm 0,02)10^2$	CO
triéthanolamine	8,84	$(2,51 \pm 0,04)10^2$	VIS
diéthanolamine	9,33	$(2,59 \pm 0,06)10^2$	CO
diéthanolamine	9,33	$(2,44 \pm 0,09)10^2$	VIS

$\overline{k_{OH}} = (2,61 + 0,22)10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$

a) λ = 467 nm
b) λ = 390 nm

3.2 Cinétiques d'échange de proton de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$ et de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$

Les spectres RMN-^{1}H des complexes étudiés sont donnée sous 5.. Les cinétiques d'échange de proton ont été mesurées à 20 °C dans des tampons acétate ou imidazole de force ionique égale à 1,0 M. Notre attention s'est portée plus particulièrement sur le proton de la fonction amine secondaire, responsable de la formation de la base conjuguée intervenant dans le mécanisme d'hydrolyse alcaline (voir 7.1).

En reportant le logarithme naturel de la surface du pic en fonction du temps, nous obtenons des droites de bonne qualité dont la pente représente la constante de vitesse observée. La surface est mesurée à l'aide d'un planimètre en parcourant cinq fois le pourtour du pic. Les erreurs de mesures sont ainsi minimisées. Une légère dispersion est tout de même observée lorsque les surfaces devisnnent faibles.

Pour les signaux des fonctions amines primaires, des cinétiques à une seule phase sont obtenues. La surface relative varie de deux à zéro. Nous observons bien la disparition des deux protons des fonctions. Toutefois, pour les systèmes bifonctionnels à réactivité statistique, même si une cinétique à une seule phase est obtenue, la constante de vitesse observée est celle de la seconde étape et le rapport $k_1/k_2 = 2$. Avec les fonctions amines primaires ne donnant qu'un seul signal pour ses deux protons, on est en présence d'un tel cas.

$$NH_2 \xrightarrow[k_1]{OO^-} NHO + OH^-, \quad NHO \xrightarrow[k_2]{OO^-} NO_2 + OH^- \qquad (3.1)$$

Il faut donc multiplier par deux les valeurs trouvées pour avoir les constantes d'échange du premier proton des groupes amines primaires et pour pouvoir comparer leurs acidités relatives à

celle de l'amine secondaire.

Bien qu'un terme indépendant du pH puisse être observé dans la loi de vitesse lors de réactions d'échange de proton [55]

$$k_{obs} = k_{D_2O} + k_{H/D} \cdot [OD^-] \qquad (3.2)$$

(k_{D_2O} représente 5 - 9 % de k_{obs} dans ce cas.)

nous obtenons des valeurs épousant très bien une loi de vitesse du pseudo-premier ordre où

$$k_{obs} = k_{H/D} [OD^-] \qquad (3.3)$$

Cette relation du premier ordre en $[OD^-]$ tient généralement pour les protons qui échangent le plus vite [53]. $k(D_2O)$ disparaît dans l'erreur expérimentale et ne peut être déterminée qu'en travaillant à pD plus bas.

Seuls les protons de la fonction amine secondaire (déplacement chimique le plus élevé des signaux amines) et du groupe amine trans par rapport au groupe sortant (déplacement chimique le plus faible des signaux amines) échangent lors des réactions mesurées. Tous les autres restent inertes sous les conditions expérimentales utilisées. Nous en concluons que les autres ont des constantes de vitesse d'échange au moins cent fois inférieures.

Tableau 3.4 : constantes de vitesse d'échange de proton des fonctions amines de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$; T = (20 ± 2) °C, μ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong$ 0,1 M; pK_{D_2O} = 14,869, pD = pH + 0,4 [81]

tampon	pD	$k_{H/D}$(sec) /$M^{-1}.s^{-1}$	$k_{H/D}$(trans 1)[a] /$M^{-1}.s^{-1}$	$k_{H/D}$(trans 2)[b] /$M^{-1}.s^{-1}$
acétate	4,95	$7,21\cdot10^5$		
acétate	5,16	$6,68\cdot10^5$		
acétate	5,58	$6,14\cdot10^5$		
imidazole	6,20		$8,72\cdot10^5$	$1,24\cdot10^6$

$k_{H/D}$(sec) = $(6,60 \pm 0,54)10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$
$k_{H/D}$(trans 1) = $8,72\cdot10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$
$k_{H/D}$(trans 2) = $1,24\cdot10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$

a) δ(trans 1) = 4,19 ppm
b) δ(trans 2) = 3,69 ppm

Pour mer-exo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$, Anwander [74] a obtenu dans des conditions identiques :

$k_{H/D}$(sec) = $(5,97 \pm 0,56)10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$
$k_{H/D}$(trans) = $(2,86 \pm 0,28)10^7$ $M^{-1}.s^{-1}$

tandis que nos mesures donnent :

$k_{H/D}$ (trans) = $2,38\cdot10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$

<u>Tableau 3.5</u> : constantes de vitesse d'échange de proton des fonctions amines de mer-axo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$; T = (20 ± 2) °C, μ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong$ 0,1 M; pK_{D_2O} = 14,869, pD = pH + 0,4 [81]

tampon	pD	$k_{H/D}$(sec) /$M^{-1}.s^{-1}$	$k_{H/D}$(trans) /$M^{-1}.s^{-1}$
acétate	4,58	$7,89 \cdot 10^6$	
acétate	4,74	$7,58 \cdot 10^6$	
acétate	4,95	$7,85 \cdot 10^6$	
imidazole	6,20		$1,22 \cdot 10^5$

$k_{H/D}$(sec) = $(7,84 \pm 0,17)10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$
$k_{H/D}$(trans) = $1,22 \cdot 10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$

<u>Tableau 3.6</u> : constantes de vitesse d'échange de proton des fonctions amines de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$; T = (20 ± 2) °C, μ = 1,0 M, $[Co]_{tot}$ = 1,0 M; pK_{D_2O} = 14,869, pD = pH + 0,4 [81]

tampon	pD	$k_{H/D}$(sec) /$M^{-1}.s^{-1}$	$k_{H/D}$(trans) /$M^{-1}.s^{-1}$
acétate	4,58	$1,72 \cdot 10^6$	
acétate	4,74	$0,98 \cdot 10^6$	
acétate	5,16	$1,33 \cdot 10^6$	
acétate	5,58	$1,22 \cdot 10^6$	
imidazole	6,20		$2,00 \cdot 10^5$

$k_{H/D}$(sec) = $(1,26 \pm 0,31)10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$
$k_{H/D}$(trans) = $2,00 \cdot 10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$

3.3 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ ⇌ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$

A 25 °C, on laisse réagir une quantité connue de l'un des isomères dans un tampon contenant de l'azoture de sodium durant dix demi-vies de son hydrolyse alcaline. Les proportions des isomères présents sont obtenues après chromatographie du mélange réactionnel.

Tableau 3.7 : pourcentages de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ après équilibration pendant ~10 $t_{1/2}$(hydr. alc.)(exo : 42 min, endo : 21 min); T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon diéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 9,09, $[N_3^-]$ = 1,0 M), $[Co]_{tot} = 8 \cdot 10^{-3}$ M

complexe engagé	produit azoto total retrouvé	mer-endo-N_3 retrouvé	mer-exo-N_3 retrouvé
mer-exo-N_3	98,8 %	18,0 %	82,0 %
mer-exo-N_3	97,1 %	19,2 %	80,8 %
mer-endo-N_3	99,5 %	19,7 %	80,3 %
mer-endo-N_3	100,3 %	19,6 %	80,4 %
moyenne :	(99,0 ± 1,4) %	(19,1 ± 0,8) %	(80,9 ± 0,8) %

Pour l'équilibre suivant :

mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ ⇌ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$

la constante d'équilibre est donnée par

$$K_{ép}^{N_3} = \frac{[\text{mer-endo-}[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}]}{[\text{mer-exo-}[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}]} \qquad (3.4)$$

En introduisant les valeurs expérimentales,

$$K_{ép}^{N_3} = 0,24 \pm 0,01$$

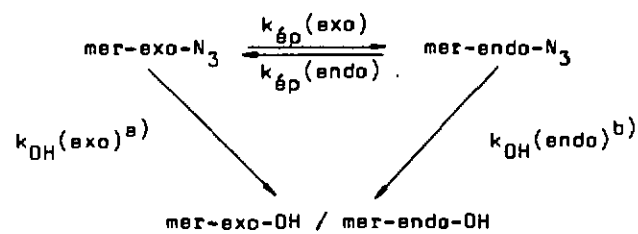
Pour des raisons stériques, il est compréhensible que le proton se fixe préférentiellement du côté exo plutôt que du côté endo.

Le spectre CD d'un échantillon de mer-exo- ou de mer-endo-azoto dédoublé dissous à 25 °C dans le tampon utilisé pour l'équilibration montre une baisse d'activité optique au cours du temps. On aboutit finalement à un mélange racémique après dix demi-vies d'hydrolyse alcaline. Par conséquent, l'équilibre n'est pas atteint qu'en déprotonant et inversant l'azote de la fonction amine secondaire. Durant l'expérience, il y a aussi départ de l'aroture et fixation d'un autre ligand du même type par la suite car seul le passage par un intermédiaire penta-coordonné permet la racémisation.

3.4 Cinétiques d'épimérisation mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ $\longrightarrow$ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ $\longrightarrow$ mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$

Pour étudier les cinétiques d'épimérisation, nous tirons profit de la différence des spectres CD des épimères mer-exo-azoto et mer-endo-azoto. On fait réagir un des épimères optiquement actif dans un tampon d'hydrolyse. La cinétique est suivie au spectromètre CD à une longueur d'onde à laquelle seul l'isomère inversé formé pendant la réaction d'épimérisation donne un signal CD. Ainsi, une cinétique à deux phases peut être observée. La première phase pendant laquelle le signal croît correspond à l'épimérisation du produit de départ. Lors de la deuxième phase, le signal décroît et la recémisation du produit inversé, donc son hydrolyse alcaline, est observée. L'hydrolyse du produit de départ n'apparaît pas dans le signal.

Ce système peut être décrit ainsi :



(3.5)

a) non observable par CD à la longueur d'onde fixée lorsqu'on part de mer-exo-N_3

b) non observable par CD à la longueur d'onde fixée lorsqu'on part de mer-endo-N_3

Au schéma réactionnel (3.5) correspondent les lois de vitesse différentielles qui suivent :

$$- d[endo\text{-}N_3]/dt = (k_{ép}(endo) + k_{OH}(endo))\cdot[endo\text{-}N_3]\cdot[OH^-] - k_{ép}(exo)\cdot[exo\text{-}N_3]\cdot[OH^-] \quad (3.6)$$

$$- d[exo\text{-}N_3]/dt = (k_{ép}(exo) + k_{OH}(exo))\cdot[exo\text{-}N_3]\cdot[OH^-] - k_{ép}(endo)\cdot[endo\text{-}N_3]\cdot[OH^-] \quad (3.7)$$

En combinant ces équations, on obtient :

$$d^2[exo\text{-}N_3]/dt^2 + ((k_{ép}(exo) + k_{OH}(exo) + k_{ép}(endo) + k_{OH}(endo))[OH^-])\cdot d[exo\text{-}N_3]/dt + ((k_{ép}(endo)\cdot k_{OH}(exo) + k_{OH}(endo)\cdot k_{ép}(exo) + k_{OH}(endo)\cdot k_{OH}(exo))\cdot[OH^-]^2)\cdot[exo\text{-}N_3] = 0 \quad (3.8)$$

En posant $[exo\text{-}N_3] = e^{rt}$, il vient :

$$r^2 + r\cdot(k_{ép}(exo) + k_{ép}(endo) + k_{OH}(exo) + k_{OH}(endo))\cdot[OH^-] + (k_{ép}(endo)\cdot k_{OH}(exo) + k_{OH}(endo)\cdot k_{ép}(exo) + k_{OH}(endo)\cdot k_{OH}(exo))\cdot[OH^-]^2 = 0 \quad (3.9)$$

Les solutions de ce polynôme du second degré en r sont données par :

$$r_1 + r_2 = (k_{ép}(exo) + k_{ép}(endo) + k_{OH}(exo) + k_{OH}(endo))\cdot[OH^-] \quad (3.10)$$

$$r_1\cdot r_2 = (k_{ép}(endo)\ k_{OH}(exo) + k_{OH}(endo)\ k_{ép}(exo) + k_{OH}(endo)\ k_{OH}(exo))\cdot[OH^-]^2 \quad (3.11)$$

r_1 et r_2 correspondent aux constantes de vitesse observées lors des cinétiques.

$$r_1 = k_1\cdot[OH^-],\ r_2 = k_2\cdot[OH^-] \quad (3.12)$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des cinétiques à deux phases enregistrées (cf. tableaux 3.8 et 3.9).

Tableau 3.8 : constante de vitesse d'épimérisation mer-exo- $\rightarrow$ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), [tampon] = 0,1 M, $[Co]_{tot} \cong 4,5 \cdot 10^{-3}$ M, λ = 432 nm.

tampon	pH	k_1 / $M^{-1} \cdot s^{-1}$ a)	k_2 / $M^{-1} \cdot s^{-1}$ a)
triéthanolamine	7,30	$(3,92 \pm 0,07)10^2$	$(2,00 \pm 0,81)10^2$
triéthanolamine	7,60	$(5,43 \pm 2,24)10^2$	$(8,25 \pm 1,13)10^1$
triéthanolamine	7,88	$(6,87 \pm 2,46)10^2$	$(1,80 \pm 0,48)10^2$
triéthanolamine	8,40	$(2,55 \pm 0,22)10^2$	$(1,57 \pm 0,15)10^2$

$k_1 = (2,59 \pm 1,87)10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ b)

$k_2 = (1,55 \pm 0,81)10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ b)

a) données cinétiques traitées par un programme de régression non linéaire [75]

b) obtenue par régression linéaire de $k_{obs} = f([OH^-])$

En introduisant les valeurs numériques de k_{OH}(exo) et de k_{OH}(endo), on obtient

$$k_{ép}(exo) = 11\ M^{-1} \cdot s^{-1},\ k_{ép}(endo) = 3\ M^{-1} \cdot s^{-1}$$

Chaque constante est entachée d'une erreur de l'ordre de 400 % vu les très grandes erreurs sur k_1 et k_2 (~50 %). Les réactions d'épimérisation donnent un signal très faible ce qui explique les erreurs sur k_1 et k_2. Ceci est particulièrement marqué lors de l'épimérisation mer-exo-azoto $\rightarrow$ mer-endo-azoto. D'une part, l'équilibre est en défaveur de l'épimère endo (cf. 3.3); d'autre part, l'épimère endo formé s'hydrolyse à peu près deux fois plus rapidement que l'exo.

Tableau 3.9 : constante de vitesse d'épimérisation mer-endo- → mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), [tampon] = 0,1 M, $[Co]_{tot} \cong 4,5 \cdot 10^{-3}$, λ = 519 nm

tampon	pH	k_1 / $M^{-1} \cdot s^{-1}$ a)	k_2 / $M^{-1} \cdot s^{-1}$ a)
pyridine	6,86	$(6,79 \pm 2,37)10^2$	$(4,09 \pm 0,14)10^1$
triéthanolamine	7,14	$(3,94 \pm 1,75)10^2$	$(7,84 \pm 0,39)10^1$
triéthanolamine	7,30	$(5,18 \pm 1,68)10^2$	$(5,43 \pm 0,10)10^1$
triéthanolamine	7,60	$(2,84 \pm 0,92)10^2$	$(1,95 \pm 0,30)10^2$
triéthanolamine	7,88	$(3,25 \pm 0,60)10^2$	$(1,69 \pm 0,09)10^2$
triéthanolamine	8,40	$(2,57 \pm 0,25)10^2$	$(1,57 \pm 0,14)10^2$

$k_1 = (2,68 \pm 1,62)10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ b)

$k_2 = (1,61 \pm 0,66)10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ b)

a) données cinétiques traitées par un programme de régression non linéaire [75]

b) obtenus par régression linéaire de $k_{obs} = f([OH^-])$

En combinant tout de même les résultats de ces cinétiques, on peut calculer la constante d'équilibre (3.4) déjé définie sous 3.3 :

$$K_{ép}^{N_3} = k_{ép}(exo) \ / \ k_{ép}(endo) = 11 \ / \ 3 = 4$$

On retrouve exactement l'inverse de la valeur obtenue en faisant le bilan à l'équilibre ($K_{ép}^{N_3} = 0,24 \pm 0,01$). Mais cet écart est compris dans l'erreur expérimentale des réactions d'épimérisation (facteur 1/16 puisque les erreurs sont de 400 %

sur chaque terme du quotient). Ce résultat ne permet pas de confirmer par une approche cinétique le résultat obtenu thermodynamiquement. Toutefois, expérimentalement, le fait d'avoir un signal plus faible lors de l'épimérisation mer-exo-azoto ⟶ mer-endo-azoto que lors de l'épimérisation mer-endo-azoto ⟶ mer-exo-azoto concorde avec $K^{N_3}_{ép}$ et les valeurs de k_{OH} des deux épimères. Les constantes de vitesse $k_{ép}$(exo) et $k_{ép}$(endo) sont inférieures aux constantes de vitesse d'hydrolyse alcaline. Ceci montre que les bases conjuguées formées en déprotonant l'amine secondaire sont très réactives.

3.5 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-[Co(dien)(depo)OH]$^{2+}$ ⇌ mer-endo-[Co(dien)(depo)OH]$^{2+}$

A 25 °C, on laisse réagir une quantité connue de l'un des isomères produit par nitrosation du complexe azoto correspondant dans un tampon triéthanolamine pendant huit demi-vies de racémisation du produit hydroxo. Les proportions des isomères présents sont obtenues après chromatographie du mélange réactionnel.

Tableau 3.10 : pourcentages de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)OH]$^{2+}$ après équilibration pendant 8 $t_{1/2}$ (racémisation) (15 min); T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), tampon triéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 8,37), $[Co]_{tot} \cong 4 \cdot 10^{-2}$ M

complexe engagé	produit aqua total retrouvé	mer-endo-H_2O retrouvé	mer-exo-H_2O retrouvé
mer-exo-H_2O	94,9 %	6,4 %	93,6 %
mer-exo-H_2O	91,8 %	6,6 %	93,4 %
mer-endo-H_2O	95,7 %	6,0 %	94,0 %
mer-endo-H_2O	91,9 %	7,4 %	92,6 %
moyenne :	(93,6 ± 2,0) %	(6,6 ± 0,6) %	(93,4 ± 0,6) %

Dans un essai dans lequel le complexe aqua est chromatographié directement après sa synthèse par nitrosation, une seule fraction est obtenue que l'on parte de l'un ou de l'autre des isomères. Le produit engagé est retrouvé à 100 %. Les quelques pourcents de complexe aqua perdus lors des expériences le sont par réduction d'une partie du matériel durant le temps d'équilibration.

Pour l'équilibre

$$\text{mer-exo-}[Co(dien)(depo)OH]^{2+} \rightleftharpoons \text{mer-endo-}[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$$

la constante d'équilibre est donnée par

$$K_{ép}^{OH} = \frac{[\text{mer-endo-}[Co(dien)(depo)OH]^{2+}]}{[\text{mer-exo-}[Co(dien)(depo)OH]^{2+}]} \qquad (3.13)$$

$$K_{ép}^{OH} = (7,07 \pm 0,69)\cdot 10^{-2}$$

Dans le cas des complexes hydroxo, l'équilibre est donc encore plus en faveur de l'isomère exo que pour les complexes azoto ($K_{éo}^{N_3} = 0,24$).

Un échantillon de complexe dédoublé traité de la même façon devient racémique durant le temps d'équilibration. Comme avec les complexes azoto, l'équilibre est atteint par épimérisation de l'azote secondaire mais également par sortie du groupe partant et passage par l'intermédiaire pentacoordonné.

3.6 Anation de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo) $H_2O/OH]^{3+/2+}$ par N_3^-

Deux séries de cinétiques ont été mesurées par isomère. Dans l'une, on a déterminé la variation de la constante de vitesse d'anation en fonction du pH à concentration d'azoture fixe (tableaux 3.11 et 3.12), dans l'autre sa variation en fonction de la concentration d'azoture à pH fixe (tableau 3.13 à 3.17). Deux pH sont choisis de façon à se trouver dans les domaines d'existence des complexes aqua et hydroxo. Les complexes aqua ont été produits par nitrosation des complexes azoto.

La réaction d'anation peut être décrite par le système d'équations suivant [4] :

$$\begin{aligned} &CoH_2O^{3+} \xrightleftharpoons{K_a} CoOH^{2+} + H^+ \\ &CoH_2O^{3+} + N_3^- \xrightarrow{k_{N_3}^{H_2O}} CoN_3^{2+} + H_2O \\ &CoOH^{2+} + N_3^- \xrightarrow{k_{N_3}^{OH}} CoN_3^{2+} + OH^- \end{aligned} \qquad (3.14)$$

dont la loi de vitesse correspondante est

$$v = -\,d[Co]_{tot}/dt = k\cdot[Co]_{tot}\cdot[N_3^-] \qquad (3.15)$$

et sous les conditions du pseudo-premier ordre :

$$v = k_{obs}\cdot[Co]_{tot} = (k_{N_3}^{OH}\cdot[CoOH^{2+}] + k_{N_3}^{H_2O}\cdot[CoH_2O^{3+}])\cdot[N_3^-] \qquad (3.16)$$

$$k_{obs} = (k_{N_3}^{OH}\cdot\underbrace{[CoOH^{2+}]/[Co]_{tot}}_{=\,r} + k_{N_3}^{H_2O}\cdot\underbrace{[CoH_2O^{3+}]/[Co]_{tot}}_{=\,1\,-\,r})\cdot[N_3^-] \qquad (3.17)$$

En introduisant la constante d'acidité du complexe aqua

$$K_a = [H^+][CoOH^{2+}]/[CoH_2O^{3+}] \qquad (3.18)$$

r, la fraction de complexe hydroxo, devient

$$r = K_a/(K_a + [H^+]) \qquad (3.19)$$

Ainsi, la constante de vitesse k est une fonction linéaire de r (3.20) dont la pente vaut $(k_{N_3}^{OH} - k_{N_3}^{H_2O})$ et l'ordonnée à l'origine $k_{N_3}^{H_2O}$.

$$k = r\cdot(k_{N_3}^{OH} - k_{N_3}^{H_2O}) + k_{N_3}^{H_2O} \qquad (3.20)$$

Des graphes $k_{obs\ corr} = f(pH)$, on tire les valeurs de pK_a des complexes mer-exo-aqua et mer-endo-aqua (fig. 3.1 et 3.2) et de la droite donnée par l'équation (3.20) les constantes d'anation observées des isomères aqua et hydroxo. Comme $[N_3^-] = 1,0$ M, on reporte $k_{obs\ corr} = f(r)$ et on obtient directement les constantes de vitesse. Tous les résultats sont réunis dans le tableau 3.18.

Pour les complexes mer-exo-hydroxo et mer-endo-hydroxo, la vitesse d'anation ne varie pas tant que $0,2\ M \leq [N_3^-] \leq 1,0\ M$. Avec les isomères aqua correspondants, la vitesse change déjà lorsque $[N_3^-] < 0,3$ M.

Comme nous avons obtenu une valeur de pK_a différente de celle de Anwander [74] pour l'isomère mer-exo-aqua/hydroxo, nous avons effectué une série de mesures $k_{obs} = f(pH)$ en utilisant du complexe mer-exo-aqua produit par hydrolyse alcaline de mer-exo-chloro comme il l'avait fait (tableau 3.13).

Tableau 3.11 : anation par N_3^- de mar-axo-$[Co(dian)(dapo)H_2O]^{3+}$ et de mar-axo-$[Co(dian)(dapo)OH]^{2+}$ en fonction du pH; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, [tampon] = 0,1 M (base = azotura), $[N_3^-]_{tot}$ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong 5\cdot10^{-4}$ M

tampon	pH	$[N_3^-]_{aff}$ a) /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$ b) /s^{-1}
azotura	3,94	0,238	$2,82\cdot10^{-4}$	$3,76\cdot10^{-4}$
azotura	4,33	0,639	$7,35\cdot10^{-4}$	$7,63\cdot10^{-4}$
azotura	4,71	0,653	$1,86\cdot10^{-3}$	$1,92\cdot10^{-3}$
azotura	5,14	0,833	$3,97\cdot10^{-3}$	$3,99\cdot10^{-3}$
azotura	5,53	0,925	$1,12\cdot10^{-2}$	$1,12\cdot10^{-2}$
pyridine	5,95	0,970	$1,83\cdot10^{-2}$	$1,83\cdot10^{-2}$
pyridine	6,18	0,982	$1,92\cdot10^{-2}$	$1,92\cdot10^{-2}$
pyridine	6,55	0,992	$1,85\cdot10^{-2}$	$1,85\cdot10^{-2}$
pyridine	7,05	0,998	$1,87\cdot10^{-2}$	$1,87\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,16	0,999	$1,89\cdot10^{-2}$	$1,89\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,54	1,000	$1,88\cdot10^{-2}$	$1,88\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,82	1,000	$1,80\cdot10^{-2}$	$1,80\cdot10^{-2}$

a) $[N_3^-]_{aff} \neq [N_3^-]_{tot}$ lorsque pH $\cong pK_a(HN_3/N_3^-)$

b) $k_{obs\ corr} = k_{obs}\cdot k_{obs\ lim}([N_3^-]_{aff} = 1)/k_{obs}([N_3^-]_{aff})$

$k_{obs}([N_3^-]_{aff})$ et $k_{obs\ lim}([N_3^-]_{aff} = 1)$ tirés du graphe $k_{obs,pH} = f([N_3^-])$

Tableau 3.12 : anation par N_3^- de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$ en fonction du pH; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, [tampon] = 0,1 M (base = azature), $[N_3^-]_{tot}$ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M

tampon	pH	$[N_3^-]_{eff}$ a) /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$ b) /s^{-1}
azature	3,65	0,139	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$
azature	3,68	0,148	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$
azature	3,94	0,238	$4,01 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$
azature	4,17	0,348	$7,17 \cdot 10^{-4}$	$7,38 \cdot 10^{-4}$
azature	4,32	0,435	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
azature	4,54	0,557	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$
azature	4,69	0,638	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$
azature	4,71	0,653	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-3}$
azature	4,94	0,760	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$5,94 \cdot 10^{-3}$
azature	5,14	0,833	$6,79 \cdot 10^{-3}$	$6,83 \cdot 10^{-3}$
azature	5,36	0,893	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$9,93 \cdot 10^{-3}$
azature	5,50	0,919	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
azature	5,53	0,925	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$
azature	5,76	0,955	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
pyridine	5,95	0,970	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,18	0,982	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,55	0,992	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,93	0,997	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$
triéthanolamine	7,05	0,998	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
triéthanolamine	7,16	0,998	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$

a) et b) cf. tableau 3.11

Tableau 3.13 : anation par N_3^- de mer-exo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ et de mer-exo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$ (produits par hydrolyse alcaline de mer-exo- $Co(dien)(depo)Cl^{2+}$ en fonction du pH; T = (25,0 + 0,1) °C, μ = 1,0 M, [tampon] = 0,1 M (base = azoture), $[N_3^-]_{tot}$ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong 5\cdot10^{-4}$ M

tempon	pH	$[N_3^-]_{aff}$ a) /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$ b) /s^{-1}
azoture	3,94	0,238	$2,82\cdot10^{-4}$	$3,76\cdot10^{-4}$
azoture	4,33	0,435	$7,35\cdot10^{-4}$	$7,63\cdot10^{-4}$
azoture	4,71	0,653	$1,86\cdot10^{-3}$	$1,92\cdot10^{-3}$
azoture	5,14	0,833	$3,97\cdot10^{-3}$	$3,99\cdot10^{-3}$
azoture	5,53	0,925	$1,20\cdot10^{-2}$	$1,20\cdot10^{-2}$
pyridine	5,95	0,970	$1,86\cdot10^{-2}$	$1,86\cdot10^{-2}$
pyridine	6,18	0,982	$2,12\cdot10^{-2}$	$2,12\cdot10^{-2}$
pyridine	6,55	0,992	$2,01\cdot10^{-2}$	$2,01\cdot10^{-2}$
pyridine	7,05	0,998	$2,01\cdot10^{-2}$	$2,01\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,16	0,998	$1,89\cdot10^{-2}$	$1,89\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,54	1,000	$1,90\cdot10^{-2}$	$1,90\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	7,82	1,000	$1,92\cdot10^{-2}$	$1,92\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	8,24	1,000	$2,08\cdot10^{-2}$	$2,08\cdot10^{-2}$
triéthanolamine	8,65	1,000	$1,92\cdot10^{-2}$	$1,92\cdot10^{-2}$

a) et b) cf. tableau 3.11

Tableau 3.14 : anation par N_3^- de mer-exo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ en fonction de $[N_3^-]$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, 0,05 ≤ [tampon] ≤ 1,0 M, pH = 4,28 ± 0,04, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M

tampon	pH	$[N_3^-]_{eff}$ /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$(pH = 4,31)[a] /s^{-1}
azature	4,16	0,017	$0,87 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
azature	4,25	0,039	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,083	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,124	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,166	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$4,48 \cdot 10^{-4}$
azature	4,30	0,209	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$5,08 \cdot 10^{-4}$
azature	4,30	0,252	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$6,27 \cdot 10^{-4}$
azature	4,30	0,296	$6,71 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,341	$7,37 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,385	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$7,80 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,424	$7,67 \cdot 10^{-4}$	$7,78 \cdot 10^{-4}$

a) pour la correction, une variation linéaire de k_{obs} est considérée dans l'intervalle de pH en question.

Tableau 3.15 : anation par N_3^- de mer-exo-[Co(dien)(dapo)OH]$^{2+}$ en fonction de $[N_3^-]$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, [tampon] = 1,0 M, pH = 6,20 ± 0,09, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M

tampon	pH	$[N_3^-]_{eff}$ /M	k_{obs} /s^{-1}	k_{obs} corr(pH = 6,33)[a] /s^{-1}
pyridine	6,09	0,0005	$0,83 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,09	0,0024	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,10	0,0049	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,10	0,024	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$
pyridine	6,11	0,049	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$4,92 \cdot 10^{-3}$
pyridine	6,13	0,098	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$8,61 \cdot 10^{-3}$
pyridine	6,16	0,196	$9,78 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,19	0,295	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,22	0,393	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,24	0,492	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,26	0,591	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,28	0,690	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,31	0,789	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,33	0,888	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,35	0,988	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$

a) cf. tableau 3.14

Tableau 3.16 : anation par N_3^- de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$ en fonction de $[N_3^-]$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, 0,05 ≤ [tampon] ≤ 1,0 M, pH = 4,28 ± 0,04, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$

tampon	pH	$[N_3^-]_{eff}$ /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$(pH = 4,31)[a] /s^{-1}
azature	4,16	0,017	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
azature	4,25	0,039	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,083	$3,04 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,124	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-4}$
azature	4,29	0,166	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$
azature	4,30	0,209	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$
azature	4,30	0,252	$7,29 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,296	$7,91 \cdot 10^{-4}$	$8,04 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,341	$8,11 \cdot 10^{-4}$	$8,14 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,385	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$
azature	4,31	0,424	$8,54 \cdot 10^{-4}$	$8,66 \cdot 10^{-4}$

a) cf. tableau 3.14

Tableau 3.17 : anation par N_3^- de mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$ en fonction de $[N_3^-]$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, [tampon] = 1,0 M, pH = 6,20 ± 0,09, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M

tampon	pH	$[N_3^-]_{eff}$ /M	k_{obs} /s^{-1}	$k_{obs\ corr}$(pH = 6,33) /s^{-1}
pyridine	6,09	0,0005	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,09	0,0024	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,10	0,0049	$5,49 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,10	0,024	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
pyridine	6,11	0,049	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$6,69 \cdot 10^{-3}$
pyridine	6,13	0,098	$7,19 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,16	0,196	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,19	0,295	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,22	0,393	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,24	0,492	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,26	0,591	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,28	0,690	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,30	0,789	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,33	0,888	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
pyridine	6,35	0,988	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$

a) cf. tableau 3.14

Figure 3.1 : anetion per N_3^- da mer-exo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$ en fonction du pH; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M, $[N_3^-]_{tot}$ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M, tr

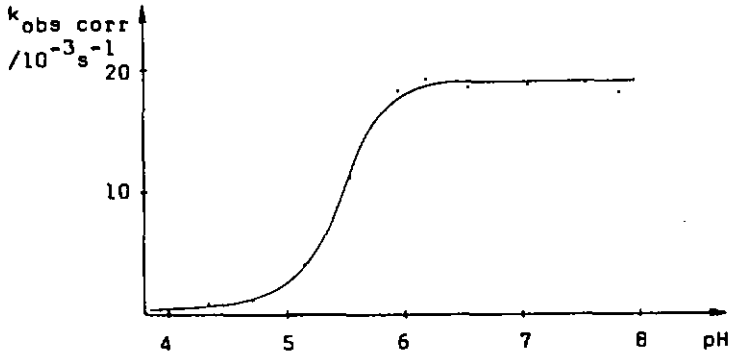


Figure 3.2 : anation per N_3^- de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$ en fonction du pH; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,8 M, $[N_3^-]_{tot}$ = 1,0 M, $[Co]_{tot} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ M, tr

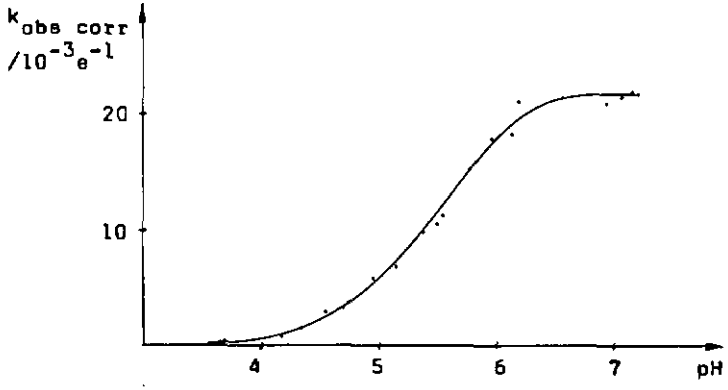


Tableau 3.18 : constantes d'acidité et de vitesses d'anation par N_3^- de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$; $T = (25,0 \pm 0,1)\ ^oC$, $\mu = 1,0\ M$

composé	pK_a	$k_{N_3}^{OH}$ $/M^{-1}.s^{-1}$	$k_{N_3}^{H_2O}$ $/M^{-1}.s^{-1}$
mer-endo[a)]	$5,45 \pm 0,10$	$(2,25 \pm 0,10)10^{-2}$	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$
mer-exo[a)]	$5,47 \pm 0,10$	$(2,03 \pm 0,10)10^{-2}$	$\sim 7 \cdot 10^{-4}$
mer-exo[b)]	$5,92 \pm 0,10$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
mer-exo[c)]	$5,49 \pm 0,10$		

a) complexe aqua produit par nitrosation du complexe azoto correspondant

b) complexe aqua produit par hydrolyse alcaline du complexe chloro correspondant [4]

c) complexe aqua produit par hydrolyse alcaline du complexe chloro correspondant

On peut également soumettre directement l'équation

$$k = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} (k_{N_3}^{OH} - k_{N_3}^{H_2O}) + k_{N_3}^{H_2O} \qquad (3.21)$$

à un programme d'adaptation de courbe [83] ($k = f([H^+])$) avec les données des tableaux 3.11, 3.12 et 3.13. Pour chaque série de mesures, deux ajustements ont été accomplis : l'un en laissant K_a libre et l'autre en introduisant les pK_a des complexes aqua mesurés par titration (cf. tableau 3.34). Les constantes obtenues sont regroupées dans le tableau 3.19.

<u>Tableau 3.19</u> : constantes d'acidité et de vitesse d'anation par N_3^- de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$; $T = (25,0 \pm 0,1)\ ^oC$, $\mu = 1,0$ M

constante	composé		
	mer-endo[a)]	mer-exo[a)]	mer-exo[b)]
pK_a	5,46 ± 0,04	5,37 ± 0,12	5,36 ± 0,10
$k_{N_3}^{OH}/M^{-1}.s^{-1}$	$(2,26 \pm 0,04)10^{-2}$	$(1,97 \pm 0,08)10^{-2}$	$(2,08 \pm 0,09)10^{-2}$
$k_{N_3}^{H_2O}/M^{-1}s^{-1}$	~0	~0	~0
K_a fixé[c)]			
$k_{N_3}^{OH}/M^{-1}.s^{-1}$	$(2,25 \pm 0,03)10^{-2}$	$(2,02 \pm 0,08)10^{-2}$	$(2,13 \pm 0,09)10^{-2}$
$k_{N_3}^{H_2O}/M^{-1}s^{-1}$	~0	~0	~0

a) complexe aqua produit par nitrosation du complexe azoto correspondant

b) complexe aqua produit par hydrolyse alcaline du complexe chloro correspondant

c) pK_a(mer-exo-aqua) = 5,55 ± 0,11, pK_a(mer-endo-aqua) = 5,45 ± 0,10, obtenus par titration

Les pK_a déterminés à partir des données cinétiques par l'une ou l'autre des méthodes mathématiques sont égaux aux valeurs obtenues par les titrations. L'anation du complexe endo-hydroxo est très légèrement plus rapide que l'anation de son homologue exo. Pour les deux épimères, la détermination de $k_{N_3}^{H_2O}$ est accompagnée d'une forte erreur. La constante de vitesse d'anation des complexes aqua est au moins vingt fois inférieure

à celle des complexes hydroxo.

Le vitesse d'anation par N_3^- des complexes mer-exo- et mer-endo-hydroxo/aqua n'est pas une fonction linéaire de $[N_3^-]$. Les graphes s'aplatissent lorsque $[N_3^-]$ est supérieure à 0,25 M et tendent vers une valeur limite. La relation

$$k_{obs} = \left[\frac{K_a}{K_a + [H^+]} (k_{N_3}^{OH} - k_{N_3}^{H_2O}) + k_{N_3}^{H_2O} \right] [N_3^-] \qquad (3.22)$$

n'est pas applicable puisqu'elle implique une relation linéaire de k_{obs} en fonction de $[N_3^-]$. Ces fonctions observées en forme de branche d'hyperbole peuvent être décrites analytiquement par l'équation

$$k_{obs} = k \cdot K \cdot [N_3^-]/(1 + K \cdot [N_3^-]) \qquad (3.23)$$

Le traitement des données des tableaux 3.14 à 3.17 par un programme d'ajustement de courbe [83] avec l'équation (3.23) est convergent. Les constantes obtenues sont données dans le tableau 3.20.

<u>Tableau 3.20</u> : constantes de l'équation (3.23) obtenues par adaptation de courbe

pH	constante	complexe	
		mer-exo	mer-endo
6,20	k/s^{-1}	$(1,88 \pm 0,07)10^{-2}$	$(1,97 \pm 0,08)10^{-2}$
	K/M^{-1}	$10,30 \pm 1,82$	$13,02 \pm 2,46$
4,28	k/s^{-1}	$(1,47 \pm 0,14)10^{-3}$	$(1,40 \pm 0,08)10^{-3}$
	K/M^{-1}	$2,83 \pm 0,48$	$4,19 \pm 0,52$

Les constantes changent lorsque le pH varie. Un terme tenant compte du pH manque dans l'équation (3.23). Si l'espèce hydroxo réagit uniquement, il faut ajouter un facteur $K_a/([H^+] + K_a)$ dans l'expression de k_{obs} qui devient

$$k_{obs} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \cdot \frac{k' \cdot K' \cdot [N_3^-]}{1 + K' \cdot [N_3^-]} \qquad (3.24)$$

$K_a/([H^+] + K_a)$ exprime la fraction de complexe se trouvant sous forme hydroxo au pH en question. En calculant k_{obs} à l'aide de l'expression (3.23) et des constantes du tableau 3.20 pour $[N_3^-] = 1,0$ M et ramenée à 100 % de complexe hydroxo, on obtient les valeurs données dans le tableau 3.21.

<u>Tableau 3.21</u> : $k_{obs}([N_3^-] = 1,0$ M, $[CoOH] = 100$ %)

pH	k_{obs}(mer-exo)/s^{-1}	k_{obs}(mer-endo)/s^{-1}
6,20	$(2,09 \pm 0,82)10^{-2}$	$(2,16 \pm 0,90)10^{-2}$
4,28	$(2,18 \pm 0,95)10^{-2}$	$(1,79 \pm 0,54)10^{-2}$

A la vue des résultats du tableau 3.21, le facteur $K_a/([H^+] + K_a)$ apporte bien la correction souhaitée.

Néanmoins, un ajustement de courbe avec la relation (3.24) donne des valeurs identiques de k' mais pas de K pour les deux isomères aux deux pH. K change lorsque le pH varie. La situation est donc encore plus compliquée (voir 7.4).

3.7 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- ou mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ et sur mer-exo- ou mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{2+}$

3.7.1 Compétition sur les complexes chloro

Une quantité donnée de complexe chloro est pesée en solution à 25 °C dans un tampon triéthanolamine un molaire en azoture de sodium. On laisse la réaction se dérouler durant vingt (tableau 3.22)ou dix (tableau 3.23) demi-vies d'hydrolyse alcaline des complexes chloro. Le mélange réactionnel est chromatographié. Le dosage des fractions fournit les proportions des isomères présents.

Tableau 3.22 : pourcentages de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ après évolution pendant ~20 $t_{1/2}$(hydrolyse des complexes chloro, 49 min) en présence de N_3^-; T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon triéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 8,20, $[N_3^-]$ = 1,0 M), $[Co]_{tot} \cong 8 \cdot 10^{-3}$ M

complexe engagé	produit azoto total retrouvé	mer-endo-N_3 retrouvé	mer-exo-N_3 retrouvé
mer-exo-Cl	99,1 %	31,6 %	68,4 %
mer-exo-Cl	97,9 %	31,6 %	68,4 %
mer-endo-Cl	97,7 %	33,4 %	66,6 %
mer-endo-Cl	99,0 %	32,9 %	67,1 %
moyenne :	(98,4 ± 0,7) %	(32,4 ± 0,9) %	(67,6 ± 0,9) %

Tableau 3.23 : pourcentages de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapa)N_3]^{2+}$ après évolution pendant ~10 $t_{1/2}$ (hydrolyse alcaline des complexes chloro, 24,5 sec) en présence de N_3^-; T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon triéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 8,20, $[N_3^-]$ = 1,0 M), $[Co]_{tot} \approx 8 \cdot 10^{-3}$ M

complexe engagé	produit azote total retrouvé	mer-endo-N_3 retrouvé	mer-exo-N_3 retrouvé
mer-exo-Cl	99,0 %	30,8 %	69,2 %
mer-exo-Cl	98,9 %	31,1 %	68,9 %
mer-endo-Cl	96,7 %	32,6 %	67,4 %
mer-endo-Cl	96,8 %	32,2 %	67,7 %
moyenne :	(97,9 ± 1,27) %	(31,7 ± 0,9) %	(68,3 ± 0,9) %

Les résultats des tableaux 3.22 et 3.23 concordent. Ils peuvent être combinés; cela donne :

produit azote total retrouvé : (98,1 ± 1,0) %

mer-endo-azote retrouvé : (32,0 ± 0,9) %

mer-exo-azote retrouvé : (68,0 ± 0,9) %

3.7.2 Compétition sur les complexes hydroxo

Une quantité exacte de complexe aqua est pesée en solution à 25 °C dans un tampon triéthanolamine contenant de l'azoture de sodium. On laisse réagir cinq minutes (environ 40 $t_{1/2}$ d'anation par N_3^- des complexes hydroxo; environ 0,1 $t_{1/2}$ d'hydrolyse alcaline des complexes azoto). Après chromatographie du mélange réactionnel, on obtient les proportions des isomères présents.

Tableau 3.24 : pourcentages de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O; T = (25,0 ± 0,1) °C, $[Co]_{tot} \doteq 6 \cdot 10^{-3}$ M

complexe engagé	produit azoto total retrouvé	mer-endo-N_3 retrouvé	mer-exo-N_3 retrouvé
mer-exo-H_2O a)	99,0 %	30,5 %	69,5 %
mer-exo-H_2O b)	99,2 %	32,1 %	67,9 %
mer-endo-H_2O a)	98,2 %	30,2 %	69,8 %
mer-endo-H_2O b)	99,0 %	32,5 %	67,5 %
moyenne :	(98,9 ± 0,4) %	(31,3 ± 1,1) %	(68,7 ± 1,1) %

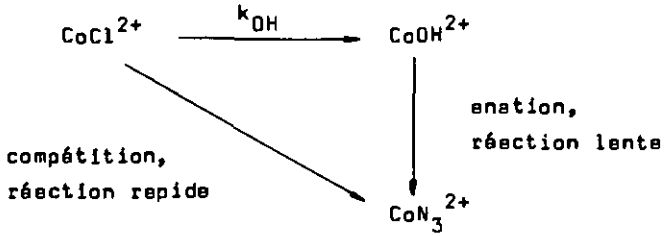
a) tampon I : [triéthanolamine] = 0,01 M, [H^+triéthanolamine] = 0,01 M, [N_3^-] = 0,9 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)

b) tampon II : [triéthanolamine] = 0,005 M, [H^+triéthanolamine] = 0,015 M, [N_3^-] = 0,9 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)

Dans les deux expériences (complexes chloro ou aque engagée), les pourcentages d'isomères mer-exo-azoto et mer-endo-azoto sont identiques. La réaction doit donc passer par un intermédiaire commun pentacoordonné puisque la nature du groupe partant n'a pas d'influence. Les proportions sont toutefois différentes (± 12 %) de celles de l'équilibre entre les formes exo et endo (cf. 3.3). Le temps de réaction lors des expériences de compétition est mille fois plus court que lors des expériences d'équilibration. Les proportions obtenues sont le reflet de la situation juste après l'entrée de l'azoture sans épimérisation ultérieure.

3.8 Cinétiques de compétition N_3^-/H_2O pendant l'hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$

Lors de l'hydrolyse alcaline de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ dans un tampon contenant de l'azoture, une cinétique à deux phases est observée si l'on travaille à une longueur d'onde correspondant à un point isosbestique des espèces chloro et hydroxo. La première correspond à l'hydrolyse du complexe chloro avec compétition de l'azoture, la seconde à l'anation par l'azoture du complexe hydroxo. La situation est la suivante [4] :



(3.25)

Par conséquent, le complexe azoto est formé directement par entrée de l'azoture au niveau de l'intermédiaire penta-coordonné lors de l'hydrolyse du complexe chloro ou ultérieurement par anation de l'espèce hydroxo.

Les cinétiques ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre à flux bloqué. Nous avons travaillé à 514 nm pour l'isomère mer-exo (ϵ_{514}(mer-exo-chloro) = 74 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, ϵ_{514}(mer-exo-azoto) = 356 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et à 528 nm avec l'isomère mer-endo (ϵ_{528}(mer-endo-chloro) = 69 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, ϵ_{528}(mer-endo-azoto) = 288 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Les cinétiques à deux phases obtenues sont traitées par un programme de régression non linéaire [75] afin de tirer les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse observée de la phase lente est fonction de $[N_3^-]$ et de $[OH^-]$ (non observable vu la faible variation de pH entre les solutions tampons), celle de la phase rapide dépend de $[OH^-]$.

Une fois les paramètres du polynôme

$$y = A \cdot e^{-k_1 t} + B \cdot e^{-k_2 t} + C \qquad (3.26)$$

connus, on peut extrapoler la phase lente à t = 0 afin de déterminer la concentration initiale de composé azoto produit par compétition [4].

Soient D_o l'absorption à t = 0 due à la concentration initiale de complexe chloro et D_{ex} l'absorption à t = 0 correspondant à l'extrapolation de la phase lente, on a (avec une cuve de 1 cm)

$$D_o = \epsilon_{CoCl} \cdot [CoCl^{2+}] \qquad (3.27)$$

$$D_{ex} = \epsilon_{CoOH} \cdot [CoOH^{2+}] + \epsilon_{CoN_3} \cdot [CoN_3^{2+}]_{comp} \qquad (3.28)$$

$\epsilon_{CoOH} = \epsilon_{CoCl}$ puisqu'on travaille à un point isosbestique des espèces chloro et hydroxo. A la fin de la phase rapide, le mélange réactionnel ne contient que $CoOH^{2+}$ et CoN_3^{2+}. Alors

$$[CoOH^{2+}] = [Co]_{tot} - [CoN_3^{2+}]_{comp} \qquad (3.29)$$

Donc,

$$D_{ex} = [Co]_{tot} \cdot \epsilon_{CoCl} + [CoN_3^{2+}]_{comp} \cdot (\epsilon_{CoN_3} - \epsilon_{CoCl}) \qquad (3.30)$$

et

$$[CoN_3^{2+}]_{comp} = \frac{D_{ex} - [Co]_{tot} \cdot \epsilon_{CoCl}}{\epsilon_{CoN_3} - \epsilon_{CoCl}} \qquad (3.31)$$

Une première série de mesures a été effectuée avec l'isomère mer-endo-chloro en utilisant des tampons imidazole. Vu l'allure singulière de la courbe (quasi linéaire et ne passant pas par l'origine), nous avons pensé que l'imidazole pouvait également entrer en compétition. Des mesures ont été refaites

avec les deux isomères dans des tampons TRIS (tableaux 3.25 et 3.26, fig. 3.3 et 3.4). Les valeurs obtenues par Basso [82] avec mer-exo-chloro et mer-exo-bromo sont également données. Toutefois, nous les avons corrigées car il a utilisé une valeur fausse de $\epsilon(CoN_3)$ dans le calcul de $[CoN_3^{2+}]_{comp}$ (tableau 3.27). Les constantes sont regroupées dans le tableau 3.28.

Tableau 3.25 : proportion de complexe aroto obtenue par compétition sur mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon TRIS (c = 0,1 M), μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$ M

$[N_3^-]$ /M	pH	nombre de mesures	% CoN_3^{2+},comp	R a)
0,20	7,82	3	20,2 ± 1,0	1,27 ± 0,06
0,40	7,84	3	42,6 ± 0,2	1,86 ± 0,01
0,60	7,86	3	48,9 ± 0,2	1,59 ± 0,01
0,80	7,87	6	56,1 ± 2,3	1,60 ± 0,09
0,90	7,86	6	53,6 ± 5,1	1,28 ± 0,20

$\bar{R}$ = 1,52 ± 0,25

a) $R = [CoN_3]/([CoOH][N_3^-])$

Tableau 3.26 : proportion de complexe azoto obtenu par compétition sur mer-exo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon TRIS (c = 0,1 M), μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$ M

N_3^- /M	pH	nombre de mesures	% CoN_3^{2+},comp	R
0,20	7,82	3	22,8 ± 0,6	1,48 ± 0,03
0,40	7,84	3	38,6 ± 0,3	1,57 ± 0,01
0,60	7,86	6	45,1 ± 0,9	1,37 ± 0,04
0,80	7,87	6	50,4 ± 2,9	1,27 ± 0,12
0,90	7,86	6	50,4 ± 2,7	1,13 ± 0,11

$\bar{R}$ = 1,36 ± 0,17

Tableau 3.27 : proportion de complexe azoto obtenue par compétition sur mer-exo-$[Co(dien)(depo)X]^{2+}$ [82]; T = 25 °C, tampon pyridine/$HClO_4$, pH = 7,96 - 8,04, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$ M

X	N_3^- /M	nombre de mesures	% CoN_3^{2+},comp	R
Cl^-	1,0	6	41,5 ± 3,75	0,71 ± 0,10
Cl^-	0,5	2	30,7 ± 1,81	0,89 ± 0,06
Cl^-	0,25	1	18,5	0,91
Br^-	1,0	1	40,2	0,67
Br^-	0,5	1	31,5	0,92
Br^-	0,25	1	19,8	0,99

$\bar{R}$ = 0,85 ± 0,13

Figure 3.3 : proportion de complexe azoto obtenu par compétition sur mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$, T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon *TRIS* (c = 0,1 M), μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, tr

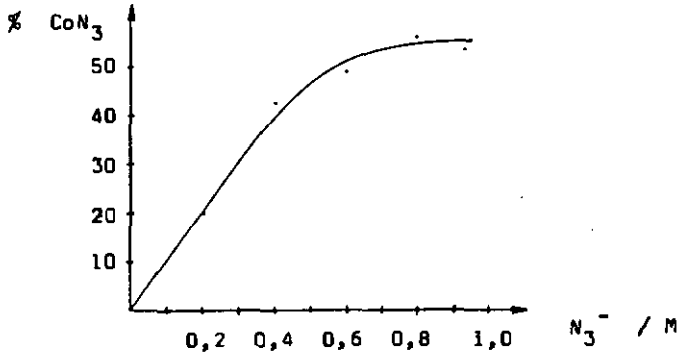


Figure 3.4 : proportion de complexe azoto obtenu par compétition sur mer-exo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$, T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon *TRIS* (c = 0,1 M), μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, tr

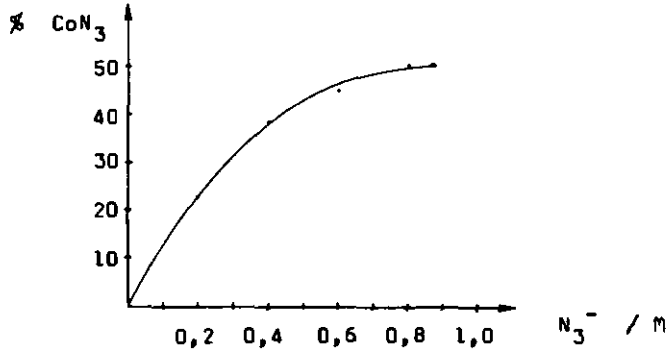


Tableau 3.28 : constantes de vitesse des cinétiques de compétition; k_{comp} : phase rapide, k_{en} : phase lente

produit engagé	tampon	k_{comp} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_{en} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$
mer-exo-Cl	pyridine	$0,78 \cdot 10^5$ [82]	$2,25 \cdot 10^{-2}$ [82]
mer-exo-Br	pyridine	$1,54 \cdot 10^6$ [82]	$2,10 \cdot 10^{-2}$ [82]
mer-exo-Cl	TRIS	$(1,27 \pm 0,08)10^5$	$(3,58 \pm 0,29)10^{-2}$
mer-endo-Cl	imidazole	$(0,93 \pm 0,10)10^5$	$(2,42 \pm 0,42)10^{-2}$
mer-endo-Cl	TRIS	$(0,97 \pm 0,12)10^5$	$(3,63 \pm 0,43)10^{-2}$

La constante de vitesse de la phase lente, k_{en}, est proche, même si supérieure de 50 % environ, de la constante de vitesse d'anation des complexes hydroxo par l'azoture (k_{N3}^{OH}(mer-exo) = $(2,02 \pm 0,08)10^{-2}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$, k_{N3}^{OH}(mer-endo) = $(2,25 \pm 0,03)10^{-2}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$) et celle de la phase rapide, k_{comp}, égale à la constante de vitesse d'hydrolyse alcaline des complexes halogéno à l'erreur expérimentale près (k_{OH}(mer-exo-Cl) = $(1,13 \pm 0,09)10^5$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$, k_{OH}(mer-endo-Cl) = $(1,18 \pm 0,11)10^5$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$, k_{OH}(mer-exo-Br) = $(1,40 \pm 0,07)10^6$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$ [4]).

3.9 Stéréochimie des transformations mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$ ⟶ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O]$^{3+}$ et mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O]$^{3+}$ ⟶ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$

Les modes opératoires des expériences établissant la stéréochimie de ces transformations sont données en détails sous 10.16, 10.17 et 10.18. En général, on fait réagir un des isomères dans un milieu donné pendant un certain temps. La réaction est stoppée, le mélange réactionnel chromatographié et les éluats sont dosés par spectrométrie. Les résultats de ces différentes expériences sont présentés ci-dessous :

- La production des complexes aqua par nitrosation des isomères azoto correspondants se fait avec rétention de configuration.
- L'anation des complexes aqua par Cl^- a lieu avec rétention complète pour le mer-exo-aqua et faible épimérisation et racémisation du produit inversé pour le mer-endo-aqua. En effet, on retrouve 94 % de mer-endo-aqua sans perte d'activité optique et 6 % du mer-exo-aqua légèrement optiquement actif.
- Le cycle stéréochimique chloro $\xrightarrow{Hg^{2+}}$ aqua $\xrightarrow{HCl}$ chloro se fait avec rétention de configuration pour mer-exo-chloro, avec racémisation et épimérisation partielle pour mer-endo-chloro. On retrouve dans ce cas 74 % de mer-endo-chloro ayant perdu 24 % d'activité optique et 26 % de mer-exo-chloro racémique. Vu les résultats de l'anation par Cl^- des isomères aqua (cf. remarque précédente), l'hydrolyse induite au mercure de mer-exo-chloro se déroule avec rétention de configuration. Par contre, elle provoque la racémisation ou l'épimérisation de 29 % de l'isomère mer-endo-chloro engagé (quantité de produit inversé ou racémisé lors du cycle complet moins la quantité de complexe inversé et racémisé lors de la seconde étape du cycle).

3.10 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ après hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ pendant dix demi-vies

A 25 °C, une quantité connue d'un des isomères est hydrolysée pendant dix demi-vies. Le mélange réactionnel est chromatographié et les éluats sont dosés par spectrophotométrie. Le bilan est dressé dans les tableaux 3.29 et 3.30.

Tableau 3.29 : pourcentages des espèces présentes après hydrolyse alcaline pendant ~10 $t_{1/2}$ (24,5 sec) de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, tampon pyridine (c = 0,1 M, pH = 6,39), μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} \doteq 1 \cdot 10^{-2}$ M, $[Cl^-] \doteq 5 \cdot 10^{-2}$ M

produit engagé	total retrouvé	retrouvé : mer-endo-Cl	exo-Cl	endo-H_2O	exo-H_2O
mer-exo-Cl	102,3 %	3,0 %[a]	14,1 %[a]	8,0 %[a] 9,6 %[b]	74,9 %[a] 90,4 %[b]
mer-exo-Cl	100,7 %	3,0 %	15,9 %	5,9 % 7,3 %	75,3 % 92,7 %
mer-endo-Cl	103,5 %	7,7 %	13,8 %	4,2 % 5,4 %	74,3 % 94,6 %
mer-endo-Cl	107,5 %	7,8 %	13,0 %	6,1 % 7,4 %	73,1 % 92,4 %
moyenne :	(103,5 ± 2,9) %	(5,4 ± 2,7) %	(14,2 ± 1,2) %	(6,1 ± 1,6) % (7,4 ± 1,7) %	(74,4 ± 1,0) % (92,5 ± 1,7) %

a) par rapport au total des espèces retrouvées
b) par rapport au produit equa total

Tableau 3.30 : légende identique à celle du tableau 3.29

produit engagé	chloro total	aqua total
mer-exo-Cl	17,1 %	82,9 %
mer-exo-Cl	18,9 %	81,1 %
mer-endo-Cl	21,5 %	78,5 %
mer-endo-Cl	20,8 %	79,2 %
moyenne :	(19,6 ± 2,0) %	(80,4 ± 2,0) %

La fraction du matériel sous forme de complexe chloro ne vient pas d'une partie du produit de départ qui n'a pas réagi. Si c'était le cas, une seule espèce chloro devrait être présente puisqu'il n'y a pas d'épimérisation entre les complexes chloro avant l'hydrolyse. Cela a été vérifié en hydrolysant pendant une demi-vie mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ optiquement actifs et en mesurant les spectres CD des produits obtenus. Les positions des sommets et des intersections avec la ligne de base sont celles des produits de départ et la perte d'activité optique est de 50 %. La chromatographie des solutions ne donne qu'une fraction de complexe chloro et il s'agit bien chaque fois du produit engagé.

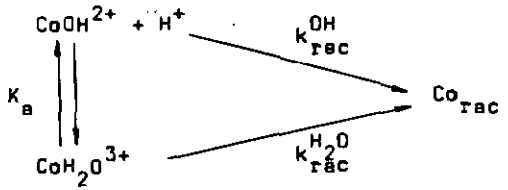
De plus, comme les constantes d'hydrolyses alcaline de mer-exo-chloro et de mer-endo-chloro sont très proches ($1,13 \cdot 10^5$ et $1,18 \cdot 10^5$ M^{-1} s^{-1} respectivement), s'il s'agissait de produit non réagi, leurs quantités seraient identiques que l'on parte de l'un ou de l'autre des isomères. Les complexes chloro sont donc formés par aniation des complexes aqua par Cl^-.

En ce qui concerne les complexes aqua, on retrouve les mêmes proportions que lors de la détermination de leur position d'équilibre (voir 3.5). Cela laisse supposer que l'équilibre n'avait pas été atteint que par déprotonation de la fonction amine secondaire et inversion de l'arête.

3.11 Cinétiques de recémisation de mer-exo-[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$ et de mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$

Les cinétiques de recémisation des complexes aqua, produits par nitrosation des complexes azoto, sont suivies au spectromètre CD jusqu'à recémisation complète. La longueur d'onde fixée correspond au maximum principal de chaque isomère, soit 463 nm pour mer-exo et 459 nm pour mer-endo.

Si la réaction se déroule selon le schéme simple ci-dessous :



(3.32)

où $CoOH^{2+}$ = mer-exo- ou mer-endo- hydroxo dédoublé
CoH_2O^{3+} = mer-exo- ou mer-endo-aqua dédoublé
Co_{rac} = mer-exo- et mer-endo-aqua/hydroxo racémiques

les équations suivantes peuvent être posées.

$$d[Co_{rac}]/dt = (k^{OH}_{rac}\cdot[CoOH^{2+}] + k^{H_2O}_{rac}\cdot[CoH_2O^{3+}])\cdot[OH^-] \quad (3.33)$$

$$K_a = [CoOH^{2+}]\cdot[H^+]/[CoH_2O^{3+}] \quad (3.34)$$

$$[Co_{opt}] = [CoOH^{2+}] + [CoH_2O^{3+}] \quad (3.35)$$

En substituant $[CoOH^{2+}]$ à $[CoH_2O^{3+}]$ dans (3.33) et (3.35) à l'aide (3.34), il vient

$$[Co_{opt}] = [CoOH^{2+}](1 + [H^+]/K_a) \quad (3.36)$$

$$d[Co_{rac}]/dt = [CoOH^{2+}][OH^-](k^{OH}_{rac} + k^{H_2O}_{rac}[H^+]/K_a) \quad (3.37)$$

En introduisant (3.36) dans (3.37), on obtient

$$d[Co_{rac}]/dt = [Co_{opt}](1 + [H^+]/K_a)^{-1} \cdot (k^{OH}_{rac} + k^{H_2O}_{rac}\,[H^+]/K_a) \cdot [OH^-] \qquad (3.38)$$

La constante de vitesse observée vaut donc

$$k_{obs} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \left[k^{H_2O}_{rac} + \frac{K_a}{[H^+]} k^{OH}_{rac} \right] \qquad (3.39)$$

Les valeurs obtenues lors des cinétiques de racémisation de mer-exo-aqua/hydroxo et de mer-endo-aqua/hydroxo aux différents pH sont présentées dans le tableau 3.31. Les figures 3.5 et 3.6 montrent les graphes de $k_{obs} = f([OH^-])$. Après une croissance non linéaire de k_{obs} en fonction de $[OH^-]$, la variation devient linéaire dès que $[OH^-] \geq 10^{-7}$ M, car dès ce pH, $K_a + [H^+] \cong K_a$ et l'équation (3.39) se simplifie en

$$k_{obs} = \frac{K_a}{K_a} k^{H_2O}_{rac} + k^{OH}_{rac}\,[OH^-] \qquad (3.40)$$

Les constantes de l'équation (3.39) sont obtenues par traitement de cette équation par un programme d'ajustement de courbe [83] avec les données du tableau 3.31 ($k_{obs} = f([H^+])$). Pour chaque série de mesures, deux adaptations ont été accomplies : l'une en laissant K_a libre et l'autre en introduisant les pK_a des complexes aqua mesurés par titration. Les constantes ainsi calculées sont regroupées dans le tableau 3.32. Une régression linéaire de l'équation (3.40) ($k_{obs} = f([OH^-])$ pour $[OH^-] > 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ M), K_a fixé et égal à la valeur obtenue par titration, donne les mêmes résultats de k^{OH}_{rac} et $k^{H_2O}_{rac}$ à l'erreur expérimentale près que l'ajustement de l'équation complète.

Tableau 3.31 : racémisation de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, [tampon] = 0,07 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2\cdot10^{-3}$ M [68]

tampon	pH	$[OH^-]$ / M	k_{obs} / s^{-1}	
			mer-exo	mer-endo
pyridine	5,61	$6,887\cdot10^{-9}$	$7,47\cdot10^{-5}$	$3,52\cdot10^{-4}$
pyridine	5,88	$1,276\cdot10^{-8}$	$6,61\cdot10^{-5}$	$2,86\cdot10^{-4}$
pyridine	6,38	$2,280\cdot10^{-8}$	$1,71\cdot10^{-4}$	$3,61\cdot10^{-4}$
pyridine	6,39	$4,121\cdot10^{-8}$	$2,53\cdot10^{-4}$	$5,14\cdot10^{-4}$
pyridine	6,64	$7,464\cdot10^{-8}$	$3,61\cdot10^{-4}$	$9,75\cdot10^{-4}$
pyridine	6,89	$1,327\cdot10^{-7}$	$3,73\cdot10^{-4}$	$1,86\cdot10^{-3}$
triéthanolamine	7,14	$2,366\cdot10^{-7}$	$5,19\cdot10^{-4}$	$1,07\cdot10^{-3}$
triéthanolamine	7,31	$3,451\cdot10^{-7}$	$6,08\cdot10^{-4}$	$1,18\cdot10^{-3}$
triéthanolamine	7,57	$6,281\cdot10^{-7}$	$1,13\cdot10^{-3}$	$1,79\cdot10^{-3}$
triéthanolamine	7,85	$1,199\cdot10^{-6}$	$1,92\cdot10^{-3}$	$2,59\cdot10^{-3}$
triéthanolamine	8,11	$2,203\cdot10^{-6}$	$3,53\cdot10^{-3}$	$4,30\cdot10^{-3}$

Figure 3.5 : racémisation de mer-exo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$, $k_{obs} = f([OH^-])$; T = (25,0 ± 0,1) °C, [tampon] = 0,07 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2\cdot10^{-3}$ M, calc (partie linéaire)

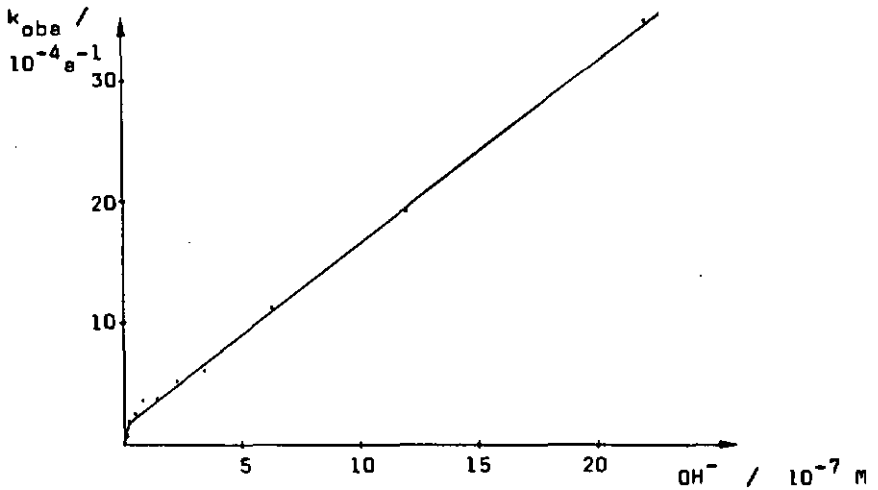


Figure 3.6 : racémisation de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$, $k_{obs} = f([OH^-])$; T = (25,0 ± 0,1) °C, [tampon] = 0,07 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} = 2\cdot10^{-3}$ M, calc (partie linéaire)

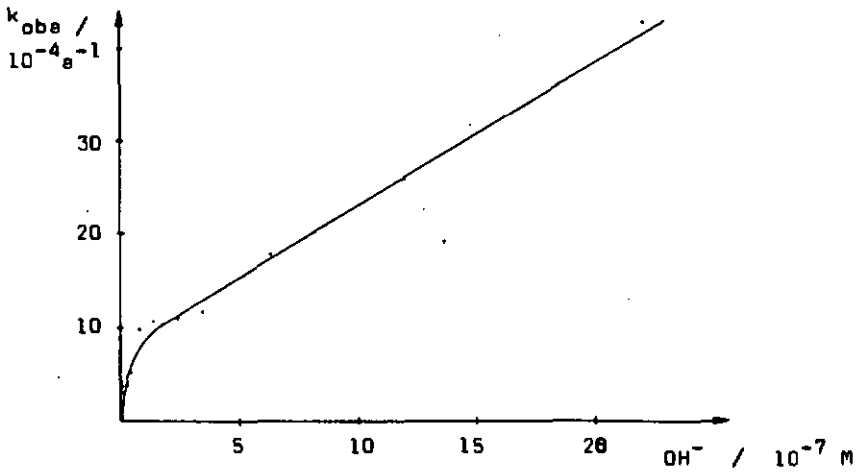


Tableau 3.32 : constantes de vitesse de racémisation et pK_a du mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O/OH]^{3+/2+}$; T = (25,0 ± 0,1) °C, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)

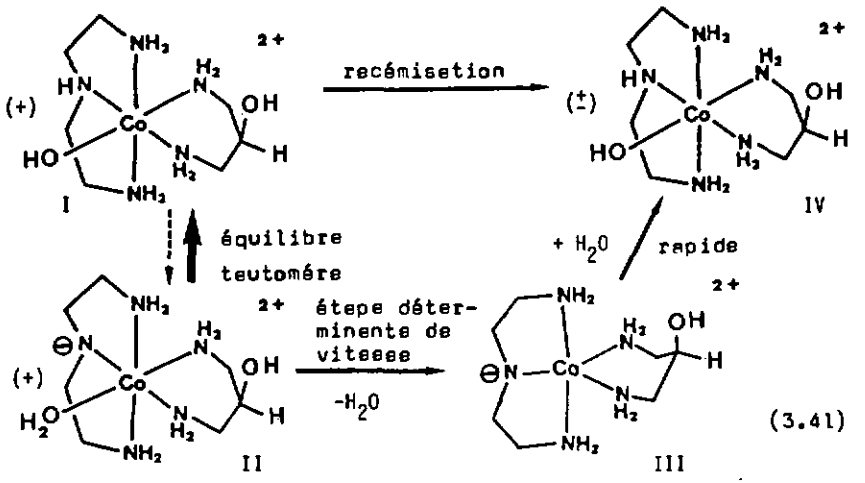
constante	composé	
	mer-exo	mer-endo
pK_a	5,74 ± 0,36	6,05 ± 0,21
k_{rac}^{OH} / $M^{-1}.s^{-1}$	(1,50 ± 0,03)10^3	(1,57 ± 0,08)10^3
$k_{rac}^{H_2O}$ / $M^{-1}.s^{-1}$	(2,07 ± 1,68)10^4	(4,42 ± 1,75)10^4
K_a fixé[a)]		
k_{rac}^{OH} / $M^{-1}.s^{-1}$	(1,51 ± 0,03)10^3	(1,66 ± 0,08)10^3
$k_{rac}^{H_2O}$ / $M^{-1}.s^{-1}$	(2,92 ± 0,39)10^4	(1,37 ± 0,39)10^5

a) pK_a(mer-exo-aqua) = 5,55 ± 0,11, pK_a(mer-endo-aqua) = 5,45 ± 0,10, obtenus par titration (cf. 3.12)

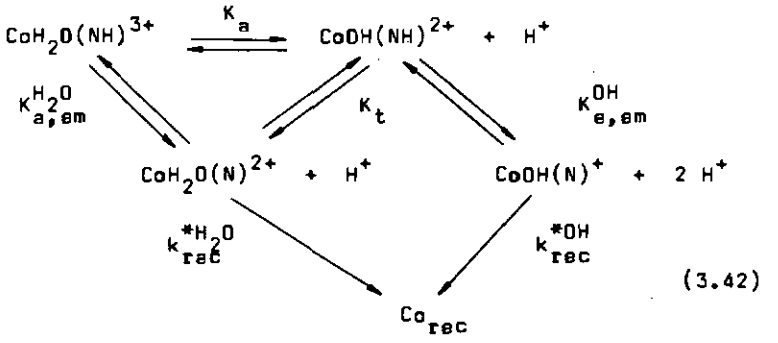
La racémisation des complexes aqua et hydroxo est équivalente à l'hydrolyse alcaline des complexes halogéno. Simplement, le groupe sortant est l'eau ou l'hydroxyle au lieu de l'halogénure. Si l'on compare k_{rac}^{OH} aux k_{OH} des complexes bromo, chloro et azoto correspondants, on trouve que k_{rac}^{OH} est supérieure à la valeur attendue en se basant sur la séquence usuelle de réactivité des groupes sortants (Br^- > Cl^- > N_3^- > OH^-) [5].

Pour expliquer cette réactivité inhabituelle, nous proposons l'existence d'un mécanisme $S_N1(CB)$ interne où le complexe amino-hydroxo I est transformé en son tautomère amido-aqua II. Vu la très faible acidité du proton NH ($pK_{a,am}$ ≅ 15), cet

équilibre favorise très fortement le tautomère amino-hydroxo I.



Lorsque ce chemin réactionnel supplémentaire est introduit dans le mécanisme, ce dernier devient



Les différentes constantes d'équilibre sont définies ainsi

$$K^{H_2O}_{a,am} = [CoH_2O(N)^{2+}][H^+]/[CoH_2O(NH)^{3+}] \quad (3.43)$$

$$K^{OH}_{a,am} = [CoOH(N)^{+}][H^+]/[CoOH(NH)^{2+}] \quad (3.44)$$

$$K_t = [CoH_2O(N)^{2+}]/[CoOH(NH)^{2+}] \quad (3.45)$$

$$K_a = [CoOH(NH)^{2+}][H^+]/[CoH_2O(NH)^{3+}] \quad (3.46)$$

$$K^{H_2O}_{a,am} = K_a \cdot K_t \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} Co_{opt} &= [CoH_2O(NH)^{3+}] + [CoOH(NH)^{2+}] + [CoH_2O(N)^{2+}] \\ &\quad + [CoOH(N)^{+}] \\ &\cong [CoH_2O(NH)^{3+}] + [CoOH(NH)^{2+}] \end{aligned} \quad (3.48)$$

car les concentrations des bases conjuguées restent faibles puisqu'elles sont très réactives et que les pK_a sont élevés.

A nouveau

$$[Co_{opt}] = (1 + [H^+]/K_a)\cdot[CoOH(NH)^{2+}] \quad (3.49)$$

$$d[Co_{rec}]/dt = k^{*H_2O}_{rec}\,[CoH_2O(N)^{2+}] + k^{*OH}_{rac}\,[CoOH(N)^{+}] \quad (3.50)$$

Avec les définitions précédentes, (3.50) devient

$$\frac{d[Co_{rec}]}{dt} = [Co_{opt}]\left[\frac{K_a}{[H^+] + K_a}\right]\left[k^{*H_2O}_{rec}\cdot K_t + \frac{K^{OH}_{a,am}\cdot k^{*OH}_{rec}}{K_a}[OH^-]\right] \quad (3.51)$$

La constante de vitesse observée est donnée par

$$k_{obs} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}\left(K_t\cdot k^{*H_2O}_{rec} + \frac{K^{OH}_{a,am}}{[H^+]}\cdot k^{*OH}_{rec}\right) \quad (3.52)$$

Les valeurs des constantes de l'équation (3.52) sont déterminées en exécutant une adaptation de courbe ($k_{obs} = f([H^+])$ sur cette équation avec les mêmes données expérimentales que précédemment (tableau 3.31), mais en fixant K_a (valeurs des titrations) car sinon l'ajustement ne converge pas. Elles sont rassemblées dans le tableau 3.33.

Tableau 3.33 : constantes de l'équation (3.52) pour la racémisation de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$; $T = (25,0 \pm 0,1)$ °C, $\mu = 1,0$ M ($NaClO_4$)

constante	composé	
	mer-exo	mer-endo
k_{rac}^{*OH} / s^{-1}	$\sim 5 \cdot 10^3$	$\sim 5 \cdot 10^3$
$k_{rac}^{*H_2O}$ / s^{-1}	$\sim 1 \cdot 10^6$	$\sim 2 \cdot 10^6$
$K_{e,am}^{OH}$ / M	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$
$pK_{a,am}^{OH}$	~ 14	~ 14
K_t	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$	$\sim 3 \cdot 10^{-10}$
$K_{e,am}^{H_2O}$ / M[a)]	$\sim 5 \cdot 10^{-16}$	$\sim 1 \cdot 10^{-15}$
$pK_{e,am}^{H_2O}$	~ 15	~ 15
$K_t \cdot k_{rac}^{*H_2O}$ / s^{-1}	$(1,76 \pm 0,24)10^{-4}$	$(6,56 \pm 1,87)10^{-4}$
$K_{e,am}^{OH} \cdot k_{rac}^{*OH}$ / M s^{-1}	$(2,56 \pm 0,05)10^{-11}$	$(2,82 \pm 0,14)10^{-11}$

a) calculé à l'aide de l'équation (3.47)

L'expression (3.52) ne contient que quatre paramètres à ajuster mais sous forme de deux produits. Ceci ne permet pas de trouver chaque constante avec précision. Par conséquent, nous ne donnons dans le tableau 3.33 qu'un ordre de grandeur pour ces constantes mais par contre les valeurs exactes des produits déterminées lors d'une autre adaptation de courbe. Pour les produits, on retrouve les mêmes quantités par calcul avec les constantes du tableau 3.32 puisque les relations (3.39) et (3.52), $k_{obs} = f([H^+])$, sont équivalentes et que les ajustements de ces courbes ont été accomplis avec les mêmes données expérimentales.

3.12 Titration acide-base des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$

La titration des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ produits par nitrosation des complexes azoto correspondants par une solution standard de NaOH ne pose pas de problème même si les complexes azoto sont engagés sous forme de tétrachlorozincate. La titration d'une solution contenant toutes les particules sauf le complexe montre que l'urée (pK_a = 0,10 [87]) n'interfère pas et que l'hydroxyde de zinc (pK_b = 3,02 [87]) ne précipite (pK_{ps} = 17,1 [88]) qu'à un pH supérieur à 7. Le point d'équivalence de l'acide fort n'est pas modifié. Le saut de pH au point d'équivalence lors de la titration des complexes aqua se situe à pH $\leq$ 7. Dans ce cas également, le zinc ne gêne pas.

Le résultat de l'évaluation des courbes de titration [89] sont données dans le tableau suivant.

Tableau 3.34 : constantes d'acidité des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$

constante	composé	
	mer-exo-aqua	mer-endo-aqua
K_a / M	$(2,82 \pm 0,72)10^{-6}$	$(3,55 \pm 0,82)10^{-6}$
pK_a	$5,55 \pm 0,11$	$5,45 \pm 0,10$

Les deux épimères ont des pK_a pratiquement identiques. L'inversion de la configuration de l'amine secondaire ne provoque pas de modification notable du pK_a.

4. EFFETS ELECTRONIQUES D'UN SUBSTITUANT DE LA PYRIDINE SUR L'HYDROLYSE ALCALINE DE cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$: RESULTATS

4.1 Cinétiques d'hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$

La cinétique d'hydrolyse induite de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$ a été étudiée dans des solutions de nitrate de mercure(II) dans l'acide trifluoroacétique (c = 0,235 - 0,981 M) à des températures comprises entre 15 et 35 °C. Vu les concentrations de Hg^{2+} utilisées, la force ionique était supérieure à 1. C'est pourquoi aucun électrolyte n'a été ajouté pour amener toutes les solutions à la même force ionique. Expérimentalement, on observe une variation linéaire de k_{obs} en fonction de μ et ceci à chaque température. Ainsi, les graphes de k_{obs} corrigée à $\mu = 1$ en fonction de $[Hg^{2+}]$ donnent des relations linéaires. On est bien en présence d'une cinétique du pseudo-premier ordre et

$$k_{obs}^{Hg} = k_{Hg^{2+}} \cdot [Hg^{2+}] \qquad (4.1)$$

Tableau 4.1 : hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; μ = 1,0 M, λ = 490 nm, $[Co]_{tot} \cong 4 \cdot 10^{-3}$ M

$[Hg^{2+}]$ / M	$k_{obs}^{Hg}(T)$ / s^{-1} 17,0 °C	21,0 °C	25,3 °C	29,7 °C	34,1 °C
0,235	$2,52 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,94 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
0,477	$5,03 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$
0,720	$7,12 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$
0,981	$11,01 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-3}$
$k_{Hg^{2+}}$ / $M^{-1}s^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4.2 : paramètres cinétiques et thermodynamiques concernant l'hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$; $\mu = 1,0$ M

substituant	$k_{Hg^{2+}}$ / $M^{-1}\cdot s^{-1}$	pK_a	E_a / $kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger}$ / $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
CN-4	$2,46\cdot10^{-3}$	1,86[d)]	44,5 ± 0,5	-154 ± 2[a)]
H-4[c)]	$1,58\cdot10^{-2}$	5,23	59,5 ± 0,7	-88 ± 2[b)]
CH_3-3[c)]	$1,96\cdot10^{-2}$	5,70	-	-
CH_3-4[c)]	$1,99\cdot10^{-2}$	5,99	60,4 ± 0,4	-83 ± 1[b)]
C_2H_5-4[c)]	$2,34\cdot10^{-2}$	6,03	-	-
$(CH_3)_2$-3,5[c)]	$2,90\cdot10^{-2}$	6,14	-	-
CH_3O-4[c)]	$2,10\cdot10^{-2}$	6,47	65,9 ± 0,6	-65 ± 2[b)]
$(CH_3)_2$-3,4[c)]	$3,38\cdot10^{-2}$	6,48	-	-
NH_2-4[c)]	$9,79\cdot10^{-2}$	9,13	56,4 ± 0,6	-83 ± 2[b)]
$(CH_3)_2N$-4[c)]	$14,8\cdot10^{-2}$	9,61	60,7 ± 1,4	-65 ± 3[b)]

a) T = 298,45 K
b) T = 298,16 K
c) [76]
d) [79]

En utilisant la relation d'Arrhénius et reportant ln $k_{Hg^{2+}}$ en fonction de 1/T, on obtient une relation linéaire (fig. 4.1). De la pente, on tire E_a et par l'équation (4.2) trouve $\Delta S^{\ddagger}$.

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger}/T + R\cdot\ln(k\cdot h/(k_B\cdot T)),\ \Delta H^{\ddagger} = E_a - R\cdot T \qquad (4.2)$$

où k : constante de vitesse, k_B : constante de Boltzmann,
h : constante de Planck

Ces résultats ainsi que ceux de complexes comportant d'autres ligands pyridine (littérature) sont donnés dans le tableau 4.2. La connaissance des constantes de vitesse de ces composés permet d'établir une relation de Hammett pour la réaction étudiée (tableau 4.3, figure 4.2).

Tableau 4.3 : hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$ et relation de Hammett; T = 298 K, μ = 1,0 M

substituant	σ a)	log $k_{Hg^{2+}(X)}/k_{Hg^{2+}(H)}$
CN-4	0,70	-0,81
H-4	0,00	0,00
CH_3-3	-0,06	0,09
CH_3-4	-0,16	0,10
C_2H_5-4	-0,15	0,17
$(CH_3)_2$-3,5	-0,12	0,26
CH_3O-4	-0,28	0,12
$(CH_3)_2$-3,4	-0,22	0,33
NH_2-4	-0,66	0,79
$(CH_3)_2N$-4	-0,83	0,97

a) [80]

Du graphe donné à la figure 4.2, on tire la constante de réaction $\rho_{Hg^{2+}} = -1,16 \pm 0,08$. La valeur négative de $\rho_{Hg^{2+}}$ est cohérente avec la théorie de Hammett puisqu'une charge partielle positive est développée au stade de l'état de transition lors de l'hydrolyse induite.

Figure 4.1 : relation d'Arrhénius pour l'hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; μ = 1,0 M, calc

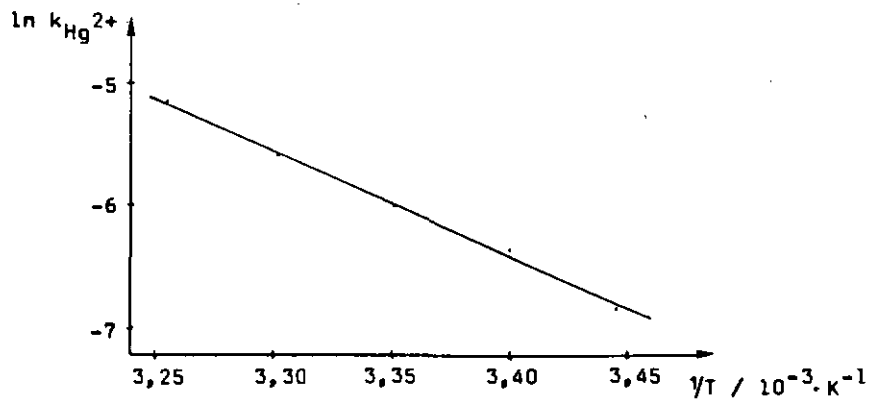
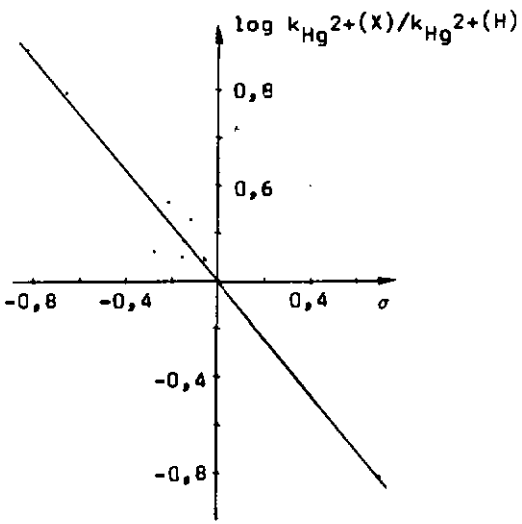


Figure 4.2 : relation de Hammett appliquée à l'hydrolyse induite au mercure(II) de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$; T = 298 K, μ = 1,0 M, calc



4.2 Cinétiques d'échange de proton de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$

Les cinétiques d'échange de proton de tous les signaux amines des cinq substances (X = CN, H, CH_3CONH, CH_3O et $(CH_3)_2N$) dont les spectres sont donnés dans la figure 4.3 ont été suivies. Le tableau 4.4 présente les dénominations attribuées aux signaux. Pour toutes les substances et tous les signaux, les cinétiques sont du pseudo-premier ordre et

$$k_{obs}^{H/D} = k_{H/D} \cdot [OD^-] \qquad (4.3)$$

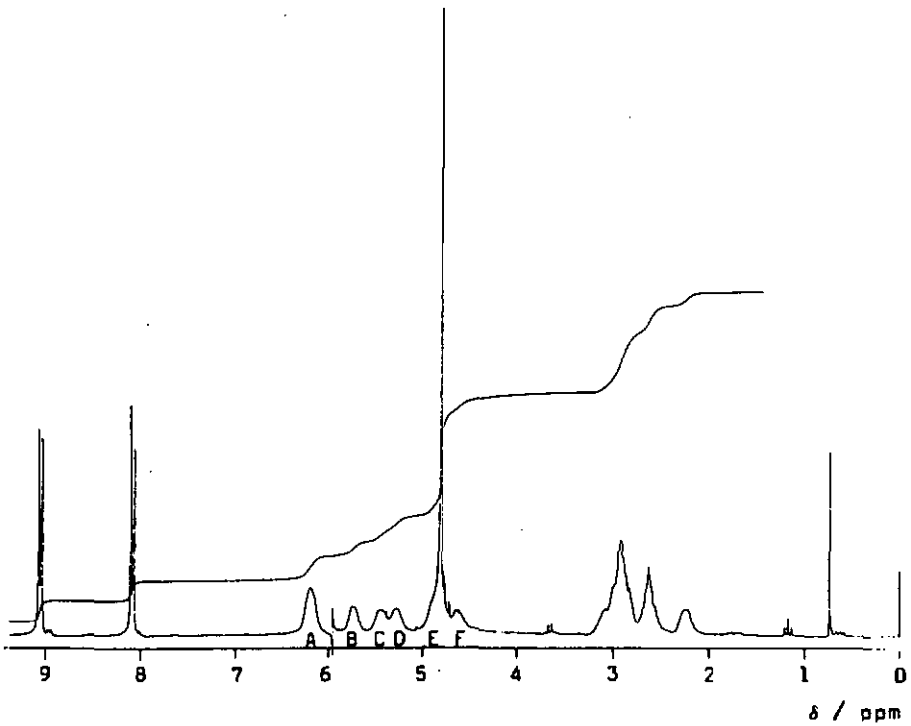
Les remarques générales énoncées sous 3.2 s'appliquent également ici.

Tableau 4.4 : déplacement chimique (DSS) des signaux amines de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$ (DSS = 0 ppm)

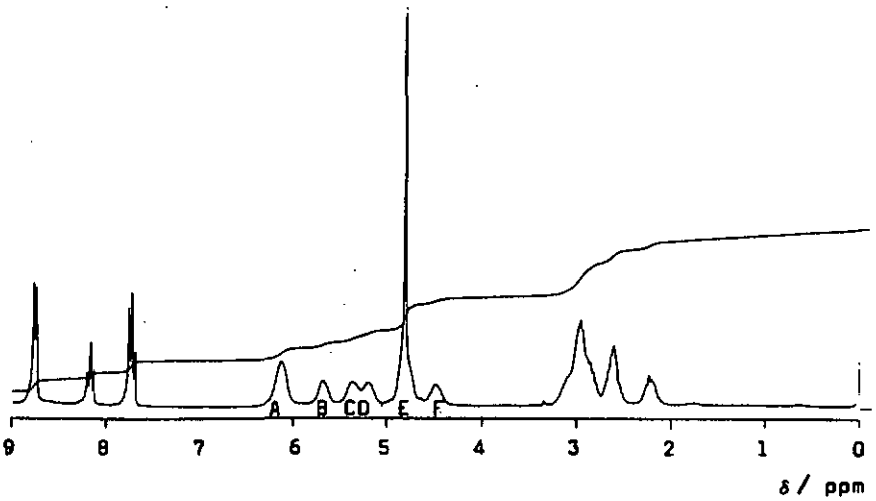
signal	intégrale	δ(X) / ppm				
		CN	H	CH_3CONH	CH_3O	$(CH_3)_2N$
A	2	6,26	6,13	6,06	6,04	5,91
B	1	5,87	5,67	5,62	5,59	5,47
C	1	5,55	5,36	5,31	5,29	5,10
D	1	5,34	5,20	5,17	5,15	5,02
E	2	4,80	4,80	4,74	4,73	4,70
F	1	4,58	4,48	4,47	4,40	4,22

<u>Figure 4.3</u> : spectres RMN-^{1}H 200 MHz de cis-[Co(en)$_2$(X-4 py) Cl]$^{2+}$; T = 20 °C, solvant D_2O/D_2SO_4, référence DSS; dénomination des signaux amines

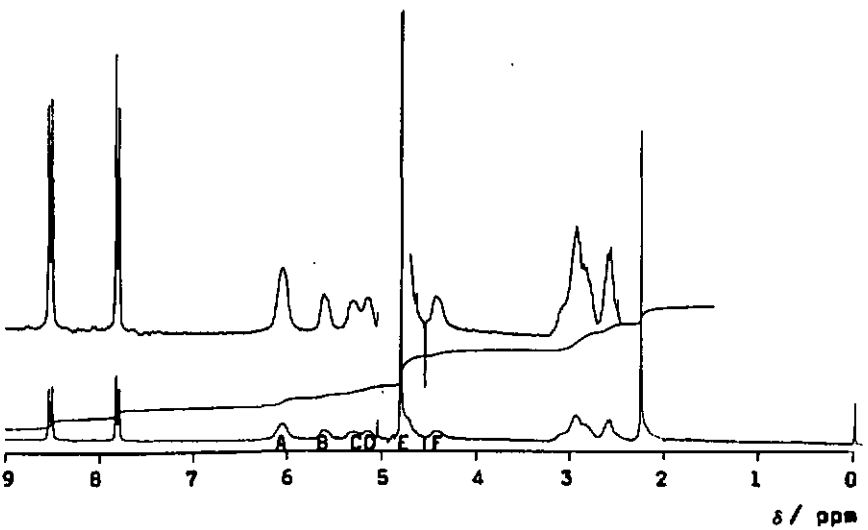
(a) cis-[Co(en)$_2$(CN-4 py)Cl]$^{2+}$



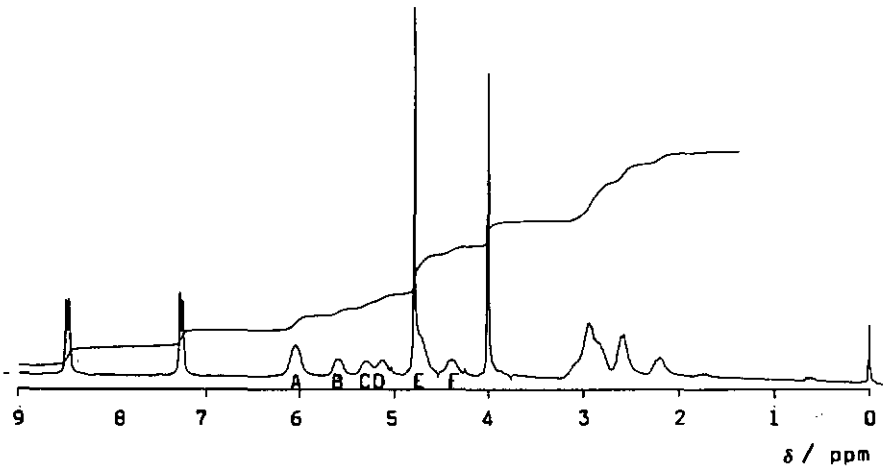
(b) cis-$[Co(en)_2(py)Cl]^{2+}$



(c) cis-$[Co(en)_2(CH_3CONH\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$



(d) cis-$[Co(en)_2(CH_3O\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$



(e) cis-$[Co(en)_2((CH_3)_2N\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$

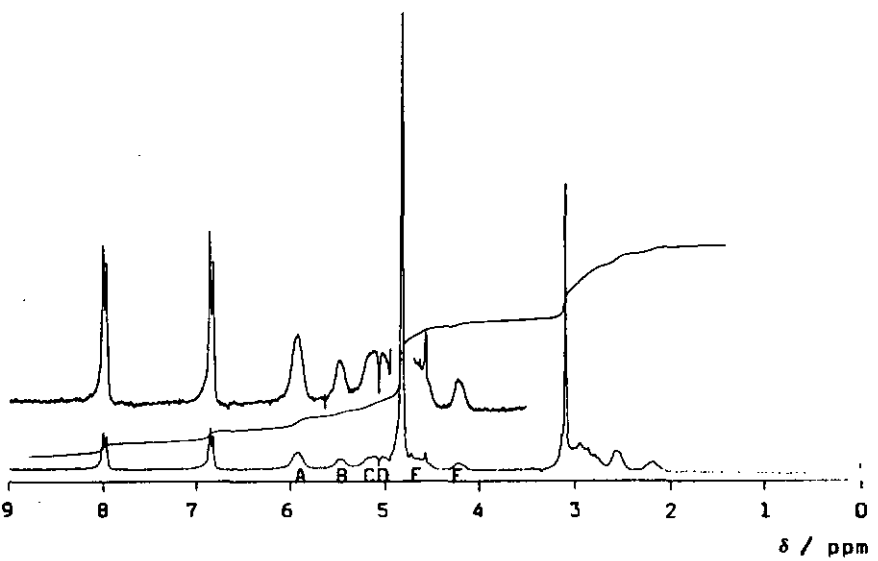


Tableau 4.5 : constantes de vitesse d'échange de proton de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; T = (20 ± 2) °C, μ = 1,0 M, pK_a = 14,869, pD = pH + 0,4 [20]

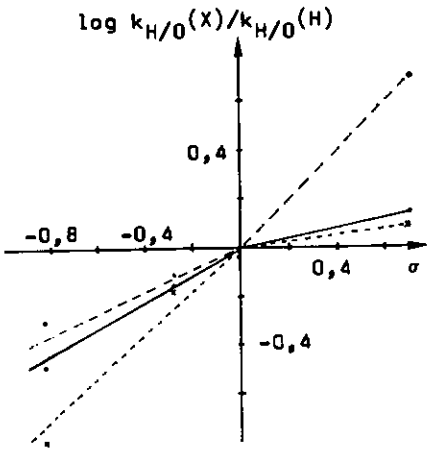
substituant	$k_{H/D}$ / $M^{-1} \cdot s^{-1}$					
	pic A	pic B	pic C	pic D	pic E	pic F
CN	$2,64 \cdot 10^5$	$1,28 \cdot 10^5$	$3,15 \cdot 10^5$	$2,53 \cdot 10^5$	$4,04 \cdot 10^5$	$3,71 \cdot 10^8$
H	$1,89 \cdot 10^5$	$8,20 \cdot 10^4$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^5$	$4,04 \cdot 10^5$	$9,07 \cdot 10^7$
CH_3CONH	$1,82 \cdot 10^5$	$6,45 \cdot 10^4$	$2,29 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^5$	$4,00 \cdot 10^5$	$9,05 \cdot 10^7$
CH_3O	$1,50 \cdot 10^5$	$4,68 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^5$	$1,58 \cdot 10^5$	$2,84 \cdot 10^5$	$6,38 \cdot 10^7$
$(CH_3)_2N$	$6,06 \cdot 10^4$	$1,87 \cdot 10^4$	$4,00 \cdot 10^4$	-	$1,64 \cdot 10^5$	$4,59 \cdot 10^7$

Tableau 4.6 : relation de Hammett appliquée à l'échange de proton de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; T = (20 ± 2) °C, μ = 1,0 M

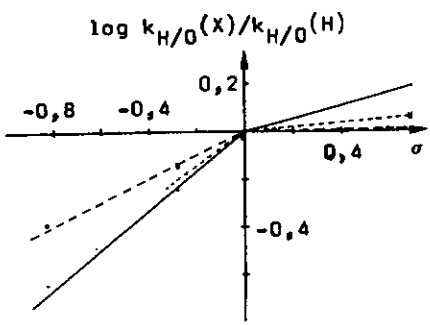
substituant	σ	$\log k_{H/D}(X)/k_{H/D}(H)$					
		pic A	pic B	pic C	pic D	pic E	pic F
CN	0,70	0,14	0,19	0,09	0,06	0,00	0,61
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_3CONH	-0,01	-0,02	-0,01	-0,05	-0,03	0,00	0,00
CH_3O	-0,28	-0,28	-0,10	-0,24	-0,18	-0,15	-0,15
$(CH_3)_2N$	-0,83	-0,49	-0,64	-0,80	-	-0,39	-0,30
$\rho_{H/D}(\sigma > 0)$		0,54	0,79	0,88	0,59	0,49	0,41
$\rho_{H/D}(\sigma < 0)$		0,20 ±0,15	0,27 ±0,13	0,13 ±0,09	0,09 ±0,04	0,00 ±0,02	0,87 ±0,06

<u>Figure 4.4</u> : reletion de Hammett pour l'échange da proton de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$, calc

pic A : ——
pic C : - - - -
pic F : – – –



pic B : ——
pic D : - - - -
pic E : – – –



Pour tous les signaux, une cassure est observée dans les relations de Hammett lorsque σ change de signe. Toutefois dans les deux domaines, $\rho_{H/D}$ est positive, comme attendu, reflétant ainsi la création d'une charge partielle négative au centre de réaction.

4.3 Cinétiques d'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$

Avec cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$, la réaction d'hydrolyse n'était pas trés rapide et les mesures ont pu être effectuées au spectrophotomètre (λ = 500 nm). Pour les autres composés, les cinétiques ont été suivies au spectromètre à flux bloqué. Comme pour l'hydrolyse alcaline des composés du type mer-$[Co(dien)(dapa)X]^{2+}$, les cinétiques sont du pseudo-premier ordre. Toutefois, si nous laissons la solution réagir plus longtemps, une seconde phase apparaît. L'absorption, qui a tout d'abord augmenté pendant l'hydrolyse alcaline, diminue très lentement. Ce phénomène est également observable lors des réactions d'hydrolyse induite au mercure(II). Dans ce cas, la seconde réaction est encore plus lente. Par spectroscopie RMN-^1H, nous avons vérifié que la premiére réaction concerne bien le départ du groupe chlorure. Par contre, aprés la seconde réaction, la cyano-4 pyridine n'est plus présente dans le complexe.

Les valeurs mesurées à différentes températures avec la cyano-4 pyridine comme ligand sont données dans le tableau 4.7. Le tableau 4.8 présente les résultats tirés des relations d'Arrhénius appliquées à cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$ (fig. 4.5) ainsi qu'à d'autres complexes analogues. A l'aide de ces données, la relation de Hammett peut être tracée (tableau 4.8, fig. 4.6). Les cinétiques d'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$ ont été mesurées dans des milieux de force ionique égale à 0,1 M pour pouvoir comparer les valeurs obtenues à celles de composés analogues de la littérature tirées de cinétiques enregistrées dans ces conditions. Même si la constante de vitesse d'hydrolyse alcaline est fonction de la force ionique du milieu, elle doit varier de la même façon pour le complexe avec CN-4 py que pour les complexes à pyridine porteuse d'autres substituants. Comme le rapport de deux constantes intervient dans la relation de Hammett (1.6), la constante de réaction est indépendante de la force ionique. C'est pourquoi on peut sans autre comparer ρ_{OH} aux constantes de réaction d'hydrolyse induite et d'échange de proton obtenues avec des constantes de vitesse mesurées à force ionique de 1 M.

Tableau 4.7 : a) hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; λ = 500 nm, [tampon] = 0,1 M, μ = 0,1 M ($NaClO_4$), $[Co]_{tot} \triangleq 4\cdot10^{-3}$ M; b) $[OH^-]$ des solutions tampons utilisées aux différentes températures de travail

(a)

tampon	$k_{obs}^{OH}(T)$ / s^{-1}				
	17,2 °C	21,2 °C	25,2 °C	29,9 °C	34,4 °C
triéthanolamine "7,50"	$1,18\cdot10^{-4}$	$3,06\cdot10^{-4}$	$6,63\cdot10^{-4}$	$1,30\cdot10^{-3}$	$2,24\cdot10^{-3}$
triéthanolamine "7,75"	$1,75\cdot10^{-4}$	$4,51\cdot10^{-4}$	$9,95\cdot10^{-4}$	$1,76\cdot10^{-3}$	$3,11\cdot10^{-3}$
triéthanolamine "8,00"	$3,42\cdot10^{-4}$	$7,57\cdot10^{-4}$	$1,49\cdot10^{-3}$	$2,56\cdot10^{-3}$	$4,21\cdot10^{-3}$
triéthanolamine "8,25"	$4,51\cdot10^{-4}$	$9,66\cdot10^{-4}$	$2,15\cdot10^{-3}$	$3,78\cdot10^{-3}$	$5,27\cdot10^{-3}$
diéthanolamine "8,50"	$8,34\cdot10^{-4}$	$1,73\cdot10^{-4}$	$3,21\cdot10^{-3}$	$5,50\cdot10^{-3}$	$8,33\cdot10^{-3}$
diéthanolamine "8,75"	$1,26\cdot10^{-3}$	$3,38\cdot10^{-3}$	$6,24\cdot10^{-3}$	$1,06\cdot10^{-2}$	$1,30\cdot10^{-2}$
$k_{OH}(T)$ / $M^{-1}\cdot s^{-1}$	$6,38\cdot10^{1}$	$1,67\cdot10^{2}$	$3,29\cdot10^{2}$	$6,79\cdot10^{2}$	$1,14\cdot10^{3}$

(b)

tempon	OH^- (T) / M				
	17,2 °C	21,2 °C	25,2 °C	29,9 °C	34,4 °C
triéthanolemine "7,50"	$1,388 \cdot 10^{-6}$	$1,247 \cdot 10^{-6}$	$1,230 \cdot 10^{-6}$	$1,034 \cdot 10^{-6}$	$7,774 \cdot 10^{-7}$
triéthanolemine "7,75"	$2,519 \cdot 10^{-6}$	$2,261 \cdot 10^{-6}$	$2,235 \cdot 10^{-6}$	$1,899 \cdot 10^{-6}$	$1,422 \cdot 10^{-6}$
triéthanolemina "8,00"	$4,452 \cdot 10^{-6}$	$4,062 \cdot 10^{-6}$	$4,031 \cdot 10^{-6}$	$3,479 \cdot 10^{-6}$	$2,636 \cdot 10^{-6}$
triéthanolemina "8,25"	$7,892 \cdot 10^{-6}$	$7,096 \cdot 10^{-6}$	$7,055 \cdot 10^{-6}$	$6,088 \cdot 10^{-6}$	$4,623 \cdot 10^{-6}$
diéthanolamine "8,50"	$1,288 \cdot 10^{-6}$	$1,110 \cdot 10^{-5}$	$1,086 \cdot 10^{-5}$	$8,637 \cdot 10^{-6}$	$6,309 \cdot 10^{-6}$
diéthanolemine "8,75"	$2,338 \cdot 10^{-5}$	$2,011 \cdot 10^{-5}$	$1,901 \cdot 10^{-5}$	$1,585 \cdot 10^{-5}$	$1,149 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4,8 : paramètres cinétiques et thermodynamiques concernant l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(x\text{-}py)Cl]^{2+}$; T = 298,35 K, μ = 0,1 M ($NaClO_4$)

substituent	k_{OH} / $M^{-1} \cdot s^{-1}$	E_a / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^{\neq}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
CN-4	329	135,3 ± 1,0	248 ± 4
H-4[a)]	332	86,1 ± 0,8	84 ± 2
CH_3-4[a)]	279	93,3 ± 1,1	107 ± 2
C_2H_5[a)]	240	98,3 ± 1,2	122 ± 3
$(CH_3)_2$-3,5[a)]	194	85,7 ± 1,2	78 ± 3
$(CH_3)_2$-3,4[a)]	207	93,5 ± 1,5	104 ± 3
CH_3O-4[b)]	212	96,5	114,7
NH_2-4[c)]	78 ± 5	103 ± 2	129 ± 4
$(CH_3)_2N$-4	75 ± 5	102 ± 3	127 ± 6

a) [50]
b) [77]
c) [78]

Figure 4.5 : relation d'Arrhénius pour l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$; μ = 0,1 M ($NaClO_4$), calc

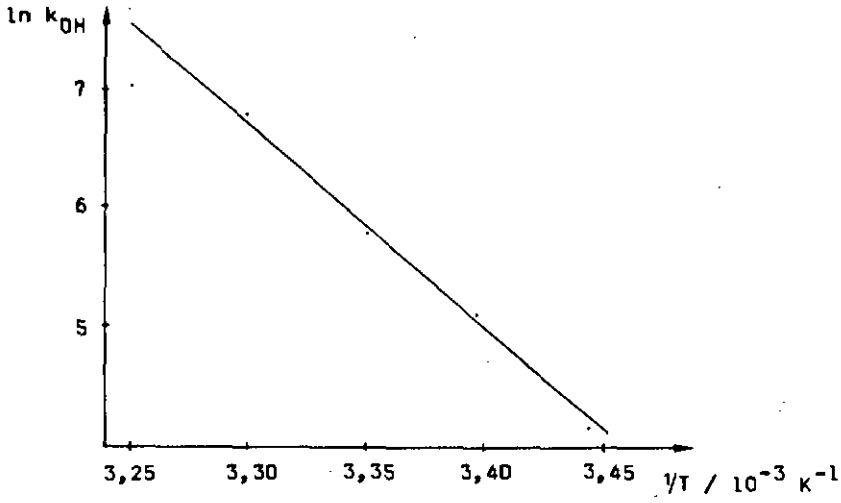


Figure 4.6 : relation de Hammett pour l'hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$; T = 298,35 K, μ = 0,1 M ($NaClO_4$), calc

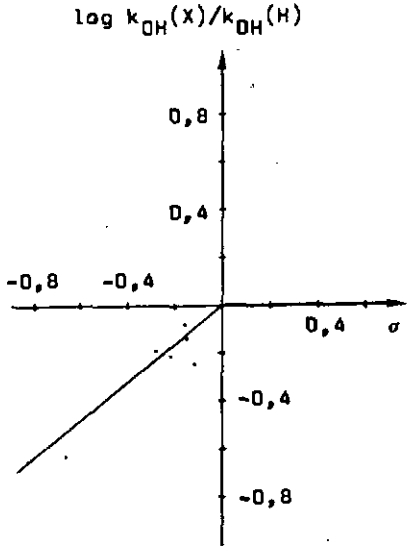


Tableau 4.9 : hydrolyse alcaline de cis-$[Co(en)_2(x\text{-}py)Cl]^{2+}$ et relation de Hammett; T = 298,35 K, μ = 0,1 M ($NaClO_4$)

substituant	σ	log $k_{OH}(X)/k_{OH}(H)$
CN-4	0,70	0,00
H-4	0,00	0,00
CH_3-4	-0,16	-0,08
C_2H_5-4	-0,15	-0,14
$(CH_3)_2$-3,5	-0,12	-0,23
$(CH_3)_2$-3,4	-0,22	-0,21
CH_3O-4	-0,28	-0,19
NH_2-4	-0,66	-0,63
$(CH_3)_2N$-4	-0,83	-0,65

Du graphe de la figure 4.6, on tire $\rho_{OH}(X \neq CN) = 0,79 \pm 0,08$ et $\rho_{OH}(X = CN) = 0,00$. La relation de Hammett de l'hydrolyse alcaline présente une cassure à l'origine. Ce n'est pas surprenant puisque les relations obtenues pour l'échange de proton des fonctions amines sont également coudées et que, comme démontré sous 4.4, ρ_{OH} est la somme de $\rho_{H/D}$ (échange de proton) et de ρ_{CB} (hydrolyse de la base conjuguée).

4.4 Constante de réaction d'hydrolyse de la base conjuguée

ρ_{OH} est la constante de réaction de l'hydrolyse alcaline globale, de la chloropentamine aux produits d'hydrolyse finale. $\rho_{H/O}$, constante de réaction d'échange de proton, est proportionnelle à la constante de réaction menant à la base conjuguée. ρ_{CB} correspond à l'étape déterminante de vitesse, étape pendant laquelle le groupe sortant quitte la base conjuguée formée au préalable. A l'aide de ρ_{OH} et de $\rho_{H/O}$, il est possible de calculer ρ_{CB}.

La réaction d'hydrolyse alcaline se déroule selon le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} Co(en)_2(X\text{-}py)Cl^{2+} & \underset{H_2O}{\overset{K_B\ OH^-}{\rightleftharpoons}} & Co(en\text{-}H)(en)(X\text{-}py)Cl^{+} \\ & & \Big\downarrow k_{CB} \quad -Cl^- \\ Co(en)_2(X\text{-}py)OH^{2+} & \xleftarrow{H_2O} & Co(en\text{-}H)(en)(X\text{-}py)^{2+} \end{array} \qquad (4.4)$$

k_{OH} est la grandeur mesurable et

$$k_{OH} = k_{CB} \cdot K_B \qquad (4.5)$$

pourvu que $K_B << 1$. Cette condition est satisfaite en général (cf. 1.1).

La constante de vitesse d'échange de proton est donnée par

$$k_{H/O,obs} = k_{H/O} \cdot [OO^-] \qquad (4.6)$$

A l'équilibre suivant :

$$Co\text{-}NH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1\ OH^-}{\rightleftharpoons}} Co\text{-}N^-$$

correspond la constante d'équilibre K_B

$$K_B = [CoN^-]/([CoNH][OH^-]) = k_1/k_{-1} \qquad (4.7)$$

Vu la forte basicité de $Co-N^-$, k_{-1} est contrôlée par le diffusion et donc en principe constante pour tous les complexes de la famille $[Co(en)_2(X-py)Cl]^{2+}$. Donc,

$$K_B = k_1/const \qquad (4.8)$$

k_1 est proportionnelle à $k_{H/D}$ puisque $k_{H/D}$ est une mesure relative de l'acidité des protons amines.

$$k_{H/D} = k_1 \cdot const' \qquad (4.9)$$

Par conséquent, la relation (4.5) devient à l'aide de (4.8) et de (4.9)

$$k_{OH} = k_{CB} \cdot k_{H/D} \cdot const'' \qquad (4.10)$$

La constante de réaction d'hydrolyse alcaline est donnée par :

$$\rho_{OH} = \frac{1}{\sigma} (\log k^X_{OH} - \log k^H_{OH}) \qquad (4.11)$$

En introduisant (4.10), il vient

$$\rho_{OH} = \frac{1}{\sigma} (\log(k^X_{CB} \cdot k^X_{H/D} \cdot const'') - \log(k^H_{CB} \cdot k^H_{H/D} \cdot const''))$$

$$= \frac{1}{\sigma} (\log k^X_{CB} - \log k^H_{CB}) + \frac{1}{\sigma} (\log k^X_{H/D} - \log k^H_{H/D}) \qquad (4.12)$$

Puisque ρ_{CB} et $\rho_{H/O}$ sont définies comme suit

$$\rho_{CB} = \frac{1}{\sigma} (\log k^{X}_{CB} - \log k^{H}_{CB}) \qquad (4.13)$$

$$\rho_{H/O} = \frac{1}{\sigma} (\log k^{X}_{H/O} - \log k^{H}_{H/O}) \qquad (4.14)$$

nous avons finalement

$$\rho_{OH} = \rho_{CB} + \rho_{H/O} \qquad (4.15)$$

Le tableau 4.10 présente les valeurs de ρ_{CB} obtenues à l'aide de la formule (4.15). ρ_{CB} a été calculée pour chaque base conjuguée formée, correspondant à la déprotonation des fonctions amines dont les signaux ont été suivis lors des cinétiques d'échange de proton.

<u>Tableau 4.10</u> : constante de réaction d'hydrolyse de la base conjuguée

	ρ_{CB}					
	A[a)]	B	C	D	E	F
$\sigma > 0$	0,54	0,79	0,88	0,59	0,49	0,41
$\sigma < 0$	0,59 ± 0,23	0,52 ± 0,21	0,66 ± 0,17	0,88 ± 0,12	0,79 ± 0,10	-0,08 ± 0,14

a) base conjuguée correspondant à la déprotonation de la fonction amine i (cf. 4.2), i = A à F

4.5 Cinétiques d'échange de proton de cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ et de cis-$[Co(en)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$

Les cinétiques d'échange de proton de cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ et de cis-$[Co(en)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$ ont été mesurées pour comparer leurs vitesses d'échange à celles des pentamines à ligand aromatique (pyridine substituée) et voir dans quelle mesure un substituant sur un ligand aliphatique modifie ces vitesses.

Les cinétiques d'échange de proton de tous les signaux amines des deux complexes ont été suivies dans les mêmes conditions que celles des complexes cis-$[Co(en)_2(X\text{-}4\ py)Cl]^{2+}$. La figure 4.7 montre les spectres RMN-^1H de ces deux substances. Les constantes de vitesse d'échange de proton sont données dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11 : déplacement chimique (DSS) et constante de vitesse d'échange de proton des signaux amines de cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ et de cis-$[Co(en)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$ (DSS = 0 ppm)

(a) cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$

δ / ppm	intégrale	$k_{H/D}$ / $M^{-1} \cdot s^{-1}$
5,54 a)	1	$2,02 \cdot 10^4$
5,38 a)	2	$4,72 \cdot 10^4$
5,21 a)	1	$2,33 \cdot 10^4$
4,79 a)	2	$4,46 \cdot 10^4$
4,45 a)	1	$1,53 \cdot 10^4$
4,36 a)	1	$1,37 \cdot 10^4$
3,54 b)	3	$5,76 \cdot 10^4$

a) proton(s) amine(s) de en
b) protons de NH_3

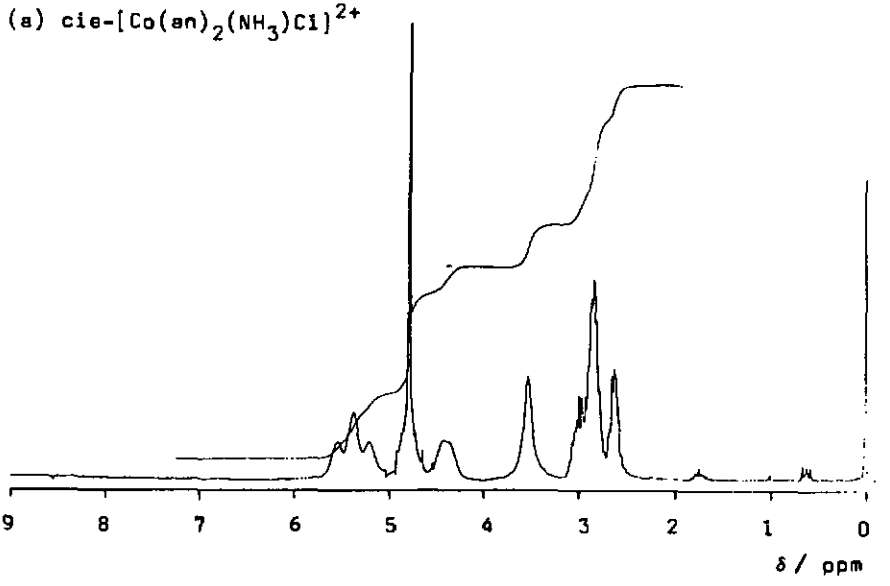
(b) cis-$[Co(en)_2(NH_2\text{-}OH)Cl]^{2+}$

δ / ppm	intégrale	$k_{H/D}$ / $M^{-1}.s^{-1}$
5,40 e)	2	$1,76\cdot10^5$
5,07 a)	3	$3,45\cdot10^5$
4,78 e)	3	-
4,37 b)	2	$3,34\cdot10^5$

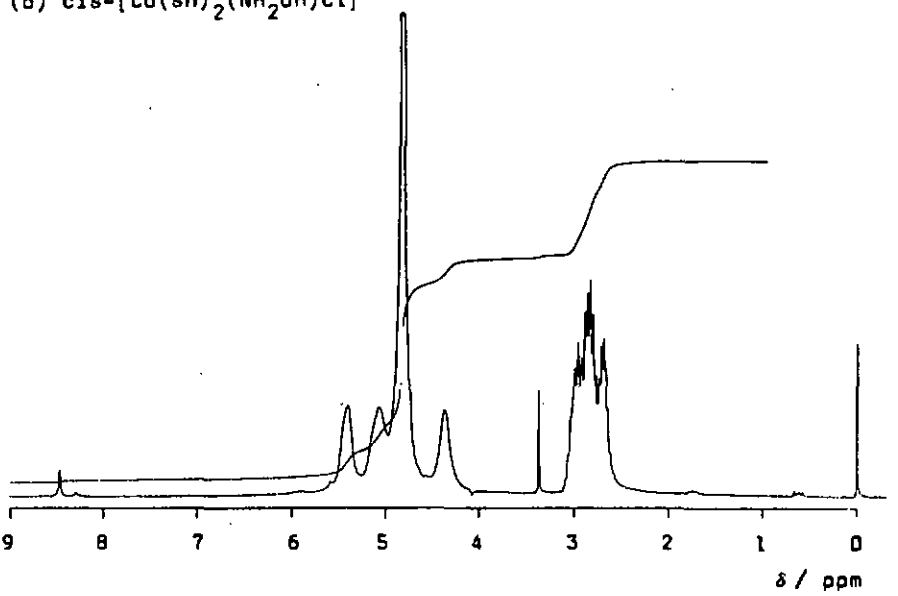
e) protons aminee de en
b) protons aminee de NH_2OH

Figure 4.7 : spectres RMN-^{1}H 200 MHz de (a) cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ et de (b) cis-$[Co(en)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$; T = 20 °C, solvent D_2O/D_2SO_4, référence DSS

(a) cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$



(b) cis-$[Co(sn)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$



5. QUELQUES CARACTERISTIQUES SPECTRALES DES PRODUITS UTILISES

Les spectres des composés nouveaux et de ceux dont les caractéristiques sont utilisées lors de dosages ou de cinétiques sont rassemblés dans ce chapitre.

Tableau 5.1 : données spectrales de mer-axo-[Co(dien)(dapo)Cl] $ZnCl_4$

VIS (T = 25 °C, HCl 0,1 M) :

$\epsilon_{max}(486) = 80,8\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(422) = 30,6\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

$\epsilon_{max}(370) = 79,1\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(345) = 67,1\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, HCl 0,1 M, fig. 5.1 e)) :

intersections : 506 nm

sommets : 543 nm (max), 463 nm (min),

$[\theta]_{463}(S(+)_{436}) = -763\ m^{\circ} \cdot l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$

RMN-^{1}H (200 MHz, T = 20 °C, D_2O/D_2SO_4, DSS, fig. 5.2 a)) :

6,80 ppm ($1^{a)}$; NH sec), 5,21 ppm (1; NH_2), 5,09 ppm (2; NH_2), 4,93 ppm (2; NH_2), 4,60 ppm (1; NH_2), 4,26 ppm (1; OH dapo), 4,09 ppm (2; NH_2 dapo, trans par rapport à Cl), 3,38 - 2,38 ppm (13; CH_2, CH)

RMN-^{13}C (50,3 MHz, T = 25 °C, D_2O/D_2SO_4, dioxanne (67,40 ppm (TMS)), fig. 5.3 b)) :

64,06 ppm ($6^{b)}$), 51,01 ppm (1), 50,95 ppm (4), 48,33 ppm (2), 48,29 ppm (3), 43,73 ppm (7), 43,40 ppm (5)

a) intégrale

b) voir numérotation des atomes de carbone à la fig. 5.3 a)

Tableau 5.2 : données spectrales de mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl] $ZnCl_4$

VIS (T = 25 °C, HCl 0,1 M) :

$\epsilon_{max}(481) = 92,4\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(418) = 38,4\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

$\epsilon_{max}(367) = 94,2\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(344) = 83,6\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, HCl 0,1 M, fig. 5.1 b)) :

intersections : 524, 363, 318 nm

sommets : 558 nm (max), 469 nm (min), 404 nm (max), 392 nm (min), 346 nm (max)

$[\theta]_{469}(S(+)_{436}) = -980\ m^{0} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

RMN-^{1}H (200 MHz, T = 20 °C, D_2O/D_2SO_4, DSS, fig. 5.2 b)) :

7,21 ppm (1[a]; NH sec), 5,28 ppm (1; NH_2), 5,10 ppm (2; NH_2), 4,98 ppm (2; NH_2), 4,70 ppm (1; NH_2), 4,30 ppm (1; OH dapo), 4,19 ppm (1; NH_2 dapo, trans par rapport à Cl), 3,24 - 2,43 ppm (13; CH_2, CH)

RMN-^{13}C (50,3 MHz, T = 25 °C, D_2O/D_2SO_4, dioxanne (67,40 ppm (TMS)), fig. 5.3 c)) :

63,97 ppm (6[b]), 50,29 ppm (1), 50,10 ppm (4), 47,80 ppm (2), 47,40 ppm (3), 43,54 ppm (7), 43,24 et 43,14 ppm (5)

a) intégrale

b) voir numérotation des atomes de carbone à la fig. 5.3 a)

<u>Tableau 5.3</u> : données spectrales de mer-exo-[Co(dien)(dapo)N_3] $ZnCl_4$ *a*

VIS (T = 25 °C, H_2O) :

ϵ_{max}(510) = 356,0 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, ϵ_{min}(435) = 78,0 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, H_2O, fig. 5.1 c)) :

intersections : 546, 431 nm

sommets : 568 nm (max), 494 nm (min), 393 nm (max)

$[\theta]_{494}(\delta(+)_{436})$ = -1559 $m^o \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

RMN-^{1}H (200 MHz, T = 20 °C, D_2O/D_2SO_4, DSS, fig. 5.2 c)) :

6,48 ppm (1[a]; NH acc), 5,09 ppm (1; NH_2), 4,68 ppm (3; NH_2), 4,48 ppm (2; NH_2), 4,28 ppm (1; OH dapo), 4,19 ppm (1; NH_2), 4,09 ppm (1; NH_2 dapo, trans par rapport à N_3), 3,13 ppm (6; CH, CH_2), 2,85 ppm (5; CH_2), 2,58 ppm (2; CH_2)

RMN-^{13}C (50,3 MHz, T = 25 °C, D_2O/D_2SO_4, dioxanne (67,40 ppm (TMS)), fig. 5.3 d)) :

64,48 ppm (6[b]), 50,32 ppm (1), 50,08 ppm (4), 48,22 ppm (2), 48.14 ppm (3), 44,29 ppm (7), 43,67 ppm (5)

a) intégrale
b) voir numérotation des atomes de carbone à la figure 5.3 a)

Tableau 5.4 : données spectrales de mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3] $ZnCl_4$

VIS (T = 25 °C, H_2O) :

ϵ_{max}(515) = 304,7 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, ϵ_{min}(437) = 74,2 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, H_2O, fig. 5.1 d)) :

intersections : 545, 518, 414, 383 nm

sommets : 570 nm (min), 528 nm (max), 467 nm (min), 400 nm (max)

$[\theta]_{467}(5(+)_{436})$ = -1557 $m^o \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

RMN-^{1}H (200 MHz, T = 20 °C, D_2O/D_2SO_4, DSS, fig. 5.2 d)) :

6,78 ppm (1[a]; NH sec), 5,08 ppm (1; NH_2), 4,68 ppm (3; NH_2), 4,48 ppm (2; NH_2), 4,28 ppm (1; OH depo), 4,25 ppm (1; NH_2), 3,68 ppm (1; NH_2 depo, trans par rapport à N_3), 3,13 ppm (5; CH, CH_2), 2,85 ppm (5; CH_2), 2,60 ppm (3; CH_2)

RMN-^{13}C (50,3 MHz, T = 25 °C, D_2O/D_2SO_4, dioxanne (67,40 ppm (TMS)), fig. 5.3 e)) :

64,31 ppm (6[b]), 49,95 ppm (1), 49,84 ppm (4), 47,39 ppm (2), 47.17 ppm (3), 44,07 ppm (7), 43,56 ppm (5)

a) intégrale

b) voir numérotation des atomes de carbone à la fig. 5.3 a)

Tableau 5.5 : données spectrales de mer-exo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$

VIS (T = 25 °C, $HClO_4$ 0,1 M) :

$\epsilon_{max}(473) = 111,2\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(409) = 31,4\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

$\epsilon_{max}(348) = 117,5\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(318) = 74,4\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, $HClO_4$ 0,1 M, fig. 5.1 e)) :

intersections : 504, 622, 388, 325 nm

sommets : 538 nm (max), 463 nm (min), 360 nm (max), 325 nm (min rel.)

$[\theta]_{463}(S(+)_{436}) = -765\ m^{o} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Tableau 5.6 : données spectrales de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$

VIS (T = 25 °C, $HClO_4$ 0,1 M) :

$\epsilon_{max}(470) = 89,7\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(407) = 30,9\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

$\epsilon_{max}(336) = 120,6\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(314) = 100,0\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

CD (T = 25 °C, $HClO_4$ 0,1 M, fig. 5.1 e)) :

intersections : 602, 507, 384 nm

sommets : 538 nm (max), 459 nm (min), 356 nm (max), 313 nm (min rel.)

$[\theta]_{459}(S(+)_{436}) = -957\ m^{o} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Tableau 5.7 : données spectrales de cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]Cl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$

VIS (T = 25 °C, HCl 0,1 M) :

$\epsilon_{max}(518) = 82{,}4\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(420) = 23{,}5\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

$\epsilon_{max}(364) = 97{,}1\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\epsilon_{min}(342) = 81{,}2\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

RMN-^{1}H (200 MHz, T = 20 °C, D_2O/D_2SO_4, DSS, fig. 5.2 e)) :

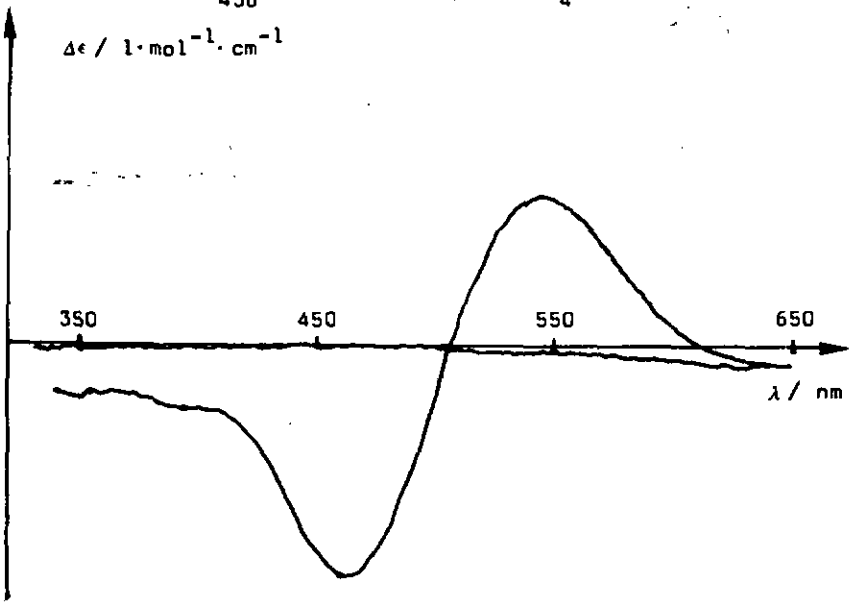
9,14 ppm (2[a]; py), 8,16 ppm (2; py), 6,26 ppm (2; NH_2, A ou E[b]), 5,87 ppm (1; NH_2, B), 5,55 ppm (1; NH_2, C), 5,34 ppm (1; NH_2, D), 4,80 ppm (2; NH_2, A ou E), 4,58 ppm (1; NH_2, F), 2,93 ppm (5; CH_2), 2,71 ppm (2; CH_2), 2,25 ppm (1; CH_2)

a) intégrale

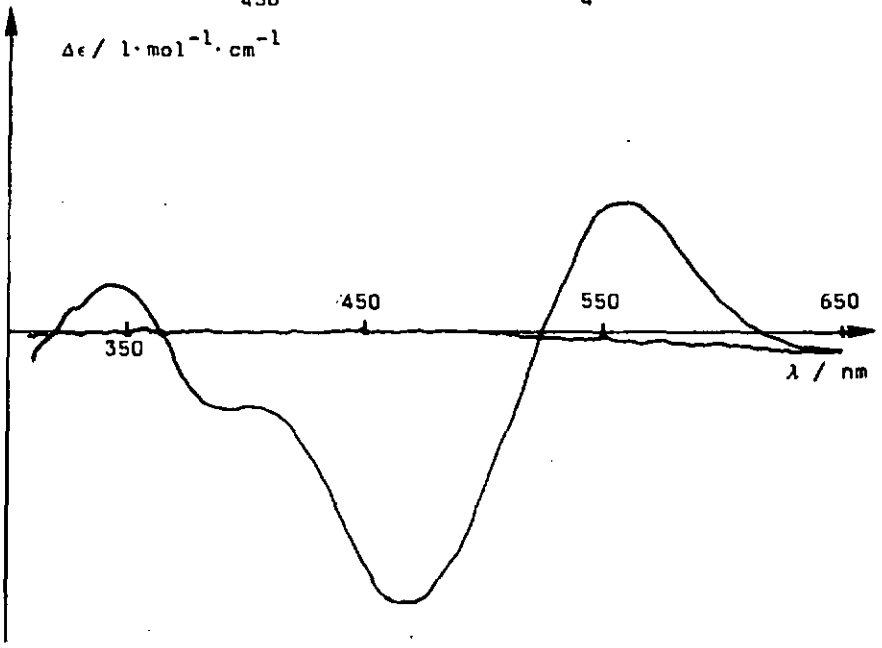
b) dénomination des atomes d'hydrogène : voir fig. 5.2 e)

Figure 5.1 : spectres CD

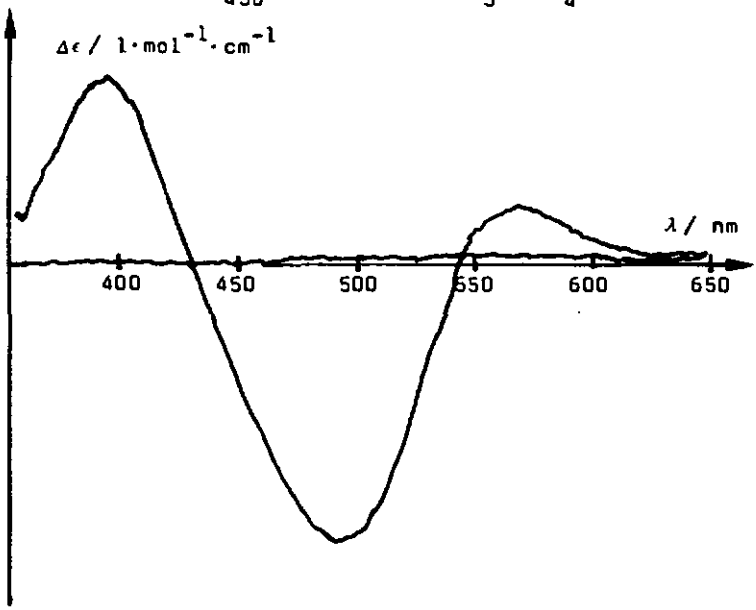
(a) mer-exo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)Cl]ZnCl$_4$



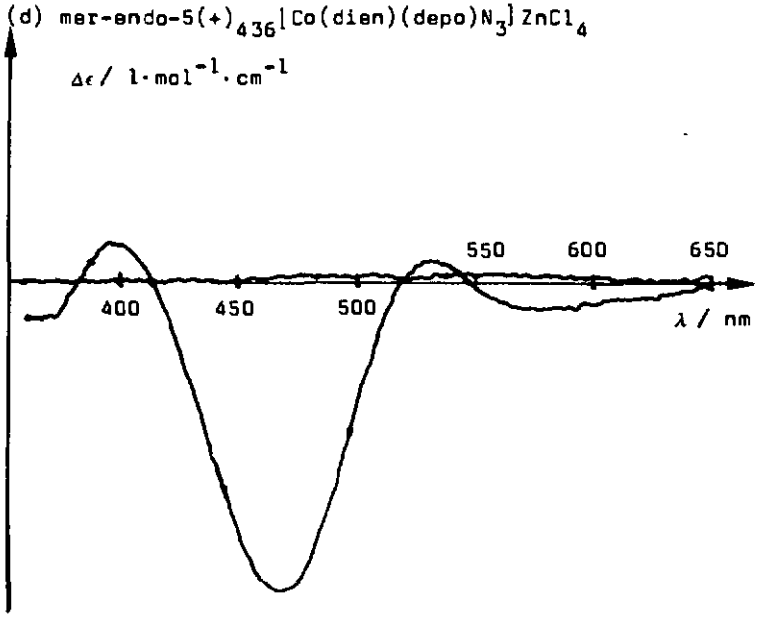
(b) mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)Cl]ZnCl$_4$



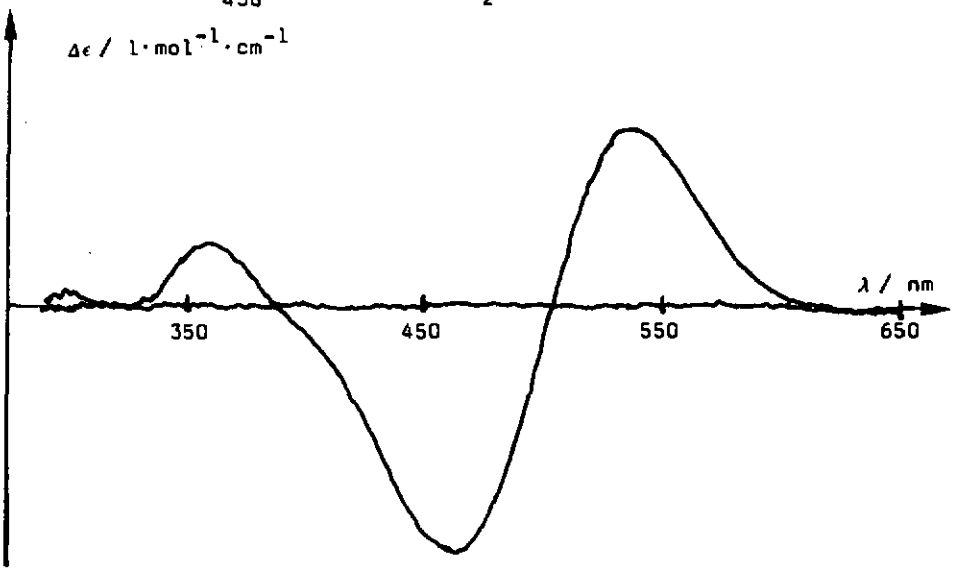
(c) mer-exo-5(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



(d) mer-endo-5(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



(e) mer-exo-5(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)H_2O]$^{3+}$



(f) mer-endo-5(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)H_2O]$^{3+}$

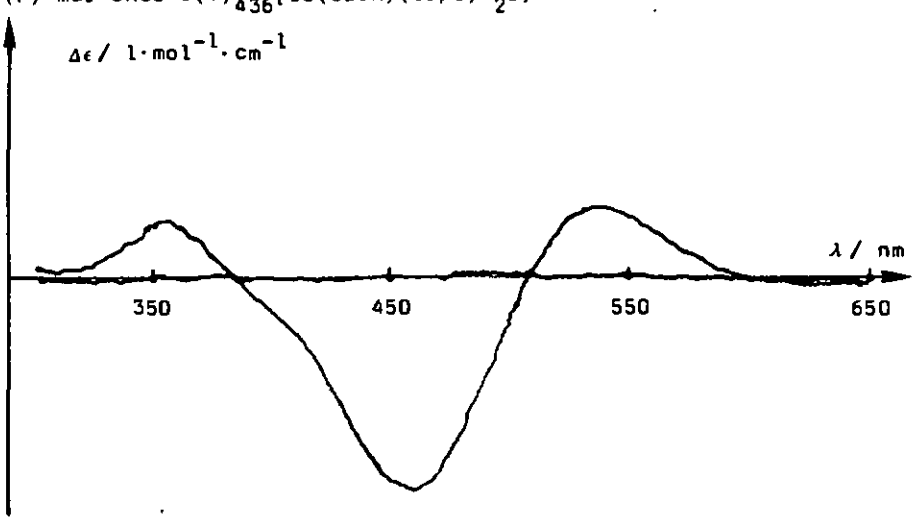
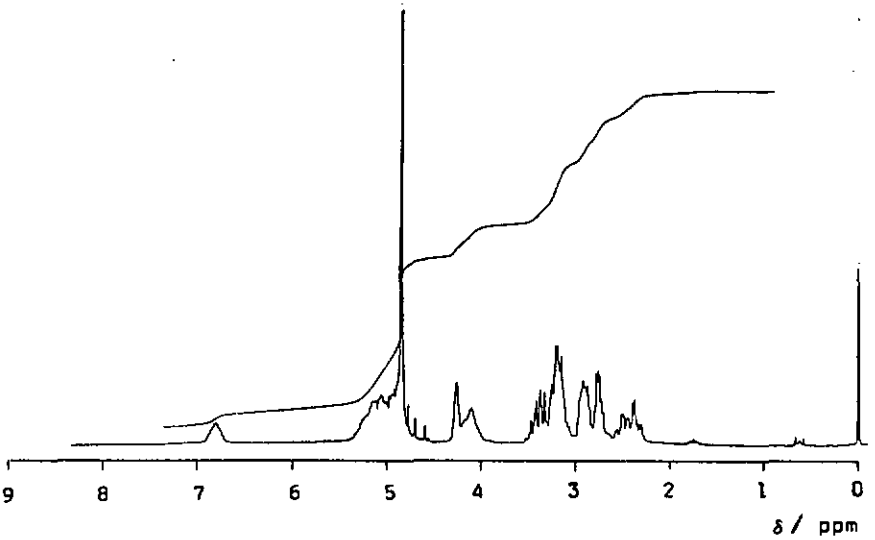
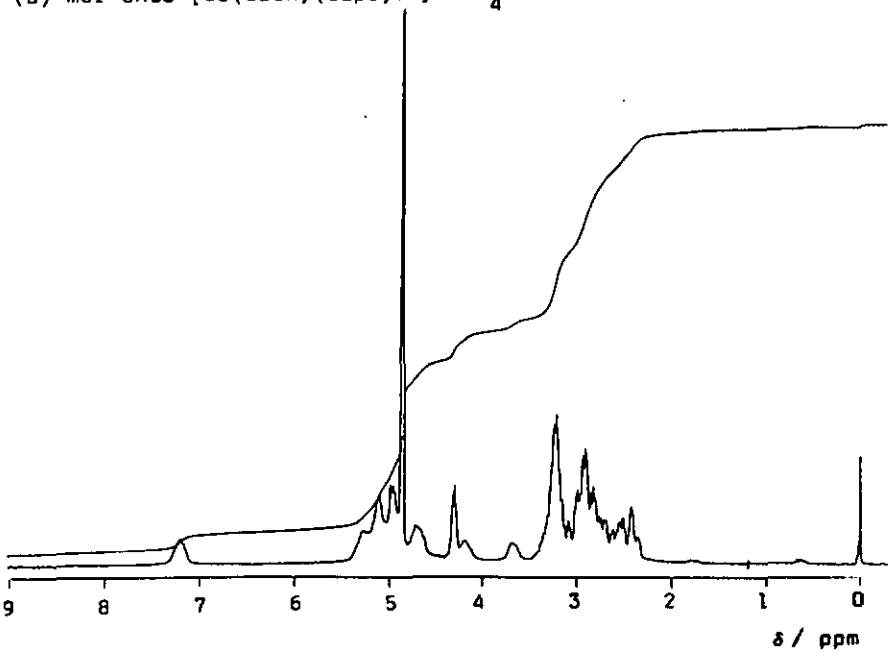


Figure 5.2 : spectres RMN-^{1}H

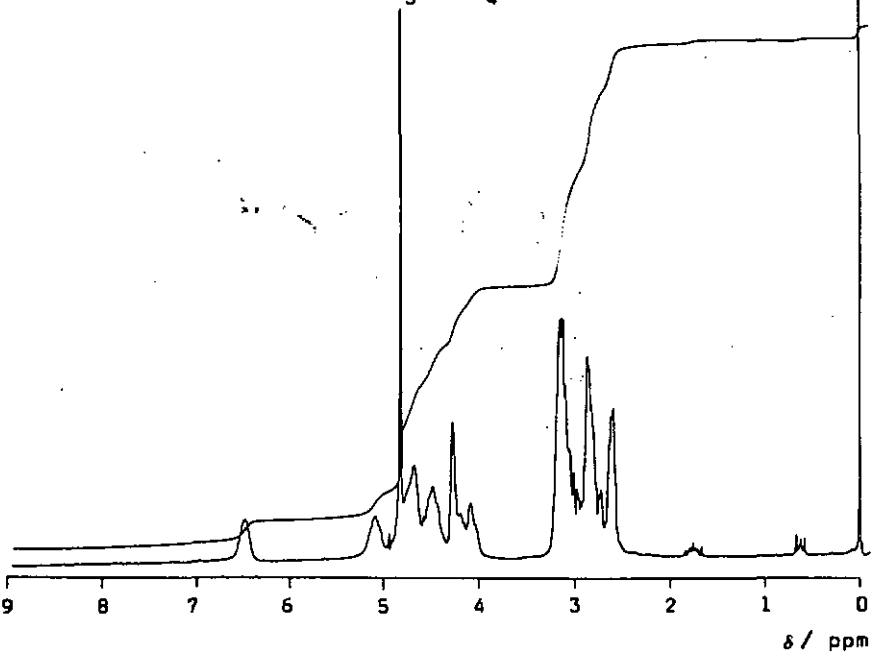
(a) mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$



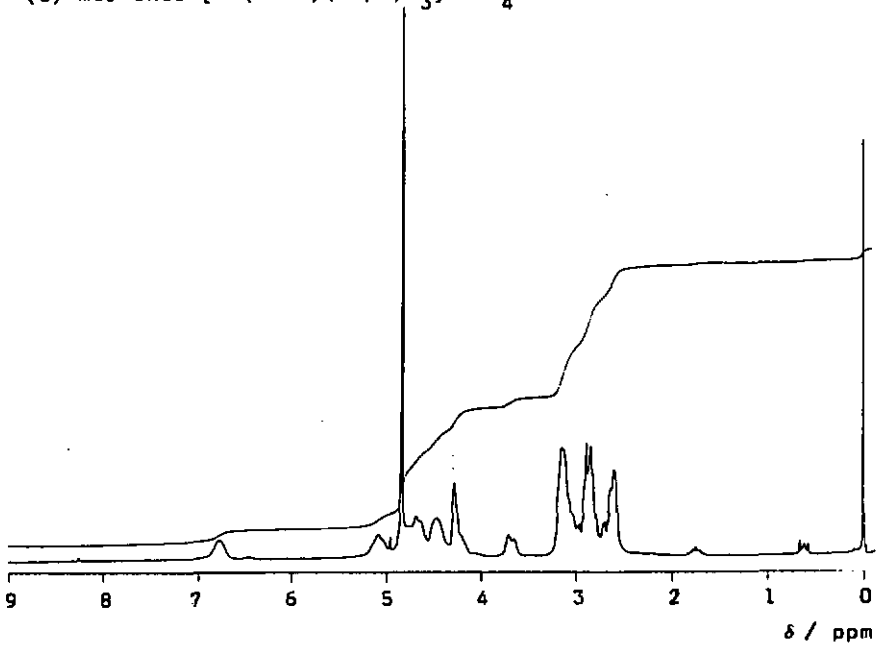
(b) mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$



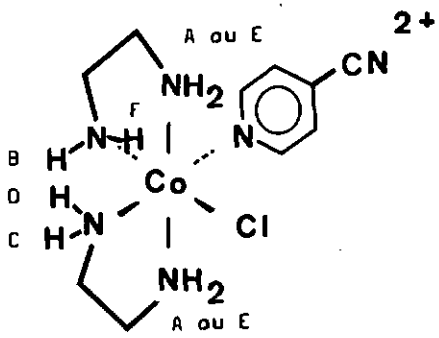
(c) mer-exo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



(d) mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



(e) cis-$[Co(en)_2(CN\text{-}4\ py)Cl]Cl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$



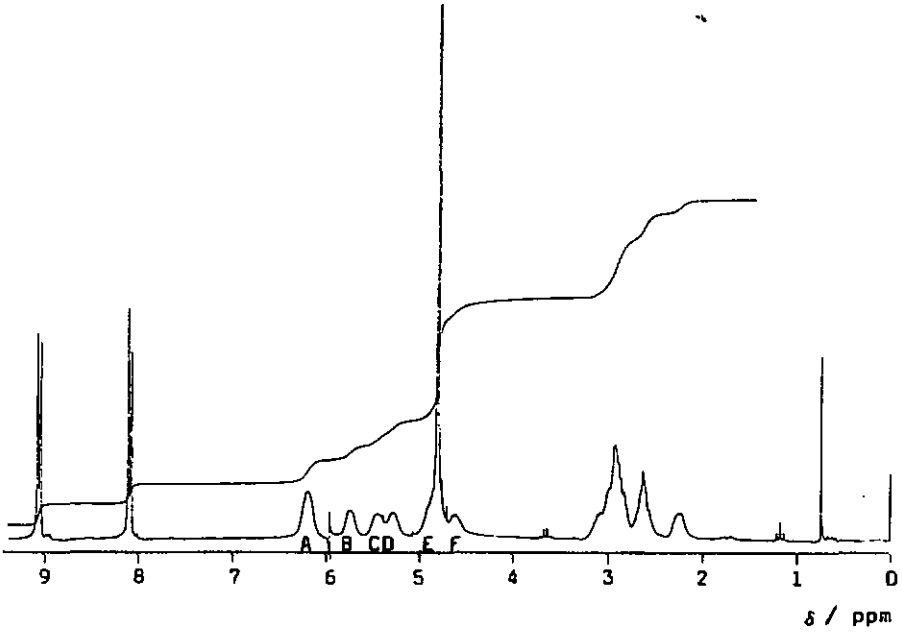
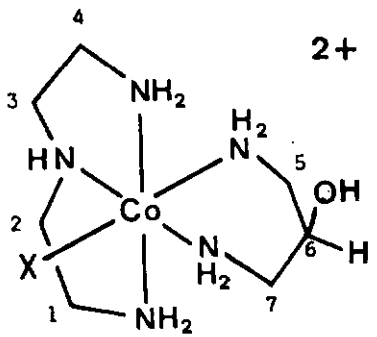


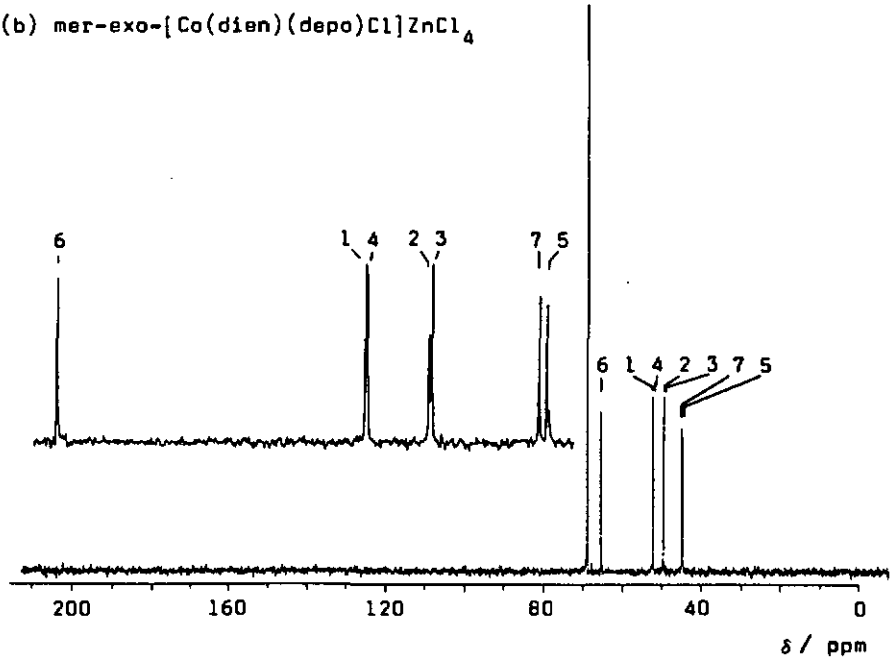
Figure 5.3 : spectres RMN-^{13}C

(a) numérotation des atomes de carbone

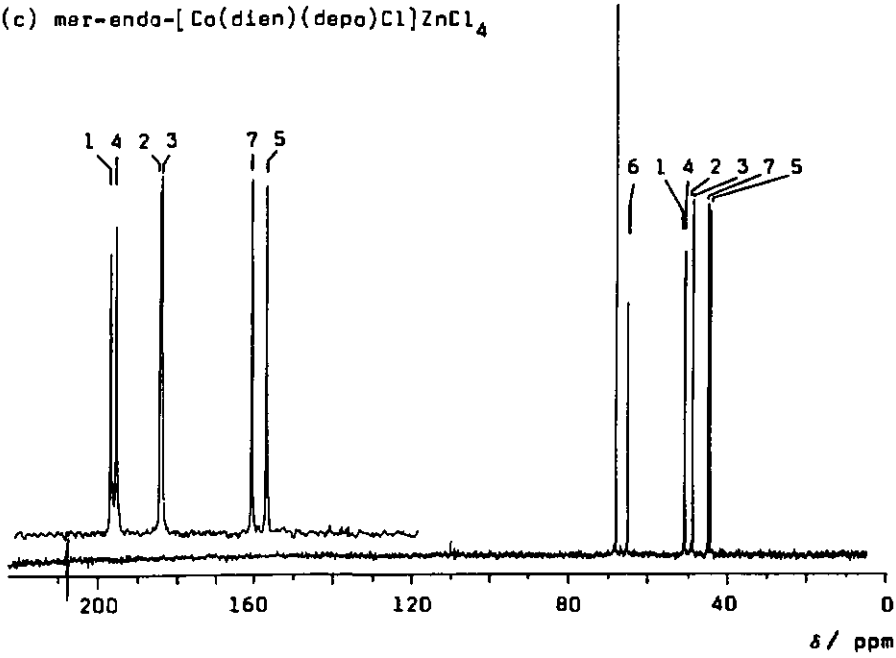


Les signaux ont été attribués à l'aide de déplacements chimiques tabulés [63]. La distinction entre les atomes 1 et 4, 2 et 3, 5 et 7 fut obtenue par comparaison des variations des déplacements chimiques de ces atomes dans les quatre spectres mesurés (mer-exo- et mer-endo-chloro, mer-exo- et mer-endo-azoto).

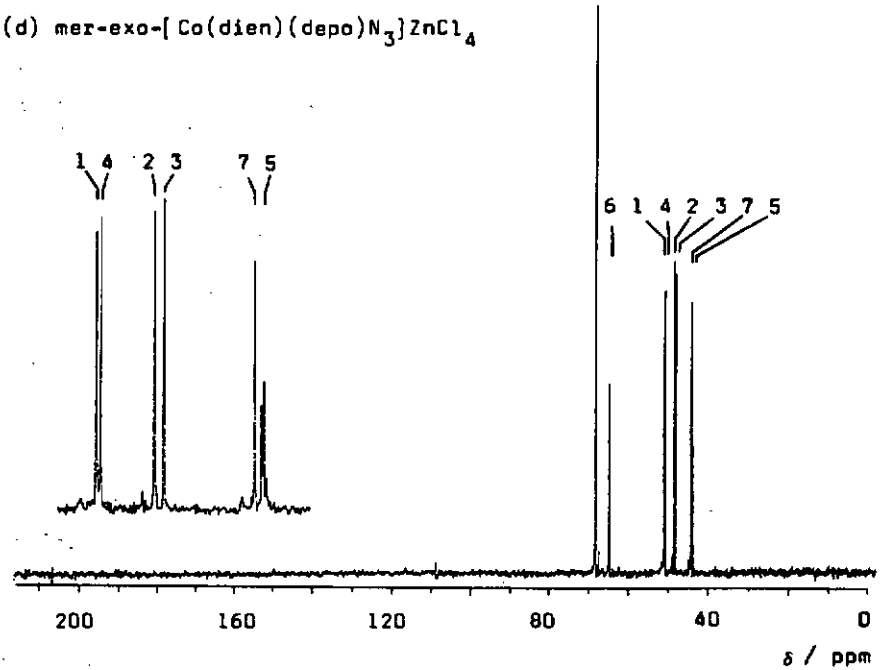
(b) mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$



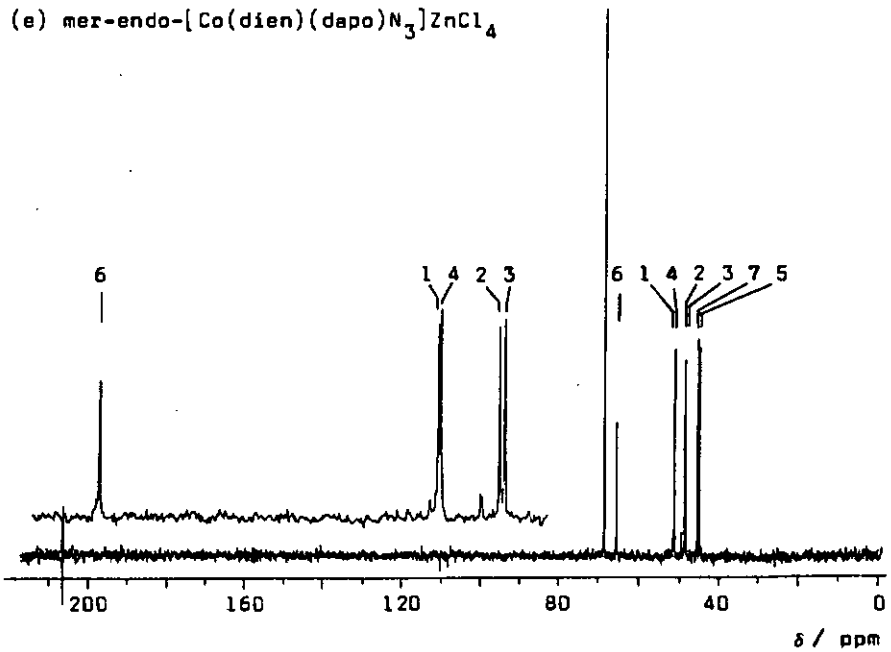
(c) mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$



(d) mer-exo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



(e) mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$



6. DETERMINATION DE LA CONFIGURATION ABSOLUE : STRUCTURE AUX RAYONS-X DE mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$ SOUS FORME DE SELS di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)

Trois des quatre diastéréoisomères des complexes mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$ ont pu être cristallisés avec le même anion, l'acide dibenzoyl-L-tartrique. Habituellement, cet acide n'est utilisé que pour dédoubler le complexe mer-endo-azote et n'isoler qu'un seul antipode. Seul l'énantiomère mer-exo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$ n'a pas cristallisé quelle que soit la voie de synthèse empruntée (10.28.1 ou 10.28.2). Comme l'anion est optiquement actif, la configuration absolue des complexes peut être établie de même que la configuration de l'azote secondaire.

Aucun système de nomenclature officiel n'existe pour désigner la configuration absolue d'un complexe du type de ceux dont nous avons déterminé la structure cristalline. Nous pouvons quand même leur attribuer une désignation sans équivoque par extension des règles de Cahn, Ingold et Prelog comme l'avait fait Tinnar [33, 34]. Le centre asymétrique est le carbone porteur du groupe OH (R ou S) du diamino-1,3 propanol-2. L'asymétrie vient de la différence de coordination (cis ou trans) de l'amine secondaire et de l'azoture par rapport aux atomes d'azote coordinateurs du dapo (priorité cis > trans). Pour chaque antipode, nous donnons également le signe du signal ORD à 436 nm.

Le couple d'énantiomères mer-endo cristallise dans le même groupe spatial (triclinique P1). Les cristaux du diastéréoisomère mer-exo-R(-)$_{436}$ sont orthorhombiques ($P2_12_12_1$). Dans les trois cas, deux molécules d'acide dibenzoyl-L-tartrique gardent une fonction carboxylique protonée et servent de contre-ions. Le nombre de molécules d'eau de cristallisation varie d'une structure à l'autre.

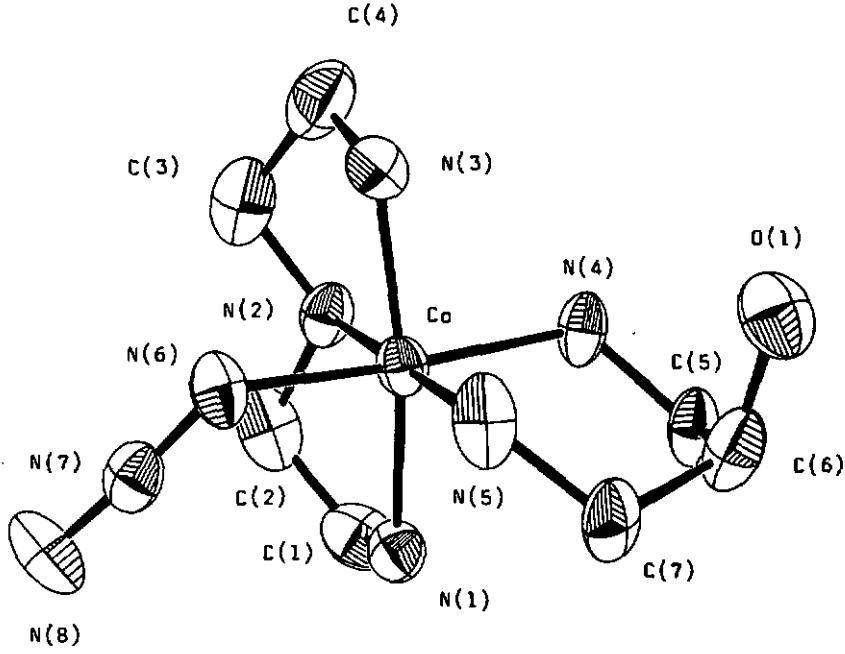
Au niveau des complexes, peu de données diffèrent. La coordination autour du cobalt est octaédrique déformée (angle N(1)-Co-N(3) ≅ 169 °, cf. tableau 6.4). L'angle de valence C(2)-N(2)-C(3) est particulièrement ouvert (116,5 ° (exo-R), 117,5 ° (endo-R), 118,7 ° (endo-S)). Ces valeurs sont comparables à celle dans le complexe $[Co(dien)_2]^{3+}$ où cet angle vaut 116,2(7) ° (mécanique moléculaire 115,4 °) [93]. Dans les trois diastéréoisomères, la conformation du cycle de chélation du diamino-1,3 propanol-2 est chaise (figure 6.1). Le groupe OH occupe la position axiale. Aucun désordre (OH axial ou équatorial) n'est observé comme dans la structure du complexe $[Co(bamp)(dapo)N_3]^{2+}$ [33] (bamp : bisaminométhyl-2,6 pyridine). Les cycles de chélation du diéthylènetriamine sont toujours de conformation enveloppe asymétrique ou presque, sauf le cycle CoN(1)C(1)C(2)N(2) de mer-endo-R(-)$_{436}$ qui est gauche. La seule différence au niveau des cycles de chélation ne vient pas du passage de l'isomère mer-exo à l'isomère mer-endo, mais d'un énantiomère endo à l'autre.

Le changement de configuration au niveau de l'azote secondaire se manifeste par une orientation différente du ligand azoture. Dans l'isomère mer-endo, l'azoture est pointé vers l'extérieur dans le même demi-espace que O(1). Dans l'isomère mer-exo, il est tourné du côté de C(2) dans le demi-espace opposé à O(1). Les seules modifications notables de longueurs de liaison et d'angles provoquées par l'inversion de l'azote secondaire se situent dans l'environnement immédiat de cet atome. L'angle N(2)-Co-N(6) est plus refermé de 7 ° (cf. tableau 6.4) dans l'épimère mer-endo. Cette différence peut être expliquée par la plus grande proximité des atomes C(2) et C(3) dans l'isomère mer-exo qui repoussent l'azoture. Ces atomes occupent le rabat des enveloppes des cycles de chélation et ces derniers sont orientés du côté de l'azoture dans mer-exo. La fermeture de l'angle N(2)-Co-N(6) dans l'épimère mer-endo se traduit par une ouverture de l'angle N(4)-Co-N(5) de 2,5 °. La différence de longueur due à la coordination sur le cobalt entre les liaisons N(6)-N(7) et N(7)-N(8) de l'azoture est plus grande pour

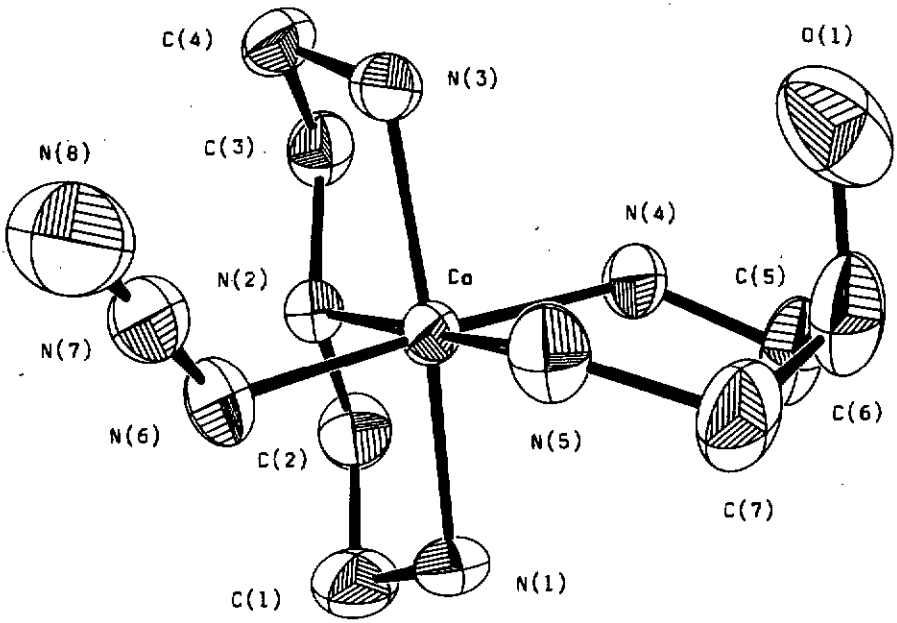
mer-exo (dans N_3^- libre, les longueurs des liaisons sont identiques et valent 1,16 Å; dans HN_3, elles sont de 1,24 et 1,13 Å [94]).

<u>Figure 6.1</u> : dessins (ORTEP [86]) des complexes (a) mer-exo-$R(-)_{436}[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$, (b) mer-endo-$R(-)_{436}[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ et (c) mer-endo-$S(+)[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ donnant le système de numérotation des atomes et les ellipsoïdes de vibration (seuil de probabilité de 50 %)

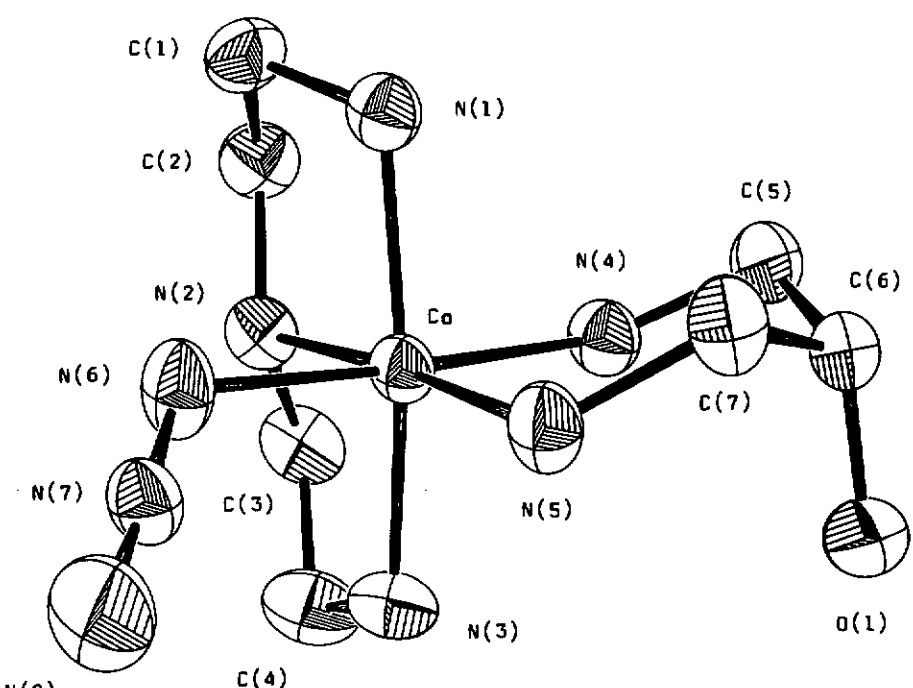
(a) mer-exo-$R(-)_{436}[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$



(b) mer-ando-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$· 2,75 H_2O

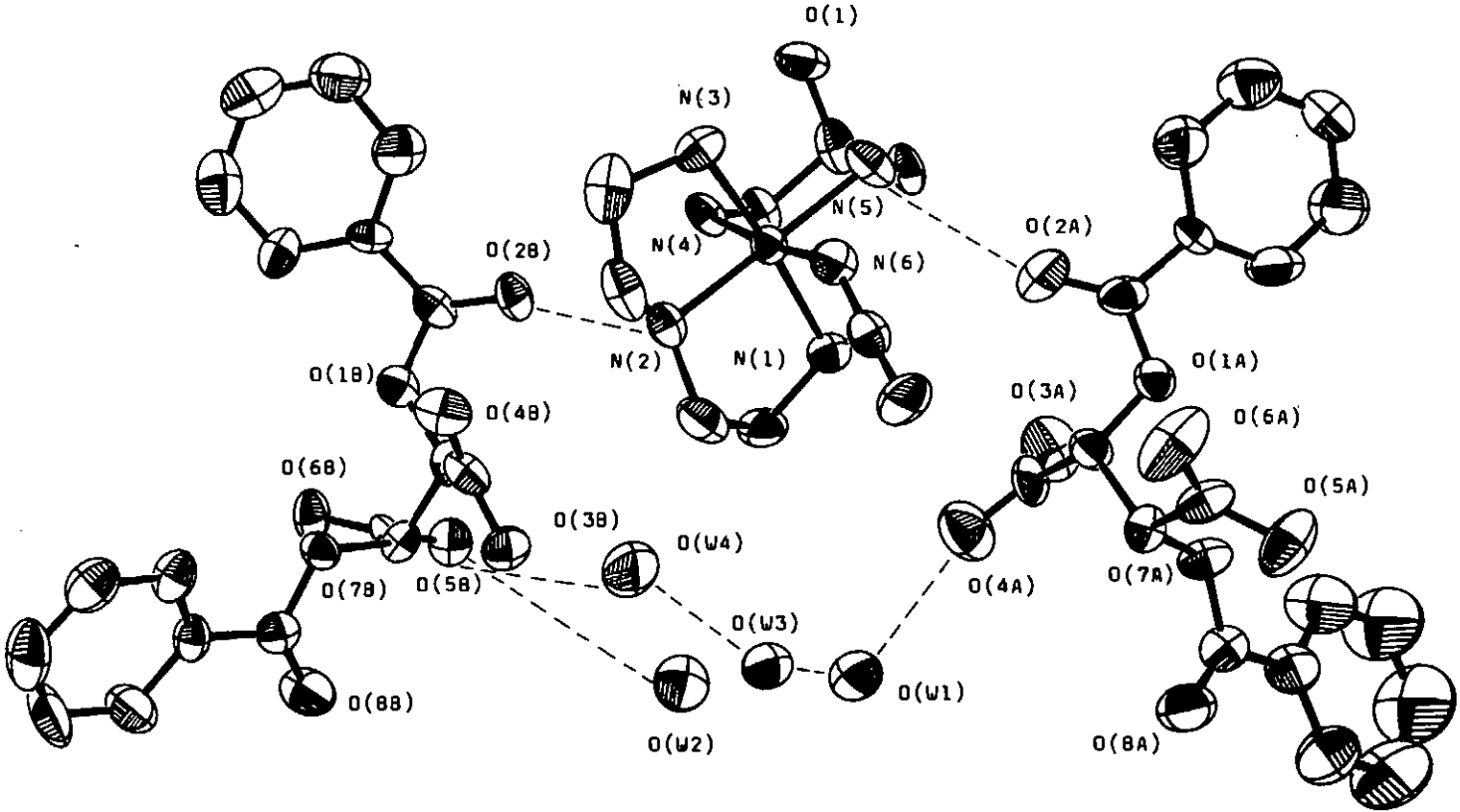


(c) mer-ando-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$· 5,75 H_2O

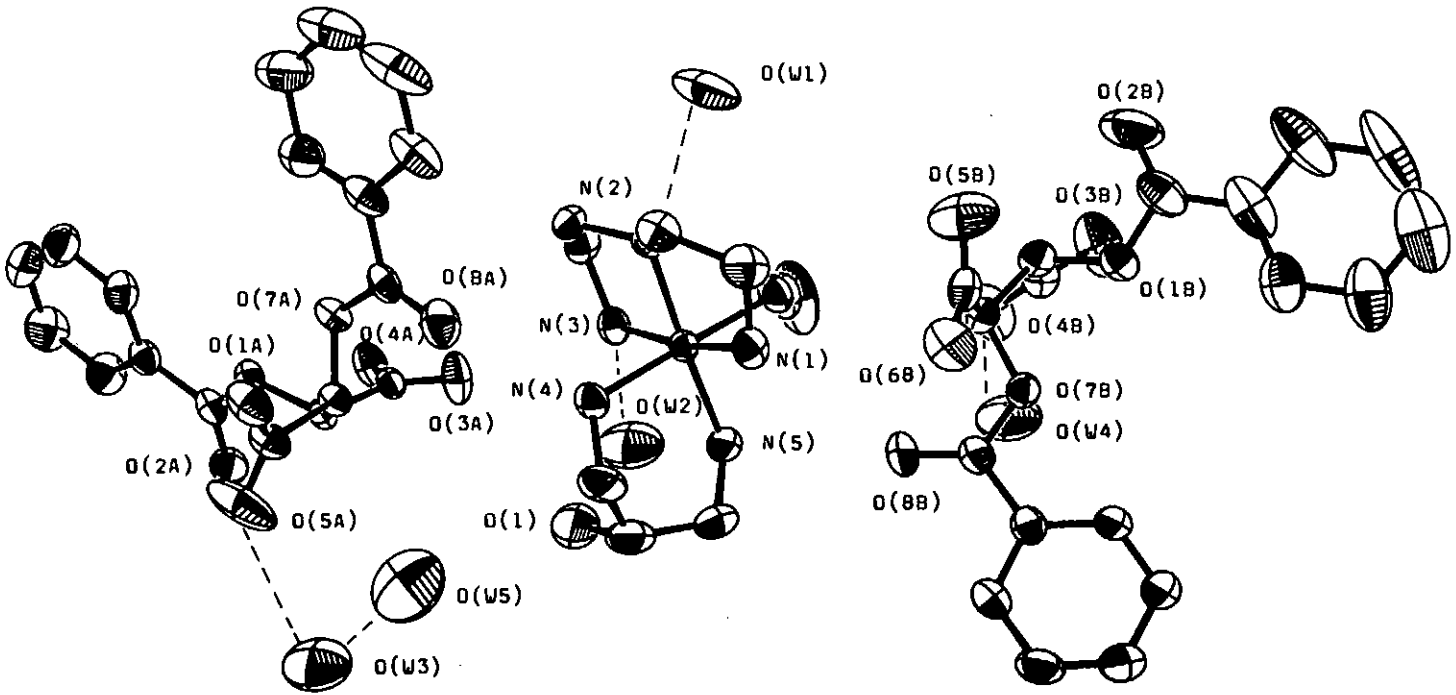


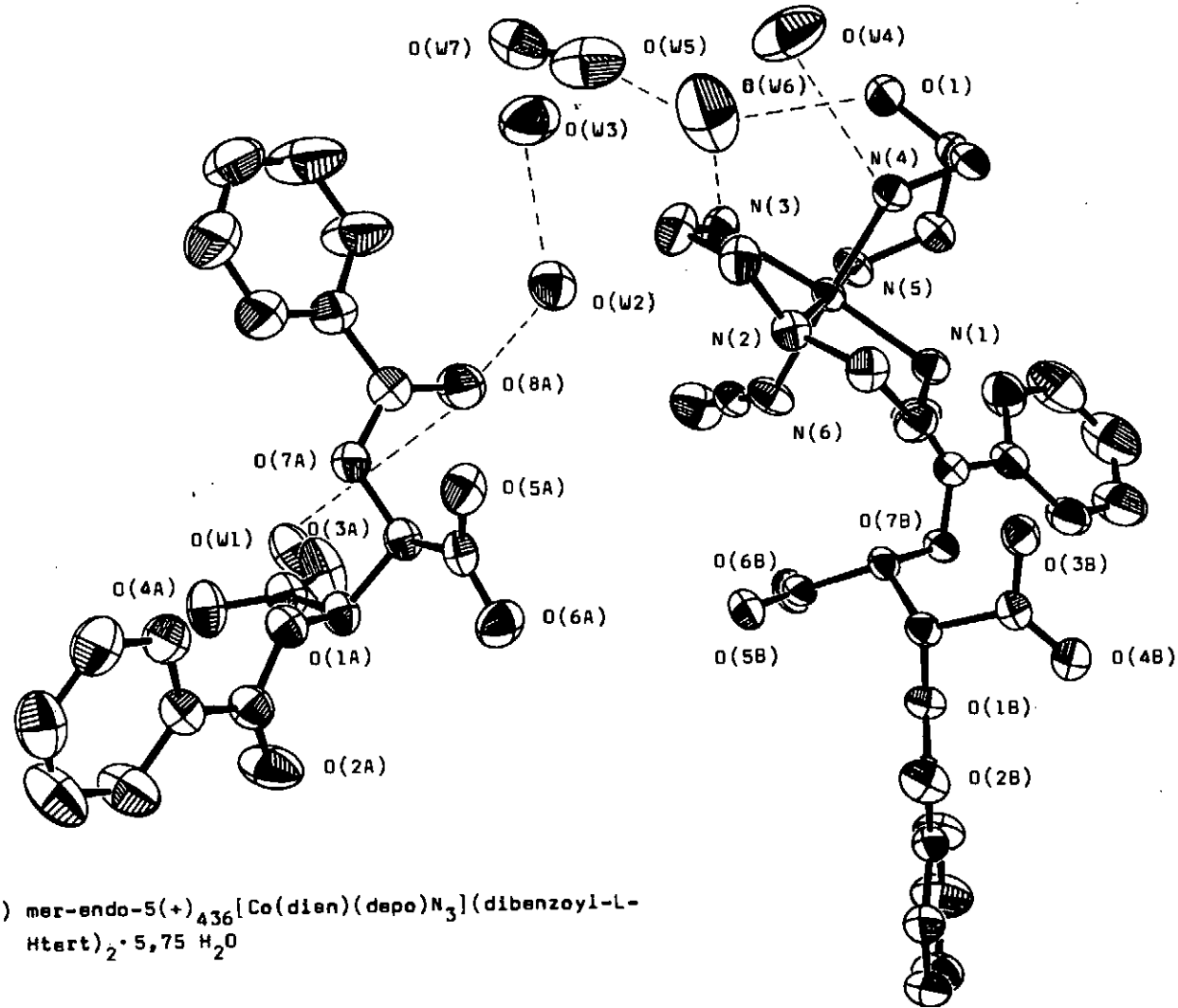
<u>Figure 6.2</u> : dessins (ORTEP [86]) de l'arrangement dans la maille élémentaire du complexe, des deux anions et des molécules d'eau de cristallisation des cristaux de (a) mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·4 H_2O, (b) mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·2,75 H_2O et (c) mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzyol-L-Htart)$_2$ ·5,75 H_2O. Seuls les hétéroatomes sont numérotés. Les traits discontinus indiquent les distances non liantes (≤ 3,0 Å) entre atomes de la même maille élémentaire.

(a) mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htert)$_2$·4 H_2O



(b) mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htert)$_2$·2,75 H_2O





(c) mer-endo-5(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O

Tableau 6.1 : données cristallographiques de mer-exo-R(-)$_{436}$ $[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl\text{-}L\text{-}Htart)_2 \cdot 4\ H_2O$

Formule brute	$C_{43}H_{57}CoN_8O_{21}$
Masse moléculaire	1080,91
Groupe spacial	orthorhombique, $P2_12_12_1$
a [Å]	7,676(1)
b [Å]	19,457(1)
c [Å]	34,702(2)
V [Å^3]	5182,8
Z	4
d_{obs} [g·cm^{-3}]	1,38(D) par la méthode de flottation dans CCl_4/C_6H_6
d_{calc} [g·cm^{-3}]	1,385
Aspect extérieur du cristal	aiguille rouge
Dimensions du cristal [mm]	0,11 x 0,19 x 0,38
Rayonnement	MoK_α, λ = 0,71073 Å (monochromateur de graphite)
Acquisition des données	balayage de ω et de θ h 0 - 20, k 0 - 20, l 0 - 37
Limites de θ	2,5 $^o \leq \theta \leq$ 22,5 ^{o}
Nb de réflexions uniques	3722
Nb de réflexions utilisées	2546 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)$^{a)}$
Coefficient d'absorption (μ_λ), cm^{-1}	0,90
Méthode de raffinement	"blocked full-matrix least-squares"
Nb de réflexions / nb de paramètres	3,8

Teblaeu 6.1 (suite)

Valeur de R finale	0,059
Valeur finale de R pondéré	$\Sigma\sqrt{w}(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)/\Sigma\sqrt{w}F_o$ = 0,052
w	$(\sigma^2\lvert F_o\rvert + 0{,}00611\lvert F_o\rvert^2)^{-1}$ [84]
Déplacement de paramétre / déviation standerd estimée, dans le dernier cycle de raffinement	$\Delta/\sigma_{max} = 0{,}7$, $\Delta/\sigma_{moyen} < 0{,}1$
Densité résiduelle de la derniére synthése de différence	0,52(max), -0,73(min) $e\text{Å}^{-3}$

a) 9 réflexione supprimées

Tableau 6.2 : données cristallographiques de mer-endo-R(-)$_{436}$ $[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl\text{-}L\text{-}Htart)_2 \cdot 2{,}75\ H_2O$

Formule brute	$C_{43}H_{54}CoN_8O_{19,5}$
Masse moléculaire	1053,89
Groupe spacial	triclinique, P1
a [Å]	8,062(3)
b [Å]	10,296(1)
c [Å]	15,056(2)
α [°]	80,55(1)
β [°]	85,18(2)
γ [°]	89,10(2)
V [Å^3]	1228,4
Z	1
d_{obs} [g·cm^{-3}]	1,43(1) par la méthode de flottation dans CCl_4/C_6H_6
d_{calc} [g·cm^{-3}]	1,419
Aspect extérieur du cristal	bâtonnet rouge
Dimensions du cristal [mm]	moyenne de trois cristaux 0,1 x 0,3 x 0,3
Rayonnement	MoK_α, λ = 0,71073 Å (monochrometeur de graphite)
Acquisition des données	balayage de ω h ± 8, k ± 11, l 0 - 16
Limites de θ	0 °$\leq \theta \leq$ 23 °
Nb de réflexions uniques	3921
Nb de réflexions utilisées	3770 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)$^{e)}$
Coefficient d'absorption (μ_λ), cm^{-1}	3,9

Tableau 6.2 (suite)

Méthode de raffinement	"blocked full-matrix least-squares"
Nb de réflexions / nb de paramètres	5,5
Valeur de R finale	0,035
Valeur finale de R pondéré	$\Sigma\sqrt{w}(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)/\Sigma\sqrt{w}F_o$ = 0,037
w	$(\sigma^2\lvert F_o\rvert + 0{,}00611\lvert F_o\rvert^2)^{-1}$ [84]
Déplacement de paramètre / déviation standard estimée, dans le dernier cycle de raffinement	Δ/σ_{max} = 0,33 (2,0 pour O(W3)), $\Delta/\sigma_{moyen} \leq 0{,}1$
Densité résiduelle de la dernière synthèse de différence	0,36(max), -0,22(min) $eÅ^{-3}$

a) 7 réflexions rejetées

Tableau 6.3 : données cristallographiques de mer-endo-S(+)$_{436}$ $[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl\text{-}L\text{-}Htart)_2 \cdot 5{,}75\ H_2O$

Formule brute	$C_{43}H_{60,5}CoN_8O_{22,75}$
Masse moléculaire	1112,43
Groupe spacial	triclinique, P1
a [Å]	7,742(1)
b [Å]	10,014(1)
c [Å]	18,045(2)
α [°]	99,57(1)
β [°]	92,87(1)
γ [°]	102,56(1)
V [Å^3]	1341,1
Z	1
d_{obs} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,38(1) par la méthode de flottation dans CCl_4/C_6H_6
d_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,377
Aspect extérieur du cristal	bâtonnet rouge
Dimensions du cristal [mm]	0,19 x 0,42 x 0,46
Rayonnement	MoK_α, λ = 0,71073 Å (monochromateur de graphite)
Acquisition des données	balayage de ω et de , h ± 10, k ± 13, l 0 - 23
Limites de θ	2,5 ° ⩽ θ ⩽ 27,5 °
Nb de réflexions uniques	5633
Nb de réflexions utilisées	5517 ($F_o > 5\sigma(F_o)$)$^{a)}$
Coefficient d'absorption (μ_λ), cm^{-1}	3,48

Tableau 6.3 (suite)

Méthode de reffinement	"blocked full-metrix leeet-equeree"
Nb de réflexione / nb de peremétree	7,6
Valeur de R finale	0,034
Valeur de R pondéré	$\Sigma\sqrt{w}(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)/\Sigma\sqrt{w}F_o$ = 0,039
w	$(\sigma^2\lvert F_o\rvert + 0{,}00611\lvert F_o\rvert^2)^{-1}$ [84]
Déplecement de peremétre / déviation standerd estimée, dene le dernier cycle de reffinement	$\Delta/\sigma_{max} = 0{,}37$, $\Delta/\sigma_{moyen} < 0{,}1$
Densité réeiduelle de la dernière synthése de différence	0,34(mex), -0,63(min) $eÅ^{-3}$

e) 8 réflexions supprimées

Tableau 6.4 : longueur des liaisons [Å] et angles [°] dans les complexes mer-exo-$R(-)_{436}$, mer-endo-$R(-)_{436}$ et mer-endo-$S(+)_{436}$ $[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ sous forme de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)

liaison, angle	mer-exo-$R(-)_{436}$ a)	mer-endo-$R(-)_{436}$	mer-endo-$S(+)_{436}$
Co-N(1)	1,972(6)	1,972(3)	1,982(4)
Co-N(2)	1,951(6)	1,940(3)	1,935(3)
Co-N(3)	1,962(6)	1,969(3)	1,973(3)
Co-N(4)	1,994(5)	1,981(3)	1,999(3)
Co-N(5)	1,964(7)	1,972(4)	1,985(4)
Co-N(6)	1,966(6)	1,965(3)	1,950(4)
N(1)-C(1)	1,487(10)	1,493(5)	1,505(5)
C(1)-C(2)	1,504(12)	1,505(5)	1,514(7)
C(2)-N(2)	1,483(10)	1,483(5)	1,470(5)
N(2)-C(3)	1,476(11)	1,478(4)	1,480(5)
C(3)-C(4)	1,498(14)	1,514(6)	1,507(6)
C(4)-N(3)	1,508(11)	1,508(5)	1,494(5)
N(4)-C(5)	1,489(10)	1,491(5)	1,486(5)
C(5)-C(6)	1,517(12)	1,518(5)	1,498(7)
C(6)-O(1)	1,417(11)	1,426(4)	1,412(7)
C(6)-C(7)	1,516(12)	1,508(4)	1,499(8)
C(7)-N(5)	1,477(11)	1,483(5)	1,469(6)
N(6)-N(7)	1,212(10)	1,185(4)	1,194(5)
N(7)-N(8)	1,139(10)	1,148(4)	1,138(6)

a) opérations de symétrie : i 0,5 - x, -y, 0,5 + z; ii -x, 0,5 + y, 0,5 - z; iii 0,5 + x, 0,5 - y, -z

Tablaau 6.4 (suite)

liaiaon, angle	mer-exo-$R(-)_{436}$ [a]	mer-endo-$R(-)_{436}$	mer-endo-$S(+)_{436}$
N(1)-Co-N(2)	86,5(2)	85,7(1)	84,8(1)
N(2)-Co-N(3)	85,4(3)	83,6(1)	85,0(1)
N(1)-Co-N(3)	169,9(3)	169,3(1)	169,8(1)
Co-N(1)-C(1)	108,0(4)	108,4(2)	108,5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	108,9(6)	107,6(3)	108,5(3)
C(1)-C(2)-N(2)	105,9(6)	105,7(3)	103,8(3)
C(2)-N(2)-Co	108,3(5)	110,2(2)	111,2(2)
C(2)-N(2)-C(3)	116,5(7)	117,5(3)	118,7(3)
C(3)-N(2)-Co	107,9(5)	110,6(2)	109,6(2)
N(2)-C(3)-C(4)	104,7(7)	105,0(3)	103,8(3)
C(3)-C(4)-N(3)	108,4(7)	110,5(3)	108,2(3)
C(4)-N(3)-Co	109,0(5)	111,4(3)	109,0(2)
N(2)-Co-N(4)	91,1(3)	93,4(1)	92,6(1)
N(4)-Co-N(5)	89,8(3)	92,4(1)	92,6(1)
Co-N(4)-C(5)	118,6(5)	121,2(2)	120,0(3)
N(4)-C(5)-C(6)	112,5(6)	113,0(3)	111,4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	112,3(7)	112,7(3)	114,1(4)
C(5)-C(6)-O(1)	110,8(7)	110,8(3)	106,2(4)
O(1)-C(6)-C(7)	109,6(7)	109,0(3)	111,6(5)
C(6)-C(7)-N(5)	111,1(7)	111,4(3)	112,3(4)
C(7)-N(5)-Co	119,7(5)	120,6(2)	122,8(3)
N(2)-Co-N(6)	92,2(3)	85,1(1)	86,9(1)
Co-N(6)-N(7)	127,1(6)	124,0(3)	122,0(3)
N(6)-N(7)-N(8)	174,9(8)	176,4(3)	177,0(6)

Tableau 6.5 : angles de torsion [°] dans les complexes mer-exo-$R(-)_{436}$, mer-endo-$R(-)_{436}$ et mer-endo-$S(+)_{436}$ $[Co(dien)(depo)N_3]^{2+}$ sous forme de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)

angle de torsion	mer-exo-$R(-)_{436}$	mer-endo-$R(-)_{436}$	mer-endo-$S(+)_{436}$
Co-N(1)-C(1)-C(2)	-34,6	34,3	-38,3
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	51,3	-50,8	51,2
C(1)-C(2)-N(2)-Co	-43,3	45,1	-40,8
C(2)-N(2)-Co-N(1)	20,1	-22,2	16,2
N(2)-Co-N(1)-C(1)	8,2	-7,3	12,6
Co-N(2)-C(3)-C(4)	13,1	-20,6	11,7
N(2)-C(3)-C(4)-N(3)	-51,3	51,6	-39,1
C(3)-C(4)-N(3)-Co	30,0	-33,3	15,7
C(4)-N(3)-Co-N(2)	-1,9	5,4	8,5
N(3)-Co-N(2)-C(3)	-26,9	24,2	-31,9
Co-N(4)-C(5)-C(6)	-59,3	-54,9	51,6
N(4)-C(5)-C(6)-C(7)	64,9	69,8	-65,2
C(5)-C(6)-C(7)-N(5)	-65,6	-66,2	68,2
C(6)-C(7)-N(5)-Co	62,5	49,1	-58,0
C(7)-N(5)-Co-N(4)	-46,4	-30,6	37,3
N(5)-Co-N(4)-C(5)	44,1	33,0	-34,1

Tableau 6.6 : conformation des cycles de chélation dans les complexes mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$ $[Co(dien)(depc)N_3]^{2+}$ sous forms de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate), meilleurs plans de régression

atome	écart[a)] / Å		
	mer-exo-R(-)$_{436}$	mer-endo-R(-)$_{436}$	mer-endo-S(+)$_{436}$
1er cycle de dien :			
N(1)*[b)]	0,000	0,000	0,000
Co*	0,000	0,000	0,000
N(2)*	0,000	0,000	0,000
C(1)	-0,180	0,309	0,201
C(2)	0,517	-0,387	-0,483
C(1)*	-0,048	0,081	0,050
N(1)*	0,056	-0,098	-0,063
Co*	-0,044	0,075	0,049
N(2)*	0,035	-0,059	-0,038
C(2)	0,633	-0,590	-0,613
	enveloppe asymétrique	gauche (1/2 chaise), $C_2[Co]$	enveloppe asymétrique
2e cycle de dien :			
N(2)*	0,000	0,000	0,000
Co*	0,000	0,000	0,000
N(3)*	0,000	0,000	0,000
C(3)	0,572	-0,730	-0,636
C(4)	-0,132	-0,206	0,046

Tableau 6.6 (suite)

atome	écart[a] / Å		
	mer-exo-R(-)$_{436}$	mer-endo-R(-)$_{436}$	mer-endo-S(+)$_{436}$
2e cycle de dien :			
N(2)*	0,026	0,039	-0,009
Co*	-0,032	-0,050	0,011
N(3)*	0,041	0,065	-0,014
C(4)*	-0,036	-0,054	0,012
C(3)	0,656	-0,603	-0,665
	enveloppe asymétrique	enveloppe asymétrique	enveloppe, C_s[C(3)]
cycle de dapo :			
N(4)*	0,018	0,018	0,007
C(5)*	-0,021	-0,020	-0,008
C(7)*	0,021	0,020	0,008
N(5)*	-0,019	-0,018	-0,007
Co	-0,625	0,689	0,873
C(6)	0,707	-0,717	-0,715
	chaise	chaise	chaise

a) écart par rapport au plan défini par les atomes *

b) * : atomes utilisés pour calculer le plan moyen

Tableau 6.7 : distances O...O et O...N ≤ 3,0 Å entre atomes non liée de molécules reliées par symétrie dans les cristaux de mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$ x H_2O

mer-exo-R(-)$_{436}$ x = 4			mer-endo-R(-)$_{436}$ x = 2,75			mer-endo-S(+)$_{436}$ x = 5,75		
O(W1)	O(4A)	2,76	O(W1)	N(2)	2,87	O(W1)	O(5A)	2,69
	N(3)	3,00		O(5A)	2,80		O(8A)	2,96
O(W2)	O(1)	2,77		O(2A)	2,97		O(W5)	2,85
	O(5B)	2,79	O(W2)	N(3)	2,93		O(W7)	2,68
O(W3)	O(8A)	2,85		O(2B)	2,76	O(W2)	O(8A)	2,91
	O(W1)	2,79	O(W3)	O(5A)	2,87		O(W3)	2,75
	O(W4)	2,72		O(W5)	2,13	O(W3)	O(4A)	2,72
O(W4)	O(1)	3,01	O(W4)	O(4B)	2,64	O(W4)	N(4)	2,93
	O(5B)	2,87					O(4A)	2,82
O(2B)	N(2)	2,96					O(W7)	2,64
O(3B)	O(6B)	2,53				O(W5)	O(5B)	2,69
O(2A)	N(5)	3,04					O(W6)	2,82
							O(W7)	1,41
O(3A)	O(5A)	2,42				O(W6)	N(3)	2,91
O(6A)	N(1)	2,84					O(1)	2,87
						O(W7)	O(5B)	2,77
						O(3B)	O(6B)	2,61

7. STEREOCHIMIE DE L'HYDROLYSE ALCALINE DE mer-[Co(dien)(dapo)X]$^{2+}$: DISCUSSION

7.1 Hydrolyse alcaline et échange de proton

L'hydrolyse alcaline par un mécanisme $S_N1(CB)$ des complexes mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(dapo)X]$^{2+}$ suppose la formation d'une base conjuguée dans un pré-équilibre. Pour que le départ du groupe sortant soit l'étape déterminante de vitesse, l'abstraction du proton d'une fonction amine doit être plus rapide que ce départ. Dans d'autres cas [40, 54 à 57], l'abstraction du proton devient l'étape déterminante de vitesse et on se retrouve dans la situation de la catalyse générale par les bases.

La connaissance de l'acidité des fonctions amines revêt un intérêt particulier. En solution aqueuse (μ = 1,0 M), on estime [22] que les pK_a sont supérieurs à 14 et ne peuvent pas être déterminés. Cependant, Navon [46] a montré qu'en solution fortement basique, l'espèce déprotonée existe en se basant sur des modifications de spectres RMN-^{1}H (variation de déplacements chimiques) et UV (modification des bandes d'absorption). Tout en ne remettant pas en cause le mécanisme $S_N1(CB)$, Goodall et Hardy [52] pensent que les observations de Navon sont dues à la formation d'une paire d'ions complexe,OH^- et non pas à la présence de la base conjuguée. Leur étude basée sur la dépendance de la vitesse d'hydrolyse alcaline de chloropentamines de cobalt(III) envers la nature du solvant donne des pK_a > 14. Pour Buckingham [53], la déprotonation se fait au niveau d'une paire d'ions complexe,OH^- incorporée dans le mécanisme $S_N1(IP)$.

La méconnaissance des pK_a en solution aqueuse à force ionique élevée est contournée en utilisant la vitesse d'échange de proton comme reflet de l'acidité des fonctions amines. Cette façon de voir est néanmoins critiquée car elle repose sur l'hypothèse d'une vitesse constante et contrôlée par la diffusion pour la reprotonation de la fonction. Au moins un exemple existe [57] où ce n'est pas vrai. Dans l'ammoniac liquide, ce

problème ne se pose pas car les constantes de vitesse de la déprotonation de la fonction amine par NH_3 et la protonation de sa base conjuguée par NH_4^+ peuvent être déterminées [58, 59].

Les complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ ont des constantes de vitesse d'hydrolyse alcaline identiques ($(1,13 \pm 0,09)10^5$ et $(1,18 \pm 0,11)10^5$ $M^{-1}.s^{-1}$) tandis que pour leurs homologues azoto, celle de l'isomère endo est le double de celle de l'isomère exo ($(2,61 \pm 0,22)10^2$ et $(1,47 \pm 0,29)10^2$ $M^{-1}.s^{-1}$). Dans les complexes chloro, la configuration de l'azote secondaire n'a pas d'influence. Par contre, pour les complexes azoto, un environnement autre modifie la vitesse de la réaction. La nature du ligand azoture, ligand quasi-linéaire composé de trois atomes donc plus volumineux que le chlorure, est à la source de cette différence. A l'état solide (cf. fig. 6.1), l'orientation de ce ligand est différente dans les deux épimères. Une variation du même genre peut intervenir en solution.

Autant les complexes chloro que les complexes azoto ont des constantes de vitesse d'hydrolyse alcaline inférieures aux constantes de vitesse d'échange de proton des fonctions amines cis(sec) et trans par rapport au groupe sortant (cf. tableaux 3.4, 3.5 et 3.6). Pour tous ces complexes, on est en présence d'un mécanisme $S_N1(CB)$ et pas dans le cas d'une catalyse générale par les bases (différence d'un facteur 5 pour les complexes chloro, d'un facteur 1000 pour les azoto). Les écarts sont faibles entre les $k_{H/D}$(trans) des espèces chloro et également entre les $k_{H/D}$(trans) des complexes azoto. Par contre, les $k_{H/D}$(sec) des complexes exo sont supérieurs aux $k_{H/D}$(sec) des complexes endo (facteur 9 pour les complexes chloro, facteur 6 pour les complexes azoto). Lorsque le proton de la fonction amine secondaire est orienté du côté du groupe sortant, son abstraction est plus difficile. Il existe toujours la possibilité d'un pont hydrogène avec le groupe sortant. Il ressort d'une étude de complexes du type $[Co(AA)(triaza\text{-}1,4,8\ octane)Cl]^{2+}$ (où AA = en, tn, pn) [60] que le proton de la fonction amine secondaire est plus acide lorsqu'il est orienté du côté

du groupe sortant. Cela signifierait dans notre cas que la reprotonation du site du côté endo est également plus lente que du côté exo et que l'écart entre les constantes de vitesse est plus grand que lors de la déprotonation. Pour trois des quatre complexes (exception : mer-endo-chloro), $k_{H/D}$(sec) est supérieure à $k_{H/D}$(trans).

Comme nous ne connaissons pas les constantes de vitesse de protonation, nous ne pouvons pas dire laquelle de l'amine secondaire cis ou de l'amine trans est la plus acide. En postulant tout de même que la reprotonation est contrôlée par la diffusion malgré les réserves émises, on voit que les acidités de ces deux fonctions sont relativement proches. Habituellement, l'amide trans est plus facilement formée, mais la base conjuguée en cis apporte un plus grand effet labilisateur [5]. Dans notre système, l'amine secondaire est la fonction donnant la base conjuguée réactive puisqu'elle est la seule permettant la formation d'un intermédiaire pentacoordonné symétrique nécessaire à la racémisation simultanée du produit pendant l'hydrolyse alcaline. Si la déprotonation a lieu sur un autre site, la racémisation est impossible. Peu importe que l'amine secondaire soit la plus acide ou pas pourvu que sa vitesse d'échange de proton soit supérieure à la constante d'hydrolyse alcaline pour rester dans les conditions du mécanisme S_N1(C8). Comme l'épimérisation des complexes azoto est 10 à 100 fois plus lente que leur hydrolyse alcaline, cela montre que la base conjuguée formée sur l'amine secondaire est très réactive puisqu'il n'est pas possible d'observer l'épimérisation seule. Avec les complexes chloro, la situation est encore plus marquée puisqu'on n'observe pas d'épimérisation.

7.2 Position des équilibres mer-exo-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$ ⇌ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$, $X = N_3^-$, OH^-

Que l'équilibre s'établisse entre les complexes azoto ou les complexes hydroxo, il est les deux fois nettement en faveur de l'épimère exo ($K_{ép}^{N_3} = 0,24 \pm 0,01$, $K_{ép}^{OH} = (7,07 \pm 0,69)10^{-2}$). Dans les deux cas, le produit est racémique après équilibration lorsque du complexe dédoublé est engagé. L'épimérisation se déroule donc en parallèle à l'hydrolyse alcaline. Pour les complexes azoto, l'épimérisation est 10 à 100 fois plus lente que l'hydrolyse alcaline. L'épimérisation ne peut donc pas être observée seule. Le produit formé l'est partiellement par contrôle cinétique de l'hydrolyse alcaline. L'équilibre n'est pas purement thermodynamique. Mais la distribution des produits (exo et endo) n'est pas celle des produits d'hydrolyse puisque cette distribution diffère de celle obtenue par compétition de l'azoture lors de l'hydrolyse alcaline des complexes chloro et hydroxo.

Avec les complexes hydroxo, la distribution des produits exo- et endo-OH est la même que celle obtenue lors de l'hydrolyse des complexes chloro. Comme les complexes chloro ne s'équilibrent pas avant hydrolyse, soit les produits d'hydrolyse ont eu le temps de s'équilibrer après hydrolyse, soit les proportions à l'équilibre thermodynamique sont simplement égales à la distribution des complexes après hydrolyse. La première alternative n'est possible que si le complexe hydroxo racémise par la voie empruntant la tautomérie amino-hydroxo ⇌ amido-aqua (voir 3.12). Hydrolyse alcaline des complexes chloro et racémisation des complexes hydroxo ont alors des demi-vies similaires. La seconde variante est également plausible si la protonation de la base conjuguée n'intervient qu'après l'entrée de l'eau.

Dans le cas des complexes azoto, la distribution des produits de compétition est différente de celle de l'équilibre thermodynamique. L'épimère endo est présent en plus grande quantité (31 % contre 19 %). Ceci peut indiquer une entrée concertée de

l'azoture et du proton. On peut même imeginer le cas limite où la protonation de la base conjuguée intervient en premier. Dans cette situation, l'épimère endo est fortement favorisé. Lorsque l'azote secondaire retourne à l'hybridation sp^3 par la protonation, les cycles de chélation du dien quittent leurs conformations planaires pour redevenir enveloppe ou gauche. Les rebets des enveloppes se trouvent du côté opposé à l'hydrogène NH secondaire. L'encombrement stérique des deux méthylènes est aussi important que celui de l'hydrogène de l'autre côté. L'azoture attaque alors aussi bien d'un côté que de l'autre. Par contre, si l'azoture se fixe en premier, la protonation du côté exo est plus aisée par la suite, d'où la plus grande proportion de complexe exo lorsqu'on laisse aller le mélange à l'équilibre.

7.3 Compétition par N_3^-

Les bilans des espèces mer-exo- et mer-endo-azoto obtenues par compétition de l'azoture pendant l'hydrolyse alcaline des complexes mer-exo- et mer-endo-chloro et mer-exo- et mer-endo-hydroxo sont identiques. Dans les conditions de ces expériences, tout équilibre ultérieur à la réaction est exclu. Il n'y a pas non plus d'équilibration avant réaction. Le fait que les bilans soient égaux que l'on parte de l'isomère exo ou endo pour chacune des espèces (chloro ou hydroxo) indique déjà qu'un intermédiaire commun est impliqué lorsqu'ils réagissent. Comme en plus les proportions sont les mêmes en ayant engagé du complexe chloro ou hydroxo, cet intermédiaire est commun aux deux types de complexes et il doit s'agir d'un intermédiaire pentacoordonné ayant perdu tout souvenir du groupe partant.

Des résultats récents concernant le complexe $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ [32] montrant que l'hydrolyse alcaline de ce complexe en présence d'un compétiteur donne un taux de compétition (R) légèrement dépendant de la nature de X. Ceci indique que l'intermédiaire pentacoordonné $[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}$ de courte durée de vie n'a pas le temps de s'équilibrer complètement avec la solution environnante et que le compétiteur est capté d'une atmosphère d'ions héritée. Ce résultat est toutefois compatible avec le mécanisme $S_N1(CB)$.

Dans notre cas, puisque le groupe sortant n'a pas d'influence, l'intermédiaire pentacoordonné doit avoir une durée de vie plus longue que celle de $[Co(NH_3)_4(NH_2)]^{2+}$ pour que son atmosphère ionique puisse s'équilibrer avec la solution.

Les cinétiques de compétition par l'azoture pendant l'hydrolyse alcaline de mer-exo- et mer-endo-chloro abondent dans le même sens. Les constantes de vitesse des deux phases réactionnelles sont égales que l'on parte de l'un ou de l'autre des épimères chloro. Les taux de compétition R sont aussi égaux. De plus, ils sont élevés ce qui reflète une durée de vie assez longue de l'intermédiaire pentacoordonné.

A μ = 1,0 M, la population d'une paire d'ions mer-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$,N_3^- serait trop faible et sa réactivité trop petite pour expliquer une si grande proportion de complexe azoto formée [61] (K_{1p} < 0,2 pour $Co(NH_3)_6^{3+}$,Cl^- ou Br^- à μ = 0,1 M, : T = 35 °C [98]; K_{1p} sera encore plus petite pour un complexe de charge 2+ et abaissée également par une force ionique plus élevée, μ = 1,0 M.). Même si la réaction passe par une paire d'ions mer-[Co(dien-H)(dapo)Cl]$^+$,N_3^- (en équilibre possible avec la paire d'ions mer-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$,N_3^-), compatible avec un mécanisme $S_N1(CB)$ [61] car de même réactivité que la base conjuguée libre, la compétition se fait au niveau de l'intermédiaire [Co(dien-H)(dapo)]$^{2+}$. Cet intermédiaire est de toute façon commun aux chemins venant des deux paires d'ions.

7.4 Cinétiques d'anation des complexes hydroxo par N_3^-

La réaction d'anation est un cas particulier de compétition où le produit de départ est l'espèce hydroxo ou aqua selon le pH de travail. Le graphe de $k_{obs} = f(pH)$ à $[N_3^-] = 1,0$ M a une allure sigmoïde. Il laisse l'impression que le complexe réagit dans tout le domaine de pH, soit sous forme hydroxo, soit sous forme aqua. Toutefois, la constante de vitesse obtenue pour le complexe mer-exo-aqua est nulle et celle de l'isomère mer-endo-aqua peut l'être vu les fortes erreurs accompagnant ces constantes. En réalité, l'aqua complexe ne réagit pas et la valeur non nulle de k_{obs} à pH bas est due à la faible quantité de complexe hydroxo présent. Les graphes de $k_{obs} = f([N_3^-])$ à des pH fixes confirment cette hypothèse. Ils suivent des relations du type

$$k_{obs} = \frac{k \cdot K \cdot [N_3^-]}{1 + K \cdot [N_3^-]} \qquad (7.1)$$

L'équation (7.1) est compatible avec le mécanisme suivant

$$CoOH^{2+} + N_3^- \underset{}{\overset{K_{IP}}{\rightleftharpoons}} CoOH^{2+},N_3^- \xrightarrow{k} CoN_3^{2+} \qquad (7.2)$$

Mais les valeurs de K (= K_{IP} dans ce cas) sont trop élevées pour la formation d'une paire d'ions 2+/1+ à $\mu = 1,0$ M [62] (voir 7.3).

Puisque l'hydroxo complexe est l'espèce réactive, le mécanisme par tautomérie amino-hydroxo $\rightleftharpoons$ amido-aqua discuté pour la racémisation des complexes aqua et hydroxo correspond aussi à l'équation (7.1).

$$Co(NH)(OH)^{2+} \overset{K_t}{\rightleftharpoons} Co(N)(H_2O)^{2+} \xrightarrow[N_3^-]{k} Co(NH)N_3^{2+} \qquad (7.3)$$

Les constantes de vitesse d'anation de mer-exo-hydroxo et de mer-endo-hydroxo sont identiques. Ce résultat concorde avec l'équation (7.3) puisque le tautomère amido-aqua est unique que l'on parte de l'isomère mer-exo- ou mer-endo-hydroxo.

L'introduction d'un terme $K_e/([H^+] + K_e)$ dans la relation (7.1) pour tenir compte uniquement de la fraction de complexe se trouvant sous forme hydroxo ne suffit pas pour obtenir des ajustements de courbe donnant des constantes d'équilibre identiques aux deux pH. La situation peut être envisagée de la façon suivante :

$$\begin{array}{ccccc}
\xleftarrow{k_{1p}^{OH}} & CoOH^{2+},N_3^- & \underset{K_{Ip}^{OH}}{\rightleftharpoons} & CoOH^{2+} & \xrightarrow{k_{an}^{OH}} \\
 & K_a^{Ip}\Updownarrow & & K_a\Updownarrow & \\
\xleftarrow{k_{1p}^{H_2O}} & CoH_2O^{3+},N_3^- & \underset{K_{1p}^{H_2O}}{\rightleftharpoons} & CoH_2O^{3+} & \xrightarrow{k_{an}^{H_2O}}
\end{array} \qquad (7.4)$$

L'adaptation de courbe de $k_{obs} = f([N_3^-])$ de l'expression

$$k_{obs} = [N_3^-]\cdot(k_{an}^{OH} + k_{an}^{H_2O}\cdot\frac{[H^+]}{K_e} + k_{Ip}^{OH}\cdot K_{Ip}^{OH} + k_{Ip}^{H_2O}\cdot K_{Ip}^{H_2O}\cdot\frac{[H^+]}{K_a})$$

$$(1 + \frac{[H^+]}{K_a} + K_{1p}^{OH}\cdot[N_3^-] + K_{1p}^{H_2O}\cdot\frac{[H^+]}{K_e}\cdot[N_3^-])^{-1} \qquad (7.5)$$

aboutit à des valeurs quasi nulles pour k_{Ip}^{OH}, $k_{1p}^{H_2O}$, $k_{an}^{H_2O}$, des valeurs entachées de fortes erreurs pour les constantes d'équilibre adaptées (K_e était fixée). k_{an}^{OH} vaut $2\cdot10^{-2}$ s^{-1} comme lors des ajustements précédents (voir 3.21). Ce modèle (7.4) confirme tout de même que l'espèce hydroxo est la seule réactive.

L'équation (7.5) devrait permettre d'adapter les données de $k_{obs} = f([H^+])$ à $[N_3^-]$ = const., mais vu le nombre de paramètres à ajuster, le même problème se pose que lors de l'adaptation de la courbe $k_{obs} = f([N_3^-])$ à pH constant.

7.5 Racémisation des complexes hydroxo

Pour expliquer la forte réactivité des complexes hydroxo comparés à celle des complexes halogéno et azoto, nous avons introduit un mécanisme $S_N1(CB)$ interne [90, 91] faisant intervenir une tautomérie amino-hydroxo $\rightleftharpoons$ amido-aqua (mécanisme (3.44)). La tautomère amido-aqua doit être très réactif puisque l'équilibre le défavorise vu la très faible acidité du proton de l'amine secondaire. Mais la formation du ligand H_2O est favorable à l'accélération de la réaction. Il a été établi que H_2O est un meilleur groupe partant que OH^- [62].

Les résultats (tableau 3.33) confirment les prédictions puisque les $pK_{a,am}$ (mer-exo ou mer-endo) sont supérieurs à 14 aussi bien pour les espèces hydroxo qu'aqua. L'équilibre est fortement en défaveur ($K_t \simeq 10^{-10}$) du tautomère amido-aqua comme prévu et ce dernier montre une plus grande réactivité que la base conjuguée formée à partir de l'espèce amino-hydroxo (facteur 1000 environ). Les constantes de vitesse sont identiques pour les deux épimères. Le tautomère amido-aqua est donc commun à la réaction des deux épimères. S'il ne l'était pas, la fraction du produit qui réagit par cette voie lors de l'anation des complexes par N_3^- ne donnerait pas les mêmes produits. Les bilans ne seraient pas les mêmes en partant de l'isomère mer-exo ou de l'isomère mer-endo.

Les constantes de vitesse obtenues pour la racémisation du mer-exo- et de mer-endo-aqua dans le mécanisme plus simple (3.32) ne signifie pas que l'espèce aqua réagit effectivement. Le chemin réactionnel partant du complexe aqua et passant par la formation de sa base conjuguée n'est qu'apparent et peut représenter en fait la partie du matériel hydroxo de départ qui réagit via le tautomère amido-aqua. Ce tautomère commun aux deux chemins réactionnel est l'espèce de départ de l'étape déterminante de vitesse. Cette hypothèse est confirmée par les cinétiques d'anation qui montrent que le complexe aqua ne réagit pas.

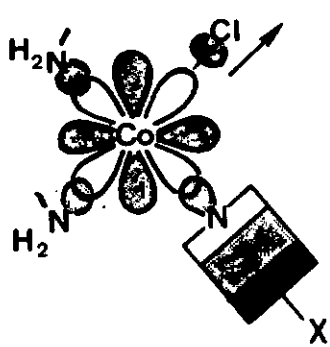
8. EFFETS ELECTRONIQUES D'UN SUBSTITUANT DE LA PYRIDINE SUR L'HYDROLYSE ALCALINE DE cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$: DISCUSSION

8.1 Hydrolyse induite au mercure(II)

L'hydrolyse induite qui peut être reliée à l'hydrolyse spontanée par une relation d'énergie libre [96] est caractérisée par une constante de réaction négative dans tout le domaine de constante des substituante ($\rho_{Hg^{2+}} = -1,16 \pm 0,08$). Pour cette réaction purement dissociative, rupture de la liaison Co-Cl lors de l'étape déterminante de vitesse, le résultat concorde avec les prédictions puisque la réaction est effectivement accélérée par des groupes donneurs d'électrons et qu'une charge partielle positive est développée à l'état de transition.

L'hydrolyse induite se fait avec rétention de configuration [31, 37, 47]. L'intermédiaire pentacoordonné adopte donc une géométrie pyramidale carrée (fig. 8.1). La polarité du cycle pyridinique ne se manifeste qu'à travers de la liaison de coordination σ.

Figure 8.1 : distribution électronique dans l'intermédiaire pentacoordonné de l'hydrolyse induite au mercure(II) (vue perpendiculaire au plan xy)



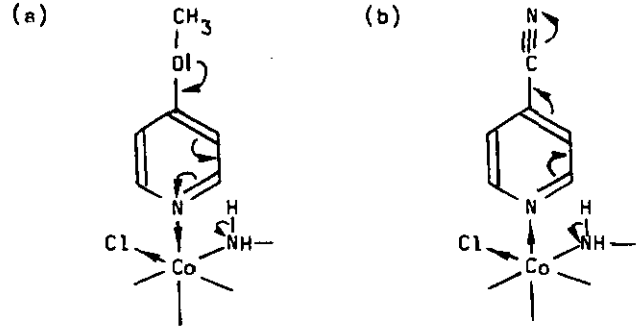
8.2 Echange de proton

Dans le domaine des substituants ayant des constantes σ négatives, tous les signaux amines donnent une constante de réaction d'échange de proton positive. Dans le domaine positif de σ, les constantes de réaction sont également positives sauf un cas où elle est nulle. La réaction d'échange de proton est aussi une réaction dissociative, rupture de la liaison N-H, mais cette fois-ci une charge négative est développée à l'état de transition. La réaction est par conséquent accélérée par les groupes attracteurs d'électrons. Les valeurs positives de $\rho_{H/D}$ obtenues sont en accord avec le relation de Hammett. Toutefois, nous n'obtenons pas une relation linéaire. Un changement de pente survient lorsque σ change de signe. Même si un seul point et l'origine servent à définir la droite pour σ positif, le changement de pente est bien réel. Le prolongement des droites obtenues pour σ négatif donnerait des droites passant trop loin des valeurs mesurées avec le complexe à ligand cyano-4 pyridine si on envisage des erreurs du même ordre de grandeur pour toutes les valeurs. Dans tous les cas sauf un (proton F), la pente devient plus faible lorsqu'on passe dans le domaine positif de σ. Une cassure dans la relation peut indiquer que la réaction se déroule selon un autre mécanisme. Pour la réaction d'échange de proton, cela semble peu probable puisque cette réaction est simple et ne comporte que deux actes : rupture de la liaison N-H et fixation d'un noyau de deutérium. Une différence pourrait seulement intervenir lors de l'approche de la base OD^- vers le site de déprotonation. Pendant la réaction d'échange, le cobalt demeure hexacoordonné. Les électrons restent localisés sur l'azote après départ du proton.

Deux points doivent être éclaircis : la non linéarité de la relation lorsque σ change de signe et le comportement du proton F qui se distingue des autres. La liaison N-H subit deux effets électroniques : celui du ligand chlorure et celui de la pyridine substituée.(fig. 8.2). Puisque la relation n'est pas linéaire, les effets électroniques des ligands chlorure et pyridine substituée ne sont pas simplement additifs, mais "com-

posés". Le chlorure favorise l'action de la pyridine lorsqu'elle est porteuse d'un groupe donneur d'électrons puisqu'il abaisse la densité électronique sur le métal, d'où une pente plus forte. Lorsque σ est positif, les effets se contrarient et la pente est plus faible qu'attendue (sauf le proton F).

Figure 8.2 : déplacements électroniques lors de l'échange de proton : (a) pyridine porteuse d'un groupe donneur d'électrons, (b) pyridine porteuse d'un groupe attracteur d'électrons

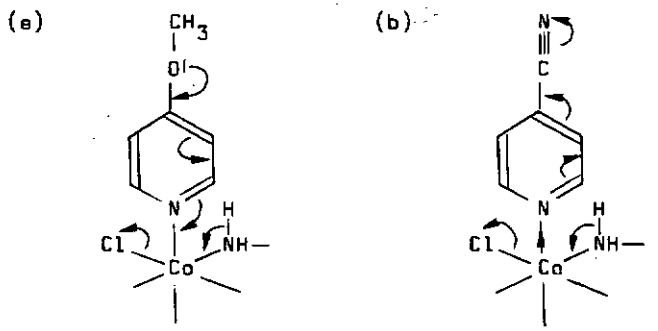


Pour le proton F qui échange plus vite (facteur 10^2 à 10^3) que tous les autres qui se tiennent (facteur 4 entre le plus lent et le plus rapide), le comportement est inverse lorsque σ est positif. Ce proton est situé sur l'amine trans par rapport au groupe sortant car un proton d'une fonction trans est plus labile qu'un proton d'une fonction cis [5, 97]. Pour ce proton subissant déjà une forte labilisation trans, le plus apporté par la pyridine se traduit par une augmentation très forte de la vitesse d'échange. Il se peut aussi qu'au-dessus d'une valeur limite de $k_{H/D}$, la variation de la vitesse d'échange n'est plus une fonction linéaire de la densité électronique.

8.3 Hydrolyse alcaline

L'hydrolyse alcaline est caractérisée par une constante de réaction positive pour les composés porteurs de substituants donneurs d'électrons. Cela signifie d'après Hammett qu'une charge partielle négative est développée à l'état de transition lors de l'étape déterminante de vitesse. La rupture de la liaison Co-Cl amène plutôt une diminution de la densité électronique sur le cobalt. Par contre, la délocalisation des électrons de la fonction amine déprotonée sur le cobalt l'augmente (fig. 8.3).

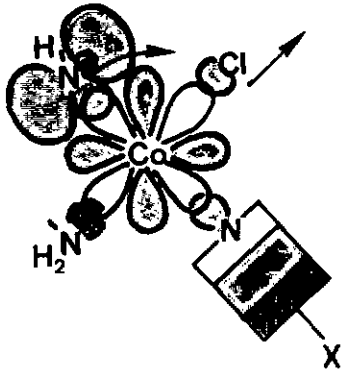
Figure 8.3 : déplacements électroniques lors de l'hydrolyse alcaline : (a) pyridine porteuse d'un substituant donneur d'électrons, (b) pyridine porteuse d'un substituant attracteur d'électrons



Dans les deux cas, une paire d'électrons est en jeu. Mais les interactions sont différentes : liaison σ avec le chlorure, liaison π avec l'amine déprotonée. Puisque ρ_{OH} est positive, l'effet de l'interaction π l'emporte sur celui de la liaison σ. Avec un groupe attracteur d'électrons fixé sur la pyridine, l'interaction π entre l'amide et le cobalt se fait sans concurrence. En présence d'un groupe donneur d'électron, une concurrence s'établit entre les électrons provenant du cycle et ceux

de l'amide (fig. 8.3) puisqu'il n'est pas possible d'avoir les deux ligands en position favorable dans un intermédiaire pentacoordonné bipyramidal trigonal (fig. 8.4) (Un intermédiaire de telle géométrie est impliqué puisque des réarrangements se produisent au cours de l'hydrolyse alcaline.).

Figure 8.4 : distribution électronique dans l'intermédiaire pentacoordonné bipyramidal trigonal de l'hydrolyse alcaline (vue perpendiculaire au plan xy)



La base conjuguée devient alors moins réactive et la réaction d'hydrolyse est d'autant ralentie.

Le complexe formé avec la cyano-4 pyridine s'hydrolyse à la même vitesse que celui comportant la pyridine. Deux solutions sont possibles :

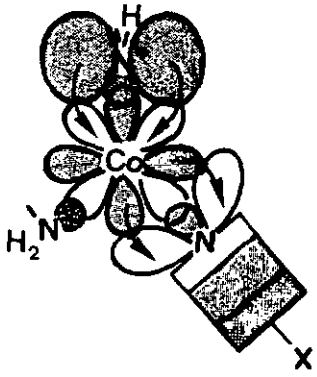
- Dans les deux complexes, le champ est libre pour délocaliser les électrons de l'amide. L'influence du groupe est pratiquement nulle, d'où la valeur nulle de ρ_{DH} dans le domaine de σ positif.
- ρ_{CB} et $\rho_{H/D}$ de la base conjuguée réactive se compensent et donnent un ρ_{DH} nul.

Le résultat de l'hydrolyse induite met en évidence la prédominance de l'interaction π de l'amine sur l'effet de la pyri-

dina dans l'hydrolyse alcaline. Lors de l'hydrolyse induite, les électrons de la base conjuguée n'interfèrent pas puisqu'elle n'est pas formée et la vitesse de la réaction, donc la facilité à rompre la liaison Co-Cl est fonction uniquement des modifications de densité électronique dues à la polarité du cycle pyridinique. Dans ce cas, la relation de Hammett est linéaire sur toute l'échelle de σ.

Lorsque l'amine déprotonée occupe la position favorable à l'interaction π dans l'intermédiaire, sa liaison de coordination devient moins stable. Toutefois, si une liaison $3d_{xy} \rightarrow \pi^*$(pyridine X) se produit, la densité électronique est abaissée dans l'orbitale $3d_{xy}$ et la liaison σ de l'amine déprotonée est stabilisée (fig. 8.5).

Figure 8.5 : stabilisation de l'intermédiaire bipyramidal trigonal par liaison "de retour"

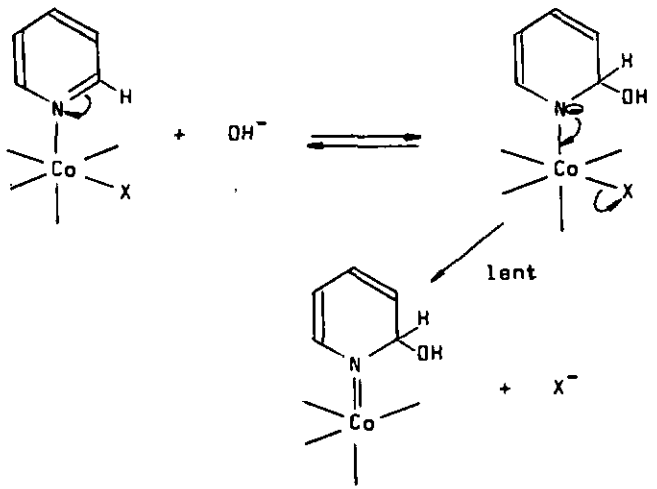


La pyridine est alors placée de façon telle qu'elle n'intervient qu'en tant que donneur σ. Cette liaison de retour ne représente qu'une faible modulation en sens opposé au grand effet électronique de la formation de la base conjuguée. Cette dernière explication demande qu'un bon donneur σ soit aussi un bon accepteur π^*. L'effet de liaison de retour ne peut se produire

qu'avec l'espèce porteuse d'une fonction amine déprotonée où la densité électronique sur le cobalt(III) est fortement augmentée. Cet effet ne se développe pleinement que dans un intermédiaire trigonal bipyramidal de coordination réduite, intermédiaire remplissant les conditions de symétrie nécessaires.

Basolo et al. [45] obtinrent des valeurs de k_{OH} 10^2 à 10^3 plus élevées pour les complexes cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$ (X = CH_3-4, CH_3-3, CH_3O-4) que celles de complexes où la pyridine est remplacée par une amine aliphatique. Tobe [2] proposa un mécanisme pseudo-base dans lequel l'azote de la pyridine sert de donneur d'une paire d'électrons π par addition d'un ion hydroxyle sur le carbone α (fig. 8.6).

Figure 8.6 : mécanisme pseudo-base

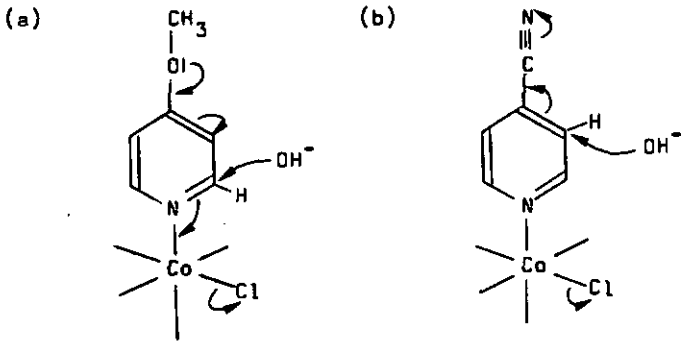


Le mécanisme pseudo-base impliqua un pré-équilibra qui eet auppoaé plua rapide que la parta da l'ion chlorure. Il a été observé dans dos complexes métalliquas avec das ligande hétérocycliques azotée [48]. Ce mécenisme eet toutafois remis en question per das résultets plus récents de la conetanta d'hydrolyse elcelina [49, 50]. Le différence entre k_{OH}(ligend aliphetiqua) et k_{OH}(ligend eromatique) n'eet plus qua d'un fecteur 25. Ce fecteur paut être expliqué par une délocalieation des électrons π du cycle pyridiniqua qui stabilise l'étet da trensition lore de la perte du chlorura [51]. Toutafois, catta interection π entrerait en compétition evac celle de la basa conjuguée. Au niveau des échangas de proton, das meeures que noue evons effectuées montrant qua la différanca antra $k_{H/O}$(ligend aliphatique) at $k_{H/O}$(ligand aromatiqua) ast même quaei nulle. Las constantee da vitaaae d'échange da proton de tous lee signaux aminas de cis-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ sont compriees entre $1,37 \cdot 10^4$ et $5,76 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$, calles da cie-$[Co(en)_2(NH_2OH)Cl]^{2+}$ antra $1,76 \cdot 10^5$ et $3,45 \cdot 10^5$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Ces valeure sont du même ordre de grandeur qua celles obtanues pour les complaxas é ligend emine arometique (excepté proton F). Une étude de House et al. [51] baséa sur l'effat isotopiqua eecondaire du deutérium montre que l'hydrolyse elceline de cis-$[Co(en)_2(py)Cl]^{2+}$ ne préeente pae de tel effat ce qui ast compatibla evac la mécanisma $S_N1(CB)$ ou le mécanisme psaudo-basa.

Si la mécanisma pseudo-beee interviant, la chengamant da pente à l'origine dana la relation de Hammatt s'expliquareit aesez facilamant. Un groupa attrecteur d'élactrons favoriee la fixation du groupa hydroxyla en position méta, un groupe donneur en poaition ortho. La fixation en position ortho force le délocalisetion dae électrone sur la cobalt. En position méte, le situation est la même que ei le groupa n'était pas là, d'où la penta nulle (fig. 8.7).

Néanmoins, le mécanieme pseudo-beee reete peeseblement contesté [5, 101].

Figure 8.7 : mécenieme pseudo-base et constante de réection d'hydrolyse alcaline : (a) pyridine porteuse d'un groupe donneur d'électrons, (b) pyridine porteuse d'un groupe ettrecteur d'électrons.



8.4 Hydrolyse de la base conjuguée

Le relation 4.15 permet de calculer la constante de réaction d'hydrolyse de la base conjuguée. Un raisonnement concernant le signe de ρ_{CB} analogue à celui tenu sous 8.3 pour l'hydrolyse alcaline peut être fait pour chaque base conjuguée formée. L'argument est le même sauf qu'ici la fonction amine a déjà été déprotonée et que la formation de celle-ci n'interfère pas.

A la vue des résultats, le base conjuguée C est la plus réactive pour les complexes formés avec un ligand pyridine porteur d'un groupe attracteur d'électrons, la base conjuguée D lorsque le substituant de la pyridine est donneur d'électrons (cf. tableau 4.10). Une forte stabilisation π provient de la base la plus réactive. Puisque cette base est responsable de l'accélération de la réaction, elle sera aussi la plus sensible aux modifications de densité électronique, d'où une valeur plus élevée de ρ_{CB}. Ces protons doivent se trouver sur une amine en position *cis* par rapport au chlorure car il est connu que les bases conjuguées formées sur les amines cis par rapport au groupe partant apportent le plus grand effet accélérateur lors de l'hydrolyse alcaline des pentamines de cobalt(III) [3].

Que σ soit positif ou négatif, la base F est la moins réactive. Le proton F a été attribué à l'amine en position trans par rapport au chlorure car ce proton échange le plus vite (voir tableau 4.5). Lorsque σ est inférieur à zéro, la constante de réaction est négative indiquant qu'une charge partielle positive est développée au centre réactionnel à l'état de transition. C'est le seul cas où la rupture de la liaison Co-Cl produit un effet plus grand que la stabilisation π de la base conjuguée.

9. CONCLUSION

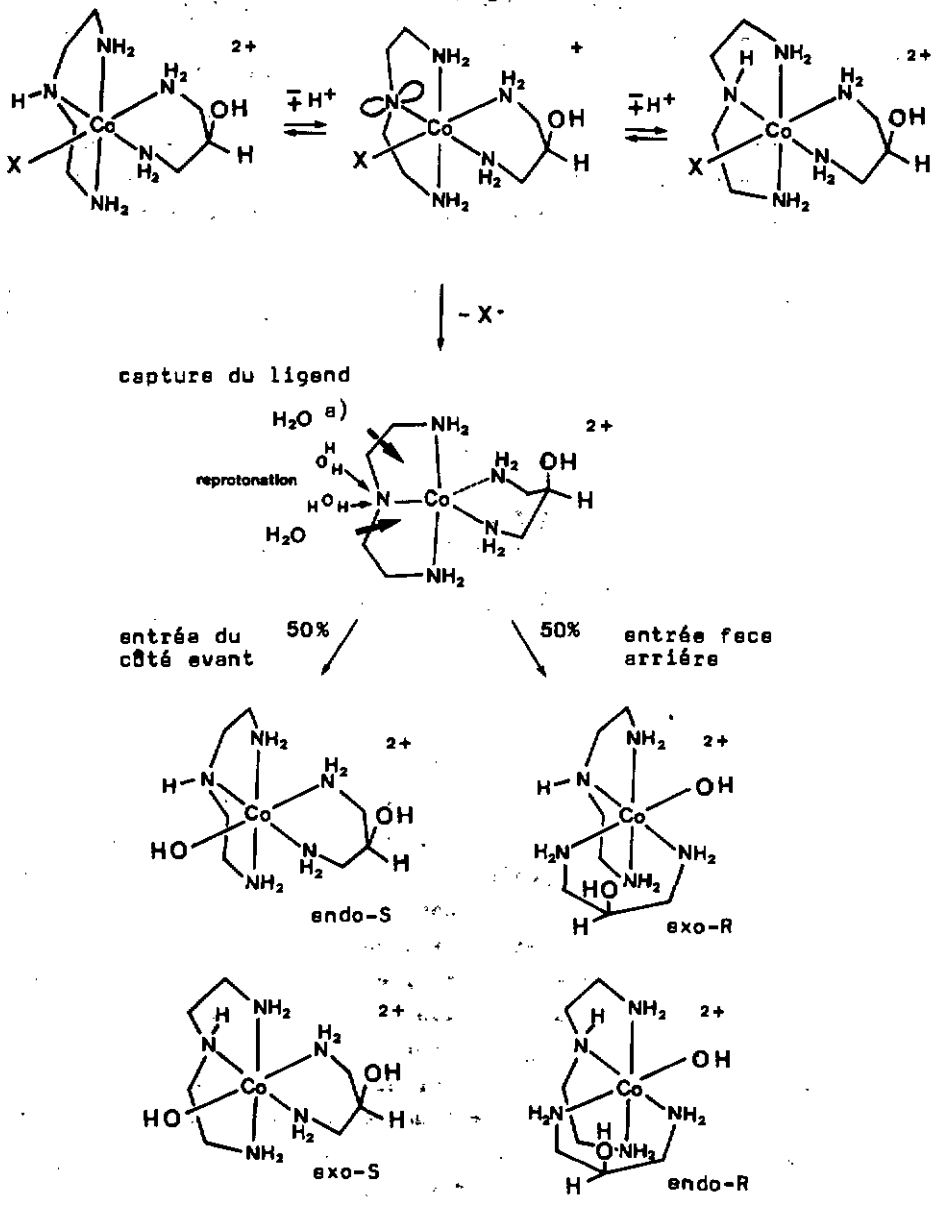
9.1 Mécanisme de l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$

Tous les résultats expérimentaux commentés précédemment (voir 7.1 à 7.5) permettent de conclure que lors de l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$ ($X = Cl^-$, N_3^-) :

- Le mécanisme est dissociatif.
- L'intermédiaire pentacoordonné est symétrique (C_v).
- La base conjuguée réactive est formée par déprotonation de la fonction amine secondaire.
- Le reprotonation de la fonction amine a lieu après l'entrée du ligand, ou partiellement de façon conjuguée, mais jamais avant.

Ces faits correspondant au mécanisme $S_N1(CB)$ donné à la figure 9.1. Pour les complexes azoto, l'épimérisation est possible. Avec les complexes chloro, l'absence d'épimérisation avant hydrolyse montre que l'espèce hexacoordonnée à fonction amine déprotonée planaire n'existe pas forcément. On passe directement de la base conjuguée à azote secondaire pyramidal à l'intermédiaire pentacoordonné.

Figure 9.1 : mécanisme $S_N1(CB)$ pour l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(depo)X]^{2+}$, X = Cl^-, N_3^-



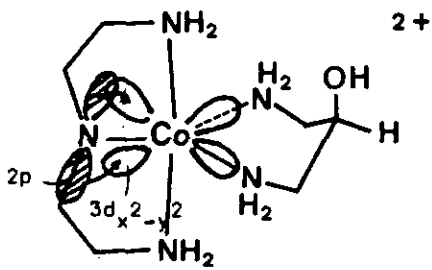
exo-R : axo-S = 1 : 1, endo-R : endo-S = 1 : 1

a) [99, 100]

9.2 Stabilisation de l'intermédiaire pentacoordonné symétrique

L'intermédiaire pentacoordonné symétrique impliqué dans le mécanisme $S_N1(CB)$ proposé a une durée de vie assez longue puisqu'il ne garde aucun souvenir du groupe partant et permet des taux de compétition élevés. Sa sphère de coordination a le temps de s'équilibrer avec l'environnement. Sa géométrie et la disposition des orbitales sont favorables à la formation d'une liaison π, hypothèse émise par Basolo et Pearson [22].

Figure 9.2 : formation d'une liaison π dans l'intermédiaire pentacoordonné de l'hydrolyse alcaline de mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$



La stabilisation par liaison π de l'intermédiaire peut expliquer l'accélération de la réaction en milieu alcalin. Avec le complexe fac-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$ [4] dans lequel l'azote secondaire ne peut pas adopter une configuration planaire et donner lieu à une stabilisation π, l'accélération pour les espèces chloro, bromo et azoto, est plus faible (facteur 10^3) que pour les complexes méridionaux correspondants. Le complexe cis-$[Co(bamp)(dapo)Cl]^{2+}$ comporte un azote déjé planaire (N de py) mais on ne peut pas former de base conjuguée sur cet atome. Une autre fonction amine est déprotonée et ne permet pas la passage par un intermédiaire bipyramidal trigonal à liaison π. L'intermédiaire est pyramidal carré car l'hydrolyse alcaline

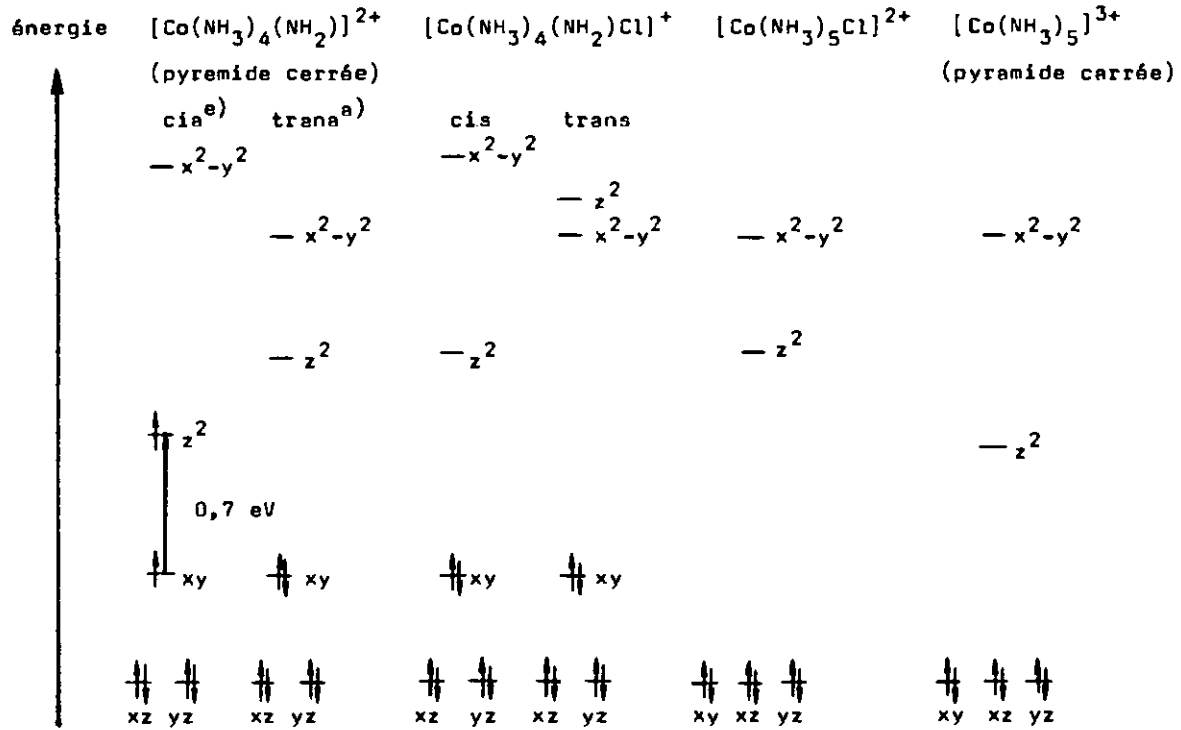
a lieu avec ≥98 % de rétention de configuration. La réaction est 100 fois plus lente qu'avec mer-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ [34].

Pourtant, des calculs récents d'orbitales ("extended HMO") de Rotzinger [92] mettent en évidance l'existence d'un intermédiaire pyramidal carré high spin qui serait responsable de l'accélération de la réaction en milieu alcalin. Les modifications des niveaux d'énergie des orbitales 3d du cobalt(III) lors de l'hydrolyse alcaline et spontanée de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ sont données dans la figure 9.3. Dans la base déprotonée en cis (par rapport à Cl), les orbitales d_{z^2} et d_{xy} sont très proches (différence ~0,7 eV), Un électron est promu de l'orbitale d_{xy} à l'orbitale d_{z^2}. L'intermédiaire à état de spin triplet serait plus réactif que l'espèce singulet. La déprotonation doit être cis. Ceci concorde avec le constat expérimental que la base conjuguée cis a un effet labilisateur plus fort que la base conjuguée trans chez les chloropentamines de cobalt(III) même si l'amine cis est moins basique que la trans [5]. Sans déprotonation, la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et d_{z^2} demeure grande dans l'intermédiaire pyramidal carré. Aucun changement de multiplicité de spin n'intervient. La réaction est lente.

Le mécanisme high spin implique que la réaction de substitution se passe sur un intermédiaire pyramidal carré. Avec notre système mer-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$, une racémisation complète survient pendant l'hydrolyse alcaline. L'énergie d'activation pour passer d'une pyramide carrée à l'autre est alors très faible car une grande stéréomobilité doit exister. Pour établir le diagramme de la figure 9.3, l'énergie des orbitales d du métal est considérée uniquement. En fait, l'énergie électronique totale intervient (métal plus ligands). Le diagramme de la bipyramide trigonale n'a pas été calculé.

Des calculs d'orbitales (modèle du champ des ligands) de Vanquickenborne et Pierloot [42, 43] montrent que pour une réaction dissociative, le passage de la pyramide carrée à une autre par la bipyramide trigonale n'est possible que si un

<u>Figure 9.3</u> : diagramme des niveaux d'énergie at de l'occupation des orbitalas 3d du cobelt(III) lors de l'hydrolyse alcaline at de l'hydrolyse apontanée de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ [92]



e) fonction emine déprotonée par repport au groupe sortant

changement de spin (état triplet ou quintet) se produit (croisement des états dans le diagramme de corrélation). Mais pour eux, la substitution ne se fait que sur la pyramide carrée. Ces auteurs ne se prononcent pas sur la situation lorsqu'une base conjuguée est formée. Ils relèvent néanmoins que lors de l'hydrolyse de trans-$Co(en)_2AX$ où X est le groupe sortant, la réaction est stéréomobile lorsque A est donneur π (Cl^-, OH^-, etc). Un terme π abaisse l'énergie des niveaux nécessaires à la formation de l'état quintet.

Notre système de géométrie très particulière est favorable à la formation d'un intermédiaire bipyramidal trigonal. Il se pourrait donc que la bipyramide trigonale soit moins défavorisée énergétiquement par rapport à la pyramide carrée. La formation de la base conjuguée crée un donneur π. La présence d'un tel ligand favorise le passage à un état triplet ou quintet. On pourrait alors imaginer un intermédiaire déprotoné bipyramidal trigonal à état de spin triplet ou quintet sur lequel se déroulerait l'entrée du ligand. L'accélération de la réaction d'hydrolyse en milieu alcalin ne serait pas due à la formation de la liaison π en tant que telle entre l'amine déprotonée et le cobalt comme le pensait Basolo et Pearson, mais à la création d'une espèce à état de spin excité réactive rendue possible par la stabilisation π.

9.3 Effets électroniques d'un substituant du ligand pyridine sur l'hydrolyse de cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$

Nos mesures confirment les premiers résultats de Basolo et al. [45]. Plus la base (pyridine) est forte (groupe X donneur d'électrons), plus l'hydrolyse spontanée est rapide et plus l'hydrolyse alcaline est ralentie. Ces deux comportements sont en accord avec un mécanisme S_N1 pour l'hydrolyse spontanée et un mécanisme $S_N1(CB)$ pour l'hydrolyse alcaline.

Dans l'hydrolyse alcaline, l'étape déterminante de vitesse est la rupture de la liaison Co-Cl comme lors de l'hydrolyse spontanée. Pourtant les comportements sont inverses vis-à-vis de la basicité du ligand pyridine. Basolo et al. émirent alors l'idée qu'une pyridine plus basique amène une plus grande densité électronique sur le cobalt et rend donc le complexe moins acide. Ainsi, la base conjuguée réactive est moins facilement formée et la réaction est ralentie. Cette interprétation est aussi confirmée par nos résultats des cinétiques d'échange de proton des fonctions amines. Cette réaction également est ralentie lorsque la pyridine est plus basique.

L'effet électronique de la pyridine sur la formation de la base conjuguée prime sur la rupture de la liaison Co-Cl et dicte son comportement pour la réaction globale.

Nos mesures effectuées dans un intervalle de σ [-0,83 ; 0,70] élargissent la validité des résultats de Basolo et al. qui étaient confinés dans un domaine de σ [-0,28 ; 0,00].

Toute notre discussion (B.) est basée sur des interactions π entre les bases conjuguées formées et le centre métallique. Une approche plus théorique basée sur des calculs d'orbitales peut être considérée.

Si on examine le graphique 9.3 d'un point de vue qualitatif, on voit que la seule modification lors du passage de la chloropentamine à l'intermédiaire pyramidal carré ou lors du passage de la base conjuguée (déprotonée en cis ou en trans)

à le pyramide carrée déprotonée est l'abaissement de l'énergie de l'orbitale d_{z^2}. Pour ces deux étapes de réaction où il y a uniquement rupture de la liaison Co-Cl, le comportement au niveau des orbitales du métal est tout à fait parallèle. Avec le relation de Hammett, les constantes de réaction (ρ_{Hg} et ρ_{CB}) avaient pourtant des signes opposés dénotant un comportement différent en fonction de la basicité du ligand pyridine. Toutefois, dans le cas de l'espèce déprotonée cis, comme d_{xy} se trouve à un niveau plus élevé, un changement d'état de spin est possible. La promotion d'un électron dans l'orbitale d_{z^2} compense en partie le départ du ligand chlorure et de sa paire d'électrons de cette orbitale. Si l'accélération de la réaction en milieu alcalin est due à la formation de la base conjuguée qui permet le passage à un état triplet, ce changement d'état de spin pourrait expliquer l'inversion de la variation de la constante de vitesse en fonction de la basicité des pyridines.

10. PARTIE EXPERIMENTALE

10.1 Produits utilisés

La majeure partie des produits utilisés lors des synthèses, des dédoublements ou des mesures des cinétiques étaient des produits commerciaux de qualité purum ou puriss. Dans le cas contraire, ils ont été purifiés par recristallisation ou distillation avant d'être engagés. Les produits non disponibles sur le marché ont été synthétisés selon les modes opératoires donnés.

10.2 Appareils utilisés

Les différents types de mesures ont été effectuées avec les appareils suivants :

- spectrométrie UV-visible : spectromètres Uvikon 810/820
- spectrométrie CD : spectropolarimètre Jasco J-500C
- spectrométrie IR : spectromètre Perkin-Elmer 521
- spectrométrie ORD : polarimètre Perkin-Elmer 241
- spectrométrie RMN-^{1}H et RMN-^{13}C : appareil type Fourier Bruker WP 200 MHz
- cinétiques rapides : spectromètre à flux bloqué Hi-Tech SF-3L
- thermogravimétrie : thermobalance Mettler TG 50
- mesures de pH : pH-mètre Metrohm 605 (électrode Orion 81625 C)
- analyses élémentaires : laboratoire de micro-analyse ETH Zurich
- diffraction de rayons-X : diffractomètres Enraf Nonius CAD4 et Siemens-Stoe AED.

10.3 Synthèse du tétrachlorozincate de mer-exo-[chloro(diéthylénetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)]

Nous avons repris dans les grandes lignes la méthode mise au point par Comba [4]. Les principales modifications concernent la température et permettent une amélioration du rendement de l'isomère désiré.

La température d'une solution aqueuse (600 ml) d'hexahydrate de chlorure de cobalt(III) (291,5 g, 1,225 mol) est abaissée à -12 °C à l'aide d'un bain de méthanol (cryostat). Sous agitation, on lui ajoute une solution aqueuse (480 ml) de diéthylénetriamine (126,4 g, 1,225 mol) et de diamino-1,3 propanol-2 (110,4 g, 1,225 mol) préalablement refroidie à 0 °C. L'addition est faite à un rythme tel que la température ne remonte pas au-dessus de -5 °C. Ainsi, l'opération dure 135 min. Ensuite, on fait barboter un fort courant d'oxygène à travers le mélange pendant 75 min à -5 °C.

A la solution brune à -5 °C, on additionne goutte à goutte une solution de chlorure de zinc (240,0 g, 1,760 mol) dans de l'acide chlorhydrique 10 M (1080 ml) refroidie à 0 °C, en 120 min, en abaissant graduellement la température à -10 °C.

Le mélange est laissé à température ambiante pendant la nuit. Le lendemain matin, on élimine par filtration une substance verte, vraisemblablement un complexe μ-superoxo(décamine)dicobalt(III) (10,0 g). On recueille les complexes pentamine de cobalt(III) qui cristallisent entre 24 et 48 h après la fin de l'addition de la solution de chlorure de zinc. Ce premier échantillon (296,0 g) contient les isomères mer-exo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ (rouge clair), fac-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ (violet) et fac-$[Co(dien)(dapo)]^{3+}$ (orange). Après 48 h, l'isomère fac-$[Co(dien)(dapo)]^{3+}$ apparaît principalement. Une fois filtrés, les cristaux sont lavés avec de l'éthanol et de l'éther, puis séchés à l'air.

La fraction contenant l'isomère mer-exo-$[Co(dien)(dapo)Cl]^{2+}$ est recristallisée en la dissolvant dans un minimum d'eau à 0 °C légèrement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorure de zinc (0,67 g / g de complexe) et de

l'acide chlorhydrique 10 M (3,35 ml / g de complexe) en quatre portions successives. En répétant deux à trois fois cette recristallisation fractionnée, on isole les isomères purs. Finalement, on obtient 124,6 g (0,252 mol) de mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$, soit un rendement de 20,6 %.

Analyse élémentaire :

$C_7H_{23}N_5Cl_5CoOZn$	calc.	C 16,99 %	H 4,68 %	N 14,15 %
(494,862 g/mol)	exp.	C 17,05 %	H 4,62 %	N 14,23 %

En mesurant le spectre RMN-^{1}H du produit obtenu après une recristallisation, on remarque la présence d'un peu de mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$. Celui-ci est perdu lors des recristallisations ultérieures pour éliminer les impuretés d'isomères faciaux.

10.4 Synthèse du mélange des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)]

Le tétrachlorozincate de mer-exo-[chloro(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] (124,6 g, 0,252 mol) est dissous dans 380 ml de tampon triéthanolamine 0,1 M (pH = 9,0 - 9,5) contenant de l'azoture de sodium 4 M. 2 min plus tard, le mélange réactionnel est plongé dans un bain à 0 °C et 82,5 g (1,947 mol) de chlorure de lithium et 103,0 g (0,756 mol) de chlorure de zinc sont additionnés. Après 2 min, le mélange est filtré. Un solide pourpre est recueilli sur la fritte; il devient grisâtre après lavage avec de l'éthanol et de l'éther et séchage à cause de sa teneur en sels inorganiques.

La masse de produit obtenu (153,4 g) correspond à un rendement supérieur à 100 %. La spectroscopie RMN-^{13}C confirme que les impuretés sont de nature inorganique et que le produit

est un mélange des isomères mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ dans un rapport 1 : 1 environ.

Pour purifier le produit, on le suspend dans 820 ml d'eau très légèrement acidifiée, le laisse sous agitation 10 min et on le filtre. Le produit est lavé avec de l'éthanol et de l'éther, puis séché à l'air. En ajoutant du chlorure de lithium et du chlorure de zinc aux eaux mères de recristallisation, on récupère encore du composé. Au total, 111,6 g (0,223 mol) de mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ sont obtenus, ce qui correspond à un rendement de 88,3 %.

10.5 Isolement du tétrachlorozincate de mer-exo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] et du tétrachlorozincate de mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)]

Deux voies permettent de séparer ces diastéréoisomères :

- la première fait appel à deux dédoublements successifs avec deux agents dédoublants différents sur le mélange de synthèse. Par cette méthode, on obtient un seul antipode de chaque diastéréoisomère.
- la seconde consiste à chromatographier le mélange mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$^{2+}$ sur une résine échangeuse d'ions. Les diastéréoisomères racémiques isolés pourront ensuite être dédoublés.

10.5.1 Séparation des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2) cobalt(III)] par dédoublements successifs

On procède aux deux dédoublements suivants :

1°) Dédoublement par l'antimonyltartrate/acide tartrique :

Le mélange d'isomères en solution dans de l'acétone et de l'eau est traité avec de l'antimonyltartrate de potassium en présence d'un excès d'acide tartrique. L'excès d'acide tartrique sert à supprimer l'hydrolyse de l'antimonyltartrate en milieu faiblement acide. Il est nécessaire de maintenir un pH acide lors du dédoublement afin d'empêcher l'hydrolyse alcaline du complexe azoto (qui est caractérisée par une racémisation complète du centre à dédoubler).

2°) Dédoublement par le dibenzoyl-L-tartrate :

Le mélange d'isomères, moins celui isolé par le premier dédoublement, est passé en solution dans un tampon formiate (pH ≅ 3,8) pour les raisons déjà évoquées sous 1°). Cette solution est traitée avec de l'acide dibenzoyl-L-tartrique.

10.5.1.1 Dédoublement par l'antimonyltartrate/acide tartrique

66,58 g de mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ sont dissous dans 333 ml d'eau (5 ml / g de complexe). On ajoute 333 ml d'acétone (5 ml / g de complexe), puis 33,29 g d'acide L(+)-tartrique (0,5 g / g de complexe). Un précipité abondant de tartrate du complexe apparaît. Ensuite, on ajoute une solution d'antimonyltartrate de potassium (66,58 g, 1 g / g de complexe) dans 666 ml d'eau chaude (T ≅ 40 °C). Le précipité est solubilisé par l'addition de cette solution. Le peu de solide qui ne passe pas en solution est éliminé par filtration.

La solution est mise au réfrigérateur à 4 °C pendant une nuit. Le lendemain matin, elle est filtrée et donne 11,12 g de cristaux de couleur plus claire que sous forme de tétra-

chlorozincate. Ils sont lavés avec de l'éthanol et de l'éther et séchés à l'air.

Le produit est transformé ensuite en tétrachlorozincate. Il est suspendu dans de l'eau (environ 65 ml / 10 g de complexe). On ajoute une pointe de spatule d'acide L(+)-tartrique et du chlorure de zinc par petites quantités, au total environ 1 g / g de complexe. La suspension est agitée pendant 30 min puis filtrée. Plusieurs fractions sont obtenues. Leur masse totale est de 4,60 g et leurs valeurs d'ellipticité molaire ($[\theta]^{25}_{494}$) variant entre -672 et -1095 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1}.

Pour obtenir le produit optiquement pur, ce dédoublement est répété à deux reprises. Dès la première fois, la précipitation a lieu quasi immédiatement après l'addition de l'agent dédoublant. Finalement, on isole 1,64 g de mer-exo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ (nomenclature de la configuration absolue, cf. 6.) de $[\theta]^{25}_{494}$ = -1559 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1} (rendement en quantité de 9,9 % en antipode le moins soluble).

L'addition de chlorure de lithium et de chlorure de zinc aux eaux mères du premier dédoublement provoque la précipitation de 36,54 g de mer-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ qui sont utilisés comme matériel de départ dans le dédoublement par l'acide dibenzoyl-L-tartrique.

10.5.1.2 <u>Dédoublement par l'acide dibenzoyl-L-tartrique [67]</u>

36,54 g de mer-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ sont dissous dans 415 ml de tampon formiate 1,0 M (pH ≅ 3,8). La solution d'agent dédoublant est préparée en dissolvant 27,4 g d'acide dibenzoyl-L-tartrique ($[\alpha]^{20}_{546}$ = -134 ± 4 °, 0,75 g / g de complexe) dans 274 ml d'eau. Pour permettre cette dissolution, la suspension est chauffée jusqu'à 50 °C et de petites quantités d'hydroxyde de lithium sont additionnées. Le pH ne doit pas dépasser 7. Ensuite, on ajoute cette solution à la solution de complexe. Le mélange est placé dans un réfrigérateur à 4 °C.

Après 48 h, on filtre les cristaux roses qui se sont formés, les lave avec de l'acétone et de l'éther, puis on les sèche à l'air. Ensuite, le complexe dédoublé sous forme de dibenzoyl-L-tartrate (13,49 g) est converti en tétrachlorozincate. Il est dissous dans 150 ml de méthanol et l'on ajoute du chlorure de lithium et un peu de chlorure de zinc. Le solide qui se dépose est filtré, lavé avec de l'éthanol et de l'éther et séché à l'air. On obtient au total 6,14 g de mer-endo-$S(+)_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$ (nomenclature de la configuration absolue, voir 6.) en plusieurs fractions ayant des ellipticités molaires ($[\theta]^{25}_{468}$) allant de -966 à -1000 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1}.

Le dédoublement est répété deux fois. Le complexe précipite tout de suite après l'addition de la solution de l'agent dédoublant. En définitive, on recueille 2,56 g de mer-endo-$S(+)_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$ ayant une ellipticité molaire de -1557 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1} (rendement de 15,4 % en antipode le moins soluble).

Après avoir ajouté du chlorure de lithium et du chlorure de zinc aux eaux mères du premier dédoublement, on retrouve 18,05 g de mélange mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$ d'ellipticité positive.

10.5.2 Séparation des tétrachlorozincates de mer-exo- et mer-endo-[azoto(diéthylénetriamine)(diamino-1,3 propanol-2) cobalt(III)] par chromatographie sur échangeur de cations [65]

Le mélange de complexes azoto (28,00 g) est dissous dans 3 litres d'eau acidifiée à pH 3 - 4 avec HCl concentré. Il est passé en 4 h sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh chargée en NH_4^+ (d = 6,5 cm, h = 35 cm). La bande de complexes occupe une épaisseur de 4 cm environ. L'élution se fait avec NH_4Cl 1 M (pH 3 - 4). On note rapidement l'apparition de deux bandes. La première fraction, qui contient l'isomère mer-endo,

est éluée avec NH_4Cl 1 M (pH 3 - 4), la seconde enfermant l'isomère mer-exo avec NH_4Cl 2 M (pH 3 - 4).

Les deux solutions sont évaporées presqu'à sec. Le solide est suspendu dans de l'éthanol 90 - 95 %. Le chlorure d'ammonium précipite. Il est éliminé par filtration. L'isomère mer-endo contamine le chlorure d'ammonium qui reste rose alors que ce n'est pas le cas avec le mer-exo. Pour perdre le minimum de produit, le sel est lavé avec un peu d'eau acidifiée. On concentre à nouveau les solutions alcooliques. Ainsi, une nouvelle portion de chlorure d'ammonium peut être éliminée. Les solutions résultantes sont traitées chacune avec une solution aqueuse (500 ml) de chlorure de lithium (150 g) et de chlorure de zinc (120 g). Les complexes précipitent sous forme de tétrachlorozincates. L'isomère mer-exo-azoto précipite sans traces de chlorure d'ammonium alors que le mer-endo-azoto en contient encore un peu qui est éliminé par lavage avec de l'éthanol 80 %.

Après séchage à l'air, on obtient 15,31 g de mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ et 10,10 g de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ (rendement global 90,8 %).

Chaque isomère peut être dédoublé séparément selon les méthodes décrites sous 10.5.1.1 et 10.5.1.2.

Avec l'isomère mer-exo-azoto, pour 15,31 g de complexe engagés, on obtient 4,61 g de produit optiquement pur ($[\theta]^{25}_{494}$ = -1559 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1}, rendement 60,2 %) et 5,60 g de mer-exo-$R(-)_{436}[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ de $[\theta]^{25}_{494}$ = +812 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1} récupérée des eaux mères par addition de chlorure de zinc et de lithium.

Avec l'isomère mer-endo-azoto, pour 10,10 g de complexe engagée, on recueille 3,54 g de produit optiquement pur ($[\theta]^{25}_{468}$ = -1557 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1}, rendement 70,1 %) et récupère 2,85 g de l'autre énantiomère d'ellipticité molaire égale à +1457 deg·ml·mol^{-1}·dm^{-1}.

L'analyse élémentaire des produits donne les résultats suivants :

mer-exo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$:

$C_7H_{23}N_8Cl_4CoOZn$	calc.	C 16,77 %	H 4,62 %	N 22,35 %
(501,429 g/mol)	exp.	C 16,55 %	H 4,50 %	N 22,14 %

mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$:

$C_7H_{23}N_8Cl_4CoOZn$	calc.	C 16,77 %	H 4,62 %	N 22,35 %
(501,429 g/mol)	exp.	C 16,83 %	H 4,49 %	N 22,26 %

10.6 Synthèse du tétrachlorozincate de mer-endo-[chloro(diéthylénetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)]

0,50 g (1,0 mmol) de tétrachlorozincate de mer-endo-[azoto (diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] sont dissous dans 10 ml de HCl 10 M. La solution est laissée sous agitation pendant 30 min à température ambiante. Ensuite, on lui ajoute 0,50 g de chlorure de zinc (1 g / g de complexe) et la laisse au repos dans un bain eau - glace à 0 °C pendant 15 min. Après filtration, les cristaux recueillis sont lavés avec de l'éthanol et de l'éther et séchés à l'air. Le produit contient alors encore 10 % environ de complexe azoto. Le traitement est effectué une seconde fois, ce qui élimine le complexe azoto restant.

On obtient finalement 0,45 g (9,1 mmol) de mer-endo-[Co (dien)(dapo)Cl]$ZnCl_4$, soit un rendement de 91,0 %.

$C_7H_{23}N_5Cl_5CoOZn$	calc.	C 16,99 %	H 4,68 %	N 14,15 %
(494,862 g/mol)	exp.	C 17,04 %	H 4,73 %	N 14,05 %

L'isomère mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$ peut être obtenu de façon analogue. Toutefois, il faut travailler avec un volume de HCl 10 M cinq fois plus petit. Le rendement est plus faible (67,6 %).

mer-exo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$ peut également être formé en traitant une solution du complexe aqua correspondant avec HCl 37 % puis en ajoutant du chlorure de lithium et du chlorure de zinc. Avec l'isomère mer-endo, il y a formation de 6 % de mer-exo.

10.7 Synthèse de l'hydrate des sels chlorures de mer-exo- et de mer-endo-[aqua(diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] [66]

Le tétrachlorozincate de mer-exo- ou de mer-endo-[aqua (diéthylènetriamine)(diamino-1,3 propanol-2)cobalt(III)] est dissous dans $HClO_4$ 0,1 M. La solution est refroidie à 0 °C et 10 équivalents de nitrite de sodium sont ajoutés. L'addition de chlorure de zinc et de lithium provoque la cristallisation du complexe nitrito. Après recristallisation à 0 °C, l'isomère mer-exo-nitrito est obtenu pur tandis que le mer-endo-nitrito contient quelques pourcents de complexe nitro (déterminé par spectrophotométrie et par chromatographie).

Le composé nitrito est passé en solution dans HCl 5 M. De l'acétone est ajouté à la solution jusqu'à ce qu'elle se trouble. Les cristaux de mer-exo-[Co(dien)(depo)H_2O]$Cl_3 \cdot H_2O$, mer-endo-[Co(dien)(depo)H_2O]$Cl_3 \cdot H_2O$ respectivement, sont filtrés, lavés à l'acétone et séchés à l'air.

Souvent, uniquement une solution du complexe aqua est nécessaire, lors de mesures de cinétiques par exemple. Pour obtenir une solution $2 \cdot 10^{-3}$ M en mer-exo- ou mer-endo-{Co(dien) (depo)H_2O}$^{3+}$ [68], on dissout 10 mg (0,02 mmol) de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$ dans quelques ml de

$HClO_4$ 0,5 M. On ajoute 3 mg (0,04 mmol) de nitrite de sodium. La réaction est immédiate; la solution devient orange clair. On laisse réagir sous agitation pendant 1 min. Ensuite, on ajoute 2 mg (0,03 mmol) d'urée pour détruire le nitrite en excès. La solution est dégazée en tirant le vide plusieurs fois brièvement. Finalement, la volume est porté à 10 ml avec de l'eau.

10.8 Synthèse des composés mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+/3+}$ dédoublés

Les complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$ optiquement actifs sont obtenus en synthétisant les complexes sous selon 10.7 à partir des produits azoto dédoublés. Il en est de même pour mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)Cl]ZnCl_4$ en appliquant 10.6. Les complexes chloro et mer-exo-bromo peuvent aussi être dédoublés à partir du produit racémique [4].

10.9 Synthèse du chlorure de trans-dichlorobis(éthylènediamine)cobalt(III)

Nous synthétisons ce composé soit à partir du chlorure de (carbonato)bis(éthylènediamine)cobalt(III) [69] selon [70], soit à partir du nitrate de trans-dinitro-bis(éthylènediamine)cobalt(III) [71].

Dans le second cas [72], 101,5 g (0,304 mol) de trans-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$ sont dissous dans 600 ml de HCl 37 %. La solution est laissée sous agitation à 50 °C sous un léger vide jusqu'à ce que le chlorhydrate de trans-$[Co(en)_2(Cl)_2]Cl$ cristallise sous forme d'aiguilles vertes. Le mélange réactionnel est alors concentré jusqu'à un volume de 150 ml. Le suspension est refroidie à 0 °C. Le produit est filtré, lavé à l'éthanol et à l'éther et enfin séché à 110 °C jusqu'à poids constant.

On peut aussi le lever au méthanol pour libérer l'acide chlorhydrique du chlorhydrate. Le rendement est de 56,7 g (0,199 mol) de trans-$[Co(en)_2(Cl)_2]Cl$, soit 65,5 %.

10.10 Synthèse du 2,5 hydrate de chlorure de cis-[chlorobis(éthylènediamine)(cyano-4 pyridine)cobalt(III)]

31,23 g (0,30 mol) de cyano-4 pyridine sont suspendus dans 225 ml de $HClO_4$ 0,01 M. Le mélange est porté à 70 °C sous agitation; le cyano-4 pyridine se dissout complètement. Ensuite, 64,14 g (0,225 mol) de chlorure de trans-[dichlorobis(éthylènediamine)cobalt(III)] sont ajoutés. La solution est maintenue à 70 °C pendant 1 h. On la laisse refroidir 15 min et la dilue avec 300 ml de HCl $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Le produit est isolé par chromatographie du mélange réactionnel sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh (d = 7 cm, l = 24 cm) chargée en H^+. Lorsque le mélange réactionnel est complètement fixé, le front se situe aux deux tiers de la colonne.

L'élution se fait d'abord avec du HCl 1 M. Trois bandes apparaissent : une quantité non négligeable de trans-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ (vert) suivie de très près d'une bande violette importante de cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ et d'une large bande rouge suivie d'une traînée orange. Les bandes des complexes trans- et cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ sont sorties en éluant avec HCl 1,0 M. L'élution est poursuivie avec du HCl 1,5 M. La bande rouge éclate alors en plusieurs fractions de couleurs différentes et la traînée orange est distancée. En éluant au HCl 1,5 M, on sort la première bande rouge qui ne contient pratiquement rien. Avec du HCl 2 M, on élue d'abord le produit désiré rouge et ensuite du $[Co(en)_2(H_2O)Cl]^{2+}$ (pourpre) car ce dernier produit se transforme en cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ après évaporation presqu'à sec de la fraction. La dernière bande orange contient le $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$.

Le résidu d'évaporetion de le bende contenant le produit désiré, encore un peu humide, est dissous dans un minimum de HCl 0,1 M. L'addition d'éthanol provoque la précipitation du composé. Le rendement est de 4,87 g (11,2 mmol) de cis-[Co $(en)_2$(CN-4 py)Cl]$Cl_2 \cdot 2,5\ H_2O$, soit 4,98 %.

$C_{10}H_{25}N_6Cl_3O_{2,5}Co$	calc.	C 27,64 %	H 5,79 %	N 19,34 %
(434,64 g/mol)	exp.	C 27,65 %	H 4,74 %	N 19,43 %

La présence de 2,5 molécules d'eau d'hydratation est confirmée par thermogravimétrie :

Δm(calc.) = 10,36 %, Δm(exp.) = 10,29 % (à 84,7 °C)

10.11 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ ⇌ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$

Une quantité précise de l'ordre de 20 mg de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ est pesée en solution dans 5 ml de solution tampon diéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 9,09, $[N_3^-]$ = 1,0 M) thermostatisée à 25 °C. On laisse la solution réagir à l'abri de la lumière pendant un temps correspondant à dix demi-vies de la réaction d'hydrolyse alcaline du complexe azoto, soit 42 min lorsque mer-exo-azoto est engagé et 21 min avec l'isomère mer-endo azoto. Ensuite, la réaction est stoppée par addition de 10 ml de HCl 0,1 M. La solution est diluée à 50 ml et passée sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh (d = 1,2 cm, l = 7 cm) chargée en NH_4^+. L'élution se fait avec NH_4Cl 1 M acidifiée à pH = 2 avec HCl. L'isomère mer-endo-azoto est élué en premier (déterminé par un essai de chromatographie d'un mélange contenant des quantités connues de mer-exo-azoto et de mer-endo-azoto). Les solutions sont dosées spectrophotométriquement en mesurant l'absorption à la longueur d'onde des maxima respectifs des isomères mer-exo-azoto et mer-endo-azoto.

10.12 Détermination de la position de l'équilibre mer-exo-$[Co(dien)(dapo)OH]^{2+}$ ⇌ mer-endo-$[Co(dien)(dapo)OH]^{2+}$

Une solution contenant une quantité précise de l'ordre de 20 mg de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ dans 0,5 ml de $HClO_4$ 0,5 M est traitée comme sous 10.7 pour obtenir le complexe aqua correspondant par nitrosation. A cette solution, on ajoute 4 ml de tampon triéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 8,37, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)), 0,4 ml de NaOH 0,5 M pour neutraliser l'acide de la solution initiale. Toutes les solutions sont thermostatisées à 25 °C au préalable. On laisse l'équilibre se faire à cette température pendant 15 min, soit huit demi-vies de ra-

cémisation des complexes hydroxo. Ensuite, on additionne 4 ml de $HClO_4$ 0,5 M pour bloquer la réaction. La solution est diluée à 50 ml et passée sur une colonne de Dowex 50 WX2 chargée en Na^+ (d = 1,2 cm, l = 10 cm). L'élution se fait avec $NaClO_4$ 2 M acidifiée à pH = 2 avec $HClO_4$. L'isomère mer-endo-aqua migre en premier. Les éluats sont dosés au spectrophotomètre en mesurant l'absorption à la longueur d'onde des maxima respectifs des isomères mer-exo-aqua et mer-endo-aqua.

10.13 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$

Une quantité exacte de l'ordre de 30 mg de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]Cl_3 \cdot H_2O$ est dissoute dans 10 ml de solution tampon thermostatisée à 25 °C. Les tampons triéthanolamine suivants sont utilisés : solution I : [triéth.] = 0,01 M, [H^+triéth.] = 0,01 M, [N_3^-] = 0,9 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$); solution II : [triéth.] = 0,005 M, [H^+triéth.] = 0,015 M, [N_3^-] = 0,9 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$). On laisse aller la réaction pendant 5 min. Puis on ajoute 10 ml de HCl 0,1 M et dilue la solution à 50 ml. Chromatographie et dosage des éluats se font comme sous 10.11.

10.14 Proportions de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ après compétition N_3^-/H_2O sur mer-exo- et mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$

Une masse précise d'environ 20 mg de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$ZnCl_4$ est dissoute dans 5 ml de tampon triéthanolamine (c = 0,1 M, pH = 8,20, [N_3^-] = 1,0 M) thermostatisé à 25 °C. On laisse réagir la solution pendant un temps égal à dix demi-vies d'hydrolyse alcaline du complexe chloro (24,5 sec). Ensuite, la réaction est arrêtée en ajoutant 10 ml de HCl 0,1 M et la solution est diluée à 50 ml. La chromatographie et le dosage des fractions se font comme sous 10.11.

10.15 Vérification si une épimérisation mer-exo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$ $\rightleftharpoons$ mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$ est possible avant hydrolyse alcaline

Une quantité précise d'environ 15 mg de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$ZnCl_4$ dédoublé est pesée en solution dans 4 ml de solution tampon pyridine (c = 0,1 M, pH = 6,16, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)) à 25 °C. On laisse réagir pendant une demi-vie d'hydrolyse alcaline (245 s). La réaction est stoppée en complétant le volume à 10 ml avec HCl 0,1 M. Le spectre CD de la solution est tout de suite enregistré.

Dans une autre expérience, environ 20 mg de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(depo)Cl]$ZnCl_4$ sont pesés en solution dans 5 ml de tampon pyridine (c = 0,1 M, pH = 6,16, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)) à 25 °C. On laisse réagir pendant une demi-vie d'hydrolyse alcaline. Ensuite, 10 ml de $HClO_4$ 1 M sont ajoutés pour arrêter la réaction. La solution est diluée à 45 ml avec de l'eau. Elle est passée sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400

mesh (d = 1,2 cm, l = 10 cm) chargée en Na^+. L'élution est faite avec $NaClO_4$ 2 M acidifiée à pH = 2 avec $HClO_4$. Dans les deux cas, elle ne donne qu'une seule fraction rouge du complexe chloro correspondant à l'isomère engagé et les deux fractions oranges de complexes aqua.

10.16 Vérification si la formation des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$ par nitrosation se fait avec rétention de configuration [68]

Un mélange contenant des quantités connues de mer-exo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ (environ 20 mg) et de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ (environ 10 mg) est transformé en mélange des complexes aqua correspondants selon 10.7. La solution est diluée à 50 ml. Elle est passée alors sur une colonne de Dowex 50 WX2 chargée en Na^+ (d = 1,2 cm, l = 10 cm). L'élution se fait avec $NaClO_4$ 2 M acidifiée à pH = 2 avec $HClO_4$. L'isomère mer-endo-aqua migre en premier. Les éluats sont dosés spectrophotométriquement en mesurant l'absorption à la longueur d'onde des maxima respectifs des épimères mer-exo-aqua et mer-endo-aqua.

10.17 Vérification s'il y a rétention de configuration lors de l'anation de mer-exo- et de mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]$^{3+/2+}$ par Cl^-

Une quantité exacte de l'ordre de 28 mg de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(dapo)N_3]$ZnCl_4$ optiquement actif est traité selon 10.7. A cette solution de complexe aqua, on ajoute 4 ml de HCl 37 %. On laisse réagir durant 20 h à l'abri de la lumière. La solution est diluée à 80 ml et passée sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh (d = 1,2 cm, l = 8 cm) chargée en NH_4^+. L'élution se fait avec NH_4Cl 1 M acidifiée à pH = 2 avec HCl. Dans le cas de l'isomère mer-exo, une seule bande est observée. Pour l'isomère mer-endo, deux bandes rouges sont visibles. Les spectres VIS et CD des éluats sont enregistrés.

10.18 Cycle stéréochimique mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$ $\xrightarrow{Hg^{2+}}$ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)H_2O]$^{3+}$ $\xrightarrow{Cl^-}$ mer-exo-/mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$^{2+}$

Un échantillon de masse précise d'environ 15 mg de mer-exo- ou de mer-endo-[Co(dien)(dapo)Cl]$ZnCl_4$ est dissous dans 5 ml de $Hg(ClO_4)_2$ 0,2 M acidifiée à pH = 2 avec $HClO_4$. On laisse réagir 25 min à 25 °C à l'abri de la lumière. Ce temps de réaction a été déterminé auparavant en suivant l'évolution du spectre VIS des isomères en fonction du temps dans cette solution. Après dilution à 10 ml avec $HClO_4$ 0,1 M, on fixe le mélange réactionnel sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh chargée en H^+ (d = 1,2 cm, l = 3 cm). On lave avec 80 ml de $HClO_4$ 0,5 M en contrôlant l'absence de Hg^{2+} dans l'éluat avec Na_2S 20 %. Ensuite, on élue avec HCl 37 % (volume final 10 ml) et laisse réagir 21 h à 25 °C à l'abri de la lumière. On prélève 1 ml de solution, dilue à 25 ml avec de l'eau et mesure les spectres

VIS et CD.

Parallèlement, on prélève 5 ml de la solution dans HCl 37 %, dilue à 100 ml avec de l'eau et passe cette solution sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh (d = 1,2 cm, l = 7 cm) chargée en NH_4^+. L'élution se fait avec NH_4Cl 1 M acidifiée à pH = 2 avec HCl. Avec l'isomère mer-exo, on n'observe qu'une seule bande rouge tandis que deux bandes rouges sont visibles dans l'essai avec l'autre isomère. Après élution, les spectres VIS et CD sont mesurés.

Lors d'essais à blanc (au départ la solution de $Hg(ClO_4)_2$ 0,2 M a été remplacée par $HClO_4$ 0,5 M), on n'obtient qu'une bande rouge lors de la seconde chromatographie aussi bien pour l'isomère mer-endo que pour l'autre. Les spectres VIS et CD sont également mesurés. L'inversion partielle de la configuration n'est donc pas due à une réaction secondaire durant la chromatographie.

10.19 Proportion de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)OH]^{3+}$ après hydrolyse alcaline de mer-exo- et de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]^{2+}$ pendant dix demi-vies

Une quantité exacte de l'ordre de 20 mg de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(depo)Cl]ZnCl_4$ est dissoute dans 4 ml de tampon pyridine (c = 0,1 M, pH = 6,39, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)) thermostatisé à 25 °C. On laisse réagir à cette température pendant dix demi-vies (24,5 min). Après addition de 6 ml de $HClO_4$ 1 M pour bloquer la réaction, la solution est diluée à 40 ml. Elle est passée sur une colonne de Dowex 50 WX2 200 - 400 mesh (d = 1,2 cm, l = 11 cm) chargée en Na^+. L'élution se fait avec $NaClO_4$ 2 M acidifiée à pH = 2 avec $HClO_4$. Dans tous les cas, il y a migration rapide de deux bandes rouges (mer-endo-chloro et mer-exo-chloro) dont la séparation est quasi immédiate, puis migration lente de la bande orange de complexes aqua qui s'élargit et finit par donner deux fractions après avoir parcouru les

deux tiers de la colonne. Les fractions sont toutes éluées avec le solution de $NaClO_4$ 2 M. Leurs spectres VIS sont enregistrés et permettent de connaître la concentration des solutions et vérifier la nature du composé présent.

10.20 Cinétiques d'hydrolyse alcaline

Lorsque la réaction n'est pas trop rapide et que les cinétiques sont suivies au spectrophotomètre ou au spectromètre CD, on pesse en solution une quantité connue de produit ($c \cong 2 \cdot 10^{-3}$ M) dens un tampon préalablement thermostatisé. Les solutions tampons utilisées sont de concentration 0,1 M. Différentes bases sont employées selon le domaine de pH désiré (pyridine, triéthanolamine, diéthanolamine, éthanolamine, méthanolamine). Leur pH est ajusté avec $HClO_4$ et la force ionique fixée à 1,0 M ou 0,1 M par $NaClO_4$. Le pH des solutions est mesuré au pH-mètre après calibration de l'électrode par titration d'une solution standard de HCl (μ = 1,0/0,1 M ($NaClO_4$)) par une solution standard de NaOH (μ = 1,0/0,1 M ($NaClO_4$)).

Pour les réactions rapides, on travaille avec un instrument à flux bloqué. Une solution contient le complexe en milieu acide pour éviter qu'il s'hydrolyse ($c \cong 4 \cdot 10^{-3}$ M), l'autre le tampon de concentration double de celle des tampons déjà discutés. Le pH est contrôlé en mélangeant des quantités égales de ces solutions sans complexe toutefois.

10.21 Cinétiques d'anation

La solution de complexe aque ($c \cong 1 \cdot 10^{-3}$ M) est produite selon 10.7. A une prise de cette solution, on ajoute un volume égal de solution tampon (μ = 2,0 M ($NaClO_4$ si nécessaire)). Ces deux solutions ont été thermostatisées à 25 °C auparavant. Pour les cinétiques où $k_{obs} = f(pH)$ à $[N_3^-]$ = const., les tampons sont de concentration 0,2 M en base (azoture, pyridine, triéthanolamine, diéthanolamine) et 2,0 M en azoture. Pour les cinétiques où $k_{obs} = f([N_3^-])$ à pH = const., la concentration de base est de 2,0 M lorsque la pyridine est utilisée et $[N_3^-]$ varie de 2,0 M à 0,001 M. A pH plus bas lorsque l'azoture sert de base, sa concentration totale varie de 2,0 M à 0,002 M et $[N_3^-]$ de 1,0 M à 0,001 M.

Le pH des solutions est également mesuré en mélangeant des volumes égaux des solutions utilisées.

10.22 Cinétiques d'hydrolyse induite au mercure(II)

On procède comme pour les cinétiques d'anation avec une solution de complexe chloro ($c \cong 8 \cdot 10^{-3}$ M) en milieu acide (TFA $5 \cdot 10^{-2}$ M) et des solutions de mercure(II) de concentration variable (0,5 à 2,0 M, solvant TFA 2,0 M). Leur concentration exacte est déterminée par titration [73].

(solutions de mercure(II) : solutions de $Hg(NO_3)_2$)

10.23 Cinétiques d'échange de proton suivies par RMN-^{1}H

10.23.1 Proton amine dont le signal a un déplacement chimique supérieur à celui de l'eau

Environ 40 mg de complexe sont pesés en solution dans 0,6 ml de D_2O/D_2SO_4, pD = 4 - 5. Le tube contenant la solution est introduit dans l'instrument et l'appareil est réglé (signaux à suivre, conditions de mesure). L'appareil et les solutions sont thermostatisés à 20 °C.

Ensuite, on ajoute 0,15 ml de solution tampon et enregistre le spectre à intervalles de temps réguliers. En comptant la contribution du complexe à la force ionique et avec les quantités de solutions utilisées, on obtient un milieu de force ionique égale à 1,0 M.

10.23.2 Proton amine dont le signal a un déplacement chimique proche ou inférieur à celui de l'eau

Environ 200 mg de complexe sont dissous dans 2,7 ml de D_2O/D_2SO_4, pD = 4 - 5. La solution est thermostatisée à 20 °C de même que la solution tampon. Ensuite, on additionne 0,68 ml de tampon.

Des prélèvements de 0,56 ml sont effectués après un certain laps de temps (variable selon la cinétique suivie). Ils sont versés immédiatement dans 0,09 ml de D_2SO_4 concentré pour stopper la réaction. Simultanément, on déplace le signal de l'eau à champ plus bas et découvre ainsi les signaux amines proches de l'eau. Finalement, on mesure le spectre RMN-^{1}H des six échantillons.

10.23.3 Tampons utilisés

Les tampons imidazole contiennent des quantités fixes de D_2SO_4 concentré pour avoir une force ionique de 4,0 M. Le pD désiré est obtenu en ajoutant des quantités variables d'imidazole (2,7 M $\leqslant$ c $\leqslant$ 4,5 M).

Les tampons acétate ont une concentration de 4,0 M. Le pD est ajusté par addition de D_2SO_4 concentré.

Le pD des tampons est contrôlé au pH-mètre en mélangeant solution tampon et solution de D_2O/D_2SO_4 (pD = 4 - 5) dans les mêmes proportions que lors des cinétiques.

10.24 Cinétiques de compétition

Ces cinétiques sont mesurées sur un spectromètre à flux bloqué à 25 °C à une longueur d'onde correspondant à un point isosbestique des complexes chloro et aqua. Une solution A contient le tampon (c = 0,2 M en TRIS ou en imidazole, pH ajusté avec $HClO_4$ 1,0 M) fixant le pH à 7,85, 8,05 respectivement, et une quantité variable d'azoture de sodium (0,2 M $\leqslant$ $[N_3^-]$ $\leqslant$ 0,90 M). A chacune de ces solutions correspond une solution B ($[HClO_4]$ = 0,01 M) contenant la quantité de perchlorate de sodium nécessaire pour que la force ionique des solutions A et B une fois mélangées soit égale à 1,0 M. Le complexe chloro est dissous dans la solution B (c $\cong$ $4 \cdot 10^{-3}$ M). Le pH des solutions est contrôlé en mélangeant des volumes égaux des solutions A et B, mais B ne contient pas de complexe.

10.25 Cinétiques d'épimérisation

Une quantité connue d'environ 10 mg de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(depo)N_3]ZnCl_4$ optiquement pur est passée en solution dans 5 ml de tampon (c = 0,1 M en pyridine ou en triéthanolamine, $[N_3^-]$ = 1,0 M, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)). La cinétique est suivie au spectromètre CD à une longueur d'onde où l'épimère engagé au départ ne donne pas de signal et l'autre si, et réciproquement (λ = 432 nm lorsque du mer-exo-azoto est engagé, λ = 519 nm avec mer-endo-azoto).

10.26 Cinétiques de racémisation

Une solution de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(depo)H_2O]^{3+}$ optiquement actif $2 \cdot 10^{-2}$ M est produite selon 10.7 en dissolvant 10 mg de complexe mer-exo-azoto ou mer-endo-azoto dans 0,2 ml de $HClO_4$ 0,5 M et en n'amenant le volume final qu'à 1 ml. Une seconde solution contient 7 ml de tampon (pyridine ou triéthanolamine 0,1 M, 5,6 $\leqslant$ pH $\leqslant$ 8,1, μ = 1,0 M ($NaClO_4$)) et 2 ml de NaOH 0,05 M (μ = 1,4 M ($NaClO_4$)). Les deux solutions sont thermostatisées à 25 °C. La solution contenant le complexe est versée dans la seconde. La cinétique est suivie au spectromètre CD à une longueur d'onde correspondant au maximum principal de l'isomère engagé jusqu'à racémisation complète. Des solutions préparées de la même façon mais sans complexe sont utilisées pour mesurer le pH des solutions employées.

10.27 Titration acide-base des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O]^{3+}$

200 mg (0,40 mmol) de mer-exo- ou de mer-endo-$[Co(dien)(dapo)N_3]ZnCl_4$ sont pesés dans un ballon jaugé de 50 ml. On introduit 10 ml de $HClO_4$ 0,500 M. Après dissolution du complexe, 55,2 mg (0,80 mmol) de $NaNO_2$ sont ajoutés. On laisse réagir 1 min, puis on additionne 30 mg (0,50 mmol) d'urée. La solution est dégazée en tirant le vide. Le volume est porté à 100 ml avec une solution dégazée de $NaClO_4$ 1,1 M. Cette solution est titrée avec NaOH 0,400 M (μ = 1,0 M ($NaClO_4$), T = (25,0 $\pm$ 0,1) ^{o}C).

Une solution contenant 68 mg (0,40 mmol) de $ZnCl_2$, 27,1 mg (0,40 mmol) de $NaNO_2$ et 30 mg (0,50 mmol) d'urée préparée de la même façon est titrée de manière identique. Cette titration montre que le point d'équivalence de l'acide perchlorique n'est pas modifié par rapport à la titration de l'acide seul et que la précipitation de l'hydroxyde de zinc n'intervient qu'à pH > 7 lorsque tous les protons ont été titrés.

Le point d'équivalence des titrations des complexes aque se situe à pH $\leq$ 7. Le Zn^{2+} ne gêne également pas.

10.28 Structure aux rayons-X de mer-exo-R(-)$_{436}$, mer-endo-R(-)$_{436}$ et mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$^{2+}$ sous forme de sels di(dibenzoyl-L-hydrogénotartrate)

10.28.1 Cristallisation de mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3] (dibenzoyl-L-Htart)$_2$·4 H_2O

119 mg (0,20 mmol) de dibenzoyl-L-tartrate d'argent(I) sont dissous dans 15 ml d'eau. On ajoute 1 à 2 gouttes de $HClO_4$ 1 M et 50 mg (0,10 mmol) de mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$. Le mélange est agité quelques instants, puis filtré pour éliminer AgCl. On laisse la solution se concentrer par évaporation lentement à 4 °C à l'abri de la lumière. Après quelques semaines, les cristaux de mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$ · 4 H_2O formés sont filtrés, rincés avec très peu d'acétone et d'éther.

Le dibenzoyl-L-tartrate d'argent est préparé comme suit. 2,88 g (17,0 mmol) de $AgNO_3$ et 0,95 g (17,0 mmol) de KOH sont chacun dissous dans un minimum d'eau. La solution de $AgNO_3$ est versée dans celle de KOH. Après agitation, Ag_2O qui a précipité est filtré. Il est ensuite suspendu dans 125 ml d'éthanol. L'acide dibenzoyl-L-tartrique (3,18 g, 8,45 mmol) est dissous dans un minimum d'éthanol. Cette solution est ajoutée à celle de Ag_2O. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min (à l'abri de la lumière), puis est filtré. Le produit est séché au dessiccateur. 3,34 g (5,6 mmol) de dibenzoyl-L-tartrate d'argent sont obtenus, soit un rendement de 67 %.

10.28.2 Cristallisation de mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·2,75 H_2O et de mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O

0,10 g de mer-endo-R(-)$_{436}$ ou de mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3]$ZnCl_4$ sont dissous dans 2,4 ml de tampon formiate 1,0 M (pH ≅ 3,8). 1,50 g d'acide dibenzoyl-L-tertrique sont suspendus dans 15 ml d'eau. On ajoute du LiOH en contrôlant que le pH ne dépasse pas 7. Après chauffege à 50 °C, une eolution limpide est obtenue. 0,75 ml de cette solution sont introduite dans celles des complexes. Les solutions sont placées dans des flacons fermés, à 4 °C, à l'abri de la lumière. Au bout de trois jours, les cristaux de mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O sont filtrés, rincés avec très peu d'acétone et d'éther. Les cristaux de mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·2,75 H_2O n'apperaissent qu'après plusieurs semaines.

10.28.3 Détermination de la structure cristelline de mer-exo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(depo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·4 H_2O

Le groupe epacial est déterminé à l'aide de photographies de Weissenberg et de précession préliminaires. Les données de diffraction sont mesurées sur un diffractomètre à quatre arcs Siemens-Stoe AED à temoérature ambiante. Le cristal est ecellé dans un capillaire en verre de Lidemenn. Les valeure à ± ω de 31 réflexions (15 ° < 2θ < 30 °) donnent les dimeneione précises de la maille élémenteire. La meeure, chaque heure, de l'intensité de 3 réflexions n'indique pas de veriation significative. Le système de programme SHELX-76 [84] eet utilieé pour résoudre la structure par les méthodes de Petteraon et de Fourier, et pour les calculs ultérieurs. Les facteurs de diffusion atomique sont tirés de tebles [85]. Aucune correction

d'absorption ou d'extinction n'est appliquée. Les atomes d'hydrogène du cation et des anions sont introduits dans des positions théoriques et traités comme atomes fixes par rapport à l'atome auquel ils sont liés (ils suivent cet atome dans ses vibrations thermiques), C-H = 1,08 Å, N-H = 1,01 Å et H-X-H ou H-X-Y = 109,5 ° (U_{iso}(valeurs raffinées) de N-H = 0,104, de C-H = 0,048 et des H de type benzénique = 0,102 $Å^2$). Il n'est pas possible de localiser ni l'atome H hydroxyle sur O(1) dans le cation ni ceux des fonctions carboxyliques dans les anions. Au total, quatre molécules d'eau de cristallisation sont localisées dans les synthèses de différence et raffinées anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène des quatre molécules d'eau sont localisés dans une dernière synthèse de différence et inclus (U_{iso} = 0,05 $Å^2$) dans le calcul final du facteur de structure. Le signal le plus intense (0,52 $eÅ^{-3}$) dans la dernière synthèse de différence se situe près de la molécule d'eau O(W4).

10.28.4 Détermination de la structure cristalline de mer-endo-R(-)$_{436}$[Co(dien)(dpo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$· 2,75 H_2O

Le groupe spacial est déterminé à l'aide de photographies de Weissenberg et de précession préliminaires. Les données de diffraction sont mesurées sur un diffractomètre Enraf Nonius CAD4 à température ambiante. Les dimensions précises de la maille élémentaire sont obtenues par moindres carrés de l'ajustement de 14 réflexions très intenses. Une variation significative de l'intensité de 4 réflexions mesurées chaque heure est observée. Lorsqu'elle atteint 12 %, le cristal est remplacé et l'acquisition des données poursuivies. Finalement, trois cristaux sont nécessaires pour terminer les mesures. Le système de

programme SHELX-76 [84] est utilisé pour résoudre le structure par les méthodes de Patterson et de Fourier, et pour les calculs ultérieurs. Les facteurs de diffusion atomique d'atomes complexes neutres sont tirés de tables [85]. Aucune correction d'absorption ou d'extinction n'est appliquée. Les atomes d'hydrogène du cation et des anions sont introduits dans des positions théoriques et traités comme atomes fixes par rapport à l'atome auquel ils sont liés (ils suivent cet atome dans ses vibrations thermiques), C-H = 1,08 Å, N-H = 1,01 Å et H-X-H ou H-X-Y = 109,5 ° (U_{iso}(valeurs raffinées) de N-H = 0,065, de C-H = 0,049 et des H de type benzénique = 0,087 $Å^2$). Il n'est pas possible de localiser ni l'atome H hydroxyle sur O(1) dans le cation ni celui de la fonction -COOH de la molécule A de dibenzoyl-L-hydrogénotartrate. Au total, cinq molécules d'eau de cristallisation sont localisées dans les synthèses de différence. Certaines sont désordonnées et partiellement occupées : occupation(O(W2)) = 0,75, occupation(O(W3)) = 0,5, occupation(O(W4) et O(W5)) = 0,25. Le signal le plus intense dans la dernière synthèse de différence se situe à environ 1 Å de l'atome de cobalt.

10.28.5 Détermination de la structure cristalline de mer-endo-S(+)$_{436}$[Co(dien)(dapo)N_3](dibenzoyl-L-Htart)$_2$·5,75 H_2O

Le groupe spacial est déterminé à l'aide de photographies de Weissenberg et de précession préliminaires. Les données de diffraction sont mesurées sur un diffractomètre à quatre arcs Siemens-Stoe AED à température ambiante. Le cristal est scellé dans un capillaire en verre de Lidemann. Les valeurs à $\pm\omega$ de 29 réflexions (20 ° < 2θ < 38 °) donnent les dimensions exactes de la maille élémentaire. La mesure, chaque heure, de l'intensité de 4 réflexions montre une baisse de 4 % d'intensité pendant l'acquisition des données. Le système de programme SHELX-76 [84] est utilisé pour résoudre la structure par les

méthodes de Patterson et de Fourier, et pour les calculs ultérieurs. Les facteurs de diffusion atomique sont tirés de tables [B5]. Aucune correction d'absorption ou d'extinction n'est appliquée. Les atomes d'hydrogène de l'atome N(3) du complexe et ceux des anions sont introduits dans des positions théoriques et traités comme atomes fixes par rapport à l'atome auquel ils sont liés (ils suivent cet atome dans ses vibrations thermiques), C-H = 1,08 Å, N-H = 1,01 Å et H-X-H = 109,5 ° (U_{iso}(valeurs raffinées) de N-H = 0,050, de C-H = 0,025 et des H de type benzéniques = 0,077 $Å^2$). Il n'est pas possible de localiser l'atome H de la fonction -COOH de la molécule A de dibenzoyl-L-hydrogénotartrate. Au total, sept molécules d'eau de cristallisation sont localisées dans les synthèse de différence. Certaines sont partiellement occupées : occupation(O(W5) et O(W6)) = 0,75, occupation(O(W7)) = 0,25. Les atomes d'hydrogène de O(W1), O(W4), O(W6) et l'un des deux de O(W3) sont localisés dans une dernière synthèse de différence et inclus (U_{iso} = 0,05 $Å^2$) dans le calcul final du facteur de structure. Le signal le plus intense (0,34 $eÅ^{-3}$) dans la dernière synthèse de différence se situe à ~1 Å de l'atome de cobalt.

11. RESUME

L'étude de l'hydrolyse alcaline des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)X]^{2+}$ ($X = Cl^-$, N_3^-) montre que cette réaction se déroule selon un mécanisme $S_N1(CB)$. L'intermédiaire pentacoordonné impliqué au cours de la réaction est unique que l'on perte de l'un ou de l'autre des épimères chloro ou azoto car les distributions des produits d'hydrolyse sont identiques. Il est formé à partir de la base conjuguée obtenue par déprotonation de la fonction amine secondaire du ligand dien. Seule cette base permet de former un intermédiaire symétrique (C_v) nécessaire pour expliquer la racémisation complète du produit pendant l'hydrolyse alcaline. La reprotonation de la fonction amine n'a lieu qu'après l'entrée de l'eau ou partiellement de façon concertée, mais jamais avant. L'intermédiaire présente les caractéristiques nécessaires à la formation d'une liaison π entre l'amine déprotonée et le centre métallique qui peut expliquer la forte accélération de la réaction en milieu alcalin. Elle peut être également due à la présence d'un donneur π (base conjuguée) qui permet le passage d'un état singulet à un état triplet ou quintet.

Les cinétiques de racémisation et d'anation par l'azoture des complexes mer-exo- et mer-endo-$[Co(dien)(dapo)H_2O/OH]^{3+/2+}$ mettent en évidence la non réactivité des espèces aqua et l'existence d'une tautomérie amino-hydroxo $\rightleftharpoons$ amido-aqua dans les complexes hydroxo qui explique la forte réactivité de ces composés par rapport aux espèces chloro et azoto.

Les structures aux rayons-X des complexes mer-exo-azoto et mer-endo-azoto dédoublés et cristallisés avec un anion optiquement actif permettent d'établir la configuration absolue de l'atome de cobalt et de l'azote secondaire de dien. Elles fournissent également des informations utiles sur la conformation des cycles de chélation.

Les résultats des cinétiques d'hydrolyse induite, d'hydrolyse alcaline et d'échange de proton d'une famille de complexes cis-$[Co(en)_2(X\text{-}py)Cl]^{2+}$ ont été interprétés sous l'angle de la relation de Hammett. Ils montrent que l'inversion de réactivité de ces complexes lors de l'hydrolyse alcaline et de l'hydrolyse induite (deux réactions dont l'étape déterminante de vitesse est pourtant la rupture de la liaison Co-Cl) en fonction de la basicité du ligand pyridine est due à la formation de la base conjuguée dans l'hydrolyse alcaline.

12. BIBLIOGRAPHIE

1 : F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2e édition, Wiley, New York, (1967), pp 177-193, 261-265

2 : M. L. Tobe, Acc. Chem. Res., (1970), 3, 377

3 : M. L. Tobe, IUPAC Coordination Chemistry 20, Banerjee D., Pergamon Press, (1980), 47

4 : P. Comba, travail de thèse, Université de Neuchâtel, (1981)

5 : M. L. Tobe, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2, 1-94

6 : F. Claudet, Phil. Mag., (1851), 2, 4

7 : D. D. Brown, C. K. Ingold, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., (1953), 2674

8 : D. D. Brown, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., (1953), 2880

9 : D. D. Brown, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., (1953), 2696

10 : D. D. Brown, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., (1956), 1691

11 : S. Asperger, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., (1958), 2862

12 : C. K. Ingold, Weizmen Memorial Lecture, (1958)

13 : C. K. Ingold, Theoritical Org. Chem., Kékulé Symposium, (1959)

14 : M. L. Tobe, Sci. Progr., (1960), 48, 483

15 : S. C. Chen, K. Y. Hui, J. Miller, W. S. Tsang, J. Chem. Soc., (1965), 3207

16 : M. Green, H. Taube, Inorg. Chem., (1963), 2, 948

17 : D. A. Buckingham, I. I. Olsen, A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc., (1966), 88, 5443

18 : T. W. Swaddle, Coord. Chem. Rev., (1974), 14, 217

19 : Y. Kitamure, Bull. Chem. Soc. Jap., (1977), 50, 2097

20 : F. J. Garrick, Nature, (1937), 139, 507

21 : A. M. Sargeson, Pure Appl. Chem., (1973), 33, 527

22 : F. Basolo, R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., (1956), 78, 4878

23 : F. Basolo, R. G. Pearson, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., (1966), 3, 25

24 : W. E. Jones, R. B. Jordan, T. W. Swaddle, Inorg. Chem., (1969), 8, 2504

25 : H. K. J. Powell, Inorg. Nucl. Chem. Lett., (1972), 8, 157

26 : D. A. House, H. K. J. Powell, Inorg. Chem., 1971, 10, 1583

27 : J. O. Edwards, F. Monacelli, G. Ortaggi, Inorg. Chim. Acta, (1974), 11, 47

28 : S. Belt, Inorg. Chem., (1979), 18, 333

29 : Y. Kitamura, R. van Eldik, H. Kelm, Inorg. Chem., (1984), 14, 2038

30 : D. A. Buckingham, B. M. Foxman, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., (1970), 9, 1790

31 : D. A. Buckingham, I. I. Olsen, A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc., (1968), 90, 6654

32 : N. E. Dixon, W. G. Jackson, W. Marty, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., (1982), 21, 688

33 : U. Tinner, travail de thèse, ETH 6463, Zurich, (1979)

34 : U. Tinner, W. Marty, Inorg. Chem., (1981), 20, 3750

35 : R. D. Gillard, J. Chem. Soc., (1967), A, 917

36 : A. W. Adamson, Discuss. Faraday Soc., (1960), 29, 163

37 : D. A. Buckingham, W. Marty, A. M. Sargeson, Helv. Chim. Acta, (1978), 61, 2223

38 : S. C. Chan, J. Chem. Soc., (1966), A, 1124

39 : R. W. Hay, Inorg. Chim. Acta, (1980), 45, L83

40 : R. W. Hay, P. R. Norman, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1980), 734

41 : P. Combs, A. M. Sargeson, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1985), 51

42 : L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, Inorg. Chem., (1984), 23, 1471

43 : L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, Inorg. Chem., (1981), 20, 3673

44 : D. A. House, R. G. A. R. Maclagan, Aust. J. Chem., (1984), 37, 239

45 : F. Basolo, J. G. Bergmann, R. E. Meeker, R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., (1956), 78, 2676

46 : G. Navon, R. Panigel, D. Meyerstein, Inorg. Chim. Acta, (1972), 6, 299

47 : D. A. Buckingham, I. I. Olsen, A. M. Sargeson, Austral. J. Chem., (1967), 20, 597

48 : R. O. Gillard, L. A. P. Kane-Maguire, P. A. Williams, Transition Met. Chem., (1977), 2, 12

49 : U. Tinner, W. Marty, Helv. Chim. Acta, (1977), 60, 1629

50 : J. McKenzie, D. A. House, J. Inorg. Nucl. Chem., (1977), 39, 1843

51 : D. A. House, P. R. Norman, R. W. Hay, Inorg. Chim. Acta, (1980), 45, L117

52 : D. M. Goodall, M. J. Hardy, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1975), 919

53 : D. A. Buckingham, C. R. Clark, T. W. Lewis, Inorg. Chem., (1979), 18, 2041

54 : H. Block, V. Gold, J. Chem. Soc., (1959), 966

55 : D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., (1969), 8, 1595

56 : C. K. Poon, M. L. Tobe, Chem. Commun., (1968), 156

57 : E. Ahmad, M. L. Tobe, Inorg. Chem., (1976), 15, 2635

58 : S. Belt, W. E. Renkema, P. C. M. Van Zijl, Inorg. Chim. Acta, (1980), 45, L241

59 : S. Belt, H. J. Gamelkoorn, J. Amer. Chem. Soc., (1985), 107, 3596

60 : D. A. House, A. R. Gainsford, J. W. Blunt, Inorg. Chim. Acta, (1982), 57, 141

61 : W. G. Jackson, C. N. Hookey, M. L. Randall. P. Comba, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., (1984), 23, 2473

62 : W. G. Jackson, soumis pour être publié

63 : E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Springer-Verlag, Berlin, (1983)

64 : R. M. Smith, A. E. Martell, Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, (1976), 4, 1

65 : F. Blaser, travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, (1985)

66 : W. G. Jackson, travail non publié

67 : D. A. House, communication interne

68 : P. F. Deschenaux, travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, (1986)

69 : Inorg. Synth., 14, 64

70 : Inorg. Synth., 14, 68

71 : Inorg. Synth., 4, 176

72 : B. Fever, travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, (1986)

73 : Vogel's, Inorganic Quantitative Analysis, 4e édition, Longman, London, (1978), 346

74 : A. Anwander, travail de diplôme, Université de Neuchâtel, (1981) (dans [4])

75 : J. Soc. Indust. Appl. Math., (1963), 11, 431 (révision de T. Baumeister, D. W. Marquardt, IBM Share Distribution No 1428)

76 : D. A. House, W. Marty, Inorg. Chim. Acta, (1982), 65, L47

77 : Diap Van Vinh, travail de diplôme, Université de Neuchâtel, (1983)

78 : T. Ishii, J. of the Pharm. Soc. of Japan, (1951), 71, 1092

79 : K. Schofield, Hetero- Aromatic Nitrogen Compounds, Plenum Press, New York, (1967), 146

80 : D. Exner, Correlation Analysis in Chemistry, N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, New York, (1978), 439

81 : D. D. Perrin, B. Dempsey, Buffers for pH and Metal Ion Control, Chapman and Hall, London, (1974)

82 : C. Besso, travail de laboratoire avancé, Université de Neuchâtel, (1980) (dans [4])

83 : RS/1™, Bolt Beranek and Newman, Inc., BBN Research Systems, Cambridge, (1983)

84 : G. M. Sheldrick, SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, G. B,

85 : International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, (1976), IV, pp 99, 149

86 : C. K. Johnson, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, (1976)

87 : Handbook of Chemistry and Physics, 58ᵉ édition, CRC Press, Cleveland, (1978), D-149

88 : J. Kragten, Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, Ellis Horwood Limited, London, (1978), 742

89 : I. G. Sayce, SCOGS program, Talanta, (1968), 15, 1397

90 : W. Kruse, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., (1961), 83, 1280

91 : C. K. Poon, M. L. Toba, Inorg. Chem., (1968), 7, 2398

92 : F. Rotzinger, résultats à paraître

93 : T. W. Hemblay, Ph. D. Thesis, University of Adelaide, (1982)

94 : F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3e édition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1972), 353

95 : R. van Eldik, Y. Kitamura, C. P. Piriz Mac-Coll, Inorg. Chem., (1986), 25, 4252

96 : D. A. House, W. Marty, Inorg. Chim. Acta, (1982), 65, L47

97 : R. J. Geue, T. W. Hambley, J. MacB. Harrowfield, A. M. Sargeson, M. R. Snow, J. Amer. Chem. Soc., (1984), 106, 5478

98 : R. King, J. Espenson, J. Phys. Chem., (1959), 63, 155

99 : M. Green, H. Taube, Inorg. Chem., (1963), 2, 948

100 : D. A. Buckingham, I. I. Olsen, A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc., (1966), 88, 5443

101 : D. Mosseted, G. Nord, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981), 2599

102 : C. J. Borehem, D. A. Bucklngham, C. R. Clark, Inorg. Chem., (1979), 18, 1990

103 : W. G. Jackson, C. M. Begbie, M. L. Randell, Inorg. Chim. Acta, (1983), 70, 7

104 : A. A. Watson, M. R. Prinsep, D. A. House, Inorg. Chim. Acta, (1986), 115, 95

105 : F. R. Nordmayer, Inorg. Chem., (1969), 12, 2780

106 : N. E. Dixon, W. G. Jackson, W. Marty, A. M. Sargeson, Inorg. Chem., (1982), 21, 688

107 : D. A. Buckingham, C. R. Clark, T. W. Lewis, Inorg. Chem., (1985), 18, 1985