

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 107–124
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE QUELQUES FACTEURS INFLUENCANT L'INSERTION PHOTO-INDUITE D'OXYGENE DANS LA LIAISON COBALT-CARBONE DES ALCOYLCOBALOXIMES

C. GIANNOTTI, C. FONTAINE et B. SEPTE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif sur Yvette (France)

(Reçu le 13 octobre 1973)

Summary

The photo-induced insertion of oxygen into the cobalt-carbon bond of alcoylcobaloximes occurs by the way of a pentacoordinated complex obtained by photolytic cleavage of the cobalt-base bond. This bond is reformed immediately after the insertion of oxygen to give the alkylperoxycobaloxime.

Résumé

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que l'insertion photo-induite de l'oxygène dans la liaison cobalt-carbone a lieu sur un complexe pentacoordiné obtenu par rupture photolytique de la liaison cobalt-base des alcoylcobaloximes. Cette liaison se reforme aussitôt après l'insertion d'oxygène pour donner l'alcoylperoxycobaloxime.

Introduction

L'insertion photoinduite de l'oxygène dans la liaison Co—C des alcoyl-(pyridinato)cobaloximes portant des groupements R et X variés en position axiale, a été mise en évidence [1-6] et conduit à la formation de peroxydes nouveaux et stables. Leur structure a été confirmée par l'étude d'un cristal [7] aux rayons X.

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires concernant le mécanisme de cette insertion nous avons étudié l'influence de différents facteurs, comme la température, la nature des substituants axiaux et des solvants hydroxylés.

Influence de la température

Pour préciser l'influence de la température sur l'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes, nous avons irradié différents alcoyl-(pyridinato)cobaloximes dans le chloroforme, à des températures t variant de $+20^{\circ}\text{C}$ à -50°C . La durée de l'irradiation a été fixée arbitrairement à une heure pour les éthyl(pyridinato)cobaloximes (A2g) et à une demi-heure pour les cyclohexyl- et les isopropyl(pyridinato)cobaloximes (A7g) et (A9g).

Nous avons représenté (Fig. 1) les pourcentages (r) d'alcoylperoxycobaloximes obtenues par rapport au produit de départ en fonction de t . On constate sur la (Fig. 1) que les points expérimentaux s'alignent approximativement sur des séries de droites parallèles de pente positive lorsque $t < -10^{\circ}\text{C}$.

Ceci montre que pour $t < -10^{\circ}\text{C}$, (r) varie proportionnellement à la température, et peut même s'annuler. A partir de la température optima ($t = -10^{\circ}\text{C}$), le rendement de la réaction ne peut plus être amélioré.

Influence de la nature du radical alcoyle R

Au cours d'une étude sur la réactivité des liaisons Co—C des alcoylcobaloximes vis à vis de la lumière, Schrauzer et coll. [8] ont remarqué que les constantes de vitesse des réactions de décomposition photochimique varient suivant la nature

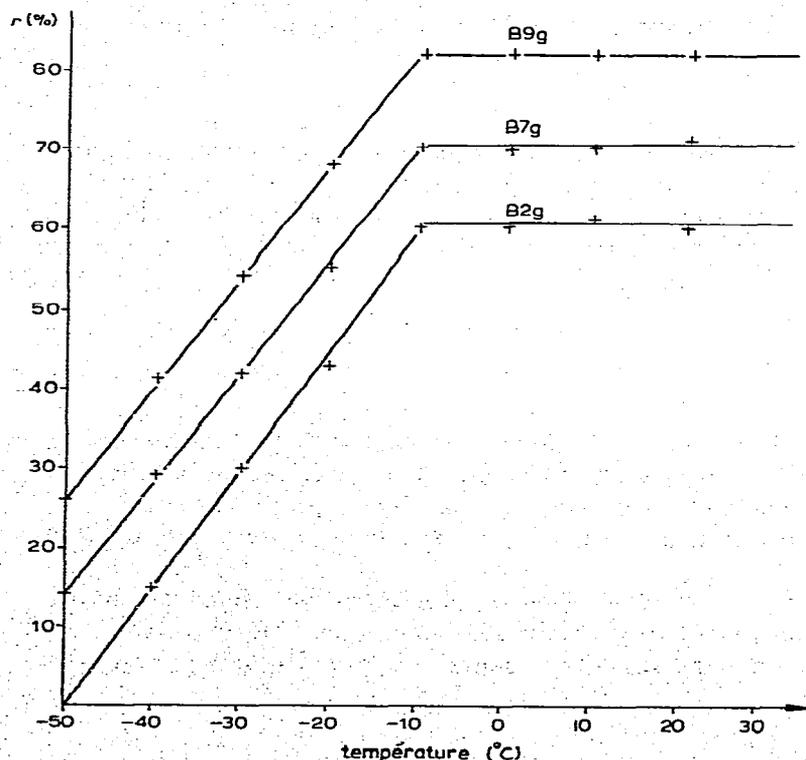
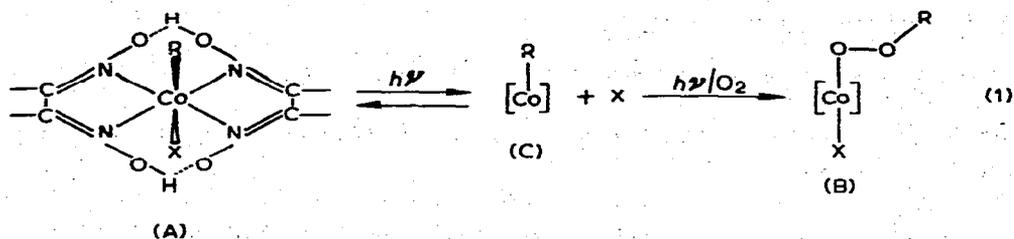


Fig. 1. Pourcentage (r) d'alcoylperoxy(pyridinato)cobaloximes B9g, B7g, B2g, formées en fonction de la température.

du radical en position axiale; dans le cas de la méthylcobaloxime ils constatent que la réaction de décomposition est extrêmement lente et incomplète.

Nous avons observé [5, 6] que la réaction d'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes a lieu très difficilement sur la méthyl(pyridinato)cobaloxime (A1g) tandis qu'elle se produit très rapidement sur les alcoylcobaloximes ayant une liaison Co—C en position benzylique [1, 2]. Nous avons donc étudié cette réaction au niveau de la liaison Co—C des composés (A1g - A10g) en solution dans le chloroforme deutérié saturé d'oxygène; l'échantillon est maintenu à -10°C . L'évolution de la réaction est suivie par RMN et les mesures sur les courbes d'intégration permettent de déterminer le pourcentage (r) de produit formé (B1g - B10g) par rapport au produit de départ (réaction 1).



		p^{H}
(1) R = CH ₃	(a) X = H ₂ O	0
(2) R = CH ₂ -CH ₃	(b) X = cyano-3-pyridine	1.39
(3) R = CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	(c) X = méthyl-2-pyrazine	1.45
(4) R = (CH ₂) ₃ -CH ₃	(d) X = cyano-4-pyridine	1.98
(5) R = (CH ₂) ₄ -CH ₃	(e) X = bromo-3-pyridine	2.99
(6) R = CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	(f) X = bromo-4-pyridine	3.78
(7) R =	(g) X = pyridine	5.25
(8) R =	(h) X = méthyl-4-pyridine	6.03
(9) R =	(i) X = morpholine	8.33
(10) R = CH ₂ -C ₆ H ₅	(j) X = pipéridine	11.12

Les résultats obtenus (Fig. 2) montrent que l'on peut classer les radicaux choisis en quatre groupes caractérisant la vitesse d'insertion de l'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes. Cette vitesse croît dans l'ordre A1g \ll A2g - A6g < A7g, A8g < A9g, A10g.

Pour (A1g) la réaction est très incomplète et sa vitesse est lente; elle est plus rapide pour les composés (A2g - A6g) et (A7g - A8g), tandis que pour (A9g, A10g) la réaction est totale et beaucoup plus rapide.

D'après les résultats de ces deux premières études, on peut supposer que le processus d'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C des composés (A1 - A10) est un mécanisme à plusieurs étapes: le processus primaire serait une coupure homolytique* de la liaison Co—C [8].

Influence de la nature de la base X

Des études physico-chimiques [8] et spectroscopiques [9] sur des alcoylcobaloximes laissent prévoir que la base X doit avoir pour effet de modifier la

* Une étude par RPE a confirmé cette hypothèse.

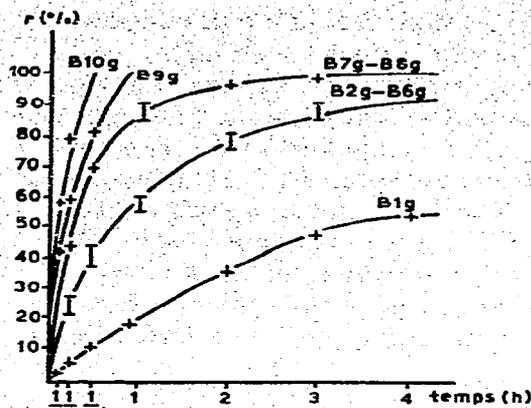


Fig. 2. Pourcentage (r) d'alkoxyperoxycobaloxime formée en fonction du temps.

longueur de la liaison Co—C et par suite de favoriser ou non l'insertion de l'oxygène dans cette liaison.

Nous avons étudié la variation du rendement de cette réaction en fonction du pK_a de la base axiale X. Les bases X ont été choisies de manière à ce que leur pK_a varie le plus régulièrement possible. Cette étude a été conduite sur les composés (A1, A2, A7, A9). Les résultats obtenus (Fig. 3, 4, 5) montrent que pour X = H₂O l'insertion d'oxygène est totale et très rapide sur toutes les alkoxy(aquo)cobaloximes (Aa).

En ce qui concerne les autres bases, leur influence varie suivant la nature du radical R situé en position *trans*. Sur les méthylcobaloximes (A1) (Fig. 3) les bases ayant un pK_a faible ($1 > pK_a > 5$) ont très peu d'influence sur la vitesse d'insertion (courbe B1g - B1c), (Fig. 3): cette vitesse est pratiquement constante quand le pK_a de la base varie. Si la base possède un $pK_a > 5$ (courbe B1h, B1i, B1j) (Fig. 3) la vitesse d'insertion diminue lorsque le pK_a de la base augmente.

Dans le cas des éthylcobaloximes (A2), (Fig. 4) et des cyclohexylcobaloximes (A7) (Fig. 5) la vitesse ne commence à diminuer que lorsque le pK_a de la

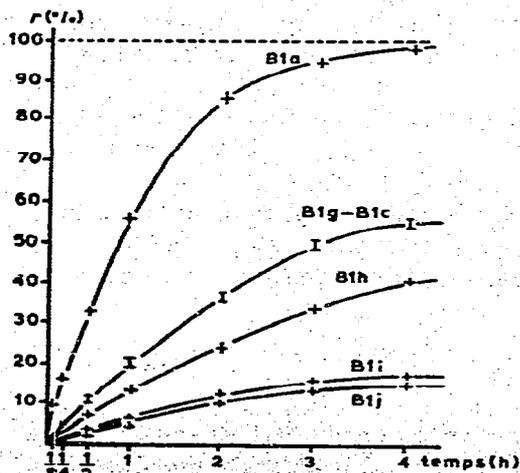


Fig. 3. Pourcentage (r) de méthylperoxycobaloxime formée en fonction du temps.

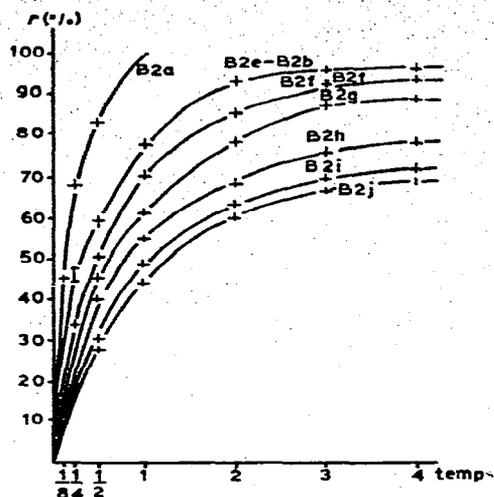


Fig. 4. Pourcentage (r) d'éthylperoxycobaloxime formée en fonction du temps.

base en position axiale est égal à 3(éthylcobaloximes) ou à 2(cyclohexylcobaloximes).

Pour les isopropylcobaloximes (A9) (Fig. 6) cette vitesse diminue régulièrement quand le pK_a de la base augmente. La réaction s'effectue avec un rendement de 100% quelle que soit la nature de la base.

Si nous portons les temps de demi-réaction en fonction du pK_a de la base X, les points expérimentaux sont approximativement situés sur des droites;

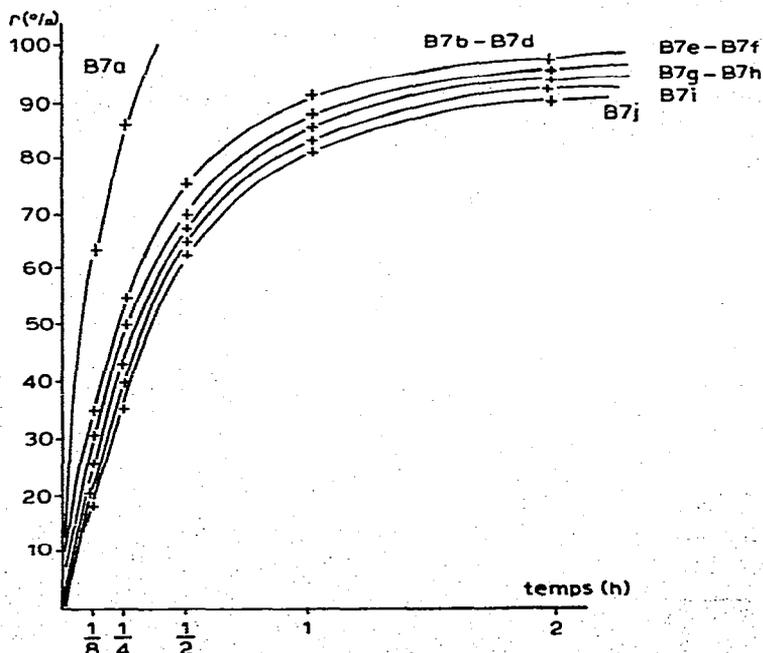


Fig. 5. Pourcentage (r) de cyclohexylperoxycobaloxime formée en fonction du temps.

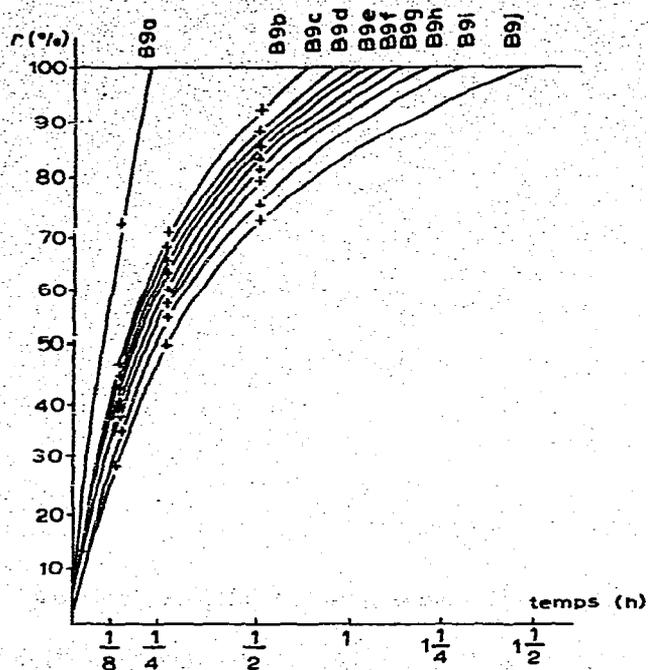


Fig. 6. Pourcentage (r) d'isopropylperoxycobaloxime formée en fonction du temps.

nous observons qu'elles coupent l'axe des temps en un même point (Fig. 7).

Donc en l'absence de base ou lorsque la base est l'eau, les temps de demi-réaction seraient les mêmes quelle que soit la nature du radical R en position axiale. Expérimentalement nous constatons que cela est approximativement exact sauf dans le cas de (A1). On peut donc proposer à la suite de cette étude que l'insertion de l'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes (A) se ferait après photo-expulsion de la base axiale X et passage par un intermédiaire pentacoordiné (C) (réaction 1); il a été démontré que les composés (Aa) et (C) existent en équilibre [11, 14].

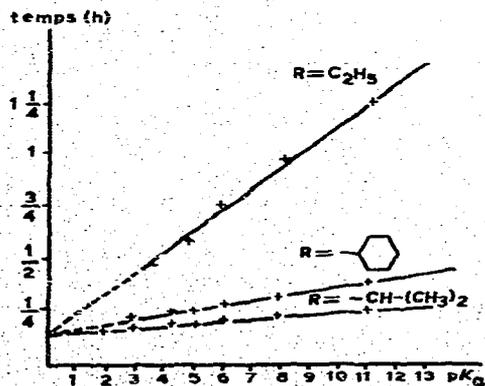


Fig. 7. Temps de demi-réaction en fonction du pK_a .

Photolyse des alcoylcobaloximes dans les solvants aqueux

Les alcoylcobaloximes (A1, A2, A7, A9 ayant pour bases axiales a, b, c, d, e, f, g) dissoutes dans le méthanol ou l'éthanol aqueux sont irradiées par de la lumière visible en présence d'oxygène; l'évolution de la réaction est suivie sur des couches minces. Nous notons l'apparition de deux produits: le premier de couleur brune est l'alcoylperoxycobaloxime (B) attendue, tandis que le deuxième de couleur verte est l'alcoylperoxy(aquo)cobaloxime (Ba). En fin de réaction l'alcoylcobaloxime (A) a complètement disparu.

Les structures des composés (B) et (Ba) sont déduites de leurs analyses centésimales, de leurs dosages peroxydiques et de leurs spectres de RMN.

Les analyses centésimales des produits (B) et (Ba) sont en accord avec l'addition d'une molécule d'oxygène par molécule de complexe de structure (B) (Tableaux 1 et 2). Le dosage iodométrique comparatif des complexes (A, B et Ba) conduit à la libération d'iode uniquement dans le cas des composés (B) et (Ba) ce qui est en accord avec la formule péroxydique proposée pour ces complexes.

Les structures peroxydiques (B) et (Ba) sont étayées par l'étude de leurs spectres de RMN (Tableaux 3, 4, 5 et 6). L'examen de ces tableaux montrent que les protons H_{α} du groupement R résonnent à champ nettement plus faible dans les complexes (B) et (Ba) que dans les alcoylcobaloximes (A). Le déplacement paramagnétique observé (0.70 à 1.34 ppm) est en accord avec l'insertion d'un groupement $-O-O-$ dans la liaison $Co-C$ des composés (A).

(suite à la page 117)

TABLEAU 1

ANALYSES ELEMENTAIRES DES METHYL- ET DES ETHYLPEROXYCOBALOXIMES

Produit	Formule brute	C Trouvé (Calc.) (%)	H Trouvé (Calc.) (%)	N Trouvé (Calc.) (%)
B1c	$C_{14}H_{23}N_6O_6Co$	38.83 (39.10)	5.24 (5.35)	18.62 (19.53)
B1d	$C_{15}H_{21}N_6O_6Co, 2H_2O$	37.62 (37.90)	4.47 (4.42)	16.59 (17.65)
B1e	$C_{14}H_{21}N_5O_6CoBr$	34.25 (34.10)	4.46 (4.28)	14.32 (14.20)
B1f	$C_{14}H_{21}N_5O_6CoBr$	34.32 (34.10)	4.36 (4.28)	14.32 (14.20)
B1g	$C_{14}H_{22}N_5O_6Co$	40.55 (40.48)	5.48 (5.30)	16.80 (16.87)
B1h	$C_{15}H_{24}N_5O_6Co, H_2O$	40.73 (40.36)	5.46 (5.82)	15.66 (15.65)
B1i	$C_{13}H_{26}N_5O_7Co$	37.12 (36.95)	6.21 (6.15)	16.65 (16.53)
B2b	$C_{16}H_{23}N_6O_6Co, 2H_2O$	39.54 (39.19)	4.72 (4.70)	17.10 (17.15)
B2c	$C_{15}H_{25}N_6O_6Co$	40.54 (40.54)	5.54 (5.63)	18.84 (18.92)
B2d	$C_{16}H_{23}N_6O_6Co, 2H_2O$	39.33 (39.19)	4.79 (4.70)	16.43 (17.25)
B2e	$C_{15}H_{23}N_5O_6CoBr$	34.73 (35.43)	4.55 (4.53)	13.35 (13.78)
B2f	$C_{15}H_{23}N_5O_6CoBr$	34.78 (35.43)	4.45 (4.53)	13.65 (13.78)
B2g	$C_{15}H_{24}N_5O_6Co$	41.25 (41.28)	6.20 (5.51)	16.25 (15.97)
B2h	$C_{16}H_{26}N_5O_6Co$	43.60 (43.40)	6.02 (5.87)	15.52 (15.81)
B2i	$C_{14}H_{28}N_5O_7Co$	39.14 (38.41)	6.47 (6.42)	16.15 (16.02)

TABLEAU 2
ANALYSES ELEMENTAIRES DES ISOPROPYL- ET DES CYCLOHEXYLPEROXYCOBALOXIMES

Produit	Formule brute	C Trouvé (Calc.) (%)	H Trouvé (Calc.) (%)	N Trouvé (Calc.) (%)
B7b	$C_{20}H_{29}N_6O_6Co \cdot 2H_2O$	41.92 (42.40)	5.82 (5.71)	15.94 (16.54)
B7c	$C_{19}H_{31}N_6O_6Co$	45.62 (45.80)	6.23 (6.25)	16.12 (16.91)
B7d	$C_{20}H_{29}N_6O_6Co \cdot 2H_2O$	42.02 (42.40)	5.63 (5.71)	16.12 (16.54)
B7e	$C_{19}H_{29}N_5O_6CoBr$	39.87 (40.60)	5.32 (5.16)	14.53 (14.95)
B7f	$C_{19}H_{29}N_5O_6CoBr$	39.92 (40.60)	4.98 (5.16)	14.72 (14.95)
B7g	$C_{19}H_{30}N_5O_6Co \cdot 2H_2O$	43.96 (43.98)	6.16 (5.67)	13.49 (13.76)
B7h	$C_{20}H_{32}N_5O_6Co$	42.97 (43.20)	6.72 (6.94)	13.78 (14.05)
B7i	$C_{18}H_{34}N_5O_7Co$	43.92 (44.10)	6.71 (6.93)	13.98 (14.22)
B9b	$C_{17}H_{25}N_6O_6Co \cdot 2H_2O$	39.85 (40.50)	4.96 (5.36)	15.72 (16.67)
B9c	$C_{16}H_{27}N_6O_6Co$	41.53 (41.80)	5.86 (5.89)	18.10 (18.31)
B9d	$C_{17}H_{25}N_6O_6Co \cdot 2H_2O$	39.96 (40.50)	4.85 (5.36)	15.81 (16.67)
B9e	$C_{16}H_{25}N_5O_6CoBr$	36.77 (36.79)	4.86 (4.78)	13.19 (13.46)
B9f	$C_{16}H_{25}N_5O_6CoBr$	36.75 (36.79)	4.92 (4.78)	13.52 (13.46)
B9g	$C_{16}H_{26}N_5O_6Co$	43.34 (43.58)	5.87 (5.88)	15.80 (16.01)
B9h	$C_{17}H_{28}N_5O_6Co$	44.90 (44.70)	6.16 (6.12)	15.48 (15.55)
B9i	$C_{15}H_{30}N_5O_7Co$	40.14 (39.93)	6.67 (6.65)	15.65 (15.52)

TABLEAU 3
DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES METHYLCOBALOXIMES A1 ET DES METHYLPEROXY-COBALOXIMES B1

Produit	A1: CH_3-Co B1: $CH_3-O-O-Co$	$CH_3(DMG)$	Protons de la base X
A1a	s 0.68	s 2.17	
B1a	s 3.00	s 2.45	
A1c	s 0.89	s 2.11	s(3H) 2.56; m(3H) 8.48
B1c	s 3.20	s 2.33	s(3H) 2.51; m(3H) 8.25
A1d	s 0.91	s 2.12	m(2H) 7.54; m(2H) 8.79
B1d	s 3.20	s 2.33	m(2H) 7.42; m(2H) 8.57
A1e	s 0.86	s 2.11	m(1H) 7.2; m(1H) 7.85; m(2H) 8.6
B1e	s 3.19	s 2.32	m(1H) 7.1; m(1H) 7.80; m(2H) 8.5
A1f	s 0.85	s 2.13	m(2H) 7.65; m(2H) 8.63
B1f	s 3.18	s 2.34	m(2H) 7.60; m(2H) 8.25
A1g	s 0.83	s 2.12	m(2H) 7.35; m(1H) 7.75; m(2H) 8.85
B1g	s 3.22	s 2.30	m(2H) 7.25; m(1H) 7.72; m(2H) 8.37
A1h	s 0.78	s 2.10	s(3H) 2.32; m(2H) 7.11; m(2H) 8.45
B1h	s 3.11	s 2.26	s(3H) 2.26; m(2H) 7.01; m(2H) 8.26
A1i	s 0.69	s 2.22	m(4H) 2.6 ; m(4H) 3.6 ; m(1H) 1.4
B1i	s 3.15	s 2.41	m(4H) 2.55; m(4H) 3.45; m(1H) 1.6
A1j	s 0.63	s 2.21	m(6H) 1.46; m(4H) 2.80
B1j	s 3.12	s 2.45	m(6H) 1.20; m(4H) 2.30

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES ETHYLCOBALOXIMES A2 ET DES ETHYLPEROXY-COBALOXIMES B2

Produit	CH ₃ -CH ₂	A2: CH ₂ -Co B2: CH ₂ -O-O	CH ₃ (DMG)	Protons de la base X
A2a	t 0.05	q 1.72	s 2.18	
B2a	t 0.80	q 3.07	s 2.44	
A2b	t 0.30	q 1.81	s 2.11	m(1H) 7.4 ; m(1H) 7.99; m(2H) 8.85
B2b	t 0.87	q 3.29	s 2.32	m(1H) 7.55; m(1H) 8.09; m(2H) 8.7
A2c	t 0.32	q 1.78	s 2.11	s(3H) 2.51; m(3H) 8.43
B2c	t 0.86	q 3.29	s 2.31	s(3H) 2.49; m(2H) 8.22; m(1H) 8.35
A2d	t 0.32	q 1.83	s 2.11	m(2H) 7.55; m(2H) 8.83
B2d	t 0.90	q 3.32	s 2.33	m(2H) 7.39; m(2H) 8.55
A2e	t 0.32	q 1.77	s 2.11	m(1H) 7.30; m(1H) 7.87; m(2H) 8.61
B2e	t 0.88	q 3.30	s 2.33	m(1H) 7.17; m(1H) 7.84; m(2H) 8.41
A2f	t 0.32	q 1.77	s 2.11	m(2H) 7.4 ; m(2H) 8.26
B2f	t 0.90	q 3.33	s 2.33	m(2H) 7.36; m(2H) 8.17
A2g	t 0.35	q 1.73	s 2.13	m(2H) 7.35; m(1H) 7.68; m(2H) 8.63
B2g	t 0.88	q 3.35	s 2.33	m(2H) 7.28; m(1H) 7.62; m(2H) 8.40
A2h	t 0.34	q 1.72	s 2.12	s(3H) 2.33; m(2H) 7.05; m(2H) 8.35
B2h	t 0.89	q 3.34	s 2.24	s(3H) 2.25; m(2H) 6.96; m(2H) 8.17
A2i	t 0.24	q 1.61	s 2.22	m(4H) 2.55; m(4H) 3.7 ; m(1H) 1.5
B2i	t 0.82	q 3.30	s 2.40	m(4H) 2.50; m(4H) 3.55; m(1H) 1.7
A2j	t 0.23	q 1.50	s 2.21	m(6H) 1.5 ; m(4H) 3.0
B2j	t 0.81	q 3.19	s 2.41	m(6H) 1.38; m(4H) 1.8

TABLEAU 5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES ISOPROPYLCOBALOXIMES A9 ET DES ISOPROPYL-PEROXYCOBALOXIMES B9

Produit	A ₉ : CH-Co B ₉ : CH-O-O	(CH ₃) ₂ -CH	CH ₃ (DMG)	Protons de la base X
A9a	m 2.20	d 0.20	s 2.20	
B9a	m 2.90	d 0.80	s 2.45	
A9b	m 2.11	d 0.42	s 2.10	m(1H) 7.30; m(1H) 7.95; m(2H) 8.84
B9b	m 3.23	d 0.90	s 2.29	m(1H) 7.45; m(1H) 8.03; m(2H) 8.70
A9c	m 2.12	d 0.43	s 2.12	s(3H) 2.52; m(3H) 8.28
B9c	m 3.22	d 0.90	s 2.24	s(3H) 2.50; m(2H) 8.22; m(1H) 8.35
A9d	m 2.10	d 0.43	s 2.10	m(2H) 7.55; m(2H) 8.85
B9d	m 3.25	d 0.90	s 2.30	m(2H) 7.39; m(2H) 8.57
A9e	m 2.13	d 0.42	s 2.13	m(1H) 7.20; m(1H) 7.83; m(2H) 8.60
B9e	m 3.27	d 0.90	s 2.30	m(1H) 7.10; m(1H) 7.80; m(2H) 8.40
A9f	m 2.11	d 0.45	s 2.11	m(2H) 7.44; m(2H) 8.41
B9f	m 3.29	d 0.89	s 2.28	m(2H) 7.40; m(2H) 8.23
A9g	m 2.12	d 0.46	s 2.12	m(2H) 8.63; m(2H) 7.30; m(1H) 7.72
B9g	m 3.46	d 0.86	s 2.30	m(2H) 8.41; m(2H) 7.30; m(1H) 7.70
A9h	m 2.11	d 0.46	s 2.11	s(3H) 2.33; m(2H) 7.15; m(2H) 8.40
B9h	m 3.34	d 0.89	s 2.27	s(3H) 2.27; m(2H) 7.05; m(2H) 8.21
A9i	m 2.33	d 0.35	s 2.33	m(4H) 2.55; m(4H) 3.65; m(1H) 1.5
B9i	m 3.24	d 0.85	s 2.41	m(4H) 2.50; m(4H) 3.50; m(1H) 1.7
A9j	m 2.33	d 0.35	s 2.33	m(6H) 1.50; m(4H) 2.70
B9j	m 3.25	d 0.83	s 2.42	m(6H) 1.30; m(4H) 1.75

TABLEAU 6

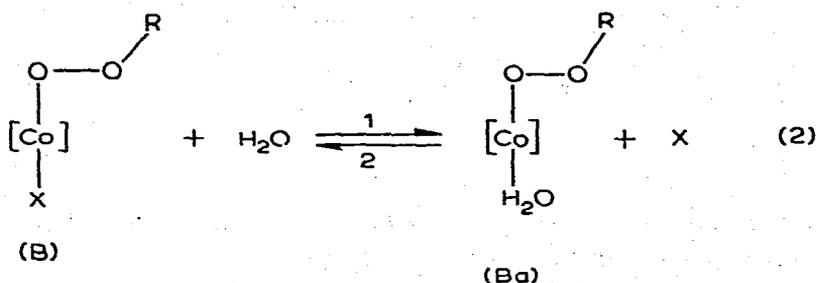
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES CYCLOHEXYLCOBALOXIMES A7 ET DES CYCLOHEXYLPÉROXYCOBALOXIMES B7

Produit	A7:  Co B7: 	CH ₃ (DMG)	Protons de la base X
A7a	m(4H) 1.30; s(2H) 1.50; m(4H) 1.30; m(1H) 2.30	s 2.21	
B7a	m(4H) 1.03; s(2H) 1.30; m(4H) 1.50; m(1H) 3	s 2.46	
A7b	m(4H) 1.19; s(2H) 1.22; m(4H) 1.56; m(1H) 2.30	s 2.14	m(1H) 7.26; m(1H) 7.97; m(2H) 8.84
B7b	m(4H) 1.08; s(2H) 1.15; m(4H) 1.42; m(1H) 3	s 2.27	m(1H) 7.40; m(1H) 8.05; m(2H) 8.71
A7c	m(4H) 1.20; s(2H) 1.20; m(4H) 1.60; m(1H) 2.30	s 2.12	s(3H) 2.52; m(3H) 8.98
B7c	m(4H) 1.08; s(2H) 1.15; m(4H) 1.47; m(1H) 3	s 2.30	s(3H) 2.50; m(3H) 8.15
A7d	m(4H) 1.27; s(2H) 1.30; m(4H) 1.75; m(1H) 2.30	s 2.13	m(2H) 7.45; m(2H) 8.71
B7d	m(4H) 1.03; s(2H) 1.26; m(4H) 1.66; m(1H) 3	s 2.27	m(2H) 7.45; m(2H) 8.51
A7e	m(4H) 1 ; s(2H) 1.20; m(4H) 1.40; m(1H) 2.30	s 2.14	m(1H) 7.15; m(1H) 7.85; m(2H) 8.60
B7e	m(4H) 0.95; s(2H) 1.17; m(4H) 1.35; m(1H) 3	s 2.30	m(2H) 7.10; m(1H) 7.80; m(2H) 8.40
A7f	m(4H) 1.00; s(2H) 1.22; m(4H) 1.50; m(1H) 2.30	s 2.11	m(2H) 7.40; m(2H) 8.41
B7f	m(4H) 1 ; s(2H) 1.15; m(4H) 1.40; m(1H) 3	s 2.29	m(2H) 7.35; m(2H) 8.15
A7g	m(4H) 1.19; s(2H) 1.28; m(4H) 1.65; m(1H) 2.32	s 2.10	m(2H) 7.25; m(1H) 7.65; m(2H) 8.55
B7g	m(4H) 1 ; s(2H) 1.23; m(4H) 1.53; m(1H) 3	s 2.30	m(2H) 7.23; m(1H) 7.65; m(2H) 8.35
A7h	m(4H) 1.15; s(2H) 1.21; m(4H) 1.60; m(1H) 2.30	s 2.10	s(3H) 2.30; m(2H) 7.03; m(2H) 8.40
B7h	m(4H) 1 ; s(2H) 1.18; m(4H) 1.50; m(1H) 3	s 2.29	s(3H) 2.29; m(2H) 7 ; m(2H) 8.19
A7i	m(4H) 1.09; s(2H) 1.21; m(4H) 1.39; m(1H) 2.30	s 2.22	m(4H) 2.62; m(4H) 3.50; m(1H) 1.4
B7i	m(4H) 0.89; s(2H) 1.15; m(4H) 1.32; m(1H) 3	s 2.35	m(4H) 2.57; m(4H) 3.35; m(1H) 1.6
A7j	m(4H) 1.03; s(2H) 1.20; m(4H) 1.40; m(1H) 2.30	s 2.21	m(6H) 1.50; m(4H) 2.70
B7j	m(4H) 0.92; s(2H) 1.15; m(4H) 1.30; m(1H) 3	s 2.39	m(6H) 1.30; m(4H) 1.75

Une preuve supplémentaire de la structure des composés (Ba) a été obtenue dans la séquence de réaction suivante: les alcoyl(aquo)cobaloximes (A1a, A2a, A7a, A9a) de couleur brune, dissoutes dans le chloroforme sec, l'éthanol, ou le méthanol aqueux, sont irradiées dans les mêmes conditions que précédemment; en suivant l'évolution de la réaction sur des couches minces, on note après quelques minutes, la disparition du produit de départ (Aa) et l'apparition d'un seul composé nouveau de couleur verte; les composés (B1a, B2a, B7a, B9a) ainsi obtenus se présentent sous la forme de cristaux verts instables à la température ordinaire, leurs spectres IR, UV et de RMN sont parfaitement superposables à ceux des peroxydes (Ba) obtenus par irradiation des composés A.

Substitution photochimique et thermique de la base en position axiale par l'eau sur les alcoylperoxycobaloximes

Les alcoylperoxycobaloximes (B) (réaction 2) dissoutes dans le méthanol ou l'éthanol aqueux sont irradiées par de la lumière visible dans les mêmes conditions que précédemment.



(1) R = CH₃

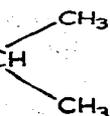
(a) X = méthyl-2-pyrazine

(2) R = C₂H₅

(d) X = pyridine

(7) R = 

(f) X = pipéridine

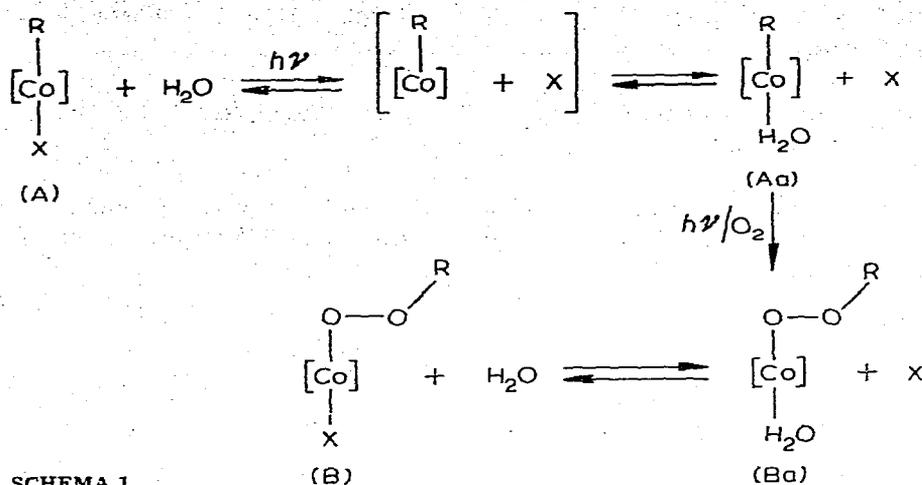
(9) R = 

Nous suivons l'évolution de la réaction par chromatographie sur couche mince. Au bout de quelques heures d'irradiation, nous notons l'apparition d'un produit de couleur verte, de R_F inférieur à celui de l'alcoylperoxycobaloxime de départ. Le composé de couleur verte a été caractérisé comme étant l'alcoylperoxy(aquo)cobaloxime correspondante; son R_F sur couche mince, ses spectres de RMN, UV et IR sont parfaitement identiques à ceux des alcoylperoxy(aquo)cobaloximes (Ba) obtenues par irradiation sous oxygène d'alcoyl(aquo)cobaloximes (Aa).

La réaction est incomplète quel que soit le temps d'irradiation et la proportion de (Ba) ne dépasse jamais 10%. Si on ajoute un équivalent de base à l'alcoylperoxy(aquo)cobaloxime (Ba), la substitution est rapide et la proportion d'alcoyl-

peroxycobaloxime (B) ne dépasse jamais 90%, contrairement à ce qui se passe avec les alcoylcobaloximes [14]. Nous sommes en présence d'un équilibre qui est généralement atteint au bout d'un temps assez long dans le sens 1 (réaction 2), 6 à 18 heures photochimiquement, 4 à 6 semaines thermiquement suivant les composés, tandis qu'il est immédiat dans le sens 2.

Ces résultats sont en accord avec la conclusion de l'étude précédente: l'insertion d'oxygène s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe pentacoordiné sur lequel réagit immédiatement l'eau contenue dans le milieu, suivant le Schéma 1.



L'insertion d'oxygène est très rapide sur les alcoyl(aquo)cobaloximes (Aa) ainsi formées, et l'équilibre (réaction 2) s'établit ensuite entre (Ba) et B.

Cependant pour affirmer que l'insertion d'oxygène se produit suivant ce schéma, il faudrait démontrer que l'insertion se fait par l'intermédiaire de l'alcoyl-(aquo)cobaloxime et si possible isoler cet intermédiaire; nous avons effectué cette étude dans le cas de la méthylcobaloxime qui est particulièrement stable.

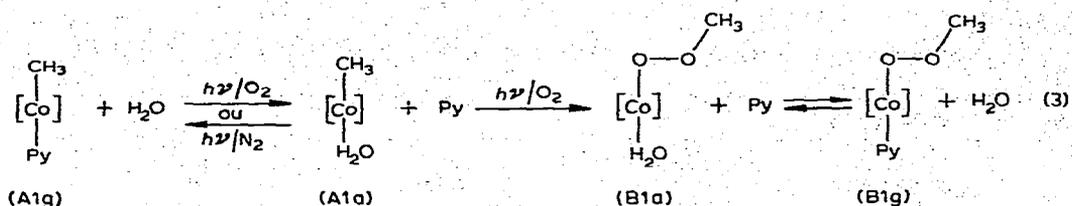
Etude du comportement particulier de la méthyl(pyridinato)cobaloxime

La méthyl(pyridinato)cobaloxime (A1g) dissoute dans le méthanol ou l'éthanol aqueux est irradiée en présence d'oxygène par de la lumière visible dans les mêmes conditions que précédemment.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Après une demi-heure d'irradiation, nous notons l'apparition de deux produits de R_F inférieurs à celui du produit de départ. Le premier de couleur jaune a été caractérisé par comparaison avec un échantillon authentique: il s'agit de la méthyl-(aquo)cobaloxime (A1a); le deuxième de couleur brune est la méthylperoxy-(pyridinato)cobaloxime (B1g). Après deux heures d'irradiation, la méthyl(aquo)-cobaloxime (A1a) a disparu.

Au bout de cinq heures d'irradiation, le produit de départ a complètement réagi, et nous obtenons un mélange de méthylperoxy(pyridinato)cobaloxime (B1g) et de méthylperoxy(aquo)cobaloxime (B1a), (réaction 3).

Lorsque nous irradiions les solutions aqueuses de méthylcobaloximes (A1g) sous barbotage d'azote, nous obtenons la méthyl(aquo)cobaloxime (A1a) (réaction 3). Après une heure d'irradiation la réaction n'évolue plus; il s'est formé



environ 10% de méthyl(aquo)cobaloxime (A1a), proportion identique à celle obtenue après une heure d'irradiation sous oxygène.

L'identification des différents produits intermédiaires formés au cours de cette réaction a été effectuée par comparaison avec les propriétés physiques et spectroscopiques de composés de référence.

Nous avons donc mis en évidence la formation préliminaire de méthyl(aquo)cobaloxime (A1a) en irradiant les méthylcobaloximes (A1) dans des solvants aqueux. Le processus d'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes A, en solution dans les solvants aqueux s'effectue suivant le schéma 1.

Etude des spectres électroniques

Les spectres électroniques des alcoylcobaloximes présentent dans la région 250 - 400 nm trois bandes intenses. Les bandes autour de 250 et 290 nm ont été assignées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des anions diméthylglyoximates et des bases axiales [15]; tandis que celles autour de 310 et 379 nm ne sont pas identifiées d'une manière précise: elles pourraient provenir d'une bande de transfert de charge entre l'atome de cobalt et les ligands diméthylglyoximates [8, 15] aussi bien que des transitions $d-d$. Les spectres électroniques des alcoylperoxycobaloximes (Tableau 7) peuvent s'interpréter d'une manière analogue et on peut attribuer les bandes situées autour de 250 et 310 nm à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des anions diméthylglyoximates et des bases axiales et celles autour de 350 nm à des bandes de transfert de charge entre le cobalt et les ligands ou des transitions $d-d$.

Dans les spectres visibles des alcoylcobaloximes on note une bande de faible intensité située à 470 nm et en raison de la valeur de son absorption molaire de l'ordre de 10^3 , différents auteurs [8, 15] s'accordent pour l'attribuer à un transfert de charge Co—C; l'énergie de cette transition augmente avec l'effet donneur des ligands équatoriaux et avec la force de la base axiale, tandis que Ochiai et coll. [16] l'attribuent plutôt à des transitions ($d-d$).

Les spectres visibles et proches UV des alcoylperoxycobaloximes sont très différents de ceux des alcoylcobaloximes. La bande d'absorption située à 470 nm a complètement disparu, cela confirmerait l'hypothèse précédente [8, 15] qu'il s'agit bien d'une bande de transfert de charge Co—C. En effet, Ochiai et coll. [16] ont remarqué que la photolyse d'alcoylcobaloximes ou de complexes analogues est facilitée par des radiations lumineuses dont l'énergie correspond à celle de la bande de transfert de charge Co—C. Nous avons vérifié cette observation [17], l'isopropyl(pyridinato)cobaloxime (A9g) a été irradiée dans le chloroforme en présence d'oxygène à différentes longueurs d'onde: 390, 470, 520 et 600 nm. C'est effectivement à 470 nm que l'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C se fait le plus rapidement et avec le meilleur rendement. Au bout d'une

TABLEAU 7

BANDES D'ABSORPTION UV VISIBLE ET IR (1200 - 700 cm^{-1}) DES ALCOYLPEROXYCOBALOXI-MES (B)

Composés	λ max (nm)	IR (cm^{-1})		
B1a	250(8150)	316(4600)	330(4250)	1000 980
B1c	250(7100)	310(3800)	350(2650)	970 1170
B1d	250(7100)	310(3800)	350(2650)	1000
B1e	250(9300)	310(2830)	350(2550)	1000 1040
B1f	250(8200)	310(2550)	342(2400)	1000 1060
B1g	250(16500)	310(6600)	350(2100)	1000
B1h	250(6900)	316(4200)	350(3900)	1005
B1i	250(9300)	310(2750)	350(2200)	1020
B1j	250(10100)	310(2800)	350(2100)	1010
B2a	250(4600)	310(2200)	345(2750)	910
B2b	247(5920)	310(5200)	338(5450)	910
B2c	252(10200)	312(6000)	342(5720)	900
B2d	250(10600)	310(6200)	345(5820)	905
B2e	250(12500)	310(5300)	345(4900)	900
B2f	250(13600)	312(6300)	345(5200)	905
B2g	250(16700)	310(6150)	330(5150)	900
B2h	250(15700)	310(6050)	330(5250)	900
B2i	250(12200)	322(5400)	330(4200)	905
B2j		324(5250)	360(3480)	900
B7a	250(5400)	316(2100)	350(1650)	950 1010
B7b	250(12400)	316(4900)	350(3600)	960 1040
B7c	250(17500)	316(7500)	350(5500)	950 1040 1055
B7d	250(13040)	316(5400)	350(4500)	950
B7e	250(15600)	316(6700)	350(6100)	950 1040
B7f	250(16900)	316(7900)	350(7000)	950 1040
B7g	250(8800)	316(3850)	340(3300)	950 980 1050
B7h	250(18200)	316(7400)	334(6800)	950 1045 1055
B7i	250(13900)	318(3500)	340(3400)	950 980 1050
B7j	250(13100)	318(5400)	346(5100)	950 910
B9a	250(5400)	310(2060)	350(1540)	1150 910
B9b	250(14800)	310(10100)	345(8200)	1150 910 850
B9c	290(12300)	310(9200)	345(4800)	1150 910 850
B9d	250(15200)	310(10600)	344(7500)	1150 910 920 850
B9e	250(7800)	314(6450)	344(5200)	1150 910 860
B9f	250(10500)	300(7900)	345(5800)	1150 950 850
B9g	244(9750)	314(5100)	340(3320)	1150 910 920 850
B9h	250(12300)	310(8200)	340(5540)	1150 910 850
B9i	250(13100)	310(8300)	344(5200)	1150 910 850
B9j	250(18200)	308(10500)	345(9300)	1150 910 850

heure d'irradiation à 470 nm la bande d'absorption à 470 nm a disparu alors qu'aux autres longueurs d'onde, il faut attendre plusieurs heures. On sait que l'énergie lumineuse émise par une lampe à filament de tungstène passe par un maxima entre 500 et 600 nm.

On peut donc attribuer la bande à 470 nm des alcoylcobaloximes à une bande de transfert de charge Co—C.

Etude des spectres IR

Dans de nombreux complexes oxygénés de Ir, Pt, Pd, Ni et Rh, on trouve une forte bande d'absorption située entre 800 et 900 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du groupement peroxyde [18, 19, 20]. Dans le cas des alcoylperoxy-cobaloximes cette absorption située entre 850 et 950 cm^{-1} est généralement faible (Tableau 7).

Il existe à environ 500 cm^{-1} une autre bande d'absorption due au groupement peroxydique [19]; nous [17] avons pu enregistrer les spectres de la pentyl(pyridinato)cobaloxime (A5g) et de la pentylperoxy(pyridinato)cobaloxime (B5g) dans cette région; nous avons alors détecté dans le spectre du composé (B5g) deux bandes à 518 et 425 cm^{-1} , qui correspondraient respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques des liaisons Co—N [21]. Dans le spectre de la pentylperoxycobaloxime (B5g), nous avons observé une nouvelle bande à 504 cm^{-1} qui a été attribuée au groupement peroxydique.

D'autre part, nous observons aussi des absorptions situées autour de 1050 et 1150 cm^{-1} ; des bandes analogues ont été signalées pour des complexes du type Co(Acacen)PyO₂ [22].

Les autres bandes sont semblables à celles observées pour les alcoylcobaloximes.

A 700 et 980 cm^{-1} , des bandes fines sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons —C=N—O et des groupements OH de la diméthylglyoxime [14].

Les bandes à 1240 et 1090 cm^{-1} sont attribuées [23] aux vibrations d'élongation N—O, celles situées autour de 1440 et 1375 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformations antisymétriques et symétriques des groupes méthyles de la diméthylglyoxime. La bande à 1560 cm^{-1} doit être assignée aux vibrations d'élongation des liaisons C=N de la diméthylglyoxime

A 1600 cm^{-1} ainsi qu'à 3000 et 3150 cm^{-1} on observe les bandes d'absorption dues respectivement aux déformations d'élongation des liaisons C—H et des liaisons C=C ou C=N du cycle pyridinique ou des autres bases.

Les vibrations d'élongation des liaisons C—H du groupement alcoyle R lié au cobalt et de la diméthylglyoxime apparaissent entre 2880 et 3000 cm^{-1} .

A 3150 cm^{-1} on peut noter la bande correspondant aux vibrations d'élongation des OH [24] alors qu'à 2400 cm^{-1} on trouve une bande attribuée aux vibrations OH de la liaison hydrogène de la diméthylglyoxime.

Discussion

L'irradiation des complexes du cobalt est effectuée par de la lumière visible produite par des lampes à filament de tungstène et la lumière est filtrée par une solution de sulfate de cuivre [25], l'irradiation a donc lieu sur une bande assez large du spectre; les alcoylcobaloximes présentent dans cette région des bandes de transfert de charge Co—C ($400 - 475\text{ nm}$), des bandes dues à des transitions $d-d$ ($350 - 400\text{ nm}$) et des bandes de transfert de charge Co—base (370 nm). Il est bien connu [26, 27] que l'irradiation dans les bandes de transfert de charge conduit à des processus d'oxydo-réduction tandis que l'irradiation dans les bandes $d-d$ conduit à des processus de substitution. Dans notre cas, il y a superposition de plusieurs bandes et il est logique d'observer la simultanéité de plusieurs processus [28].

Conclusion

Nous avons donc mis en évidence que l'insertion photoinduite de l'oxygène dans la liaison Co—C des alcoylcobaloximes se fait sur un complexe pentacoordi-

né, obtenu dans un premier temps, par la rupture photolytique de la liaison cobalt—base des alcoylcobaloximes. Cette liaison se reforme aussitôt après l'insertion de l'oxygène pour donner l'alcoylperoxycobaloxime.

En ce qui concerne le mécanisme d'insertion au niveau de la liaison Co—C nous n'avons aucune preuve formelle sur la manière dont réagit cette liaison vis à vis de l'oxygène. Des études en cours permettront de le préciser.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été mesurés en solution dans le chloroforme deutérié sur les spectromètres Varian A-60 A, T60 et Perkin—Elmer R12; les déplacements chimiques des protons sont exprimés en ppm par rapport à la raie du tétraméthylsilane. Les spectres IR sont enregistrés en solution dans le chloroforme et les spectres UV en solution dans le méthanol sur des appareils Perkin—Elmer respectivement 257 et 202.

La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour vérifier la pureté ou séparer les produits et suivre l'évolution des réactions. Nous avons utilisé le gel de silice GF 254 Merck déposé sur des plaques de verre ou des couches minces commerciales prêtes à l'emploi F 1500 LS 254 de Schleicher et Schüll.

Un mélange 2/2/1 de chloroforme, d'acétate d'éthyle et de méthanol a été utilisé comme éluant.

Préparation des alcoylcobaloximes (A)

Les alcoylcobaloximes ont été préparées suivant les méthodes décrites [29, 30].

La plupart des alcoylcobaloximes que nous avons préparées ont été obtenues par substitution de l'eau en position axiale.

Exemple: Préparation de la méthyl(méthyl-2-pyrazine)cobaloxime (A1c).

On met en suspension 1 mmole (430 mg) de méthyl(aquo)cobaloxime dans 100 ml de chloroforme. Après l'addition de 0.1 ml (1 mmole) de méthyl-2-pyrazine, le mélange est agité pendant 10 min. Il se forme une solution de couleur jaune orangée. Après évaporation à sec du solvant et purification du produit on obtient 380 mg (Rdt. 88%) de cristaux orangés de méthyl(méthyl-2-pyrazine)cobaloxime, identifiée par son spectre de RMN et son analyse centiméale.

Préparation des alcoyl(aquo)cobaloximes (Aa)

Pour préparer les diverses alcoylcobaloximes nécessaires à notre étude, nous avons besoin d'importantes quantités d'alcoyl(aquo)cobaloximes. Pour ce faire, nous avons généralisé la méthode de Yamazaki et Hohokabé [14] utilisée pour synthétiser les méthyl(aquo)cobaloximes.

Exemple: Préparation de la cyclohexyl(aquo)cobaloxime (A7a). Dans un ballon à trois tubulures, traversé par un courant d'azote, on mélange 14.5 g (0.125 mole) de diméthylglyoxime et 14.85 g (62.5 mmole) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 150 ml de méthanol. Après l'addition, à -20°C , de 11 ml (90 mmole) de bromure de cyclohexyle et de 7.5 g (0.184 mmole) de NaOH dans 25 ml d'eau, la suspension est agitée pendant 3 heures.

Après évaporation sous vide du méthanol, on laisse reposer la solution aqueuse. Il se forme des cristaux rouges foncés. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient 6.8 g de cyclohexyl(aquo)cobaloxime (Rdt. 67%), identifiée par son spectre de RMN et son analyse centésimale.

Etude de l'influence du radical alcoyle R, de la base B et de la température

La source lumineuse est constituée par une lampe aux halogènes OSRAM 64571, à filament de tungstène, d'une puissance de 800 Watts. Le rayonnement est focalisé par une lentille en quartz.

La solution (30 mg d'alcoylcobaloxime dans 0.5 ml de CDCl_3) est placée dans un tube de RMN et maintenue sur l'image du filament. Un dispositif spécial permet le barbotage continu de l'oxygène dans la solution. La température est maintenue constante pendant toute la durée de l'irradiation à l'aide d'un mélange réfrigérant de carboglace—éthanol placé dans un Dewar transparent. Le rayonnement est refroidi par une cuve à circulation d'eau.

Les pourcentages (r) d'alcoylperoxycobaloximes (B) formées, par rapport aux alcoylcobaloximes (A) de départ, ont été déterminés à l'aide des courbes d'intégration des spectres de RMN des mélanges réactionnels, mesurés immédiatement après l'irradiation, à des intervalles de temps réguliers:

$$r = \frac{\text{R-O-O-Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 - \text{B}}{\text{R-O-O-Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 - \text{B} + \text{R-Co}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 - \text{B}} \times 100$$

La même expérience a été refaite trois fois et nous avons pris comme (r) la moyenne des pourcentages relatifs à chacune des expériences. L'incertitude sur la mesure est donnée par l'écart maximum entre cette moyenne et les différents (r) obtenus. Cette incertitude varie entre 1 et 3%.

Etude de l'influence des solvants

La source lumineuse est constituée par un système de deux lampes à filament de tungstène, de 1000 watts chacune, placées dans une enceinte réfléchissante et refroidies par un courant d'air. Le rayonnement est filtré par une solution de sulfate de cuivre [25] ($c = 100$ g/l).

Les alcoylcobaloximes sont dissoutes à la concentration de 0.01 mmole cm^{-3} dans le méthanol ou l'éthanol aqueux. La solution est placée à une distance de 30 cm de la source lumineuse, dans une ampoule de Pyrex munie d'un dispositif spécial en verre fritté, permettant la diffusion de l'oxygène à travers la solution. Cette ampoule, placée dans un Dewar transparent, est maintenue à une température constante de -10°C pendant toute la durée de l'irradiation, à l'aide d'un mélange réfrigérant carboglace—éthanol. On suit l'évolution de la réaction par chromatographie sur couche mince.

Après irradiation, la solution est évaporée à sec; le résidu obtenu est purifié et séparé par chromatographie sur plaque. Les différents composés obtenus sont recristallisés soit dans le méthanol, soit dans le mélange chloroforme—éther.

Remerciements

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et Mme A.M. Miquel pour la synthèse de certains de ces composés.

Bibliographie

- 1 C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 167.
- 2 C. Giannotti, C. Fontaine et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 381.
- 3 C. Giannotti, B. Septe et D. Benlian, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) C5.
- 4 C. Merienne, C. Giannotti et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 281.
- 5 C. Giannotti et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) C36.
- 6 C. Giannotti et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) C45.
- 7 A. Chiaroni et C. Pascard-Billy, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 781.
- 8 G.N. Schrauzer, L.P. Lee et J.W. Sibert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2997.
- 9 C. Bied-Charreton, L. Allais et A. Gaudemer, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 861.
- 10 H.A.O. Hill, J.M. Pratt et R.J.P. Williams, *Discuss. Faraday Soc.*, **47** (1969) 165.
- 11 R.A. Firth, H.A.O. Hill, B.E. Mann, J.M. Pratt, R.G. Thorp et R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2419.
- 12 G. Costa, G. Mestroni, G. Tazher, D.M. Goodall, M. Green et H.A.O. Hill, *Chem. Commun.*, (1970) 34.
- 13 B. Wrighton, G.S. Hammond et H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 5224.
- 14 N. Yamazaki et Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44** (1971) 63.
- 15 Y. Yamano, I. Masuda et K. Shima, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, **44** (1971) 1581.
- 16 E. Ochiai, K.M. Long, R. Sperati et D.H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3201.
- 17 C. Fontaine, Thèse de 3^e Cycle, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1972.
- 18 C. Floriani et F. Calderazzo, *J. Chem. Soc.*, **69** (1969) 1886.
- 19 H. Kirota, Y. Yamamoto, S. Otsuka, A. Nakamura et Y. Tatsumo, *Chem. Commun.*, (1968) 533.
- 20 C. Floriani et F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 946.
- 21 D. Benlian et G. Hernandezena, *C.R. Acad. Sci. Paris (C)*, **272** (1971) 2001.
- 22 A. Crumbliss et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 55.
- 23 R. Blinc et D. Hadži, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4536.
- 24 R.D. Gillard et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 6041.
- 25 M. Kasha, *J. Opt. Soc. Amer.*, **38** (1949) 949.
- 26 V. Balzani, V. Carassitti et F. Scandola, *Gazz. Chim. Ital.*, **96** (1966) 1213.
- 27 V. Balzani, L. Moggi et V. Carassitti, *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*, **72** (1968) 288.
- 28 L. Moggi, V. Balzani et V. Carassitti, *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*, **72** (1968) 293.
- 29 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3738.
- 30 G.N. Schrauzer, *Inorg. Synth.*, **11** (1968) 61.