



[2]. Il est à noter que, à ce jour, les alkylcobaloximes sont les seuls complexes organométalliques de métaux de transition avec lesquels cette réaction ait pu être observée \*. Des réactions formellement analogues ont été décrites avec des composés organométalliques du lithium, du magnésium, du bore, du zinc, du cadmium, de l'aluminium [3].

Jusqu'à présent, le mécanisme des réactions des alkylcobaloximes avec l'oxygène moléculaire n'avait pu être élucidé, faute de données précises concernant la stéréochimie et la cinétique de ces réactions. Récemment, Jensen et coll. [4] ont présenté les résultats d'une étude stéréochimique et cinétique de cette réaction. La méthode utilisée pour établir la stéréochimie de la réaction d'insertion, ainsi que nous l'avons montré par ailleurs [5], n'est pas suffisamment rigoureuse pour que les résultats présentés puissent être considérés comme définitifs. De l'étude cinétique de Jensen et coll. il ressort que la réaction photochimique se produit sans doute après dissociation préalable du coordinaat axial L, comme l'avaient précédemment montré Giannotti et coll. [6], la réaction d'insertion thermique s'effectuant, par contre, au niveau du complexe hexacoordiné  $\text{RCo}(\text{dmg})_2\text{L}$ .

Dans la présente publication, nous présentons les résultats d'une étude cinétique des réactions thermiques et photochimiques, qui confirme partiellement les résultats de Jensen et coll., et qui apporte des indications supplémentaires sur l'ordre de ces réactions, l'influence des ligands L et R et de la température sur les vitesses d'insertion.

La méthode utilisée pour mesurer les vitesses de réaction est une méthode électrochimique qui s'est révélée particulièrement efficace pour étudier l'influence de plusieurs facteurs sur la vitesse de réaction: concentrations en complexe et en oxygène, température, concentration en ligand libre L.

## Partie expérimentale

### 1. Préparation des alkylcobaloximes

Les complexes étudiés ont tous été décrits [7] et caractérisés par leurs analyses et leurs spectres RMN de proton et de  $^{13}\text{C}$  [16]. La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour vérifier la pureté des produits et suivre le cours de certaines réactions. L'adsorbant était le gel de silice G de Merck, l'éluant un mélange 1 : 1 d'acétone et d'hexane. La séparation des complexes de départ et des produits d'insertion a été effectuée par chromatographie sur colonne d'acide silicique développée par du chlorure de méthylène contenant des quantités croissantes d'acétate d'éthyle puis d'acétone.

### 2. Détermination expérimentale des vitesses d'insertion d'oxygène dans les liaisons Co—C

La méthode utilisée pour déterminer les vitesses des réactions d'insertion est une méthode polarographique consistant à mesurer la variation de l'intensité du courant de diffusion de l'oxygène moléculaire dissous dans la solution, en fonction du temps. L'intensité de ce courant est, en effet, proportionnelle à

---

\* Nous avons récemment observé la formation de dérivés d'insertion dans le cas des alkylporphyrines de cobalt  $\text{RCoTPP}$  (R = radical alkyle, TPP = tétraphénylporphine) [14].

la concentration en oxygène dans la solution à tout instant et sa mesure par polarographie est une méthode classique de dosage de l'oxygène en solution [8]. Grâce à sa sensibilité, cette méthode permet de mesurer la vitesse d'insertion dans des solutions de concentration en oxygène et en complexe faibles ( $10^{-3} M$ ).

L'appareil utilisé pour ces mesures est un polarographe Tacussel, équipé d'un tiroir Tipol, d'un enregistreur EPL-IB et d'une électrode à gouttes de mercure. La cellule polarographique est totalement remplie de la solution du complexe, ce qui permet d'effectuer le dosage en absence de tout contact avec l'air et d'éviter ainsi les échanges d'oxygène avec la solution.

### 3. Choix du solvant

Il faut remarquer cependant qu'il existe un certain nombre de facteurs limitants pour l'utilisation de cette technique. Ces facteurs sont en premier lieu la nécessité d'opérer dans un solvant présentant pour l'oxygène une vague polarographique avec un palier de diffusion bien défini. Le solvant doit en plus être suffisamment efficace pour les complexes utilisés. Enfin, il faut pouvoir déterminer la valeur absolue de la concentration en oxygène dans ce solvant. C'est un mélange 75 : 25 d'éthanol et d'eau contenant  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  de LiCl employé comme électrolyte support qui nous a conduits aux meilleurs résultats. L'oxygène dans ce solvant a été dosé par une méthode iodométrique classique avec une précision de 5%.

### 4. Régulation de la température

La température a été régulée à l'aide d'un cryostat Haake KT33 ( $\Delta T = \pm 0.05^\circ \text{C}$ ) par circulation d'un mélange éthanol/eau dans une cuve externe. Les zones de température utilisées sont  $+50$  à  $+70^\circ \text{C}$  pour les réactions thermiques d'insertion dans les benzylcobaloximes et de  $-12$  à  $+20^\circ \text{C}$  pour les insertions photochimiques.

### 5. Méthode de calcul des constantes de vitesse

En considérant l'équation globale de la réaction 1, nous avons formulé l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 en oxygène et 1 en complexe. Deux cas se sont présentés:

$$(a) [\text{O}_2]_0 = [\text{Co}]_0$$

L'équation de réaction

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{O}_2][\text{Co}] \quad (2)$$

a pour solution

$$\frac{1}{[\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{Co}]} = k_{\text{exp}} t + \text{constante} \quad (3)$$

la constante étant

$$C = \frac{1}{[\text{O}_2]_0} = \frac{1}{[\text{Co}]_0}$$

Si l'hypothèse de départ est correcte, la courbe

$$\frac{1}{[\text{O}_2]} = \frac{1}{[\text{Co}]} = f(t)$$

est une droite de pente  $\text{tg } \alpha = k_{\text{exp}}$ . Il faut remarquer que, puisque le courant de diffusion est proportionnel à la concentration en  $\text{O}_2$ , il s'écrit:

$$i = A \times [\text{O}_2] \text{ avec } A = \frac{i_0}{[\text{O}_2]_0} = \text{constante}$$

Donc la courbe  $1/i = f(t)$  doit aussi être une droite. L'erreur relative sur la mesure est:

$$\frac{\Delta k}{k} \approx \frac{\Delta[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = 0.05$$

L'erreur sur les mesures de  $i$  et de  $t$  dépend de la précision de l'enregistreur et est négligeable par rapport à l'erreur sur  $[\text{O}_2]$ .

(b)  $[\text{O}_2]_0 > [\text{Co}]_0$

La solution de l'équation 2 est alors

$$\text{Ln} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{Co}]} = [([\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0)k_{\text{exp}}t + \text{Ln} \frac{[\text{O}_2]_0}{[\text{Co}]_0}] \quad (4)$$

dans l'hypothèse exprimée au début du paragraphe,

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{Co}]}{dt}$$

La mesure du courant de diffusion fournit, à tout instant, les concentrations en oxygène et en complexe. Si cette hypothèse est correcte, la courbe

$$\text{Ln} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{Co}]} = f(t)$$

doit être une droite de pente

$$\text{tg } \alpha = ([\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0)k_{\text{exp}} \quad (5)$$

comme  $\frac{\Delta[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{\Delta[\text{Co}]}{[\text{Co}]}$  l'erreur relative sur  $k$  s'écrit

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta[\text{O}_2]_0}{([\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0)} + \frac{\Delta[\text{Co}]_0}{([\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0)} \approx \frac{2 \Delta[\text{O}_2]}{([\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0)}$$

on constate alors que plus la différence  $[[\text{O}_2]_0 - [\text{Co}]_0]$  est grande, plus la précision de la mesure sera bonne. Cette précision est, en moyenne, de 10%.

### 6. Mesure de la constante de vitesse d'une réaction d'insertion

Un mélange éthanol/eau 75 : 25 contenant  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  de chlorure de lithium est saturé par de l'air et thermostaté à  $61.6^\circ\text{C}$ . La solution contient alors  $0.55 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  d'oxygène pur. Le complexe ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ) est alors dissous dans les mêmes proportions (20 mg dans 100 ml du mélange,

soit  $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ). L'enregistreur polarographique est mis en route au temps  $t_0$  où on réalise le mélange. La cellule de polarographie est ensuite remplie très rapidement à l'abri de la lumière et l'électrode à gouttes de mercure installée dans la cellule. Le courant de diffusion  $i$  est mesuré en fonction du temps au potentiel fixe  $E_0 = -0.55 \text{ V}$  qui correspond au palier de diffusion de l'oxygène dans le solvant utilisé.

La courbe  $1/i = f(t)$  (Tableau 1a) est bien une droite pour plus de 50% de la réaction.

Dans le cas d'une réaction photochimique, la méthode expérimentale est la même. Nous avons utilisé pour irradier la solution, deux lampes Philips de 300 W à filament de tungstène placées de part et d'autre de la cellule à 10 cm de celle-ci. Le temps  $t_0$  est alors déterminé par l'instant où on allume les lampes (Tableau 1b).

Toutes les déterminations de  $k_{\text{exp}}$  ont été faites à partir d'au moins deux courbes expérimentales. Nous n'avons retenu que les mesures ayant donné des coefficients de corrélation supérieurs ou égaux à 0.995.

### 7. Mesures par spectrophotométrie

Il a été possible de contrôler par spectrophotométrie qu'à toute molécule d'oxygène consommée correspondait bien une molécule de complexe transformé. Par exemple, la *para*-fluorobenzyl(eau) cobaloxime (R = *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O) possède une bande caractéristique à 464 nm, dont l'intensité diminue proportionnellement à la quantité d'oxygène consommée.

### 8. Insertion d'oxygène dans l'hexényl-5 cobaloxime

Nous avons synthétisé les cobaloximes isomères (IA : R = cyclopentylméthyle, IB: R = hexényl-5).

La mesure des spectres de RMN de <sup>13</sup>C montre les différences entre ces deux produits et leurs composés d'insertion photochimique (Tableau 2). Nous avons réalisé l'insertion d'oxygène dans la liaison Co—C du composé IB dans les conditions décrites par Jensen et coll. [4] (benzène saturé d'air à 35°C pendant 41 h). La purification du dérivé obtenu montre qu'il s'agit d'un composé d'insertion d'oxygène dont le spectre <sup>13</sup>C est le spectre du composé IIB avec absence totale de signaux attribuables au composé IIA.

D'autre part, nous avons pu constater que l'irradiation de IB dans les conditions décrites par Jensen conduit à une quantité non négligeable de produit identifié comme l'hexène-5 ol-1. Ce résultat est en accord avec ceux de Giannotti et coll. [9].

Les produits d'irradiation du produit IB ( $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) dans l'acétone deutériée saturée d'oxygène ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) à 30°C ont été étudiés en fonction du temps. Le spectre RMN du proton montre qu'après 25 min, 60% du composé IB est transformé en composé IIB sans trace du composé IIA qui, d'après Jensen, est majoritaire dans ces conditions. Le spectre RMN du proton à 90 MHz montre l'existence d'un triplet à 3.37 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OO du composé IIB) sans trace du doublet correspondant au composé IIA qui apparaît à 3.30 ppm. L'intégration des protons vinyliques reste constante pendant toute la durée de la réaction, ce qui prouve l'absence de cyclisation au cours des différentes étapes.

TABLEAU 1a

INSERTION THERMIQUE A 61.6°C, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
I (μA)	11.1	10.1	9.7	9.2	8.6	8.1	7.7	7.3	7	6.7	6.4	6.2
I/I <sub>0</sub>	0.99	0.909	0.109	0.109	0.09	0.123	0.130	0.137	0.143	0.149	0.155	0.162
$\frac{10^3}{[O_2]}$ (l mol <sup>-1</sup> )	1.82	2	2.08	2.17	2.35	2.49	2.62	2.76	2.88	3.02	3.15	3.26
Coefficient de corrélation 0.9987 calculé pour 1/[O <sub>2</sub> ]												
Ordonnée à l'origine 1.82 X 10 <sup>3</sup> l mol <sup>-1</sup>												
lg α 13.1 l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>												
Ecart-type 0.1005 l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>												
h <sub>exp</sub> 21.8 X 10 <sup>-2</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>												

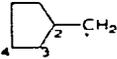
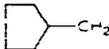
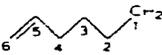
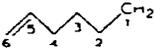
TABLEAU 1b

INSERTION PHOTOCHIMIQUE A 10°C, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, L = Py

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140
I (μA)	9.4	9.04	8.70	8.44	8.20	8	7.84	7.71
10 <sup>3</sup> [O <sub>2</sub> ] (mol l <sup>-1</sup> )	0.83	0.8	0.769	0.746	0.725	0.707	0.693	0.682
10 <sup>3</sup> [Co] (mol l <sup>-1</sup> )	0.25	0.22	0.189	0.166	0.145	0.127	0.113	0.102
log <sub>10</sub> [Co]	0.521	0.561	0.609	0.652	0.699	0.746	0.787	0.835
Coefficient de corrélation 0.9999								
Ordonnée à l'origine 0.516								
lg α 2.27 X 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>								
Ecart-type 0.0022 s <sup>-1</sup>								
$k_{exp} = \frac{2.27 \times 10^{-3} \times 2.3}{(0.83 - 0.25) \times 10^{-3}} = 9.3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$								

TABLEAU 2

VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DE  $^{13}\text{C}$  DES GROUPEMENTS R DES COMPOSES IA ET IB ET DE LEURS DERIVES D'INSERTION (IIA ET IIB)

Com- posé R	$\delta$ (ppm)					
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
IA 	39.38	41.85	34.70	25.86		
IIA 	80	38.3	29.89	25.21		
IB 	31.5	29.6	29.9	33.5	139.3	113.7
IIB 	74.99	30.6	27.5	30.6	138.7	114.2

## Résultats

### Détermination de l'ordre des réactions thermiques et photochimiques

Dans le Tableau 3 sont rassemblées les valeurs obtenues pour la réaction d'insertion lorsqu'on applique une loi cinétique d'ordre 1 en oxygène et 1 en complexe. Les mesures faites pour différentes concentrations  $[\text{O}_2]_0$  et  $[\text{Co}]_0$  montrent que les courbes

$$\ln \frac{[\text{O}_2]_t}{[\text{Co}]_t} = f(t) \text{ et } \frac{1}{[\text{O}_2]_t} = \frac{1}{[\text{Co}]_t} = f(t)$$

sont des droites pour plus de 50% de la réaction dans le cas de la réaction thermique et pour plus de 70% dans le cas de la réaction photochimique. Quelles que soient les concentrations initiales en oxygène et en complexe, la valeur de  $k_{\text{exp}}$  reste constante, dans la limite des erreurs expérimentales définies plus haut.

### Influence de la concentration en coordinaat L

L'insertion thermique d'oxygène a été effectuée avec les benzyl(eau) cobaloximes ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ) à  $61.6^\circ\text{C}$  pour des concentrations variables de pyridine (Tableau 4). La réaction d'insertion conserve une vitesse finie, un ordre 1 en oxygène et 1 en complexe, même en présence d'un grand excès de pyridine.

Le Tableau 5 montre que la réaction photochimique est, elle aussi, ralentie par l'addition d'un fort excès de ligand  $\text{L}'$  ( $\text{L}' = \text{Py}$  ou  $\text{C}\equiv\text{N}^-$ ).

TABLEAU 3  
MESURE DE L'ORDRE DE LA REACTION D'INSERTION D'OXYGENE

R	L	[Co] × 10 <sup>3</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	[O <sub>2</sub> ] × 10 <sup>3</sup> (mol l <sup>-1</sup> )	T (°C)	Coefficient de corrélation	k <sub>obs</sub> (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<i>(a) Réaction thermique dans le mélange eau/éthanol</i>						
p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1	2.95	54.0	0.997	0.08
p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.6	0.55	54.0	0.992	0.08
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1	2.6	50.1	0.998	0.13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.5	1.99	50.1	0.998	0.14
<i>(b) Réaction photochimique dans le mélange eau/éthanol</i>						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	0.25	0.83	+10	0.999	9.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	0.1	0.83	+10	0.999	10.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	0.1	0.9	- 0.5	0.998	7.70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	0.5	0.9	- 1	0.997	8.05

### Influence du groupe R lié au cobalt

Comme l'avait précédemment constaté Giannotti et coll. [6], la nature du radical alkyle lié au cobalt a une influence très nette sur la vitesse de la réaction. Ainsi, en absence de lumière, seuls les dérivés benzyliques ou allyliques insèrent l'oxygène à une vitesse mesurable et cette vitesse varie dans l'ordre: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH \* << PhCH<sub>2</sub> < RR'C=CHCH<sub>2</sub> < PhCHR.

Dans le cas de la réaction en présence de lumière, les différences de vitesses sont moins nettes mais néanmoins décelables et on constate l'ordre suivant: CH<sub>3</sub> < alkyl < allenyl, propargyle < benzyle < allyle.

#### 1. Réaction thermique des benzylcobaloximes

Nous avons étudié la vitesse d'insertion dans des benzyl cobaloximes substitués en *para* par des groupes X = H,

Cl, Br, F, NO<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>--X, L = H<sub>2</sub>O).

Le Tableau 6 montre que la vitesse d'insertion varie très peu avec la nature des substituants et il n'a pas été possible de corréler cette variation avec les coefficients  $\sigma$  des substituants X.

*Insertion thermique des allylcobaloximes.* Avec ces complexes, la réaction thermique n'est pas du premier ordre en oxygène et en complexe. Les constantes  $k_{\text{exp}}$  données ci-dessous ont été déterminées à partir des vitesses initiales d'insertion. On constate que la vitesse augmente dans l'ordre:

$$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 < \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (T \text{ 35.6}^\circ\text{C})$$

$$k_{\text{exp}} = \quad 0.18 \quad \quad \quad 0.22 \quad \quad \quad 1.08 \quad \quad \quad 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

#### 2. Réactions photochimiques d'insertion des alkylcobaloximes

Le Tableau 7 montre les vitesses de réaction obtenues pour divers groupements R

\* Lorsqu'on chauffe l'isopropyl(eau) cobaloxime (R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O) on observe une décomposition très lente du complexe et une consommation d'oxygène. Le complexe peroxy correspondant n'a pas pu être isolé.

TABLEAU 4

REACTION DE LA BENZYL(EAU) COBALOXIME A 61.6°C AVEC L'OXYGENE EN PRESENCE DE QUANTITES CROISSANTES DE PYRIDINE

$\frac{[Py]}{[Co]}$	0	0.2	0.5	1	2	5	10	50	100
$10^2 \times k_{exp}$ ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	21.8	15.7	13.5	13	10.2	9	7.8	5.1	5

TABLEAU 5

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN LIGAND L' SUR LA VITESSE DE REACTION PHOTOCHIMIQUE <sup>a</sup>

Complexe de départ	L'	$\frac{[L']}{[Co]}$	T(°C)	$k_{exp}$ ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
CH <sub>3</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> Py	—	—	-1.8	3.09
CH <sub>3</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Py	100	-1.8	1.72
CH <sub>3</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	C≡N <sup>-</sup>	10	-2.5	0.51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	—	—	-1	13.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> Py	—	—	-1	7.70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> Py	—	—	+1	10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> Py	Py	20	+1	5.71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	—	—	-1	14.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Co(dm <sub>g</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Py	200	-1.2	8.7

<sup>a</sup> L' = Ligand additionné à la solution.

TABLEAU 6

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION EN *para* DU GROUPE BENZYLE DANS LES BENZYL(EAU) COBALOXIMES SUR LA VITESSE D'INSERTION D'O<sub>2</sub> A 65.6°C (R = *p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)

X	H	F	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
$k \times 10^2$ ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	49	36	51	40	70
$\log_e k_H/k_X$	0	0.146	-0.018	0.079	-0.155
$\sigma$ (Hammett)	0	0.062	0.227	0.232	0.778

TABLEAU 7

INFLUENCE DE LA NATURE DE R SUR LA VITESSE D'INSERTION PHOTOCHIMIQUE

R	L	T(°C)	$k$ ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	10	9.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Py	10	10.2
CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>2</sub>	Py	10	26.3
CH <sub>3</sub> CH=C=CH	Py	10	17.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Py	10	>13.3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Py	-10	3.56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Py	-10	6.55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Py	-10	2.10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	-1	13.5
CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	-1	9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	-1	14.6

TABLEAU 8

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE D'INSERTION D'OXYGENE

<i>(a) Réaction thermique: R = p-FC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O</i>				
<i>T (°C)</i>	50	54	60.6	65.6
<i>k<sub>exp</sub> (l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	0.06	0.08	0.13	0.36
<i>(b) Réaction photochimique: R = p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O</i>				
<i>T (°C)</i>	-9.6	-6.6	+0.7	+10
<i>k<sub>exp</sub> (l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	13.3	18.1	21.3	28.6
<i>R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, L = H<sub>2</sub>O</i>				
<i>T (°C)</i>	-5.5	-1	+4	+11
<i>k<sub>exp</sub> (l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</i>	12.5	14.6	18.5	22.3

*Influence de la température.* Le Tableau 8 montre l'influence de la température pour les réactions thermique et photochimique. L'existence d'un trop faible intervalle de température ne nous permet pas de calculer de façon précise les paramètres d'activation.

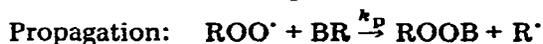
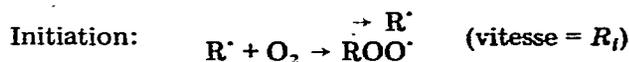
## Discussion

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour l'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt—carbone des alkylcobaloximes. Afin de rendre la discussion plus claire, nous envisageons successivement le cas de la réaction thermique puis celui de la réaction photochimique. Cette distinction peut sembler artificielle étant donné les similitudes qui existent entre les deux types de réactions [1]. Toutefois, en absence de données expérimentales précises sur le rôle de la lumière dans l'insertion induite photochimiquement, il est difficile de proposer pour cette réaction un mécanisme global cohérent. Ceci semble plus aisé pour la réaction thermique.

### A. Insertion thermique

Le premier mécanisme auquel on peut raisonnablement penser pour la réaction est un mécanisme radicalaire en chaîne. En effet, cette réaction présente une analogie évidente avec l'autoxydation des alkylboranes pour laquelle Davies et coll. [10] ont pu montrer l'intervention du mécanisme du Schéma 1. Si ce

#### SCHEMA 1



mécanisme est également opérant dans le cas de la réaction de l'oxygène avec les alkyl cobaloximes, on devrait observer pour cette réaction les caractéristiques suivantes:

- (a) Nécessité d'une réaction d'initiation pour former les premiers radicaux.

Cette réaction d'initiation pourrait être la rupture de la liaison cobalt—carbone donnant naissance à un complexe du cobalt(II) et au radical libre benzyle ou allyle correspondant. Ceci semble très peu probable: en effet, nous avons vérifié que la benzyl(pyridine) cobaloxime ( $C_6H_5CH_2Co(dmg)_2Py$ ), en absence d'oxygène, était stable à  $60^\circ C$  c'est-à-dire à une température où la réaction d'insertion se fait à une vitesse notable ( $k = 5 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). De plus, de telles réactions s'accompagnent le plus souvent d'une période d'induction correspondant à la formation des radicaux libres initiateurs de la chaîne. Nous n'avons jamais observé de périodes d'induction que ce soit avec des allyl- ou avec les benzyl-cobaloximes.

Jensen et coll. [4] rapportent que l'hydroxy-2-phényl-1-éthyl(pyridine) cobaloxime se décompose aussi rapidement en absence qu'en présence d'oxygène. Il est à noter que la thermolyse en absence d'oxygène de ce composé est une réaction de  $\beta$ -élimination [11] pour laquelle il n'a pas été mis en évidence, jusqu'à présent, de mécanisme radicalaire. En outre, la comparaison entre les vitesses de réaction, en absence et en présence d'oxygène, n'est possible que si la dernière réaction est d'ordre zéro en oxygène. Or, nos résultats indiquent que ce n'est pas le cas, et sont, sur ce point, en contradiction avec ceux de Jensen et Kiskis [4].

(b) Dans le cas de l'autoxydation des dérivés organométalliques du bore R—B, la loi expérimentale de vitesse est de la forme:

$$v = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_p \frac{[BR]R_i^{1/2}}{2k_t^{1/2}}$$

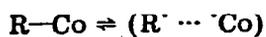
où  $R_i$  est la vitesse de la réaction d'initiation. La vitesse est donc du 1er ordre en dérivé du bore, d'ordre 0 en oxygène et proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de la réaction d'initiation. Cette loi de vitesse est en accord avec le schéma 1 en supposant que la réaction des radicaux alkylperoxy ( $ROO^\cdot$ ) avec le composé R—B est l'étape limitante du processus et que la réaction de terminaison de la chaîne est celle indiquée sur le Schéma 1.

Les résultats présentés plus haut indiquent une loi de vitesse du type:

$$v = k_{exp}[O_2][RCo(dmg)_2L]$$

pour l'insertion thermique de l'oxygène dans les alkylcobaloximes. Cette loi est incompatible avec un mécanisme radicalaire en chaîne. Cette loi est toutefois compatible avec un mécanisme radicalaire où la première étape serait la formation d'un diradical  $R^\cdot \cdots \cdot Co$  en cage de solvant qui réagirait ensuite avec  $O_2$  en donnant le produit final de la réaction (Schéma 2). Nous reviendrons sur ce mé-

#### SCHEMA 2

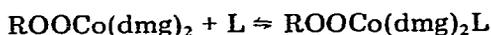
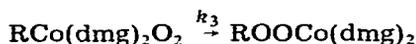
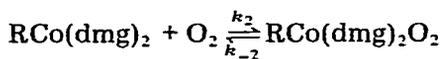
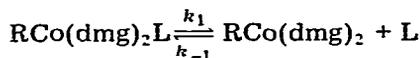


canisme ultérieurement.

*Structure du complexe réagissant avec l'oxygène moléculaire.* Par analogie avec d'autres réactions d'insertion bien connues, telles que l'insertion de CO ou l'insertion de  $SO_2$  [12,13] dans les liaisons métal—carbone, il était logique de

supposer que l'insertion d'oxygène n'avait lieu qu'après dissociation du coordina-  
axial L, cette dissociation permettant à la molécule d'oxygène de se complexer  
au métal [6] (Schéma 3).

## SCHEMA 3



La loi de vitesse correspondant à ce mécanisme est de la forme:

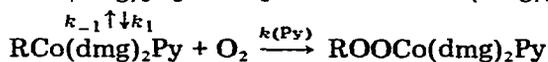
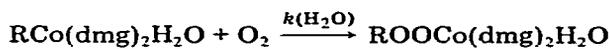
$$v = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{RCo(dmg)}_2\text{L}] [\text{O}_2]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3)[\text{L}] + k_2 k_3 [\text{O}_2]}$$

la vitesse n'est d'ordre 1 en oxygène que pour de faibles concentrations en  $\text{O}_2$   
et, d'autre part, cette vitesse doit décroître et devenir nulle lorsque la concen-  
tration en L augmente.

Les résultats figurant sur le Tableau 4 montrent que la vitesse de réaction de  
la benzyl cobaloxime avec  $\text{O}_2$  diminue lorsque la concentration en pyridine  
augmente mais qu'elle tend vers une limite non nulle. Il n'y a donc pas inhibition  
de l'insertion par la pyridine, mais seulement un ralentissement.

Pour expliquer ce résultat, il faut supposer que l'insertion a lieu au niveau des  
complexes hexacoordinés et tenir compte de l'équilibre existant en solution  
entre les benzyl cobaloximes coordonnées à  $\text{H}_2\text{O}$  et à la pyridine (Schéma 4).

## SCHEMA 4



l'équation de vitesse devient:

$$v = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{[\text{RCo(dmg)}_2\text{H}_2\text{O}][\text{O}_2]}{1 + \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{eq}}[\text{Py}]}} \left[ k(\text{Py}) + \frac{k(\text{H}_2\text{O})}{K_{\text{eq}}[\text{Py}]} \right] \quad \text{avec } K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

qui est de la forme générale:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{RCo(dmg)}_2\text{H}_2\text{O}][\text{O}_2]$$

Lorsque la concentration en pyridine devient élevée, la constante  $k_{\text{exp}}$  devient  
égale à  $k(\text{Py})$ , constante de vitesse d'insertion dans le complexe avec la pyridine.  
Cette constante est nettement plus faible que  $k(\text{H}_2\text{O})$ , ce qui traduit un effet

“trans” cinétique du coordinaat axial L. On peut donc conclure que l’insertion n’est pas précédée d’une décoordination du coordinaat L.

Les résultats de l’étude cinétique ne permettent pas d’exclure totalement la décoordination d’un azote en position équatoriale permettant ainsi à l’oxygène de venir se fixer au métal en position *cis* par rapport au radical R.

Néanmoins, si un site vacant était ainsi créé, des coordinaats, tels que la pyridine ou l’eau, pourraient entrer en compétition avec l’oxygène pour l’occupation de ce site et ainsi inhiber la réaction d’insertion, ce qui n’est pas le cas comme nous venons de le voir\*.

*Mécanisme radicalaire.* Les résultats de l’étude cinétique sont en faveur d’un mécanisme radicalaire tel que celui présenté sur le Schéma 2.

(a) La loi de vitesse correspondant à un tel mécanisme s’exprime:

$$v = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [RCo(dm\bar{g})_2 L] [O_2]}{k_{-1} + k_2 [O_2]}$$

Si l’on suppose que  $k_{-1} \gg k_2 [O_2]$ , cette loi est bien de la forme:

$$v = k_{exp} [RCo(dm\bar{g})_2 L] [O_2]$$

Ceci revient à supposer que la recombinaison des radicaux est plus rapide que la réaction de ces radicaux avec l’oxygène moléculaire.

En se plaçant dans des conditions où la concentration en oxygène est élevée ( $k_2 [O_2] > k_{-1}$ ) on devrait tendre vers une loi de vitesse d’ordre zéro en oxygène. Expérimentalement, ceci n’a pas pu être observé.

(b) L’absence d’effets importants dus aux substituants dans le cas des benzyl cobaloximes (*p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Co(dm $\bar{g}$ )<sub>2</sub>L) avec l’oxygène est très en faveur d’un état de transition ne présentant pas de charges, c’est-à-dire résultant d’une rupture homolytique de la liaison cobalt-carbone.

Les résultats de l’étude cinétique ne permettent pas de distinguer ce mécanisme d’un mécanisme totalement concerté où la rupture de la liaison cobalt-carbone se ferait simultanément avec la formation des liaisons Co—O et O—C≡.

Il faut noter que le mécanisme proposé explique de manière satisfaisante le fait que l’insertion thermique ne s’observe que lorsque R = allyle ou benzyle. En effet, la vitesse d’insertion est proportionnelle à  $k_1$ , qui sera d’autant plus élevée que le radical formé est plus stable [3].

### B. Insertion photochimique

Les résultats de l’étude cinétique de l’insertion d’oxygène en présence de lumière visible sont beaucoup plus difficiles à interpréter du fait de la complexité plus grande de cette réaction: en particulier, le rôle exact de la lumière dans cette réaction n’a pu être élucidé. Il a été envisagé précédemment que la lumière avait pour effet soit de provoquer une dissociation du ligand axial L [6], soit d’amener le complexe dans un état vibrationnel élevé de l’état fondamental [2].

\* Comme nous l’avons signalé au début de cet article, les alkylcobalt tétraphénylporphyrines insèrent aussi l’oxygène dans les mêmes conditions.

Si l’on suppose, ce qui est raisonnable, des mécanismes voisins pour ces deux types de complexes, il est impossible d’envisager la dissociation d’un ligand équatorial dans le cas des alkylcobaltporphyrines. Notons que les benzylcobalt (tétraphénylporphyrine) insèrent l’oxygène dans la liaison Co—C en absence de lumière à température ordinaire [14].

Des preuves solides à l'appui de l'une et l'autre de ces deux hypothèses n'ont toutefois pas été apportées.

La conclusion la plus nette que l'on peut tirer de l'étude cinétique de l'insertion photochimique est l'existence d'analogies très grandes entre le mécanisme de cette réaction et celui de la réaction thermique.

Les deux réactions obéissent toutes deux à une loi de vitesse expérimentale d'ordre global 2:

$$v = - \frac{d[O_2]}{dt} = k_{exp}[RCo(dmg)_2L][O_2]$$

On peut donc exclure aussi pour la réaction photochimique, un mécanisme radicalaire en chaîne: la lumière ne sert pas à initier la réaction en formant les premiers radicaux susceptibles de réagir avec l'oxygène. D'ailleurs, nous avons pu constater que les réactions photochimiques sont stoppées dès que l'on arrête l'irradiation de la solution de complexe.

Comme pour la réaction thermique, l'addition d'un excès de ligand L, par exemple la pyridine, diminue la vitesse de la réaction d'insertion sans toutefois que celle-ci devienne nulle quand un grand excès de ce ligand est présent. Ce résultat n'est pas en contradiction avec celui rapporté par Jensen et coll. [4]. Dans les conditions expérimentales utilisées par ces auteurs (benzène saturé d'air contenant cent équivalents de pyridine), le ligand lié au cobalt de l'alkyl cobaloxime reste la pyridine, quelle que soit la concentration de ce ligand dans la solution. Dans notre cas, le solvant étant un mélange éthanol/eau, il faut tenir compte d'un équilibre entre les complexes avec l'eau et avec la pyridine. Il faut remarquer (Tableau 8), d'autre part, que la variation de vitesse en fonction de la température est comparable, dans les deux réactions.

Il est à noter que les vitesses d'insertion varient beaucoup moins avec la nature du groupe R que dans la réaction thermique. Ceci suggère que l'étape lente du processus photochimique n'est pas la rupture de la liaison cobalt-carbone.

Le mécanisme proposé pour l'insertion photochimique est semblable à celui de l'insertion thermique, au moins en ce qui concerne l'évolution du complexe photochimiquement excité. Dans ce mécanisme, il n'y a pas libération d'un radical organique R<sup>•</sup>, comme l'ont suggéré plusieurs auteurs [4,6]. Un des arguments avancés par Jensen et coll. provient des expériences d'insertion avec l'hexényl-5-cobaloxime: l'irradiation de ce complexe en solution benzénique conduit à l'hexényl-5 dioxycobaloxime si la solution contient une concentration élevée en oxygène, et, dans le cas d'une faible concentration en O<sub>2</sub>, à la cyclopentylméthyl dioxycobaloxime. Ce dernier produit se formerait par suite de la cyclisation du radical hexényle formé dans les premiers temps de la réaction. Les tentatives que nous avons effectuées pour reproduire ces résultats ont toutes échoué: quelle que soit la concentration en oxygène, le produit unique de la réaction est l'hexényl-5 dioxycobaloxime caractérisée, sans ambiguïté, par ses spectres de RMN de <sup>1</sup>H et de <sup>13</sup>C très différents de ceux de la cyclopentylméthyl dioxycobaloxime que nous avons synthétisée par ailleurs (voir partie expérimentale). Il faut noter que nous avons utilisé les mêmes conditions de réaction que Jensen et coll. [4], si ce n'est que le temps utilisé pour transformer totalement le complexe de départ est notablement plus faible que celui rapporté par Jensen (10 h au lieu de 43 h). Si la réaction est poursuivie pendant un temps plus grand, le produit

d'insertion se décompose progressivement en hexénol-5 ol-1 et en un complexe de cobalt que nous n'avons pas identifié.

Notons, d'autre part, que l'irradiation de l'hexényl-5 cobaloxime en présence de quantités stoechiométriques d'oxygène conduit uniquement au produit normal d'insertion ( $k$  0.20 l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à 5°C dans l'acétone).

Un autre résultat, récemment obtenu par Giannotti et coll. [15], va à l'encontre de la formation de radicaux libres R<sup>·</sup>. En irradiant des alkyl cobaloximes (R'Co(dmg)<sub>2</sub>L) en présence de radicaux peroxy ROO<sup>·</sup>, ces auteurs ont obtenu la formation d'une alkyl dioxycobaloxime (ROOCO(dmg)<sub>2</sub>L), mais seulement dans le cas où R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (cumyle). Par contre, quand R = benzyle ou cyclohexyle, le complexe peroxy correspondant n'est pas obtenu. Cette réaction ne se fait pas en absence de lumière. Selon nous, ce résultat exclut qu'une réaction de ce type soit une étape de la réaction d'insertion d'oxygène dans la liaison cobalt-carbone des alkyl cobaloximes.

## Remerciements

Nous remercions la DGRST pour une subvention ayant permis la réalisation de ce travail (convention no. 74 71 381).

## Bibliographie

- 1 C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 167.
- 2 C. Merienne, C. Giannotti et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 281.
- 3 K.U. Ingold and B.P. Roberts, *Free radical substitution reactions*, Wiley-Interscience, 1971.
- 4 F. Jensen et R. Kiskis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5825.
- 5 C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3997.
- 6 C. Giannotti, C. Fontaine et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 107.
- 7 M. Dodd et M.D. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) 1.
- 8 I.M. Kolthoff et J.J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New-York/London, 1952, p. 555.
- 9 C. Giannotti et C. Fontaine, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) C41.
- 10 A.G. Davies, K.U. Ingold, B.P. Roberts et R. Tudor, *J. Chem. Soc. B.* (1971) 690.
- 11 M. Naumberg, K.N.V. Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 231.
- 12 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, **11** (1973) 87.
- 13 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, **12** (1974) 3.
- 14 M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 15 C. Giannotti, C. Fontaine, A. Chiaroni et C. Riche, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 57.
- 16 C. Bied-Charreton, B. Septe et A. Gaudemer, *Org. Magn. Res.*, **7** (1975) 116.