



République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université des Frères Mentouri. Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat 3^{ème} cycle

En chimie inorganique

N° d'ordre :.....

Série :.....

Par

Yasmine Kheira Redjel

Intitulée

**« Synthèse, caractérisation et structures cristallines
de complexes de métaux de transition de ligands
diamine- (N_2, O_2) et dithioéther-
bis(phénolates) (S_2, O_2) d'intérêt pour la
polymérisation radicalaire »**

Soutenue le: 02/05/2019

Membres de jury :

Mr. Hocine Merazig

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mr. Abderrahim Benabbes

Professeur à l'Université de Bouira

Mme. Fatima Sétifi

Professeur à l'Université Farhat Abbas de Sétif

Mme. Lamia Bendjeddou

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mr. Christophe Fliedel

Chargé de recherche au CNRS de Toulouse-France

Mme. Meriem Benslimane

Maitre de conférences 'A' à l'Université des frères Mentouri.

Constantine 1

Président

Examineur

Examinatrice

Examinatrice

Co-directeur

**Directrice de
thèse**

Remerciements

A mon directeur de thèse Meriem Benslimane Maître de conférences 'A' à l'Université des frères Mentouri, qui durant neuf années, m'a parrainée depuis la licence jusqu'au doctorat je dirais que notre relation est devenue pratiquement filiale avec tout ce que cela implique comme des hauts et des bas, mais j'espère qu'au fond vous n'avez jamais douté de mon profond et indéfectible respect. Si je dois vous définir en deux mots je dirais « pugnacité et perfection » qualités que vous avez toujours manifestées dans tout ce que vous entreprenez et pour lesquels j'ai tant d'admiration et j'espère qu'au bout de compte elles auraient un peu déteint sur moi ce qui constituera le meilleur des acquis. Merci pour votre temps et votre patience et croyez en ma profonde reconnaissance.

A notre cher patron et président de jury le professeur Hocine Merazig, gardien du temple, qui, au-delà de l'enseignement basique a toujours essayé de nous inculquer qu'un homme de science se doit avant tout d'être cultivé, tolérant, ouvert à toutes les idées, curieux et surtout rêveur, qualités de tout universitaire chercheur digne de ce nom. J'espère que vous ne serez plus aussi désabusé si je vous dis que vous n'avez pas prêché dans le désert et que vos aspirations profondes ont trouvé écho en nous. Soyez en remercié, soyez en béni.

Je crois que le stage de sept mois au niveau de l'équipe G du CNRS LCC, Toulouse, a été l'évènement le plus marquant dans mon parcours de thèse. En effet j'y ai rencontré une équipe formidable, pleine de compétence, de prévenance et de patience vous donnant d'emblée le sentiment d'être un des leurs depuis toujours.

Je remercie le professeur Poli Rinaldo qui m'a aimablement accueillie et immédiatement attelée à une thèse de recherche qui a abouti à ce doctorat. Sa rigueur et son inlassable disponibilité au quotidien pour toute l'équipe resteront pour moi un exemple vivace.

Le Docteur Christophe Fliedel, plus qu'un superviseur a été un véritable pilier du début à l'aboutissement final de ce travail. Je ne vous remercierai jamais assez pour le temps que vous nous avez consacré et pour l'infinie patience que vous nous avez témoignée.

A monsieur Jean-Claude Daran vous trouverai ici le témoignage de notre reconnaissance tant pour vos illustres références scientifiques que pour vos qualités humaines que vous nous avez toujours prodiguées sans restriction aucune.

Remerciements

Mes amitiés et mes remerciements à Julien Cabane et Lucas Thevenin, qui m'ont beaucoup aidé à m'adapter à la méthodologie du travail au niveau de la paillasse.

A toutes les belles âmes que le hasard m'a fait rencontrer à Toulouse.

A tous les membres du jury : Monsieur Benabbes professeur à l'Université de Bouira, Madame Setifi professeur à l'Université Farhat Abbas de Sétif, Madame Bendjaddou Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1. Au-delà de tous les remerciements d'usage mille fois mérités nous ne saurons jamais assez-vous exprimer notre gratitude et notre profonde déférence pour votre disponibilité à prendre le bâton de pèlerin et venir contribuer et parachever notre travail en y apportant votre admirable expérience.

A tous les enseignants, a tous les collègues du laboratoire C6 de l'unité de recherche UR (CHEMS), merci pour toute l'aide et l'accompagnement sur le chemin suivi ensemble.

Sommaire

Remerciement	
Abréviations	
Introduction générale	1
Références	5

Chapitre 1

Etude bibliographique

I.1-Qu'est-ce qu'un radical libre	7
I.2- Qu'es qu'un monomère	8
I.3-Polymérisation radicalaire (PR)	10
I.3.1-Etape d'amorçage	10
I.3.2-Etape de propagation	10
I.3.3-Etape de terminaison	10
I.4-Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	12
I.4.1-Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible (TR)	13
I.4.1.1-Polymérisation radicalaire à médiation nitrique (NMP)	14
I.4.1.2-Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)	15
I.4.2-Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif (TD)	16
I.4.2.1-Polymérisation radicalaire par transfert d'iode (ITP)	17
I.4.2.2-Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)	18
I.4.3-Polymérisation radicalaire contrôlée par voie organométallique(OMRP)	20
I.4.3.1-Cobalt (Cobalt Mediated Radical Polymerization)(CMRP)	23
1. Terminaison réversible (RT) conduisant à l'effet radical persistant (PRE)	24
2. Transfert dégénératif (DT)	25
3. Transfert de chaîne catalytique	26
I.4.3.2 Autres complexes métalliques	27
I.5-Références	34

Chapitre 2

Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et de fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

II.1-Introduction et objectif	37
II.2-Synthèse des pro-ligands H ₂ 1, H ₂ 2 et de son produit adduit H ₃ 2 ⁺ Cl ⁻	37

Sommaire

II.3-Caractérisation par RMN ^1H du pro-ligand $\text{H}_2\text{2}$	39
II.4-Etude cristallographique du sel $\text{H}_3\text{2}^+ \text{Cl}^-$	40
II.4.1-Description de la structure $\text{H}_3\text{2}^+ \text{Cl}^-$	41
II.5-Synthèse des complexes $[\text{Fe}(1)(\text{acac})]$ (3) et $[\text{Fe}(2)(\text{acac})]$ (4)	43
II.6-Etude cristallographique des complexes (3) et (4)	43
II.6.1-Description des structures (3) et (4)	44
II.7-Synthèse des complexes $[\text{Co}(1)(\text{acac})]$ (5) et $[\text{Co}(2)(\text{acac})]$ (6)	49
II.8-Caractérisation par RMN ^1H des composés (5) et (6)	50
II.9-Etude cristallographique des complexes (5) et (6)	50
II.9.1-Description des structures (5) et (6)	51
II.10-Procédure générale de polymérisation	56
II.11-Conclusion	59
II.12-Références	60

Chapitre 3

Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

III.1-Introduction	62
III.2-Synthèse du complexe $[\text{Cu}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7)	62
III.3-Etude cristallographique du complexe (7)	63
III.3.1-Description de la structure (7)	64
III.4-Synthèse des complexes de cobalt $[\text{Co}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ (8) et $[\text{Co}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2)_2].\text{CHCl}_3$ (9)	67
III.5-Etude cristallographique des complexes (8) et (9. CHCl_3)	68
III.5.1-Description des structures (8) et (9. CHCl_3)	69
III.6-Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2) \text{Cl}]$ (10)	74
III.7-Etude cristallographique du complexe (10)	74
III.7.1-Description de la structure (10)	75
III.8-Test de polymérisation du complexe (9)	78
III.8-Conclusion	82
III.9-Références	84

Chapitre 4

Complexe de cuivre(II) à ligand tétradentés dithioéther-bis (phénolates) de type (OSSO)

IV.1-Introduction	86
-------------------	----

Sommaire

IV.2-Synthèse du pro-ligand H ₂ 3 (11)	87
IV.3-Etude cristallographique du pro-ligand H ₂ 3	89
IV.3.1-Description de la structure du pro-ligand H ₂ 3	90
VI.4-Synthèse du pro-ligand H ₂ 4 (12)	91
IV.5-Synthèse du complexe [Cu(C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S ₂) ₂] (13)	91
IV.6-Etude cristallographique du complexe (13)	92
IV.6.1-Description de la structure (13)	93
IV.7-Conclusion	97
IV.8-Références	98

Chapitre 5

Partie expérimentale

V.1-Partie expérimentale du chapitre II	99
V.1.1-Synthèse du pro-ligand [picolylamino-bis(phénol)] (H ₂ 1)	99
V.1.2-Synthèse du pro-ligand N-(3-diméthyl-aminopropyl)-N,N-bis-[2'-hydroxy-5'-tertbutyl-benzyl]-amine (H ₂ 2)	99
• Analyse élémentaire	99
• Spectroscopie Infra-rouge	99
• RMN ¹ H et ¹³ C du pro-ligand H ₂ 2	100
• Spectroscopie de masse MS (ESI)	100
V.1.3- Synthèse du complexe [Fe(1)(acac)](3)	100
• Analyse élémentaire	100
• Spectroscopie Infra-rouge	100
V.1.4-Synthèse du complexe [Fe(2)(acac)](4)	100
• Analyse élémentaire	100
• Spectroscopie Infra-rouge	101
• Spectroscopie de masse MS (ESI) des complexes (3) et (4)	101
V.1.5-Synthèse du complexe [Co(1)(acac)](5)	101
• Analyse élémentaire	101
• Spectroscopie Infra-rouge	101
• RMN ¹ H	101
• RMN ¹³ C	101
V.1.6-Synthèse du complexe [Co(2)(acac)](6)	101
• Analyse élémentaire	102
• Spectroscopie Infra-rouge	102
• RMN ¹ H	102
• RMN ¹³ C	102
• Spectroscopie de masse MS (ESI) des complexes (5) et (6)	102
V.1.7-Test de polymérisation	102

Sommaire

V.2-Partie expérimentale du chapitre III	103
V.2.1-Synthèse du complexe de cuivre (II) à ligand H ₂ 2 (7)	103
V.2.2-Synthèse du complexe de cobalt (II) à ligand H ₂ 2 (8)	103
V.2.3-Synthèse du complexe de cobalt(II).CHCl ₃ à ligand H ₂ 2 (9.CHCl₃)	103
• Spectroscopie de masse MS (ESI) de (9.CHCl₃)	104
V.2.4-Synthèse du complexe Fer(III) à ligand H ₂ 1 (10)	104
V.3-Partie expérimentale du chapitre IV	104
V.3.1-Synthèse du pro-ligand H ₂ 3	104
V.3.1.1-Synthèse de 2- (bromométhyl)-4,6-bis (1,1-diméthyléthyl) phénol	104
V.3.1.2-Synthèse du pro-ligand H ₂ 3 (11)	105
• Spectroscopie de masse MS (ESI) du pro-ligand H ₂ 3	105
V.3.1.3- Synthèse du complexe de cobalt à ligand H ₂ 3	105
V.3.2-Synthèse du pro-ligand H ₂ 4 (12)	106
V.3.3-Synthèse du complexe Cu(II) à ligand H ₂ 4 (13)	106
V.4-Appareillages, techniques, solvants et réactifs	106
V.5-Références	110
Conclusion générale et Perspectives	111
Publication et communications	
Annexes	
• Données cristallographiques	
Résumés	

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

Acétate de vinyle	VAc
Azobisisobutyronitrile	AIBN
Acétylacétonae	acac
Analyse élémentaires	AE
Cobalt Mediated Radical Polymerization	CMRP
Chloroforme	CHCL ₃
Chromatographie d'exclusion stérique	CES
Chromatographie par perméation de gel	GPC
Effet radical persistant	PRE
Ethanol	EtOH
Infrarouge	FT-IR
Monomères plus activés	MAMs
monomères moins activés	LAMs
Méthacrylate de méthyle	MMA
Méthanol	MeOH
Polymérisation radicalaire	PR
Polymérisation radicalaire contrôlée	PRC
Polymérisation radicalaire à médiation nitrique	NMP
Polymérisation radicalaire par transfert d'atome	ATRP
Polymérisation radicalaire par transfert d'iode	ITP
Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition -fragmentation	RAFT
Polymérisation radicalaire par voie organométallique	OMRP
Résonnance magnétique nucléaire	RMN
Radicale libre	R•
Spectroscopie de masse	ESI-MS
Terminaison réversible	TR
Terminaison par transfert dégénératif	TD
Triéthylamine	NEt ₃
Transfert catalytique en chaîne	TCC
Tert-butyl acrylate	TBa
V-70	2,2'-azobis(4-méthoxy-2.4-diméthyl-valéronitrile)

Introduction générale

Introduction générale

Le présent travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'Université des frères Mentouri – Constantine 1 et le Laboratoire de Chimie de Coordination du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France) à Toulouse, supportée par une bourse PROFAS B+, et a été réalisé sous la direction du Dr. Meriem Benslimane, la co-direction du Dr. Christophe Fliedel et en étroite collaboration avec le Pr. Rinaldo Poli.

Le développement de divers pro-ligands de type amino-bis(phénolates) tétradentés (O_2ND , avec D = donneur supplémentaire comme N, O, S...) et l'étude de leur chimie de coordination attirent de plus en plus l'attention depuis les travaux précurseurs de Spence et de ses collaborateurs en 1989 ^[1]. Alors que plusieurs articles traitent uniquement de la préparation et la caractérisation (structurale) de nouveaux complexes métalliques, un autre grand nombre de rapports tirent parti de l'architecture spécifique de ce type de pro-ligands et de la facilité d'ajustement de leurs propriétés stéréo-électroniques, par modification du quatrième donneur et la substitution des cycles phénol pour développer de nouveaux catalyseurs métalliques. Comme Wichmann l'a bien résumé en 2012, les premières applications catalytiques impliquaient principalement des métaux de transition et des terres rares, tandis que les métaux de transition des groupes 8 à 12 (late transition metal) étaient utilisés de préférence pour la synthèse de composés modèles pour des processus biologiques ^[2].

L'utilisation de complexes diamino-bis(phénolates) de métaux de transition du groupe VIII B en catalyse est plus récente et limitée aux réactions telles que les couplages croisés ^[3,4] et la conversion de CO_2 et d'époxydes en carbonates cycliques et/ou polycarbonates ^[5,6].

Notre groupe de recherche s'intéresse depuis quelques années à la polymérisation radicalaire modérée par voie organométallique (OMRP), technique dans laquelle le contrôle de la polymérisation repose sur l'équilibre réversible entre une espèce radicalaire active et un complexe métallique (degré d'oxydation n) et une espèce organométallique dormante (degré d'oxydation $n+1$, Schéma 1) ^[7-12].

Introduction générale

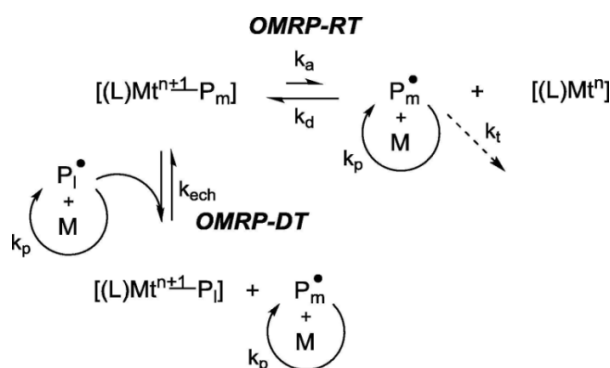


Schéma 1 : Représentation des équilibres impliqués en OMRP, (a) Terminaison réversible (RT) et (b) transfert dégénératif (DT). M = monomère, (L)Mt = complexe de métal de transition, $P_{m, i}$ = chaîne polymérique en croissance.

Les aspects qui attirent notre attention sont le développement de nouveaux modérateurs OMRP [13-18], ainsi que l'étude de plusieurs paramètres impliqués dans le processus OMRP, comme : a) l'interaction des mécanismes RT et DT [15, 18, 19], b) l'influence de la sphère de coordination des centres métalliques [16, 17, 20] et de la composition du milieu réactionnel [17, 18, 21]. L'élucidation des mécanismes des réactions de terminaison catalysées par des métaux est également au centre de nos préoccupations [22, 23]. Parmi nos récents résultats les plus remarquables, on peut noter l'observation sans précédent de transfert de chaîne catalytique (CCT) lors de la polymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) [13] et la polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène (VDF) avec un niveau de contrôle jamais atteint avant [24], les deux avec des complexes de cobalt comme modérateurs.

La substitution du cobalt par un métal moins toxique tel que le fer a engendré de nombreuses études, notamment de la part de notre groupe [14], mais des améliorations restent nécessaires pour concurrencer les meilleurs complexes de cobalt [25].

Dans ce contexte, Shaver et ses collègues ont montré que les complexes d'halogénures de fer(III) de ligands de type amino-bis(phénolates) sont des modérateurs efficaces pour la polymérisation contrôlée des dérivés du styrène et du méthacrylate de méthyle (MMA) [26, 27]. Cependant, les bonnes performances de ces systèmes sont principalement dues à un mécanisme de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), car des systèmes analogues de Fe^{II} , en combinaison avec un initiateur radicalaire non halogéné (conditions OMRP), ont été jugés moins efficaces [28].

Introduction générale

Bien que ces résultats aient une certaine importance, ils concernent la polymérisation de «monomères activés» (MAMs : more-activated monomers). Explorer la polymérisation radicalaire contrôlée de «monomères peu activés» (LAMs : less-activated monomers) avec des complexes de fer reste un défi.

Le développement d'initiateurs d'OMRP unimoléculaire, c'est-à-dire des complexes métalliques incorporant une liaison métal-R (par exemple avec R = groupe alkyle fonctionnalisé) pouvant être clivés de manière homolytique pour générer des radicaux, présente un grand intérêt pour l'amorçage de polymérisations radicalaires sans avoir recours à des *azo*-initiateurs sensibles «classiques» [29]. Cette approche peut également permettre l'obtention de polymères fonctionnalisés, sans lourde synthèse post polymérisation, en fonction de la nature du groupe R.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche. Dans le Chapitre 2 seront décrits la synthèse et caractérisation de complexes métalliques du type $[(O_2, N_2)M^{III}(acac)]$ (M = Fe, Co) supportés par des ligands tétradentés dianioniques de type diamino-bis(phénolates) et ces complexes seront évalués en tant qu'initiateurs unimoléculaire (et ensuite modérateurs) pour la polymérisation radicalaire, via la formation d'un radical $acac \cdot$. En cas de succès, ces complexes représenteraient des initiateurs/modérateurs radicalaires facilement synthétisables, stables et faciles à manipuler, et constitueraient une alternative viable aux systèmes à deux composants basés sur des initiateurs radicalaires sensibles à la température et des modérateurs Mt^{II} facilement oxydables ou d'autres initiateurs sensibles à l'air, la température, et/ou aux UV tels que les composés organométalliques avec des liaisons M-C homolytiquement fragiles. L'utilisation de complexes métalliques d'acétylacétonate en tant que sources radicalaires a été peu explorée, mais des polymérisations radicalaires non contrôlées ont été observées dans quelques cas [30, 31].

Des études plus étendue de la chimie de coordination de ces ligands avec d'autres centres métalliques (Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{III}) et de la chimie de coordination d'autres ligands tétradentés dianioniques dérivés du squelette « Salen » (O,S,S,O) seront présentées dans les Chapitres suivants (3 et 4, respectivement)

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq principaux chapitres :

Introduction générale

- Dans le premier chapitre, on trouvera une présentation bibliographique allant de la découverte des radicaux organiques à la fin du XIX^{ème} siècle jusqu'à leur utilisation pour la formation de chaînes macromoléculaires. Un intérêt particulier sera porté à la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) notamment polymérisation radicalaire modérée par voie organométallique (OMRP). Nous verrons ensuite comment les chimistes ont élaboré des complexes organométalliques permettant de supporter une chimie redox centrée sur le pro-ligand.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation d'une série de complexes d'acétylacétonato cobalt(III) et fer(III) et de pro-ligands tétradentatés diamine-bis(phénolates) (H₂1, H₂2). L'objectif principal de ce chapitre est d'examiner le potentiel de ces nouveaux complexes Fe^{III} et Co^{III} en tant qu'initiateurs radicalaires et agents de contrôle dans le protocole OMRP.
- Le troisième chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de quatre complexes dont trois complexes dinucléaires de cobalt(II) et cuivre(II), synthétisés à partir du nouveau pro-ligand bis(phénolates)diamine (H₂2). Un quatrième complexe de fer(III), sera également présenté et décrit dans cette partie, ce dernier est synthétisé à partir du ligand (H₂1). Tous ces complexes possèdent des structures très intéressantes et ont été préparés dans le but de les tester en OMRP.
- Enfin dans le quatrième chapitre, nous rapportons la synthèse et la caractérisation de deux pro-ligands (H₂3, H₂4, type OSSO) dérivés du squelette « Salen » avec un donneur S moins dur par rapport à un donneur N. Un seul complexe tétranucléaire de cuivre(II) à partir du pro-ligand (H₂4) a été obtenu, donnant la structure en forme de double cubane ouvert.
- Nous rapportons dans le cinquième chapitre la partie expérimentale et la caractérisation par différentes analyses des treize composés obtenus.
- La dernière partie de ce manuscrit est une conclusion générale sur les travaux réalisés ainsi que les perspectives.

Une partie de ces résultats a déjà fait l'objet d'une publication dans le journal *Polyhedron*, **2019**, *158*, 83-90 : « Acetylacetonato cobalt(III) and iron(III) complexes of picolylamine- and amino propylamine-bis(phenolate) ligands: Synthesis, characterization and crystal structures ».

Références :

1. Hinshaw, C.J. Peng, G. Singh, R. Spence, J.T. Enemark, J.H. Bruck, M. Kristofzski, J. Merbs, S.L. Ortega, R.B. Wexler, P.A. *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4483-4491.
2. Wichmann, O. Sillanpää, R. Lehtonen, A. *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 371-392.
3. Bowser, A.K. Anderson-Wile, A.M. Johnston, D.H. Wile, B.M. *Appl. Organomet. Chem.*, 30 (2016) 32-39.
4. Hasan, K. Dawe, L.N. Kozak, C.M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011 (2011) 4610-4621.
5. Taherimehr, M. Serta, J.P. Kleij, A.W. Whiteoak, C.J. Pescarmona, P.P. *ChemSusChem*, 8 (2015) 1034-1042.
6. Saunders, L.N. Ikpo, N. Petten, C.F. Das, U.K. Dawe, L.N. Kozak, C.M. Kerton, F.M. *Catal. Commun.*, 18 (2012) 165-167.
7. Allan, L.E.N. Perry, M.R. Shaver, M.P. *Prog. Polym. Sci.*, 37 (2012) 127-156.
8. Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011) 1513-1530.
9. Hurtgen, M. Detrembleur, C. Jerome, C. Debuigne, A. *Polymer Reviews*, 51 (2011) 188-213.
10. Poli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 5058-5070.
11. Debuigne, A. Poli, R. Jerome, C. Jerome, R. Detrembleur, C. *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 211-239.
12. Debuigne, A. Jérôme, C. Detrembleur, C. *Polymer*, 115 (2017) 285-307.
13. Bellan, E.V. Thevenin, L. Gayet, F. Fliedel, C. Poli, R. *ACS Macro Lett.*, 6 (2017) 959-962.
14. Xue, Z.G. Poli, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51 (2013) 3494-3504.
15. Champouret, Y. MacLeod, K.C. Smith, K.M. Patrick, B.O. Poli, R. *Organometallics*, 29 (2010) 3125-3132.
16. Champouret, Y. MacLeod, K.C. Baisch, U. Patrick, B.O. Smith, K.M. Poli, R. *Organometallics*, 29 (2010) 167-176.
17. Santhosh, K.K.S. Li, Y.G. Gnanou, Y. Baisch, U. Champouret, Y. Poli, R. K.C.D. Robson, W.S. McNeil, *Chem. Asian J.*, 4 (2009) 1257-1265.
18. Santhosh, K. Gnanou, Y. Champouret, Y. Daran, J.C. Poli, R. *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 4874-4885.
19. Debuigne, A. Champouret, Y. Jerome, R. Poli, R. Detrembleur, C. *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 4046-4059.
20. Champouret, Y. Baisch, U. Poli, R. Tang, L. Conway, J.L. Smith, K.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 6069-6072.
21. Maria, S. Kaneyoshi, H. Matyjaszewski, K. Poli, R. *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 2480-2492.
22. Poli, R. *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 6988-7001.
23. (a) Thevenin, L. Fliedel, C. Fantin, M. Ribelli, T. G. Matyjaszewski, K. Poli, R. *Inorg. Chem.*, 58 (2019), 6445-6457; (b) Ribelli, T.G. Wahidur Rahaman, S.M. Daran, J.-C. Krys, P. Matyjaszewski, K. Poli, R. *Macromolecules*, 49 (2016) 7749-7757.

Introduction générale

24. Banerjee, S. Ladmiral, V. Debuigne, A. Detrembleur, C. Poli, R. Ameduri, B.M. *Angew. Chem. Int.Ed.*, 57 (2018) 2934-2937.
25. Poli, R. Allan, L.E.N. Shaver, M.P. *Prog. Polym. Sci.*, 39 (2014) 1827-1845.
26. Allan, L.E.N. MacDonald, J.P. Nichol, G.S. Shaver, M.P. *Macromolecules*, 47 (2014) 1249-1257.
27. Poli, R. Shaver, M.P. *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 7580-7590.
28. Coward, D.L. Lake, B.R.M. Shaver, M.P. *Organometallics*, 36 (2017) 3322-3328.
29. Demarteau, J. Kermagoret, A. German, I. Cordella, D. Robeyns, K. De Winter, J. Gerbaux, P. Jérôme, C. Debuigne, A. Detrembleur, C. *Chem. Commun.*, 51 (2015) 14334-14337.
30. Thiagarajan, R. Kalpagam, V. Nandi, U.S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 20 (1982) 675-681.
31. Arnett, E.M. Mendelsohn, M.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3821-3824.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

En 1900, cherchant à préparer de l'hexaphényléthane (4) (Schéma I-1), le professeur Moses Gomberg, de l'université du Michigan ^[1,2,3,4], tenta un couplage de Wurtz du chlorure de triphénylméthyle (1). L'analyse élémentaire du solide cristallin blanc résultant a toutefois révélé des divergences avec la formule moléculaire prédite, après de nombreuses suppositions et traitements, Gomberg a conclu qu'il avait découvert le premier cas de radical persistant centré sur un carbone trivalent. Le radical (2) est en équilibre avec le dimère de type quinoïde (3). Cette conclusion a été controversée pendant de nombreuses années. Un siècle plus tard, les chercheurs s'intéressant à la chimie des radicaux organiques libres considèrent sa découverte capitale et historique. Gomberg est ainsi reconnu comme le fondateur de la chimie radicalaire. Son travail a conduit à des théories modernes sur la structure et la réactivité des molécules organiques dont l'application a eu un impact énorme sur la vie moderne.

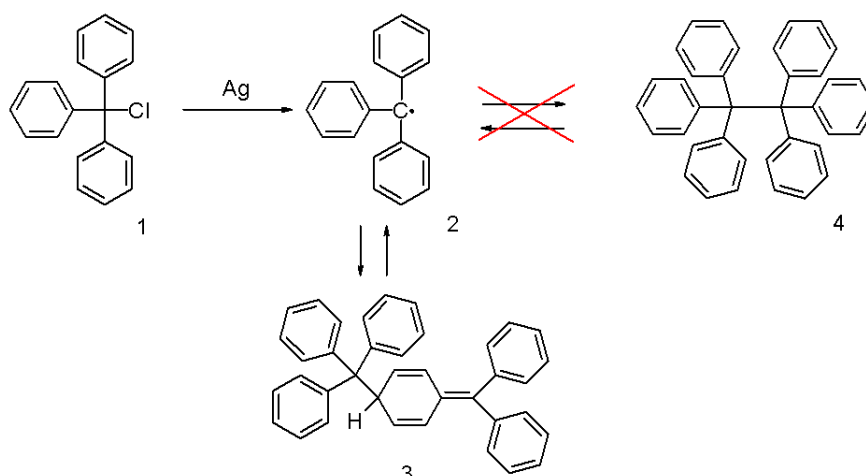


Schéma I-1: Schéma réactionnel général de synthèse du radical triphénylméthyle.

I.1- Qu'est-ce qu'un radical libre ?

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) qui possède un électron célibataire c'est-à-dire non apparié, il peut être neutre dans le cas d'un radical libre, chargé négativement dans celui d'un radical anion ou chargé positivement lorsqu'il s'agit d'un radical cation (Figure I-1). Ce manuscrit se limitera à l'étude de radicaux libres.

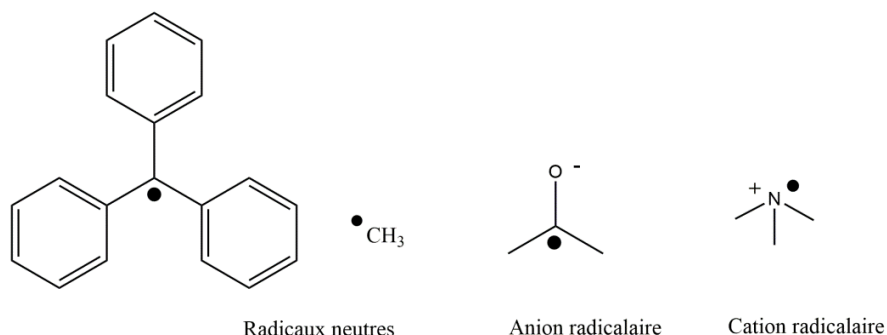


Figure I-1: Exemple de radicaux libres.

Cette caractéristique le rend instable et lui procure une grande réactivité vis-à-vis des molécules environnantes. Un radical libre (molécule instable) se stabilise au détriment de la molécule voisine qui devient à son tour un radical libre et ainsi de suite. Le phénomène se propage par des réactions en chaîne.

Dans la plupart des molécules organiques, les atomes voisins sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes, mais lors d'une irradiation, d'une exposition à une source d'énergie lumineuse ou thermique d'intensité suffisante, ou lors de réactions d'oxydoréduction, le couple électronique peut être rompu (coupure homolytique). De ce fait, la molécule ou l'atome se retrouve à porter un ou plusieurs électrons « célibataires » sur son orbitale externe et est désigné sous le terme de « radical libre », il se note par un point (R•). La tendance naturelle des électrons non appariés à interagir avec les électrons de molécules ou d'atomes voisins, pour reformer des liaisons chimiques covalentes, confère aux radicaux libres une très grande instabilité, une extrême réactivité et la capacité de déclencher la néoformation et la propagation en chaîne d'autres espèces radicalaires, d'où le principe de la polymérisation radicalaire.

Rq : Les entités formées, c'est-à-dire les radicaux, ne doivent pas être confondues avec les carbènes, les carbocations et les carbanions qui, bien que très réactifs, sont issus de coupures hétérolytiques.

I.2- Qu'est-ce qu'un monomère ?

Les monomères organiques sont des molécules qui possèdent au moins une fonction chimique capable de participer à une réaction de polymérisation, c'est-à-dire, de former une liaison chimique avec un autre monomère (identique ou différent). Cette réaction en chaîne

Chapitre I : Etude bibliographique

(polymérisation), conduit à la formation de homopolymères (si tous les monomères sont identiques) ou co-polymères (si les monomères sont différents). Exemple le chlorure de vinyle (Figure I-2), utilisé pour produire du PVC. La double liaison peut s'ouvrir pour former deux liaisons carbone-carbone simples avec deux autres molécules de chloroéthène, ce qui conduit à la formation d'une macro-molécule de poly(chlorure de vinyle).

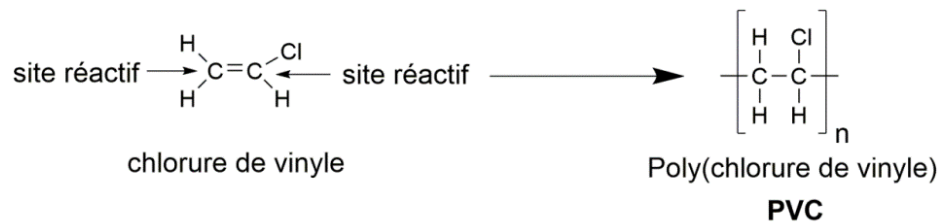


Figure I-2: Exemple monomère et polymère du chlorure de vinyle.

Des exemples de monomères utilisés au cours de nos tests de polymérisation sont: méthacrylate de méthyle (MMA), acétate de vinyle (VAc) et le tert-butyl acrylate (tBa), (Figure I-3).

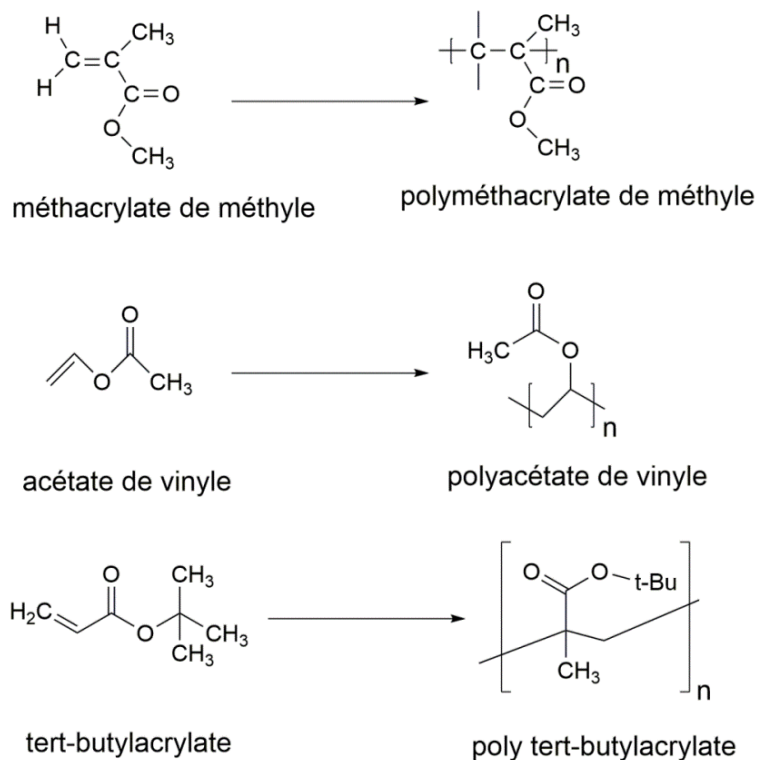


Figure I-3: Exemple de monomères étudiés lors de la thèse.

I.3- Polymérisation radicalaire (PR) ^[5,6] :

La polymérisation par voie radicalaire est une polymérisation en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle est composée des étapes d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert de chaîne.

I.3.1- Etape d'amorçage : elle permet de générer dans un premier temps l'espèce radicalaire. Elle se fait généralement à l'aide d'un amorceur possédant une liaison fragile capable de se fragmenter homolytiquement sous l'action de la lumière (Schéma I-2) ou de la chaleur, et attaque la première molécule du monomère pour former le premier (maillon) de la chaîne de polymère.



Schéma I-2: Exemple de photolyse de l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

On peut citer plusieurs types d'amorceurs : les halogènes sous forme diatomique, les composés comportant un (ou plusieurs) groupe(s) azo, les peroxydes organiques... (etc.)

Rq : l'initiateur de radicaux n'est pas le monomère sur lequel on veut faire la réaction radicalaire. Pour cela, il n'est pas nécessaire d'utiliser une grande quantité d'agent d'initiation puisque ce radical ne sert qu'à initier la réaction pour en former un autre plus réactif (monomère).

I.3.2- Etape de propagation : qui consiste en la croissance progressive de la chaîne par attaque des radicaux libres sur d'autres unités monomériques, puis l'addition successive d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance (Schéma I-3).

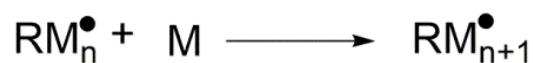


Schéma I-3: Réaction de propagation, ou R = radical primaire, M = monomère.

I.3.3- Etape de terminaison : qui s'effectue suivant deux processus : la recombinaison (formation d'une liaison covalente entre deux radicaux) (Schéma I-4) ou la dismutation (transfert d'hydrogène) (Schéma I-5). Elles conduisent à des espèces non radicalaires et rompent alors la propagation de la chaîne. Ces réactions doivent donc être limitées au maximum. Pour cela, il convient de maintenir la concentration en radicaux dans le milieu réactionnel la plus faible possible (d'où l'importance du choix de l'amorceur et de la technique de contrôle).

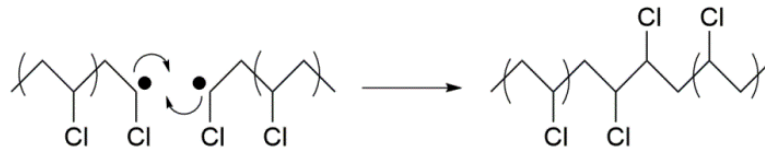


Schéma I-4: La terminaison par recombinaison exemple du poly(chlorure de vinyle).

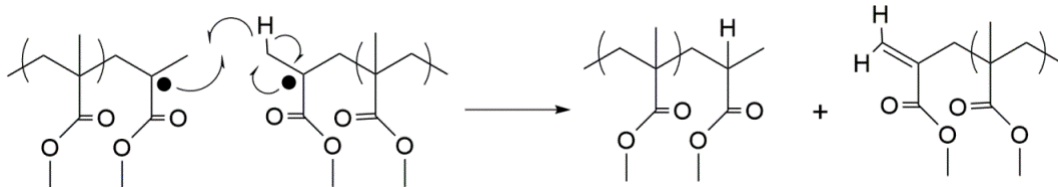


Schéma I-5: La terminaison par dismutation exemple du polyméthacrylate de méthyle.

La polymérisation radicalaire possède un certain nombre d'avantages :

- Elle est tolérante vis-à-vis d'un grand nombre de groupes fonctionnels.
- La tolérance des systèmes radicalaires pour les milieux protiques permet de réaliser les polymérisations dans l'eau.
- Le processus est facilement industrialisable parce qu'il est simple à mettre en œuvre et parce qu'il s'effectue généralement dans une gamme de température contrôlable industriellement.

Malgré de tels atouts, la polymérisation radicalaire est longtemps restée limitée dans ces applications parce que des réactions de terminaison des chaînes polymères rendent impossible le contrôle de l'architecture, de la masse et de la polymolécularité des polymères synthétisés.

De nos jours, le monde de la polymérisation radicalaire est en pleine expansion depuis l'émergence de la « polymérisation radicalaire contrôlée » (PRC) qui permet de limiter considérablement ces réactions de terminaison.

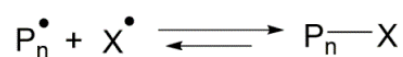
Au cours de cette partie, nous allons décrire les différentes techniques de PRC (polymérisation radicalaire contrôlée). Cédric Dommanget ^[7] a bien clarifié les différents mécanismes de la (PRC) dont nous nous sommes inspirés dans cette section.

I.4- Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) :

Au cours du processus conventionnel de polymérisation radicalaire, les réactions d'initiation, de propagation, de terminaison et de transfert sont concomitantes. Les réactions de transfert (monomère, solvant, polymère,...) et les réactions de terminaison irréversibles par dismutation et/ou recombinaison sont des réactions qui arrêtent la croissance de la chaîne de propagation et conduisent à la formation de polymères de masses molaires non contrôlées, d'architecture et de composition mal définies. Ces réactions sont intrinsèques au mécanisme de polymérisation radicalaire, de sorte qu'elles peuvent être minimisées au mieux. C'est le principe de base de la polymérisation radicalaire contrôlée. La paternité d'un tel concept (PRC) revient à Otsu^[8,9] et Braun^[10,11], qui dès le début des années 80 ont suggéré un tel piégeage des espèces actives. Il réside dans l'introduction d'une réaction supplémentaire dans le processus de polymérisation :

- Soit une réaction de terminaison réversible basée sur un équilibre d'activation et de désactivation des chaînes en croissance au cours de laquelle la liaison P_n-X se fragmente homolytiquement pour donner naissance à deux radicaux (Schéma I-7).
- Soit une réaction de transfert réversible «ou dégénératif» basée sur un équilibre d'addition et de fragmentation au cours duquel le départ du radical P_n^\bullet est activé par l'attaque de l'espèce dormante par un autre radical en croissance (P_m^\bullet). Il en résulte le transfert du groupement Y de la chaîne P_n vers la chaîne P_m (Schéma I-7).

Equilibre activation/désactivation
(terminaison réversible)



Equilibre activation/désactivation
(terminaison dégénératif)

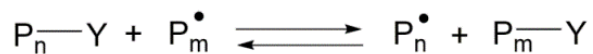


Schéma I-7: Equilibres mis en jeu lors des polymérisations radicalaires contrôlées.

I.4.1- Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible (TR) :

Lors de l'étape de propagation des radicaux, un seul radical est impliqué, toutefois les étapes de terminaison nécessitent la rencontre de deux radicaux, il en résulte que pour limiter les réactions de terminaison il est nécessaire de diminuer la concentration du milieu en radicaux. Pour cela en 1986^[12], Fischer a proposé d'introduire au milieu réactionnel une espèce Y^\bullet capable de piéger réversiblement les chaînes en croissance (Schéma I-8). Il explique que si un radical persistant (Y^\bullet) est ajouté en quantité équivalente à celle du radical propagateur (R^\bullet), le produit de couplage R-Y est prépondérant par rapport au produit de terminaison R-R (Schéma I-8). En début de réaction, une faible quantité de radicaux propagateurs disparaissent à cause des réactions de terminaison, conduisant ainsi à un excès de radicaux persistants. Le produit de couplage R-Y est alors favorisé^[13]. La PRC par terminaison réversible est basée sur le principe de l'effet du radical persistant (en anglais : *Persistent Radical Effect*).

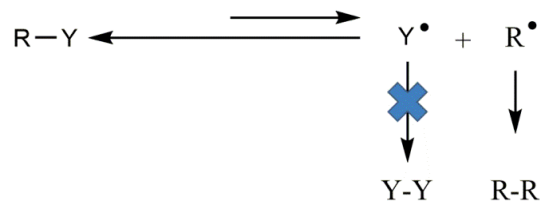


Schéma I-8: Mécanisme général de l'effet du radical persistant.

Le mécanisme de la PRC par TR est proche de celui observé en polymérisation radicalaire conventionnelle. L'amorçage de la polymérisation est issu de la décomposition thermique ou photochimique d'un amorceur. Le radical primaire R^\bullet (Schéma I-9) formé par cette décomposition s'additionne sur quelques unités monomères, devenant ainsi un radical propagateur (P_n^\bullet). Celui-ci est ensuite rapidement piégé par un radical persistant (Y^\bullet) pour former une espèce inactive (espèce dormante, P_n-Y). Cette réaction étant réversible, l'espèce dormante peut se décomposer pour redonner le radical persistant et le radical propagateur (espèce active, P_n^\bullet). Le radical propagateur s'additionne sur quelques unités monomères avant de retourner à l'état dormant. Un équilibre s'établit ainsi entre les espèces actives et les espèces dormantes (Schéma I-9), réduisant le nombre de radicaux dans le milieu. Les réactions de terminaison bimoléculaires irréversibles sont par conséquent minimisées.

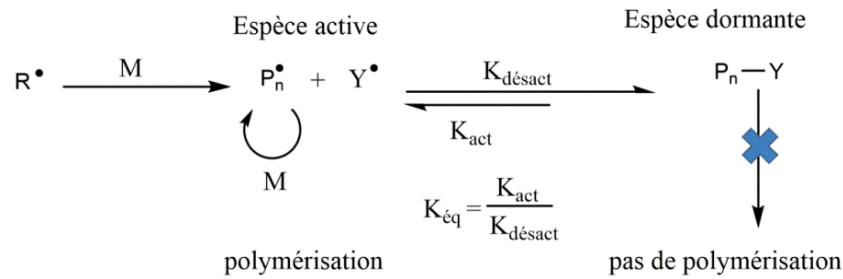


Schéma I-9: Principe de polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible.

Deux mécanismes principaux de polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible (PRC-TR) ont été développés :

1.4.1.1- Polymérisation radicalaire à médiation nitrique (NMP) :

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes^[14] (en anglais : *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP)) est l'une des premières techniques de (PRC-TR) véritablement efficaces à avoir été découvertes^[15,16]. Comme son nom l'indique, ce processus fait intervenir un radical nitroxyde pour établir l'équilibre activation/désactivation basée sur des réactions de terminaison réversible entre un radical (ou macro-radical) et un nitroxyde libre pour former une alkoxyamine.

Ces composés organiques sont des pièges à radicaux et jouent le rôle des radicaux persistants. Le radical nitroxyde, rendu stable par la délocalisation de ses électrons sur les atomes d'azote et d'oxygène, n'est pas suffisamment réactif pour amorcer une polymérisation ou se coupler avec un de ses semblables. En revanche, la réaction avec les radicaux carbonés très réactifs présents conduira à un retour vers les espèces dormantes alkoxyamine (Schéma I-10).

Si la structure du nitroxyde (R₁ et R₂), et les conditions de polymérisation, sont judicieusement choisies en fonction du monomère étudié, alors l'équilibre de NMP s'établit et la polymérisation devient contrôlée (Schéma I-10).

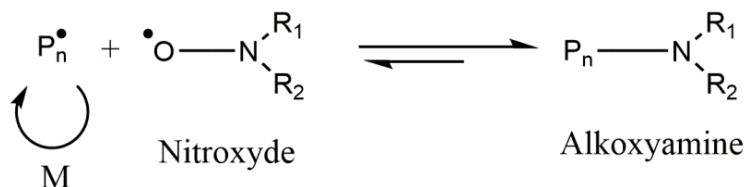


Schéma I-10: Mécanisme général de la polymérisation par NMP.

1.4.1.2- Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) :

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (en anglais : *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP)) est l'une des techniques les plus couramment utilisées en (PRC-TR)^[17]. Elle fut introduite pour la première fois en 1995 simultanément par Sawamoto^[18] et Matyjaszewski^[19], deux équipes concurrentes utilisant respectivement pour leurs polymérisations des complexes à base de ruthénium et de cuivre, respectivement. Cette technique est basée sur une réaction réversible d'oxydo-réduction d'un complexe organométallique concomitante à un transfert d'un halogène (Schéma I-11). Ce dernier est généralement un complexe de cuivre mais d'autres métaux peuvent être utilisés (ruthénium, fer, molybdène, osmium, etc). Le principe de ce système réside en le clivage homolytique de la liaison P_m-X du polymère en croissance terminé par un halogène par un complexe métallique dans son bas degré d'oxydation (M^m), ce qui donne lieu à la formation d'un radical et d'un nouveau complexe métallique oxydé m+1 et porteur de l'halogène (X-M^{m+1}L).

Cette réaction est réversible puisque le nouveau complexe métallique peut céder l'halogène (il est réduit au degré d'oxydation m) et reprendre son degré d'oxydation initial (M^mL), c'est une réaction d'oxydoréduction : en effet, le catalyseur organométallique intervient comme agent réducteur de la liaison carbone-halogène (C-X) et comme agent oxydant du radical formé après addition.

L'équilibre dynamique entre les espèces actives (radicaux propageants P_n[•]) et les espèces dormantes (chaînes polymères halogénées P_n-X) permet ainsi le contrôle de la polymérisation. Néanmoins, comme pour toutes les techniques de PRC, les réactions de terminaison bimoléculaire ne peuvent être totalement évitées.

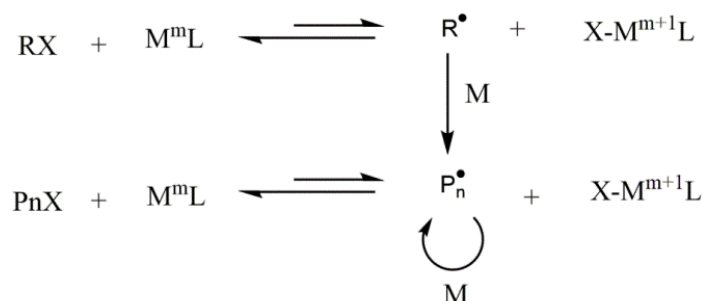


Schéma I-11: Mécanisme général de la polymérisation par ATRP.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le ligand joue tout de même un rôle primordial en aidant à la mise en solution du dérivé métallique (en milieu organique ou aqueux) par formation d'un complexe avec ce dernier, mais également en le rendant plus facilement oxydable (modification de son potentiel redox influençant ainsi la constante d'activation)^[20]. Ce sont généralement des dérivés d'amines^[21], d'imines^[22] ou de la bipyridine^[23]. Les ligands usuellement employés sont reportés dans la Figure I-4.

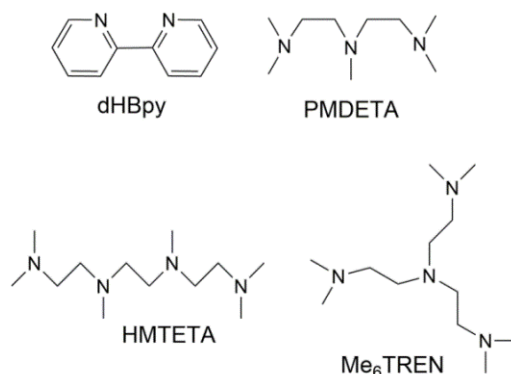


Figure I-4: Exemple de ligands usuellement employés dans les complexes utilisés en l'ATRP.

L'ATRP permet la synthèse de précision d'une grande variété de polymères d'architecture contrôlée ainsi que la polymérisation de nombreux monomères est possible. Cependant, la présence résiduelle de métaux en quantité catalytique dans le polymère pose un problème majeur pour des questions de toxicité et de coloration des polymères en vue du développement de ce système à l'échelle industrielle.

I.4.2- Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif (TD) :

A la différence des deux techniques de PRC présentées précédemment, qui reposent sur un équilibre assuré par terminaison réversible, d'autres mécanismes sont basés sur un transfert réversible. Le processus de contrôle de la croissance des chaînes de polymère est assuré par l'échange du groupe labile d'un agent de transfert entre une chaîne active et une chaîne dormante. De par l'espèce utilisée lors de ce transfert, on distingue deux mécanismes principaux de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif (ou transfert réversible) (PRC-TD) : la Polymérisation par Transfert d'Iode ITP (Iodine Transfer Polymerization) et la polymérisation par Transfert Réversible par Addition-Fragmentation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer polymerization).

1.4.2.1- Polymérisation radicalaire par transfert d'iode (ITP) :

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode (en anglais: Iodine Transfer Polymerization (ITP))^[24] est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée par un mécanisme de transfert dégénératif (TD). Elle a été décrite par Tatemoto^[25] dans les années 70 comme réaction de télomérisation, puis reprise ultérieurement par Matyjaszewski^[26,27] à partir de 1995. Elle envisage, comme son nom le suggère, l'échange d'un atome d'iode entre une chaîne dormante et une chaîne active selon le mécanisme de polymérisation par ITP décrit dans le (Schéma I-12).

La rupture homolytique sous effet thermique de l'amorceur génère des radicaux primaires (A \cdot) qui vont amorcer la polymérisation (Réaction 1 et 2). Rapidement, les radicaux propagateurs (P $_n$, espèces actives) réagissent avec l'alkyle iodé qui joue le rôle d'agent de transfert (Réaction 3). L'atome d'iode est alors transféré à l'extrémité de la chaîne de polymère, qui devient alors une espèce dormante, et un radical R \cdot , capable de réamorcer la polymérisation, est libéré dans le milieu. La structure de l'agent de transfert (R-I) assure un déplacement de l'équilibre de la réaction (3) vers la libération du radical R \cdot . Lorsque l'agent de transfert est entièrement consommé, la réaction de transfert d'iode se produit entre deux chaînes de polymère (Réaction 5). La réaction d'une espèce active (radical propagateur) sur une espèce dormante (chaîne de polymère terminée par un atome d'iode) conduit à la désactivation de la première et à la réactivation de la seconde. Cet équilibre activation/désactivation des chaînes de polymère assure le contrôle de la polymérisation comme pour les mécanismes de terminaison réversible. Comme pour toutes les techniques de PRC, les réactions de terminaison irréversibles sont inévitables, mais la perte des radicaux propagateurs est compensée par la décomposition continue de l'amorceur.

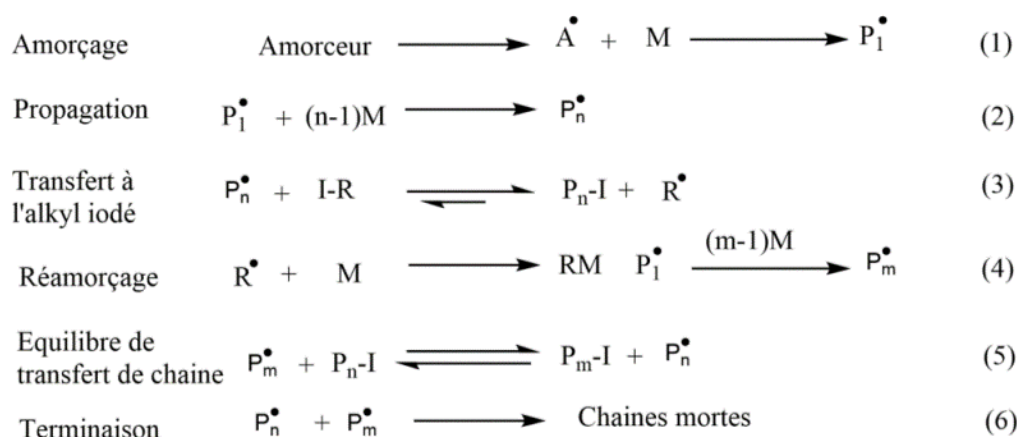


Schéma I-12: Mécanisme général de la polymérisation par ITP.

1.4.2.2- Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition - fragmentation (RAFT) :

La polymérisation par RAFT, ou (transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation), est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée découverte en 1998 parallèlement par l'équipe de Moad et Rizzardo [28,29] et celle de Charlot et Zard [30]. La technique rapportée par Charlot et Zard porte cependant un nom différent : MADIX, ou (MACromolecular Design via the Interchange of Xanthates) (design macromoléculaire par échange de xanthates). Les polymérisations RAFT et MADIX sont basées sur une réaction de transfert réversible induite par l'utilisation de composés thiocarbonylthio (Figure I-5) qui jouent le rôle d'agent de transfert. Le mécanisme de la polymérisation par RAFT/MADIX est décrit par le (Schéma I-13). L'appellation polymérisation par RAFT est utilisée de manière générale.

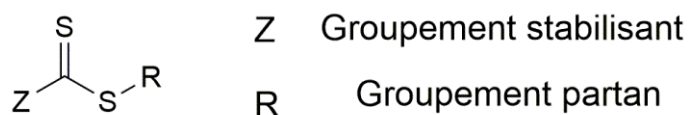


Figure I-5: Structure générale des composés thiocarbonylthio utilisables en polymérisation par RAFT.

Dans un premier temps, l'oligoradical (P_n^\bullet) (1) formé un par réaction entre l'amorceur et le monomère (Schéma I-13) s'additionne sur la double liaison $\text{C}=\text{S}$ de l'agent de transfert (2), en générant un intermédiaire radicalaire dont le devenir (réactivité/stabilité) dépend de la nature

Chapitre I : Etude bibliographique

chimique des substituants R et Z. Dans le cas idéal, cette espèce donne lieu à une réaction de β scission (fragmentation) en formant un oligomère dithiocarboné et un nouveau radical ($R\bullet$) (3) capable de réamorcer la polymérisation (formation de nouvelles chaînes $P_m\bullet$) (4). Après consommation totale de l'agent de transfert $Z(S=S)SR$, il s'établit un équilibre dynamique entre les chaînes actives et les polymères dithiocarbonés sous forme dormante (5). Avec des taux en amorceur suffisamment faibles, la très grande majorité des chaînes porte le groupement dithiocarboné à l'une de leurs extrémités et le polymère isolé est réactivable en vue d'une extension de chaîne. Néanmoins, comme pour toutes les techniques de polymérisation radicalaire, les réactions de terminaison irréversibles entre deux radicaux ne peuvent pas être totalement évitées. Malgré la présence de l'agent de transfert (aussi appelé agent de contrôle ou agent RAFT), des chaînes mortes s'accumulent donc dans le milieu tout au long de la (Réaction 6). Le nombre maximum de chaînes mortes issues de l'amorceur est, en effet, égal à la quantité de radicaux issus de l'amorceur.

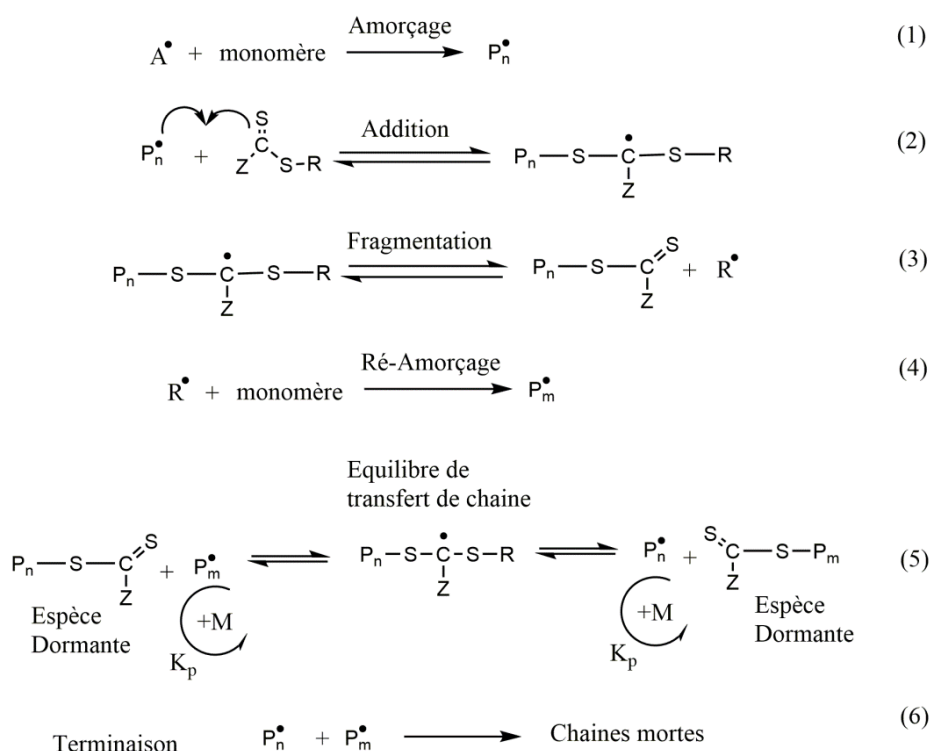


Schéma I-13: Mécanisme général de la polymérisation par RAFT.

Chapitre I : Etude bibliographique

La polymérisation radicalaire contrôlée est devenue de plus en plus importante au cours des quinze dernières années, permettant la synthèse macromoléculaires facile et d'architectures spécifiques avec un excellent contrôle des propriétés chimiques et physiques.

Cette dernière partie est dédiée à l'OMRP (polymérisation radicalaire modérée par voie organométallique), technique très récente et qui a fait l'objet d'intenses recherches notamment dans notre groupe (Poli et collaborateurs^[31]) et a fait l'objet de plusieurs revues récentes^[32,33,34]. Grâce à leur articles et ouvrages nous avons pu transmettre et expliqué le fondement et l'application de cette technique.

I.4.3- Polymérisation radicalaire modérée la par voie organométallique (OMRP) :

OMRP ou polymérisation radicalaire modérée par la voie organométallique (Organometallic Mediated Radical Polymerisation)^[32,33,34] est une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle la chaîne radicalaire active est piégée de manière réversible par un complexe de métal de transition avec formation directe d'une liaison métal-carbone. Il s'agit donc d'une réaction de terminaison réversible où l'état dormant est un système organométallique et où la contrôlabilité de la croissance de la chaîne repose sur l'effet radicalaire persistant, comme pour les autres types de polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible, notamment la polymérisation par nitroxyde (NMP) et la polymérisation par transfert d'atome (ATRP). Toutefois, il a récemment été démontré que les composés organométalliques peuvent également agir comme agents de transfert pour la polymérisation radicalaire contrôlée qui suit le principe du transfert dégénératif, tel que décrit plus haut (comme la polymérisation par RAFT). Ces deux méthodes de polymérisation contrôlée, qui peuvent dans certains cas interagir, seront décrites. Pour chaque mécanisme spécifique, un qualificatif sera ajouté à l'acronyme, OMRP-TR pour terminaison réversible et OMRP-TD pour transfert dégénératif, tandis que le terme OMRP sera utilisé dans une situation plus générale.

L'OMRP est basée sur le clivage homolytique rapide et réversible d'une liaison métal-carbone. Ce mécanisme peut utiliser le principe de la terminaison réversible (TR), où le métal de transition agit comme un piège à radicaux réversible. OMRP-TR est initié en utilisant des initiateurs de radicaux libres conventionnels avec un composé métallique redox-actif (amorçage indirect), ou en utilisant un complexe contenant préalablement une liaison métal-carbone (amorçage direct).

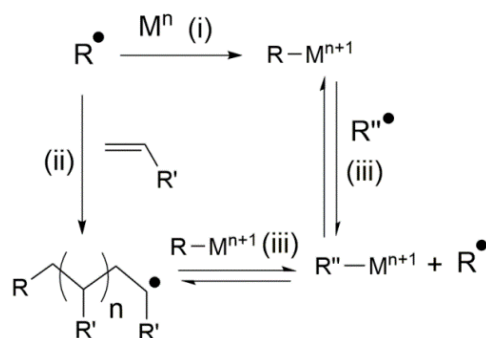


Schéma I-15: Mécanisme OMRP-TD

Une réaction secondaire importante à prendre en compte dans les systèmes OMRP est le transfert catalytique en chaîne (TCC). Le TCC est un processus non vivant qui peut interférer avec la croissance de la chaîne dans les polymérisations pseudo-vivantes. Le processus de TCC résulte du transfert intermoléculaire d'un hydruve entre le radical en propagation et le complexe métallique. On pense que le mécanisme implique un transfert d'hydrogène conventionnel, mais la possibilité d'une formation de liaison suivie d'une élimination β -hydrogène n'a pas été écartée (Schéma I-16)^[37]. L'abstraction d'hydrogène du radical polymère en croissance et son transfert vers une autre molécule du monomère initie une nouvelle chaîne radicalaire en propagation^[38]. Ainsi, contrairement aux polymérisations radicalaires contrôlées, la quantité d'initiateur radicalaire ne détermine pas le nombre de chaînes radicalaires en croissance. Le TCC produit des oligomères à courte chaîne, terminés par une oléfine, avec des poids moléculaires largement indépendants de la conversion. Dans l'OMRP, une faible énergie de dissociation de la liaison M-C se traduira par une concentration en radicaux relativement élevée. La concentration de catalyseur sera également élevée, favorisant ainsi potentiellement une réaction de captage de β -hydrogène^[39].

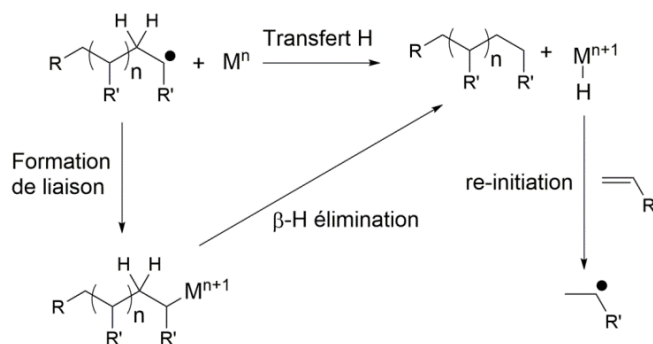


Schéma I-16: Mécanisme de transfert catalytique en chaîne (TCC).

Il existe une variété de complexes métalliques actifs, qui peuvent servir d'agent de contrôle ^[40] dans l'OMRP, bien que l'utilisation de nombreux acronymes et terminologies différents rendent difficile la comparaison et le contraste des systèmes, le dénominateur commun est que le contrôle de la polymérisation est assuré par une espèce organométallique. Le but de cette partie est donc de discuter des différents systèmes métalliques en termes d'efficacité, de portée et de mécanisme des monomères. Nous commençons par décrire en détails l'utilisation des complexes de cobalt qui regroupent à eux seuls la majeure partie des publications sur l'OMRP. Nous nous intéresserons ensuite aux autres complexes métalliques.

1.4.3.1 Cobalt (Cobalt Mediated Radical Polymerization)(CMRP):

Le premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes de cobalt (CMRP, ou Cobalt Mediated Radical Polymerization) a été rapporté en 1994 parallèlement par Wayland^[41] et Harwood ^[42] pour la polymérisation des acrylates. Depuis 2005, la polymérisation par CMRP basée sur l'utilisation de bis(acétylacétonate) de cobalt et ses dérivés, s'est considérablement développée grâce aux travaux de Debuigne, Detrembleur et Jérôme et collaborateurs. Dans un premier temps, l'utilisation de ces complexes de cobalt leur a permis de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle selon le mécanisme de CMRP-TD ^[43].

Les composés à base de cobalt, lorsqu'ils sont utilisés dans la polymérisation radicalaire, présentent plusieurs avantages principaux, notamment le ralentissement de la vitesse de réaction, permettant la synthèse de polymères aux propriétés particulières. Comme le démarrage de la réaction nécessite un véritable initiateur radicalaire, l'espèce au cobalt n'est pas le seul catalyseur utilisé, c'est un modérateur. Pour cette raison, ce type de réaction est appelé polymérisation radicalaire à modéré par le cobalt. La polymérisation radicalaire modérée par la voie organométallique est basée sur le clivage homolytique rapide et réversible d'une liaison métal-carbone.

Les composés de cobalt les plus couramment utilisés sont les cobaloximes ^[44], les porphyrines^[45] de cobalt et les dérivés de cobalt(acac)₂ (Figure I-6), utilisés parfois en association avec divers initiateurs de radicaux tels que (V-70 «2,2'-azobis(4-méthoxy-2.4-diméthylvaléronitrile)») et (AIBN « Azobisisobutyronitrile »)^[46,47]. L'AIBN ou le V-70 se décomposent homolytiquement en

éliminant une molécule d'azote gazeux pour former deux radicaux, qui peuvent alors amorcer la polymérisation (Schéma I-17).

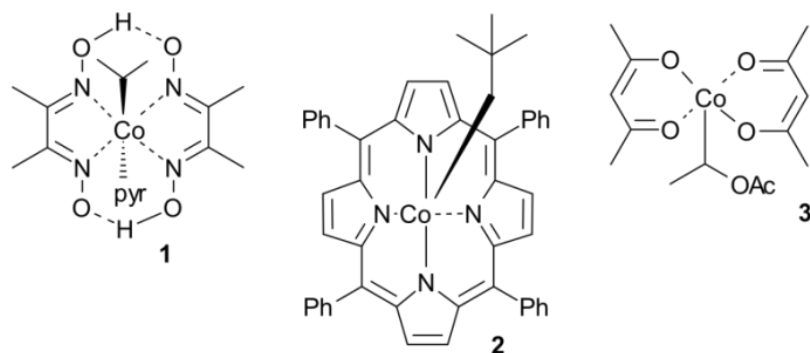


Figure I-6: Les composés de cobalt les plus couramment utilisés dans CRMP.

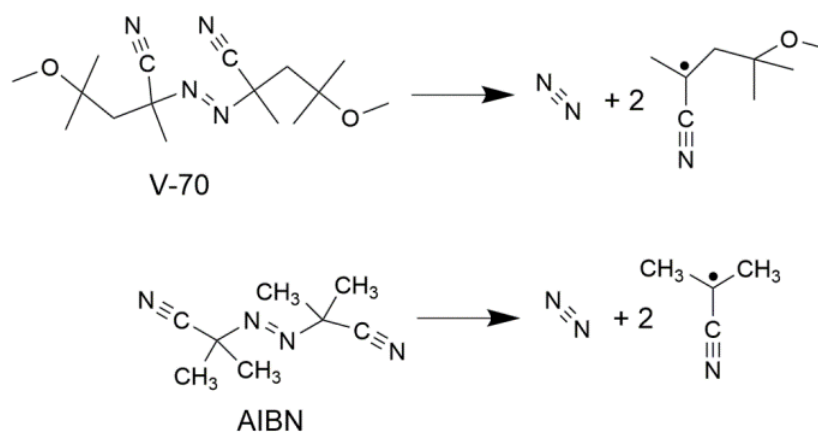


Schéma I-17 : Décomposition de l'AIBN et V-70 et formation des radicaux initiateurs.

Le cobalt peut contrôler les réactions de polymérisation radicalaire (PR) par tous les mécanismes cités précédemment notamment par terminaison réversible (RT) et par transfert dégénératif (TD).

1. Terminaison réversible (RT) conduisant à l'effet radical persistant (PRE) :

Dans de nombreux cas, la CMRP exploite la faible liaison carbone-cobalt(III) pour contrôler la réaction de polymérisation radicalaire (Schéma I-18). L'initiateur de radicaux contenant une liaison Co-C (1) se décompose facilement (par la chaleur ou par la lumière) en un radical libre de carbone (2) et une espèce de cobalt(II). Les radicaux carbonés commencent la croissance d'une chaîne polymère du $\text{CH}_2=\text{CHX}$ monomère (3) comme dans une réaction de polymérisation

Chapitre I : Etude bibliographique

radicalaire. Le cobalt a la particularité de pouvoir reformer de manière réversible une liaison covalente avec la terminaison carbonée de la chaîne en croissance (5). Cela réduit au minimum la concentration de radicaux et minimise ainsi les réactions de terminaison indésirables par recombinaison de deux radicaux carbonés. Le réactif de piégeage du cobalt est appelé le radical persistant (citer en haut) et la chaîne de polymère couronnée de cobalt est dite en sommeil. Ce mécanisme est appelé terminaison réversible et est censé fonctionner via "l'effet radical persistant".

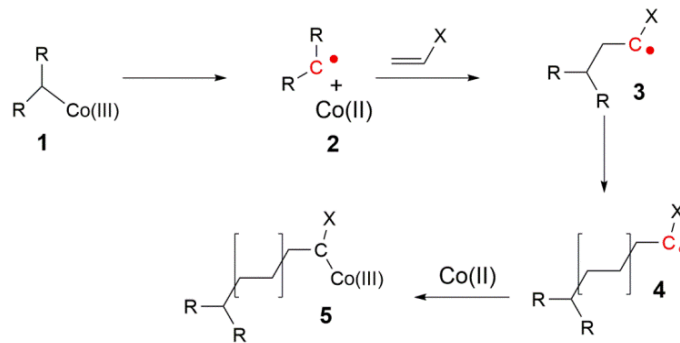


Schéma I-18 : Mécanisme de terminaison réversible (RT) conduisant à l'effet radical persistant (PRE) dans le cas de la CMRP.

2. Transfert dégénératif (DT):

L'un des inconvénients des réactions de polymérisation radicalaire contrôlée est qu'elles tendent à devenir plutôt lentes. Les conditions de polymérisation contrôlées sont généralement obtenues en prolongeant la durée de vie du radical en croissance de la chaîne polymère, en le maintenant à l'état dormant la plupart du temps (connu sous le nom d'effet radical persistant). Ainsi, l'agent de contrôle ralentit sensiblement la réaction de polymérisation radicalaire dans son ensemble. Cependant, certaines réactions du CMRP se déroulent selon un mécanisme différent, appelé transfert dégénératif (DT) qui permet aux réactions de polymérisation radicalaire contrôlée de se dérouler à peu près au même rythme que toute polymérisation radicalaire non contrôlée. Le mécanisme de transfert dégénératif repose sur des équilibres d'échange très rapides entre de petits radicaux libres (injectés en permanence dans la solution) et des radicaux polymérisés dormants (protégés en tant qu'espèces à base de cobalt à coque fermée)^[48]. Les systèmes basés sur le transfert dégénératif ne procèdent pas par l'effet radical persistant. Au lieu de cela, un radical propagateur actif échange son rôle avec un radical latent dans un complexe en

Chapitre I : Etude bibliographique

sommeil. L'activation d'une chaîne polymère signifie la désactivation d'une autre chaîne polymère. Si le processus d'échange est beaucoup plus rapide que le taux de polymérisation (k_p) (Schéma I-19), toutes les chaînes de polymères croissent effectivement au même rythme. Étant donné que les grandes chaînes polymères diffusent beaucoup plus lentement que les petits radicaux organiques et se terminent ainsi beaucoup plus lentement par couplage ou disproportionation radical-radical, les longues chaînes s'accumulent efficacement au cobalt tandis que les petits radicaux continuent à se terminer. Ceci conduit à une distribution de poids moléculaire étroite souhaitable du polymère à des vitesses de polymérisation élevées. DT-CMRP est un processus associatif qui, pour les espèces alkyles de cobalt(III) : $\text{Co}^{\text{III}}(\text{por})(\text{alkyl})$, implique la formation d'un état intermédiaire ou de transition hexacoordiné. De telles espèces de $\text{Co}(\text{por})(\text{alkyl})_2$ ont formellement un état d'oxydation de $\text{Co}(+\text{IV})$, mais en réalité, leur structure électronique est mieux décrite comme un adduit radicalaire faible d'un $\text{Co}^{\text{III}}(\text{por})(\text{alkyle})$ espèces^[48]. Une caractéristique frappante du DT-CMRP est le fait que même en cas d'utilisation d'un excès important d'initiateur radicalaire par rapport à l'agent de transfert, les réactions de polymérisation radicalaire restent contrôlées^[49]. Une explication satisfaisante de ce phénomène semble faire défaut pour le moment.

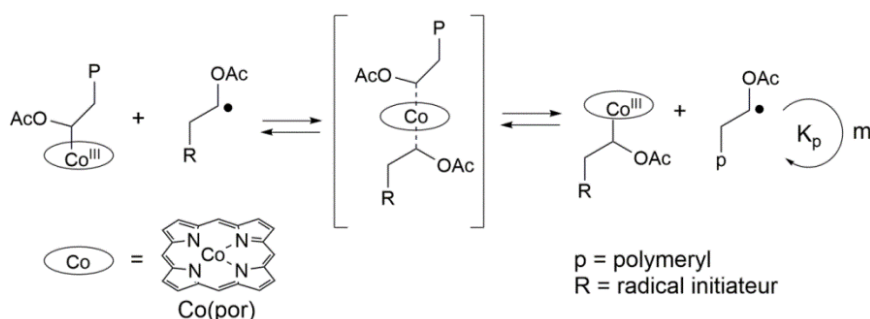


Schéma I-19: Mécanisme de transfert dégénératif (TD) dans le cas de la CMRP.

3. Transfert de chaîne catalytique :

Le transfert catalytique de chaîne est un moyen de créer des chaînes polymères plus courtes dans un processus de polymérisation radicalaire. Le procédé consiste à ajouter un agent de transfert de chaîne catalytique au mélange réactionnel du monomère et de l'initiateur de radicaux. Le transfert de chaîne catalytique passe par le transfert d'atomes d'hydrogène du radical polyméryle en croissance organique vers le cobalt(II), produisant un groupe terminal vinyle et une espèce

hydrure de cobalt (équilibre 2). L'espèce Co-H réagit ensuite avec le monomère pour créer une nouvelle espèce d'alkyle Co(III), qui réinitie un nouveau radical polymérique en croissance (terminaison réversible, équilibre 1). Les principaux produits de la polymérisation par transfert de chaîne catalytique sont donc des chaînes polymères à terminaison vinyle qui sont plus courtes que dans la polymérisation radicalaire (libre) classique.

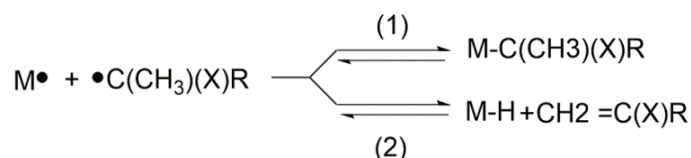


Schéma I-20: Mécanisme de transfert de chaîne catalytique dans le cas de la CMRP.

1.4.3.2- Autres complexes métalliques :

1. Rhodium :

Le premier exemple d'OMRP a été rapporté en 1992 par Wayland et al. Deux équivalents de tétramesitylporphyrinato rhodium(II)^[50] (Figure I-7) ont réagi avec un excès du monomère acrylate pour former une espèce de dirhodium pontée par une chaîne alkyle, [(TMP)RhCH₂CH(CO₂X)CH(CO₂X)CH₂Rh(TMP)] (X = H, Me, Et) qui pourrait être complètement caractérisée en l'absence de lumière. L'exposition de ce complexe à la lumière visible a clivé de manière homolytique l'une des liaisons Rh-CH₂, ce qui a entraîné la formation de [(TMP)Rh^{II}][•], qui n'a pas amorcé la polymérisation de l'acrylate, et [(TMP)RhCH₂CH(CO₂X)CH(CO₂X)CH₂][•] a amorcé avec succès la polymérisation de l'acide acrylique (AA), l'acrylate de méthyle (AM) et l'acrylate d'éthyle (AE). La chaîne radicale croissante a été piégée de manière réversible par [(TMP)Rh^{II}][•], l'échange entre les espèces dormantes et actives donnant un certain contrôle à la polymérisation. Cependant, l'espèce piègeuse pourrait aussi réinitialiser la polymérisation, par la formation d'un initiateur de dirhodium ponté, ce qui entraînerait la formation de nouvelles chaînes de croissance.

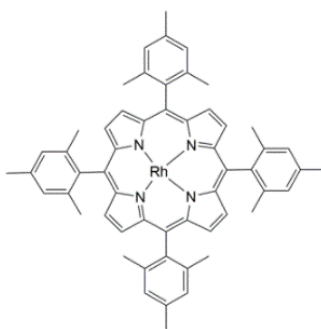


Figure I-7: Tétramésitylporphyrinatorhodium(II).

2. Molybdène :

Des complexes de demi-sandwich de molybdène(III) ont été ciblés par Poli et al. en 2001 en tant qu'espèce représentative qui devrait pouvoir contrôler la polymérisation radicalaire par le biais des régimes ATRP et OMRP. Pour l'OMRP, la réactivité dépend de la résistance de la liaison métal-carbone, tandis que dans la réactivité ATRP, elle est dictée par la résistance des liaisons métal-halogène et carbone-halogène. Poli a suggéré que le comportement d'un composé organométallique devrait être prévisible sur la base d'études théoriques et a utilisé des calculs de DFT pour prévoir quels systèmes métalliques seraient capables de contrôler la polymérisation du styrène par OMRP- TR^[51]. Le calcul des énergies de dissociation des liaisons pour une gamme de complexes de molybdène a révélé que la voie d'oxydation qui passe par le transfert d'halogène était compétitive sur le plan énergétique avec la formation de liaisons organométalliques entre le centre métallique et les espèces radicalaires en propagation. En conséquence, les résultats expérimentaux ont confirmé que (1) $\text{CpMo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_2$; (2) $\text{CpMo}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$; (3) $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (Figure I-8) étaient tous capables de contrôler la polymérisation du styrène par une voie OMRP, initiée par AIBN par un mécanisme de terminaison réversible ^[52,53].

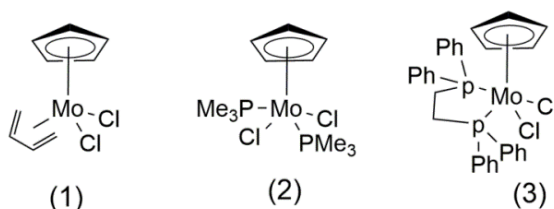


Figure I-8: Complexes demi-sandwich de molybdène utilisés dans l'OMRP.

3. Fer :

Les premiers complexes de fer étudiés dans l'OMRP sont : la porphyrine ferreuse (1), la phtalocyanine (2), et les salens (4) (Figure I-9). L'utilisation de salens de fer en polymérisation par OMRP du styrène a été rapportée par Claverie et al. [54] Utilisé en conjonction avec l'AIBN, ce complexe de fer donne une augmentation linéaire des masses molaires mais des dispersités relativement élevées. De plus la conversion ne dépasse pas 40% à cause de réactions secondaires. L'ajout de sel d'aluminium permet cependant d'augmenter cette valeur à 70%, mais cela augmente également les dispersités. Shaver et al. ont montré qu'un mélange de diimine de fer (4) et d'AIBN peut contrôler la polymérisation du styrène si un excès de complexe est utilisé [55]. Le mécanisme de polymérisation est alors basé sur une réaction de terminaison réversible (Figure I-9). La polymérisation contrôlée du VAc (acétate de vinyle) a également été rapportée par Poli et al. avec un mélange de bis(acétylacétonate) de fer et un amorceur [56]. Le contrôle de la réaction peut être obtenu par un mécanisme de terminaison réversible ou de transfert dégénératif.

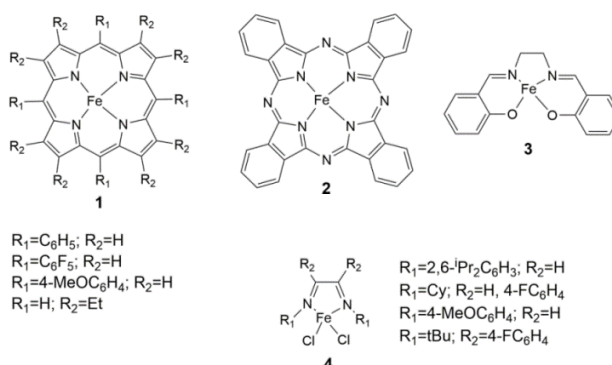


Figure I-9: Complexes de fer étudiés pour OMRP.

4. Titane :

Les premiers travaux ont indiqué que Cp_2TiCl_2 (Figure I-10) pourrait être utilisé comme régulateur de croissance de la chaîne dans la polymérisation du MMA (méthyl méthacrylate), initiée par l'AIBN [57], mais le contrôle de la polymérisation n'était pas idéal. En 2004, Asandei et al. ont rapporté l'utilisation d'un mélange de Cp_2TiCl_2/Zn /époxyde pour contrôler la polymérisation du styrène [58,59]. Le zinc est utilisé pour réduire le métallocène de titane (1), qui réagit ensuite sur l'époxyde pour former une espèce $Cp_2TiCl(O-CH_2-CHR')$ (2) (Schéma I-21)

capable d'amorcer la polymérisation du styrène. Avec ce système, le contrôle est assuré par une réaction de terminaison réversible.



Figure I-10: Complexe Cp_2TiCl_2 .

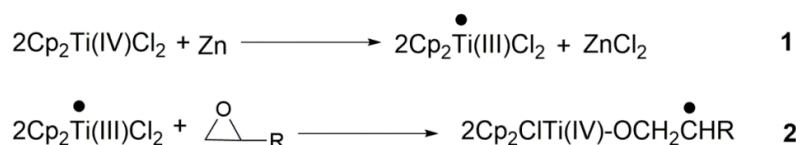


Schéma I-21 : Mécanisme de production d'amorceur radicalaire à base de Titane.

5. Vanadium :

Récemment, la première polymérisation radicalaire contrôlée à médiation par un complexe de vanadium a été rapportée [60]. Le complexe bis(imino)pyridine [BIMPY]VCl₃ (Figure I-11) où [BIMPY] = 2,6-(ArN = CMe)₂C₅H₃N (Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃), était actif en OMRP du vinyle acétate, initié par AIBN à 120°C.

Il a été conclu que tant pour le styrène que pour l'acétate de vinyle, l'abstraction des halogènes était irréversible et que l'équilibre ATRP n'était pas capable de médier la polymérisation. Cependant, la formation in situ de [BIMPY]VCl₂ a permis d'établir l'équilibre de l'OMRP par réaction avec une espèce radicalaire (Schéma I-22).

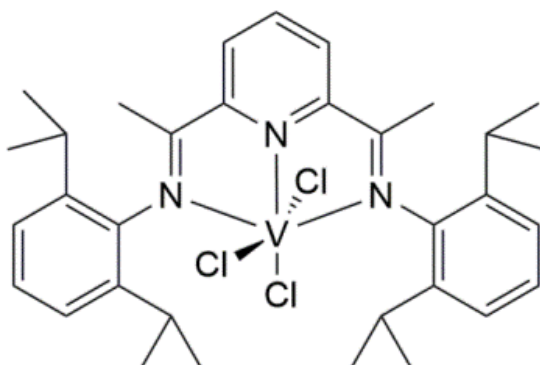


Figure I-11: Catalyseur OMRP au vanadium.

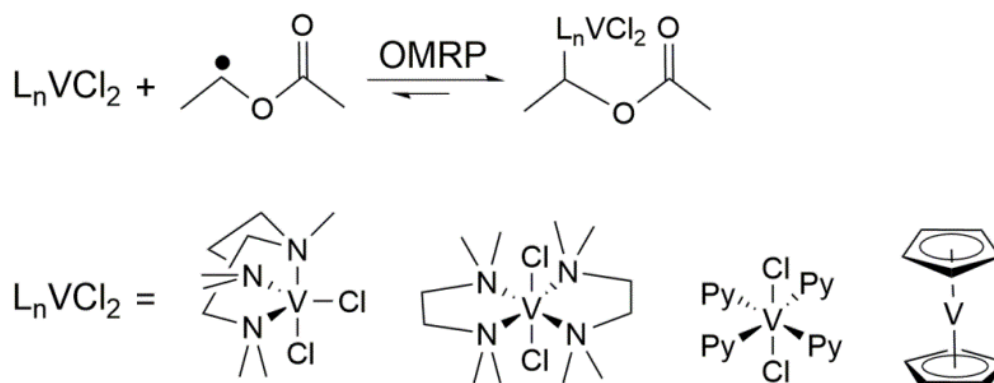


Schéma I-22 : Complexes Vanadium(II) dans l'équilibre OMRP.

6. Tellure :

En 2002, Yamago et al. ont rapporté l'utilisation de complexes de tellure pour la polymérisation du styrène^[61]. Les complexes $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{-TeMe}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{-TeMe}$ (Figure I-12) sont utilisés à la fois comme amorceurs radicalaires, grâce à la rupture homolytique de la liaison carbone-tellure, et comme agents de contrôle. Le mécanisme de polymérisation est basé sur une réaction de terminaison réversible.

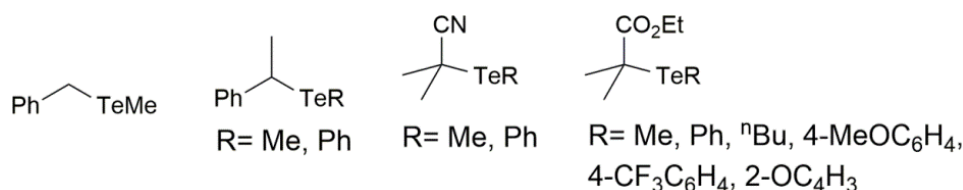


Figure I-12: Composés organotellurium utilisés dans la polymérisation radicalaire contrôlée.

7. Osmium :

Le composé de coordination insaturé $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (Figure I-13), s'est révélé actif en OMRP du styrène dans le DMF et le toluène^[62]. L'utilisation d'un solvant coordinant n'a pas affecté la capacité de l'espèce d'osmium à piéger les chaînes radicalaires en propagation. Les polymérisations initiées par l'AIBN à 100 °C ont atteint environ 75% de conversion en 48 heures, mais la décomposition rapide de l'AIBN, génère une concentration en radicaux élevée, entraînant une terminaison significative par couplage radical. Un nombre considérable de chaînes mortes, présentes dès le début de la réaction, était évident.

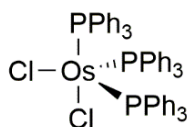


Figure I-13: Complexe $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$.

8. Palladium :

Les tentatives d'utilisation de catalyseurs à base de palladium pour la polymérisation radicalaire contrôlée ont rencontré un succès limité. Les complexes organométalliques (1-4), représentés sur la (Figure I-14) sont capables d'initier la polymérisation de méthyle acrylate, mais ne contrôlent pas efficacement la réaction^[63-66]. La polymérisation n'a eu lieu que lorsque ces composés ont été utilisés en présence d'un équivalent d'une phosphine monodentate ou d'une pyridine; la décomposition du catalyseur a été observée autrement. Les espèces de Pd-R dormantes étaient sensibles à l'élimination de β -H, entraînant la formation de chaînes polymères terminées par des oléfines. La réinitiation s'est produite par insertion de monomère dans la liaison Pd-H, mais la désactivation du catalyseur était liée à la décomposition de cette espèce.

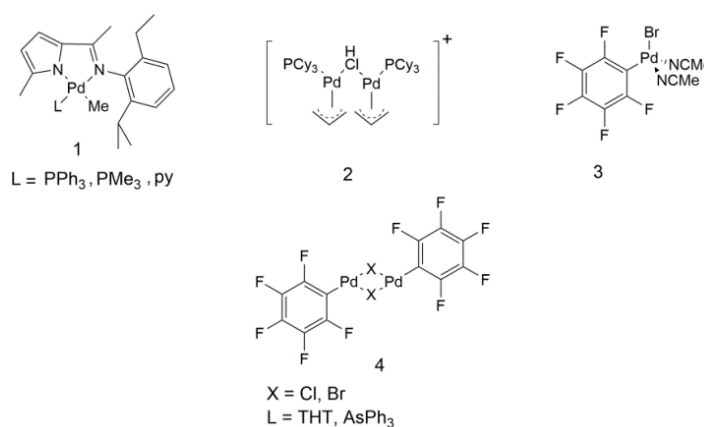


Figure I-14: Modérateurs à base de palladium.

9. Chrome :

Les premières tentatives d'utilisation de complexes du chrome pour contrôler la polymérisation radicalaire remontaient aux années 1970, lorsque Minoura et al. utilisèrent du $\text{Cr}(\text{acac})_2$ (1 sur la Figure I-15) et du peroxyde de benzoyle pour déclencher la polymérisation d'une gamme de monomères dans divers solvants dans plusieurs conditions^[67-70]. Des monomères contenant le

Chapitre I : Etude bibliographique

méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile ont été rapidement polymérisés. Le faible contrôle du poids moléculaire a été attribué à une initiation lente, due au potentiel rédox défavorablement élevé de $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$. En 2008, Poli et al. ont rapporté l'OMRP de VAc modéré par des complexes de β -dikétiminate de Chrome(II) semi-sandwich (2-6 sur la Figure I-15), où la force de la liaison chrome-carbone pouvait être ajustée par la modulation de la masse stérique du ligand-dikétiminate. Le système le plus volumineux, avec des substituants 2,6-diisopropylphényle (dipp), a montré une activité raisonnable pour la polymérisation de VAc, atteignant 70% de conversion en 46 heures lorsqu'il a été initié avec du V-70 à 30°C.

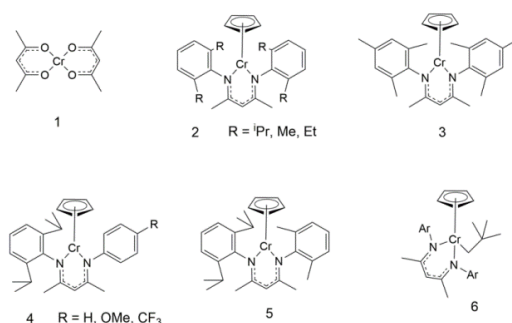


Figure I-15: Catalyseurs à base de Chrome.

I.5-Références

1. Schoepfle, C.; Bachmann, W. "Moïse Gomberg 1866-1947". *Journal de l'American Chemical Society*. 69 (12): 2921-2925, (2004).
2. Gomberg, M. *Journal de l'American Chemical Society*. 22 (11): 757-771, (1900).
3. Gomberg, M. *Journal de l'American Chemical Society*. 23(7): 496-502, (1901).
4. Gomberg, M. *Journal de l'American Chemical Society*. 24(7): 597-628, (1902).
5. Moad, G., Solomon, D.H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Edition, Elsevier Science Ltd, Oxford, (2005).
6. Odian G. *Principe of polymerization*, 4th Edition, Wiley-Intersciences, (1994).
7. Cédric Dommanget. *Polymérisation radicalaire contrôlée : le défi de l'éthylène*. Chimie organique. Université Claude Bernard - Lyon I, (2013). France.
8. Otsu, T. ; Yoshida, M. Tazaki, T. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 3,133, (1982).
9. Otsu, T. ; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 3,127, (1982).
10. Bledski, A. ; Braun, D. *Makromol. Chem.* 195, 1047,(1981).
11. Bledski, A. ; Braun, D. ; Titzschau, K. *Makromol. Chem.* 184, 745, (1983).
12. Fischer, H. *Journal of the American Chemical Society*. 108, (14), 3925-3927, (1986).
13. Fischer, H. *Chemical Reviews*. 101, (12), 3581-3610, (2001).
14. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gignes, D.; Charleux, B. *Progress in Polymer Science*. 38, (1), 63-235, (2013).
15. Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. *Free radical polymerization and the produced polymers*. US 4581429, (1986).
16. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules*. 26, (11), 2987-2988, (1993).
17. Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. 45, (10), 4015-4039, (2012).
18. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*. 28, (5), 1721-1723, (1995).
19. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society*. 117, (20), 5614-5615, (1995).
20. Chanda, M.; O'Driscoll, K. F.; Rempel, G. L. *Journal of Catalysis*. 61, (2), 533-536, (1980).
21. Niu, L.; Wei, F. H.; Chen, X.; Wang, H.; Li, Q. H. *Chinese Chemical Letters*. 13, (11), 1119-1120, (2002).
22. Lončarevid, D.; Čupid, Ž. *Materials Science Forum*. 494, 363-368, (2005).
23. Farkas, M. E.; Rodriguez, E.; Longo, C.; Monasterios, M.; Ortega, M. C.; Rivas, A. B.; Pardey, A. J.; LÓpez, R.; Moya, S. A. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 51, 829-835, (2006).
24. David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chemical Reviews*. 106, (9), 3936-3962, (2006).
25. Tatemoto, M.; Yutani, Y.; Fujiwara, K. *European Patent*. 272698, (1988).

Chapitre I : Etude bibliographique

26. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 8, (4), 306-315, (1995).
27. Gaynor, S. G.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. 28, (24), 8051-8056, (1995).
28. Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymerization with living characteristics*. WO 98/01478, (1998).
29. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules*. 31, (16), 5559-5562, (1998).
30. Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. *Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation*. WO9858974, (1998).
31. Banerjee, S., Ladmiral, V., Debuigne, A., Detrembleur, C., Poli, R., & Améduri, B. *Angewandte Chemie International Edition*. 57(11), 2934-2937, (2018).
32. Allan, Laura E. N.; Perry, Mitchell R.; Shaver, Michael P. *Organometallic mediated radical polymerization*. In: *Progress in polymer science*. Vol. 37, No. 1. pp. 127-156, (2012).
33. Allan, L. E. N.; Perry, M. R.; Shaver, M. P. *Progress in Polymer Science*. 37, (1), 127- 156, (2012).
34. Hurtgen, M.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Debuigne, A. *Polymer Reviews*. (2011), 51, (2), 188- 213.
35. Debuigne A, Caille JR, Jérôme R. *Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate*. *Angew Chem Int Ed*. 44:1101-4, (2005).
36. Wayland BB, Peng C-H, Fu X, Lu Z, Fryd M. *Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins*. *Macromolecules*. 39:8219-22, (2006).
37. Gridnev AA, Ittel SD, Wayland BB, Fryd M. *Organometallics*. 15:5116-26, (1996).
38. Enikolopyan NS, Smirnov BR, Ponomarev GV, Belgovskii IM. *J Polym Sci Polym Chem Ed*. 19:879-89, (1981).
39. Poli R. *Relationship between One-Electron Transition-Metal Reactivity and Radical Polymerization Processes*. *Angew Chem Int Ed*. 45:5058-70, (2006).
40. Allan, L. E. N.; Perry, M. R.; Shaver, M. P. *Progress in Polymer Science*. 37, (1), 127- 156, (2012).
41. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *Journal of the American Chemical Society*. 116, (17), 7943-7944, (1994).
42. Arvanitopoulos, L. D.; Gruel, M. P.; Harwood, H. J. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. 35, (2), 549-550, (1994).
43. Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. *Angewandte Chemie International Edition*. 44, (7), 1101-1104, (2005).
44. Arvanitopoulos LD, Gruel MP, Harwood HJ. "Living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators. *Polym Prepr Am Chem Soc*. 35:549-50, (1994).
45. Wayland BB, Poszmik G, Mukerjee SL, Fryd M. *Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes*. *J Am Chem Soc*. 116:7943-4, (1994).

Chapitre I : Etude bibliographique

46. Braunecker, W; Matyjaszewski, K. *Progrès de la science des polymères*. 32: 93, (2007).
47. Debuigne Antoine; Poli Rinaldo; Jérôme Christine; Jérôme Robert; Detrembleur Christophe. *Progrès de la science des polymères*. 34 (3): 211, (2009).
48. Sautez vers S. Li; C.-H. Peng; M. Fryd; BB Wayland; B. de Bruin *Chem. Soc.* 130 (40): 13373-13381, (2008).
49. Peng, Chi-How; Scricco, Jennifer; Li, Shan; Fryd, Michael; Wayland, Bradford B. 41 (7): 2368, (2008).
50. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Fryd, M. *Organometallics*. 11, (11), 3534-3542, (1992).
51. Le Grogne E, Claverie J, Poli R. Radical Polymerization of Styrene Controlled by Half-Sandwich Mo(III)/Mo(IV) Couples: All Basic Mechanisms Are Possible. *J Am Chem Soc.* 123:9513-24, (2001).
52. Stoffelbach, F. o.; Poli, R.; Richard, P. *Journal of Organometallic Chemistry*. 663, (1-2), 269-276, (2002).
53. Le Grogne E, Claverie, R.; Poli, R. *Journal of the American Chemical Society*. 123, (39), 9513-9524, (2001).
54. Claverie, J. P. *Res. Discl.* 416, (Dec.), P1595-P1604, (1998).
55. Shaver, M. P.; Allan, L. E. N.; Gibson, V. C. *Organometallics*. 26, (19), 4725-4730, (2007).
56. Xue, Z.; Poli, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 51, (16), 3494-3504, (2013).
57. Grishin DF, Semyonycheva LL, Telegina EV, Smirnov AS, Nevodchikovc. *Russ Chem Bull.* 52:505-7, (2003).
58. Asandei, A. D.; Moran, I. W. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 44, (3), 1060-1070, (2006).
59. Asandei, A. D.; Moran, I. W. *Journal of the American Chemical Society*. 126, (49), 15932-15933, (2004).
60. Allan, L. E. N.; Cross, E. D.; Francis-Pranger, T. W.; Hanhan, M. E.; Jones, M. R.; Pearson, J. K.; Perry, M. R.; Storr, T.; Shaver, M. P. *Macromolecules*. 44, (11), 4072-4081, (2011).
61. Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.-i. *Journal of the American Chemical Society*. 124, (12), 2874-2875, (2002).
62. Braunecker WA, Itami Y, Matyjaszewski K. *Macromolecules*. 38:9402-4, (2005).
63. Tian G, Boone HW, Novak BM. A Cautionary Tale. *Macromolecules*. 34:7656-63, (2001).
64. Szuromi E, Shen H, Goodall BL, Jordan RF. *Organometallics*. 27:402-9, (2008).
65. Elia C, Elyashiv-Barad S, Sen A, López-Fernández R, Albéniz AC, Espinet P. *Organometallics*. 21:4249-56, (2002).
66. Albéniz AC, Espinet P, López-Fernández R. *Organometallics*. 22:4206-12, (2003).
67. Lee M, Minoura Y. *J Chem Soc Faraday Trans.* 74:1726-37, (1978).
68. Lee M, Morigami T, Minoura Y. *J Chem Soc Faraday Trans.* 74:1738-49, (1978).
69. Lee M, Utsumi K, Minoura Y. *J Chem Soc Faraday Trans.* 75:1821-9, (1979).
70. Lee M, Ishida Y, Minoura Y. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 20:457-65, (1982).

Chapitre II

Complexes

acétylacétonato de cobalt
(III) et de fer (III) à ligands
tétradentés diamine-
bis(phénolates) de type
(ONNO)

II.1- Introduction et objectifs :

Le développement de nouveaux catalyseurs homogènes reste un domaine de recherche en pleine expansion, et repose sur une judicieuse combinaison ligand/métal. De multiples variations stéréo-électroniques de ligands polydentés dianioniques contenant des atomes d'azote et d'oxygène ont été reportées et sont utilisés en particulier pour le développement de pré-catalyseurs à base de métaux de transition et de lanthanides ^[1-7]. Parmi ces composés, les ligands de type amine- ou diamine-bis(phénol) sont devenues des plateformes polyvalentes, modulaires et facilement accessibles avec des propriétés très intéressantes. En particulier, des catalyseurs incorporant ces ligands se sont avérés être de bons catalyseurs pour la polymérisation d'alcène ^[8-15] et plus récemment, des complexes de fer de ces ligands ont été utilisés en ATRP de monomères réactifs ^[16,17].

L'un des objectifs de ce travail est de synthétiser des complexes de Fe^{III} et Co^{III} originaux avec des ligands tétradentés dianioniques (O,N,N,O) et examiner leur potentiel en tant qu'initiateurs de radicaux et agents de contrôle dans le protocole **OMRP** (voir Chapitre 1).

Une série de ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) et de complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) ont été synthétisés et caractérisés par spectrométrie de masse (ESI-MS), spectroscopie infrarouge (FT-IR), analyse élémentaires (AE), résonance magnétique nucléaire (RMN : ¹H et ¹³C) (voir partie expérimentale). La structure moléculaire de tous les complexes est confirmée par diffraction des rayons X.

II.2- Synthèse des pro-ligands H₂1, H₂2 et de son sel H₃2⁺ Cl⁻ :

Les pro-ligands H₂1 et H₂2 ont été synthétisés par modification de la réaction de condensation de Mannich ^[18-21], entre un phénol (mono et disubstitué), du formaldéhyde et une diamine (Schéma II-1). Cette procédure de synthèse est adaptée de la littérature ^[22-24].

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

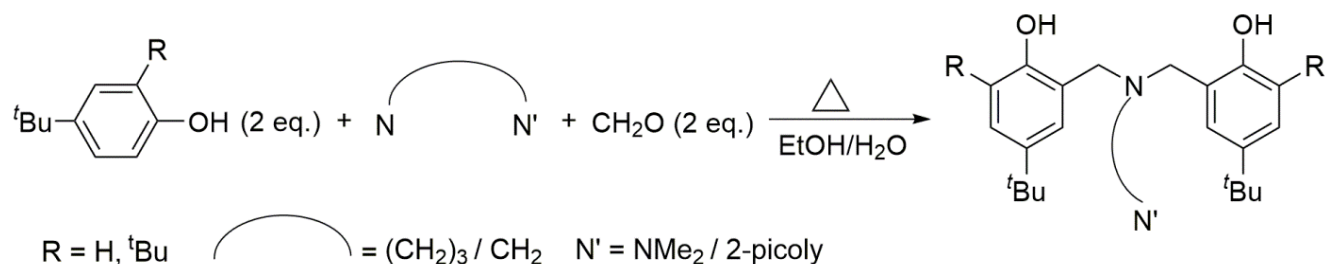


Schéma II-1: Schéma réactionnel général de synthèse des pro-ligands diamine bis-phénol.

Le pro-ligand H₂1 [picolyamino-bis(phénol)] a été rapporté précédemment ^[24]. Nous avons obtenu un nouveau pro-ligand N-(3-diméthyl-aminopropyl)-N,N-bis-[2'-hydroxy-5'-tertbutyl-benzyl]-amine (H₂2) avec un rendement de 58%, par une réaction de Mannich entre la 3-(diméthylamino)-1-propylamine, le paraformaldéhyde et le 4-tertbutylphénol (Schéma II-2). Les pro-ligands H₂1 et H₂2 sont solubles dans les solvants organiques courants et caractérisés par les méthodes spectroscopiques (RMN : ¹H et ¹³C), FT-IR, spectrométrie de masse et analyse élémentaire (voir la partie expérimentale).

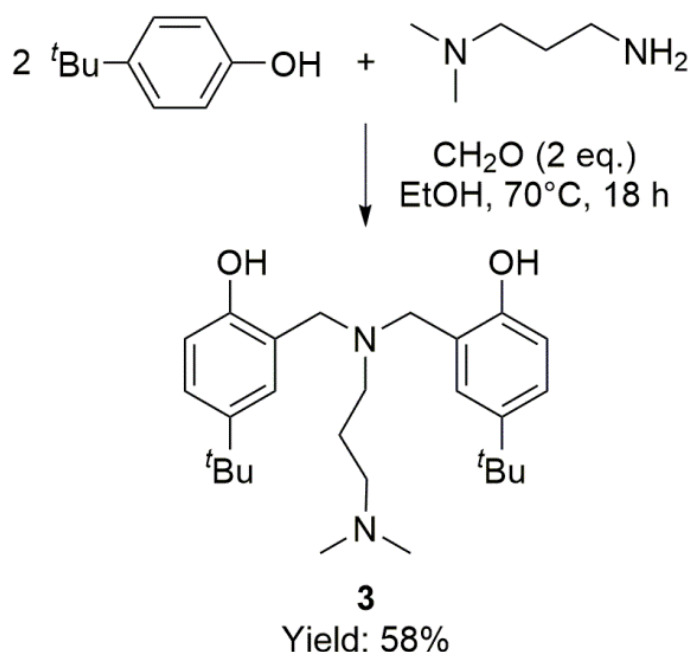


Schéma II-2: Synthèse du pro-ligand H₂2.

II.3- Caractérisation par RMN ^1H du pro-ligand $\text{H}_2\mathbf{2}$:

Le spectre RMN ^1H du pro-ligand $\text{H}_2\mathbf{2}$ montre un signal sous forme de doublet dédoublé à 7.19 ppm, d'intégration 2H avec des constantes de couplage $^3J = 8.5\text{Hz}$, $^4J = 2.5\text{Hz}$, attribué aux deux protons des cycles aromatiques porté par les carbones C14, C24 (Figure II-1). Deux autres protons du cycle aromatique à 7.03 ppm porté par les carbones C16, C26, sortent sous forme d'un doublet d'intégration 2H avec une constante de couplage $^4J = 2.5\text{Hz}$. A 6.80 ppm, un autre signal sous forme de doublet est observé, intégrant pour 2H avec une constante de couplage de $^3J = 8.5\text{Hz}$, assigné aux deux derniers protons du cycle aromatique (*o*-OH) porté par les carbones C13, C23. A 3.65 ppm, un signal sous forme de singulet d'intégration 4H est attribué aux protons équivalents $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -Phénol. Un signal sous forme de quadruplet est observé à 2.62 ppm attribué aux deux protons CH_2NMe_2 (C32) avec une constante de couplage $^3J = 6.0\text{ Hz}$. Les deux protons $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ (C3) sortent sous forme d'un triplet à 2.51 ppm avec une constante de couplage $^3J = 6.0\text{Hz}$. Les six protons équivalents des méthyles terminaux $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ donnent un signal sous forme d'un singulet à 2.34 ppm. Les protons du groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (C31) donne un quintuplet d'intégration 2H avec une constante de couplage $^3J = 6.0\text{ Hz}$. Les protons équivalents du groupement *tert*-butyle sortent sous forme de singulet d'intégration 18H à 1.29 ppm.

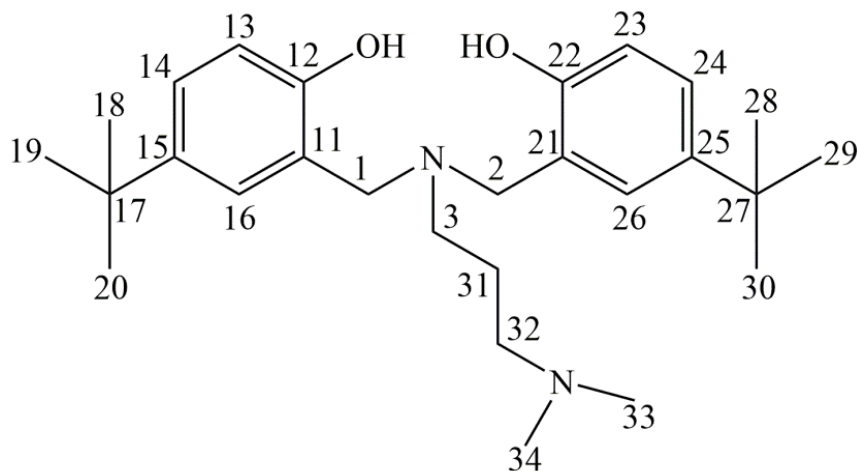


Figure II-1: Pro-ligand $\text{H}_2\mathbf{2}$.

II.4- Etude cristallographique du sel $H_32^+ Cl^-$:

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution saturée de H_22 dans le chloroforme et ont révélé la formation de son produit adduit HCl ($H_32^+ Cl^-$), qui résultait de la réaction avec des traces de chlorure d'hydrogène dans le chloroforme lorsqu'il était resté longtemps en présence d'air et d'humidité. La structure obtenue est représentée ci-dessous :

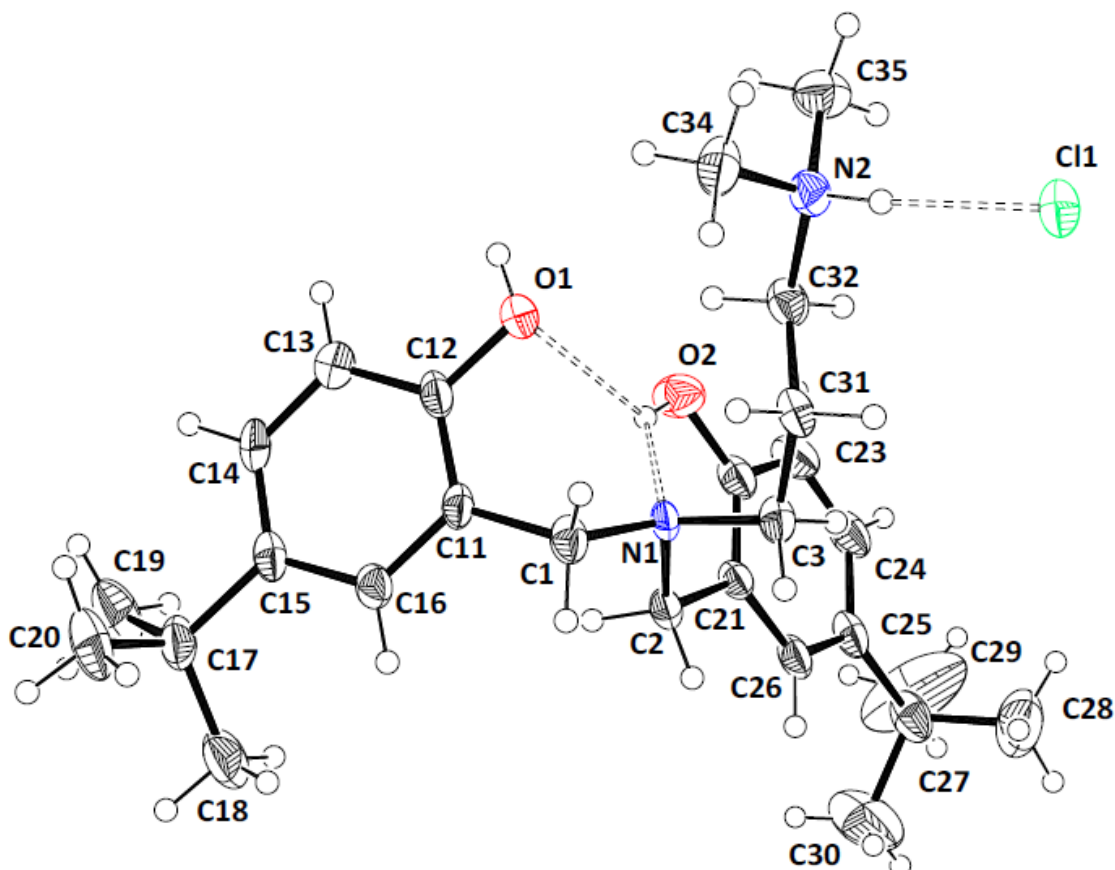


Figure II-2 : Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé $H_32^+ Cl^-$. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. Sélection de distances (Å) et d'angles de liaison (°): $N1-C1=1.478(6)$, $N1-C2=1.478(6)$, $N1-C3=1.493(6)$, $N1-O2=2.691(6)$, $N2-Cl1=3.039(5)$, $C1-N1-C2=109.9(4)$, $C1-N1-C3=111.1(4)$, $C2-N1-C3=109.2(4)$.

Le sel $H_32^+ Cl^-$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$. Le Tableau II-1 regroupe l'ensemble des données cristallographiques.

Tableau II-1: Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé $H_32^+ Cl^-$.

Composé	$H_32^+ Cl^-$
Formule empirique	$(C_{27}H_{43}N_2O_2) Cl$
Masse molaire	463.08
T (K)	173(2)
$\lambda(Mo)$ (Å)	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	6.2965(16)
b (Å)	36.678(8)
c (Å)	11.952(3)
α (°)	90.0
β (°)	101.113(7)
γ (°)	90.0
V (Å ³)	2708.4(11)
Z	4
D_{calc}	1.136
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.165
$F(0\ 0\ 0)$	1008
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.41 x 0.33 x 0.11
Domaine angulaire (°)	2.820 à 24.858
Réflexions mesurées	11 160
Réflexions Indépendantes(R_{int})	4353 (0.0707)
Completeness (%)	91.0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.7451 et 0.6049
Méthode d'affinement	F^2
Données/restreints/paramètres	4353/18/295
Goodness-of-fit (GOF) sur F^2	1.026
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0818, 0.1798
R_1, wR_2 (toutes les données)	0.1647, 0.2141
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.398/-0.309

II.4.1- Description de la structure $H_32^+ Cl^-$:

L'unité asymétrique du composé H_32^+ contient la molécule de ligand sous sa forme protonée sur l'azote N2 et un ion chlorure comme contre ion, contrairement à l'atome central N1 qui n'est pas touché probablement parce que ce dernier est engagé dans une liaison hydrogène en tant qu'accepteur de protons avec un cycle phénol ($N1 \cdots O2 = 2.671(5) \text{ \AA}$). La fonction O2-H agit également en tant que donneur de protons sur le deuxième cycle phénol ($O1 \cdots O2 = 3.182(5) \text{ \AA}$). Les liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements phénol et l'azote central sont souvent observés à l'état solide dans ce type de pro-ligands (voir par exemple [25-28]).

La protonation de N2 et la présence de l'anion chlorure ont conduit à la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant N2 et Cl1 dans la même molécule et O1 d'une molécule

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

adjacente ($N2 \cdots C11$ 3,040(4)Å), ($C11 \cdots O1$ 3,063(4)Å) et ($N2-C11-O1$ 118,4(1)°) (voir tableau II-2, Figure II-3).

L'absence de coordination ou chélation avec un centre métallique quelconque a permis à l'azote central N1 d'adopter une géométrie tétraédrique presque parfaite avec tous les angles proches de l'idéal 109,5° (109,4(4)-111,1(4)°, voir tableau II-7 pour une comparaison avec les complexes métalliques).

La protonation de N2 et le réseau de liaisons hydrogène ont induit une distorsion légèrement plus importante de la géométrie tétraédrique, avec des angles autour de N2 allant de 110,4(4)° à 114,1(4)°.

Il convient de noter que le sel $H_32^+ Cl^-$ est un exemple unique de produit d'addition de HCl caractérisé structurellement pour la famille des ligands diamino-bis(phénol).

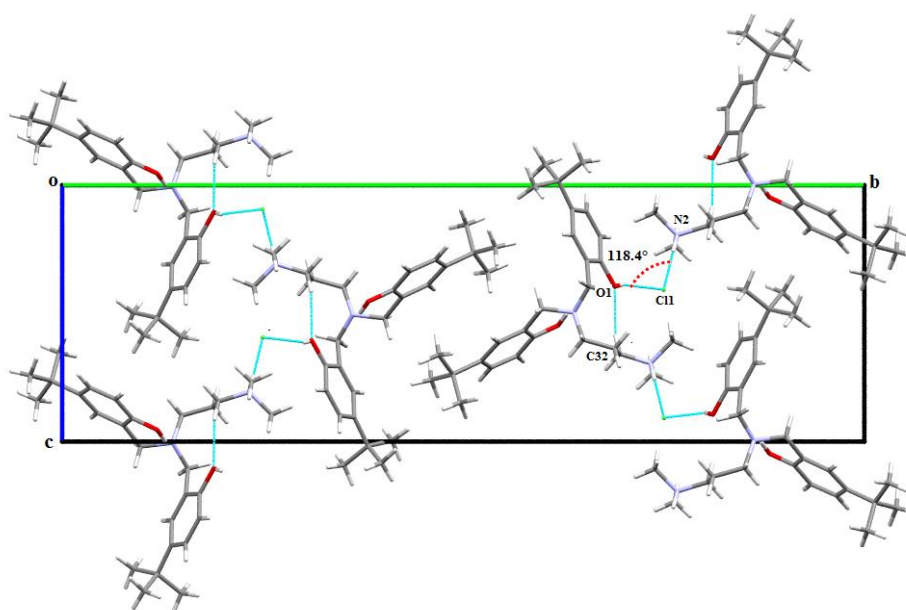


Figure II-3 : Liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl et C-H...O sur le plan (bc)

Tableau II-2 : Liaisons hydrogène dans le composé $H_32^+ Cl^-$

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$O2-H2 \cdots N1$ (intra)	0.82	1.99	2.670(5)	140
$O2-H2 \cdots O1$ (intra)	0.82	2.57	3.184(5)	133
$O1-H1 \cdots Cl1^{(i)}$	0.82	2.34	3,063(4)	147
$N2-H33 \cdots Cl1^{(ii)}$	0.91	2.13	3,039(4)	175
$C32-H32B \cdots O1$	0.97	2.30	3.211(6)	156

Codes de symétrie : (i) $-1+x, y, z$; (ii) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$

II.5- Synthèse des complexes [Fe(1)(acac)] (3) et [Fe(2)(acac)](4) :

Les complexes de Fer(III) **3** et **4** ont été obtenus avec des rendements modérés (46-52%) (Schéma II-3). Dans une solution de MeOH contenant du pro-ligand correspondant et de l'excès de NEt_3 , on introduit du $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$. Après une nuit de reflux, le mélange est simplement filtré à chaud et les complexes purs cristallisent à température ambiante pendant une semaine.

Une seconde récolte de cristaux est généralement possible et augmente les rendements de 10 à 20%. La pureté des composés a été vérifiée par analyse élémentaire.

Pour chaque complexe, le pic le plus intense du spectre de masse ESI correspond à $[\text{M}+\text{Na}]^+$, avec la distribution isotopique attendue (voir partie expérimentale).

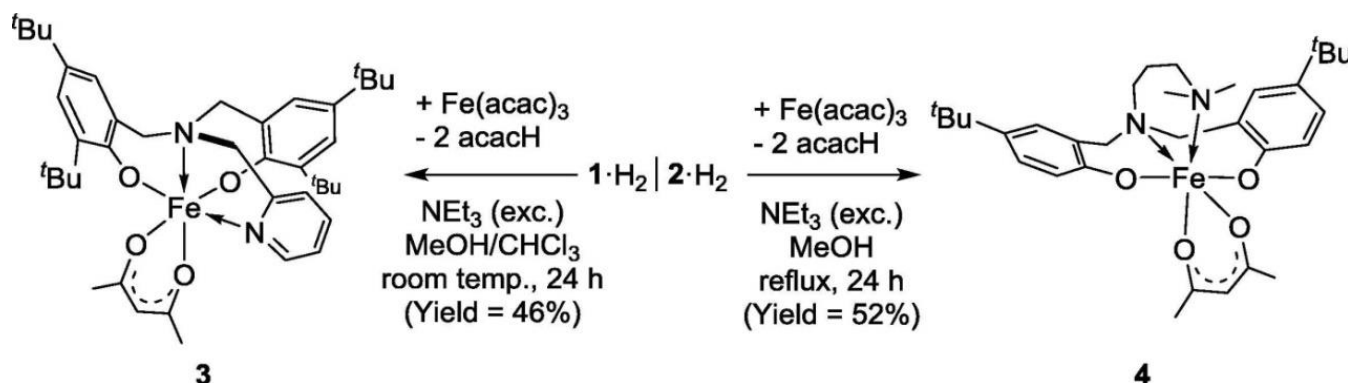


Schéma II-3: Synthèse des complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{acac})(\mathbf{3-4})]$.

II.6- Etude cristallographique des complexes (3) et (4) :

L'obtention des composés **3** et **4** sous forme de monocristaux nous a permis de faire une étude structurale par diffraction de RX dont les résultats sont regroupés dans le tableau II-3.

Tableau II-3: Données cristallographiques et résultats d'affinements des composés **3** et **4·MeOH**.

Composé	3	4·MeOH
Formule empirique	(C ₄₁ H ₅₇ FeN ₂ O ₄) ₃	(C ₃₂ H ₄₇ FeN ₂ O ₄ , CH ₄ O) ₂
Masse molaire	2093.20	611.60
T (K)	173(2)	173(2)
λ (Mo)(Å)	0.71073	0.71073
Système cristallin	triclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	14.7847(10)	13.5447(4)
<i>b</i> (Å)	21.5856(13)	22.4938(8)
<i>c</i> (Å)	22.2157(14)	22.6633(7)
α (°)	67.899(3)	90.0
β (°)	71.325(3)	90.0
γ (°)	89.035(4)	90.0
<i>V</i> (Å ³)	6179.5(7)	6904.9(4)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> _{calc}	1.125	1.177
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.405	0.475
<i>F</i> (0 0 0)	2250	2632
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.24 x 0.08 x 0.06	0.28 x 0.23 x 0.18
Domaine angulaire (°)	1.025 à 26.37	2.962 à 26.372
Réflexions mesurées	185 444	38 693
Réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int})	25 065 (0.121)	14 029 (0.0641)
Completeness (%)	99.2	99.5
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.7454 et 0.6424	1.0 et 0.843
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	25 065/60/1321	14 029/27/747
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.044	1.017
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0656, 0.1494	0.0579, 0.1191
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.1267, 0.1824	0.0983, 0.1397
Structure absolue		-0.018(10)
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.776/-0.617	0.548/-0.374

II.6.1- Description des structures (3) et (4)

Les structures moléculaires des complexes **3** et **4**, déterminées par diffraction des rayons X sur un monocristal, sont représentées sur les figures II-4 et II-5 respectivement.

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

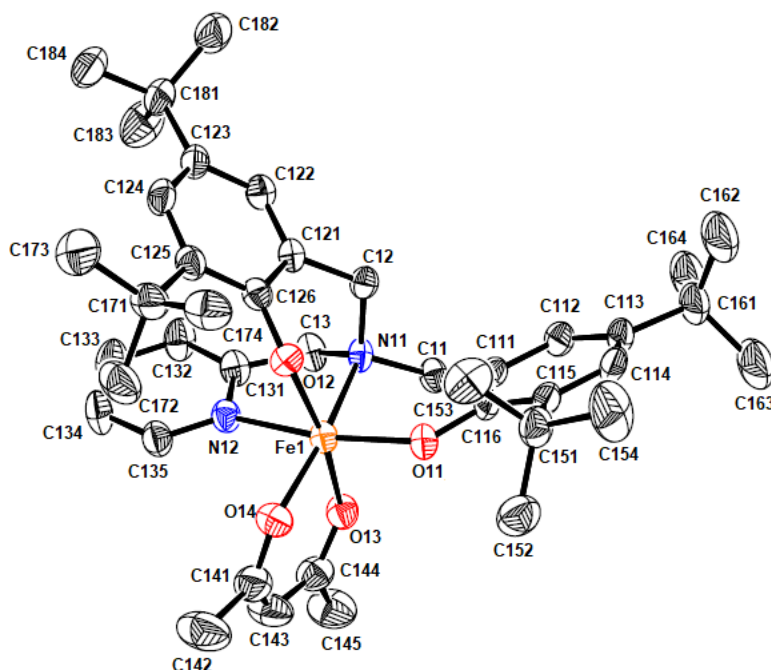


Figure II-4: Représentation Ortep du groupement moléculaire du composé **3**. Seule une des trois molécules indépendantes est représentée. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% de probabilité.

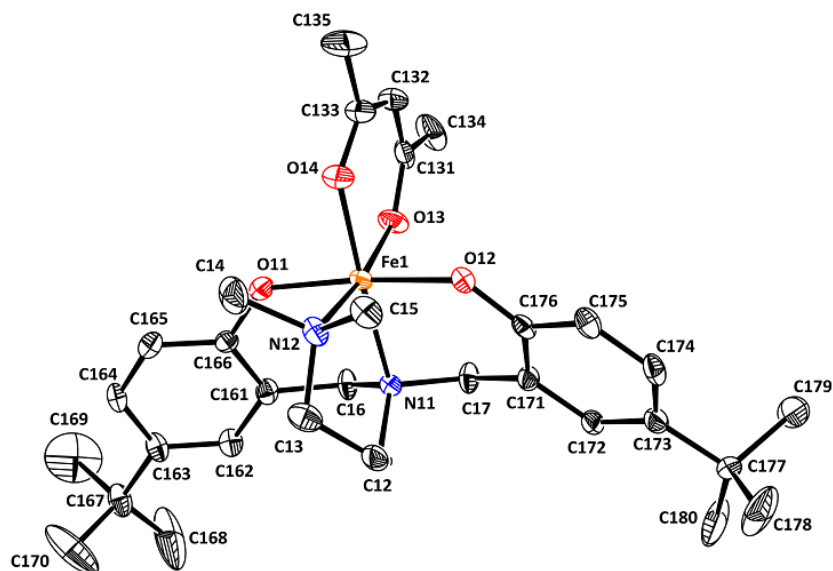


Figure II-5: Représentation Ortep du groupement moléculaire du composé **4**. Seule une des deux molécules indépendantes est représentée. La molécule du solvant et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

Dans les deux structures, l'atome de Fe^{III} est entouré par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant du ligand diamino-bis(phénolates), donnant ainsi au ligand le mode de coordination tétradentate $\kappa^4-(O_2,N_2)$ et de deux oxygènes du ligand acac formant une chélation. Les deux complexes adoptent une géométrie octaédrique distordue. Cependant, la disposition des ligands est très différente dans les deux structures, les deux atomes d'oxygènes provenant des groupements phénolates sont en position *cis* dans le complexe **3** et en position *trans* l'un par rapport à l'autre dans le complexe **4** (Figures II-6).

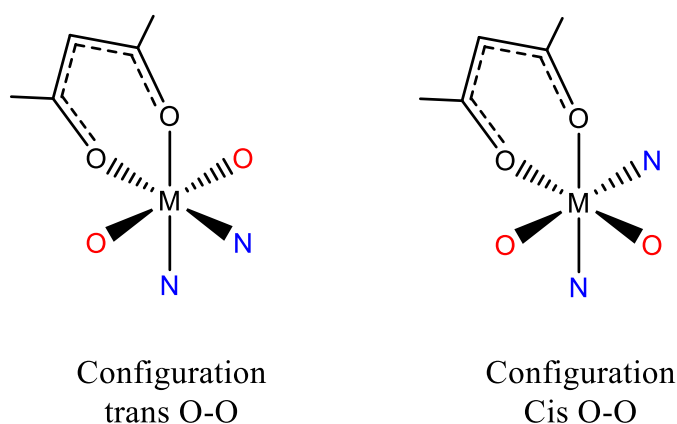


Figure II-6: Représentation des configurations *cis/trans*.

Les deux atomes donneurs d'azote dans les deux structures sont en position *cis*, bien que l'espaceur soit plus long dans le ligand H₂2 (complexe **4**). Par conséquent, les deux atomes d'azote donneurs sont en position *trans* par rapport aux atomes d'oxygène du ligand acac dans le composé **4**, contrairement au complexe **3**, dans lequel un atome d'azote est *trans* à un atome d'oxygène de l'acac et un atome d'oxygène du phénol (Schéma II-3, Figure II-4, Figure II-5).

D'après nos connaissances, le complexe **4** représente un exemple unique de complexe de type (O_2,N_2) -Fe(acac) comportant un ligand diamino-bis(phénolates) dans lequel les ligands phénolate sont *trans* l'un par rapport à l'autre, (exemples de complexes (O_2,N_2) -Fe(acac), avec O = phénolate et N = amine, voir ^[28, 29]).

On pourrait être tenté d'attribuer ces divergences structurales aux différences d'encombrement stérique autour de l'atome central lors de la coordination, en raison de la présence ou absence de groupes *ortho-t*Bu sur les cycles phénoliques.

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates)de type (ONNO)

La différence de nature et de la longueur des espaceurs entre les deux atomes d'azote donneurs dans le complexe **3** et le complexe **4** conduit à un angle de chélation N-Fe-N beaucoup plus réduit dans le complexe **3** que dans le complexe **4** ($76,76 (11)^\circ$ et $98,80 (17)^\circ$, respectivement).

Les longueurs de liaison Fe-O_{phenol} varient entre 1.873(2)-1.931(4) Å dans le complexe **3** et sont plus courtes que les longueurs de liaison Fe-O_{acac} qui oscillent entre 1.960(3)-2.066(3) Å), alors que dans le complexe **4** les deux ont pratiquement le même ordre de grandeur (1.996(4)-2.041(4) Å). Dans le complexe **3**, la liaison Fe-O_{acac} en position *trans* par rapport au ligand phénolate est significativement plus longue que celle en position *trans* par rapport au ligand amine (2.055(4)-2,068(3) Å vs 1,960(3)-1,971(3) Å).

La nature du groupement donneur azote périphérique, à savoir pyridine ou NMe₂, a légèrement influencé les longueurs de liaison Fe-N correspondantes, car celles du complexe **3** (py: 2.192(3)-2.207(4) Å) sont légèrement plus courtes que celles du complexe **4** (NMe₂: 2,226(4)-2,244(5) Å). La géométrie tétraédrique autour de l'atome d'azote central n'est pas fortement affectée lors de la coordination, les angles allant de $106,1(4)^\circ$ à $110,7(3)^\circ$ dans les complexe **3** et **4**. À l'exception du grand angle de chélation N11-Fe1-N12 dans le complexe **4**, en raison de l'entretoise inhabituelle du propyle, tous les autres paramètres structuraux sont conformes à ceux rapportés pour les complexes diamino-bis(phénolates) proche de (O₂,N₂)-Fe(acac), qui contiennent tous un espaceur C₂ entre les deux atomes donneurs d'azote (NMe₂ ou py) [27, 29, 30].

Les trois molécules dans l'unité asymétrique du composé **3** se lient entre elles par des interactions C-H... π (Figure II-7, Tableau II-4), π - π (3.693(3) Å, code de symétrie : x, y, z) et C-H...O intra- et intermoléculaire qui stabilisent le réseau cristallin.

Tableau II-4 : Interactions de type C-H... π dans le composé **3**

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A ($^\circ$)
C245—H24D...O23 ⁱ	0.98	2.57	3.544(5)	174
C23—H23A...Cg1	0.99	2.96	3.702(4)	133
C132—H132...Cg2	0.95	2.75	3.607(5)	150
C133—H133...Cg3	0.95	2.83	3.574(5)	160
C233—H233...Cg4	0.95	2.98	3.629(5)	127

Code de symétrie : (i) 2-x, 1-y, -z

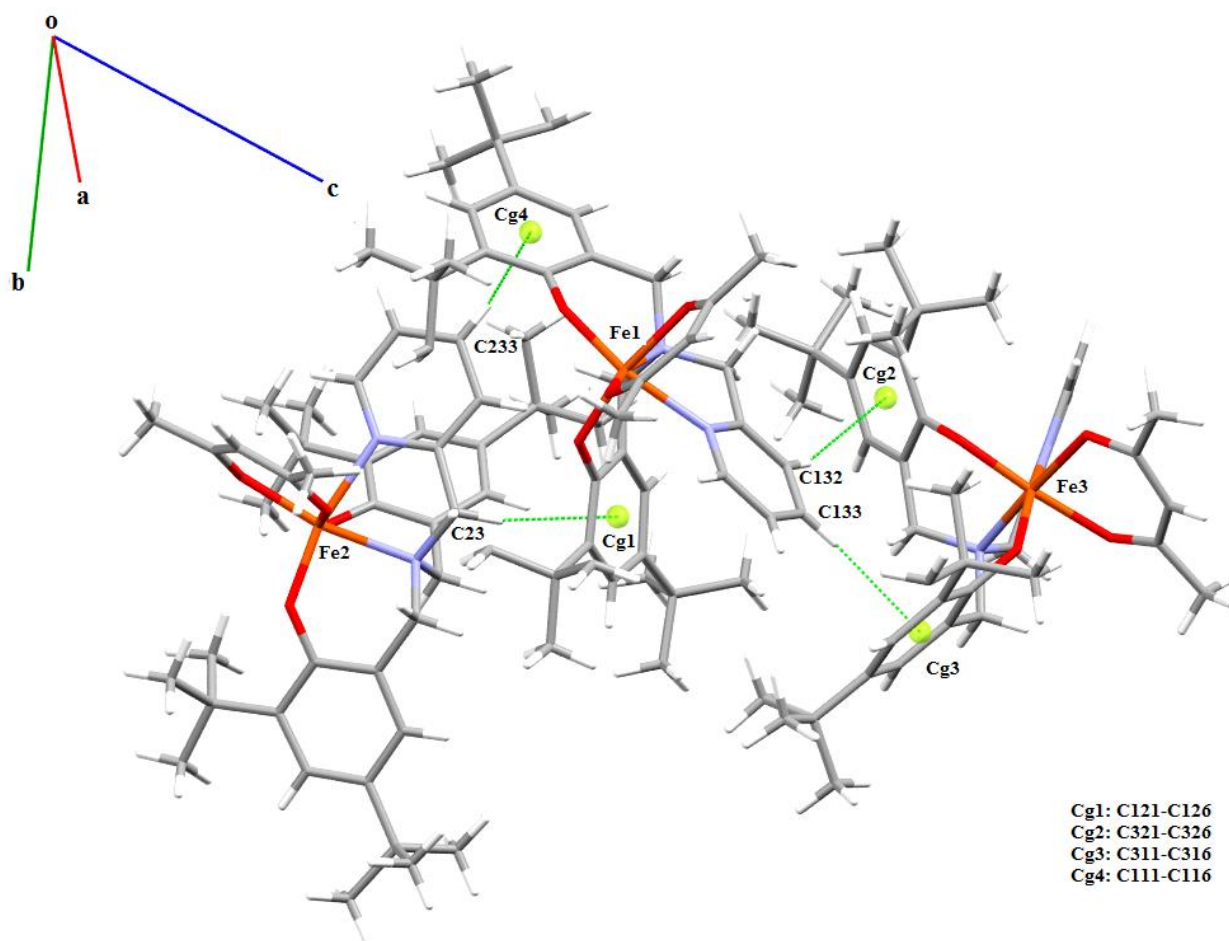


Figure II-7 : Représentation des interactions C-H... π dans le composé **3**

Les deux molécules dans l'unité asymétrique du composé **4** se lient entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O et des interactions de type C-H... π selon l'axe a (Figure II-8, Tableau II-5).

Tableau II-5 : Liaisons hydrogène et interactions de type C-H... π en dans le composé **4**

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
C12—H12A...O12 ⁱ	0.99	2.58	3.461(5)	148
C22—H22B...O21 ⁱⁱ	0.99	2.39	3.237(5)	143
C22—H22A...Cg1	0.99	2.83	3.718(5)	149

Codes de symétrie : (i) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (ii) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$

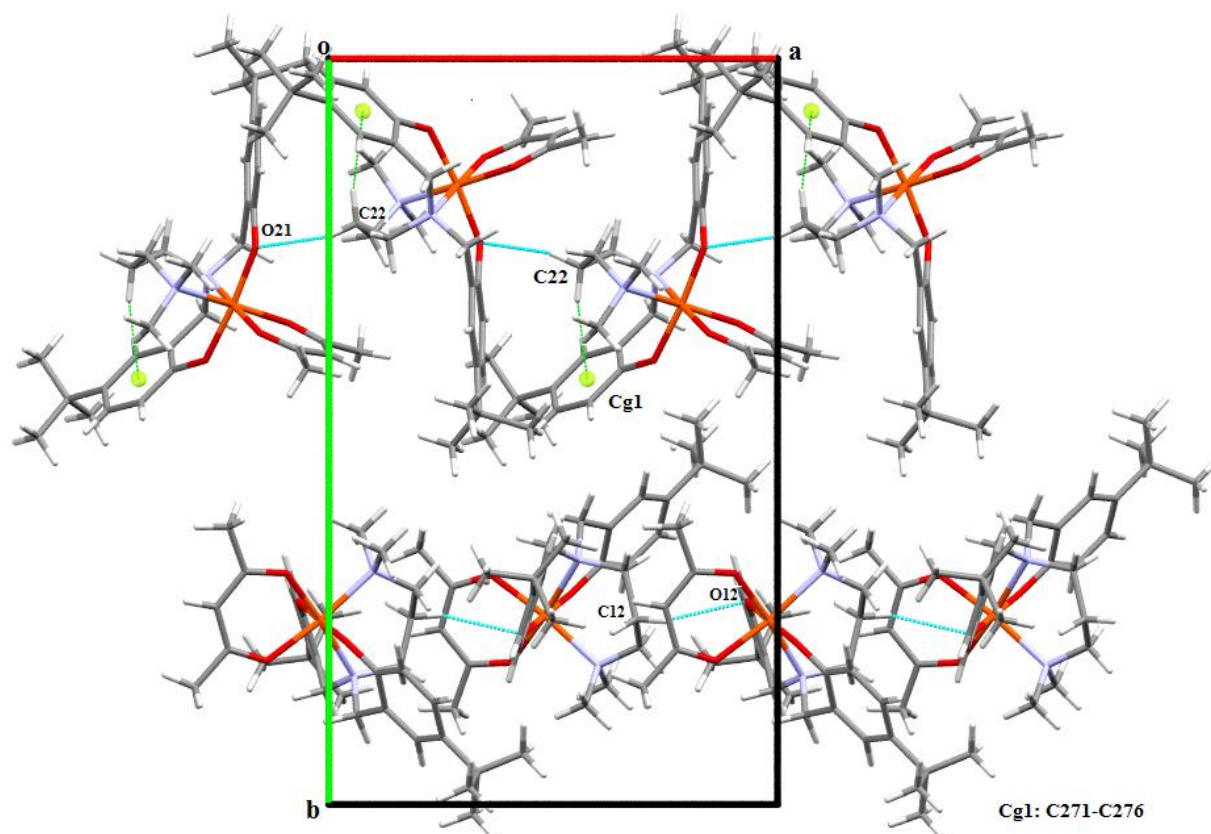


Figure II-8 : Liaisons hydrogène de type $C_{12}-H_{12A}\dots O_{12}$, $C_{22}-H_{22B}\dots O_{21}$ et $C_{22}-H_{22A}\dots Cg1$ sur le plan (ab) dans le composé **4**

II.7- Synthèse des complexes [Co(1)(acac)] (**5**) et [Co(2)(acac)](**6**) :

Les complexes de cobalt(III) **5** et **6** ont été obtenus avec des rendements modestes (52-54%) en suivant le même protocole expérimental que celui établi pour la synthèse de leurs complexes de fer(III) correspondant (voir ci-dessus). Là encore, ces rendements peuvent être légèrement améliorés par des cristallisations répétitives (chacune sur plusieurs jours/semaines) de la solution mère (jusqu'à 65-70%, Schéma II-4).

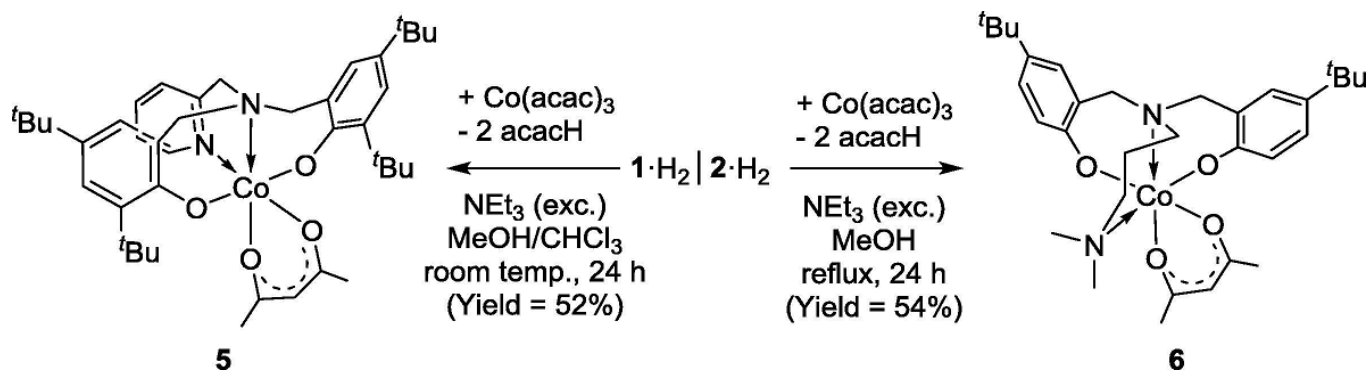


Schéma II-4: Synthèse des complexes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})(\mathbf{5-6})]$.

Les complexes **5** et **6** ont été caractérisés par analyse élémentaire, FT-IR et ESI-MS (voir partie expérimentale). Les complexes **5** et **6** sont des complexes de Co^{III} bas spin et sont donc diamagnétiques (ion métallique d^6) et leurs spectres de RMN ^1H et ^{13}C supportent les structures proposées.

II.8- Caractérisation par RMN ^1H des composés (**5**) et (**6**):

Notamment, dans chaque composé, les deux groupes méthyle du ligand acétylacétonate (acac) ont donné lieu à des résonances distinctes, comme cela a déjà été observé pour d'autres complexes $(\text{O}_2, \text{N}_2)\text{-Co}(\text{acac})$ ^[32, 33], confirmant que la structure est maintenue en solution. Ces derniers sortent sous forme de singulet à 5.58, 2.40 et 2.04 ppm d'intégration 1H, 3H et 3H attribués aux atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone C143, C142 et C145 respectivement pour le complexe **5** (Figure II-9). De même, pour le complexe **6**, les signaux sont sous forme de singulet à 5.54, 2.35 et 2.21 ppm d'intégration 1H, 3H et 3H attribués aux H portés par les atomes de carbone C43, C32 et C42, respectivement (Figure II-10).

II.9- Etude cristallographique des complexes (**5**) et (**6**) :

Les structures moléculaires à l'état solide des complexes **5** et **6**, établies par diffraction des rayons X sur un monocristal, sont représentées dans les Figures II-9 et II-10, respectivement. Les données cristallographiques et les résultats d'affinements sont rassemblés dans les tableaux II-6.

Tableau II-6: Données cristallographiques et résultats d'affinements des composés **5** et **6**.

Composé	5	6
Formule empirique	(C ₄₁ H ₅₇ CoN ₂ O ₄) ₂	C ₃₂ H ₄₇ CoN ₂ O ₄
Masse molaire	1401.63	582.64
T (K)	173(2)	173(2)
$\lambda(Mo)$ (Å)	0.71073	0.71073
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	25.0226(14)	14.9490(8)
<i>b</i> (Å)	15.2692(8)	13.6980(8)
<i>c</i> (Å)	42.694(3)	17.6310(10)
β (°)	101.398(2)	97.50
<i>V</i> (Å ³)	15990.5(16)	3579.4(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{calc}	1.164	1.081
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.469	0.511
<i>F</i> (0 0 0)	6016	1248
Dimension du monocristal (mm)	0.37 × 0.10 × 0.05	0.50 × 0.13 × 0.12
Domaine angulaire (°)	2.254 à 25.027	2.749 à 26.371
Réflexions mesurées	79 537	63 727
Réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int})	14 121 (0.072)	7310 (0.0599)
Completeness (%)	99.9	99.8
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan
Transmission Max./Min	0.7454 et 0.6788	0.7479 et 0.5996
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	14 121/30/881	7310/0/362
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.169	1.078
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0633, 0.1174	0.0502, 0.1516
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.0962, 0.1300	0.0645, 0.1619
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.519/-0.705	0.766/-0.317

II.9.1- Description des structures (5) et (6) :

Les deux complexes de cobalt(III) adoptent un environnement octaédrique légèrement distordu, composé d'un ligand dianionique κ^4 -(O₂,N₂)diamino-bis(phénolates) et d'un ligand acac chélatant (voir le tableau II-7 pour plus de détails, longueurs et angles de liaison sélectionnés).

Comme il avait été observé pour les complexes de Fe^{III} (**3-4**, voir ci-dessus), la disposition des ligands autour du centre métallique diffère dans les complexes **5** et **6**, car les phénolates du ligand H₂**1** sont en *trans* l'un par rapport à l'autre dans le complexe **5**, alors que ceux du ligand H₂**2** sont *cis* dans le complexe **6**. Cependant, le mode est l'inverse de celui observé dans le complexe **3** (*cis*-phénolates de **1**) et dans le complexe **4** (*trans*-phénolates de **2**).

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates)de type (ONNO)

Bien que les complexes **5** et **6** soient des exemples uniques de complexes de type $(O_2,N_2)Co(acac)$ comportant un ligand diamino-bis(phénolates), leurs paramètres de structure peuvent être comparés à un complexe analogue dans lequel le ligand acac est remplacé par la curcumine, un autre ligand β -diketonato ^[34]. Alors que les longueurs de liaison Co-O_{phénol} se trouvaient dans le même ordre de grandeur pour les trois complexes (1,895(2) -1,926(2) Å), les longueurs de liaison Co-O_{acac} dans le complexe **5** et **6**, qui sont très similaires (1,898(2)-1,906(2) Å) et sont légèrement plus longues que celles du dérivé de curcumine (1,877(4)-1,880(4) Å).

À titre de comparaison, les longueurs de liaison Co-O_{acac} dans $[Co(acac)_3]$ se situent dans la gamme de 1,875(2)-1,889(2) Å ^[35], valeurs typiques des complexes $Co^{III}(acac)$, tandis que les longueurs de liaisons Co-O_{acac} dans les complexes de Co^{II} sont significativement plus longues (2.06Å). Les liaisons M-O et M-N sont généralement plus courtes dans les complexes de Co^{III} que dans leurs analogues de Fe^{III} .

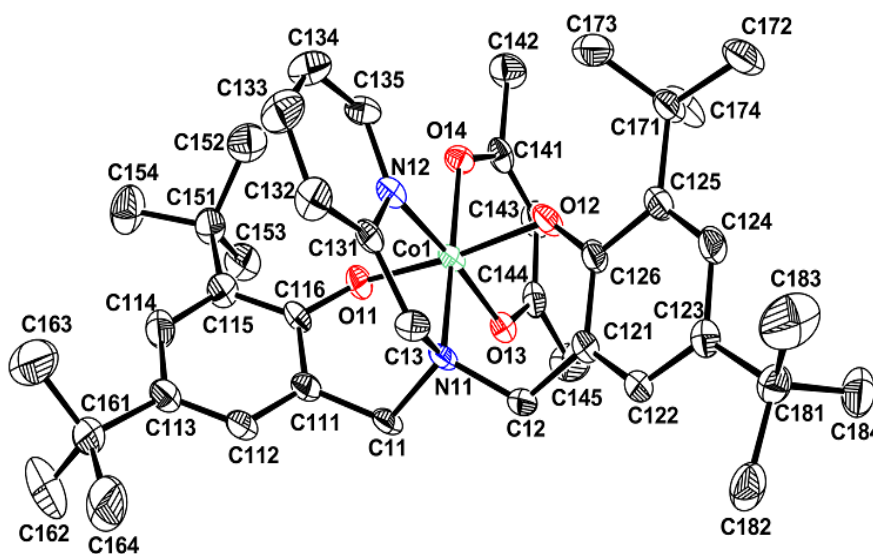


Figure II-9: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **5**. Seule une des deux molécules indépendantes est représentée. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

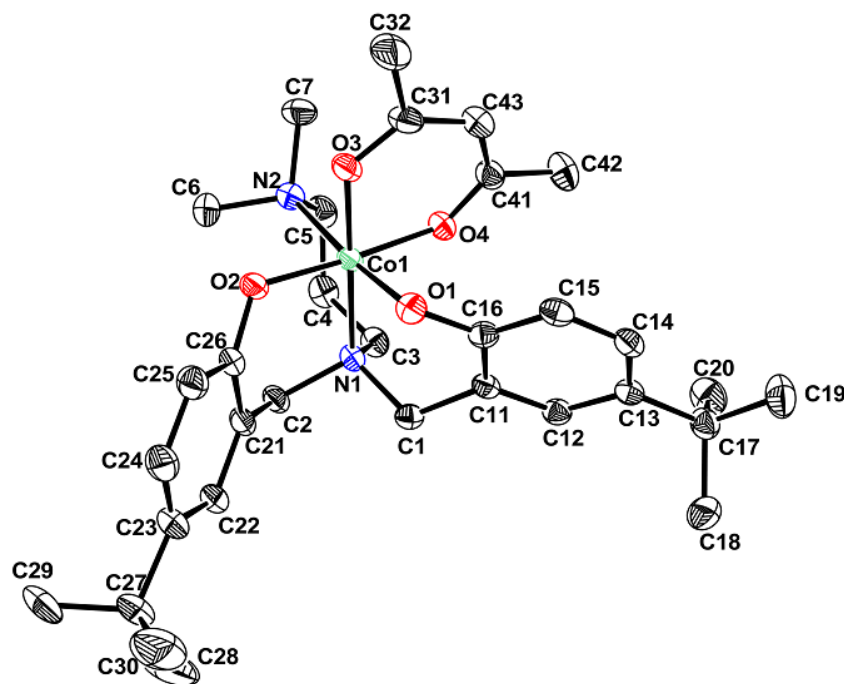


Figure II-10: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **6**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Cependant, la longueur de la liaison Co-N_{py} dans le complexe **5** est notamment plus courte (1,917(3) Å) que la longueur de la liaison Co-N_{NMe₂} dans le complexe **6** ou dans le dérivé de la curcumine (2,112(2) et 1,956(5)Å, respectivement) et également beaucoup plus courte que la distance Fe-N_{py} dans le complexe **3** (2,198(3)Å). Bien que la différence entre les complexes **5** et **6** puisse être attribuée à la nature de l'atome d'azote lui-même, sp² dans le cycle pyridine et sp³ dans le groupe amine, la différence est encore plus grande entre les complexes **5** et **3**, et elle proviendrait de l'influence du ligand *trans* à l'atome N_{py} (O_{phenolate} dans le complexe **3** vs. O_{acac} dans le complexe **5**). Aucun encombrement stérique ou effet d'empilement ne peut être facilement invoqué comme responsable de cette liaison exceptionnellement courte.

La figure II-11 montre bien la superposition des deux molécules de l'unité asymétrique du complexe **5** et qui possède la même conformation.

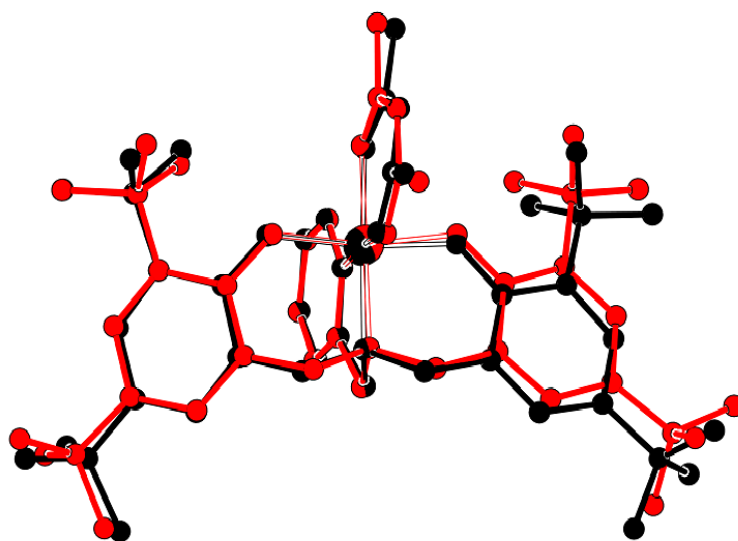


Figure II-11 : Superposition des deux molécules de l'unité asymétrique dans le composé **5**

Le complexe **5** présente deux interactions de type C-H... π engageant deux atomes de carbone C132 du cycle pyridine et le centroïde Cg1 du cycle C221-C226 (H...Cg1 est de 2.95 Å, C-H...Cg est de 141°, code de symétrie : x, y, z) et C245 de l'acac et le centroïde Cg2 du cycle C211-C216 (H...Cg2 est de 2.67 Å, C-H...Cg est de 159°, code de symétrie : 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z) (Figure II-12). L'empilement cristallin du complexe **6** est présenté sur la figure II-13. Cet empilement est stabilisé par des interactions de type C-H... π engageant deux atomes de carbone C2, C4 et les centroïdes des deux cycles Cg1 et Cg 2 (H...Cg1 est de 2.97 Å, C-H...Cg est de 143°, H...Cg2 est de 2.78 Å, C-H...Cg est de 151°, code de symétrie : 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z).

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

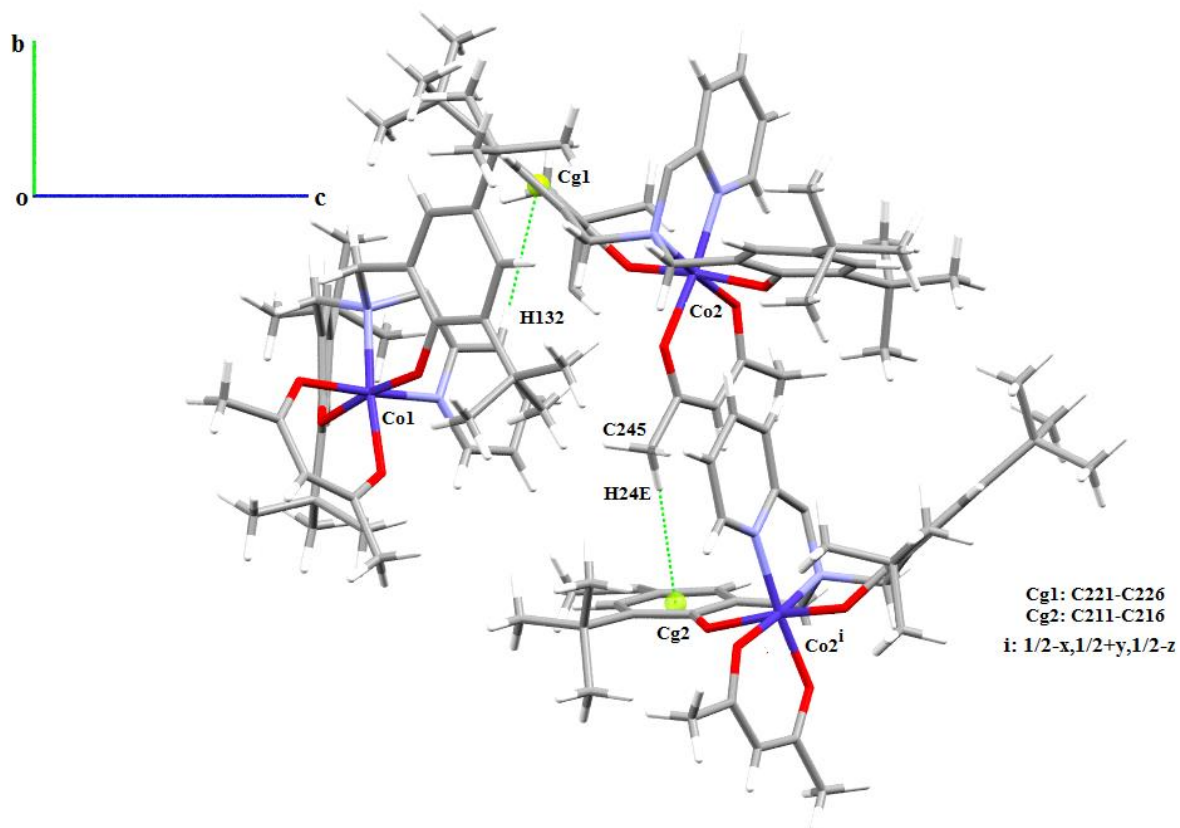


Figure II-12 : Représentation des interactions C-H...π dans le composé 5

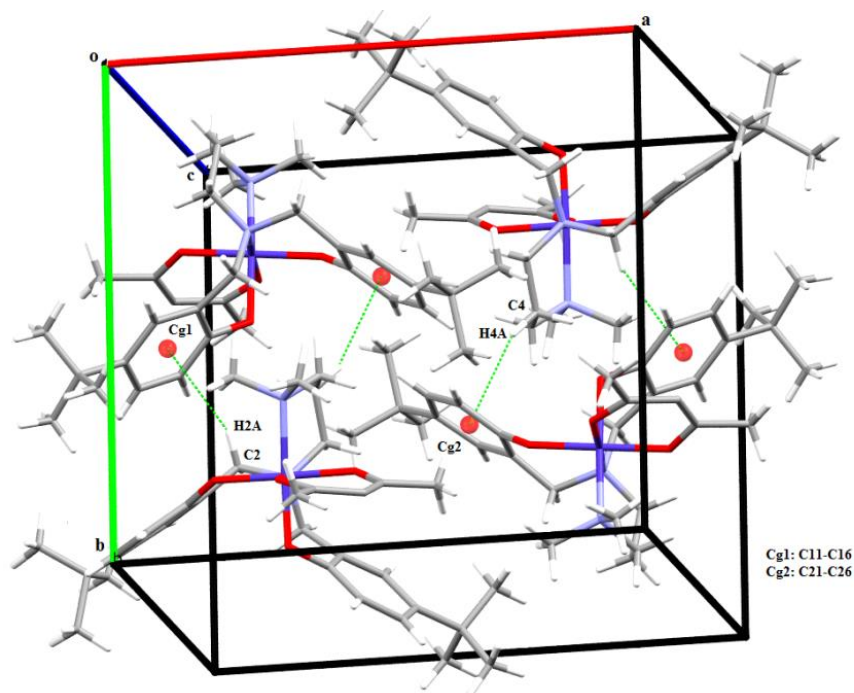


Figure II-13 : Représentation des interactions C-H...π dans le composé 6

Tableau II-7. Longueurs de liaison en (Å) et les angles en (°) sélectionnées dans les structures de **(3)**, **(4.MeOH)**, **(5)** et **(6)**

	(3)	(4.MeOH)	(5)	(6)
M1-N(1)1	2.192(3)	2.237(5)	1.969(3)	2.035(2)
M1-N(1)2	2.198(3)	2.227(5)	1.917(3)	2.112(2)
M1-O(1)1	1.873(2)	1.931(4)	1.926(2)	1.9171(18)
M1-O(1)2	1.922(2)	1.903(4)	1.895(2)	1.8967(18)
M1-O(1)3	2.066(3)	2.041(4)	1.900(2)	1.8976(18)
M1-O(1)4	1.960(3)	1.996(4)	1.898(2)	1.9057(18)
N(1)1-M1-N(1)2	76.76(11)	98.80(17)	85.54(12)	95.04(9)
N(1)1-M1-O(1)1	86.95(11)	88.38(16)	95.51(10)	90.75(8)
N(1)1-M1-O(1)2	91.79(10)	87.38(16)	92.09(10)	93.78(8)
N(1)1-M1-O(1)3	86.09(11)	89.28(16)	90.27(11)	89.26(9) ^d
N(1)2-M1-O(1)4	92.82(12)	85.05(18)	89.25(11)	86.84(8) ^e
C(1)1-N(1)1-C(1)2	109.8(3)	108.9(4) ^a	107.6(3)	105.08(18)
C(1)1-N(1)1-C(1)3	108.7(3)	110.1(4) ^b	110.0(3)	106.70(19)
C(1)2-N(1)1-C(1)3	110.7(3)	106.2(4) ^c	110.2(3)	108.21(19)

^aC11-N11-C16 pour le complexe **(4)**, ^bC11-N11-C17 pour le complexe **(4)**, ^cC16-N11-C17 pour le complexe **(4)**, ^d N2-Co1-O3 pour le complexe **(6)**, ^eN2-Co1-O4 pour le complexe **(6)**.

II.10- Procédure générale de polymérisation:

Comme indiqué dans l'introduction, l'un des objectifs de ce travail est d'examiner le potentiel de ces nouveaux complexes Fe^{III} et Co^{III} en tant qu'initiateurs de radicaux et agents de contrôle dans le protocole **OMRP**. Le potentiel d'un complexe Salen-Co^{III}(acac) [Salen= *N,N'*-ethylenebis(salicylideneiminato)] à produire un radical acac• capable d'initier la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle a été mentionnée au début des années 80, par Kalpagam et ses collègues [36]. Les auteurs ont pu polymériser du méthacrylate de méthyle (MMA), par activation thermique de la liaison Co-acac (réactions réalisées dans le benzène, à 60 ou 70°C, à divers concentrations de Co et MMA), alors qu'aucune polymérisation n'a eu lieu pour l'acrylonitrile, le styrène ou l'acétate de vinyle.

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

Il a été proposé que la polymérisation suive un mécanisme radicalaire conventionnelle (non contrôlée) contrairement à une polymérisation radicalaire contrôlée. La sélectivité des monomères a amené les auteurs à suggérer une coordination des monomères avant décomposition/formation de radicaux et polymérisation. Il peut être mentionné qu'un complexe de Co^{II} d'un dérivé de Salen, associé à l'AIBN en tant que source radicalaire, c'est avéré être un bon agent de contrôle pour l'OMRP de VAc à 60°C , dans des conditions de transfert dégénéré (conditions globales: $[\text{Co}^{\text{II}}]_0/[\text{AIBN}]_0/[\text{VAc}]_0 = 1/3/700$) [37].

Dans ce contexte, nous avons testé les complexes **3-6** comme amorçeurs pour la polymérisation (contrôlée) de MMA, VAc ou tBA.

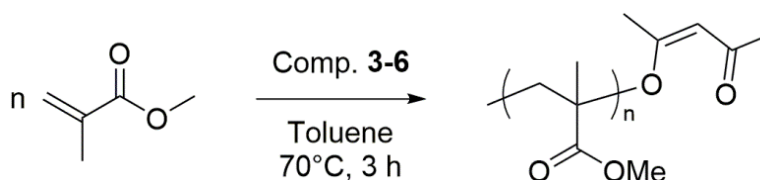


Schéma II-5: Schéma réactionnel de la polymérisation du MMA.

Comme point de départ, la réactivité des complexes de fer et de cobalt vis-à-vis du MMA a été étudié dans les mêmes conditions permettant la polymérisation du MMA avec le complexe Salen- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})$ (voir la partie expérimentale) [36], mais aucune consommation de monomère n'a été observée (voir RMN) après 3 h à 70°C (Figure II-14, II-15).

Les deux autres monomères (VAc et tBA) ont été sélectionnés car ils contiennent également des atomes d'oxygène pouvant interagir avec le centre métallique et rendre le ligand acac plus labile, favorisant la formation du radical suggérée par Kalpagam et ses collègues (voir ci-dessus).

Des conditions de réaction similaires à celles étudiées pour le MMA ont été appliquées au VAc, et même après une durée de réaction prolongée (18 h à 70°C), aucun PVAc n'a été formé.

Enfin, une tentative d'initiation de la polymérisation radicalaire du tBA, un radical réactif, a été réalisée dans le monomère pur, sans solvant, et avec une concentration beaucoup plus élevée que celle de l'amorceur radicalaire ($[\mathbf{4}]_0/[\text{tBA}]_0=1/760$ vs $\sim 1/8 \cdot 10^4$). Cependant, aucune réaction de polymérisation n'a été observée lors du chauffage de ce mélange à des températures comprises entre 90 et 130°C pendant 1-3 h (tube scellé).

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates)de type (ONNO)

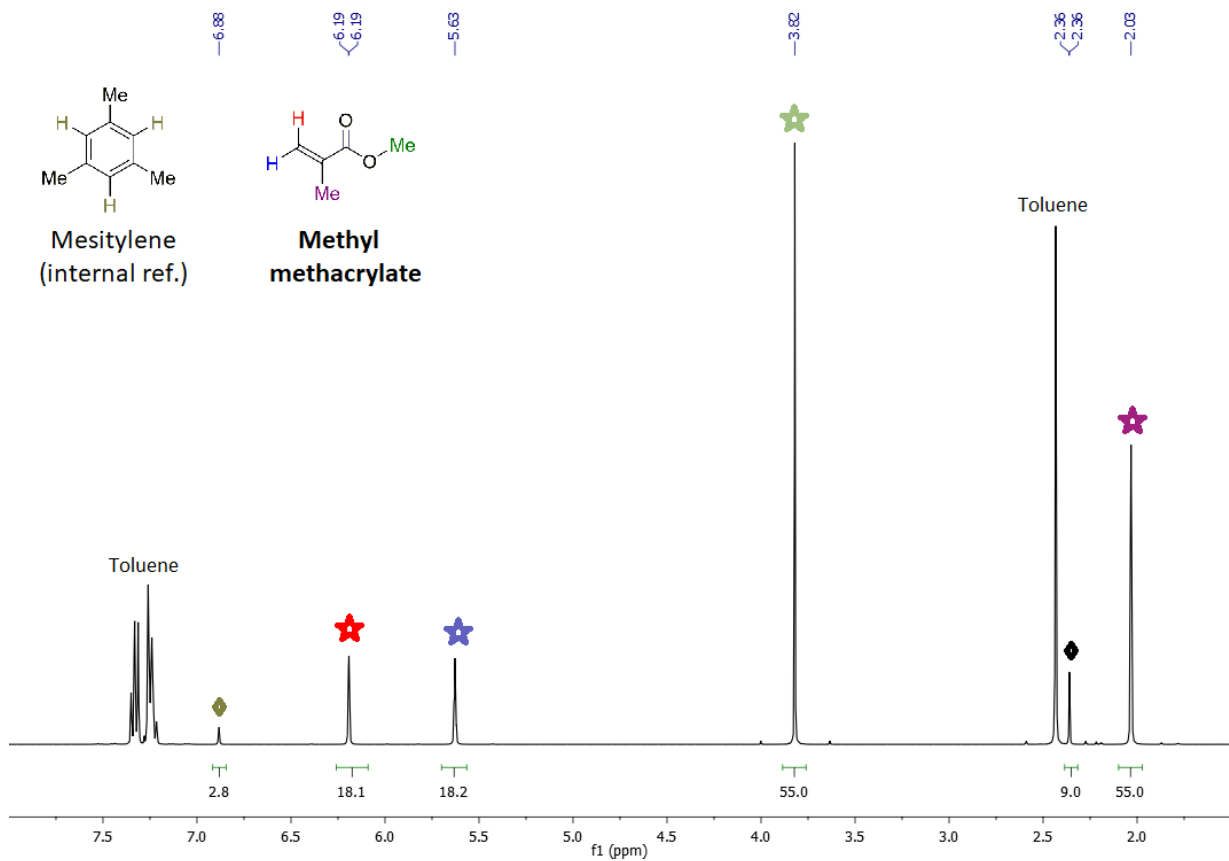


Figure II-14 : Test de polymérisation du MMA, RMN temps 0.

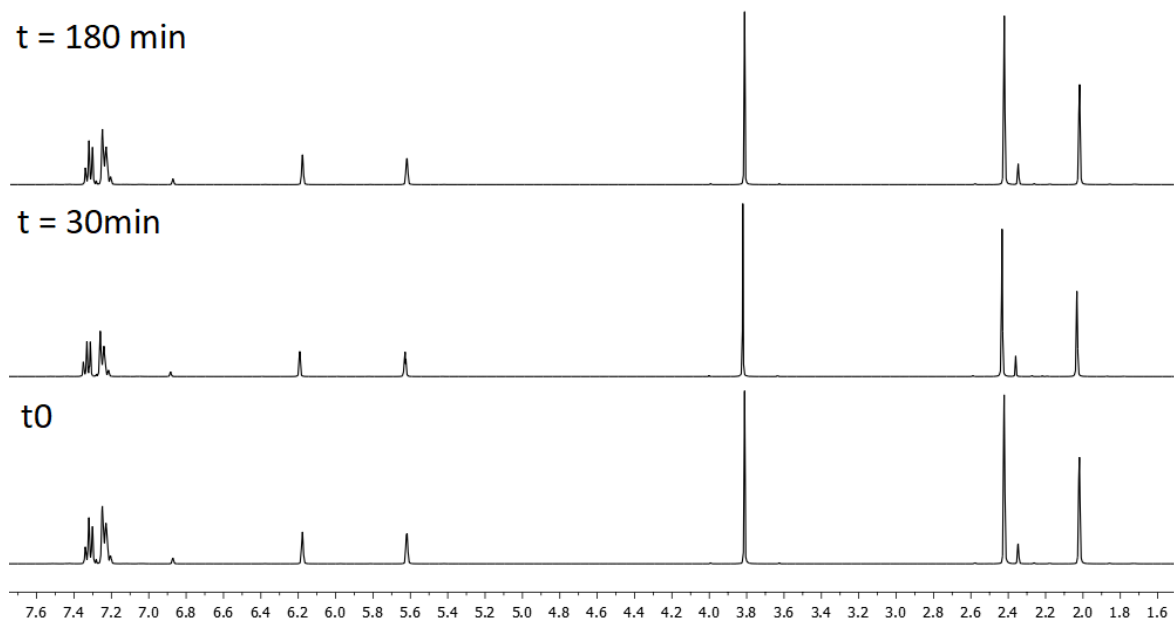


Figure II-15 : Test de polymérisation du MMA, RMN temps 3h.

II.11- Conclusion:

La synthèse de quatre nouveaux complexes $[\kappa^4-(N_2,O_2)M(acac)]$ ($M = Fe$ et Co) à ligands tétradentés diaminobis(phénolates) a été rapportée, et ces derniers ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X. Dans cette série, les dérivés de Co représentent les premiers exemples de complexes de type $(O_2, N_2)Co(acac)$ comportant un ligand diamino-bis(phénolates). Bien que le ligand H_21 déjà rapportée et le ligand nouvellement synthétisé H_22 sont très similaires, la disposition de leurs atomes donneurs autour du fer et du cobalt diffère et de simples facteurs stériques ne semblent pas en mesure d'expliquer cette observation. Ces complexes ont été conçus et synthétisés dans le but de les utiliser comme amorceurs/modérateurs unimoléculaire pour la polymérisation radicalaire. Cependant, ces associations métal-acac ne produisent pas de radicaux sous les conditions thermiques appliquées dans la présente étude. Nous explorons maintenant d'autres applications catalytiques de ces complexes, parce que l'utilisation de catalyseurs métalliques stables à l'air et abondants pour les transformations chimiques reste intéressante.

II.12- Références

1. Gade. L.H. Chem. Commun. (Cambridge), 173, (2000).
2. Gade. L.H. Acc. Chem. Res. 35, 575, (2002).
3. Gibson V.C. and Spitzmesser. S.K. Chem. Rev. 103, 283, (2003).
4. Kawaguchi H. and Matsuo. T. Organomet. J. Chem. 689, 4228, (2004).
5. Kempe. R. Angew. Chem. Int. Ed. 39, 469, (2000).
6. Piers W.E. and Emslie. D.J.H. Coord. Chem. Rev. 233, 131, (2002).
7. Yeori, A., Gendler, S., Groysman, S., Goldberg, I., & Kol, M. Inorganic Chemistry Communications, 7(2), 280–282, (2004).
8. Tshuva, E.Y. Goldberg, I. Kol, M. Weitman, H. and Goldschmidt, Z. Chem. Commun. (Cambridge), 379, (2000).
9. Tshuva, E.Y. Goldberg, I. Kol, M. and Goldschmidt, Z. Organometallics, 20, 3017, (2001).
10. Tshuva, E.Y. Goldberg, I. Kol, M. and Goldschmidt, Z. Inorg. Chem. Commun. 3, 611, (2000).
11. Tshuva, E.Y. Goldberg, I. and Kol, M. Am. J. Chem. Soc. 122, 10706, (2000).
12. Groysman, S. Goldberg, I. Kol, M. Genizi, E. and Goldschmidt, k. Organometallics, 22, 3013, (2003).
13. Lorber, C. Wolff, F. Choukroun, R. and Vendier, L. Eur. J. Inorg. Chem. 2850, (2005).
14. Segal, S. Goldberg, I. and Kol, M. Organometallics, 24, 200, (2005).
15. Gendler, S. Groysman, S. Goldschmidt, Z. Shuster, M. and Kol, M. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 44, 1136, (2006).
16. L. E. N. Allan, J. P. MacDonald, G. S. Nichol, M. P. Shaver, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1249-1257.
17. R. Poli, M. P. Shaver, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7580-7590.
18. Mannich, C. and Kroesche, W., Arch. Pharm., 250, 647,(1912).
19. Belyaev, N. A. and Mokrushin, V. S., Chem. Heterocycl. Compd., 25, 165, (1989).
20. Dornyei, G. Incze, M. Kajtar-Peredy, M. and Szantay, C., Coll. Czech. Chem. Commun., 2002, 67, (1669).
21. Reichert, B., Pharm. Ind., 9, 379, (1942).
22. (a) Chen, E. Y-X.; Marks, T. J. Chem. Rev. 100, 1391-1434, (2000). (b) Li, H.; Marks, T. J. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 15295–15302, (2006). (c) Delferro, M.; Marks, T. J. Chem. Rev. 111, 2450–2485, (2011).
23. (a) Krauledat, H.; Brintzinger, H. H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 29, 1412–1413, (1990). (b) Piers, W.E.; Bercaw, J.E.J. Am.Chem.Soc. 112, 9406–9707, (1990). (c) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. J. Am. Chem. Soc. 113, 6270–6271, (1991). (d) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. Science. 267, 217–218, (1995).
24. Shimazaki, Y. Huth, S. Odani, A. Yamauchi, O. Angew. Chem. Int. Ed., 39 1666-1669, (2000).

Chapitre II : Complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates)de type (ONNO)

25. Bowser, A.K. Anderson-Wile, A.M. Johnston, D.H. Wile, B.M. *Appl. Organomet. Chem.*, 30, 32-39, (2016).
26. Schroeder, H. Lake, B.R.M. Demeshko, S. Shaver, M.P. Buback, M. *Macromolecules*, 48 4329-4338, (2015).
27. Wichmann, O. Ahonen, K. Sillanpää, R. *Polyhedron*, 30, 477-485, (2011).
28. Hasan, K. Dawe, L.N. Kozak, C.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4610-4621, (2011).
29. Karimpour, T. Safaei, E. Wojtczak, A. Jagličić, Z. Kozakiewicz, A. *Inorg. Chim. Acta*, 395, 124-134, (2013).
30. Gorkum, R. Van. Berding, J. Mills, A.M. Kooijman, H. Tooke, D.M. Spek, A.L. Mutikainen, I. Turpeinen, U. Reedijk, J. Bouwman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1487-1496.
31. Heidari, S. Safaei, E. Wojtczak, A. Cotič, P. Kozakiewicz, A. *Polyhedron*, 55 (2013) 109-116, (2008).
32. Loits, D. Bräse, S. North, A.J. White, J.M. Donnelly, P.S. Rizzacasa, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3541-3544, (2016).
33. Shi, M. Duan, W.-L. *Appl. Organomet. Chem.* 17, 175-180, (2003).
34. Garai, A. Pant, I. Banerjee, S. Banik, B. Kondaiah, P. Chakravarty, A.R. *Inorg. Chem.* 55, 6027-6035, (2016).
35. Chrzanowski, L.S. Lutz, M. Spek, A.L. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C63, m283-m288, (2007).
36. Thiagarajan, R. Kalpagam, V. Nandi, U.S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 20, 675-681, (1982).
37. Wang, F.S. Yang, T.Y. Hsu, C.C. Chen, Y.J. Li, M.H. Hsu, Y.J. Chuang, M.C. Peng, *Macromol. C.H. Chem. Phys.*, 217, 422-432, (2016).

Chapitre III

Complexes de cuivre (II),
cobalt (II) et fer (III) à
ligands tétradentés
diamine-bis(phénolates)
de type (ONNO)

III.1- Introduction

Comme nous l'avons déjà vu dans les chapitres précédents la chimie des complexes de métaux de transition de ligands diamino-bis(phénolates) chélatants/pontants suscite un intérêt croissant en catalyse homogène, et pour l'OMRP en particulier. En effet, la structure des ligands de type diamino-bis(phénolates) est polyvalente et offre de nombreuses possibilités de modifications électronique et stérique [1-8]. Un design efficace des ligands peut conférer aux complexes de coordination correspondant la capacité de contrôler la polymérisation de divers monomères. L'étude de ces derniers permettrait d'estimer une gamme d'énergie des forces de liaison métal-carbone permettant la formation et la réactivation des espèces organométalliques dormantes dans un processus OMRP et ainsi faciliterait la conception de nouveaux modérateurs OMRP efficaces.

Dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation d'une série de complexes originaux conçus pour des tests ultérieurs en tant qu'initiateurs radicaux et/ou agents de contrôle dans le protocole **OMRP** ou ATRP sont décrit. Les complexes sont synthétisés à partir de précurseurs de cobalt(II), fer(III) et cuivre(II), avec des ligands tétradentés diamino-bis(phénolates). Trois d'entre eux sont des composés dinucléaires provenant du nouveau pro-ligand H₂**2** et le dernier est un composé mononucléaire provenant du pro-ligand H₂**1**. La structure moléculaire de tous les complexes est confirmée par diffraction des rayons X.

La synthèse, caractérisation ainsi que la détermination des structures des pro-ligands H₂**1** et H₂**2** ont été rapportées dans le chapitre (II).

III.2- Synthèse du complexe [Cu₂(C₂₇H₄₀N₂O₂)₂(H₂O)₂] (**7**) :

Le complexe de cuivre(II) (**7**) a été obtenu avec un rendement modéré (55%) (Schéma III-1), après une nuit de reflux d'une solution d'EtOH contenant du pro-ligand correspondant (H₂**2**), un excès de NEt₃, et l'acétate de cuivre(II) hydraté. Le mélange est simplement filtré à chaud et le complexe pur cristallise à température ambiante pendant quelques jours. Une seconde récolte de cristaux est généralement possible et augmente les rendements de 5 à 10%. La structure moléculaire du complexe **7**, déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal, est représentée sur la figure III-1.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

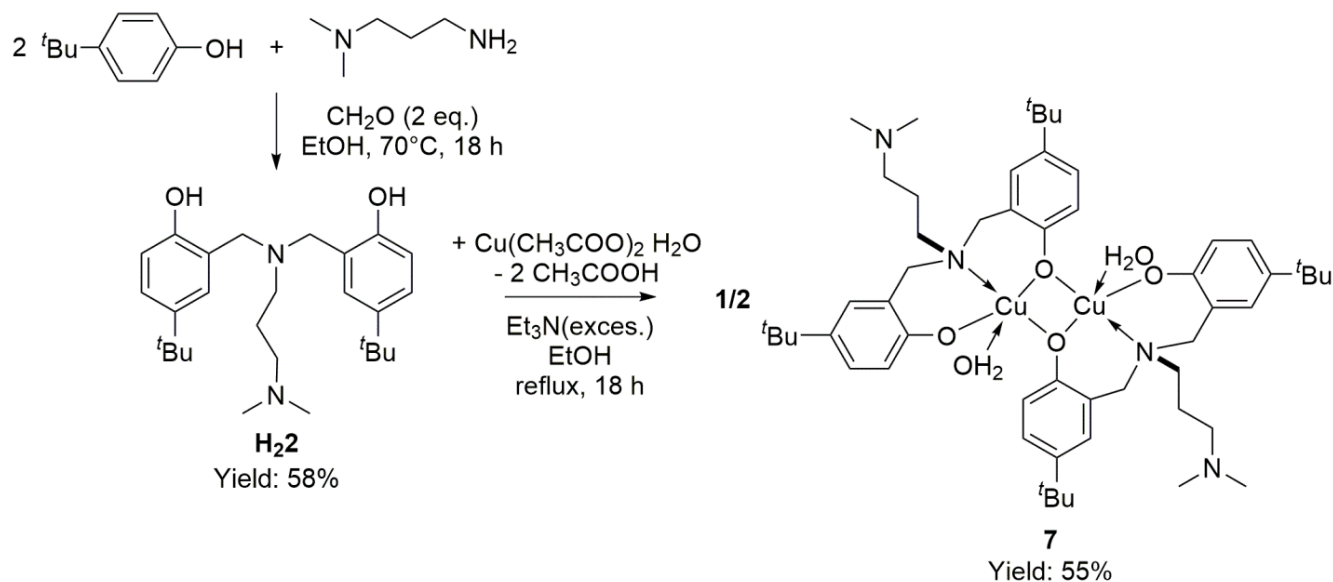


Schéma III-1: Synthèse du complexe (7) provenant du pro-ligand H₂2.

III.3- Etude cristallographique du complexe (7) :

Le complexe $[\text{Cu}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (7) cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace $P2_1/c$. Le tableau III-1 résume les résultats des données cristallographiques

Tableau III-1: Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé 7

Composé	7
Formule empirique	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{CuN}_2\text{O}_3$
Masse molaire	506.16
T (K)	173(2)
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (14)
a (Å)	17.9676 (13)
b (Å)	5.8951 (5)
c (Å)	25.511 (2)
β (°)	91.754 (4)°
V (Å ³)	2700.9 (4)
Z	4
D_{calc}	1.245
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.84
$F(0\ 0\ 0)$	1084
Dimensions du monocristal (mm^3)	0.30 x 0.15 x 0.05
Domaine angulaire (°)	2.3 à 25.00
Réflexions mesurées	36015
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4752 (0.054)

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

Completeness (%)	91.0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.745-0.686
Méthode d'affinement	F^2
Données/restreints/paramètres	4752 / 39 / 300
Goodness-of-fit (GOF) sur F^2	1.031
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.040, 0.092
R_1 , wR_2 (toutes les données)	0.057, 0.104
Densité résiduelle ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.53 / -0.71

III.3.1- Description de la structure (7) :

Le complexe **7** est un composé dinucléaire ponté par des atomes d'oxygène du ligand et organisé autour d'un centre d'inversion.

Chacun des atomes de Cu est penta-coordonné (CuO_4N) par trois atomes d'oxygène ; deux fournis par les groupements phénolates du ligand principal (O1 et O2) et un autre phénolate du ligand portant le second atome de Cu (O1ⁱ: $-x+1, -y+1, -z+1$), un atome d'azote du groupement amine définissant le plan équatorial, tandis que la position axiale est occupée par l'oxygène de la molécule d'eau. En appliquant les éléments de symétrie du groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de donner un complexe bimétallique centrosymétrique dont la formule est la suivante : $[\text{Cu}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (voir Figure III-1).

Le paramètre d'indice de trigonalité ^[9] [$\tau = (\theta_1 - \theta_2) / 60$, où θ_1 et θ_2 sont les deux plus grands angles de la sphère de coordination L-M-L] a été calculé pour le site de cuivre pentadenté^[10,11], le complexe **7** indique un degré de distorsion ($\tau = 0,16$) (pour une pyramide carrée parfaite $\tau = 0$ et pour une bipyramide trigonale parfaite $\tau = 1$), et présente un environnement pyramidal à base carré, la distorsion dans cette géométrie est observée à travers les angles O1–Cu1–O1w $89,72^\circ$ et N–Cu–O1w $96,39^\circ$ qui s'écartent considérablement des angles associés à une géométrie pyramidale carrée parfaite.

Les longueurs de liaison entre le cuivre et les atomes d'oxygène phénoliques sont légèrement différentes Cu1–O2 $1,884(2) \text{ \AA}$, Cu1–O1 $1,933(2) \text{ \AA}$ et Cu1–O1ⁱ $1,954(2) \text{ \AA}$, comparable à la valeur la plus courte correspondant à l'atome d'oxygène terminale non chélatant^[12]. Les distances Cu–O dans le plan équatorial sont plus courtes que la distance de liaison axiale Cu–O1W ($2,696(3) \text{ \AA}$), et typiques pour une configuration d⁹ de l'ion Cu^{II}. Les distances de liaison Cu–O dans le complexe **7**, peuvent être considérées raisonnables et sont similaires à celles rapportées

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

pour les systèmes de cuivre(II) analogues^[13-15]. La distance Cu-N1 1,997(2) Å, se situe dans la plage normale pour des interactions de ce type [1,925-2,097 Å]^[16-20].

Les deux atomes de cuivre du complexe **7** sont liés par un double pont oxygène (μ -O)₂, aboutissant à un angle de pont Cu-O-Cuⁱ 102,98(2)° et une distance Cu-Cu 3,0419(8) Å. La distance se situe dans la plage des distances connues de Cu-Cu dans les systèmes polynucléaires à double pont en cuivre^[13-15]. De plus, la disposition du ligand est telle que les atomes d'azote apicaux (N2, N2ⁱ) sont dans une disposition **anti**, de même pour les molécules d'eau (O1w, O1wⁱ) (voir figure III-1).

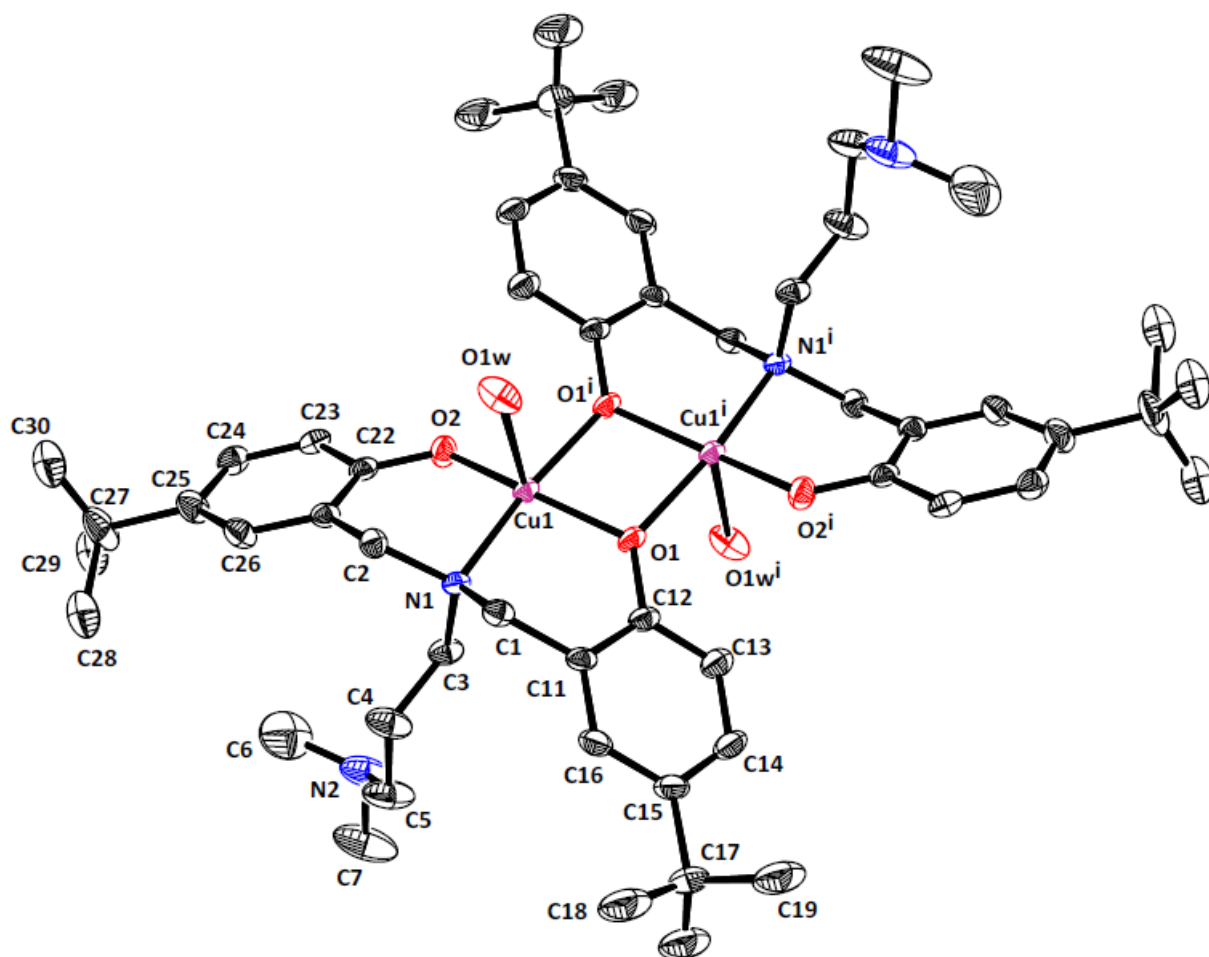


Figure III-1: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **7**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.
Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Tableau III-2. Longueurs de liaison en (Å) et les angles en (°) sélectionnés dans la structure (7).

(7)

Cu1-O2	1.884 (2)
Cu1-O1	1.933(2)
Cu1-O1 ⁱ	1.954(2)
Cu1-N1	1.997 (3)
Cu1-O1W	2.696(3)
Cu1-Cu1 ⁱ	3.0419 (8)
O2-Cu1-O1	159.21 (11)
O2-Cu1-O1 ⁱ	95.13 (10)
O1-Cu1-O1 ⁱ	77.02 (11)
O2-Cu1-N1	95.22 (11)
O1-Cu1-N1	94.04 (11)
O1 ⁱ -Cu1-N1	169.35 (11)
O2-Cu1-Cu1 ⁱ	135.65 (8)
O1-Cu1-Cu1 ⁱ	38.76 (7)
O1 ⁱ -Cu1-Cu1 ⁱ	38.26 (7)
N1-Cu1-Cu1 ⁱ	132.54 (8)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

La figure suivante montre l'empilement cristallin du complexe **7** assuré par une liaison hydrogène de type O_{1W}-H_{1W}...O₂ entre la molécule d'eau et l'atome d'oxygène fourni par le groupement phénolate du ligand **2** de la molécule adjacente. De plus il existe une interaction de type O-H... π assurant la cohésion entre les dimères selon l'axe b (Tableau III-3, Figure III-2).

Tableau III-3 : Liaison hydrogène et interaction de type O-H...O et O-H... π dans le composé **7**

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1W—H1W...O2 ⁱ	0.85(1)	1.99(2)	2.834(4)	170(4)
O1W—H2W...Cg1 ⁱⁱ	0.845(13)	2.90(4)	3.526(3)	132(3)

Codes de symétrie : (i) $x, y+1, z$, (ii) $1-x, 2-y, 1-z$,

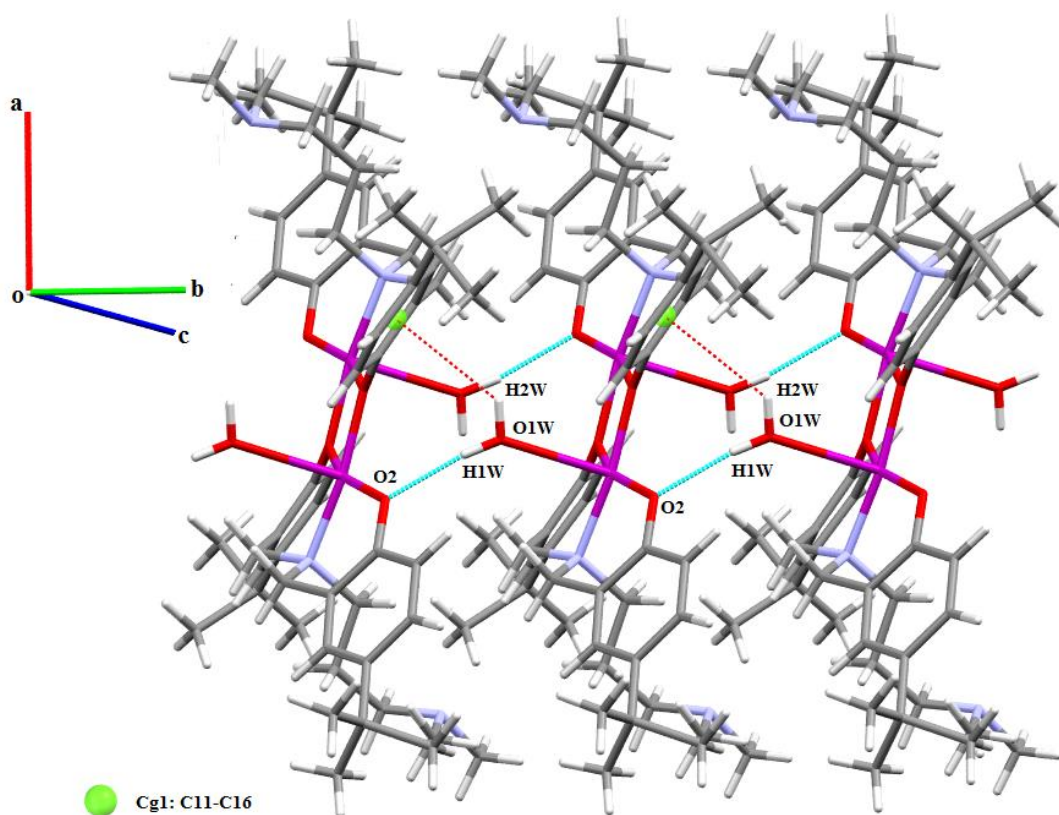


Figure III-2 : Liaisons hydrogène de type $O_{1W}-H_{1W}\dots O_2$, et interaction $O_{1W}-H_{2W}\dots Cg_1$ sur le plan (ab).

III.4- Synthèse des complexes $[Co_2(C_{27}H_{40}N_2O_2)]$ (**8**) et $[Co_2(C_{27}H_{40}N_2O_2)] \cdot CHCl_3$ (**9**) :

Les complexes de cobalt(II) **8** et **9** ont été obtenus avec de bons rendements (83-88%). Là encore, ces rendements peuvent être légèrement améliorés par des cristallisations répétitives (chacune sur plusieurs jours/semaines) de la solution mère (Schéma III-2).

Les structures moléculaires à l'état solide des complexes **8** et **9**, établies par diffraction des rayons X sur un monocristal, sont décrites aux figures III-3 et III-4, respectivement.

Les deux composés dinucléaires **8** et **9** ont des structures très similaires au complexe de cuivre **7** précédemment décrit (voir ci-dessus). Cependant le mode de coordination du ligand diffère, il adopte un mode tridentate pour le complexe **7**, contrairement aux complexes **8**, **9** avec un mode tétradente.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

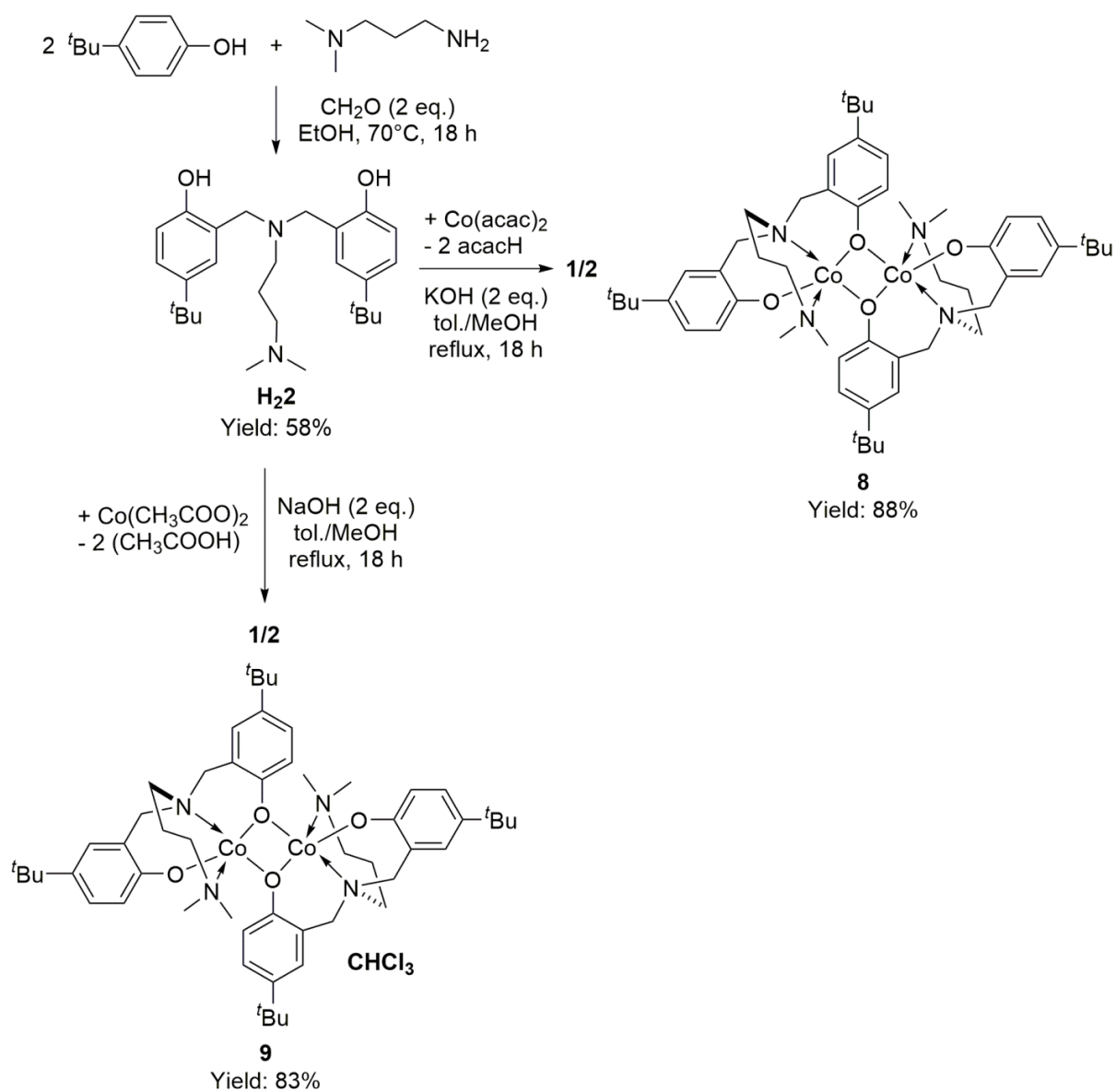


Schéma III-2: Synthèse des complexes (**8**) et (**9**.CHCl₃) provenant du pro-ligand **H22**.

III.3- Etude cristallographique des complexes (**8**) et (**9**.CHCl₃) :

L'obtention des composés **8** et **9** sous forme de monocristaux nous a permis de faire une étude structurale par diffraction de rayons X dont les résultats sont regroupés dans le tableau III-4.

Les longueurs et les angles de liaison sélectionnés sont répertoriés dans les tableaux III-5, III-6.

Tableau III-4: Données cristallographiques et résultats d'affinements des composés **8** et **9.CHCl₃**.

Composé	8	9.CHCl₃
Formule empirique	C ₂₇ H ₄₀ CoN ₂ O ₂	C ₂₇ H ₄₀ CoN ₂ O ₂ .CHCl ₃
Masse molaire	483.55	602.91
T (K)	173(2)	173(2)
λ (Mo)(Å)	0.71073	0.71073
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1(2)	<i>P</i> -1(2)
<i>a</i> (Å)	7.6154 (6)	11.1896 (4)
<i>b</i> (Å)	13.3577 (12)	11.8262 (6)
<i>c</i> (Å)	14.5421 (11)	13.9587 (5)
α (°)	92.792 (7)	110.589 (2)
β (°)	100.274 (6)	90.937 (2)
γ (°)	106.251 (7)	118.182 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1389.8 (2)	1486.47 (11)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.155	1.347
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.64	0.87
<i>F</i> (0 0 0)	518	634
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.37 x 0.10 x 0.05	0.50 x 0.13 x 0.12
Mode de balayage (°)	2.3 à 25.00	2.4 à 24.8
Réflexions mesurées	22725	40512
Réflexions Indpt (<i>R</i> _{int})	22725 (0.000)	6074 (0.037)
Completeness (%)	99.2	99.5
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan
Transmission Max./Min.	1.000- 0.579	0.745-0.690
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
Données/restreints/paramètres	22725 / 15 / 292	6074 / 15 / 321
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.06	1.03
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.112, 0.2661	0.0425, 0.1022
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.1432, 0.2899	0.0524, 0.1095
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	1.17 / -1.10	0.89 / -0.71

III.5.1- Description des structures (**8**) et (**9.CHCl₃**) :

L'unité asymétrique des deux structures **8**, **9** est constituée de la moitié du complexe [C₂₇H₄₀CoN₂O₂]₂, l'autre moitié est générée par symétrie, et se situe sur un centre d'inversion d'un groupe d'espace commun *P*-1. Les deux structures sont très similaires avec en plus une molécule de solvatation chloroforme pour l'adduit **9**, Figure III-3 et III-4.

Dans les deux structures, chaque atome de Co est pentacoordinné (CuO₄N) par trois atomes d'oxygène ; deux fournis par les groupements phénolates du ligand principal **2** (O1 et O2) et un autre phénolate du ligand portant le second centre de Co^{II} (O1ⁱ: -x+1, -y+1, -z+1), un atome d'azote N1 du ligand définissant le plan équatorial, tandis que la position axiale est occupée par le deuxième atome d'azote N2 du groupement NMe₂ (voir Figure III-3 et III-4).

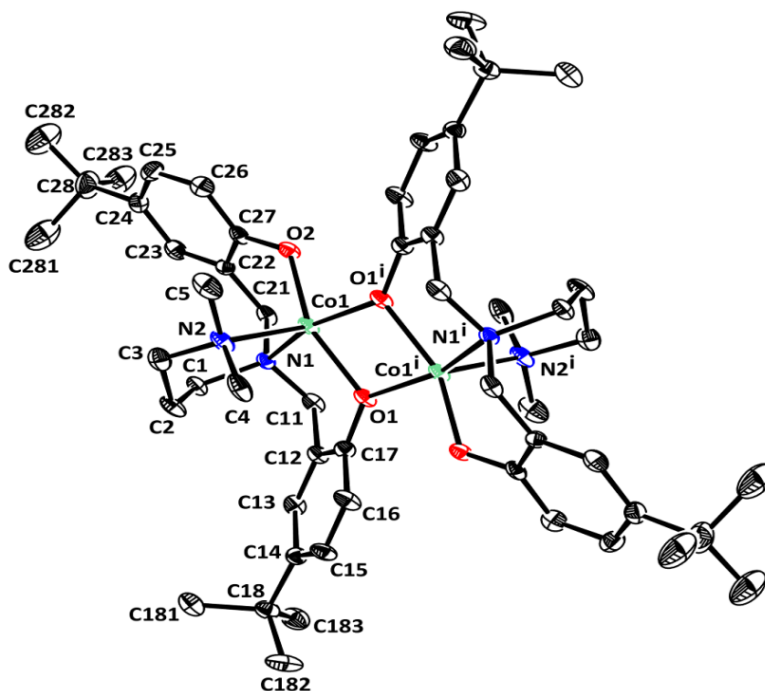


Figure III-3: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **8**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

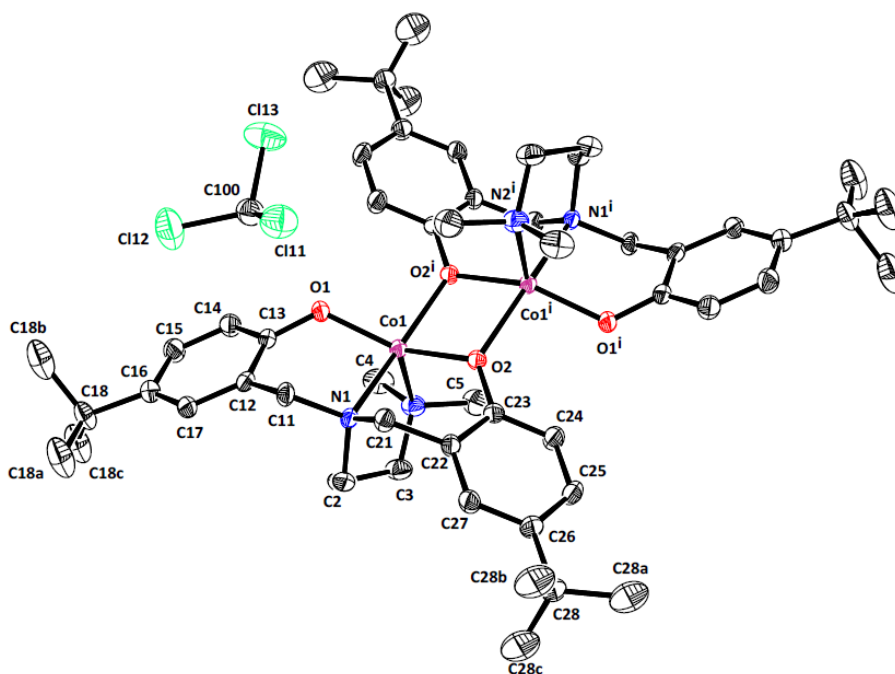


Figure III-4: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **9**.CHCl₃. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Code de symétrie : (i) $-x, -y, -z+1$. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

Il est intéressant de noter que dans ces structures, les deux atomes d'azote du ligand (N1 central et N2 pendant) se coordinent aux ions de cobalt en mode chélatant et formant ainsi un métallo-cycle déformé à six chaînons, contrairement au complexe de cuivre **7**.

La géométrie autour de chaque ion Co^{II} dans les complexes **8** et **9** est la même que celle du dimère de cuivre (complexe **7**), pyramidal à base carré déformée [géométrie pyramidale-carrée idéale $\tau = 0$] [10,11] avec : $\tau_8 = 0.093$ et $\tau_9 = 0.165$ pour les dimères **8** et **9**, respectivement. La distorsion dans cette géométrie est observée à travers les angles O1-Co1-N1 $89,79^\circ$ (10) et N2-Co1-N1 $98,35^\circ$ (11) pour le complexe **8** et à travers les angles O1-Co1-N1 $87,72^\circ$ (7) et N2-Co1-N1 $98,19^\circ$ (8) pour le complexe **9**, qui s'écartent considérablement des angles associés à une géométrie pyramidale carrée parfaite [21].

Concernant les longueurs de liaison entre le cobalt et les atomes d'oxygène : Co1-O1 $2,015(3)$ Å est plus courte que Co1-O1ⁱ $2,128(5)$ Å pour le complexe **8**, et Co1-O2 $1,989(16)$ Å est plus courte que Co1-O2ⁱ $2,129(16)$ Å pour le complexe **9**. Cette différence révèle que le pont (μ -O)₂ est légèrement asymétrique. La même tendance s'applique au complexe de cuivre **7**, bien que l'ampleur de l'asymétrie soit moindre (environ $0,02$ Å). Cependant, ces distances sont comprises dans la plage définie par les valeurs moyennes de Co-O_{phénolates} observées dans d'autres complexes pentacoordinés de cobalt(II) [22-25].

Les distances cobalt-amine : Co-N1 $2,264(3)$ Å et Co-N2 $2,117(3)$ Å du complexe **8** et Co-N1 $2,253(19)$ Å et Co-N2 $2,127(2)$ Å du complexe **9** sont très proches. Il convient de noter que les distances de liaison Co-N dans les deux complexes **8** et **9** sont similaires à celles précédemment rapporté dans les complexes de Co^{II} -bis(phénolates) pour les liaisons apicales $\text{Me}_2\text{N-Co}$ et pour les liaisons Co-N_{tridentate} [26-30].

Les deux atomes de cobalt des complexes **8** et **9** sont liés chacun par un double pont oxo (μ -O)₂, aboutissant à un angle de pont Co1-O1-Co1ⁱ $101,57(11)^\circ$ pour le complexe **8** et un angle de pont Co1-O2-Co1ⁱ $101,50(7)^\circ$ pour le complexe **9** avec des distances Co-Coⁱ $3,211(11)$ Å [(i) : $-x+1, -y+1, -z+1$] pour le complexe **8** et Co-Coⁱ $3,190(6)$ Å [(i) : $-x, -y, -z+1$] pour le complexe **9**. Les distances se situent dans la plage des distances connues de Co-Co dans les systèmes polynucléaires ponté par des phénols [22,23,31]. Dans les deux complexes le ligand adopte la disposition **anti** (Figure III-5).

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

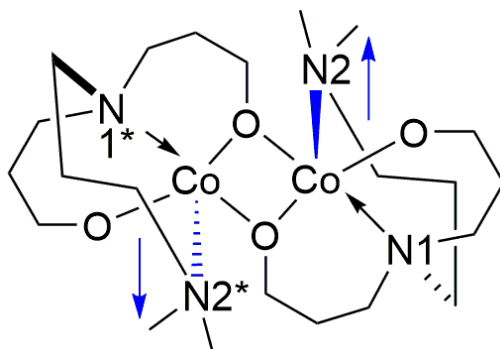


Figure III-5: Représentation de la configuration « anti ».

Complexe **8** : (*) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Complexe **9**.CHCl₃ : (*) $-x, -y, -z+1$.

Tableau III-4 et III-5 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés dans les composés **8** et **9**.CHCl₃.

(8)		(9)	
Co1-O2	1.937 (5)	Co1-O1	1.9313 (16)
Co1-O1	2.015 (6)	Co1-O2	1.9890 (16)
Co1-N2	2.117 (7)	Co1-N2	2.127 (2)
Co1-O1 ⁱ	2.128 (5)	Co1-O2 ⁱ	2.1290 (16)
Co1-N1	2.264 (7)	Co1-N1	2.2553 (19)
Co1- Co1 ⁱ	3.2110(11)	Co1 ⁱ -O2	2.1291 (16)
O2-Co1-O1	155.7 (2)	O1-Co1-O2	152.51 (8)
O2-Co1-N2	101.2 (3)	O1-Co1-N2	106.56 (8)
O1-Co1-N2	103.0 (3)	O2-Co1-N2	100.81 (8)
O2-Co1-O1 ⁱ	95.9 (2)	O1-Co1-O2 ⁱ	95.24 (6)
O1-Co1-O1 ⁱ	78.4 (2)	O2-Co1-O2 ⁱ	78.50 (7)
N2-Co1-O1 ⁱ	98.4 (2)	N2-Co1-O2 ⁱ	97.55 (7)
O2-Co1-N1	88.9 (2)	O1-Co1-N1	87.72 (7)
O1-Co1-N1	89.8 (2)	O2-Co1-N1	90.90 (7)
N2-Co1-N1	98.3 (2)	N2-Co1-N1	98.19 (8)
O1 ⁱ -Co1-N1	161.3 (2)	O2 ⁱ -Co1-N1	162.43 (7)

Codes de symétrie : (i) $1-x, 1-y, 1-z$

Codes de symétrie : (i) $-x, -y, -z+1$

Comme le montre la figure III-6, l'empilement cristallin est assuré par une liaison hydrogène intermoléculaire de type C-H...O qui s'établit entre un atome de carbone de la chaîne carbonée

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

entre les deux azotes et un atome d'oxygène du donneur phénolate et des interactions faibles de type C-H... π qui stabilisent le réseau cristallin selon l'axe [100] (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Liaisons hydrogène de type C-H...O et interactions C-H... π dans le composé **8**

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
C4-H4C...O2 ⁱⁱ	0.96	2.58	3.379(5)	141
C2-H2A ...Cg1	0.97	2.85	3.703(5)	148
C3-H3B...Cg2 ⁱⁱ	0.97	2.67	3.619(4)	166

Codes de symétrie : (ii) $-1+x, y, z$

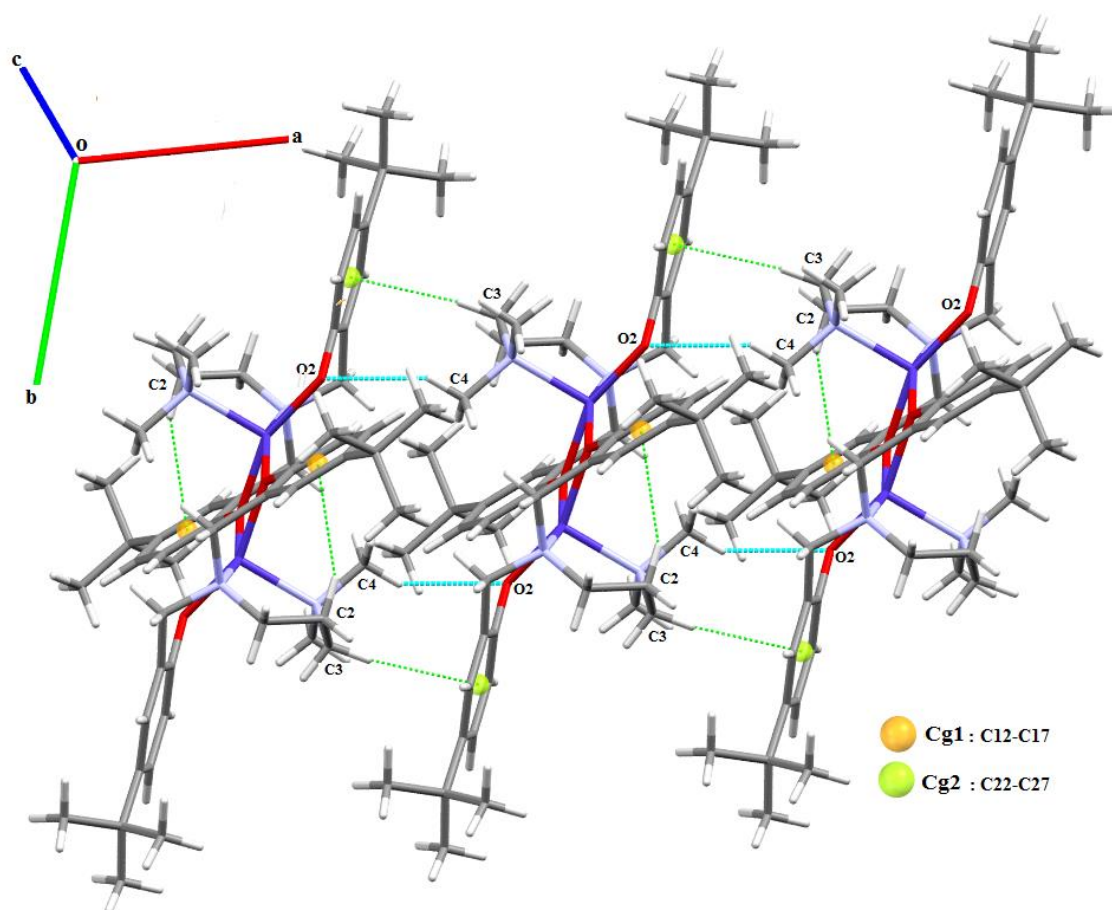


Figure III-6: Liaisons hydrogène de type C-H...O et interaction C-H... π selon l'axe [100] dans le composé **8**.

III.6- Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$ (**10**):

En présence de l'hydroxyde de sodium, la réaction de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et **H21** (Schéma III-3) fournit un complexe de fer(III) (**10**) avec un rendement moyen (47%). Ce complexe a été obtenu sous forme de cristaux noir convenables pour la diffraction des rayons X.

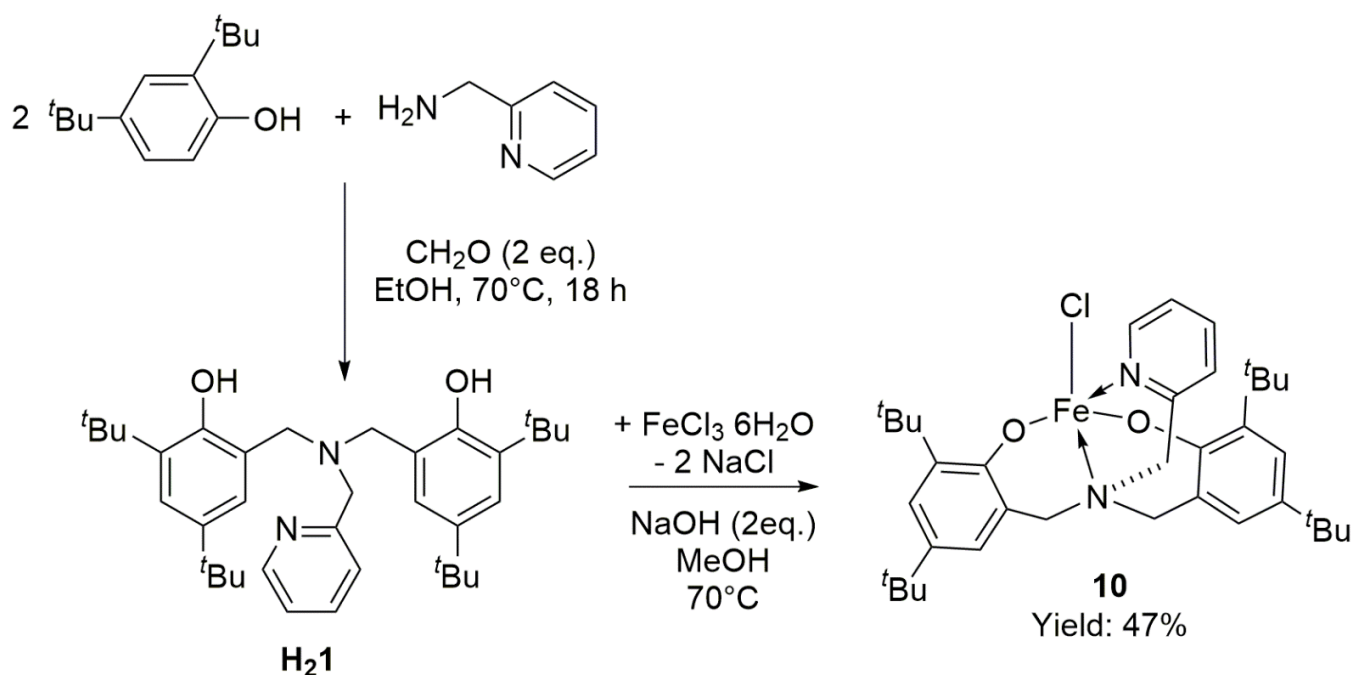


Schéma III-3: Synthèse du complexe (**10**) provenant du pro-ligand **H21**.

III.7- Etude cristallographique du complexe (**10**):

Le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}]$ (**10**) cristallise dans le système cristallin monoclinique, le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Le tableau III-7 résume les données cristallographiques et les résultats de l'affinement.

Tableau III-7: Données cristallographiques et résultats d'affinement du composé **10**.

Composé	10
Formule empirique	C ₃₆ Cl FeN ₂ O ₂
Masse molaire	583.68
T (K)	173(2)
λ (Mo)(Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	17.3497 (12)
b (Å)	8.9955 (5)
c (Å)	24.2373 (19)
β (°)	106.427 (8)
V (Å ³)	3628.3 (5)
Z	4
D _{calc} ,	1.290
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.517
F(0 0 0)	1156
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.37 x 0.10 x 0.05
Domaine angulaire (°)	1.7 à 22.00
Réflexions mesurées	54491
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4445 (0.180)
Completeness (%)	99.9
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.7452 et 0.3888
Méthode d'affinement	F^2
Données/restreints/paramètres	4445/11/379
Goodness-of-fit (GOF) sur F^2	1.22
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.130, 0.302
R_1, wR_2 (toutes les données)	0.107, 0.279
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.784, -0.812

III.7.1- Description de la structure (10):

Comme le montre la figure III-7, l'unité asymétrique du complexe **10** est constituée d'un ion fer(III) pentacoordinné au ligand **1** (tétradenté) par le biais des deux atomes d'oxygène de groupements phénolates, deux atomes d'azote et un atome de chlore.

La géométrie autour du centre métallique est une bipyramide trigonale déformée (paramètre d'indice de trigonalité $\tau^{[9]}$ est de 0,77 pour le complexe **10**), [$\tau = (\beta - \alpha)/60$, où β représente N1-Fe-Cl1 168,3(3)° et α représente O2-Fe-N2 121,7(3)°).

L'ion de fer(III) est lié à deux atomes d'oxygène phénolate (O1 et O2) et à l'atome d'azote N2 du groupe pyridine, qui définissent le plan trigonal de la bipyramide. L'atome d'azote central N1 du

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

ligand et l'ion chlorure occupent les sites apicaux. L'atome de fer est dévié du plan basal de $-0,225(14)$ Å.

Dans le complexe **10**, la distance Fe1-O1 est de $1,881(7)$ Å et Fe1-O2 est de $1,872(7)$ Å. Ces longueurs de liaison sont similaires à celles observées dans un complexe similaire de fer(III) de géométrie bipyramidal trigonal apparenté supporté par un ligand de type diamine-bis(phénolates) portant des groupes aromatiques substitués ^[32]. Ces distances sont plus courtes que la longueur moyenne de la liaison octaédrique Fe-O de $1,92$ Å, ce qui suggère un chevauchement relativement fort entre le fer et l'oxygène ^[33-34], qui est compatible avec le nombre inférieur de coordination.

La distance Fe1-Cl1 $2,287$ Å est dans la même plage que celle des complexes de fer(III) octaédriques ^[34-35-36].

L'angle N1-Fe1-Cl est de $168,3(3)^\circ$, soit légèrement déformé par rapport à la géométrie linéaire idéale; il est détourné des groupes phénolates et dirigé vers les donneurs d'azote.

L'azote pyridine N2 est assez fortement lié au fer, comme le montre la longueur de la liaison Fe1-N2 de $2,157(9)$ Å. L'azote apical est lié plus faiblement et présente une distance de liaison Fe1-N1 de $2,245(9)$ Å. Ces valeurs sont typiques de complexes de type $\text{FeCl}[\text{O}_2\text{NN}']$ ^[32].

Les angles de liaison Fe-O-Cl (Fe1-O1-C122 : $133,1(7)^\circ$ et Fe1-O2-C112 : $137,0(6)^\circ$) sont plus grands que ceux observés dans un complexe proche structurellement $\text{FeCl}[\text{O}_2\text{NN}']$ ^[32], qui présente des angles de liaison Fe-O-Cl de 122° . Ces grands angles de liaison suggèrent que les atomes O1 et O2 possèdent des degrés d'hybridation sp^2 plus faibles que leurs homologues $\text{FeCl}[\text{O}_2\text{NN}]$.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

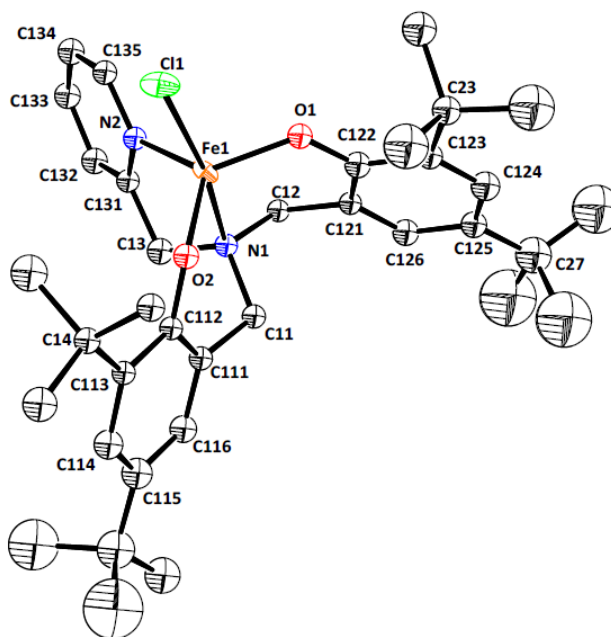


Figure III-7: Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **10**. Les atomes d'hydrogène ont été omis dû au désordre important des tBu. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Tableau III.8: Longueurs de liaison en (Å) et les angles en (°) sélectionnée dans la structure (**10**).

10	
Fe1-O2	1.872 (7)
Fe1-O1	1.881 (7)
Fe1-N2	2.157 (9)
Fe1-N1	2.245 (9)
Fe1-Cl1	2.287 (3)
O2-Fe1-O1	121.0 (4)
O2-Fe1-N2	121.7 (3)
O1-Fe1-N2	113.4 (3)
O2-Fe1-N1	86.2 (3)
O1-Fe1-N1	88.2 (3)
N2-Fe1-N1	75.7 (3)
O2-Fe1-Cl1	97.4 (2)
O1-Fe1-Cl1	99.4 (2)
N2-Fe1-Cl1	93.0 (3)
N1-Fe1-Cl1	168.3 (3)

III.8- Test de polymérisation du complexe 9:

Nous avons testé le complexe 9 en tant que modérateur OMRP, en association avec un amorceur radicalaire AIBN.

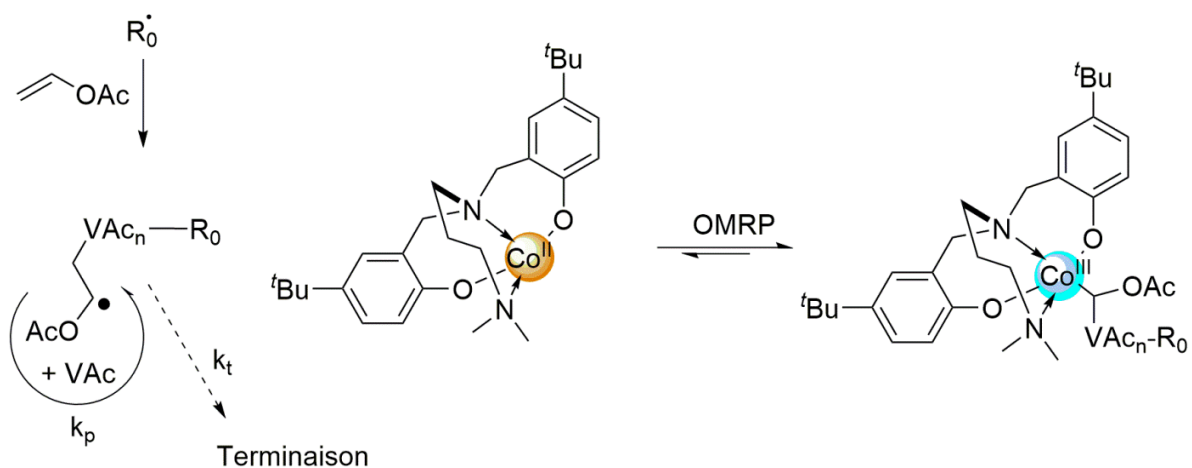


Schéma III-4: Polymérisation radicalaire du vinyle acétate.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'accessibilité de sites de coordination du complexe 9, par clivage des ponts oxo avec une base de Lewis (pyridine) pour différentes concentrations.

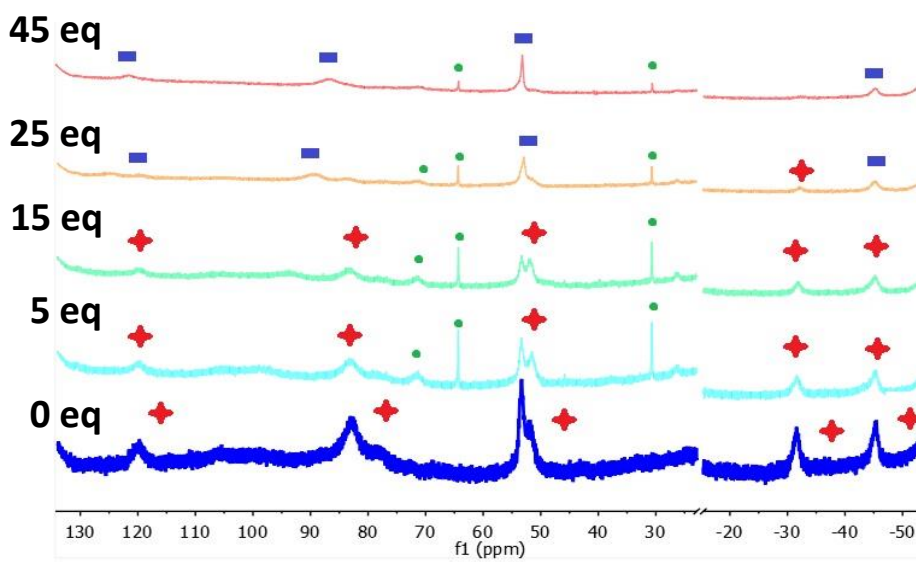


Figure III-8: Spectre RMN ^1H 400 MHz (CDCl_3) à divers ratios de pyridine.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

D'après le spectre RMN (Figure III-8) le complexe de cobalt présente deux sites de coordination, lorsqu'on ajoute un solvant coordinant (ici la pyridine) on voit l'apparition d'un nouveau complexe, qui correspond d'abord au mono adduit puis au bis adduit pyridine, Schéma III-5.

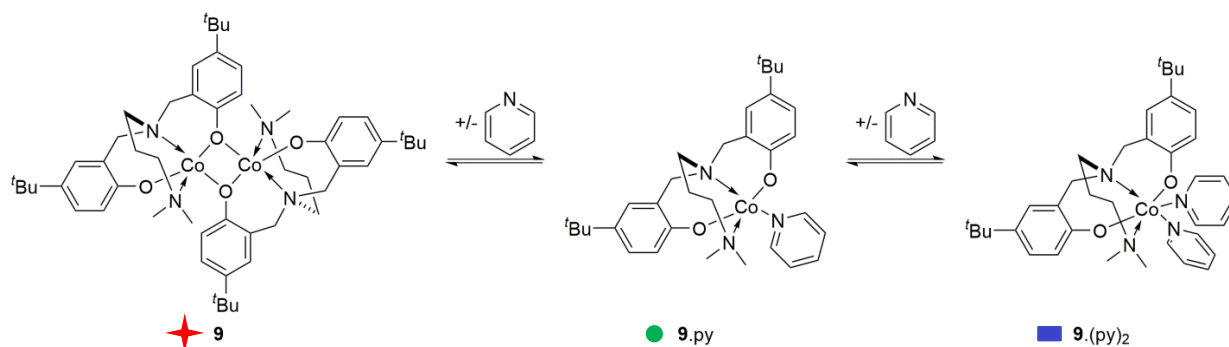


Schéma III-5: Clivage des ponts cobalt dans le complexe **9** avec une base de Lewis (pyridine).

Tous les tests de polymérisation ont été réalisés sous atmosphère contrôlée, dans de la verrerie séchée à l'étuve et en utilisant des monomères et des solvants distillés et dégazés.

Les tests de polymérisation avec l'acétate de vinyle (VAc), tert-butyl acrylate et le styrène en tant que monomères ont été réalisés avec les ratios suivants : Monomère/AIBN/Co^{II} 100/0.6/1 respectivement, nous nous limiterons aux résultats obtenus pour le vinyle acétate.

Monomères	AIBN	Solubilité
Vinyle acétate	0.6	Partiellement
<i>tert</i> -butyle acrylate	0.6	Soluble
Styrène	0.6	Soluble

L'augmentation de la réactivité

Le tracé de la consommation du monomère en fonction du temps indique une cinétique de pseudo-premier ordre pour la polymérisation du VAc.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

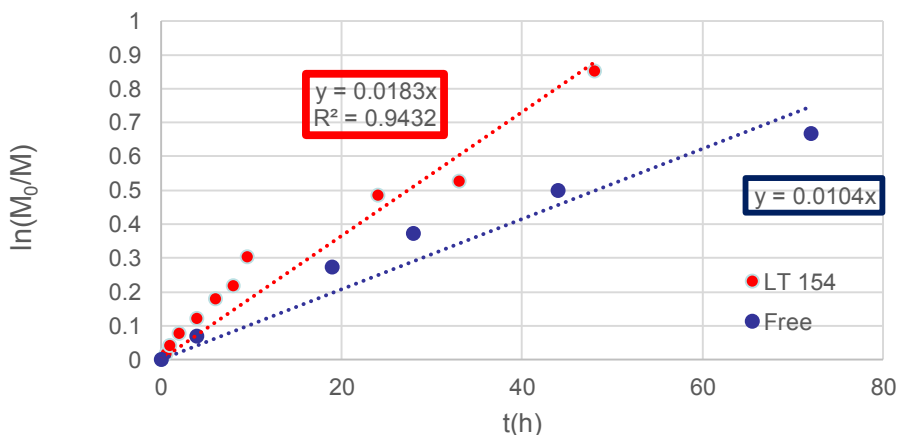


Figure III-9: Tracé cinétique de la réaction de polymérisation VAc/AIBN (100/0.6).

La droite en pointillés correspond à la droite idéale qui se rapprocherait le plus d'une polymérisation d'ordre 1. C'est-à-dire une consommation constante du monomère en fonction du temps « régression linéaire par rapport aux points expérimentaux ». La pente de la droite (0.0183 (rouge) et 0.104 (bleu) correspond à la « vitesse » de la polymérisation. Le R est la déviation des points expérimentaux par rapport à aux points idéaux : plus il est proche de 1, plus les points expérimentaux sont proches de la droite idéale donc la polymérisation d'ordre 1.

Nous constatons que la cinétique est plutôt bonne, néanmoins les polymères formés ne sont pas bien définis comme le confirme les tracés de chromatographie d'exclusion stérique (SEC), obtenus par détection UV (THF, 35°C) après précipitation et séchage des polymères (pas de monomère résiduel). On peut noter que quasiment tous les tracés se superposent (Figure III-10), donc tous les polymères ont à peu près la même taille (M_n), donc pas d'évolution de la masse molaire en fonction de la conversion. Ce qui peut soit provenir du fait qu'il n'y a pas de contrôle de la polymérisation (dû au manque de solubilité), soit il peut y avoir du transfert de chaîne catalytique (TCC). Sur le tracer rose, il y a un 2^e pic, mais vu la finesse et sa forme en générale, il s'agit d'un artefact du détecteur UV.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

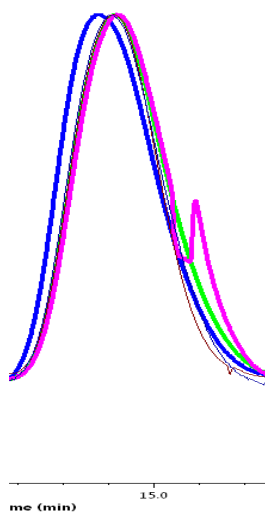


Figure III-10: Superposition des tracés (SEC) obtenus par détection UV (THF, 35°C).

III.8- Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre avait pour but principal de synthétiser des complexes originaux conçus pour des tests ultérieurs en tant qu'agents de contrôle pour la polymérisation radicalaire.

Une série de trois complexes dinucléaires de type $[\kappa^4-(N_2,O_2)M]_2$ ($M = Cu$ et Co), a été synthétisée à partir du nouveau pro-ligand $H_2\mathbf{2}$, et un complexe mononucléaire $[\kappa^4-(N_2,O_2)Fe-Cl]$ à partir du pro-ligand $H_2\mathbf{1}$.

Une étude cristallographique détaillée a été réalisée sur les différents complexes obtenus. Différents modes de coordination de ces ligands tétradentés dianioniques ont été observés et détaillés :

1. Pyramide à base carrée pour les dimères **7**, **8** et **9**. Bien que cette géométrie soit commune, le mode de coordination du ligand $H_2\mathbf{2}$ diffère, il adopte un mode tridenté pour le dimère du cuivre **7**, la sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau, tandis que l'atome terminal N_2 reste libre. Contrairement aux complexes **8** et **9**, dans lesquels le ligand adopte un mode tétradenté ou l'amine 3-(diméthylamino)-1-propylamine se coordonne aux ions de cobalt en mode chélatant et forme un cycle chélaté déformé à six membres.
2. Bipyramide trigonale pour le complexe mononucléaire **10**, où le ligand $H_2\mathbf{1}$ adopte un mode de coordination tétradenté, la sphère de coordination est complétée par un atome de chlore.

Cette étude nous a permis également de décrire l'empilement cristallin des différentes structures assuré selon le cas par des interactions de type $O-H...O$, $C-H...O$ et $C-H...π$.

La nature des atomes donneurs, azote et oxygène, confère une stabilité thermodynamique aux complexes et une protection stérique forte des centres métalliques.

Le clivage des ponts oxo sur le complexe dinucléaire de cobalt(II) (**9**) par une base de Lewis nous a permis d'établir qu'il y avait une bonne accessibilité de sites de coordination pour le piégeage d'un radical carboné, avec l'apparition de nouveaux complexes mono- puis bis-adduit pyridine.

Nous avons testé le complexe **9** en tant que modérateur/agent de contrôle pour la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle en association avec un initiateur radicalaire (AIBN). Le test de polymérisation avec l'acétate de vinyle a révélé une cinétique de pseudo-premier ordre, mais

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

la polymérisation n'est pas contrôlée et ceci est probablement dû à la faible solubilité du complexe dans le monomère.

III.9- Références:

1. Dean, R. K. Granville, S. L. Dawe, L. N. Decken, A. Hattenhauer, K. M. Kozak, C. M. Dalton Trans. (2010), 39, 548–559.
2. Das, U. K. Bobak, J. Fowler, C. Hann, S. E. Petten, C. F. Dawe, L. N. Decken, A. Kerton, F. M. Kozak, C. M. Dalton Trans. (2010), 39, 5462–5477.
3. Chowdhury, R. R. Crane, A. K. Fowler, C. Kwong, P. Kozak, C. M. Chem. Commun. (2008), 94–96.
4. Hasan, K. Fowler, C. Kwong, P. Crane, A. K. Collins, J. L. Kozak, C. M. Dalton Trans. (2008), 2991–2998.
5. Hasan, K. Dawe, L. N. Kozak, C. M. Eur. J. Inorg. Chem. (2011), 4610–4621.
6. Groysman, S. Goldberg, I. Kol, M. Genizi, E. Goldschmidt, Z. Organometallics. (2003), 22, 3013–3015.
7. Tshuva, E. Y. Goldberg, I. Kol, M. Goldschmidt, Z. Organometallics. (2001), 20, 3017–3028.
8. Altenbuchner, P. T. Soller, B. S. Kissling, S. Bachmann, T. Kronast, A. Vagin, S. I. Rieger, B. Macromolecules. (2014), 47, 7742–7749.
9. Addison, A. W. Rao, T. N. Reedijk, J. Van Rijn, J. Vershcoor, G. C. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984), 1349.
10. Ali, M. Ray, A. Sheldrick, W.S. Mayer-Figge, H. Gao, S. Sahmes, A.I. New J. Chem. (2004), 28, 412.
11. Addison, A.W. Rao, T.N. Reedijk, J. Rijn, J. van G. Verschoor, C. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984), 1349.
12. Vaartstra, B. A.; Samucle, J. A.; Barash, E. H.; Mertin, J. D.; Streib, W. E.; Gasser, C.; Cautton, K. G. J. Organomet. Chem. (1993), 449, 191–201.
13. Saimiya, H. Sunatsuki, Y. Kojima, M. Kashino, S. Kambe, T. Hirotsu, M. Akashi, H. Nakajima, K. Tokii, T. Chem, J. Soc., Dalton Trans. (2002), 3737.
14. Lonnon, D.G. Colbran, S.B. Craig, D.C. Eur. J. Inorg. Chem. (2006), 1190.
15. Wang, S. Pang, Z. Smith, K.D.L. Inorg. Chem. (1993), 32, 4992.
16. Vaidyanathan, M. Palaniandavar, M. Gopalan, R. S. Inorg. Chim. Acta. (2001), 324, 241–251.
17. Kong, D. Mao, J. Martell, A. E. Clearfield, A. Inorg. Chim. Acta. (2003), 342, 260–266.
18. Xie, Y. Liu, Q. Jiang, H. Ni, J. Eur. J. Inorg. Chem. (2003), 4010–4016.
19. Saimiya, H. Sunatsuki, Y. Kojima, M. Tokii, T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002), 3737–3742.
20. Addison, A. W. Rao, T. N. Reedijk, J. Rijn, J. Vershcoor, G.C. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984), 1349–1356.
21. Du, M. An, D. L. Guo, Y. M. Bu, X. H. J. Mol. Struct. (2002), 641, 193–198.
22. Furutachi, H. Okawa, H. Inorg. Chem. (1997), 36, 3911–3918.
23. Kita, S. Furutachi, H. H. Okawa, H. Inorg. Chem. (1999), 38, 4038–4045.

Chapitre III : Complexes de cuivre(II), cobalt(II) et fer(III) à ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) de type (ONNO)

24. Cini, R. *Acta Crystallogr.* (2001), C57, 1171-1173.
25. Jianing Zhang, Baolong Wang, Liying Wang, Junmin Sun, Yongfeng Zhang, Zhenzhu Cao, Zhenqiang Wu, *Appl.Organomet.Chem.* (2018), 32, e4077.
26. Mukherjee, A. Lloret, F. Mukherjee, R. *Eur.J.Inorg.Chem.* (2010), 1032.
27. Martín, C., Pizzolante, A., Escudero-Adán, E. C., & Kleij, A. W. (2017). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(18), 1921–1927.
28. Denan Wang, Lindeman, S.V. Fiedler, A.T. *Inorg.Chim.Acta* (2014), 421, 559.
29. Martin, C. Whiteoak, C.J. Martin, E. Escudero-Adan, E.C. Galan-Mascaros, J.R. W.Kleij, A. *Inorg.Chem.* (2014), 53, 11675.
30. A. Mukherjee, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* (2008), 47, 4471–4480.
31. Rodríguez, L. Labisbal, E. Sousa-Pedrares, A. Garcí'a-Vázquez, J. A. Romero, J. Durán, M. L. Real, J. A. Sousa, *A. Inorg. Chem.* (2006), 45, 7903–7914.
32. Velusamy, M. Palaniandavar, M. Gopalan, R.S. Kulkarni, G.U. *Inorg. Chem.* (200)3, 42, 8283.
33. Shongwe, M.S. Kaschula, C.H. Adsetts, M.S. Ainscough, E.W. Brodie, A.M. Morris, M.J. *Inorg. Chem.* (2005), 44, 3070.
34. Viswanathan, R. Palaniandavar, M. Balasubramanian, T. Muthiah, T.P. *Inorg. Chem.* (1998), 37, 2943.
35. Merkel, M. Muller, F. K. Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta* (2002), 337, 308.
36. McDevitt, M. R. Addison, A. W. Sinn, E. Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* (1990), 29, 3425.

Chapitre IV

Complexe de cuivre
(II) à ligand
tétradentés
dithioéther-
bis(phénolates) de
type (OSSO)

IV.1- Introduction :

La recherche de nouveaux catalyseurs de polymérisation basés sur des complexes de métaux de transition est un domaine d'intérêt majeur qui implique de nombreux groupes de recherche universitaires et industriels. Parmi ces complexes, ceux des métaux de transition avec des ligands [ON] ou [ONNO] offrent les propriétés les plus intéressantes [1-4]. Ces ligands jouent un rôle crucial sur l'activité et/ou la stéréosélectivité du catalyseur en modifiant les propriétés stériques et électroniques autour du métal.

Des complexes métalliques du groupe IV contenant des ligands diphenolates tétradentatés de type [OSSO] ont récemment été mis au point par Okuda et ses collaborateurs [5]. Il a été démontré que ces complexes métalliques du groupe IV offrent de très bonnes performances pour la polymérisation isotactique du styrène [5]. Les ligands de type [OSSO] bis(phénolato) rapportés sont structurellement classés en trois familles, en fonction de la taille des noyaux chélatants vers le centre du métal : 5-5-5, 5-6-5 et 6-5-6.

La première famille est basée sur une gamme compacte 5-5-5 d'anneaux chélate. Okuda et ses collaborateurs [5] ont préparé une série de ligands bis (phénolato-4,6-disubstitués) de type [OSSO] liés au 1,4-dithiabutane, par substitution nucléophile de 1,2-dibromoéthane par du 2-hydroxybenzénethiol 3,5-disubstitué en présence de NaOH (Schéma IV-1).

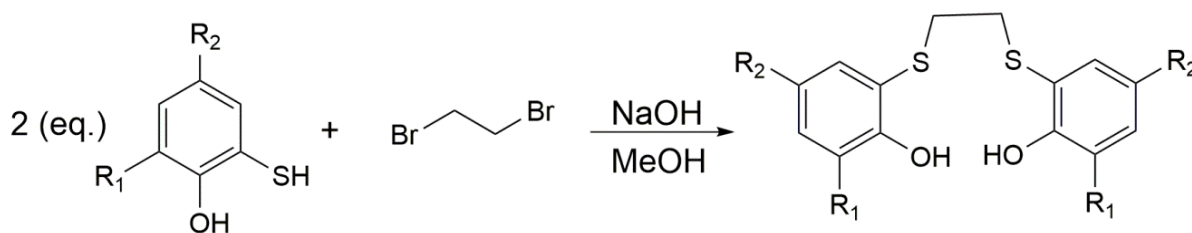


Schéma IV-1 : Synthèse de ligand de type [OSSO] à 5-5-5 cycles chélates.

La deuxième famille est basée sur des ligands de type [OSSO] comportant 5-6-5 réseaux d'anneaux chélates, la méthode de synthèse est similaire à celle des ligands de type [OSSO] à 5-5-5 cycles chélates. Ce type de pro-ligands est préparé par traitement de 1,3-dibromopropane avec du 2-hydroxybenzénethiol 3,5-disubstitué en présence de NaOH (Schéma IV-2).

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

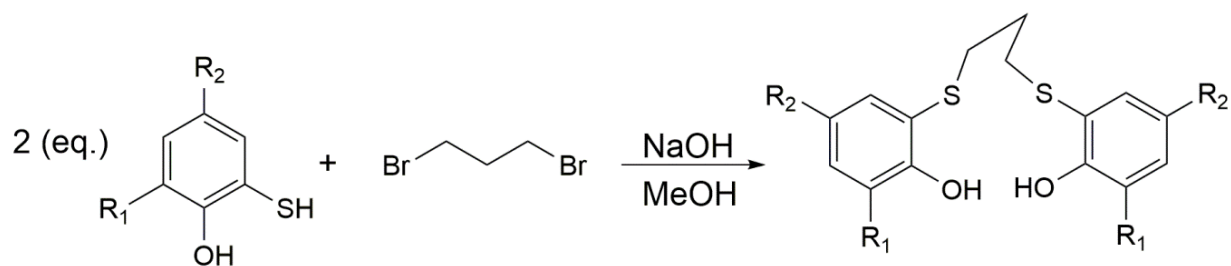


Schéma IV-2 : Synthèse de ligand de type [OSSO] à 5-6-5 cycles chélates.

La troisième famille, de type [OSSO] à 6-5-6 cycles chélates, est analogue aux ligands de type Salan [ONNO]. Kol et ses collaborateurs [6] ont rapporté le développement d'un ligand de type bis(phénolato) de type [OSSO], synthétisé par réaction entre l'éthanedithiol et deux équivalents de 2-(bromométhyl)-4,6-di-tert-butylphénol (Schéma IV-3).

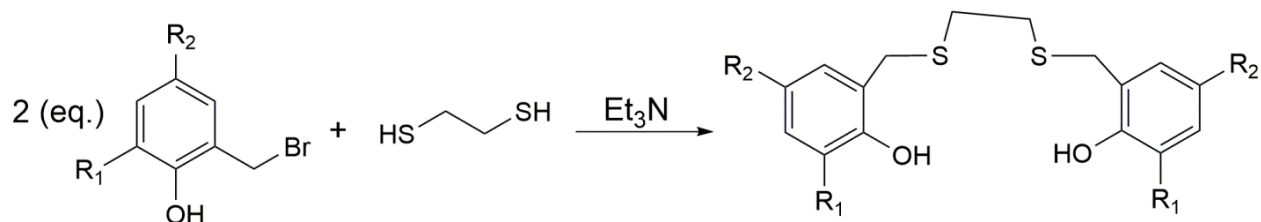


Schéma IV-3 : Synthèse de ligand de type [OSSO] à 6-5-6 cycles chélates.

Dans la présente partie, nous décrivons la préparation de deux ligands de type [OSSO] dianioniques tétradentés: H₂3, H₂4 à 5-5-5 et 6-5-6 cycles chélates, respectivement, ainsi que la coordination du ligand H₂4 vis-à-vis d'un précurseur de Cu^{II}.

IV.2- Synthèse du pro-ligand H₂3 (11) :

Ce ligand présente un espaceur éthanedithioéther lié aux phénols substitués par des groupes méthylène, il représente ainsi un analogue « thioéther » des ligands Salen (ONNO). Les ligands Salen sont synthétisés de manière pratique par une condensation de Mannich, qui n'est pas applicable aux analogues de type [OSSO] [7]. Nous nous sommes donc tournés vers une synthèse alternative reposant sur le caractère nucléophile effectif de la fonction thiol. Cette procédure de synthèse est basée sur la littérature [8,9] et comprend deux étapes : La synthèse de 2-(bromométhyl)-4,6-di-tert-butyl-phénol à partir du phénol disubstitué correspondant (Schéma VI-4), suivie d'une substitution nucléophile sur le 1,2-éthanedithiol, pour enfin former le pro-ligand H₂3 avec un bon rendement de 82%.

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

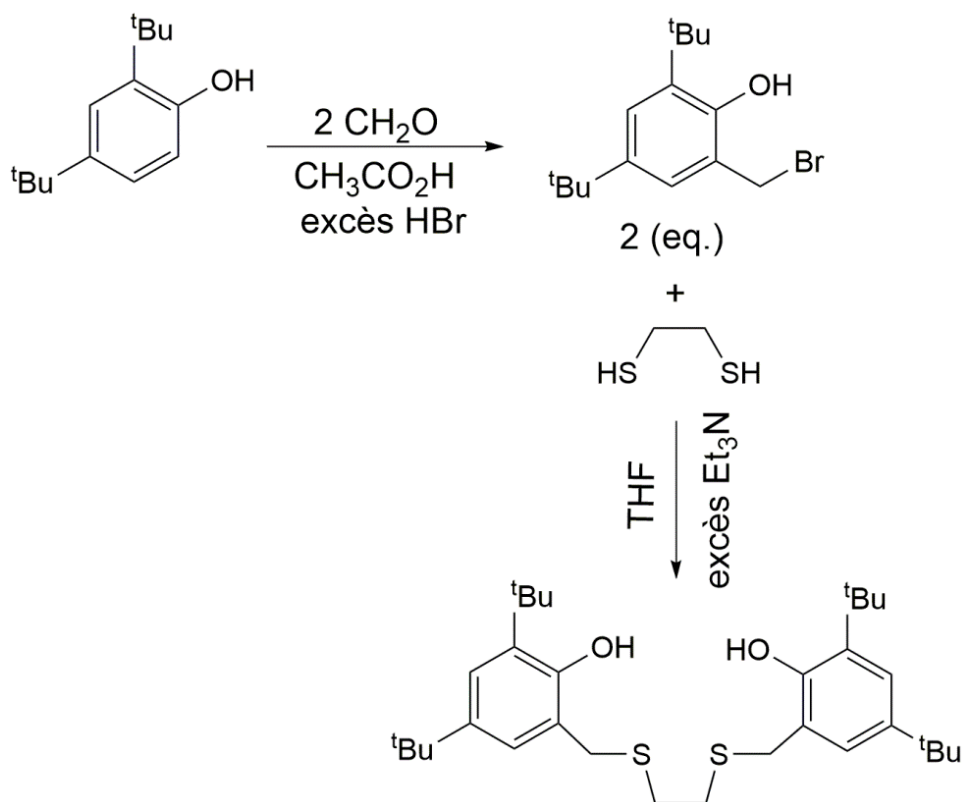


Schéma IV-4: Synthèse du pro-ligand H₂3.

Le pro-ligand H₂3 fait partie de la troisième famille 6–5–6 en fonction de la taille des noyaux chélatants vis-à-vis du centre métallique.

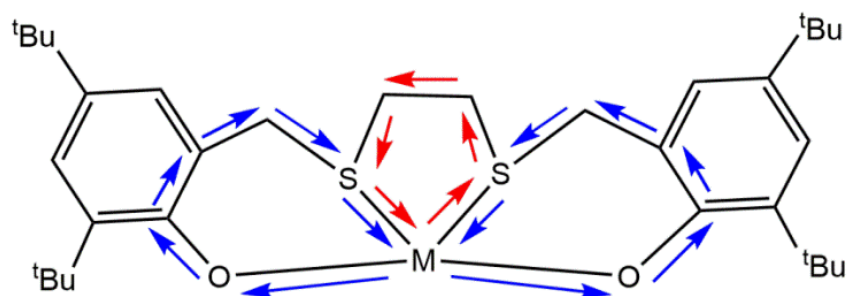


Figure IV-1: Représentation des noyaux chélatants du pro-ligand H₂3 : 6–5–6.

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

Des complexes à ligands bis-(thioéther) avec des ions de métaux de transition, ont été rapportés dans la littérature [10,11,12], ils sont caractérisés et présentent des structures intéressantes. En revanche, les structures des ligands libres ont été beaucoup moins étudiées.

IV.3- Etude cristallographique du pro-ligand H₂3

Des aiguilles incolores du pro-ligand H₂3 ont été recueillies par filtration suite à une recristallisation du solide initial dans du méthanol. Ces derniers se sont avérés convenables pour la diffraction de RX, la structure obtenue est représentée ci-dessous :

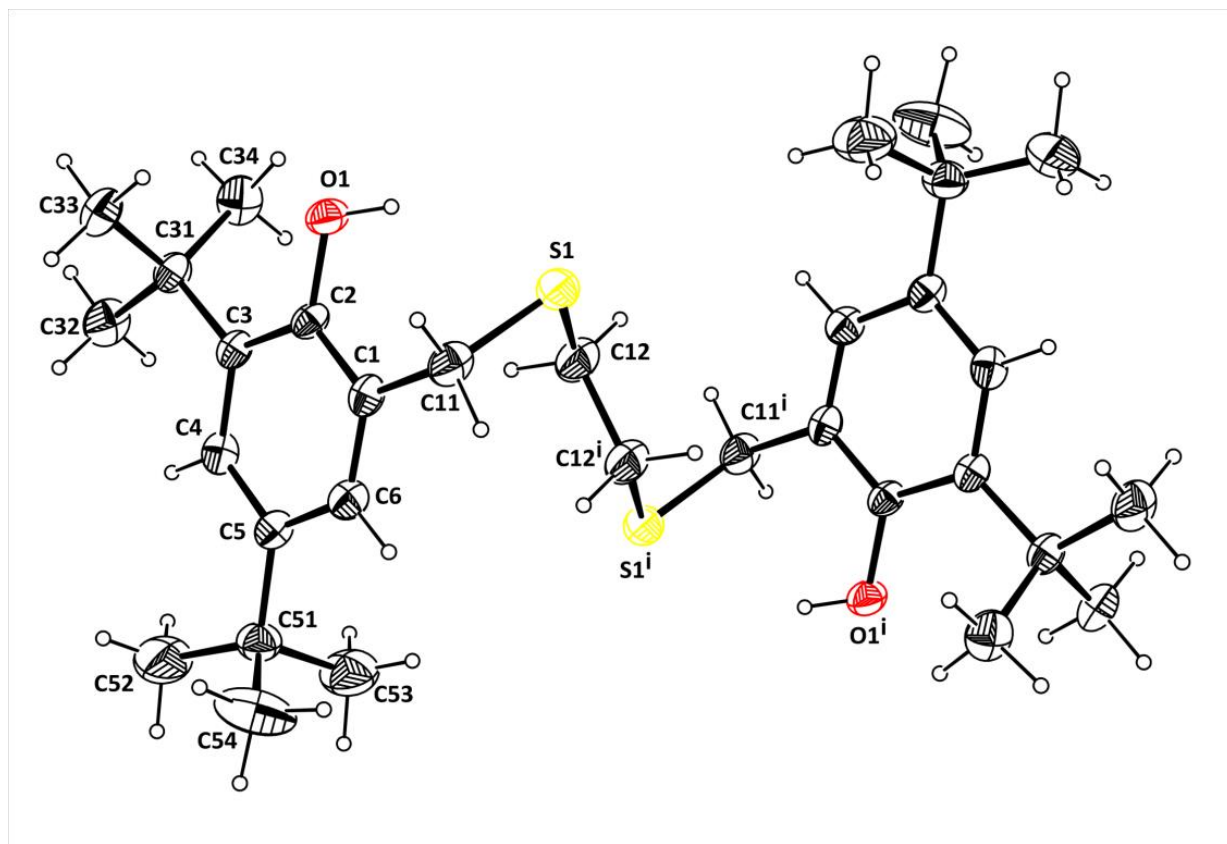


Figure IV-2 : Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé H₂3. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Le pro-ligand H₂3 cristallise dans le système cristallin triclinique, le groupe d'espace P-1. Le tableau IV-1 regroupe l'ensemble des données cristallographiques.

Tableau IV-1: Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé H₂3.

Composé	H ₂ 3
Formule empirique	C ₃₂ H ₅₀ O ₂ S ₂
Masse molaire	530.84
T (K)	173(2)
$\lambda(Mo)$ (Å)	0.71073
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	5.9040 (14)
<i>b</i> (Å)	9.889 (3)
<i>c</i> (Å)	14.528 (4)
α (°)	100.963 (13)
β (°)	101.494 (13)
γ (°)	105.689 (12)
<i>V</i> (Å ³)	773.0 (4)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _{calc} ,	1.140
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.198
<i>F</i> (0 0 0)	290
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.41 x 0.33 x 0.11
Domaine angulaire (°)	2.3 à 25.0
Réflexions mesurées	15150
Réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int})	2630 (0.072)
Completeness (%)	97.0
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.745 et 0.199
Méthode d'affinement	<i>F</i> ²
Données/restraints/paramètres	2630/0/170
Goodness-of-fit (GOF) sur <i>F</i> ²	1.163
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.091, 0.287
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (toutes les données)	0.114, 0.304
Densité résiduelle (e Å ⁻³)	0.71/-0.454

IV.3.1- Description de la structure du pro-ligand H₂3 :

L'unité asymétrique du composé H₂3 contient un seul motif, qui correspond à la moitié du pro-ligand (C₁₆H₂₅OS)₂, l'autre moitié est générée par un centre d'inversion situé à mi-chemin de la liaison C12-C12ⁱ ; code de symétrie: (i) -x, -y, -z. (Figure IV-2). En excluant les atomes d'hydrogène, la molécule adopte une conformation-*anti* (décalée) autour de la liaison centrale C12-C12ⁱ [13], avec comme unité d'espacement (S1-C12-C12ⁱ -S1ⁱ) qui forme un angle de torsion de 180°. Les atomes de soufre S1 et S1ⁱ sont situés *trans* l'un par rapport à l'autre. Ces derniers sont engagés dans des liaisons hydrogène intramoléculaires en tant qu'accepteurs de protons avec un cycle phénol (S1...O1 = 3,175(4) Å). La fonction O1-H agit également en tant qu'accepteur de protons (C33...O1 = 3,081(7) Å) et (C34...O1 = 2,941(8) Å). Les liaisons hydrogène

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

intramoléculaires entre les groupements phénol et les sulfures sont souvent observés à l'état solide dans les pro-ligands similaires (voir par exemple^[14,15]).

Il faut noter que la réaction du pro-ligand H₂3 avec le chlorure de Co^{II} dans du THF et en présence du potassium *tert*-butoxide, nous a permis d'obtenir une poudre verte foncée difficile à recristalliser, néanmoins l'analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR), nous a confirmé la déprotonation du pro-ligand H₂3 à 3400 cm⁻¹ (O-H libre) et un étirement du C-O_{phénol} entre 1000-1250 cm⁻¹, d'où la coordination de l'atome de cobalt (voir chapitre V, figure V-12). Par ailleurs le spectre de masse ESI nous a permis de supposer la structure présumée d'après le pic le plus intense du spectre correspond, avec la distribution isotopique attendue (voir chapitre V, figure V-13).

IV.4- Synthèse du pro-ligand H₂4 (12) :

La réaction du 1,2-dibromoéthane avec deux équivalents de 2-mercaptophénol a conduit au pro-ligand H₂4 parent, avec un rendement moyen de 60%. Dans cette réaction le faible caractère nucléophile du phénol O permet son application sous sa forme non protégée.

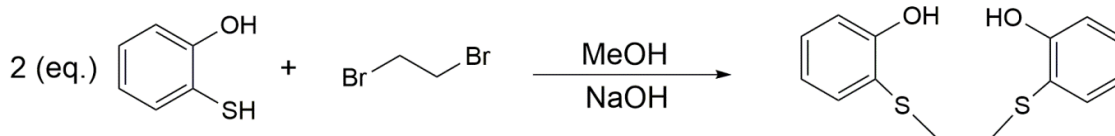


Schéma IV-4 : Synthèse du ligand H₂4.

Le pro-ligand H₂4 fait partie de la première famille de ligands OSSO basée sur des chélate 5-5-5.

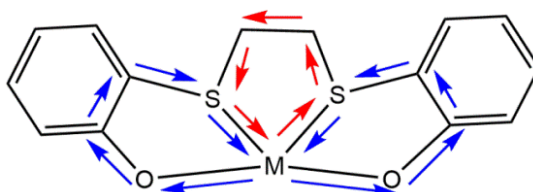


Figure IV-4 : Représentation des noyaux chélatants du pro-ligand H₂4: 5-5-5.

IV.5- Synthèse du complexe [(Cu₂(C₁₄H₁₂O₂S₂)₂)₂] (13) :

La réaction entre le ligand H₂4 (12) et l'acétate de cuivre(II) en présence d'un excès de triéthylamine dans des conditions de réaction solvothermale, dans un mélange d'acétonitrile et de méthanol, nous a permis d'obtenir le complexe 13 sous forme de cristaux marrons convenable

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

pour diffraction des rayons X, avec un rendement modéré de 41%. Le complexe 13 cristallise sous la forme d'un tétramère $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{H}_{12})_2]_2$ centrosymétrique .

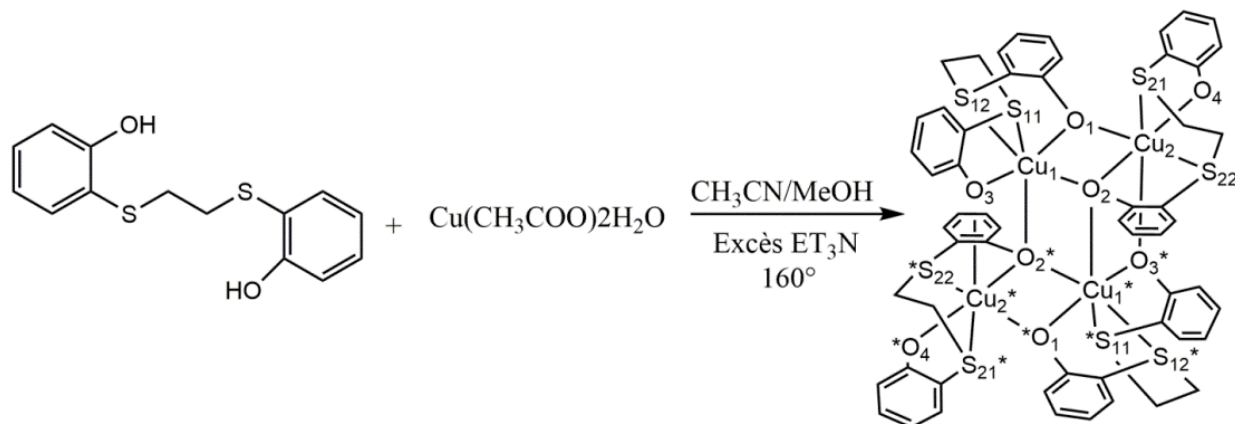


Schéma IV-5 : Synthèse du complexe (13). (*) $-x+1, -y+1, -z+1$.

IV.6- Etude cristallographique du complexe (13):

La structure moléculaire à l'état solide du complexe 13, établie par diffraction des rayons X sur un monocristal, est décrite à la figure IV-5.

Les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau IV-2. Les longueurs et les angles de liaison sélectionnés sont répertoriés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-2: Données cristallographiques et résultats d'affinements du composé 13.

Composé	13
Formule empirique	$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{O}_8\text{S}_8$
Masse molaire	1359.62
T (K)	173(2)
$\lambda(\text{Mo})$ (Å)	0.71073
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	R-3:H
a (Å)	23.4957 (8)
c (Å)	26.3975 (9)
V (Å ³)	12620.3 (10)
Z	9
D_{calc}	1.610
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.85
$F(000)$	6228
Dimensions du monocristal (mm^3)	0.43 x 0.35 x 0.30
Domaine angulaire (°)	2.5 à 34.3
Réflexions mesurées	49116
Réflexions Indépendantes (R_{int})	8199 (0.031)
Completeness (%)	99.9
Correction d'absorption	Multi-scan
Transmission Max./Min.	0.747 / -0.612
Méthode d'affinement	F^2
Données/restreints/paramètres	8199/0/ 343

Goodness-of-fit (GOF) sur F^2	1.11
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.040, 0.1301
R_1, wR_2 (toutes les données)	0.512, 0.1440
Densité résiduelle ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.06 / -0.94

IV.6.1- Description de la structure (13):

Le composé **13** est un complexe tétranucléaire arrangé autour d'un centre d'inversion du groupe d'espace R-3 et se présente comme un double cubane incomplet Cu_4O_6 dans lequel il manquerait un sommet à chaque cube. Chaque cuivre possède un environnement octaédrique constitué de quatre oxygènes et de deux soufres. Le tétramère est en fait constitué de quatre cuivres et de quatre ligands O_2S_2 . L'environnement d'un cuivre se compose de deux soufres et de deux oxygènes appartenant à un même ligand O_2S_2 , les deux oxygènes restant appartiennent chacun à un ligand O_2S_2 différent. Ces deux derniers oxygènes forment des ponts entre les atomes de cuivre donnant la structure en forme de double cubane ouvert (Figure IV-6).

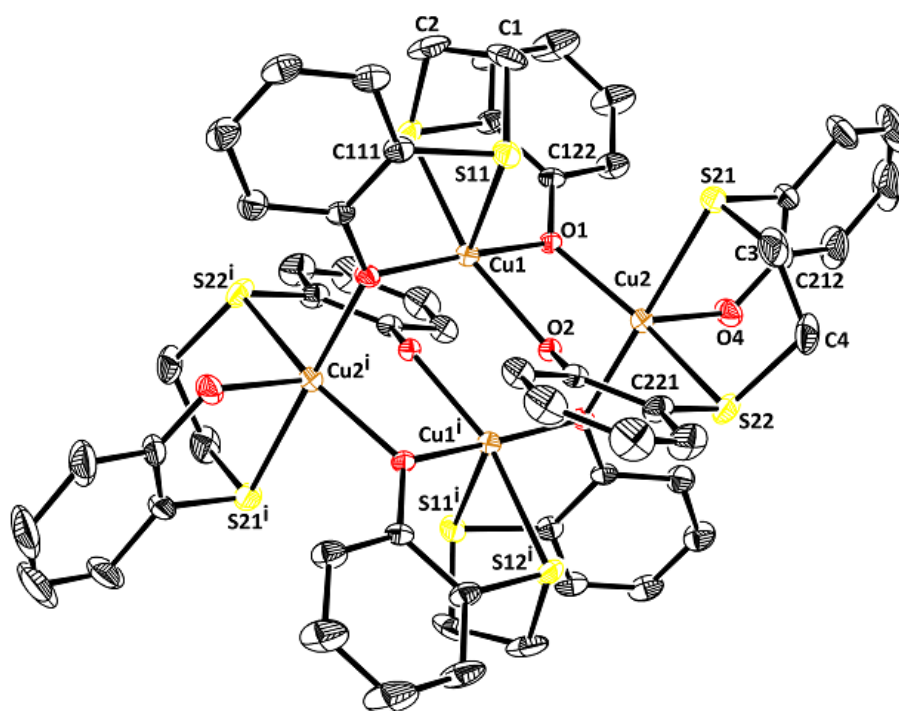


Figure IV-5 : Représentation Ortep de la structure moléculaire du composé **13**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.(i): $-x+1, -y+1, -z+1$. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité.

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

Les distances Cu-O varient entre 2,0039(17)-2,1719(16) Å pour Cu1 et entre 1,9589(19)-2,0586(16) Å pour Cu2, ces valeurs restent dans la plage des valeurs Cu-O_{phénolates} observés dans les tétramères de cuivre^[16,17].

Par ailleurs, chaque atome de cuivre est lié à deux atomes de soufre avec des distances oscillant entre 2,4727(7) - 2,5111(7) Å. Ces valeurs correspondent aux valeurs Cu-S dans les complexes de cuivre avec des ligands soufrés (NSSN)^[18] ou avec des ligands macrocyclique (ONSSNO)^[19].

On note aussi que la séparation entre les centres métalliques est de : Cu1-Cu1ⁱ (3,168 Å), Cu2-Cu1ⁱ (3,243 Å), Cu1-Cu2 (3,217 Å). Concernant les angles de liaison formés par les ponts μ -oxo : μ_2 -O1 (Cu2-O1-Cu1) est de 103,98(7)° et μ_3 -O2 (Cu2-O2-Cu1) est de 97,58(6)° (Tableau IV-3), ces angles sont parfaitement en accord avec ceux observés dans les tétramères de cuivre^[16,17].

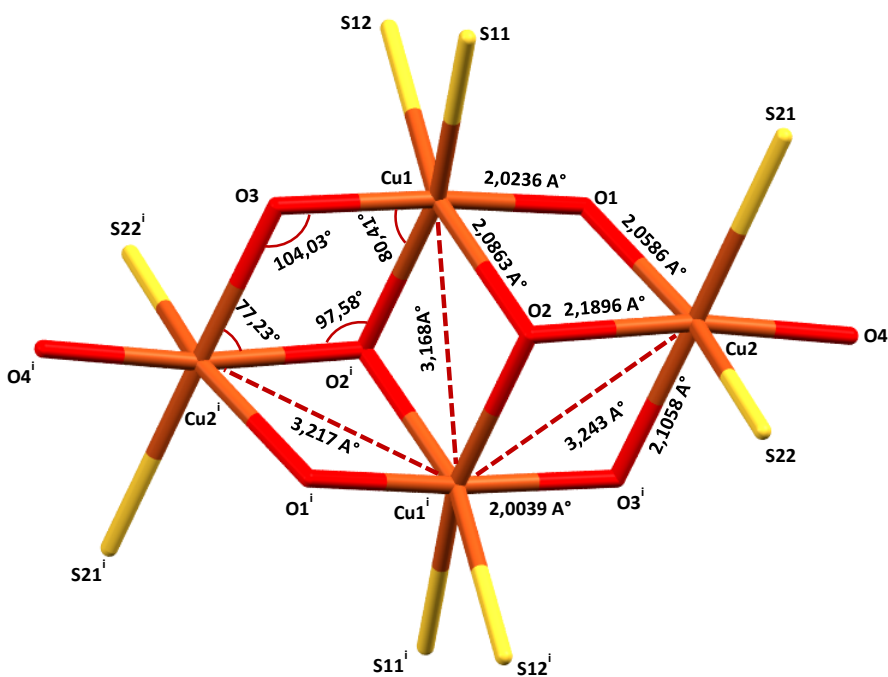


Figure IV-6: Environnement des atomes de cuivre
Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tableau IV-3 : Longueurs de liaison en (Å) et les angles en (°) sélectionnés dans le composé **13**

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

13			
Cu1-O3	2.0039 (17)	Cu2-O4	1.9589 (19)
Cu1-O1	2.0236 (17)	Cu2-O1	2.0586 (16)
Cu1-O2	2.0863 (16)	Cu2-O3 ⁱ	2.1058 (16)
Cu1-O2 ⁱ	2.1719 (16)	Cu2-O2	2.1896 (16)
Cu1-S11	2.4727 (7)	Cu2-S22	2.4829 (7)
Cu1-S12	2.4943 (7)	Cu2-S21	2.5111 (7)
Cu2-O1-Cu1	103.98 (7)	Cu2-O2-Cu1	97.58(6)
Cu2 ⁱ -O3-Cu1	104.18 (7)	Cu2-O2-Cu1 ⁱ	96.05 (6)

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

La courte distance Cu1-Cu1ⁱ (3,168 Å) et les angles étroits (O2-Cu2-O1 = 77.25(6)°, et (O1-Cu1-O2ⁱ = 80.88(6)°) sont caractéristiques d'une structure double-cubane fortement déformée dans le sens rhombique^[20]. Il faut noter que le complexe **13** est un exemple unique de tétramère avec des ligands (OSSO).

Notamment, la structure centrale déformée pourrait être stabilisée par des interactions d'empilement intramoléculaires de type C-H...O, π - π et intermoléculaires C-H...S, C-H... π , (Tableau II-4). Ces liaisons assurent la jonction entre les tétramères conduisant à un réseau tridimensionnel, comme illustré ci-dessous :

Tableau II-4 : Liaisons hydrogène dans le composé **13**

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H... <i>A</i> (°)
C113—H113...O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ (intra)	0.96	2.34	3.107(4)	140
C123—H123...O4(intra)	0.93	2.49	3.314(4)	147
C223—H223...O3(intra)	0.93	2.45	3.259(4)	146
C123—H123...Cg1 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.53	3.124(4)	122
C123—H123...Cg2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.53	3.124(4)	122
C116—H116...Cg3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.96	3.833(4)	158
C3-H3A...S12 ^(iv)	0.97	2.88	3.800(3)	159
C4-H4B...S11 ^(v)	0.97	2.99	3.607(3)	122.6

Code de symétrie: (i) x, y, z , (ii) $2/3-x, 1/3-x, 1/3-z$, (iii) $y, -x+y, -z$, (iv) $-y+1/3+1, x-y+2/3, z-1/3$, (v) $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$.

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

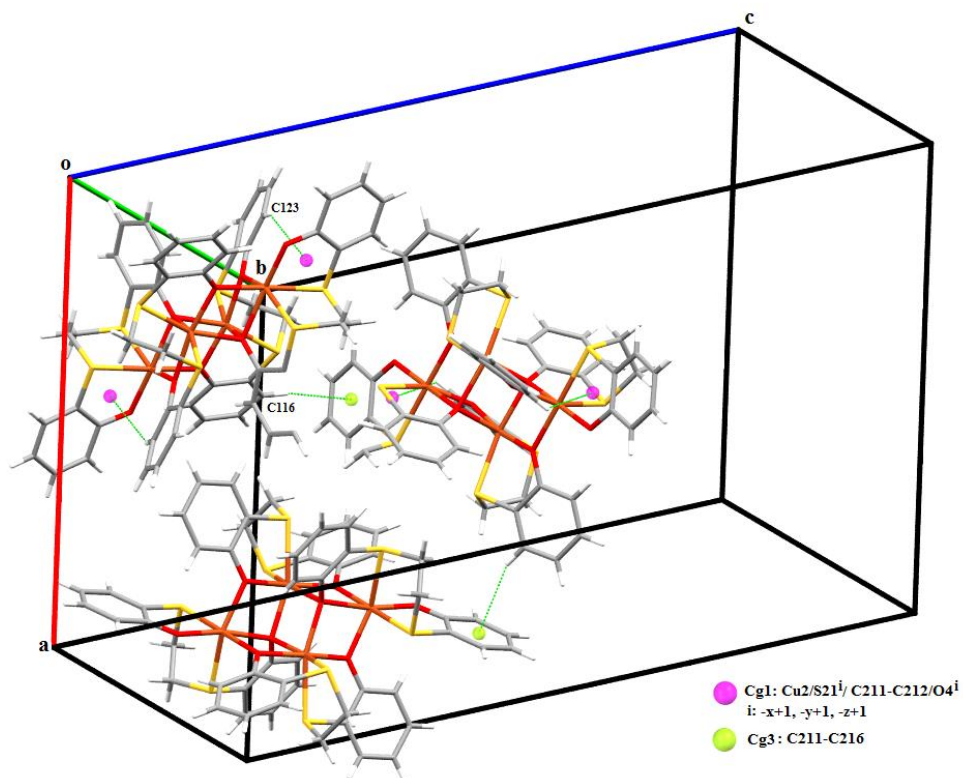


Figure IV-6 : Interactions de type C-H... π dans le composé 13.

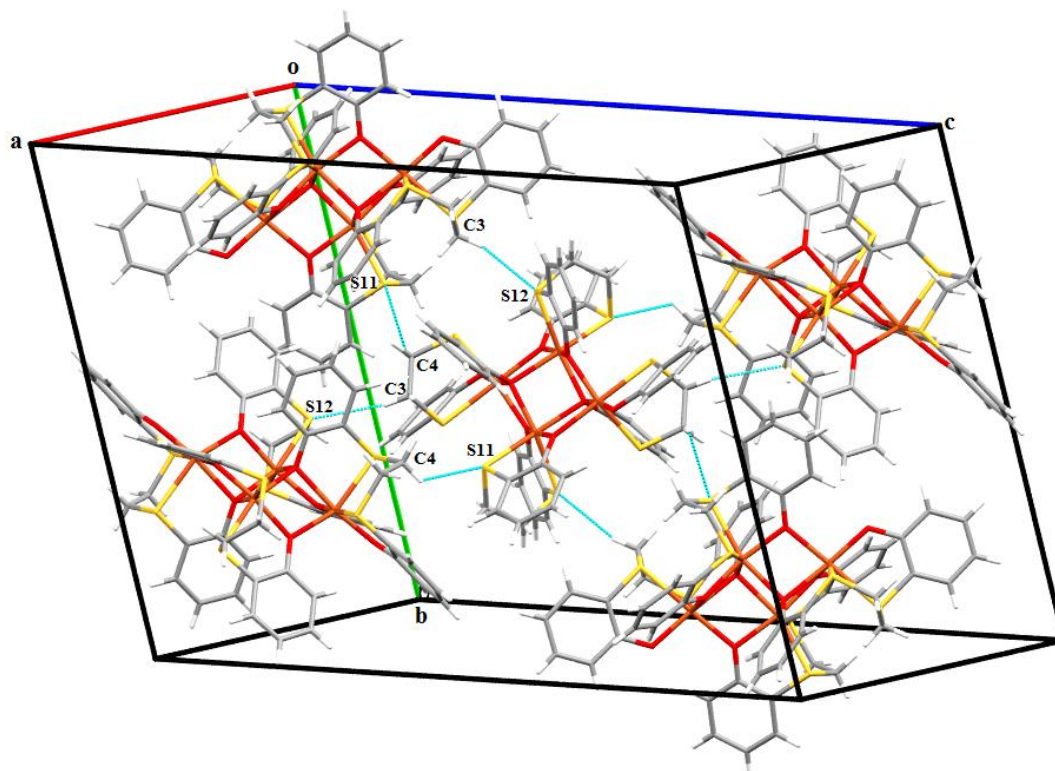


Figure IV-7 : Liaisons hydrogène de type C-H...S dans le composé 13.

Chapitre IV : Complexe de cuivre (II) à ligand tétradenté dithioéther- bis(phénolates) de type (OSSO)

IV.7-Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse de deux pro-ligands de type (OSSO), H₂3, H₂4, analogues Salen, avec des donneurs S moins durs que les donneurs N . La synthèse de ces pro-ligands diffère de celle des Salan (condensation de Mannich)et nous nous sommes donc tournés vers une synthèse alternative reposant sur le caractère nucléophile effectif du donneur S.

Les pro-ligands H₂3, H₂4 sont tétradentés et présentent des noyaux chélatants vis-à-vis du centre métallique : 6-5-6, 5-5-5 respectivement. Ces ligands présentent un espaceur éthane dithioéther, 1) lié aux groupements phénols *ortho*- et *para*-substitués par des groupes *tert*-butyl, *via* des groupes méthylène pour H₂3, ou 2) lié directement en phénols non substitués dans le cas de H₂4. Ces ligands représentent ainsi analogues soufrés des ligands [ONNO] type Salen.

Nous avons obtenu un complexe de Co^{II} à partir du pro-ligand H₂3, sous forme de poudre verte, la structure présumée est confirmée par spectrométrie de masse ainsi que spectroscopie infrarouge (FT-IR).

Un seul composé a été obtenu à partir du précurseur H₂4, sous forme d'un complexe tétranucléaire de cuivre(II) arrangé autour d'un centre d'inversion du groupe d'espace R-3 et se présentant comme un double cubane ouvert.

V.8-Références:

1. Matsugi T, Fujita T, Chem Soc Rev 37:1264–1277, (2008).
2. Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T, Chem Rev 111:2363–2449, (2011).
3. Busico V, Cipullo R, Friederichs N, Ronca S, Talarico G, Togrou M, Wang B, Macromolecules 37:8201–8203, (2004).
4. Tshuva EY, Groysman S, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z, Organometallics 21:662–670, (2002).
5. **a)** Capacchione, C. Proto, A. Ebeling, H. Mulhaupt, R. Moller, K. Spaniol, T. P. Okuda, J. Am. J. Chem. Soc. 125, 4964 – 4965, (2003); **b)** Capacchione, C. Manivannan, R. Barone, M. Beckerle, K. Centore, R. Oliva, L. Proto, A. Tuzi, A. Spaniol, T. P. Okuda, J. Organometallics. 24, 2971 – 2982, (2005); **c)** Beckerle, K. Manivannan, R. Lian, B. Meppelder, G.-J. M. Raabe, G. Spaniol, T. P. Ebeling, H. Pelascini, F. Mulhaupt, R. Okuda, J. Angew. Chem. 119, 4874 – 4877, (2007); Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4790 – 4793, (2007); **d)** Lian, B. Beckerle, K. Spaniol, T. P. Okuda, Angew, J. Chem. 119, 8660 – 8663, (2007); Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8507-8510, (2007); **e)** Gall, B. T. Pelascini, F. Ebeling, H. Beckerle, K. Okuda, J. Mulhaupt, R. Macromolecules. 41, 1627 – 1633, (2008).
6. Cohen, A. Yeori, A. Goldberg I. and Kol, M. Inorg. Chem. 46, 8114–8116, (2007).
7. Tshuva, E. Y.; Gendeziuk, N.; Kol, M. Tetrahedron Lett. 42, 6405, (2001).
8. Cohen, A., Yeori, A., Goldberg, I., & Kol, M. Inorganic Chemistry, 46(20), 8114–8116, (2007).
9. Appiah, W. O., DeGreeff, A. D., Razidlo, G. L., Spessard, S. J., Pink, M., Young, V. G., & Hofmeister, G. E. Inorganic Chemistry, 41(14), 3656–3667, (2002).
10. Nakata, N., Toda, T., & Ishii, A. Polymer Chemistry, 2(8), 1597, (2011).
11. Lapenta, R., Buonerba, A., De Nisi, A., Monari, M., Grassi, A., Milione, S., & Capacchione, C. Inorganic Chemistry, 56(6), 3447–3458, (2017).
12. Ishii, A., Toda, T., Nakata, N., & Matsuo, T. Journal of the American Chemical Society, 131(38), 13566–13567, (2009).
13. Goodgame, D. M. L., Grachvogel, D. A., Hussain, I., White, A. J. P. & Williams, D. J. Inorg. Chem. 38, 2057–2063, (1999).
14. Osman Awaleh, M. Antonnella Badia and Francis Brisse. Acta Cryst. E61, o2479–o2481, (2005).
15. Anders Lennartson and Christine J. McKenzie. Acta Cryst. C67, o354–o358, (2011).
16. Udupa, M. R., & Krebs, B. Crystal and molecular structure of a cubane type tetrameric copper(II) chloride-thiodiethanol complex. Inorganica Chimica Acta, 38, 267–271, (1980).
17. Xie, Y., Ni, J., Zheng, F., Cui, Y., Wang, Q., Ng, S. W., & Zhu, W. Tetra- and Binuclear Complexes of Hydroxy-Rich Ligands. Crystal Growth & Design, 9(1), 118–126, (2009).
18. Fernandes, R. R., Lasri, J., Kirillov, A. M., Guedes da Silva, M. F. C., da Silva, J. A. L., Fraústo da Silva, J. J. R., & Pombeiro, A. J. L. European Journal of Inorganic Chemistry, (2011).
19. Mattes, R., Mühlbrock, C., Leeners, K., & Pyttel, C. (2004). Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 630(5), 722–729.
20. Suemitsu, Y., Matsunaga, R., Toyofuku, T., Yamada, Y., Mikuriya, M., Tokii, T., & Koikawa, M. (2019). Tetranuclear Hetero-Metal [Mn^{III}2Ni^{II}2] Complexes Involving Defective Double-Cubane Structure: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties. Magnetochemistry, 5(1), 14.

Chapitre V

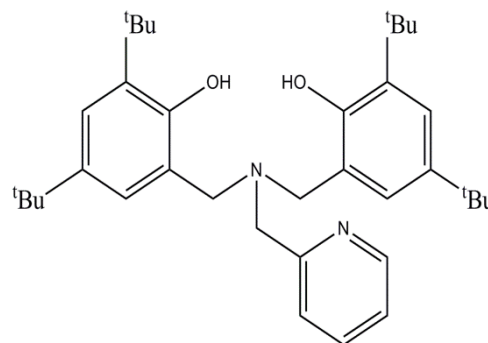
Partie expérimentale

V.1- Partie expérimentale du chapitre II:

V.1.1- Synthèse du pro-ligand [picolylamino-bis(phénol)] (H₂1):

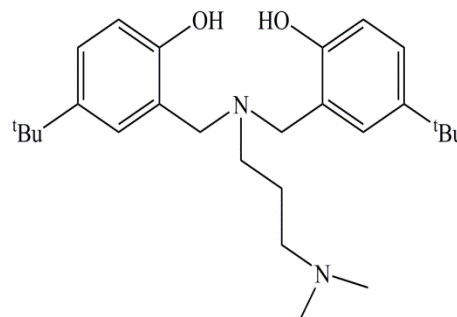
Cette procédure de synthèse est basée sur la littérature [20,21,22].

Une solution de 2,4-di-*tert*-butylphénol (18.48 g, 0.12 mol), de 2-(aminométhyl)pyridine (6.4 mL, 0.06 mol) et de formaldéhyde aqueux à 36% (10 mL, 0.12 mol) dans un mélange eau/méthanol (70 + 30 mL, respectivement), a été agitée et chauffée à reflux pendant 18 h. Le mélange a été refroidi dans un bain de glace pendant quelques minutes jusqu'à précipitation d'un solide blanc. Le précipité a été filtré et soigneusement lavé avec du méthanol froid (3 x 20 mL), puis séché sous vide pour donner une poudre blanche (11.38 g, 47% de rendement). Les analyses effectuées correspondent à celles reportées dans la littérature.



V.1.2- Synthèse du pro-ligand N-(3-diméthyl-aminopropyl)-N,N-bis-[2'-hydroxy-5'-*tert*butyl-benzyl]-amine (H₂2):

La 3-(diméthylamino)-1-propylamine (7.74 mL, 0,06 mol) a été introduite lentement à un mélange de 4-(*tert*-butyl)phénol (18.48 g, 0.12 mol) et formaldéhyde (37% dans H₂O, 10 mL, 0.12 mol) dans un mélange eau/éthanol (70 + 30mL, respectivement) à température ambiante. Le mélange réactionnel résultant a été agité et chauffé pendant 18 h à 70°C. Après refroidissement de la solution homogène à 0°C, un solide blanc correspondant au pro-ligand H₂2 désiré précipita. Ce dernier a été filtré, lavé avec de l'éthanol froid (3 x 20 mL) et séché sous vide (15.50 g, 58% de rendement).



- **Analyse élémentaire pour C₂₇H₄₂N₂O₂ (426.65g/mol):**

Calculé: C 76.01; H 9.92; N 6.57.

Trouvé: C 75.95; H 10.02; N 6.61.

- **FTIR:** ν_{\max} (solid)/cm⁻¹: 2949br, 2872br, 1598br, 1504m, 1489w, 1471m, 1451m, 1440m, 1426w, 1398w, 1364m, 1352w, 1276vs, 1252s, 1225w, 1190w, 1178w, 1135w, 1090m, 1015m, 888m, 822vs, 812vs, 770m, 673m, 656s, 588m, 452m, 437m, 419m.

- **RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3):** δ 1.29(s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.84(q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.34(s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.51(t, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 2.62(q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2NMe_2), 3.65(s, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 6.80(d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *o*-OH), 7.03(d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *o*-CH₂), 7.19(dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *p*-CH₂).
- **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ 23.2($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.6($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.6($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 56.6($\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 58.3(CH_2NMe_2), 116.0(CH_{arom}), 121.5(C_{quat}), 125.8(CH_{arom}), 127.2(CH_{arom}), 141.8(C_{quat}), 154.4(C_{quat}).
- **MS (ESI):** m/z 449.3[M + Na].

V.1.3- Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\mathbf{1})(\text{acac})](\mathbf{3})$:

$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (64 mg, 0.18 mmol) solide a été ajouté à une solution de pro-ligand $\text{H}_2\mathbf{1}$ (100 mg, 0.18 mmol) et de la triéthylamine Et_3N en excès (0.5 mL) dans un mélange $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ (20+10 mL), donnant un changement de couleur immédiat de l'orange à rouge foncé. Le mélange résultant a été agité à température ambiante pendant 24 h. L'évaporation à sec offre une poudre microcristalline rouge foncé, qui a été recristallisée par évaporation lente d'une solution saturée de CHCl_3 à température ambiante sur une période de plus d'une semaine, donnant des cristaux foncés du complexe $\mathbf{3}$ convenables pour diffraction des rayons X (58 mg, 46% de rendement).

- **Analyse élémentaire pour $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{FeN}_2\text{O}_4$ (697,76g/mol):**

Calculé: C 70.58; H 8.23; N 4.01.

Trouvé: C 70.49, H 8.33, N 4.08.

- **FTIR:** ν_{max} (solide)/ cm^{-1} : 2950w, 1588m, 1522s, 1496s, 1490s, 1456m, 1386m, 1374m, 1361s, 1301s, 1273vs, 1261s, 1184w, 1091w, 1016m, 962w, 928w, 887w, 834s, 828vs, 812sh, 789m, 770m, 733w, 672m, 655m, 545s, 522s, 432vs, 411s.

V.1.4- Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\mathbf{2})(\text{acac})](\mathbf{4})$:

La même procédure que pour le complexe $\mathbf{3}$ a été utilisée avec : $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (177 mg, 0.5 mmol), pro-ligand $\text{H}_2\mathbf{2}$ (213mg, 0.5 mmol), Et_3N (0.5 mL) dans 30 mL de MeOH . Le mélange a été chauffé à reflux pendant 24 h. Le complexe $\mathbf{4}$ a été isolé sous forme de cristaux noir par évaporation lente d'une solution saturée de MeOH à température ambiante sur cinq jours (151 mg, 52% de rendement).

- **Analyse élémentaire pour $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{FeN}_2\text{O}_4$ (579,58):**

Calculé: C 66.32; H 8.17; N 4.83.

Trouvé: C 66.15, H 8.18, N 4.77.

- **FTIR:** ν_{max} (solide) / cm^{-1} : 2951br, 1587m, 1521s, 1490s, 1456m, 1373s, 1361s, 1307s, 1273s, 1261s, 1184w, 1130w, 1102w, 1073w, 1018m, 985w, 961w, 928w, 879w, 828vs, 813s, 789s, 733w, 695w, 667m, 653w, 610w, 600w, 544s, 522s, 433vs, 407m.
- **MS (ESI):** m/z 720,3 [M + Na](complexe 3)
- **MS (ESI):** m/z 602,3 [M + Na] (complexe 4)

V.1.5- Synthèse du complexe [Co(1)(acac)](5):

La même procédure que pour le complexe 3 a été utilisée avec : [Co(acac)₃] (65 mg, 0.18 mmol), pro-ligand H₂1 (100 mg, 0.18 mmol), Et₃N (0.5 mL) dans du mélange MeOH/CHCl₃ (20 + 10 mL, respectivement). Le complexe 5 a été isolé sous forme de cristaux noir formés par évaporation lente d'une solution saturée de 5 mL de MeOH/CHCl₃ à température ambiante sur une période de plus deux semaines (66 mg, 52% de rendement).

- **Analyse élémentaire pour C₄₁H₅₇CoN₂O₄ (700,85g/mol):**

Calculé: C 70.26; H 8.20; N 4.00.

Trouvé: C 70.44, H 8.26, N 3.89.

- **IRTF:** ν_{max} (solide) / cm^{-1} : 2949br, 1577br, 1464s, 1457s, 1435s, 1410w, 1404m, 1315m, 1297m, 1289m, 1278sh, 1264s, 1245m, 1227s, 1155w, 1130m, 1029m, 1023sh, 855m, 848s, 839vs, 766m, 751vs, 729s, 686m, 650m, 593m, 577vs, 556s, 547m, 473w, 443w, 407s.
- **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.15 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.04 (s, 3H, CH₃ acac), 2.40 (s, 3H, CH₃ acac), 3.02(br, 2H, NCH₂Phénol), 4.16 (s, 2H, NCH₂Py), 4.98 (br, 2H, NCH₂Phénol), 5.58 (s, 1H, CH acac), 6.65 (d, 1H, ³J = 7,8 Hz, H_{arom}, Py), 6.82 (s, 2H, H_{arom}, phénol), 6.86 (s, 2H, H_{arom}, phénol), 7.10 (dd, 1H, ³J = 7,8 Hz, H_{arom}, Py), 7.38 (dd, 1H, ³J = 7,5 Hz, H_{arom}, Py), 9.19 (d, 1H, ³J = 7,5 Hz, H_{arom}, Py).
- **RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃):** δ 26.2 (CH₃ acac), 26.6 (CH₃ acac), 29.8 (C(CH₃)₃), 31.9 (C (CH₃)₃), 63.0 (NCH₂Py), 64.2(NCH₂Phenol), 97.8 (CH acac), 118.1 (CH_{arom} Py), 120.4(C_{quat}), 121,1 (CH_{arom} Py), 123.0 (CH_{arom} Phenol), 123.6 (CH_{arom} Phénol), 134.4 (C_{quat}), 137.5 (CH_{arom} Py), 140.6 (C_{quat}), 150.2 (CH_{arom} Py), 162.6 (C_{quat}), 162.8(C_{quat}), 187.4 (CO acac), 187,9 (CO acac).

V.1.6-. Synthèse du complexe [Co(2)(acac)](6):

La même procédure pour le complexe 4 a été utilisée avec : [Co(acac)₃] (178 mg, 0.5 mmol), pro-ligand H₂2 (213 mg, 0.5mmol), Et₃N (0.5 mL) dans MeOH (30 mL). Le complexe 6 a été

isolé sous forme de cristaux noir après évaporation lente d'une solution saturé du MeOH à température ambiante sur une période de plus d'une semaine (157 mg, 54% de rendement).

- **Analyse élémentaire pour $C_{32}H_{47}CoN_2O_4$ (582,67g/mol):**

Calculé: C 65.96; H 8.13; N 4.81.

Trouvé: C 65.81, H 8.22, N 4.74.

- **IRTF:** ν_{\max} (solide)/ cm^{-1} : 2951br, 1605br, 1520w, 1490vs, 1391m, 1361m, 1283s, 1260vs, 1133mw, 1106w, 1019w, 953w, 881w, 829vs, 687m, 610w, 552m, 523m, 453m, 410w.
- **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$):** δ 1.29 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.65 (s, 3H, $N(CH_3)$), 1.83 (s, 3H, $N(CH_3)$), 2.07 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.21 (s, 3H, CH_3 acac), 2.35 (s, 3H, CH_3 acac), 2.49 (br, 2H, $CH_2N(CH_2)_2$), 2.87 (m, 2H, CH_2NMe_2), 3.42 (br, 2H, NCH_2 Phénol), 3.47(br, 2H, NCH_2 Phénol), 5.54 (s, 1H, CH acac), 6.73-7.25 (m, 6H, H_{arom} , phénol).
- **RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$):** δ 25.9 (CH_3 acac), 26.0 (CH_3 acac), 29.7 ($CH_2CH_2CH_2$), 30.1 ($N(CH_3)_2$), 31.6 ($C(CH_3)_3$), 44.5 (NCH_2), 46.3 (NCH_2), 63.3 (NCH_2 Phénol), 97.4 (CH acac), 121,5 (C_{quat}), 125.9 (CH_{arom} Phénol), 127.2 (CH_{arom} Phénol), 129.7 (CH_{arom} Py), 141.6 (C_{quat}), 154.4 (C_{quat}), 196.8 (CO acac), 196.9 (CO acac).
- **MS (ESI):** m/z 723.4 [M + Na] (complexe 5)
- **MS (ESI):** m/z 605,3[M + Na] (complexe 6)

V.1.7- Tests de polymérisation

Tous les tests de polymérisation ont été réalisés sous atmosphère contrôlée, dans de la verrerie séchée à l'étuve et en utilisant des monomères et des solvants distillés et dégazés.

Comme procédure représentative, un tube de Schlenk a été chargé avec du MMA (3.0 mL, 28.2 mmol), du toluène (3.0 mL), 1.0 mL d'une solution mère du complexe 5 (2 mg, $3.43 \cdot 10^{-3}$ mmol, dans 10 mL du toluène) et 0.3 mL de mésitylène comme référence interne.

Le mélange réactionnel a été dégazé par deux cycles de congélation/pompage/décongélation, puis immergé dans un bain d'huile à 70°C. Des aliquotes ont été retirés après 1 h et 3 h et analysés par RMN 1H , et aucune conversion n'a été observée.

La même procédure a été utilisé avec de l'acétate de vinyle (VAc) et les complexes 4 (Fe) ou 5 (Co).

Voir, par exemple, les quantités utilisées pour le complexe 5: VAc (2.6 mL, 28.3 mmol), toluène (3.0 mL), 1.0 mL d'une solution mère du complexe 5 (2 mg, $3.43 \cdot 10^{-3}$ mmol, dans 10 mL de toluène) et 0.26 mL de mésitylène. Aucune polymérisation n'a été observée sur une période de 18 h à 70°C.

Un test de polymérisation dans l'acrylate de *tert*-butyle (tBA) pur (sans solvant) a été réalisé. Le complexe **4** (30 mg, 0.05 mmol, 1 éq.) a été introduit dans un tube de Schlenk et purgé par trois cycles vide-argon, suivis par l'ajout d'acrylate de *tert*-butyle dégazé (5.6 mL, 38 mmol, 760 éq.). Le mélange réactionnel a été dégazé par deux cycles de congélation/pompage/décongélation, suivis d'une immersion dans un bain d'huile à 60°C. Un aliquot a été prélevé après 1 h et analysé par RMN ¹H. Aucune conversion n'a été observée, la température a été augmentée progressivement jusqu'à 90° (1 h), 110° (1 h) et 130°C (3 h), sans observation d'aucune polymérisation (figure II-14, II-15).

V.2-Partie expérimentale du chapitre III :

V.2.1- Synthèse du complexe de cuivre(II) du ligand 2 (7) :

Le solide [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] (25 mg, 0.12 mmol) a été ajouté à une solution de pro-ligand H₂**2** (50 mg, 0.12 mmol) et de la triéthylamine Et₃N en excès (0.5 mL) dans l'éthanol (10 mL), donnant un changement de couleur immédiat du bleu au marron foncé. Le mélange résultant a été agité à 70°C pendant 24 h. Le complexe **7** a été isolé sous forme de cristaux verts à partir de l'évaporation lente de la solution mère à température ambiante sur une semaine (35 mg, rendement : 55%).

V.2.2- Synthèse du complexe de cobalt(II) du ligand 2 (8) :

Un mélange de toluène (25 mL) et de méthanol (25 mL) distillés et dégazés a été transféré dans un ballon de Schlenk sous argon contenant le pro-ligand H₂**2** (2 g, 4.6 mmol), du Co(acac)₂ (1.2 g, 4.6 mmol) et KOH (0.53 g, 9 mmol). La suspension résultante a été agitée sous argon pendant 24 h à 110°C donnant ainsi une suspension de couleur violet foncé. Le mélange a été filtré sur fritté et le solvant éliminé sous vide. Le lavage du résidu avec du pentane (20 mL) a donné le complexe de cobalt **8** sous forme de poudre cristalline marron (2 g, rendement: 88%). Des cristaux marron convenables à la diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de chloroforme.

V.2.3-Synthèse du complexe de cobalt(II).CHCl₃ du ligand 2 (9.CHCl₃) :

Un mélange de toluène (25 mL) et de méthanol (25 mL) distillés et dégazés a été transféré dans un ballon de Schlenk sous argon contenant le pro-ligand H₂**2** (2 g, 4.6 mmol), du Co(C₂H₃O)₂ (0.82 g, 4.6 mmol) et NaOH (0.4 g, 9.5 mmol). Le mélange a été porté à 110°C et agité pendant 24 h sous argon, résultant en la formation d'une suspension de couleur violet bleuté. Le solvant a été évaporé sous vide et le résidu a été extrait avec du toluène (30 mL). Le mélange a été filtré sur fritté et le solvant évaporé sous vide. Le lavage du résidu avec du

pentane (20 mL) a donné le complexe de cobalt **9**.CH₃Cl sous forme de poudre cristalline marron (2.3 g, rendement: 83%).

- **MS (ESI):** m/z 602.3 [M + H], 618.4[M + NH₄] (complexe **9**)

V.2.4- Synthèse du complexe fer(III) du ligand **1** (**10**) :

Pro-ligand H₂**1** (0.1g, 1.8 mmol), FeCl₃·6H₂O (0.04 g, 1.8 mmol) et NaOH (0.15g, 3.6 mmol) sont dissouts dans 20 mL de méthanol distillé, puis la solution est chauffée à 70°C (changement de couleur de rouge brique en bleu foncé) pendant quelques minutes puis refroidie à température ambiante et laissée agiter pendant 24 h.

La suspension résultante a été filtrée puis le complexe **10** a été isolé sous forme de cristaux rouge par évaporation lente de la solution mère à température ambiante sur une durée de quelques jours. Ces derniers sont convenables pour l'analyse par diffraction des rayons X (Rendement: 0.03g ~ 47%).

V.3-Partie expérimentale du chapitre IV :

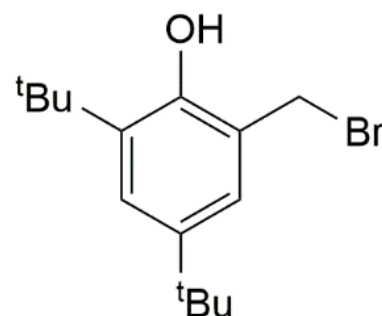
V.3.1- Synthèse du pro-ligand H₂**3**:

Cette procédure de synthèse est basée sur la littérature précédente ^[1,2]. La synthèse du nouveau pro-ligand comprend deux étapes :

V.3.1.1- Synthèse de 2-(bromométhyl)-4,6-bis(1,1-diméthyléthyl) phénol :

Dans un ballon tricol, le 2,4-di(tert-butyl)phénol (10,0 g, 48.45 mmol) est dissout dans de l'acide acétique glacial (17.5 mL), puis le paraformaldéhyde (1.75 g, 58.27 mmol) est ajouté sous agitation jusqu'à dissolution complète.

Du bromure d'hydrogène gazeux a été mis à barboter dans le mélange réactionnel pendant 15 min à une vitesse telle que la température de la réaction ait augmentée de 60 à 80°C. Une fois que le paraformaldéhyde s'est complètement dissous et que le mélange réactionnel a formé un système à deux phases, le courant de gaz a été

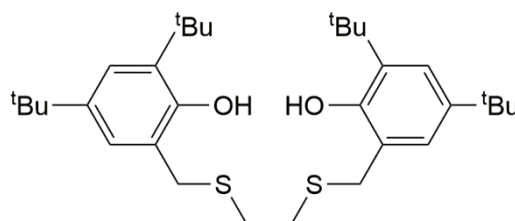


fermé et le mélange réactionnel a été agité sous pression ambiante pendant 30 min. Le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante et la phase organique a été séparée et refroidie dans un bain de glace pendant 1 h. Les cristaux incolores résultants ont été recueillis par filtration sous vide, lavés à l'eau, dissous dans un minimum d'hexane chaud, séchés (MgSO₄), filtrés et refroidis à -30°C. La première récolte de cristaux a été collectée par

filtration sous vide et une seconde récolte a été obtenue par concentration des liqueurs mères par évaporation rotative, refroidissement à -30 °C et filtration sous vide. Le rendement total des deux cultures était de 9.03 g (62%).

V.3.1.2- Synthèse du pro-ligand H₂ 3 (11) :

Le 1,2-éthanedithiol (1,12 g, 11,3 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution agitée de 2-(bromométhyl)-4,6-bis(1,1-diméthyléthyl)phénol (6,44 g, 21,5 mmol) dans du THF anhydre (25 mL) à température ambiante. Après dissolution complète, on a ajouté goutte à goutte de la triéthylamine (2,17 g, 21,5 mmol). Un précipité blanc s'est formé et le ballon s'était réchauffé. Le ballon a été laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h dans l'obscurité. Le solide blanc a été séparé par filtration et un second solide jaune a été récupéré après évaporation du solvant sous vide. Le solide jaune a été dissout dans 20 mL de dichlorométhane et la solution a été lavée trois fois avec 50 mL d'eau. La phase organique a été séchée sur du sulfate de sodium puis filtrée. Le solvant a été évaporé sous pression réduite pour donner un solide orange qui a été recristallisé dans du méthanol sous forme d'un solide blanc et recueilli par filtration sous vide (4,99 g, rendement de 82%).



- **MS (ESI):** m/z 531.3[M + H], 548.4[M + NH₄]

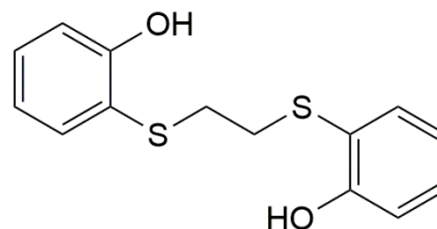
V.3.1.3- Synthèse du complexe de cobalt à ligand H₂ 3:

[CoCl₂] solide (24.48 mg, 0.19 mmol) a été ajouté sous argon à une solution de pro-ligand H₂ 3 (100 mg, 0.19 mmol) et de *tert*-butylate de potassium KO^tBu (42.63 mg, 0.38 mmol) dans du THF (10 mL), donnant un changement de couleur immédiat de l'incolore au vert foncé avec formation d'un précipité. Le mélange résultant a été agitée à température ambiante pendant 24 h. Après filtration, l'évaporation à sec de la solution offre une poudre foncé, qui après plusieurs tentative de recristallisation n'a rien donnée. La poudre a été analysée par spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge.

V.3.2- Synthèse du pro-ligand H₂4 (12):

Cette procédure de synthèse est basée sur la littérature [3].

Dans une solution de 2-mercaptophenol (1 g, 8 mmol) dans 25mL de méthanol, on introduit la soude (0.31 g, 8 mmol), et le mélange a été chauffé jusqu'à dissolution totale de NaOH. Après refroidissement à 0°C (dans un bain de glace), du 1,2-dibromoéthane (0.74 g, 4 mmol) a été ajouté lentement, et le mélange a été chauffé à reflux pendant 1 h. Après évaporation du solvant, de l'eau a



été ajoutée pour dissoudre le NaBr et séparer la phase organique. La phase aqueuse a été extraite deux fois avec du diethyl éther, et la phase organique a été séchée sur du Na₂SO₄ puis filtrée et séchée au rotavap pour obtenir une poudre incolore cristalline.

V.3.3-Synthèse du complexe Cu(II) du ligand 4 (13):

Dans un mélange de méthanol/acétonitrile (6 mL + 6 mL) on dissout le pro-ligand H₂4 (0.1 g, 3.6 mmol), Cu(CH₃COO)₂.2H₂O (0.071 g, 3.6 mmol) et Et₃N en excès (0.5 mL), la solution est chauffée à 70°C (changement de couleur immédiat de vert en marron foncé) pendant quelques minutes, ensuite transférée dans un autoclave au four à 160°C pendant 48 h.

Après refroidissement de l'autoclave à température ambiante, la suspension est filtrée avec formation de filtrat vert et des cristaux marron (0.1 g, rendement 41%).

V.4- Appareillages, techniques, solvants et réactifs

Réactifs :

Les réactifs commerciaux sont utilisés sans purification préalable.

Seul le méthacrylate de méthyle (Aldrich, 99%), l'acétate de vinyle (Acros Organics, 99%) et l'acrylate de tert-butyle (Aldrich, 98%) ont été distillés sous argon, dégazés par plusieurs cycles de congélation / pompage / décongélation et conservés sous atmosphère d'argon.

Solvants : Ils sont distillés sous courant d'argon en présence :

- D'hydrure de calcium pour le pentane et le dichlorométhane
- De sodium et de benzophénone pour le THF et le diéthyléther
- De sodium pour le toluène
- De P₂O₅ pour l'acétonitrile

Chapitre V : Partie expérimentale

Ou prélevés sur un purificateur de solvants PureSolv LS-7 de chez Innovative Technology muni de colonnes remplies d'alumine activée, de tamis moléculaire et d'un catalyseur au cuivre.

Les autres solvants sont de qualité réactif de laboratoire (99,5%) ont été achetés auprès de VWR Chemicals et utilisés tels quels, sans purification préalable.

Réactions sous argon :

Elles sont effectuées en employant des techniques usuelles de travail sous atmosphère inerte, argon (rampe à vide, tube de Schlenk, canule...) et verrerie séchée à l'étuve (120 °C pour plus de 12 h).

Toutes les autres opérations effectuées à l'air en utilisant de la verrerie et des solvants non séchés.

Instrumentation :

- Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 300 ou 400 MHz à température ambiante. Les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C (d) sont rapportés en ppm (partie par million) par rapport à SiMe_4 (tétraméthylsilane, TMS) et ont été déterminés en référence aux pics de solvant résiduels ^1H et ^{13}C . Les abréviations utilisées sont les suivantes : s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; quint : quintuplet ; h : heptuplet ; m : multiplet ; br : signal large ; J : constante de couplage (en Hertz).
- Les spectres IR ont été enregistrés dans la région 4000-100 cm^{-1} sur un spectromètre FT-IR PerkinElmer Frontier (mode ATR, cristal de diamant).
- Les spectres de masse par électrospray (ESI-MS) ont été enregistrés sur un instrument Q-Tof Premier (Waters) en utilisant de l'azote comme agent dessiccateur, du gaz nébuliseur et du MeCN (acétonitrile) comme solvant.
- Les analyses élémentaires de tous les composés ont été effectuées par le service analytique du LCC-Toulouse en utilisant un système PerkinElmer 2400 CHNS/O série II (100 V).
- Chromatographie d'exclusion stérique :
Les analyses CES ont été effectuées sur un système équipé en série d'un réfractomètre différentiel Wyatt Technology Optilab rEX, un détecteur de diffusion statique de la lumière multi-angle (MALS) Wyatt technology MiniDAWN et d'un spectromètre

UV-Vis VarianProstar. Les échantillons ont été séchés sous vide puis dissous dans du THF anhydre.

Diffraction des RX :

Un monocristal de chaque composé a été isolé dans du perfluoropolyéther inerte, déposé à l'extrémité d'une plume de verre qui est monté sur une tête goniométrique, refroidi par un jet gazeux d'azote en utilisant le diffractomètre XCALIBUR Gemini d'Oxford Diffraction pour le composé **4**. MeOH, et le diffractomètre APEXII de Bruker Nonius pour les composés ($H_32^+ Cl^-$, **3**, **5**, **6,7**, **8**, **9**, **10**, **11** et **13**).

Toutes les structures décrites dans tous les chapitres ont été résolues en utilisant le groupe d'espace intégré et le logiciel de détermination structurale SHELXT^[4], puis affinées par la méthode des moindres carrées sur les facteurs de structures F^2 par le programme SHELXL-2014^[5].

Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ou d'oxygène ont été placés par calcul géométrique en calculant leur position idéale selon un modèle « rigide » et qui sont considérés comme isotropes contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes.

Dans trois des six composés du chapitre II, il y a plus d'une molécule dans l'unité asymétrique: trois molécules pour le composé **3** et deux pour les composés **4**.MeOH et **5**.

Dans cinq de ces six composés, quelques atomes de *t*Bu apparaissent avec des ellipsoïdes allongés et ont été traités comme désordonnés à l'aide des outils disponibles dans SHELXL-2014^[5].

Dans le composé **6**, les cartes de Fourier différences ont révélé certaines densités électroniques résiduelles qui pourraient être attribuées aux molécules de méthanol et d'eau. Cependant, ces molécules semblent être très désordonnées et génèrent des facteurs d'agitations thermiques élevés, ce qui a rendu difficile de localiser le désordre liées aux solvants et leurs positions de manière fiable. Par conséquent, la fonction SQUEEZE de PLATON^[3] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique dans la région du solvant. Un modèle sans solvant a été utilisé à partir de l'affinement final de la structure.

La structure finale du composé **4**, cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$, a été déterminée en affinant le paramètre de Flack^[7].

Il est important de noter que la résolution structurale du complexe **10** s'est heurtée à diverses difficultés :

La très mauvaise qualité des données avec de plus une limite en θ basse à 21° .

Chapitre V : Partie expérimentale

Un pouvoir de diffraction faible des cristaux et donc peu de tâches de diffraction collectées qui génère un désordre important des molécules du 'Bu avec des facteurs d'agitations thermiques élevés. Ce qui nous a empêchés de traiter le désordre.

L'étude cristallographique et le dessin des molécules ont été réalisés à l'aide de l'interface WinGX^[8] et des logiciels ORTEP3^[9] et Mercury^[10].

V.5-Références

1. Cohen, A., Yeori, A., Goldberg, I., & Kol, M. (2007). *Inorganic Chemistry*, 46(20), 8114–8116.
2. Appiah, W. O., DeGreeff, A. D., Razidlo, G. L., Spessard, S. J., Pink, M., Young, V. G., & Hofmeister, G. E. (2002). *Inorganic Chemistry*, 41(14), 3656–3667.
3. Snell, A., Kehr, G., Wibbeling, B., Frönlich, R., & Erker, G. (2003). *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 58(9), 838–842.
4. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, A71 (2015) 3-8.
5. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C71 (2015) 3-8.
6. Spek, A.L., *Appl. J., Crystallogr.*, 36 (2003) 7-13.
7. Flack, H.D., *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, A39 (1983) 876-881.
8. Farrugia, L. J., *Appl. J., Crystallogr.*, (1999), 32,837-838.
9. a) Farrugia, L. J., *Appl. J., Crystallogr.*, (1997), 30, 565; b) Burnett, M. N., and Johnson, C. K., ORTEPIII. Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1996).
10. Colin R. Groom, Ian J. Bruno, Matthew P. Lightfoot and Suzanna C. Ward. *Acta Crystallographica Section B*, 72 (2), 171-179, (2016).

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux ligands tétradentés de type diamino- ou dithioéther-bis(phénolates) (N_2, O_2 et S_2, O_2 , respectivement), d'étudier leur chimie de coordination vis-à-vis de métaux de transition d'intérêt pour la polymérisation radicalaire contrôlée, et d'étudier les complexes résultants en tant qu'agents de contrôle en polymérisation radicalaire modérée par la voie organométallique (OMRP).

Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectrométrie de masse (ESI-MS), les spectroscopies infrarouge (FT-IR) et par résonance magnétique nucléaire (RMN : 1H et $^{13}C\{^1H\}$), l'analyse élémentaire (AE), et la chromatographie d'exclusion stérique (CES). La structure moléculaire de chacun des complexes, hormis celle du complexe **11**, a été confirmée par diffraction des rayons X.

Nous avons obtenu par condensation de Mannich deux pro-ligands : Le pro-ligand **H₂1** [picolylamino-bis(phénol)] précédemment rapporté et un nouveau pro-ligand N-(3-diméthylaminopropyl)-N,N-bis-[2'-hydroxy-5'-tertbutyl-benzyl]-amine (**H₂2**). Ces pro-ligands tétradentés de type [ONNO] ont été synthétisés, isolés et caractérisés. Ces derniers diffèrent par la nature du donneur azoté pendant (NMe_2 vs. Py), la longueur de l'espaceur entre les groupements azotés et les substituants des groupements phénoliques.

L'analyse par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **H₂2** dans le chloroforme $CHCl_3$ a révélé la formation d'un adduit HCl de **H₂2** ($H_32^+ Cl^-$), probablement dû à la formation de traces de HCl dans le chloroforme sur la période de cristallisation.

Une série de quatre complexes de type $[(O_2, N_2)-M(acac)]$ a été obtenue à partir des deux pro-ligands **H₂1** et **H₂2** : $[Fe(\mathbf{1})(acac)]$ (**3**), $[Fe(\mathbf{2})(acac)]$ (**4**), $[Co(\mathbf{1})(acac)]$ (**5**) et $[Co(\mathbf{2})(acac)]$ (**6**), dans lesquels ces ligands présentent un mode de coordination tétradentaté $\kappa^4-(O_2, N_2)$. Les complexes **5** et **6** sont des exemples uniques de complexes de type $(O_2, N_2)Co(acac)$ comportant un ligand diamino-bis(phénolates). Les structures à l'état solide de chacun de ces complexes ont été établies par diffraction des rayons X, et les spectres RMN 1H et $^{13}C\{^1H\}$ ont pu être obtenus dans le cas des complexes de Co^{III} diamagnétiques.

Conclusion générale et Perspectives

Nous avons testé les complexes **3-6** comme initiateurs pour la polymérisation radicalaire (contrôlée) de MMA, VAc ou tBA. Cependant, aucune conversion n'a été observée au cours de nos tests de polymérisation. L'hypothèse est que l'entité « métal-acac » ne produit pas de radicaux dans les conditions thermiques étudiées ou que les radicaux générés ne s'additionnent pas sur les monomères étudiés. Nous explorons maintenant d'autres applications catalytiques pour ces complexes, parce que l'utilisation de catalyseurs métalliques stables à l'air et à base de métaux abondants reste un enjeu d'actualité.

Une deuxième série de complexes originaux a également été synthétisée, et conçu pour des applications en polymérisation radicalaire. Nous avons obtenu à partir du nouveau pro-ligands **H₂2**, trois composés dinucléaires [Cu₂(C₂₇H₄₂N₂O₃)₂ (H₂O)₂] (**7**), [Co₂(C₂₇H₄₀ N₂O₃)₂] (**8**) et [Co₂(C₂₇H₄₀N₂O₃)₂].CHCl₃ (**9.CHCl₃**). Le mode de coordination du pro-ligand diffère dans le complexe (**7**), tridenté κ^3 -(O₂,N₂), contrairement aux complexes (**8**) et (**9.CHCl₃**), tétradenté κ^4 -(O₂,N₂), où le donneur azoté additionnel se coordonne aux centres Co^{II} en formant un cycle chélaté déformé à six membres.

Un autre complexe mononucléaire (**10**) a été également synthétisé dans cette série avec le pro-ligand **H₂2** [Fe(C₁₈H₂₀N₂O₂)Cl]. Le mode tétradenté κ^4 -(O₂,N₂) a été observé où la 2-picolylamine se coordonne à l'ions de fer en mode chélatant et forme un cycle chélaté déformé à cinq membres, et l'atome de chlore complète la sphère de coordination.

Le test de polymérisation dans des « conditions OMRP » avec le complexe **9** en tant que modérateur/agent de contrôle en présence d'un initiateur radicalaire, a révélé une bonne cinétique de conversion de monomères, néanmoins la polymérisation n'est pas contrôlée. Des études complémentaires sont en cours, afin de déterminer si la non-évolution des masses molaires des chaînes de polymère est due à un processus de transfert de chaîne catalytique.

La troisième série diffère un peu des deux précédentes, elle est introduite dans le but de synthétiser des analogues de complexes métal-Salen, mais avec un donneur S moins dur par rapport à un donneur N, car les complexes des métaux de transition contenant des ligands bis(phénolates) de type [OSSO] restent rares. Pour cela nous avons synthétisé des pro-ligands **H₂3**, **H₂4** donneurs mixtes de type [OSSO].

Conclusion générale et Perspectives

Si la synthèse des ligands Salen se fait de manière pratique par une condensation de Mannich, cela n'est pas applicable aux analogues de type [OSSO], on a eu recours à une synthèse alternative reposant sur le caractère nucléophile effectif du donneur S.

Les pro-ligands H₂3, H₂4 sont également tétradentés avec deux atomes d'oxygène provenant des groupements phénols et deux atomes de soufres du pont di-thioéther.

Nous avons pu obtenir un seul complexe, de cuivre(II), à partir du ligand H₂4. Ce dernier est un tétramère, présentant une structure en double cubane ouvert. Ce complexe n'a pas pu être évalué en polymérisation ou catalyse.

Perspectives

A partir des ligands reportés dans ce travail de thèse, nous projetons la conception de nouveaux médiateurs/initiateurs, en variant le groupement initiateur. Le groupement « acac » ne s'étant pas révélé être efficace pour l'amorçage d'un processus OMRP, nous envisageons d'étudier d'autres fonctions, par exemple des alkyles/aryles, alcoolates etc. Même si le cobalt et le fer restent les métaux les plus prometteurs, nous proposons d'étudier le potentiel d'autres centres métalliques tels que le cuivre, le manganèse etc, en association avec les ligands développés ici, en OMRP.

La conception de nouveaux pro-ligands, ou dans un premier la modification stéréo-électronique des squelettes déjà étudiés ici, peut permettre d'améliorer les performances des complexes métalliques résultant pour le contrôle de la polymérisation radicalaire de certains monomères (en OMRP notamment). Seul un nombre limité d'études sur la variation systématique des substituants de ligand ont été rapportées, c'est pourquoi, nous projetons de synthétiser plusieurs complexes des ligands ONNO ou OSSO, en modifiant les substituants des cycles phénoliques, afin d'étudier l'effet de ses substituants (propriétés stériques et/ou électroniques) sur les performances des complexes en OMRP.

Enfin, à plus long terme, afin de rivaliser avec d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, nous espérons pouvoir étendre le champ d'application de l'OMRP à la synthèse d'architectures complexes et originales pour la synthèse de polymères intelligents et/ou possédant un large domaine d'applications.

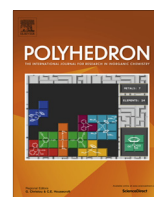
**Liste des travaux
scientifiques
réalisés**

Publication

Redjel, Y. K., Thevenin, L., Daran, J.-C., Benslimane, M., Poli, R., & Fliedel, C. (2018). Acetylacetonato cobalt(III) and iron(III) complexes of picolylamine- and aminopropylamine-bis(phenolate) ligands: Synthesis, characterization and crystal structures. *Polyhedron*. 158 (2019) 83-90.

Communications

1. Christophe Fliedel, *Yasmine K. Redjel*, Jean-Claude Daran, Rinaldo Poli.
8th Symposium on Controlled Radical Polymerization. Washington (Etas-unis). August 20th - 23th, 2017.
2. Lucas Thevenin, *Yasmine Redjel*, Christophe Fliedel, Jean-Claude Daran, Rinaldo Poli.
GSO 2017 : Journée Grand Sud-Ouest 2017 de la Société Chimique de France. Toulouse (France). November 24th, 2017.
3. Christophe Fliedel, Lucas Thevenin, *Yasmine K. Redjel*, Ekaterina V. Bellan, Florence Gayet, Jean-Claude Daran, Rinaldo Poli.
2nd HC3A Meeting. Toulouse (France). January 28th -31th, 2018.
4. Christophe Fliedel, Lucas Thevenin, *Yasmine K. Redjel*, Ekaterina V. Bellan, Florence Gayet, Jean-Claude Daran, Rinaldo Poli.
Bordeaux Polymer Conference. Bordeaux (France). May 28th -31th, 2018.



Acetylacetonato cobalt(III) and iron(III) complexes of picolyamine- and aminopropylamine-bis(phenolate) ligands: Synthesis, characterization and crystal structures

Yasmine K. Redjel^{a,b}, Lucas Thevenin^a, Jean-Claude Daran^a, Meriem Benslimane^b, Rinaldo Poli^{a,c}, Christophe Fliedel^{a,*}

^a Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France

^b Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université de Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

^c Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75231 Paris, Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2018

Accepted 8 September 2018

Available online 20 September 2018

Dedicated to Professor William D. Jones on the occasion of his 65th birthday.

Keywords:

Amino-phenolate ligands

Cobalt

Iron

Acetylacetonato (acac) complexes

X-ray crystallography

ABSTRACT

The reaction between $[M(\text{acac})_3]$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$, acac = acetylacetonate) and the diamino-bis(phenol) proligands (2-OH-3,5-^tBu₂-C₆H₂CH₂)₂NCH₂(2-NC₅H₄) (H₂**1**) and (2-OH-5-^tBu-C₆H₃CH₂)₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ (H₂**2**) afforded the $[\kappa^4\text{-}(N_2,O_2)M(\text{acac})]$ complexes $[\text{Fe}(\mathbf{1})(\text{acac})]$ (**3**), $[\text{Fe}(\mathbf{2})(\text{acac})]$ (**4**), $[\text{Co}(\mathbf{1})(\text{acac})]$ (**5**) and $[\text{Co}(\mathbf{2})(\text{acac})]$ (**6**) in moderate yields after crystallization. The proposed formulas were supported by various analytical data (ESI-MS, FT-IR, EA, NMR), and the molecular structure of all complexes was confirmed by X-ray diffraction studies. In each octahedral complex, the diamino-bis(phenolate) ligand (**1** or **2**) acts as a tetradentate ligand and the coordination sphere is completed by one chelating $\kappa^2\text{-}O_2$ acac ligand. Although the previously reported ligand **1** and the new ligand **2** are very similar, their coordination to the Fe^{III}(acac) or Co^{III}(acac) moieties varies by the arrangement of the donor atoms. While the *O*_{phenolate} donor atoms of ligand **1** were found *cis* to each other in the Fe^{III} complex **3**, they are *trans* in the Co^{III} complex **5**, and *vice versa* for ligand **2**. Since each ligand, **1** and **2**, exhibits both configuration, this structural curiosity cannot be easily explained on the basis of steric factors, *i.e.* *ortho*-substituents or *N, N'*-linker length.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

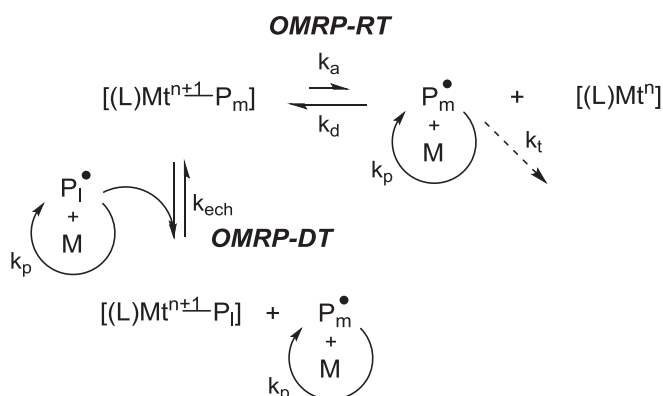
The development of various tetradentate amino-bis(phenolate) (O_2ND , with $D = \text{extra donor such as N, O, S...}$) ligands and the study of their coordination chemistry gain increasing attention since the seminal work of Spence and coworkers in 1989 [1]. While several articles deal solely with the preparation and (structural) characterization of new metal complexes, another large number of reports takes advantage of the specific architecture of this type of ligands and of their facile stereo-electronic tuning by modification of the fourth donor and substitution of the phenol rings to develop new metal catalysts. As well summarized by Wichmann et al. in 2012, early catalytic applications mostly involved early transition and rare earth metal centers, while late transition metals were preferably used for the synthesis of model compounds for biological processes [2]. The use of diamino-bis(phenolate) late transition metal complexes in catalysis is more recent and limited

to reactions such as cross-couplings [3,4] and the conversion of CO₂ and epoxides to cyclic carbonates and/or polycarbonates [5,6].

Our research group has been interested for a few years in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP), a technique in which the control of the polymerization lies on the reversible equilibrium between an active radical species and a metal complex in its low oxidation state and a dormant organometallic species (Scheme 1) [7–12]. Aspects that attract our attention are the development of new OMRP moderators [13–18], the interplay of RT and DT mechanisms during the OMRP process [15,18,19], the influence of the metal coordination sphere [16,17,20] and of the reaction medium composition [17,18,21] and the mechanism of metal-catalyzed termination reactions [22,23]. As notable results, the occurrence of catalytic chain transfer (CCT) in vinyl acetate (VAc) polymerization [13] and the radical polymerization of vinylidene fluoride (VDF) with an unprecedented level of control [24], both with cobalt complexes as moderators, were very recently reported for the first time. The replacement of cobalt by a less toxic metal such as iron has triggered many investigations, including by our group [14], but improvements are still needed to compete with

* Corresponding author.

E-mail address: christophe.fliedel@lcc-toulouse.fr (C. Fliedel).



Scheme 1. (a) Reversible termination (RT) and (b) degenerative transfer (DT) equilibria involved in OMRP. M = monomer, (L)Mt = transition metal complex, $P_{m,i}$ = propagating polymer chain.

the best cobalt complexes [25]. In this context, Shaver and coworkers showed that iron(III) halide complexes of amino-bis(phenolate) ligands are effective moderators for the controlled polymerization of styrene derivatives and methyl methacrylate (MMA) [26,27]. However, the good performances of these systems are mostly due to an atom-transfer radical polymerization (ATRP) mechanism, because analogous Fe^{II} systems, in combination with a non-halogenated radical initiator (i.e. OMRP conditions), were found less effective [28]. Although these results have a certain importance, they concern the polymerization of “more-activated monomers” (MAMs). Exploring the controlled radical polymerization of “less-activated monomers” (LAMs) with iron complexes remains a challenge. The development of single-component OMRP initiators, i.e. metal complexes incorporating a metal-R bond (e.g. with R = functionalized alkyl group) that can be homolytically cleaved to generate radicals is of great interest to start radical polymerizations without the need of “classical” sensitive azo-initiators, and for post-polymerization functionalization, depending on the nature of the R group [29].

In this contribution, we report the development of metal complexes of the type $[(O_2N_2)M^{III}(acac)]$ (M = Fe, Co) and their evaluation as single-component initiators/moderators for radical polymerization, via formation of an acac radical. In case of success, these complexes would represent easily accessible, stable and easy to handle radical initiators/moderators and stand as viable alternative to bi-component systems based on temperature sensitive radical initiators and easily oxidized M^{II} moderators or other air-, temperature- and/or UV-sensitive single component initiators such as organometallic compounds with homolytically fragile M–C bonds. The use of metal acetylacetonate complexes as radical sources has been little explored, but uncontrolled radical polymerizations were observed in a few instances [30,31].

2. Experimental part

2.1. General considerations

Only the polymerization tests were conducted under inert atmosphere (Ar) and in flame-dried glassware (see below). All other operations were carried out in air and using non-dried glassware and solvents.

2.2. Materials

The metal precursors $[Fe(acac)_3]$ 99% and $[Co(acac)_3]$ 98% were purchased from Strem Chemicals. Compounds 3-(dimethylamino)-

1-propylamine (Alfa Aesar, 99%), 4-(*tert*-butyl)phenol (Alfa Aesar, 99%), 2-aminomethyl-pyridine (Apollo Scientific, 98%), 2,4-di-(*tert*-butyl)phenol (Fluka, 97%), formaldehyde solution (Alfa Aesar, 37% in water), triethylamine (Acros Organics, 99%) and $CDCl_3$ (99.8%D, Euriso-top) were used as received, without prior purification. Methyl methacrylate (Aldrich, 99%), Vinyl acetate (Acros Organics, 99%) and *tert*-butyl acrylate (Aldrich, 98%) were distilled under argon, degassed by several freeze/pump/thaw cycles and stored under argon. Laboratory Reagent grade ($\geq 99.5\%$) chloroform, toluene, methanol and ethanol were purchased from VWR Chemicals and used as received, without prior purification.

2.3. Instrumentation

The NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 300 or 400 MHz spectrometer at ambient temperature. 1H and ^{13}C chemical shifts (δ) are reported in ppm vs. $SiMe_4$ and were determined by reference to the residual 1H and ^{13}C solvent peaks. The coupling constants are reported in Hertz. The IR spectra were recorded in the $4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ region on a PerkinElmer Frontier FT-IR spectrometer (ATR mode, Diamond crystal). The electrospray mass spectra (ESI-MS) were recorded on a Q-ToF Premier (Waters) instrument using nitrogen as drying agent and nebulizing gas and MeCN as solvent. The elemental analyses for all compounds were performed by the analytical service of the LCC-Toulouse using a PerkinElmer 2400 CHNS/O Series II System (100 V).

2.4. X-ray structural analyses

A single crystal of each compound was mounted under inert perfluoropolyether at the tip of a glass fiber and cooled in the cryostream of either a Rigaku Oxford-Diffraction XCALIBUR Gemini EOS diffractometer for 4-MeOH, or a Nonius Bruker APEXII diffractometer for $H_32^+Cl^-$, 3, 5, 6 and 7.

The structures were solved by using the integrated space-group and crystal structure determination SHELXT software [32] and refined by least-squares procedures on F^2 using SHELXL-2014 [33]. All H atoms attached to carbon or oxygen atoms were introduced in the calculations at idealised positions and treated according to the riding model. In three of the six compounds, there is more than one molecule within the asymmetric unit: three molecules for compound 3 and two for 4-MeOH and 5. In five of the six compounds, a few *t*Bu atoms appear with elongated ellipsoids and have been treated as disordered using the tools available in SHELXL-2014. In compound 6, difference Fourier syntheses revealed some residual electron densities which could be attributed to methanol and water molecules. However, these molecules appear to be highly disordered and it was difficult to model their positions and distribution reliably. Therefore, the SQUEEZE function of PLATON [34] was used to eliminate the contribution of the electron density in the solvent region from the intensity data and the solvent-free model was employed for the final refinement. The absolute structure for compound 4, which crystallized in the $P2_12_12_1$ space group, has been determined by refining the Flack's parameter [35]. Crystal data and refinement parameters are shown in Tables 2 and 3.

2.5. Synthesis of ligand H_22

3-(dimethylamino)-1-Propylamine (7.74 mL, 0.06 mol) was added to a mixture of 4-(*tert*-butyl)phenol (18.48 g, 0.12 mol) and formaldehyde (37% in H_2O , 10 mL, 0.12 mol) in water/ethanol (70 + 30 mL, respectively) at room temperature. The resulting reaction mixture was stirred for 18 h at 70 °C. After cooling the homogenous solution to 0 °C, a white solid corresponding to the desired pro-ligand H_22 precipitated. The white precipitate was filtered off, washed with cold ethanol ($3 \times 20\text{ mL}$) and dried under

vacuum (15.50 g, 58% yield). *Anal. Calc.* for $C_{27}H_{42}N_2O_2$ (426.65): C, 76.01; H, 9.92; N, 6.57. *Found:* C, 75.95; H, 10.02; N, 6.61. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.29 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.84 (q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.34 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.51 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, $CH_2N(CH_2)_2$), 2.62 (q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2NMe_2), 3.65 (s, 4H, $N(CH_2)_2$), 6.80 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *o*-OH), 7.03 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *o*- CH_2), 7.19 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2H, H_{arom} , *p*- CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 23.2 ($CH_2CH_2CH_2$), 31.6 ($C(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_3$), 45.5 ($N(CH_3)_2$), 53.6 ($CH_2N(CH_2)_2$), 56.6 ($N(CH_2)_2$), 58.3 (CH_2NMe_2), 116.0 (CH_{arom}), 121.5 (C_{quat}), 125.8 (CH_{arom}), 127.2 (CH_{arom}), 141.8 (C_{quat}), 154.4 (C_{quat}). FTIR: $\nu_{max}(solid)/cm^{-1}$: 2949br, 2872br, 1598br, 1504m, 1489w, 1471m, 1451m, 1440m, 1426w, 1398w, 1364m, 1352w, 1276vs, 1252s, 1225w, 1190w, 1178w, 1135w, 1090m, 1015m, 888m, 822vs, 812vs, 770m, 673m, 656s, 588m, 452m, 437m, 419m. MS (ESI): m/z 449.3 [M + Na].

2.6. Synthesis of complex [Fe(1)(acac)] (3)

Solid $[Fe(acac)_3]$ (64 mg, 0.18 mmol) was added to a solution of pro-ligand **H₂1** (100 mg, 0.18 mmol) and excess NEt_3 (0.5 mL) in MeOH/ $CHCl_3$ (20 + 10 mL), yielding an immediate color change from orange to dark red. The resulting mixture was stirred at room temperature for 24 h. Evaporation to dryness afforded a microcrystalline dark red powder, which was recrystallized from $CHCl_3$, affording pure complex **3** as black crystals (58 mg, 46% yield). Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were grown by slow evaporation of a saturated $CHCl_3$ solution of **3** at room temperature over a week. *Anal. Calc.* for $C_{41}H_{57}FeN_2O_4$ (697.76): C, 70.58; H, 8.23; N, 4.01. *Found:* C, 70.49; H, 8.33; N, 4.08. FTIR: $\nu_{max}(solid)/cm^{-1}$: 2950w, 1588m, 1522s, 1496s, 1490s, 1456m, 1386m, 1374m, 1361s, 1301s, 1273vs, 1261s, 1184w, 1091w, 1016m, 962w, 928w, 887w, 834s, 828vs, 812sh, 789m, 770m, 733w, 672m, 655m, 545s, 522s, 432vs, 411s. MS (ESI): m/z 720.3 [M + Na].

2.7. Synthesis of complex [Fe(2)(acac)] (4)

The same procedure as for **3** was used with $[Fe(acac)_3]$ (177 mg, 0.5 mmol), pro-ligand **H₂2** (213 mg, 0.5 mmol) and NEt_3 (0.5 mL) in MeOH (30 mL). Instead of room temperature, the mixture was heated at reflux for 24 h. Complex **4** was isolated as black crystals (151 mg, 52% yield). Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were grown by slow evaporation of a saturated MeOH solution of **4** at room temperature over five days. *Anal. Calc.* for $C_{32}H_{47}FeN_2O_4$ (579.58): C, 66.32; H, 8.17; N, 4.83. *Found:* C, 66.15; H, 8.18; N, 4.77. FTIR: $\nu_{max}(solid)/cm^{-1}$: 2951br, 1587m, 1521s, 1490s, 1456m, 1373s, 1361s, 1307s, 1273s, 1261s, 1184w, 1130w, 1102w, 1073w, 1018m, 985w, 961w, 928w, 879w, 828vs, 813s, 789s, 733w, 695w, 667m, 653w, 610w, 600w, 544s, 522s, 433vs, 407m. MS (ESI): m/z 602.3 [M + Na].

2.8. Synthesis of complex [Co(1)(acac)] (5)

The same procedure as for **3** was used with $[Co(acac)_3]$ (65 mg, 0.18 mmol), pro-ligand **H₂1** (100 mg, 0.18 mmol) and NEt_3 (0.5 mL) in MeOH/ $CHCl_3$ (20 + 10 mL). Complex **5** was isolated as black crystals (66 mg, 52% yield). Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were grown by slow evaporation of a saturated MeOH/ $CHCl_3$ solution of **5** at room temperature over two weeks. *Anal. Calc.* for $C_{41}H_{57}CoN_2O_4$ (700.85): C, 70.26; H, 8.20; N, 4.00. *Found:* C, 70.44; H, 8.26; N, 3.89. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.15 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.23 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.04 (s, 3H, CH_3 acac), 2.40 (s, 3H, CH_3 acac), 3.02 (br, 2H, $NCH_2Phenol$), 4.16 (s, 2H, NCH_2Py), 4.98 (br, 2H, $NCH_2Phenol$), 5.58 (s, 1H, CH acac), 6.65 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H_{arom} , Py), 6.82 (s, 2H, H_{arom} , Phenol), 6.86 (s, 2H, H_{arom} , Phenol), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H_{arom} , Py), 7.38 (dd, 1H,

$^3J = 7.5$ Hz, H_{arom} , Py), 9.19 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, H_{arom} , Py). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 26.2 (CH_3 acac), 26.6 (CH_3 acac), 29.8 ($C(CH_3)_3$), 31.9 ($C(CH_3)_3$), 63.0 (NCH_2Py), 64.2 ($NCH_2Phenol$), 97.8 (CH acac), 118.1 (CH_{arom} Py), 120.4 (C_{quat}), 121.1 (CH_{arom} Py), 123.0 (CH_{arom} Phenol), 123.6 (CH_{arom} Phenol), 134.4 (C_{quat}), 137.5 (CH_{arom} Py), 140.6 (C_{quat}), 150.2 (CH_{arom} Py), 162.6 (C_{quat}), 162.8 (C_{quat}), 187.4 (CO acac), 187.9 (CO acac). FTIR: $\nu_{max}(solid)/cm^{-1}$: 2949br, 1577br, 1464s, 1457s, 1435s, 1410w, 1404m, 1315m, 1297m, 1289m, 1278sh, 1264s, 1245m, 1227s, 1155w, 1130m, 1029m, 1023sh, 855m, 848s, 839vs, 766m, 751vs, 729s, 686m, 650m, 593m, 577vs, 556s, 547m, 473w, 443w, 407s. MS (ESI): m/z 723.4 [M + Na].

2.9. Synthesis of complex [Co(2)(acac)] (6)

The same procedure as for **4** was used with $[Co(acac)_3]$ (178 mg, 0.5 mmol), pro-ligand **H₂2** (213 mg, 0.5 mmol) and NEt_3 (0.5 mL) in MeOH (30 mL). Complex **6** was isolated as black crystals (157 mg, 54% yield). Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were grown by slow evaporation of a saturated MeOH solution of **6** at room temperature over a week. *Anal. Calc.* for $C_{32}H_{47}CoN_2O_4$ (582.67): C, 65.96; H, 8.13; N, 4.81. *Found:* C, 65.81; H, 8.22; N, 4.74. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.29 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.65 (s, 3H, $N(CH_3)_2$), 1.83 (s, 3H, $N(CH_3)_2$), 2.07 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.21 (s, 3H, CH_3 acac), 2.35 (s, 3H, CH_3 acac), 2.49 (br, 2H, $CH_2N(CH_2)_2$), 2.87 (m, 2H, CH_2NMe_2), 3.42 (br, 2H, $NCH_2Phenol$), 3.47 (br, 2H, $NCH_2Phenol$), 5.54 (s, 1H, CH acac), 6.73–7.25 (m, 6H, H_{arom} , Phenol). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 25.9 (CH_3 acac), 26.0 (CH_3 acac), 29.7 ($CH_2CH_2CH_2$), 30.1 ($N(CH_3)_2$), 31.6 ($C(CH_3)_3$), 44.5 (NCH_2), 46.3 (NCH_2), 63.3 ($NCH_2Phenol$), 97.4 (CH acac), 121.5 (C_{quat}), 125.9 (CH_{arom} Phenol), 127.2 (CH_{arom} Phenol), 129.7 (CH_{arom} Py), 141.6 (C_{quat}), 154.4 (C_{quat}), 196.8 (CO acac), 196.9 (CO acac). FTIR: $\nu_{max}(solid)/cm^{-1}$: 2951br, 1605br, 1520w, 1490vs, 1391m, 1361m, 1283s, 1260vs, 1133mw, 1106w, 1019w, 953w, 881w, 829vs, 687m, 610w, 552m, 523m, 453m, 410w. MS (ESI): m/z 605.3 [M + Na].

2.10. General procedure for the polymerization tests

All polymerization tests were carried out under a protective argon atmosphere, in flame-dried glassware and using distilled and degassed monomers and solvents.

The polymerization tests with methyl methacrylate (MMA) as monomer were conducted similarly to the procedure described by Kalpagam and coworkers [30], using both the Fe complex **4** and the Co complex **5**. As representative procedure, a Schlenk tube was charged with MMA (3.0 mL, 28.2 mmol), toluene (3.0 mL), 1.0 mL of a stock solution of complex **5** (2 mg, $3.43 \cdot 10^{-3}$ mmol, in 10 mL of toluene) and 0.3 mL of mesitylene as internal reference. The reaction mixture was degassed by two freeze/pump/thaw cycles, followed by immersion in an oil bath at 70 °C. Aliquots were withdrawn after 1 and 3 h and analyzed by 1H NMR, and no conversion was observed.

A similar procedure was used with vinyl acetate (VAc) as monomer and complexes **4** (Fe) or **5** (Co). See for example the quantities used for **5**: VAc (2.6 mL, 28.3 mmol), toluene (3.0 mL), 1.0 mL of a stock solution of complex **5** (2 mg, $3.43 \cdot 10^{-3}$ mmol, in 10 mL of toluene) and 0.26 mL of mesitylene. No polymerization was observed over a period of 18 h at 70 °C.

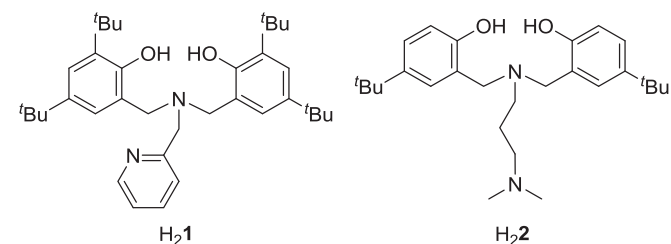
Polymerization test with *tert*-butyl acrylate (tBA) in bulk conditions. Complex **4** (30 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) was introduced in a Schlenk tube and purged by three vacuum-argon cycles, followed by the addition of degassed *tert*-butyl acrylate (5.6 mL, 38 mmol, 760 eq.). The reaction mixture was degassed by two freeze/pump/thaw cycles, followed by immersion in an oil bath at 60 °C. An aliquot was withdrawn after 1 h and analyzed by 1H NMR. Since

no conversion was observed, the temperature was increased gradually to 90 (1 h), 110 (1 h) and 130 °C (3 h), without observation of any polymerization.

3. Results and discussion

The picolyl-based diamino-bis(phenol) pro-ligand **H₂1** was prepared following a previously reported procedure (Scheme 2) [36]. The new pro-ligand *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N,N*-bis-[2'-hydroxy-5'-*tert*-butyl-benzyl]-amine (**H₂2**) was synthesized similarly, in reasonable yields (58%), by a Mannich reaction between 3-(dimethylamino)-1-propylamine, paraformaldehyde and 4-*tert*-butylphenol (Scheme 2). Pro-ligands **H₂1** and **H₂2** are soluble in common organic solvent and could be characterized by multinuclear NMR and FT-IR spectroscopic methods, by mass spectrometry and by elemental analysis (see Experimental Part for **H₂2**). The X-ray analysis of a single crystal grown by diffusion of pentane into a saturated CHCl₃ solution of **H₂2** revealed the formation of its HCl adduct (**H₃2⁺Cl⁻**), as depicted in Fig. 1, which resulted from the reaction with traces of hydrogen chloride in chloroform when standing over a long period in the presence of air and moisture. Interestingly, only the most accessible “pendant” N2 atom was protonated, while the “central” N1 remained untouched, probably because the latter is already involved in an H-bond as a proton acceptor with one phenol ring (N1...O2 2.671(5) Å). In addition, the O2-H function also acts as a proton donor to the second phenol ring (O1...O2 3.182(5) Å). Intramolecular H-bonds between the central N and the phenol groups are often observed in the solid-state in related pro-ligands (see e.g. [3,4,37–39]). The protonation of N2 and the presence of the chloride anion resulted in the formation of a H-bond intermolecular network involving N2 and Cl1 from one molecule and O1 from an adjacent one (N2...Cl1 3.040(4) Å, Cl1...O1 3.063(4) Å and N2–Cl1–O1 118.4(1)°). The absence of coordination/chelation to any metal center allowed N1 to adopt a nearly perfect tetrahedral geometry with all angles approaching the ideal 109.5° (109.4(4)–111.1(4)°, see Table 1 for comparison with metal complexes). The protonation of N2 and the H-bond network induced a slightly more important distortion of the tetrahedral geometry, with angles around N2 ranging from 110.4(4)° to 114.1(4)°. Noteworthy, the **H₃2⁺Cl⁻** adduct is a unique example of structurally characterized HCl adduct for the diamino-bis(phenol) ligand family.

The iron(III) complexes **3** and **4** were obtained in moderate yields (46–52%) following a very straightforward method (Scheme 3). In air, solid [Fe(acac)₃] was added in one portion to a tepid MeOH solution of the corresponding pro-ligand and excess NEt₃. After refluxing overnight, the mixture is simply filtered while hot and the pure complexes crystallized after standing at room temperature for a week. A second crop of crystals is generally possible and increases the yields by 10–20%. The purity of the compounds was verified by elemental analysis. For each complex, the most intense peak in the ESI mass spectrum corresponds to [M + Na]⁺, with the expected isotopic distribution. The solid-state



Scheme 2. Pro-ligand **H₂1** and **H₂2**.

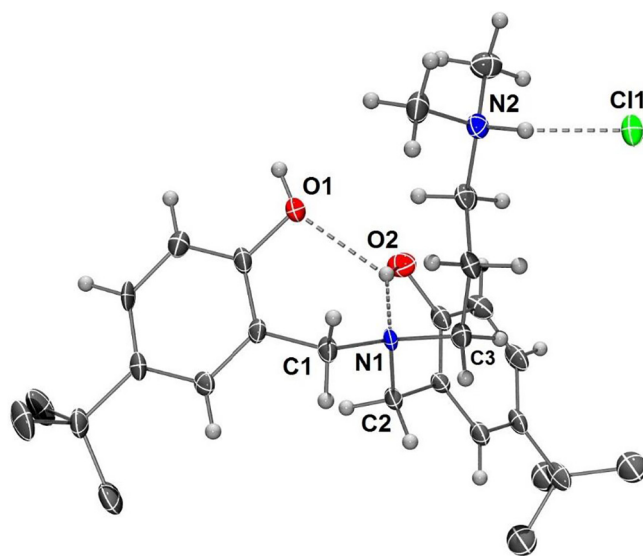


Fig. 1. View of the molecular structure of **H₃2⁺Cl⁻**. Hydrogen atoms of the ^tBu groups omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°): N1–C1 1.478(6), N1–C2 1.478(6), N1–C3 1.493(6), N1–O2 2.671(6), N2–Cl1 3.039(5), C1–N1–C2 109.9(4), C1–N1–C3 111.1(4), C2–N1–C3 109.2(4).

molecular structures of complexes **3** and **4**, determined by single-crystal X-ray diffraction, are depicted in Figs. 2 and 3, respectively. In both structures, the Fe^{III} center is six-coordinated in a slightly distorted octahedral environment composed of one diamino-bis(phenolate) ligand, acting as tetradentate dianionic κ⁴-(O₂N₂) ligand, and one chelating acac ligand (see Table 1 for selected bond lengths and angles). However, the ligand arrangement is very different in the two structures; while the two phenolate O donor atoms occupy relative *cis* positions in **3**, they are *trans* to each other in **4**. The two nitrogen donor atoms in both structures are *cis*, although the spacer in ligand **2** (complex **4**) is longer. Consequently, both N donor atoms are *trans* to acac O donor atoms in **4**, a *contrario* to **3** in which one is *trans* to one O_{acac} and one O_{phenol} (Scheme 3, Figs. 2 and 3). The three independent molecules that compose the crystallographic unit cell of complex **3**, and the two that compose this of **4**, exhibit the same features as those detailed above and depicted in Figs. 2 and 3. To the best of our knowledge, complex **4** represents a unique example of (O₂N₂)-Fe(acac) complex of such diamino-bis(phenolate) ligand in which the phenolate ligands are *trans* to each other (for other examples of (O₂N₂)-Fe(acac) complexes, with O = phenolate and N = amine, see [4,40]). One might be tempted to attribute these structural divergences to differences in steric congestion around the iron center upon coordination, because of the presence/absence of *ortho*-^tBu groups on the phenol rings. However, this hypothesis is ruled out by the observation of an opposite trend for cobalt (see below). The difference in spacer nature and length between the two N donors in **3** and **4** leads to a much more smaller N–Fe–N bite-angle in **3** than in **4** (76.76(11)° and 98.80(17)°, respectively). The Fe–O_{phenol} bond lengths (1.868(3)–1.931(4) Å) in **3** and **4** are significantly shorter than the Fe–O_{acac} bond lengths (1.960(3)–2.068(3) Å); while in **4** both are in the same range (1.995(4)–2.051(4) Å), in **3** the Fe–O_{acac} bond *trans* to the phenolate ligand is significantly longer than the one *trans* to the amine (2.055(4)–2.068(3) Å vs. 1.960(3)–1.971(3) Å). The nature of the N pendant donor group, *i.e.* pyridine or NMe₂, slightly influenced the corresponding Fe–N bond lengths, since those in **3** (py: 2.192(3)–2.207(4) Å) are slightly shorter than those in **4** (NMe₂: 2.226(4)–2.244(5) Å). The tetrahedral geometry around the central N atom is not strongly affected upon coordination, with angles ranging from 106.1(4)° to 110.7(3)° in **3** and **4**.

Table 1
Selected bond lengths (Å) and angles (°) in the solid-state structures of **3**, **4**-MeOH, **5** and **6**.

	3	4 -MeOH	5	6
M1–N(1)1	2.192(3)	2.237(5)	1.969(3)	2.035(2)
M1–N(1)2	2.198(3)	2.227(5)	1.917(3)	2.112(2)
M1–O(1)1	1.873(2)	1.931(4)	1.926(2)	1.9171(18)
M1–O(1)2	1.922(2)	1.903(4)	1.895(2)	1.8967(18)
M1–O(1)3	2.066(3)	2.041(4)	1.900(2)	1.8976(18)
M1–O(1)4	1.960(3)	1.996(4)	1.898(2)	1.9057(18)
N(1)1–M1–N(1)2	76.76(11)	98.80(17)	85.54(12)	95.04(9)
N(1)1–M1–O(1)1	86.95(11)	88.38(16)	95.51(10)	90.75(8)
N(1)1–M1–O(1)2	91.79(10)	87.38(16)	92.09(10)	93.78(8)
N(1)1–M1–O(1)3	86.09(11)	89.28(16)	90.27(11)	89.26(9) ^d
N(1)2–M1–O(1)4	92.82(12)	85.05(18)	89.25(11)	86.84(8) ^e
C(1)1–N(1)1–C(1)2	109.8(3)	108.9(4) ^a	107.6(3)	105.08(18)
C(1)1–N(1)1–C(1)3	108.7(3)	110.1(4) ^b	110.0(3)	106.70(19)
C(1)2–N(1)1–C(1)3	110.7(3)	106.2(4) ^c	110.2(3)	108.21(19)

^a C11–N11–C16 for **4**.^b C11–N11–C17 for **4**.^c C16–N11–C17 for **4**.^d N2–Co1–O3 for **6**.^e N2–Co1–O4 for **6**.**Table 2**
Crystallographic data for compounds H₃2⁺Cl[−], **3** and **4**-MeOH.

Compound	H ₃ 2 ⁺ Cl [−]	3	4 -MeOH
CCDC number	1851284	1851285	1851286
Empirical formula	(C ₂₇ H ₄₃ N ₂ O ₂) Cl	(C ₄₁ H ₅₇ FeN ₂ O ₄) ₃	(C ₃₂ H ₄₇ FeN ₂ O ₄ , CH ₄ O) ₂
Formula weight	463.08	2093.20	611.60
T (K)	173(2)	173(2)	173(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	6.2965(16)	14.7847(10)	13.5447(4)
b (Å)	36.678(8)	21.5856(13)	22.4938(8)
c (Å)	11.952(3)	22.2157(14)	22.6633(7)
α (°)	90.0	67.899(3)	90.0
β (°)	101.113(7)	71.325(3)	90.0
γ (°)	90.0	89.035(4)	90.0
V (Å ³)	2708.4(11)	6179.5(7)	6904.9(4)
Z	4	2	4
D _{calc} (Mg/m ³)	1.136	1.125	1.177
Absorption coefficient (mm ^{−1})	0.165	0.405	0.475
F(0 0 0)	1008	2250	2632
Crystal size (mm ³)	0.41 x 0.33 x 0.11	0.24 x 0.08 x 0.06	0.28 x 0.23 x 0.18
Theta range (°)	2.820 to 24.858	1.025 to 26.37	2.962 to 26.372
Reflections collected	11 160	185 444	38 693
Indpt reflections (R _{int})	4353 (0.0707)	25 065 (0.121)	14 029 (0.0641)
Completeness (%)	91.0	99.2	99.5
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Max./min. transmission	0.7451 and 0.6049	0.7454 and 0.6424	1.0 and 0.843
Refinement method	F ²	F ²	F ²
Data/restraints/parameters	4353/18/295	25 065/60/1321	14 029/27/747
Goodness-of-fit (GOF) on F ²	1.026	1.044	1.017
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0818, 0.1798	0.0656, 0.1494	0.0579, 0.1191
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.1647, 0.2141	0.1267, 0.1824	0.0983, 0.1397
Absolute structure			−0.018(10)
Residual density (e Å ^{−3})	0.398/−0.309	0.776/−0.617	0.548/−0.374

Except for the large N11–Fe1–N12 bite angle in **4**, due to the unusual propyl spacer, all the other structural parameters are in line with these reported for other related diamino-bis(phenolate) (O₂, N₂)-Fe(acac) complexes, which all contain a C₂ spacer between the two N donors (NMe₂ or py) [4,41,42].

The cobalt(III) complexes **5** and **6** were obtained in moderate yields (52–54%) following the same straightforward method as for their iron(III) analogs (see above). Again, these yields may be slightly improved by repetitive crystallizations (each over several days/weeks) of the mother liquor (up to 65–70%, Scheme 4). Complexes **5** and **6** were characterized by EA, FT-IR and ESI-MS (see

Experimental Part). As expected, the low-spin Co^{III} complexes **5** and **6** are diamagnetic (d⁶ metal ion) and their ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra support the proposed structures. Notably, in each compound the two Me groups from the acac ligand gave rise to distinct resonances, as already observed for other (O₂,N₂)-Co(acac) complexes [43,44], confirming that the structure is retained in solution. The solid-state molecular structures of complexes **5** and **6**, established by single-crystal X-ray diffraction, are depicted in Figs. 4 and 5, respectively. The Co^{III} metal center of both complexes is found in a slightly distorted octahedral environment, which is composed of one dianionic κ⁴-(O₂,N₂) diamino-bis(phenolate)

Table 3
Crystallographic data for compounds **5** and **6**.

Compound	5	6
CCDC number	1851287	1851288
Empirical formula	(C ₄₁ H ₅₇ CoN ₂ O ₄) ₂	C ₃₂ H ₄₇ CoN ₂ O ₄
Formula weight	1401.63	582.64
T (K)	173(2)	173(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C 2/c	P 2 ₁ /n
a (Å)	25.0226(14)	14.9490(8)
b (Å)	15.2692(8)	13.6980(8)
c (Å)	42.694(3)	17.6310(10)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	101.398(2)	97.50
γ (°)	90.0	90.0
V (Å ³)	15990.5(16)	3579.4(3)
Z	8	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.164	1.081
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.469	0.511
F(0 0 0)	6016	1248
Crystal size (mm)	0.37 × 0.10 × 0.05	0.50 × 0.13 × 0.12
Theta range (°)	2.254–25.027	2.749–26.371
Reflections collected	79 537	63 727
Independent reflections (R _{int})	14 121 (0.072)	7310 (0.0599)
Completeness (%)	99.9	99.8
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan
Max./min. transmission	0.7454 and 0.6788	0.7479 and 0.5996
Refinement method	F ²	F ²
Data /restraints/parameters	14 121/30/881	7310/0/362
Goodness-of-fit (GOF) on F ²	1.169	1.078
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0633, 0.1174	0.0502, 0.1516
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0962, 0.1300	0.0645, 0.1619
Residual density (e Å ⁻³)	0.519/−0.705	0.766/−0.317

ligand and one chelating acac ligand (see Table 1 for selected bond lengths and angles). Similarly to their Fe^{III} analogues (**3–4**, see above) the arrangement of the ligands around the metal center differs in **5** and **6**, since the phenolates of ligand **1** are found *trans* to each other in **5**, while those of ligand **2** are *cis* in **6**. However, the trend is opposite to what is observed in **3** (*cis*-phenolates of **1**) and **4** (*trans*-phenolates of **2**). The second independent molecules that compose the crystallographic unit cell of complex **5** exhibit the same features that those detailed above and depicted in Fig. 4. Although complexes **5** and **6** are unique examples of (O₂, N₂)Co(acac) complexes of diamino-bis(phenolate) ligands of that type, their structural parameters can be compared to a related complex in which the acac ligand is replaced by curcumin, another β-diketonato ligand [45]. While the Co–O_{phenol} bond lengths were found in the same range for the three complexes (1.895(2)–1.926(2) Å), the Co–O_{acac} bond lengths in **5** and **6**, which are very similar (1.898(2)–1.906(2) Å), are slightly longer than those in the curcumin derivative (1.877(4)–1.880(4) Å). For comparison, the Co–O_{acac} bond lengths in Co(acac)₃ are found in the range 1.875(2)–1.889(2) Å [46], which are typical values for Co^{III}(acac) complexes, while Co–O_{acac} bond lengths in Co^{II} complexes are significantly longer (av. 2.06 Å). The M–O and M–N bonds are generally shorter in the Co^{III} complexes than in their Fe^{III} analogues, which can be

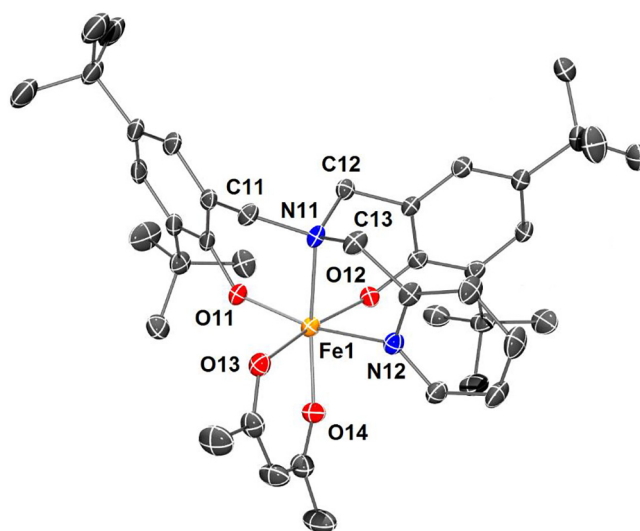


Fig. 2. View of the molecular structure of **3**. Only one of the three independent molecules is represented. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°) are given in Table 1.

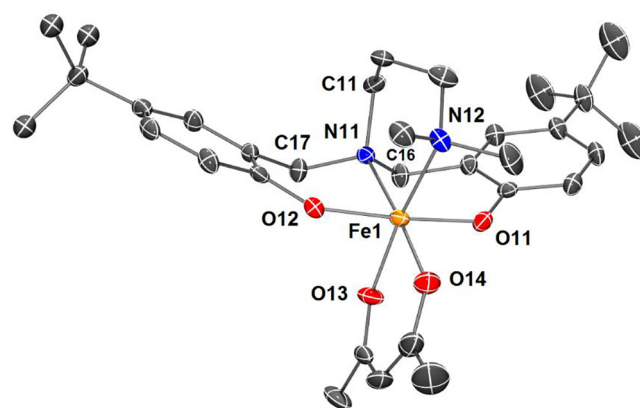
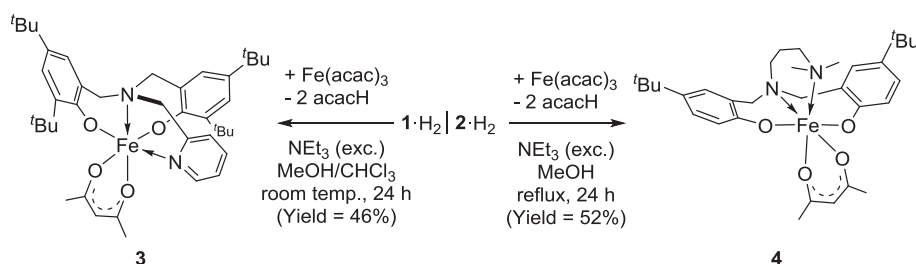
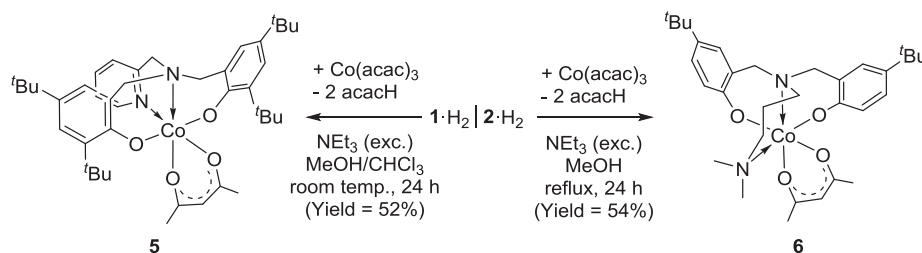


Fig. 3. View of the molecular structure of **4** in 4-MeOH. Only one of the two independent molecules is represented. The solvent molecule and the hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°) are given in Table 1.

attributed to the slightly smaller atomic radius of the former. However, the Co–N_{py} bond length in complex **5** is shorter (1.917(3) Å) than the Co–N_{NMe2} bond length in **6** or in the curcumin derivative (2.112(2) and 1.956(5) Å, respectively) and notably also much shorter than the Fe–N_{py} distance in **3** (2.198(3) Å). While the difference between **5** and **6** may be attributed to the nature of the N atom itself, sp² in the pyridine cycle and sp³ in the amine group, the even larger difference between **5** and **3** would originate from



Scheme 3. Synthesis of the Fe^{III}(acac) complexes (**3–4**).



Scheme 4. Synthesis of the Co^{III}(acac) complexes (5–6).

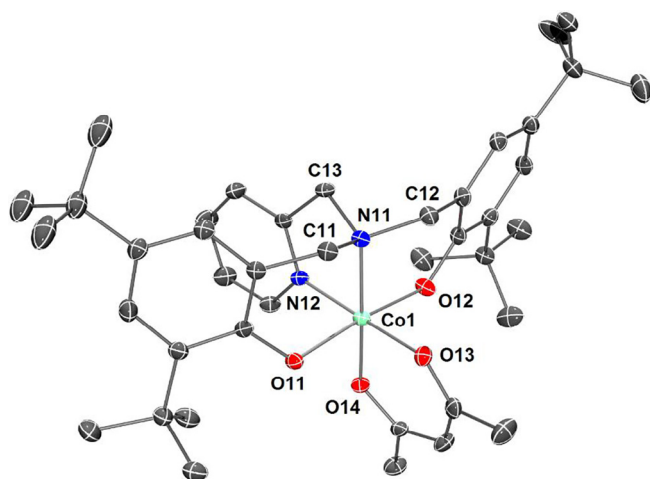


Fig. 4. View of the molecular structure of **5**. Only one of the two independent molecules is represented. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°) are given in Table 1.

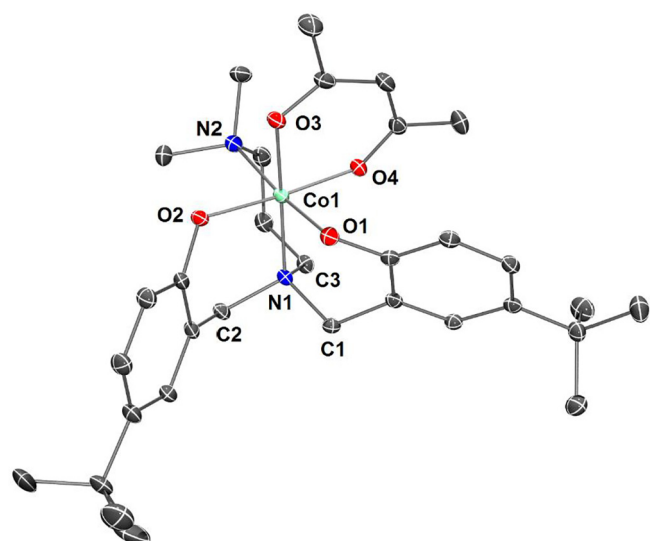


Fig. 5. View of the molecular structure of **6**. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are represented at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°) are given in Table 1.

the influence of the ligand *trans* to the N_{py} atom (O_{phenolate} in **3** vs. O_{acac} in **5**). No steric congestion or packing effect can be easily invoked as being responsible for this unusually short bond.

As stated in the introduction, one motivation for carrying out this work was to probe the potential of new Fe^{III} and Co^{III} complexes as radical initiators and controlling agents in the OMRP

protocol. In the early 80's, the potential of a Salen-Co^{III}(acac) [Salen = *N,N'*-ethylenebis(salicylideneimino)] complex to produce an acac[•] radical, able to initiate the radical polymerization of methyl methacrylate, was mentioned by Kalpagam and coworkers [30]. The authors were able to polymerize methyl methacrylate (MMA), *via* the thermal activation of the Co-acac bond (reactions performed in benzene, at 60 or 70 °C, at various [Co] and [MMA]), whereas no polymerization took place for acrylonitrile, styrene, or vinyl acetate. The polymerization was proposed to follow a free-radical mechanism, in contrast to a controlled radical polymerization. The monomer selectivity led the authors to suggest monomer coordination prior to decomposition/radical formation and polymerization. It can be mentioned that a Co^{II} complex of a Salen derivative, in combination with AIBN as radical source, mediates the OMRP of VAc at 60 °C (bulk conditions: [Co^{II}]₀/[AIBN]₀/[VAc]₀ = 1/3/700) [47].

With this background, we tested complexes **3–6** as thermal initiators for the (controlled) polymerization of MMA, VAc or tBA. As starting point, the reactivity of both iron and cobalt complexes towards MMA was studied in the conditions that allowed MMA polymerization with the Salen-Co^{III}(acac) complex (see Exp. Part) [30], but no monomer consumption was observed (NMR evidence) after 3 h at 70 °C. The two other monomers (VAc and tBA) were selected because they also contain O atoms that may interact with the metal center and render the acac ligand more labile, favoring the radical formation as suggested by Kalpagam and coworkers (see above). Similar reaction conditions as those studied for MMA were applied to VAc, and even after prolonged reaction time (18 h at 70 °C) no PVAc was formed. Finally, an attempt to initiate the radical polymerization tBA, a reactive radical, was realized in bulk conditions (no solvent) and with a much higher concentration of potential radical initiator ([**4**]₀/[tBA]₀ = 1/760 vs. ≈1/8.10⁴). However, no polymerization reaction was observed upon heating this mixture at temperatures ranging from 90 to 130 °C for 1–3 h (sealed tube).

4. Conclusion

The synthesis of four [κ⁴-(N₂O₂)M(acac)] complexes (M = Fe and Co) with two tetradentate diamino-bis(phenolate) ligands has been reported. All of them were characterized in the solid-state by X-ray diffraction analysis. Within this series, the Co derivatives represent the first examples of (O₂N₂)Co(acac) complexes of diamino-bis(phenolate) ligands. Although the already reported ligand H₂**1** and the newly synthesized ligand H₂**2** are very similar, the arrangement of their donor atoms around both iron and cobalt differs and simple steric factors do not appear able to explain this observation. These complexes were designed and synthesized with the objective to use them as single-component initiators/moderators for radical polymerization. However, the metal-acac chelate did not produce radicals under the thermal conditions used in the present study. We are now exploring other catalytic applications for these complexes, because the use of air-stable and

earth-abundant metal catalysts for chemical transformations remains of interest.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

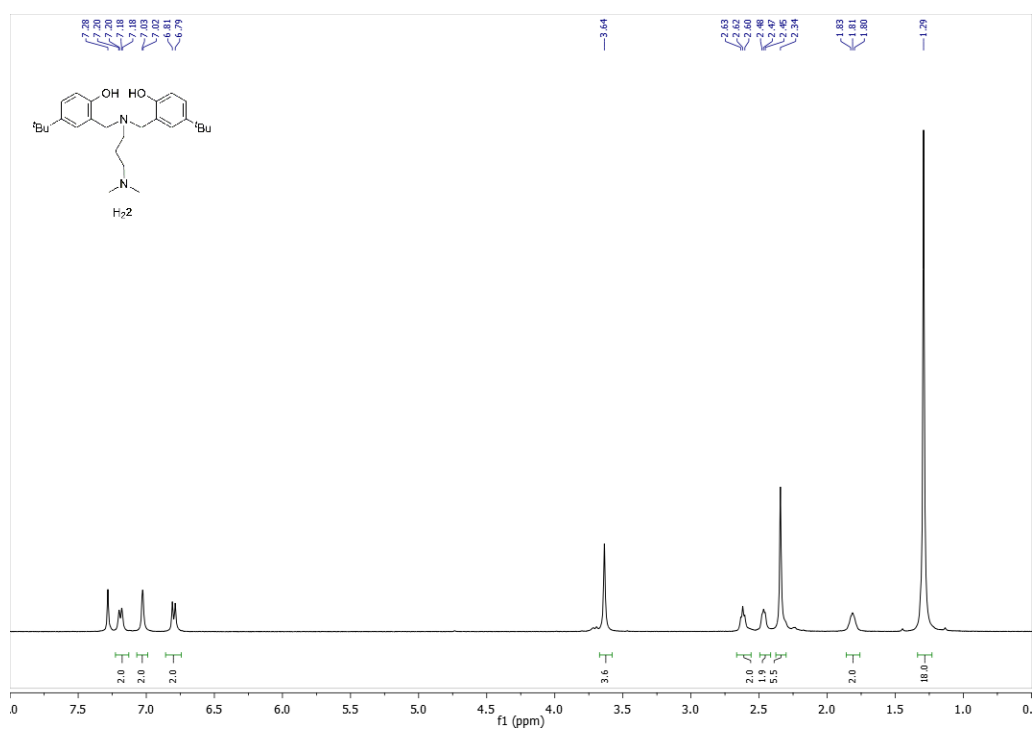
The authors thank the Agence Nationale de la Recherche, France (Grant ANR-14-CE07-0012, FLUPOL) for support of this work. Additional support by the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, France (PROFAS B+ fellowship to Y.K.R and Ph.D. fellowship to L.T.), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France) and the Institut Universitaire de France (IUF, France) are also gratefully acknowledged.

References

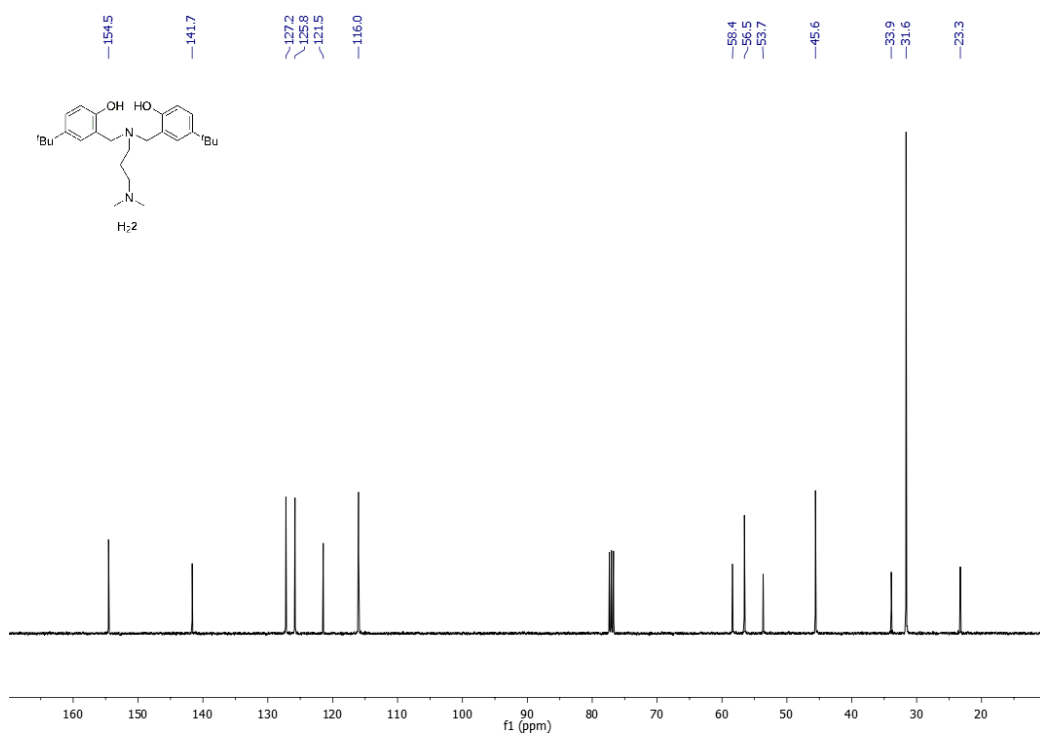
- [1] C.J. Hinshaw, G. Peng, R. Singh, J.T. Spence, J.H. Enemark, M. Bruck, J. Kristofzski, S.L. Merbs, R.B. Ortega, P.A. Wexler, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4483.
- [2] O. Wichmann, R. Sillanpää, A. Lehtonen, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 371.
- [3] A.K. Bowser, A.M. Anderson-Wile, D.H. Johnston, B.M. Wile, *Appl. Organomet. Chem.* 30 (2016) 32.
- [4] K. Hasan, L.N. Dawe, C.M. Kozak, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 4610.
- [5] M. Taherimehr, J.P. Serta, A.W. Kleij, C.J. Whiteoak, P.P. Pescarmona, *ChemSusChem* 8 (2015) 1034.
- [6] L.N. Saunders, N. Ikpo, C.F. Petten, U.K. Das, L.N. Dawe, C.M. Kozak, F.M. Kerton, *Catal. Commun.* 18 (2012) 165.
- [7] L.E.N. Allan, M.R. Perry, M.P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 127.
- [8] R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 1513.
- [9] M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, A. Debuigne, *Polym. Rev.* 51 (2011) 188.
- [10] R. Poli, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 5058.
- [11] A. Debuigne, R. Poli, C. Jerome, R. Jerome, C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 211.
- [12] A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Polymer* 115 (2017) 285.
- [13] E.V. Bellan, L. Thevenin, F. Gayet, C. Fliedel, R. Poli, *ACS Macro Lett.* 6 (2017) 959.
- [14] (a) Z.G. Xue, R. Poli, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51 (2013) 3494; (b) R. Morales-Cerrada, C. Fliedel, J.-C. Daran, F. Gayet, V. Ladmiraal, B. Améduri, R. Poli, *Chem. Eur. J.* <https://doi.org/10.1002/chem.201804007>.
- [15] Y. Champouret, K.C. MacLeod, K.M. Smith, B.O. Patrick, R. Poli, *Organometallics* 29 (2010) 3125.
- [16] Y. Champouret, K.C. MacLeod, U. Baisch, B.O. Patrick, K.M. Smith, R. Poli, *Organometallics* 29 (2010) 167.
- [17] K.K.S. Santhosh, Y.G. Li, Y. Gnanou, U. Baisch, Y. Champouret, R. Poli, K.C.D. Robson, W.S. McNeil, *Chem. Asian J.* 4 (2009) 1257.
- [18] K. Santhosh, Y. Gnanou, Y. Champouret, J.C. Daran, R. Poli, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4874.
- [19] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jerome, R. Poli, C. Detrembleur, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 4046.
- [20] Y. Champouret, U. Baisch, R. Poli, L. Tang, J.L. Conway, K.M. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 6069.
- [21] S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, R. Poli, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 2480.
- [22] R. Poli, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 6988.
- [23] T.G. Ribelli, S.M. Wahidur Rahaman, J.-C. Daran, P. Kryszewski, K. Matyjaszewski, R. Poli, *Macromolecules* 49 (2016) 7749.
- [24] S. Banerjee, V. Ladmiraal, A. Debuigne, C. Detrembleur, R. Poli, B.M. Ameduri, *Angew. Chem., Int. Ed.* 57 (2018) 2934.
- [25] R. Poli, L.E.N. Allan, M.P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1827.
- [26] L.E.N. Allan, J.P. MacDonald, G.S. Nichol, M.P. Shaver, *Macromolecules* 47 (2014) 1249.
- [27] R. Poli, M.P. Shaver, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7580.
- [28] D.L. Coward, B.R.M. Lake, M.P. Shaver, *Organometallics* 36 (2017) 3322.
- [29] J. Demarteau, A. Kermagoret, I. German, D. Cordella, K. Robeyns, J. De Winter, P. Gerbaux, C. Jérôme, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* 51 (2015) 14334.
- [30] R. Thiagarajan, V. Kalpagam, U.S. Nandi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 20 (1982) 675.
- [31] E.M. Arnett, M.A. Mendelsohn, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3821.
- [32] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* A71 (2015) 3.
- [33] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C 71 (2015) 3.
- [34] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7.
- [35] H.D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* A39 (1983) 876.
- [36] Y. Shimazaki, S. Huth, A. Odani, O. Yamauchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 1666.
- [37] H. Schroeder, B.R.M. Lake, S. Demeshko, M.P. Shaver, M. Buback, *Macromolecules* 48 (2015) 4329.
- [38] Y. Chapurina, J. Klitzke, L. Casagrande Ode Jr., M. Awada, V. Dorcet, E. Kirillov, J. F. Carpentier, *Dalton Trans.* 43 (2014) 14322.
- [39] O. Wichmann, K. Ahonen, R. Sillanpää, *Polyhedron* 30 (2011) 477.
- [40] T. Karimpour, E. Safaei, A. Wojtczak, Z. Jagličić, A. Kozakiewicz, *Inorg. Chim. Acta* 395 (2013) 124.
- [41] R. van Gorkum, J. Berding, A.M. Mills, H. Kooijman, D.M. Tooke, A.L. Spek, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008 (2008) 1487.
- [42] S. Heidari, E. Safaei, A. Wojtczak, P. Cotič, A. Kozakiewicz, *Polyhedron* 55 (2013) 109.
- [43] D. Loits, S. Bräse, A.J. North, J.M. White, P.S. Donnelly, M.A. Rizzacasa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 3541.
- [44] M. Shi, W.-L. Duan, *Appl. Organomet. Chem.* 17 (2003) 175.
- [45] A. Garai, I. Pant, S. Banerjee, B. Banik, P. Kondaiah, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 6027.
- [46] L.S. von Chrzanowski, M. Lutz, A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C 63 (2007) m283.
- [47] F.-S. Wang, T.-Y. Yang, C.-C. Hsu, Y.-J. Chen, M.-H. Li, Y.-J. Hsu, M.-C. Chuang, C.-H. Peng, *Macromol. Chem. Phys.* 217 (2016) 422.

Annexes

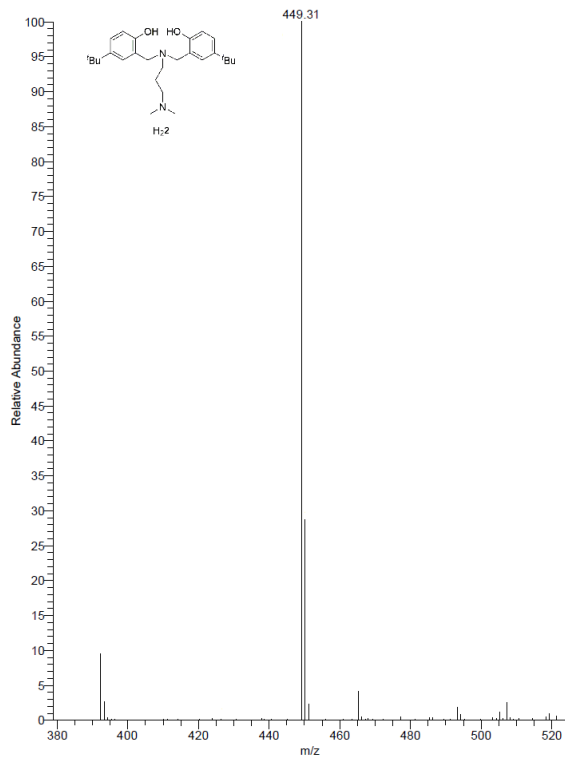
Données cristallographiques



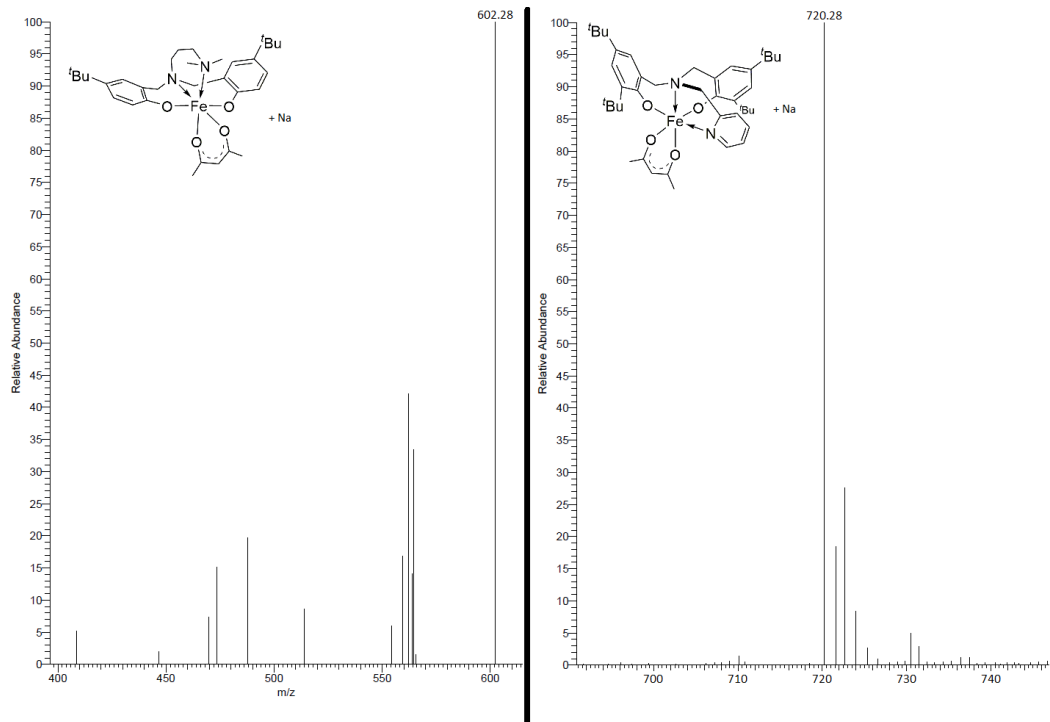
Spectre RMN ¹H dans CDCl₃ du pro-ligand H₂2.



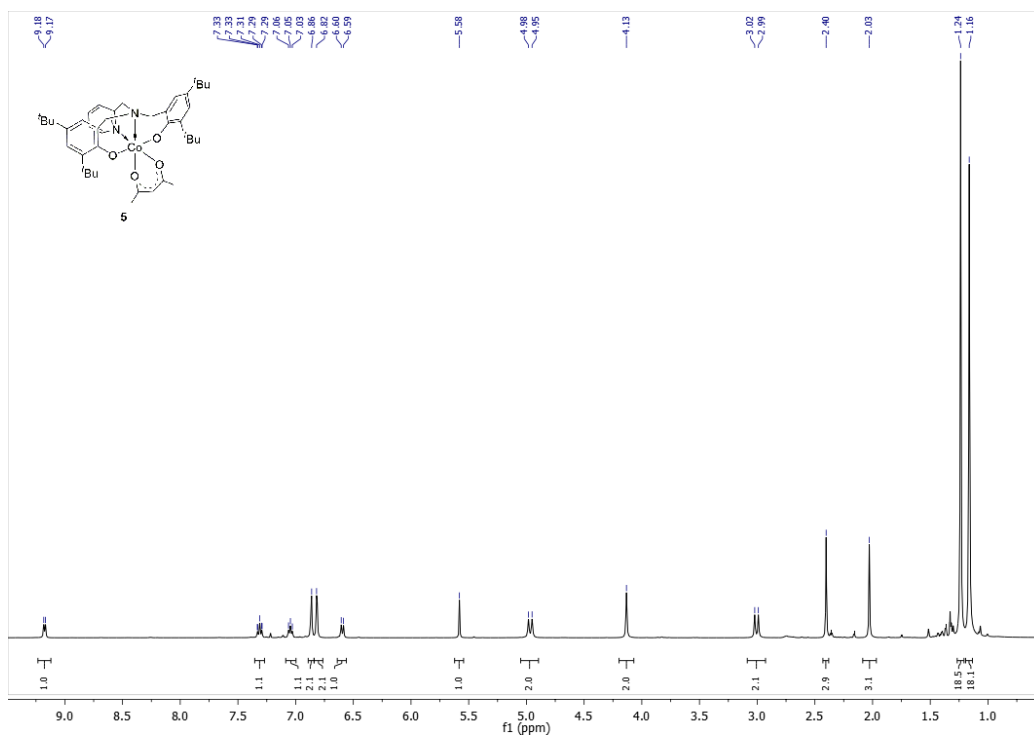
Spectre RMN ¹³C{¹H} dans CDCl₃ du pro-ligand H₂2.



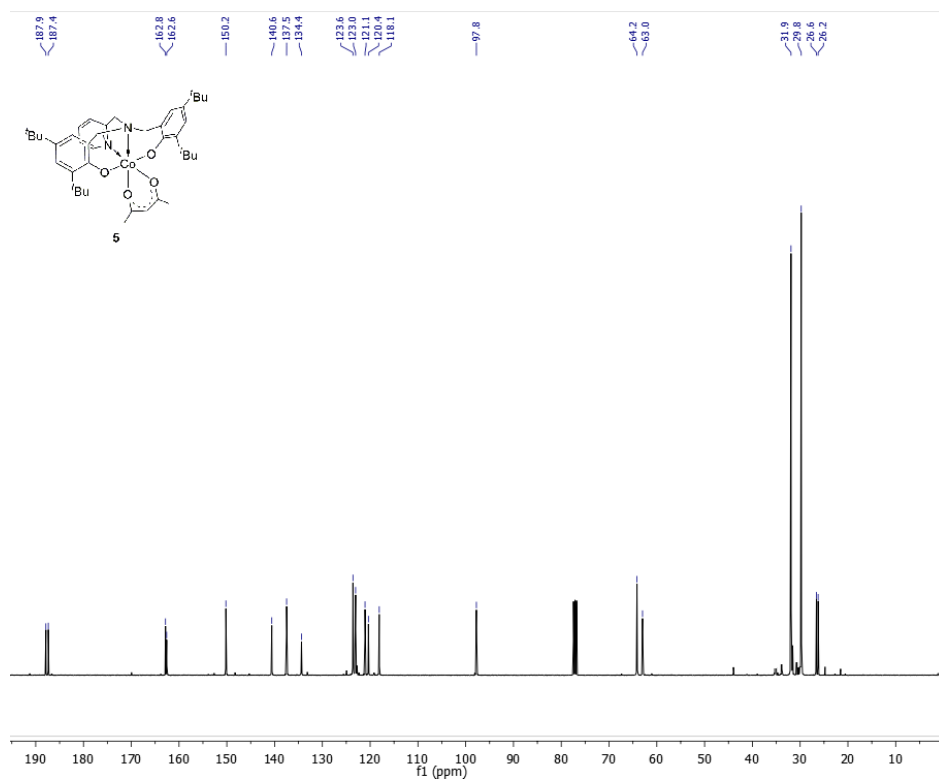
Spectre de masse du pro-ligand H₂.



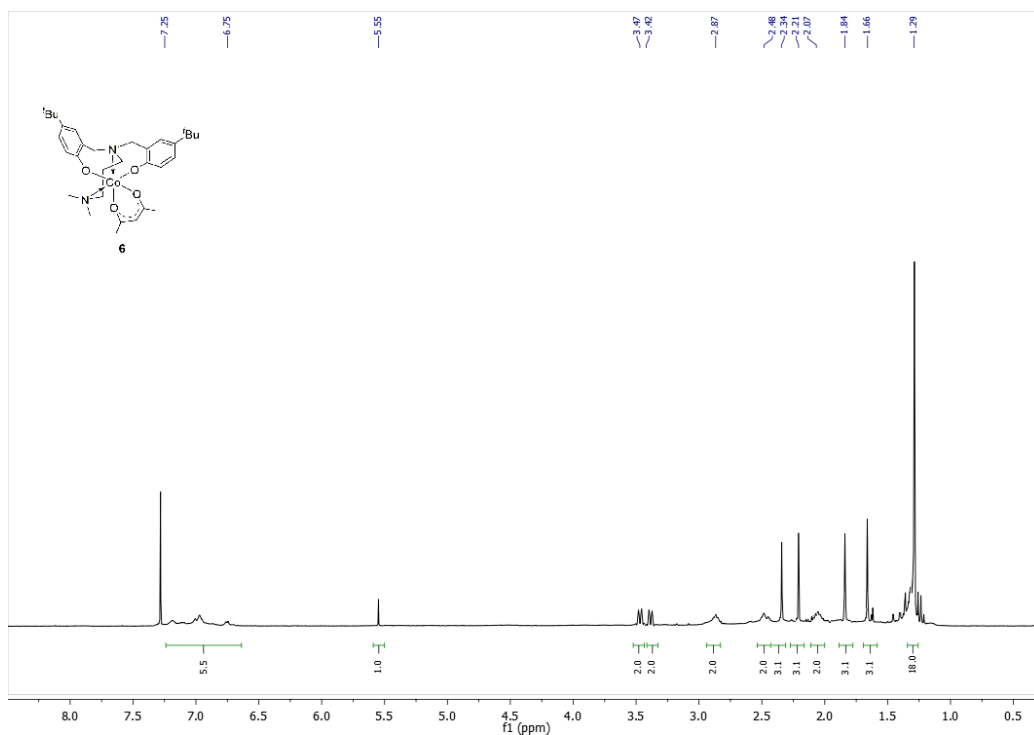
Spectre de masse des deux complexes 3 et 4.



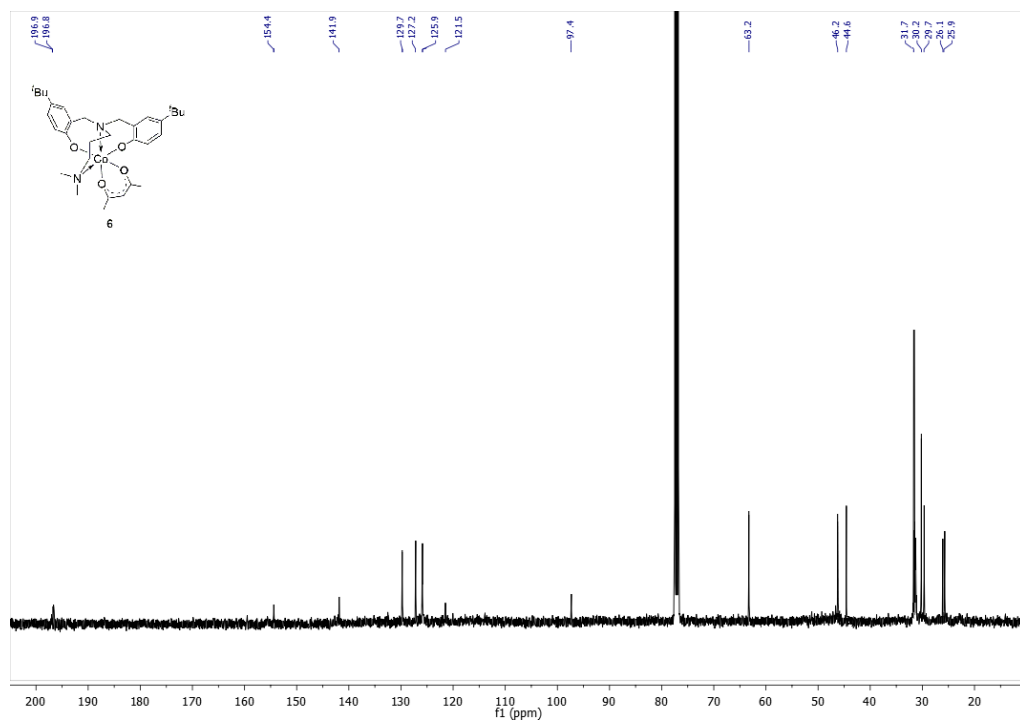
Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du complexe 5.



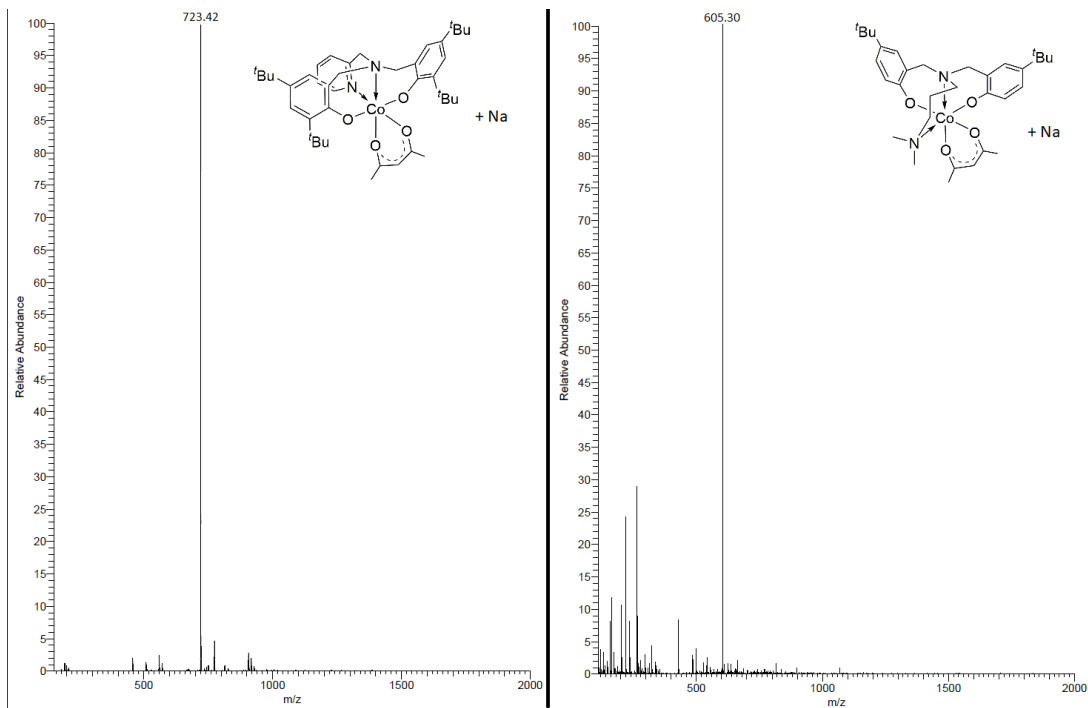
Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 du complexe 5



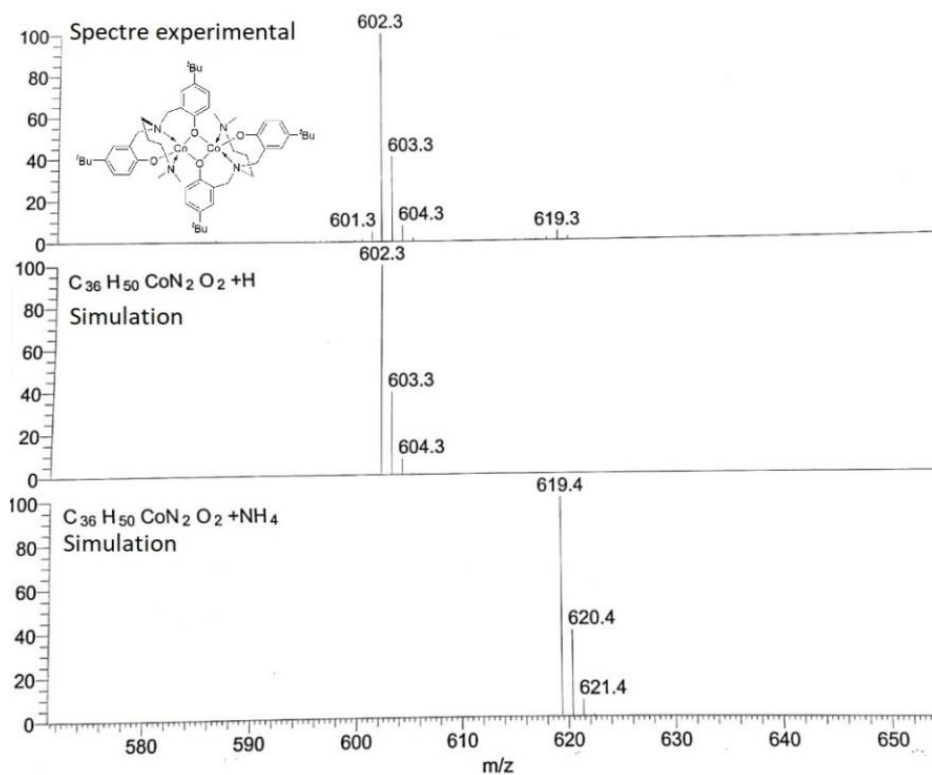
Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du complexe 6.



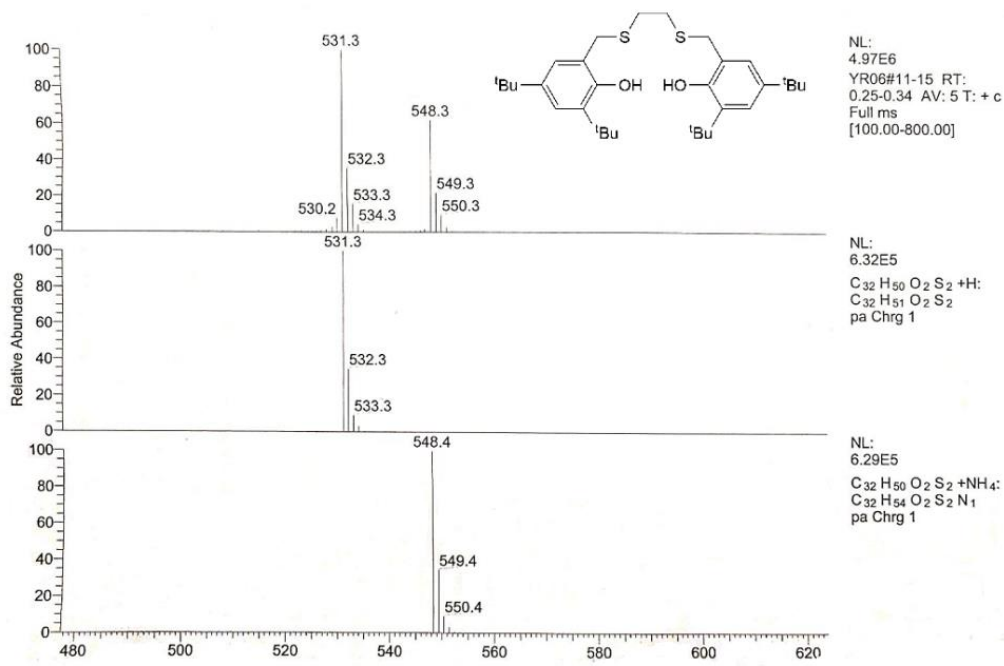
Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 du complexe 6.



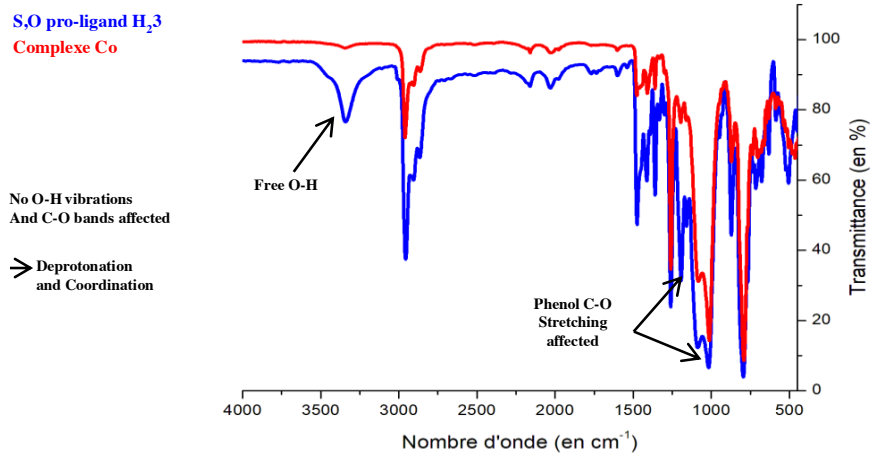
Spectre de masse des deux complexes 5 et 6.



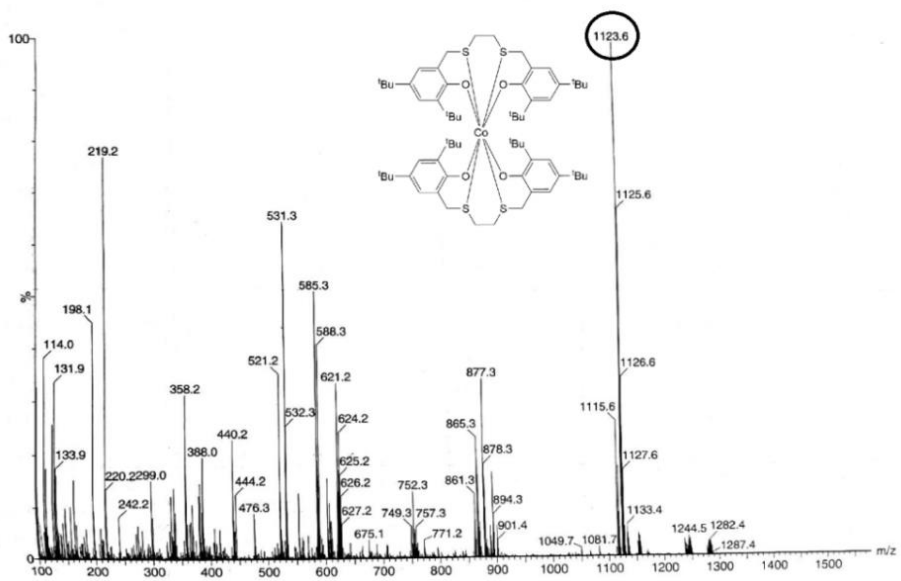
Spectre de masse du complexe 9.



Spectre de masse du pro-ligand H₂₃.



Spectre infrarouge correspond à la complexation du cobalt au ligand 3.



Spectre de masse indiquant la formation du complexe de cobalt au ligand 3.

Données cristallographiques

Tableau 1 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé $\text{H}_3\text{2}^+ \text{Cl}^-$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.1137 (8)	0.65679 (12)	0.3948 (4)	0.0342 (12)
H1A	0.0977	0.6822	0.4136	0.041*
H1B	-0.0299	0.6462	0.3746	0.041*
C2	0.2059 (8)	0.59791 (11)	0.4812 (4)	0.0329 (12)
H2A	0.2190	0.5912	0.4043	0.040*
H2B	0.0610	0.5916	0.4909	0.040*
C3	0.1650 (8)	0.64940 (12)	0.6019 (4)	0.0363 (13)
H3A	0.2281	0.6332	0.6635	0.044*
H3B	0.0089	0.6471	0.5909	0.044*
C11	0.2249 (8)	0.65424 (12)	0.2936 (4)	0.0305 (12)
C12	0.4227 (9)	0.67129 (12)	0.2961 (4)	0.0348 (13)
C13	0.5185 (9)	0.67079 (13)	0.2001 (4)	0.0420 (14)
H13	0.6519	0.6819	0.2022	0.050*
C14	0.4144 (9)	0.65373 (14)	0.1024 (4)	0.0454 (15)
H14	0.4786	0.6542	0.0385	0.054*
C15	0.2193 (9)	0.63594 (13)	0.0946 (4)	0.0364 (13)
C16	0.1247 (8)	0.63684 (12)	0.1934 (4)	0.0329 (12)
H16	-0.0081	0.6255	0.1912	0.039*
C17	0.1006 (9)	0.61877 (14)	-0.0166 (4)	0.0459 (15)
C18	-0.0546 (11)	0.58873 (16)	0.0040 (5)	0.075 (2)
H18A	0.0255	0.5694	0.0472	0.113*
H18B	-0.1294	0.5794	-0.0678	0.113*
H18C	-0.1577	0.5985	0.0457	0.113*
C19	0.2645 (11)	0.60193 (17)	-0.0824 (5)	0.074 (2)
H19A	0.3513	0.6209	-0.1059	0.111*
H19B	0.1882	0.5893	-0.1484	0.111*
H19C	0.3563	0.5851	-0.0339	0.111*
C20	-0.0271 (10)	0.64861 (16)	-0.0914 (5)	0.0670 (19)
H20A	-0.1423	0.6572	-0.0562	0.101*
H20B	-0.0867	0.6387	-0.1652	0.101*
H20C	0.0679	0.6685	-0.0997	0.101*
C21	0.3671 (8)	0.57646 (12)	0.5646 (4)	0.0300 (12)
C22	0.5821 (9)	0.58733 (13)	0.5917 (4)	0.0376 (13)
C23	0.7292 (9)	0.56669 (14)	0.6658 (5)	0.0474 (15)

Données cristallographiques

H23	0.8720	0.5745	0.6859	0.057*
C24	0.6673 (10)	0.53460 (14)	0.7106 (4)	0.0458 (15)
H24	0.7704	0.5209	0.7590	0.055*
C25	0.4551 (9)	0.52229 (13)	0.6850 (4)	0.0381 (13)
C26	0.3087 (9)	0.54406 (12)	0.6124 (4)	0.0378 (13)
H26	0.1647	0.5367	0.5947	0.045*
C27	0.3851 (10)	0.48696 (13)	0.7369 (4)	0.0493 (16)
C28	0.3122 (16)	0.49621 (19)	0.8468 (6)	0.114 (3)
H28A	0.2117	0.5162	0.8339	0.170*
H28B	0.4354	0.5030	0.9036	0.170*
H28C	0.2432	0.4754	0.8726	0.170*
C29	0.5661 (14)	0.46010 (19)	0.7586 (10)	0.157 (5)
H29A	0.5112	0.4367	0.7750	0.236*
H29B	0.6730	0.4680	0.8224	0.236*
H29C	0.6307	0.4583	0.6923	0.236*
C30	0.1964 (15)	0.46954 (19)	0.6613 (7)	0.128 (4)
H30A	0.1682	0.4463	0.6921	0.192*
H30B	0.2280	0.4663	0.5865	0.192*
H30C	0.0713	0.4849	0.6566	0.192*
C31	0.2285 (8)	0.68850 (12)	0.6363 (4)	0.0361 (13)
H31A	0.1586	0.7048	0.5766	0.043*
H31B	0.1755	0.6944	0.7051	0.043*
C32	0.4705 (8)	0.69496 (12)	0.6573 (4)	0.0367 (13)
H32A	0.5411	0.6782	0.7157	0.044*
H32B	0.5232	0.6897	0.5879	0.044*
N2	0.5304 (7)	0.73322 (10)	0.6939 (3)	0.0350 (10)
H33	0.4677	0.7381	0.7548	0.042*
C34	0.4524 (9)	0.76115 (13)	0.6058 (4)	0.0463 (15)
H34A	0.4873	0.7850	0.6371	0.070*
H34B	0.2984	0.7590	0.5817	0.070*
H34C	0.5211	0.7575	0.5416	0.070*
C35	0.7682 (9)	0.73621 (14)	0.7336 (5)	0.0507 (15)
H35A	0.8163	0.7177	0.7895	0.076*
H35B	0.8028	0.7598	0.7670	0.076*
H35C	0.8393	0.7331	0.6701	0.076*
Cl1	0.3509 (2)	0.75014 (3)	0.90675 (10)	0.0424 (4)
O1	0.5147 (6)	0.68889 (8)	0.3948 (3)	0.0423 (9)
H1	0.6303	0.6979	0.3873	0.063*

Données cristallographiques

O2	0.6526 (6)	0.61832 (9)	0.5466 (3)	0.0483 (10)
H2	0.5508	0.6281	0.5042	0.072*
N1	0.2364 (6)	0.63767 (9)	0.4955 (3)	0.0277 (9)

Tableau 2 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé $\text{H}_3\text{2}^+ \text{Cl}^-$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.047 (4)	0.030 (3)	0.025 (3)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.003 (2)
C2	0.043 (3)	0.035 (3)	0.019 (3)	-0.006 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)
C3	0.041 (3)	0.045 (3)	0.023 (3)	-0.001 (3)	0.005 (2)	0.003 (2)
C11	0.040 (3)	0.032 (3)	0.019 (3)	0.002 (2)	0.006 (2)	0.006 (2)
C12	0.048 (4)	0.036 (3)	0.019 (3)	0.000 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)
C13	0.047 (4)	0.048 (3)	0.033 (3)	-0.005 (3)	0.011 (3)	0.003 (3)
C14	0.060 (4)	0.059 (4)	0.019 (3)	-0.004 (3)	0.014 (3)	0.001 (3)
C15	0.048 (4)	0.039 (3)	0.021 (3)	0.005 (3)	0.002 (3)	0.005 (2)
C16	0.039 (3)	0.032 (3)	0.025 (3)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.006 (2)
C17	0.064 (4)	0.052 (3)	0.023 (3)	-0.002 (3)	0.010 (3)	-0.001 (2)
C18	0.116 (6)	0.069 (4)	0.033 (4)	-0.030 (4)	-0.005 (4)	-0.010 (3)
C19	0.086 (5)	0.095 (5)	0.037 (4)	0.004 (4)	0.002 (4)	-0.024 (3)
C20	0.082 (5)	0.077 (4)	0.032 (4)	0.018 (4)	-0.013 (3)	0.011 (3)
C21	0.034 (3)	0.031 (3)	0.023 (3)	-0.001 (2)	-0.001 (2)	0.000 (2)
C22	0.047 (4)	0.035 (3)	0.027 (3)	0.001 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (2)
C23	0.045 (4)	0.047 (3)	0.044 (4)	-0.001 (3)	-0.007 (3)	-0.004 (3)
C24	0.053 (4)	0.043 (3)	0.033 (3)	0.006 (3)	-0.011 (3)	0.000 (3)
C25	0.052 (4)	0.036 (3)	0.022 (3)	0.005 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (2)
C26	0.051 (4)	0.038 (3)	0.020 (3)	-0.004 (3)	-0.005 (3)	0.002 (2)
C27	0.075 (5)	0.034 (3)	0.033 (3)	0.002 (3)	-0.006 (3)	0.006 (3)
C28	0.198 (10)	0.093 (5)	0.063 (5)	-0.063 (6)	0.056 (6)	-0.009 (4)
C29	0.110 (8)	0.075 (5)	0.303 (15)	0.047 (5)	0.079 (8)	0.109 (7)
C30	0.193 (10)	0.064 (5)	0.097 (7)	-0.068 (6)	-0.047 (6)	0.027 (4)
C31	0.043 (4)	0.041 (3)	0.022 (3)	0.001 (3)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C32	0.046 (4)	0.034 (3)	0.030 (3)	0.002 (3)	0.006 (3)	-0.005 (2)
N2	0.041 (3)	0.035 (2)	0.030 (2)	-0.001 (2)	0.009 (2)	-0.0046 (19)
C34	0.062 (4)	0.046 (3)	0.034 (3)	0.004 (3)	0.016 (3)	0.005 (2)
C35	0.043 (4)	0.048 (3)	0.062 (4)	-0.004 (3)	0.013 (3)	-0.008 (3)
Cl1	0.0521 (9)	0.0489 (8)	0.0279 (7)	0.0030 (7)	0.0121 (6)	-0.0025 (6)
O1	0.049 (2)	0.052 (2)	0.026 (2)	-0.0146 (18)	0.0085 (17)	-0.0064 (16)
O2	0.039 (2)	0.047 (2)	0.055 (3)	-0.0043 (18)	-0.0016 (19)	0.0101 (18)
N1	0.036 (3)	0.031 (2)	0.014 (2)	-0.0030 (19)	0.0022 (18)	0.0020 (16)

Tableau 3: Distances interatomiques (Å) dans le composé H₃2⁺ Cl⁻

C1—C11	1.512 (6)	C23—C24	1.380 (7)
C1—H1A	0.9700	C23—H23	0.9300
C1—H1B	0.9700	C24—C25	1.388 (7)
C2—N1	1.477 (5)	C24—H24	0.9300
C2—C21	1.501 (6)	C25—C26	1.390 (7)
C2—H2A	0.9700	C25—C27	1.538 (7)
C2—H2B	0.9700	C26—H26	0.9300
C3—N1	1.491 (5)	C27—C30	1.491 (8)
C3—C31	1.524 (6)	C27—C29	1.491 (9)
C3—H3A	0.9700	C27—C28	1.510 (8)
C3—H3B	0.9700	C28—H28A	0.9600
C11—C12	1.389 (7)	C28—H28B	0.9600
C11—C16	1.396 (6)	C28—H28C	0.9600
C12—O1	1.372 (5)	C29—H29A	0.9600
C12—C13	1.396 (6)	C29—H29B	0.9600
C13—C14	1.375 (7)	C29—H29C	0.9600
C13—H13	0.9300	C30—H30A	0.9600
C14—C15	1.378 (7)	C30—H30B	0.9600
C14—H14	0.9300	C30—H30C	0.9600
C15—C16	1.422 (6)	C31—C32	1.515 (6)
C15—C17	1.530 (7)	C31—H31A	0.9700
C16—H16	0.9300	C31—H31B	0.9700
C17—C18	1.524 (8)	C32—N2	1.497 (5)
C17—C20	1.538 (7)	C32—H32A	0.9700
C17—C19	1.542 (7)	C32—H32B	0.9700
C18—H18A	0.9600	N2—C34	1.483 (6)
C18—H18B	0.9600	N2—C35	1.485 (6)
C18—H18C	0.9600	N2—H33	0.9100
C19—H19A	0.9600	C34—H34A	0.9600
C19—H19B	0.9600	C34—H34B	0.9600
C19—H19C	0.9600	C34—H34C	0.9600
C20—H20A	0.9600	C35—H35A	0.9600
C20—H20B	0.9600	C35—H35B	0.9600
C20—H20C	0.9600	C35—H35C	0.9600
C21—C22	1.388 (7)	O1—H1	0.8200
C21—C26	1.398 (6)	O2—H2	0.8200
C22—O2	1.368 (6)		

Données cristallographiques

Tableau 4 : Angles de liaison (°) dans le composé H₃2⁺ Cl⁻

N1—C1—C11	111.9 (4)	C23—C24—C25	121.6 (5)
N1—C1—H1A	109.2	C23—C24—H24	119.2
C11—C1—H1A	109.2	C25—C24—H24	119.2
N1—C1—H1B	109.2	C24—C25—C26	116.4 (5)
C11—C1—H1B	109.2	C24—C25—C27	121.6 (5)
H1A—C1—H1B	107.9	C26—C25—C27	121.9 (5)
N1—C2—C21	112.6 (4)	C25—C26—C21	123.2 (5)
N1—C2—H2A	109.1	C25—C26—H26	118.4
C21—C2—H2A	109.1	C21—C26—H26	118.4
N1—C2—H2B	109.1	C30—C27—C29	108.4 (6)
C21—C2—H2B	109.1	C30—C27—C28	106.4 (7)
H2A—C2—H2B	107.8	C29—C27—C28	110.4 (7)
N1—C3—C31	113.3 (4)	C30—C27—C25	111.9 (5)
N1—C3—H3A	108.9	C29—C27—C25	111.0 (5)
C31—C3—H3A	108.9	C28—C27—C25	108.7 (4)
N1—C3—H3B	108.9	C27—C28—H28A	109.5
C31—C3—H3B	108.9	C27—C28—H28B	109.5
H3A—C3—H3B	107.7	H28A—C28—H28B	109.5
C12—C11—C16	118.6 (4)	C27—C28—H28C	109.5
C12—C11—C1	120.5 (4)	H28A—C28—H28C	109.5
C16—C11—C1	120.8 (5)	H28B—C28—H28C	109.5
O1—C12—C11	117.3 (4)	C27—C29—H29A	109.5
O1—C12—C13	122.4 (5)	C27—C29—H29B	109.5
C11—C12—C13	120.3 (5)	H29A—C29—H29B	109.5
C14—C13—C12	119.6 (5)	C27—C29—H29C	109.5
C14—C13—H13	120.2	H29A—C29—H29C	109.5
C12—C13—H13	120.2	H29B—C29—H29C	109.5
C13—C14—C15	123.1 (5)	C27—C30—H30A	109.5
C13—C14—H14	118.5	C27—C30—H30B	109.5
C15—C14—H14	118.5	H30A—C30—H30B	109.5
C14—C15—C16	116.3 (5)	C27—C30—H30C	109.5
C14—C15—C17	122.3 (4)	H30A—C30—H30C	109.5
C16—C15—C17	121.2 (5)	H30B—C30—H30C	109.5
C11—C16—C15	122.1 (5)	C32—C31—C3	113.3 (4)
C11—C16—H16	119.0	C32—C31—H31A	108.9
C15—C16—H16	119.0	C3—C31—H31A	108.9
C18—C17—C15	112.2 (4)	C32—C31—H31B	108.9

Données cristallographiques

C18—C17—C20	109.2 (5)	C3—C31—H31B	108.9
C15—C17—C20	109.0 (4)	H31A—C31—H31B	107.7
C18—C17—C19	107.8 (5)	N2—C32—C31	112.6 (4)
C15—C17—C19	110.2 (5)	N2—C32—H32A	109.1
C20—C17—C19	108.4 (4)	C31—C32—H32A	109.1
C17—C18—H18A	109.5	N2—C32—H32B	109.1
C17—C18—H18B	109.5	C31—C32—H32B	109.1
H18A—C18—H18B	109.5	H32A—C32—H32B	107.8
C17—C18—H18C	109.5	C34—N2—C35	110.6 (4)
H18A—C18—H18C	109.5	C34—N2—C32	114.2 (4)
H18B—C18—H18C	109.5	C35—N2—C32	110.1 (4)
C17—C19—H19A	109.5	C34—N2—H33	107.2
C17—C19—H19B	109.5	C35—N2—H33	107.2
H19A—C19—H19B	109.5	C32—N2—H33	107.2
C17—C19—H19C	109.5	N2—C34—H34A	109.5
H19A—C19—H19C	109.5	N2—C34—H34B	109.5
H19B—C19—H19C	109.5	H34A—C34—H34B	109.5
C17—C20—H20A	109.5	N2—C34—H34C	109.5
C17—C20—H20B	109.5	H34A—C34—H34C	109.5
H20A—C20—H20B	109.5	H34B—C34—H34C	109.5
C17—C20—H20C	109.5	N2—C35—H35A	109.5
H20A—C20—H20C	109.5	N2—C35—H35B	109.5
H20B—C20—H20C	109.5	H35A—C35—H35B	109.5
C22—C21—C26	118.0 (5)	N2—C35—H35C	109.5
C22—C21—C2	120.6 (4)	H35A—C35—H35C	109.5
C26—C21—C2	121.3 (5)	H35B—C35—H35C	109.5
O2—C22—C23	118.7 (5)	C12—O1—H1	109.5
O2—C22—C21	121.5 (4)	C22—O2—H2	109.5
C23—C22—C21	119.8 (5)	C1—N1—C2	109.8 (3)
C22—C23—C24	120.8 (5)	C1—N1—C3	111.2 (4)
C22—C23—H23	119.6	C2—N1—C3	109.3 (3)
C24—C23—H23	119.6		

Tableau 5 : Angles de torsion (°) dans le composé H₃2⁺ Cl⁻

N1—C1—C11—C12	-66.6 (5)	C2—C21—C22—C23	-178.0 (4)
N1—C1—C11—C16	117.7 (5)	O2—C22—C23—C24	-177.8 (4)
C16—C11—C12—O1	178.5 (4)	C21—C22—C23—C24	2.2 (8)
C1—C11—C12—O1	2.7 (6)	C22—C23—C24—C25	-1.4 (8)

Données cristallographiques

C16—C11—C12—C13	-0.2 (7)	C23—C24—C25—C26	-0.2 (7)
C1—C11—C12—C13	-176.1 (4)	C23—C24—C25—C27	-178.6 (5)
O1—C12—C13—C14	-177.8 (4)	C24—C25—C26—C21	1.0 (7)
C11—C12—C13—C14	0.9 (7)	C27—C25—C26—C21	179.5 (4)
C12—C13—C14—C15	-1.7 (8)	C22—C21—C26—C25	-0.3 (7)
C13—C14—C15—C16	1.7 (7)	C2—C21—C26—C25	176.4 (4)
C13—C14—C15—C17	176.9 (5)	C24—C25—C27—C30	-152.1 (6)
C12—C11—C16—C15	0.3 (7)	C26—C25—C27—C30	29.5 (8)
C1—C11—C16—C15	176.1 (4)	C24—C25—C27—C29	-30.9 (8)
C14—C15—C16—C11	-1.0 (7)	C26—C25—C27—C29	150.7 (6)
C17—C15—C16—C11	-176.2 (4)	C24—C25—C27—C28	90.6 (7)
C14—C15—C17—C18	157.0 (5)	C26—C25—C27—C28	-87.8 (7)
C16—C15—C17—C18	-28.1 (7)	N1—C3—C31—C32	-59.4 (5)
C14—C15—C17—C20	-81.9 (6)	C3—C31—C32—N2	-178.5 (4)
C16—C15—C17—C20	92.9 (6)	C31—C32—N2—C34	-65.4 (5)
C14—C15—C17—C19	36.8 (7)	C31—C32—N2—C35	169.6 (4)
C16—C15—C17—C19	-148.3 (5)	C11—C1—N1—C2	-76.1 (5)
N1—C2—C21—C22	-40.4 (6)	C11—C1—N1—C3	162.8 (4)
N1—C2—C21—C26	143.1 (4)	C21—C2—N1—C1	165.5 (4)
C26—C21—C22—O2	178.7 (4)	C21—C2—N1—C3	-72.3 (5)
C2—C21—C22—O2	2.0 (7)	C31—C3—N1—C1	-69.4 (5)
C26—C21—C22—C23	-1.4 (7)	C31—C3—N1—C2	169.2 (4)

Tableau 6 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (3)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Fe1	0.74689 (4)	0.17348 (3)	0.35441 (3)	0.03011 (14)	
O11	0.69042 (17)	0.16668 (13)	0.29243 (13)	0.0346 (6)	
O12	0.79428 (17)	0.26766 (12)	0.30819 (12)	0.0323 (6)	
O13	0.70173 (18)	0.07391 (13)	0.42064 (13)	0.0380 (6)	
O14	0.87455 (18)	0.14576 (13)	0.32296 (14)	0.0396 (6)	
N11	0.6067 (2)	0.19463 (14)	0.41059 (14)	0.0289 (7)	
N12	0.7683 (2)	0.17824 (15)	0.44608 (15)	0.0334 (7)	
C11	0.5285 (3)	0.15245 (19)	0.40914 (19)	0.0342 (9)	
H11A	0.5387	0.1045	0.4285	0.041*	
H11B	0.4660	0.1581	0.4394	0.041*	
C12	0.5996 (3)	0.26685 (18)	0.37472 (19)	0.0307 (8)	
H12A	0.5357	0.2771	0.3984	0.037*	

Données cristallographiques

H12B	0.6032	0.2752	0.3270	0.037*	
C13	0.5968 (3)	0.1789 (2)	0.48301 (19)	0.0388 (9)	
H13A	0.5695	0.1313	0.5113	0.047*	
H13B	0.5517	0.2075	0.5006	0.047*	
C111	0.5235 (3)	0.16931 (17)	0.33884 (19)	0.0307 (8)	
C112	0.4344 (3)	0.17564 (19)	0.3295 (2)	0.0386 (9)	
H112	0.3785	0.1705	0.3678	0.046*	
C113	0.4255 (3)	0.1893 (2)	0.2657 (2)	0.0411 (10)	
C114	0.5097 (3)	0.1999 (2)	0.2104 (2)	0.0418 (10)	
H114	0.5051	0.2110	0.1660	0.050*	
C115	0.6008 (3)	0.19524 (18)	0.2166 (2)	0.0347 (9)	
C116	0.6061 (3)	0.17678 (17)	0.28274 (19)	0.0312 (8)	
C121	0.6757 (2)	0.31456 (18)	0.37155 (18)	0.0298 (8)	
C122	0.6500 (3)	0.35925 (19)	0.40337 (19)	0.0348 (9)	
H122	0.5845	0.3576	0.4295	0.042*	
C123	0.7179 (3)	0.40661 (19)	0.3980 (2)	0.0348 (9)	
C124	0.8123 (3)	0.40817 (19)	0.3567 (2)	0.0372 (9)	
H124	0.8593	0.4413	0.3509	0.045*	
C125	0.8420 (3)	0.36446 (19)	0.3236 (2)	0.0345 (9)	
C126	0.7720 (3)	0.31461 (18)	0.33353 (18)	0.0310 (8)	
C131	0.6925 (3)	0.19067 (19)	0.49030 (18)	0.0342 (9)	
C132	0.6989 (3)	0.2087 (2)	0.5419 (2)	0.0465 (11)	
H132	0.6437	0.2193	0.5710	0.056*	
C133	0.7862 (3)	0.2112 (2)	0.5510 (2)	0.0544 (12)	
H133	0.7923	0.2228	0.5869	0.065*	
C134	0.8644 (3)	0.1966 (2)	0.5072 (2)	0.0511 (12)	
H134	0.9255	0.1974	0.5126	0.061*	
C135	0.8533 (3)	0.1808 (2)	0.4555 (2)	0.0398 (9)	
H135	0.9080	0.1712	0.4251	0.048*	
C141	0.9074 (3)	0.0916 (2)	0.3495 (2)	0.0474 (11)	
C142	1.0144 (3)	0.0929 (3)	0.3166 (3)	0.0765 (17)	
H14A	1.0271	0.0843	0.2746	0.115*	
H14B	1.0385	0.0580	0.3491	0.115*	
H14C	1.0469	0.1371	0.3050	0.115*	
C143	0.8531 (3)	0.0347 (2)	0.4040 (2)	0.0543 (12)	
H143	0.8860	-0.0024	0.4212	0.065*	
C144	0.7531 (3)	0.0277 (2)	0.4359 (2)	0.0449 (10)	
C145	0.7014 (4)	-0.0381 (2)	0.4912 (3)	0.0684 (15)	
H14D	0.6618	-0.0307	0.5322	0.103*	

Données cristallographiques

H14E	0.7483	-0.0688	0.5031	0.103*	
H14F	0.6600	-0.0578	0.4747	0.103*	
C151	0.6927 (3)	0.2130 (2)	0.1535 (2)	0.0435 (10)	
C152	0.7508 (3)	0.1531 (2)	0.1582 (3)	0.0563 (12)	
H15A	0.8077	0.1655	0.1165	0.084*	
H15B	0.7109	0.1149	0.1624	0.084*	
H15C	0.7709	0.1406	0.1988	0.084*	
C153	0.7539 (3)	0.2724 (2)	0.1474 (2)	0.0555 (12)	
H15D	0.7176	0.3114	0.1419	0.083*	
H15E	0.8127	0.2835	0.1071	0.083*	
H15F	0.7709	0.2607	0.1892	0.083*	
C154	0.6702 (4)	0.2349 (3)	0.0865 (2)	0.0797 (18)	
H15G	0.6370	0.2753	0.0805	0.120*	
H15H	0.6289	0.1986	0.0885	0.120*	
H15I	0.7302	0.2448	0.0474	0.120*	
C161	0.3272 (3)	0.1920 (2)	0.2555 (2)	0.0527 (12)	
C162	0.2431 (5)	0.1805 (5)	0.3231 (5)	0.0809 (16)	0.65
H16A	0.2438	0.1367	0.3586	0.121*	0.65
H16B	0.2502	0.2162	0.3391	0.121*	0.65
H16C	0.1819	0.1815	0.3145	0.121*	0.65
C163	0.3126 (7)	0.1379 (4)	0.2283 (5)	0.0809 (16)	0.65
H16D	0.3177	0.0934	0.2609	0.121*	0.65
H16E	0.2489	0.1383	0.2237	0.121*	0.65
H16F	0.3620	0.1477	0.1832	0.121*	0.65
C164	0.3193 (7)	0.2600 (4)	0.2052 (5)	0.0809 (16)	0.65
H16G	0.2560	0.2600	0.1999	0.121*	0.65
H16H	0.3273	0.2944	0.2225	0.121*	0.65
H16I	0.3696	0.2700	0.1603	0.121*	0.65
C16A	0.2631 (10)	0.2309 (9)	0.2928 (9)	0.0809 (16)	0.35
H16J	0.2971	0.2752	0.2791	0.121*	0.35
H16K	0.2044	0.2365	0.2808	0.121*	0.35
H16L	0.2462	0.2061	0.3428	0.121*	0.35
C16B	0.2858 (12)	0.1224 (7)	0.2708 (10)	0.0809 (16)	0.35
H16M	0.3332	0.1019	0.2440	0.121*	0.35
H16N	0.2694	0.0947	0.3201	0.121*	0.35
H16O	0.2276	0.1251	0.2581	0.121*	0.35
C16C	0.3375 (12)	0.2359 (8)	0.1793 (7)	0.0809 (16)	0.35
H16P	0.3644	0.2819	0.1672	0.121*	0.35
H16Q	0.3803	0.2168	0.1487	0.121*	0.35

Données cristallographiques

H16R	0.2741	0.2367	0.1740	0.121*	0.35
C171	0.9475 (3)	0.3705 (2)	0.2775 (2)	0.0448 (11)	
C172	0.9926 (3)	0.3070 (2)	0.3085 (3)	0.0595 (13)	
H17A	1.0605	0.3123	0.2803	0.089*	
H17B	0.9587	0.2680	0.3093	0.089*	
H17C	0.9874	0.3003	0.3557	0.089*	
C173	1.0077 (3)	0.4309 (2)	0.2711 (3)	0.0649 (15)	
H17D	1.0733	0.4345	0.2399	0.097*	
H17E	1.0092	0.4249	0.3167	0.097*	
H17F	0.9791	0.4720	0.2526	0.097*	
C174	0.9526 (3)	0.3790 (2)	0.2051 (2)	0.0507 (12)	
H17G	0.9319	0.4225	0.1826	0.076*	
H17H	0.9104	0.3427	0.2082	0.076*	
H17I	1.0189	0.3774	0.1780	0.076*	
C181	0.6885 (3)	0.4510 (2)	0.4389 (2)	0.0453 (10)	
C182	0.6066 (3)	0.4897 (3)	0.4225 (3)	0.0587 (13)	
H18A	0.5886	0.5178	0.4494	0.088*	
H18B	0.5511	0.4579	0.4343	0.088*	
H18C	0.6274	0.5184	0.3731	0.088*	
C183	0.6528 (4)	0.4054 (3)	0.5162 (2)	0.0716 (15)	
H18D	0.7047	0.3803	0.5281	0.107*	
H18E	0.5979	0.3738	0.5265	0.107*	
H18F	0.6330	0.4331	0.5434	0.107*	
C184	0.7699 (3)	0.5018 (2)	0.4243 (3)	0.0625 (14)	
H18G	0.8241	0.4784	0.4340	0.094*	
H18H	0.7480	0.5272	0.4537	0.094*	
H18I	0.7903	0.5329	0.3756	0.094*	
Fe2	0.74447 (4)	0.57225 (3)	0.05315 (3)	0.03301 (14)	
O21	0.84676 (19)	0.64020 (13)	0.01640 (13)	0.0385 (6)	
O22	0.64136 (18)	0.62474 (13)	0.07401 (13)	0.0361 (6)	
O23	0.83751 (18)	0.50067 (13)	0.04620 (14)	0.0391 (6)	
O24	0.72819 (18)	0.57345 (13)	-0.03163 (13)	0.0371 (6)	
N21	0.7538 (2)	0.54738 (16)	0.15671 (16)	0.0362 (7)	
N22	0.6442 (2)	0.47935 (15)	0.11814 (16)	0.0347 (7)	
C21	0.8553 (3)	0.5653 (2)	0.1489 (2)	0.0436 (10)	
H21A	0.8974	0.5392	0.1254	0.052*	
H21B	0.8603	0.5514	0.1955	0.052*	
C22	0.6883 (3)	0.5859 (2)	0.1918 (2)	0.0363 (9)	
H22A	0.7129	0.6343	0.1670	0.044*	

Données cristallographiques

H22B	0.6898	0.5717	0.2393	0.044*	
C23	0.7262 (3)	0.4749 (2)	0.1969 (2)	0.0451 (10)	
H23A	0.7061	0.4659	0.2468	0.054*	
H23B	0.7827	0.4507	0.1858	0.054*	
C211	0.8921 (3)	0.6385 (2)	0.1094 (2)	0.0408 (10)	
C212	0.9384 (3)	0.6721 (3)	0.1361 (2)	0.0496 (11)	
H212	0.9426	0.6486	0.1807	0.059*	
C213	0.9782 (3)	0.7385 (2)	0.0995 (3)	0.0510 (12)	
C214	0.9685 (3)	0.7712 (2)	0.0360 (2)	0.0467 (11)	
H214	0.9958	0.8169	0.0105	0.056*	
C215	0.9215 (3)	0.7420 (2)	0.0066 (2)	0.0419 (10)	
C216	0.8856 (3)	0.6734 (2)	0.0437 (2)	0.0373 (9)	
C221	0.5862 (3)	0.57708 (18)	0.19553 (19)	0.0329 (9)	
C222	0.5128 (3)	0.54348 (19)	0.2568 (2)	0.0374 (9)	
H222	0.5273	0.5246	0.2983	0.045*	
C223	0.4184 (3)	0.5364 (2)	0.2599 (2)	0.0389 (9)	
C224	0.4003 (3)	0.5703 (2)	0.1985 (2)	0.0395 (9)	
H224	0.3353	0.5696	0.2002	0.047*	
C225	0.4710 (3)	0.60506 (19)	0.1351 (2)	0.0359 (9)	
C226	0.5676 (3)	0.60330 (19)	0.13278 (19)	0.0330 (9)	
C231	0.6457 (3)	0.44844 (18)	0.1825 (2)	0.0384 (9)	
C232	0.5822 (4)	0.3933 (2)	0.2303 (2)	0.0512 (12)	
H232	0.5824	0.3740	0.2764	0.061*	
C233	0.5181 (3)	0.3659 (2)	0.2112 (2)	0.0524 (12)	
H233	0.4752	0.3266	0.2430	0.063*	
C234	0.5176 (3)	0.3968 (2)	0.1452 (2)	0.0449 (10)	
H234	0.4742	0.3790	0.1305	0.054*	
C235	0.5801 (3)	0.4537 (2)	0.1003 (2)	0.0385 (9)	
H235	0.5776	0.4757	0.0550	0.046*	
C241	0.7642 (3)	0.5388 (2)	-0.06676 (19)	0.0367 (9)	
C242	0.7377 (3)	0.5566 (3)	-0.1311 (2)	0.0538 (12)	
H24A	0.6675	0.5522	-0.1185	0.081*	
H24B	0.7640	0.5262	-0.1540	0.081*	
H24C	0.7643	0.6032	-0.1626	0.081*	
C243	0.8229 (3)	0.4897 (2)	-0.0511 (2)	0.0425 (10)	
H243	0.8409	0.4650	-0.0798	0.051*	
C244	0.8585 (3)	0.47290 (19)	0.0036 (2)	0.0357 (9)	
C245	0.9247 (3)	0.4200 (2)	0.0135 (2)	0.0479 (11)	
H24D	0.9912	0.4414	-0.0061	0.072*	

Données cristallographiques

H24E	0.9171	0.3909	-0.0098	0.072*	
H24F	0.9092	0.3929	0.0630	0.072*	
C251	0.9090 (3)	0.7819 (2)	-0.0625 (2)	0.0488 (11)	
C252	0.9610 (4)	0.7520 (3)	-0.1156 (2)	0.0642 (14)	
H25A	1.0300	0.7553	-0.1228	0.096*	
H25B	0.9507	0.7772	-0.1594	0.096*	
H25C	0.9354	0.7047	-0.0982	0.096*	
C253	0.8010 (3)	0.7791 (2)	-0.0527 (3)	0.0619 (13)	
H25D	0.7747	0.7326	-0.0389	0.093*	
H25E	0.7921	0.8076	-0.0961	0.093*	
H25F	0.7675	0.7954	-0.0167	0.093*	
C254	0.9481 (4)	0.8562 (2)	-0.0929 (3)	0.0742 (16)	
H25G	0.9174	0.8764	-0.0597	0.111*	
H25H	0.9343	0.8795	-0.1357	0.111*	
H25I	1.0178	0.8604	-0.1028	0.111*	
C261	1.0347 (3)	0.7720 (3)	0.1285 (3)	0.0681 (15)	
C262	1.1236 (6)	0.7354 (5)	0.1329 (5)	0.0957 (18)	0.72
H26A	1.1635	0.7392	0.0866	0.144*	0.72
H26B	1.1608	0.7558	0.1515	0.144*	0.72
H26C	1.1033	0.6878	0.1632	0.144*	0.72
C263	1.0744 (6)	0.8469 (5)	0.0792 (5)	0.0957 (18)	0.72
H26D	1.1126	0.8491	0.0332	0.144*	0.72
H26E	1.0206	0.8736	0.0760	0.144*	0.72
H26F	1.1150	0.8650	0.0975	0.144*	0.72
C264	0.9753 (6)	0.7651 (6)	0.2002 (5)	0.0957 (18)	0.72
H26G	0.9179	0.7882	0.1987	0.144*	0.72
H26H	0.9559	0.7174	0.2301	0.144*	0.72
H26I	1.0134	0.7854	0.2185	0.144*	0.72
C26A	1.1364 (11)	0.7979 (15)	0.0853 (12)	0.0957 (18)	0.28
H26J	1.1410	0.8218	0.0370	0.144*	0.28
H26K	1.1604	0.8290	0.1011	0.144*	0.28
H26L	1.1751	0.7602	0.0893	0.144*	0.28
C26B	0.9793 (14)	0.8332 (10)	0.1339 (13)	0.0957 (18)	0.28
H26M	0.9118	0.8171	0.1624	0.144*	0.28
H26N	1.0082	0.8561	0.1552	0.144*	0.28
H26O	0.9833	0.8647	0.0876	0.144*	0.28
C26C	1.0190 (17)	0.7337 (12)	0.2055 (8)	0.0957 (18)	0.28
H26P	0.9505	0.7181	0.2307	0.144*	0.28
H26Q	1.0557	0.6948	0.2116	0.144*	0.28

Données cristallographiques

H26R	1.0409	0.7636	0.2233	0.144*	0.28
C271	0.4469 (3)	0.6414 (2)	0.0692 (2)	0.0411 (10)	
C272	0.4755 (3)	0.6022 (2)	0.0224 (2)	0.0517 (12)	
H27A	0.5452	0.6008	0.0082	0.078*	
H27B	0.4571	0.6246	-0.0186	0.078*	
H27C	0.4425	0.5562	0.0475	0.078*	
C273	0.3391 (3)	0.6469 (3)	0.0863 (2)	0.0607 (14)	
H27D	0.3036	0.6017	0.1086	0.091*	
H27E	0.3258	0.6721	0.0437	0.091*	
H27F	0.3189	0.6705	0.1176	0.091*	
C274	0.4996 (4)	0.7130 (2)	0.0295 (2)	0.0549 (12)	
H27G	0.4752	0.7402	0.0566	0.082*	
H27H	0.4885	0.7331	-0.0148	0.082*	
H27I	0.5686	0.7113	0.0211	0.082*	
C281	0.3373 (3)	0.4911 (2)	0.3252 (2)	0.0452 (10)	
C282	0.2955 (4)	0.4363 (3)	0.3112 (3)	0.0587 (9)	0.8
H28A	0.2498	0.4040	0.3544	0.088*	0.8
H28B	0.3474	0.4129	0.2922	0.088*	0.8
H28C	0.2623	0.4565	0.2779	0.088*	0.8
C283	0.2597 (4)	0.5303 (3)	0.3502 (3)	0.0587 (9)	0.8
H28D	0.2297	0.5510	0.3150	0.088*	0.8
H28E	0.2877	0.5656	0.3589	0.088*	0.8
H28F	0.2110	0.5000	0.3930	0.088*	0.8
C284	0.3737 (4)	0.4535 (3)	0.3863 (3)	0.0587 (9)	0.8
H28G	0.4066	0.4862	0.3954	0.088*	0.8
H28H	0.4184	0.4225	0.3744	0.088*	0.8
H28I	0.3189	0.4280	0.4276	0.088*	0.8
C28A	0.3314 (18)	0.5187 (12)	0.3796 (10)	0.0587 (9)	0.2
H28J	0.3292	0.5674	0.3604	0.088*	0.2
H28K	0.3881	0.5093	0.3939	0.088*	0.2
H28L	0.2732	0.4971	0.4196	0.088*	0.2
C28B	0.2384 (12)	0.5008 (13)	0.3127 (12)	0.0587 (9)	0.2
H28M	0.2355	0.4808	0.2803	0.088*	0.2
H28N	0.2322	0.5490	0.2934	0.088*	0.2
H28O	0.1859	0.4787	0.3567	0.088*	0.2
C28C	0.3518 (18)	0.4186 (7)	0.3436 (12)	0.0587 (9)	0.2
H28P	0.4018	0.4085	0.3649	0.088*	0.2
H28Q	0.3716	0.4091	0.3017	0.088*	0.2
H28R	0.2915	0.3905	0.3761	0.088*	0.2

Données cristallographiques

Fe3	0.60308 (4)	0.12417 (3)	0.81399 (3)	0.03437 (15)	
O31	0.73817 (19)	0.13690 (13)	0.78647 (13)	0.0385 (6)	
O32	0.58997 (18)	0.11638 (12)	0.73459 (12)	0.0318 (6)	
O33	0.5933 (2)	0.13521 (14)	0.90373 (14)	0.0472 (7)	
O34	0.5867 (2)	0.02624 (13)	0.86780 (14)	0.0421 (7)	
N31	0.6028 (2)	0.23407 (15)	0.76636 (16)	0.0352 (7)	
N32	0.4507 (2)	0.13952 (17)	0.84740 (16)	0.0395 (8)	
C31	0.6929 (3)	0.26759 (19)	0.7624 (2)	0.0422 (10)	
H31A	0.6963	0.2529	0.8094	0.051*	
H31B	0.6908	0.3169	0.7448	0.051*	
C32	0.5969 (3)	0.25477 (18)	0.69627 (19)	0.0339 (9)	
H32A	0.6605	0.2526	0.6647	0.041*	
H32B	0.5844	0.3025	0.6806	0.041*	
C33	0.5197 (3)	0.2526 (2)	0.8111 (2)	0.0470 (11)	
H33A	0.5048	0.2973	0.7842	0.056*	
H33B	0.5364	0.2562	0.8495	0.056*	
C311	0.7817 (3)	0.25259 (19)	0.7168 (2)	0.0389 (10)	
C312	0.8456 (3)	0.3038 (2)	0.6604 (2)	0.0458 (11)	
H312	0.8312	0.3489	0.6501	0.055*	
C313	0.9302 (3)	0.2914 (2)	0.6180 (2)	0.0491 (11)	
C314	0.9483 (3)	0.2249 (2)	0.6363 (2)	0.0458 (11)	
H314	1.0065	0.2153	0.6092	0.055*	
C315	0.8866 (3)	0.1711 (2)	0.6921 (2)	0.0400 (10)	
C316	0.8014 (3)	0.18554 (19)	0.7327 (2)	0.0375 (9)	
C321	0.5222 (3)	0.21474 (17)	0.68840 (18)	0.0293 (8)	
C322	0.4565 (3)	0.24729 (19)	0.65853 (19)	0.0342 (9)	
H322	0.4523	0.2937	0.6498	0.041*	
C323	0.3966 (3)	0.2131 (2)	0.6411 (2)	0.0390 (9)	
C324	0.4083 (3)	0.1460 (2)	0.6529 (2)	0.0396 (10)	
H324	0.3694	0.1226	0.6398	0.048*	
C325	0.4732 (3)	0.11096 (18)	0.6827 (2)	0.0358 (9)	
C326	0.5289 (3)	0.14642 (18)	0.70300 (18)	0.0304 (8)	
C331	0.4330 (3)	0.2025 (2)	0.8400 (2)	0.0483 (11)	
C332	0.3403 (4)	0.2177 (3)	0.8606 (3)	0.0730 (16)	
H332	0.3289	0.2624	0.8562	0.088*	
C333	0.2656 (4)	0.1691 (3)	0.8872 (3)	0.0809 (18)	
H333	0.2017	0.1796	0.9017	0.097*	
C334	0.2818 (4)	0.1046 (3)	0.8933 (3)	0.0659 (14)	
H334	0.2302	0.0700	0.9109	0.079*	

Données cristallographiques

C335	0.3760 (3)	0.0922 (2)	0.8729 (2)	0.0480 (11)	
H335	0.3886	0.0477	0.8771	0.058*	
C341	0.6211 (3)	-0.0017 (2)	0.9165 (2)	0.0450 (10)	
C342	0.6399 (4)	-0.0737 (2)	0.9301 (3)	0.0713 (16)	
H34A	0.5884	-0.0975	0.9254	0.107*	
H34B	0.6419	-0.0957	0.9771	0.107*	
H34C	0.7016	-0.0747	0.8968	0.107*	
C343	0.6416 (4)	0.0297 (2)	0.9548 (2)	0.0564 (13)	
H343	0.6715	0.0054	0.9872	0.068*	
C344	0.6220 (3)	0.0943 (2)	0.9498 (2)	0.0472 (11)	
C345	0.6356 (4)	0.1191 (3)	1.0018 (2)	0.0664 (14)	
H34D	0.6636	0.1664	0.9783	0.100*	
H34E	0.6788	0.0919	1.0237	0.100*	
H34F	0.5732	0.1150	1.0370	0.100*	
C351	0.9095 (3)	0.0983 (2)	0.7087 (3)	0.0491 (11)	
C352	0.9123 (4)	0.0660 (2)	0.7823 (3)	0.0681 (15)	
H35A	0.9633	0.0909	0.7864	0.102*	
H35B	0.9252	0.0191	0.7924	0.102*	
H35C	0.8502	0.0673	0.8151	0.102*	
C353	0.8328 (3)	0.0577 (2)	0.7011 (3)	0.0559 (12)	
H35D	0.7694	0.0590	0.7325	0.084*	
H35E	0.8468	0.0109	0.7126	0.084*	
H35F	0.8332	0.0772	0.6534	0.084*	
C354	1.0069 (3)	0.0944 (3)	0.6597 (3)	0.0729 (16)	
H35G	1.0069	0.1140	0.6121	0.109*	
H35H	1.0188	0.0472	0.6715	0.109*	
H35I	1.0575	0.1195	0.6640	0.109*	
C361	0.9970 (3)	0.3499 (2)	0.5555 (3)	0.0595 (13)	
C362	0.9429 (4)	0.3867 (3)	0.5092 (3)	0.107 (3)	
H36A	0.8871	0.4024	0.5351	0.161*	
H36B	0.9212	0.3565	0.4916	0.161*	
H36C	0.9849	0.4255	0.4703	0.161*	
C363	1.0822 (5)	0.3245 (4)	0.5139 (4)	0.124 (3)	
H36D	1.0582	0.2899	0.5023	0.186*	
H36E	1.1235	0.3052	0.5415	0.186*	
H36F	1.1193	0.3622	0.4713	0.186*	
C364	1.0380 (6)	0.3945 (4)	0.5801 (4)	0.145 (4)	
H36G	1.0600	0.4393	0.5429	0.217*	
H36H	1.0924	0.3753	0.5937	0.217*	

Données cristallographiques

H36I	0.9885	0.3983	0.6199	0.217*	
C371	0.4843 (3)	0.0376 (2)	0.6922 (2)	0.0452 (11)	
C372	0.5881 (4)	0.0304 (2)	0.6555 (2)	0.0549 (12)	
H37A	0.6065	0.0587	0.6062	0.082*	
H37B	0.5939	-0.0167	0.6618	0.082*	
H37C	0.6306	0.0447	0.6751	0.082*	
C373	0.4208 (4)	0.0115 (2)	0.6619 (3)	0.0686 (15)	
H37D	0.3529	0.0117	0.6870	0.103*	
H37E	0.4329	-0.0346	0.6664	0.103*	
H37F	0.4360	0.0406	0.6130	0.103*	
C374	0.4560 (4)	-0.0073 (2)	0.7689 (2)	0.0583 (13)	
H37G	0.4973	0.0074	0.7890	0.087*	
H37H	0.4638	-0.0541	0.7744	0.087*	
H37I	0.3888	-0.0041	0.7925	0.087*	
C381	0.3199 (3)	0.2466 (2)	0.6116 (2)	0.0496 (11)	
C382	0.2226 (6)	0.2060 (5)	0.6563 (6)	0.0805 (16)	0.58
H38A	0.2261	0.1591	0.6609	0.121*	0.58
H38B	0.2043	0.2077	0.7021	0.121*	0.58
H38C	0.1745	0.2249	0.6349	0.121*	0.58
C383	0.3396 (7)	0.2475 (6)	0.5397 (5)	0.0805 (16)	0.58
H38D	0.4022	0.2734	0.5090	0.121*	0.58
H38E	0.3402	0.2013	0.5420	0.121*	0.58
H38F	0.2892	0.2685	0.5219	0.121*	0.58
C384	0.3168 (7)	0.3195 (4)	0.6036 (6)	0.0805 (16)	0.58
H38G	0.3802	0.3449	0.5745	0.121*	0.58
H38H	0.2691	0.3390	0.5819	0.121*	0.58
H38I	0.2989	0.3218	0.6491	0.121*	0.58
C38A	0.2285 (8)	0.2359 (8)	0.6679 (7)	0.0805 (16)	0.42
H38J	0.2152	0.1884	0.6996	0.121*	0.42
H38K	0.2327	0.2640	0.6929	0.121*	0.42
H38L	0.1765	0.2482	0.6487	0.121*	0.42
C38B	0.2885 (10)	0.2079 (7)	0.5722 (8)	0.0805 (16)	0.42
H38M	0.3434	0.2104	0.5320	0.121*	0.42
H38N	0.2667	0.1606	0.6033	0.121*	0.42
H38O	0.2360	0.2286	0.5570	0.121*	0.42
C38C	0.3576 (9)	0.3147 (6)	0.5557 (7)	0.0805 (16)	0.42
H38P	0.4189	0.3123	0.5229	0.121*	0.42
H38Q	0.3113	0.3303	0.5317	0.121*	0.42
H38R	0.3675	0.3462	0.5759	0.121*	0.42

Tableau 7: Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (3)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0290 (3)	0.0326 (3)	0.0286 (3)	0.0017 (2)	-0.0117 (2)	-0.0101 (2)
O11	0.0338 (14)	0.0396 (15)	0.0349 (15)	0.0025 (11)	-0.0170 (12)	-0.0150 (12)
O12	0.0315 (13)	0.0321 (14)	0.0315 (14)	0.0011 (11)	-0.0072 (11)	-0.0135 (12)
O13	0.0372 (15)	0.0328 (15)	0.0389 (16)	-0.0028 (12)	-0.0140 (12)	-0.0074 (12)
O14	0.0360 (14)	0.0369 (15)	0.0419 (16)	0.0061 (12)	-0.0115 (13)	-0.0126 (13)
N11	0.0274 (15)	0.0323 (16)	0.0240 (16)	-0.0051 (13)	-0.0101 (13)	-0.0064 (13)
N12	0.0358 (17)	0.0331 (17)	0.0313 (17)	0.0019 (14)	-0.0155 (15)	-0.0090 (14)
C11	0.0269 (19)	0.036 (2)	0.035 (2)	-0.0035 (16)	-0.0106 (16)	-0.0090 (18)
C12	0.0308 (19)	0.035 (2)	0.027 (2)	0.0009 (16)	-0.0092 (16)	-0.0134 (17)
C13	0.031 (2)	0.049 (2)	0.030 (2)	-0.0010 (18)	-0.0092 (17)	-0.0095 (19)
C111	0.0311 (19)	0.0249 (18)	0.037 (2)	-0.0023 (15)	-0.0141 (17)	-0.0106 (16)
C112	0.032 (2)	0.033 (2)	0.050 (3)	-0.0052 (16)	-0.0158 (19)	-0.0141 (19)
C113	0.041 (2)	0.036 (2)	0.057 (3)	0.0005 (18)	-0.029 (2)	-0.019 (2)
C114	0.056 (3)	0.039 (2)	0.047 (3)	0.0039 (19)	-0.031 (2)	-0.023 (2)
C115	0.043 (2)	0.030 (2)	0.038 (2)	0.0011 (17)	-0.0206 (18)	-0.0144 (17)
C116	0.035 (2)	0.0255 (19)	0.040 (2)	0.0005 (15)	-0.0209 (18)	-0.0128 (17)
C121	0.0261 (18)	0.035 (2)	0.028 (2)	0.0006 (15)	-0.0111 (15)	-0.0110 (17)
C122	0.031 (2)	0.041 (2)	0.033 (2)	0.0023 (17)	-0.0106 (17)	-0.0145 (18)
C123	0.034 (2)	0.038 (2)	0.037 (2)	0.0023 (17)	-0.0161 (17)	-0.0161 (18)
C124	0.030 (2)	0.039 (2)	0.045 (2)	-0.0030 (17)	-0.0147 (18)	-0.0180 (19)
C125	0.0272 (19)	0.035 (2)	0.039 (2)	0.0005 (16)	-0.0124 (17)	-0.0101 (18)
C126	0.0296 (19)	0.032 (2)	0.029 (2)	0.0030 (16)	-0.0113 (16)	-0.0088 (17)
C131	0.035 (2)	0.040 (2)	0.0205 (19)	-0.0011 (17)	-0.0086 (16)	-0.0049 (17)
C132	0.042 (2)	0.071 (3)	0.031 (2)	0.002 (2)	-0.0105 (19)	-0.026 (2)
C133	0.059 (3)	0.075 (3)	0.041 (3)	-0.001 (2)	-0.023 (2)	-0.029 (2)
C134	0.042 (2)	0.071 (3)	0.052 (3)	0.005 (2)	-0.029 (2)	-0.026 (2)
C135	0.038 (2)	0.047 (2)	0.041 (2)	0.0076 (18)	-0.0202 (19)	-0.019 (2)
C141	0.042 (2)	0.043 (3)	0.057 (3)	0.004 (2)	-0.014 (2)	-0.022 (2)
C142	0.042 (3)	0.057 (3)	0.113 (5)	0.012 (2)	-0.010 (3)	-0.030 (3)
C143	0.051 (3)	0.037 (2)	0.064 (3)	0.012 (2)	-0.014 (2)	-0.011 (2)
C144	0.054 (3)	0.032 (2)	0.043 (3)	0.001 (2)	-0.016 (2)	-0.0103 (19)
C145	0.070 (3)	0.041 (3)	0.071 (4)	0.004 (2)	-0.016 (3)	-0.004 (3)
C151	0.047 (2)	0.055 (3)	0.036 (2)	0.006 (2)	-0.0184 (19)	-0.022 (2)
C152	0.054 (3)	0.060 (3)	0.063 (3)	0.009 (2)	-0.016 (2)	-0.037 (3)
C153	0.062 (3)	0.046 (3)	0.043 (3)	-0.008 (2)	-0.006 (2)	-0.011 (2)
C154	0.080 (4)	0.131 (5)	0.045 (3)	0.026 (4)	-0.031 (3)	-0.045 (3)

Données cristallographiques

C161	0.041 (2)	0.058 (3)	0.070 (3)	0.002 (2)	-0.033 (2)	-0.024 (3)
C162	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C163	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C164	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C16A	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C16B	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C16C	0.061 (3)	0.082 (3)	0.118 (5)	0.006 (2)	-0.059 (3)	-0.034 (3)
C171	0.026 (2)	0.041 (2)	0.060 (3)	0.0020 (17)	-0.0086 (19)	-0.017 (2)
C172	0.033 (2)	0.057 (3)	0.080 (4)	0.005 (2)	-0.018 (2)	-0.017 (3)
C173	0.030 (2)	0.058 (3)	0.095 (4)	-0.009 (2)	-0.005 (2)	-0.032 (3)
C174	0.036 (2)	0.048 (3)	0.052 (3)	0.0040 (19)	-0.001 (2)	-0.015 (2)
C181	0.050 (3)	0.050 (3)	0.052 (3)	0.006 (2)	-0.024 (2)	-0.031 (2)
C182	0.055 (3)	0.069 (3)	0.077 (3)	0.017 (2)	-0.027 (3)	-0.052 (3)
C183	0.096 (4)	0.073 (4)	0.052 (3)	-0.002 (3)	-0.023 (3)	-0.032 (3)
C184	0.054 (3)	0.060 (3)	0.095 (4)	0.005 (2)	-0.029 (3)	-0.049 (3)
Fe2	0.0372 (3)	0.0379 (3)	0.0333 (3)	0.0093 (2)	-0.0179 (2)	-0.0191 (3)
O21	0.0420 (15)	0.0442 (16)	0.0399 (16)	0.0056 (12)	-0.0200 (13)	-0.0226 (13)
O22	0.0404 (15)	0.0457 (16)	0.0307 (15)	0.0168 (12)	-0.0179 (12)	-0.0198 (13)
O23	0.0369 (15)	0.0450 (16)	0.0478 (17)	0.0116 (12)	-0.0200 (13)	-0.0269 (14)
O24	0.0405 (15)	0.0492 (16)	0.0323 (14)	0.0107 (13)	-0.0175 (12)	-0.0234 (13)
N21	0.0408 (18)	0.0391 (19)	0.0362 (18)	0.0118 (15)	-0.0200 (15)	-0.0172 (15)
N22	0.0391 (18)	0.0339 (17)	0.0380 (19)	0.0093 (14)	-0.0165 (15)	-0.0187 (15)
C21	0.044 (2)	0.058 (3)	0.044 (2)	0.018 (2)	-0.030 (2)	-0.023 (2)
C22	0.044 (2)	0.045 (2)	0.030 (2)	0.0103 (18)	-0.0200 (18)	-0.0193 (18)
C23	0.059 (3)	0.042 (2)	0.043 (2)	0.015 (2)	-0.030 (2)	-0.016 (2)
C211	0.036 (2)	0.053 (3)	0.047 (3)	0.0102 (19)	-0.0200 (19)	-0.029 (2)
C212	0.039 (2)	0.079 (3)	0.054 (3)	0.018 (2)	-0.026 (2)	-0.042 (3)
C213	0.032 (2)	0.067 (3)	0.069 (3)	0.004 (2)	-0.013 (2)	-0.045 (3)
C214	0.033 (2)	0.053 (3)	0.063 (3)	0.0046 (19)	-0.014 (2)	-0.033 (2)
C215	0.029 (2)	0.047 (2)	0.059 (3)	0.0091 (18)	-0.0146 (19)	-0.031 (2)
C216	0.032 (2)	0.047 (2)	0.047 (2)	0.0116 (18)	-0.0193 (18)	-0.029 (2)
C221	0.042 (2)	0.031 (2)	0.033 (2)	0.0094 (17)	-0.0189 (18)	-0.0164 (17)
C222	0.050 (2)	0.039 (2)	0.033 (2)	0.0116 (19)	-0.0206 (19)	-0.0184 (18)
C223	0.046 (2)	0.040 (2)	0.037 (2)	0.0095 (18)	-0.0129 (19)	-0.0241 (19)
C224	0.039 (2)	0.049 (2)	0.041 (2)	0.0118 (19)	-0.0165 (19)	-0.027 (2)
C225	0.045 (2)	0.042 (2)	0.037 (2)	0.0165 (18)	-0.0226 (19)	-0.0257 (19)
C226	0.042 (2)	0.036 (2)	0.032 (2)	0.0151 (17)	-0.0186 (18)	-0.0204 (18)
C231	0.052 (2)	0.027 (2)	0.042 (2)	0.0144 (18)	-0.021 (2)	-0.0159 (19)

Données cristallographiques

C232	0.080 (3)	0.030 (2)	0.042 (3)	0.009 (2)	-0.023 (2)	-0.012 (2)
C233	0.068 (3)	0.032 (2)	0.047 (3)	-0.003 (2)	-0.006 (2)	-0.016 (2)
C234	0.045 (2)	0.042 (2)	0.049 (3)	0.0015 (19)	-0.009 (2)	-0.025 (2)
C235	0.041 (2)	0.040 (2)	0.042 (2)	0.0100 (18)	-0.0154 (19)	-0.024 (2)
C241	0.031 (2)	0.048 (2)	0.030 (2)	-0.0031 (18)	-0.0047 (17)	-0.0180 (19)
C242	0.052 (3)	0.083 (3)	0.036 (2)	0.012 (2)	-0.015 (2)	-0.035 (2)
C243	0.041 (2)	0.049 (3)	0.047 (3)	0.0080 (19)	-0.011 (2)	-0.033 (2)
C244	0.0235 (18)	0.036 (2)	0.045 (2)	-0.0035 (16)	-0.0052 (17)	-0.0180 (19)
C245	0.038 (2)	0.042 (2)	0.065 (3)	0.0073 (19)	-0.013 (2)	-0.026 (2)
C251	0.047 (2)	0.042 (2)	0.058 (3)	0.005 (2)	-0.018 (2)	-0.021 (2)
C252	0.076 (4)	0.067 (3)	0.046 (3)	0.005 (3)	-0.015 (3)	-0.023 (3)
C253	0.062 (3)	0.054 (3)	0.072 (3)	0.012 (2)	-0.035 (3)	-0.017 (3)
C254	0.086 (4)	0.049 (3)	0.083 (4)	-0.003 (3)	-0.033 (3)	-0.016 (3)
C261	0.050 (3)	0.099 (4)	0.076 (4)	-0.005 (3)	-0.026 (3)	-0.053 (3)
C262	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C263	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C264	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C26A	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C26B	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C26C	0.069 (3)	0.145 (5)	0.115 (4)	-0.006 (3)	-0.037 (3)	-0.089 (4)
C271	0.046 (2)	0.057 (3)	0.035 (2)	0.021 (2)	-0.0220 (19)	-0.027 (2)
C272	0.058 (3)	0.074 (3)	0.047 (3)	0.024 (2)	-0.031 (2)	-0.038 (2)
C273	0.054 (3)	0.097 (4)	0.052 (3)	0.037 (3)	-0.034 (2)	-0.039 (3)
C274	0.080 (3)	0.057 (3)	0.043 (3)	0.028 (3)	-0.038 (2)	-0.023 (2)
C281	0.048 (2)	0.052 (3)	0.040 (2)	0.006 (2)	-0.014 (2)	-0.022 (2)
C282	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
C283	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
C284	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
C28A	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
C28B	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
C28C	0.059 (2)	0.059 (2)	0.047 (2)	0.0059 (17)	-0.0088 (16)	-0.0169 (17)
Fe3	0.0483 (3)	0.0326 (3)	0.0288 (3)	0.0126 (2)	-0.0187 (3)	-0.0147 (2)
O31	0.0500 (16)	0.0355 (15)	0.0388 (16)	0.0102 (13)	-0.0243 (13)	-0.0163 (13)
O32	0.0450 (15)	0.0299 (13)	0.0293 (14)	0.0123 (11)	-0.0195 (12)	-0.0157 (11)
O33	0.069 (2)	0.0487 (17)	0.0344 (16)	0.0180 (15)	-0.0266 (15)	-0.0201 (14)
O34	0.0586 (18)	0.0357 (15)	0.0375 (16)	0.0100 (13)	-0.0251 (14)	-0.0131 (13)
N31	0.050 (2)	0.0355 (17)	0.0329 (18)	0.0126 (15)	-0.0203 (15)	-0.0223 (15)
N32	0.051 (2)	0.041 (2)	0.0238 (17)	0.0150 (17)	-0.0112 (15)	-0.0117 (15)

Données cristallographiques

C31	0.065 (3)	0.031 (2)	0.046 (2)	0.0075 (19)	-0.031 (2)	-0.0199 (19)
C32	0.046 (2)	0.0277 (19)	0.032 (2)	0.0073 (17)	-0.0163 (18)	-0.0135 (17)
C33	0.066 (3)	0.039 (2)	0.046 (3)	0.020 (2)	-0.019 (2)	-0.027 (2)
C311	0.047 (2)	0.034 (2)	0.051 (3)	0.0049 (18)	-0.031 (2)	-0.020 (2)
C312	0.055 (3)	0.037 (2)	0.059 (3)	0.001 (2)	-0.036 (2)	-0.019 (2)
C313	0.045 (3)	0.052 (3)	0.059 (3)	-0.002 (2)	-0.031 (2)	-0.018 (2)
C314	0.034 (2)	0.056 (3)	0.059 (3)	0.002 (2)	-0.027 (2)	-0.025 (2)
C315	0.040 (2)	0.040 (2)	0.055 (3)	0.0057 (18)	-0.029 (2)	-0.024 (2)
C316	0.049 (2)	0.035 (2)	0.043 (2)	0.0039 (19)	-0.030 (2)	-0.0186 (19)
C321	0.036 (2)	0.0294 (19)	0.0233 (19)	0.0057 (16)	-0.0103 (16)	-0.0110 (16)
C322	0.034 (2)	0.030 (2)	0.034 (2)	0.0114 (16)	-0.0088 (17)	-0.0098 (17)
C323	0.031 (2)	0.039 (2)	0.043 (2)	0.0050 (17)	-0.0150 (18)	-0.0096 (19)
C324	0.037 (2)	0.038 (2)	0.043 (2)	-0.0009 (18)	-0.0189 (19)	-0.0102 (19)
C325	0.042 (2)	0.029 (2)	0.035 (2)	0.0009 (17)	-0.0161 (18)	-0.0091 (17)
C326	0.037 (2)	0.031 (2)	0.0226 (19)	0.0065 (16)	-0.0112 (16)	-0.0093 (16)
C331	0.063 (3)	0.049 (3)	0.032 (2)	0.026 (2)	-0.013 (2)	-0.019 (2)
C332	0.068 (4)	0.062 (3)	0.069 (4)	0.031 (3)	-0.003 (3)	-0.023 (3)
C333	0.050 (3)	0.088 (4)	0.080 (4)	0.031 (3)	-0.004 (3)	-0.022 (3)
C334	0.050 (3)	0.070 (4)	0.054 (3)	0.009 (3)	-0.003 (2)	-0.012 (3)
C335	0.051 (3)	0.052 (3)	0.033 (2)	0.015 (2)	-0.010 (2)	-0.012 (2)
C341	0.055 (3)	0.042 (2)	0.033 (2)	0.012 (2)	-0.016 (2)	-0.009 (2)
C342	0.100 (4)	0.048 (3)	0.067 (4)	0.027 (3)	-0.043 (3)	-0.013 (3)
C343	0.082 (3)	0.057 (3)	0.040 (3)	0.025 (3)	-0.037 (3)	-0.017 (2)
C344	0.055 (3)	0.061 (3)	0.029 (2)	0.012 (2)	-0.019 (2)	-0.018 (2)
C345	0.088 (4)	0.087 (4)	0.045 (3)	0.020 (3)	-0.039 (3)	-0.035 (3)
C351	0.043 (2)	0.048 (3)	0.072 (3)	0.010 (2)	-0.027 (2)	-0.034 (2)
C352	0.081 (4)	0.054 (3)	0.094 (4)	0.029 (3)	-0.058 (3)	-0.034 (3)
C353	0.044 (3)	0.055 (3)	0.084 (4)	0.009 (2)	-0.023 (2)	-0.043 (3)
C354	0.049 (3)	0.062 (3)	0.110 (5)	0.011 (2)	-0.019 (3)	-0.044 (3)
C361	0.042 (3)	0.053 (3)	0.077 (4)	-0.004 (2)	-0.029 (3)	-0.011 (3)
C362	0.074 (4)	0.101 (5)	0.097 (5)	-0.014 (4)	-0.043 (4)	0.027 (4)
C363	0.067 (4)	0.103 (5)	0.123 (6)	-0.001 (4)	-0.003 (4)	0.015 (5)
C364	0.154 (7)	0.109 (6)	0.139 (7)	-0.086 (6)	-0.063 (6)	0.000 (5)
C371	0.064 (3)	0.032 (2)	0.050 (3)	0.004 (2)	-0.032 (2)	-0.016 (2)
C372	0.089 (4)	0.038 (2)	0.055 (3)	0.022 (2)	-0.037 (3)	-0.027 (2)
C373	0.101 (4)	0.037 (3)	0.093 (4)	0.003 (3)	-0.061 (3)	-0.029 (3)
C374	0.080 (3)	0.033 (2)	0.062 (3)	-0.002 (2)	-0.031 (3)	-0.012 (2)
C381	0.035 (2)	0.050 (3)	0.062 (3)	0.0107 (19)	-0.024 (2)	-0.013 (2)

Données cristallographiques

C382	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)
C383	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)
C384	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)
C38A	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)
C38B	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)
C38C	0.058 (3)	0.092 (4)	0.097 (4)	0.027 (3)	-0.044 (3)	-0.029 (3)

Tableau 8: Distances interatomiques (Å) dans le composé (3)

Fe1—O11	1.873 (2)	C223—C281	1.535 (6)
Fe1—O12	1.922 (2)	C224—C225	1.388 (6)
Fe1—O14	1.960 (3)	C225—C226	1.412 (5)
Fe1—O13	2.066 (3)	C225—C271	1.532 (5)
Fe1—N11	2.192 (3)	C231—C232	1.369 (6)
Fe1—N12	2.198 (3)	C232—C233	1.377 (6)
O11—C116	1.332 (4)	C233—C234	1.365 (6)
O12—C126	1.324 (4)	C234—C235	1.373 (6)
O13—C144	1.254 (5)	C241—C243	1.372 (6)
O14—C141	1.264 (5)	C241—C242	1.512 (5)
N11—C13	1.472 (5)	C243—C244	1.399 (6)
N11—C12	1.480 (4)	C244—C245	1.490 (5)
N11—C11	1.499 (4)	C251—C254	1.526 (6)
N12—C131	1.333 (5)	C251—C253	1.540 (6)
N12—C135	1.344 (5)	C251—C252	1.540 (6)
C11—C111	1.491 (5)	C261—C26A	1.482 (13)
C12—C121	1.506 (5)	C261—C264	1.503 (8)
C13—C131	1.510 (5)	C261—C26C	1.533 (14)
C111—C112	1.394 (5)	C261—C262	1.533 (9)
C111—C116	1.397 (5)	C261—C263	1.565 (9)
C112—C113	1.385 (6)	C261—C26B	1.565 (14)
C113—C114	1.389 (6)	C271—C273	1.528 (6)
C113—C161	1.538 (5)	C271—C272	1.531 (6)
C114—C115	1.394 (5)	C271—C274	1.532 (6)
C115—C116	1.398 (5)	C281—C28C	1.493 (14)
C115—C151	1.535 (6)	C281—C283	1.501 (6)
C121—C122	1.380 (5)	C281—C28A	1.513 (14)
C121—C126	1.403 (5)	C281—C282	1.519 (7)
C122—C123	1.390 (5)	C281—C284	1.554 (6)
C123—C124	1.396 (5)	C281—C28B	1.570 (14)

Données cristallographiques

C123—C181	1.525 (6)	Fe3—O31	1.884 (3)
C124—C125	1.387 (5)	Fe3—O32	1.903 (2)
C125—C126	1.411 (5)	Fe3—O34	1.972 (3)
C125—C171	1.544 (5)	Fe3—O33	2.055 (3)
C131—C132	1.372 (5)	Fe3—N32	2.197 (3)
C132—C133	1.373 (6)	Fe3—N31	2.205 (3)
C133—C134	1.373 (6)	O31—C316	1.333 (5)
C134—C135	1.370 (6)	O32—C326	1.331 (4)
C141—C143	1.382 (6)	O33—C344	1.262 (5)
C141—C142	1.510 (6)	O34—C341	1.282 (5)
C143—C144	1.402 (6)	N31—C33	1.468 (5)
C144—C145	1.494 (6)	N31—C32	1.481 (5)
C151—C153	1.520 (6)	N31—C31	1.489 (5)
C151—C154	1.528 (6)	N32—C335	1.336 (5)
C151—C152	1.529 (6)	N32—C331	1.339 (5)
C161—C164	1.504 (8)	C31—C311	1.494 (6)
C161—C16B	1.504 (12)	C32—C321	1.505 (5)
C161—C16A	1.512 (12)	C33—C331	1.490 (6)
C161—C163	1.548 (9)	C311—C312	1.386 (6)
C161—C162	1.550 (9)	C311—C316	1.404 (5)
C161—C16C	1.555 (12)	C312—C313	1.395 (6)
C171—C174	1.525 (6)	C313—C314	1.383 (6)
C171—C173	1.527 (6)	C313—C361	1.531 (6)
C171—C172	1.532 (6)	C314—C315	1.395 (6)
C181—C184	1.510 (6)	C315—C316	1.403 (6)
C181—C182	1.521 (6)	C315—C351	1.532 (6)
C181—C183	1.537 (6)	C321—C322	1.385 (5)
Fe2—O21	1.868 (3)	C321—C326	1.395 (5)
Fe2—O22	1.925 (3)	C322—C323	1.390 (5)
Fe2—O24	1.965 (3)	C323—C324	1.389 (5)
Fe2—O23	2.068 (3)	C323—C381	1.527 (5)
Fe2—N22	2.203 (3)	C324—C325	1.391 (5)
Fe2—N21	2.207 (3)	C325—C326	1.410 (5)
O21—C216	1.333 (4)	C325—C371	1.529 (5)
O22—C226	1.326 (4)	C331—C332	1.375 (6)
O23—C244	1.258 (5)	C332—C333	1.351 (8)
O24—C241	1.270 (5)	C333—C334	1.371 (8)
N21—C23	1.466 (5)	C334—C335	1.375 (6)

Données cristallographiques

N21—C22	1.488 (5)	C341—C343	1.371 (6)
N21—C21	1.495 (5)	C341—C342	1.506 (6)
N22—C235	1.337 (5)	C343—C344	1.389 (6)
N22—C231	1.339 (5)	C344—C345	1.509 (6)
C21—C211	1.497 (6)	C351—C354	1.524 (6)
C22—C221	1.496 (5)	C351—C352	1.531 (7)
C23—C231	1.501 (6)	C351—C353	1.533 (6)
C211—C212	1.395 (6)	C361—C364	1.490 (8)
C211—C216	1.401 (6)	C361—C362	1.491 (7)
C212—C213	1.382 (6)	C361—C363	1.535 (9)
C213—C214	1.373 (6)	C371—C374	1.527 (6)
C213—C261	1.534 (6)	C371—C372	1.527 (6)
C214—C215	1.386 (6)	C371—C373	1.537 (6)
C215—C216	1.409 (6)	C381—C38A	1.467 (11)
C215—C251	1.520 (6)	C381—C38C	1.491 (11)
C221—C222	1.377 (5)	C381—C382	1.515 (9)
C221—C226	1.409 (5)	C381—C384	1.518 (9)
C222—C223	1.384 (6)	C381—C383	1.521 (9)
C223—C224	1.393 (5)	C381—C38B	1.581 (11)

Tableau 9: Angles de liaison (°) dans le composé (3)

O11—Fe1—O12	98.48 (11)	C226—C225—C271	120.6 (4)
O11—Fe1—O14	102.89 (11)	O22—C226—C221	118.7 (3)
O12—Fe1—O14	93.03 (11)	O22—C226—C225	122.7 (3)
O11—Fe1—O13	92.78 (11)	C221—C226—C225	118.6 (4)
O12—Fe1—O13	168.42 (11)	N22—C231—C232	122.1 (4)
O14—Fe1—O13	87.04 (11)	N22—C231—C23	115.5 (4)
O11—Fe1—N11	86.95 (11)	C232—C231—C23	122.2 (4)
O12—Fe1—N11	91.79 (10)	C231—C232—C233	119.5 (4)
O14—Fe1—N11	168.26 (11)	C234—C233—C232	118.3 (4)
O13—Fe1—N11	86.09 (11)	C233—C234—C235	119.6 (4)
O11—Fe1—N12	163.00 (11)	N22—C235—C234	122.2 (4)
O12—Fe1—N12	86.98 (11)	O24—C241—C243	125.8 (4)
O14—Fe1—N12	92.82 (12)	O24—C241—C242	113.6 (4)
O13—Fe1—N12	81.45 (11)	C243—C241—C242	120.6 (4)
N11—Fe1—N12	76.76 (11)	C241—C243—C244	125.5 (4)
C116—O11—Fe1	136.5 (2)	O23—C244—C243	123.0 (4)
C126—O12—Fe1	126.8 (2)	O23—C244—C245	116.9 (4)

Données cristallographiques

C144—O13—Fe1	127.5 (3)	C243—C244—C245	120.1 (4)
C141—O14—Fe1	129.8 (3)	C215—C251—C254	113.5 (4)
C13—N11—C12	110.7 (3)	C215—C251—C253	109.0 (4)
C13—N11—C11	108.7 (3)	C254—C251—C253	106.7 (4)
C12—N11—C11	109.8 (3)	C215—C251—C252	110.2 (4)
C13—N11—Fe1	111.0 (2)	C254—C251—C252	107.6 (4)
C12—N11—Fe1	107.3 (2)	C253—C251—C252	109.7 (4)
C11—N11—Fe1	109.4 (2)	C26A—C261—C26C	114.0 (14)
C131—N12—C135	117.3 (3)	C264—C261—C262	108.0 (6)
C131—N12—Fe1	116.0 (2)	C26A—C261—C213	116.0 (9)
C135—N12—Fe1	125.7 (3)	C264—C261—C213	110.7 (5)
C111—C11—N11	114.0 (3)	C26C—C261—C213	114.4 (9)
N11—C12—C121	114.8 (3)	C262—C261—C213	108.0 (5)
N11—C13—C131	111.5 (3)	C264—C261—C263	112.2 (6)
C112—C111—C116	119.6 (4)	C262—C261—C263	105.5 (6)
C112—C111—C11	119.3 (3)	C213—C261—C263	112.1 (5)
C116—C111—C11	121.1 (3)	C26A—C261—C26B	108.2 (14)
C113—C112—C111	121.6 (4)	C26C—C261—C26B	98.1 (13)
C112—C113—C114	117.2 (4)	C213—C261—C26B	103.8 (8)
C112—C113—C161	122.2 (4)	C273—C271—C272	108.2 (4)
C114—C113—C161	120.6 (4)	C273—C271—C274	107.5 (4)
C113—C114—C115	123.6 (4)	C272—C271—C274	108.9 (4)
C114—C115—C116	117.5 (4)	C273—C271—C225	110.9 (3)
C114—C115—C151	122.0 (4)	C272—C271—C225	109.9 (3)
C116—C115—C151	120.5 (3)	C274—C271—C225	111.3 (3)
O11—C116—C111	119.6 (3)	C28C—C281—C28A	116.3 (14)
O11—C116—C115	120.0 (3)	C283—C281—C282	110.4 (4)
C111—C116—C115	120.3 (3)	C28C—C281—C223	111.3 (10)
C122—C121—C126	120.9 (3)	C283—C281—C223	112.1 (4)
C122—C121—C12	120.0 (3)	C28A—C281—C223	106.0 (9)
C126—C121—C12	119.0 (3)	C282—C281—C223	109.5 (4)
C121—C122—C123	121.4 (3)	C283—C281—C284	106.7 (4)
C122—C123—C124	116.6 (4)	C282—C281—C284	105.4 (4)
C122—C123—C181	120.0 (3)	C223—C281—C284	112.5 (4)
C124—C123—C181	123.4 (3)	C28C—C281—C28B	108.1 (14)
C125—C124—C123	124.3 (3)	C28A—C281—C28B	105.2 (14)
C124—C125—C126	117.4 (3)	C223—C281—C28B	109.6 (9)
C124—C125—C171	121.2 (3)	O31—Fe3—O32	99.56 (11)

Données cristallographiques

C126—C125—C171	121.4 (4)	O31—Fe3—O34	96.89 (12)
O12—C126—C121	118.8 (3)	O32—Fe3—O34	94.72 (11)
O12—C126—C125	122.0 (3)	O31—Fe3—O33	89.69 (12)
C121—C126—C125	119.1 (3)	O32—Fe3—O33	170.37 (12)
N12—C131—C132	123.0 (4)	O34—Fe3—O33	86.74 (11)
N12—C131—C13	115.3 (3)	O31—Fe3—N32	162.46 (12)
C132—C131—C13	121.6 (4)	O32—Fe3—N32	89.49 (11)
C131—C132—C133	119.1 (4)	O34—Fe3—N32	97.30 (12)
C134—C133—C132	118.6 (4)	O33—Fe3—N32	80.88 (12)
C135—C134—C133	119.2 (4)	O31—Fe3—N31	89.47 (12)
N12—C135—C134	122.7 (4)	O32—Fe3—N31	89.70 (11)
O14—C141—C143	124.8 (4)	O34—Fe3—N31	171.53 (12)
O14—C141—C142	114.4 (4)	O33—Fe3—N31	87.71 (11)
C143—C141—C142	120.9 (4)	N32—Fe3—N31	75.48 (12)
C141—C143—C144	125.1 (4)	C316—O31—Fe3	130.0 (2)
O13—C144—C143	123.9 (4)	C326—O32—Fe3	125.5 (2)
O13—C144—C145	116.0 (4)	C344—O33—Fe3	123.3 (3)
C143—C144—C145	120.1 (4)	C341—O34—Fe3	123.9 (3)
C153—C151—C154	106.3 (4)	C33—N31—C32	110.3 (3)
C153—C151—C152	109.8 (4)	C33—N31—C31	109.4 (3)
C154—C151—C152	107.9 (4)	C32—N31—C31	109.8 (3)
C153—C151—C115	109.7 (3)	C33—N31—Fe3	107.9 (2)
C154—C151—C115	111.6 (4)	C32—N31—Fe3	111.0 (2)
C152—C151—C115	111.4 (3)	C31—N31—Fe3	108.4 (2)
C16B—C161—C16A	116.4 (10)	C335—N32—C331	118.4 (4)
C164—C161—C113	111.6 (4)	C335—N32—Fe3	125.8 (3)
C16B—C161—C113	109.8 (7)	C331—N32—Fe3	115.8 (3)
C16A—C161—C113	111.4 (6)	N31—C31—C311	113.3 (3)
C164—C161—C163	109.1 (6)	N31—C32—C321	116.9 (3)
C113—C161—C163	109.5 (5)	N31—C33—C331	112.2 (3)
C164—C161—C162	105.0 (6)	C312—C311—C316	119.7 (4)
C113—C161—C162	112.3 (4)	C312—C311—C31	121.1 (4)
C163—C161—C162	109.3 (6)	C316—C311—C31	119.2 (4)
C16B—C161—C16C	106.8 (10)	C311—C312—C313	122.3 (4)
C16A—C161—C16C	101.0 (10)	C314—C313—C312	116.3 (4)
C113—C161—C16C	110.9 (7)	C314—C313—C361	123.8 (4)
C174—C171—C173	108.0 (4)	C312—C313—C361	119.9 (4)
C174—C171—C172	109.0 (4)	C313—C314—C315	124.1 (4)

Données cristallographiques

C173—C171—C172	107.9 (4)	C314—C315—C316	117.8 (4)
C174—C171—C125	110.3 (3)	C314—C315—C351	121.7 (4)
C173—C171—C125	111.5 (4)	C316—C315—C351	120.5 (4)
C172—C171—C125	110.0 (3)	O31—C316—C315	121.5 (3)
C184—C181—C182	107.6 (4)	O31—C316—C311	118.8 (4)
C184—C181—C123	112.9 (4)	C315—C316—C311	119.7 (4)
C182—C181—C123	110.7 (3)	C322—C321—C326	120.8 (3)
C184—C181—C183	109.1 (4)	C322—C321—C32	120.0 (3)
C182—C181—C183	108.1 (4)	C326—C321—C32	118.6 (3)
C123—C181—C183	108.3 (4)	C321—C322—C323	121.0 (3)
O21—Fe2—O22	98.00 (12)	C324—C323—C322	117.0 (3)
O21—Fe2—O24	100.84 (11)	C324—C323—C381	120.8 (4)
O22—Fe2—O24	96.02 (11)	C322—C323—C381	122.2 (4)
O21—Fe2—O23	91.63 (11)	C323—C324—C325	124.4 (4)
O22—Fe2—O23	169.09 (11)	C324—C325—C326	116.9 (3)
O24—Fe2—O23	87.14 (11)	C324—C325—C371	121.6 (4)
O21—Fe2—N22	163.74 (12)	C326—C325—C371	121.5 (3)
O22—Fe2—N22	89.71 (11)	O32—C326—C321	118.9 (3)
O24—Fe2—N22	92.50 (11)	O32—C326—C325	121.3 (3)
O23—Fe2—N22	79.70 (11)	C321—C326—C325	119.8 (3)
O21—Fe2—N21	89.36 (12)	N32—C331—C332	120.8 (5)
O22—Fe2—N21	89.36 (11)	N32—C331—C33	115.4 (4)
O24—Fe2—N21	167.65 (12)	C332—C331—C33	123.7 (4)
O23—Fe2—N21	85.62 (11)	C333—C332—C331	120.1 (5)
N22—Fe2—N21	76.37 (12)	C332—C333—C334	120.2 (5)
C216—O21—Fe2	133.5 (3)	C333—C334—C335	117.2 (5)
C226—O22—Fe2	123.5 (2)	N32—C335—C334	123.3 (4)
C244—O23—Fe2	128.8 (3)	O34—C341—C343	124.4 (4)
C241—O24—Fe2	129.5 (3)	O34—C341—C342	115.6 (4)
C23—N21—C22	110.0 (3)	C343—C341—C342	120.0 (4)
C23—N21—C21	109.5 (3)	C341—C343—C344	125.1 (4)
C22—N21—C21	110.1 (3)	O33—C344—C343	124.3 (4)
C23—N21—Fe2	108.8 (2)	O33—C344—C345	116.2 (4)
C22—N21—Fe2	109.7 (2)	C343—C344—C345	119.5 (4)
C21—N21—Fe2	108.7 (2)	C354—C351—C352	107.6 (4)
C235—N22—C231	118.1 (3)	C354—C351—C315	111.7 (4)
C235—N22—Fe2	126.1 (3)	C352—C351—C315	110.6 (4)
C231—N22—Fe2	115.6 (3)	C354—C351—C353	107.8 (4)

Données cristallographiques

N21—C21—C211	114.8 (3)	C352—C351—C353	109.6 (4)
N21—C22—C221	114.4 (3)	C315—C351—C353	109.4 (3)
N21—C23—C231	112.0 (3)	C364—C361—C362	112.2 (6)
C212—C211—C216	118.9 (4)	C364—C361—C313	109.1 (5)
C212—C211—C21	120.0 (4)	C362—C361—C313	109.6 (4)
C216—C211—C21	121.0 (4)	C364—C361—C363	106.8 (6)
C213—C212—C211	121.8 (4)	C362—C361—C363	108.0 (6)
C214—C213—C212	117.4 (4)	C313—C361—C363	111.1 (4)
C214—C213—C261	122.5 (4)	C374—C371—C372	109.0 (4)
C212—C213—C261	120.1 (5)	C374—C371—C325	110.2 (4)
C213—C214—C215	124.3 (4)	C372—C371—C325	110.5 (3)
C214—C215—C216	116.9 (4)	C374—C371—C373	108.0 (4)
C214—C215—C251	121.9 (4)	C372—C371—C373	107.1 (4)
C216—C215—C251	121.3 (4)	C325—C371—C373	111.9 (3)
O21—C216—C211	118.9 (4)	C38A—C381—C38C	120.8 (9)
O21—C216—C215	120.5 (4)	C382—C381—C384	110.7 (6)
C211—C216—C215	120.5 (4)	C382—C381—C383	106.8 (7)
C222—C221—C226	120.4 (4)	C384—C381—C383	105.8 (6)
C222—C221—C22	122.4 (3)	C38A—C381—C323	109.9 (7)
C226—C221—C22	117.2 (3)	C38C—C381—C323	112.0 (6)
C221—C222—C223	122.0 (4)	C382—C381—C323	109.6 (5)
C222—C223—C224	116.2 (4)	C384—C381—C323	113.2 (5)
C222—C223—C281	123.2 (4)	C383—C381—C323	110.5 (5)
C224—C223—C281	120.5 (4)	C38A—C381—C38B	99.4 (9)
C225—C224—C223	124.3 (4)	C38C—C381—C38B	101.9 (9)
C224—C225—C226	117.3 (3)	C323—C381—C38B	111.6 (6)
C224—C225—C271	122.0 (4)		

Tableau 10 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (4)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Fe1	0.48074 (5)	0.74644 (4)	0.59097 (3)	0.0288 (2)	
O11	0.5394 (3)	0.71780 (18)	0.66324 (16)	0.0354 (10)	
O12	0.4324 (3)	0.77200 (16)	0.51631 (17)	0.0313 (9)	
O13	0.3618 (3)	0.69247 (19)	0.60482 (19)	0.0427 (11)	
O14	0.4047 (3)	0.80997 (19)	0.63234 (19)	0.0446 (11)	
N11	0.5558 (3)	0.6720 (2)	0.54341 (19)	0.0266 (10)	
N12	0.6005 (3)	0.8140 (2)	0.5855 (2)	0.0344 (12)	

Données cristallographiques

C11	0.6587 (4)	0.6850 (3)	0.5195 (3)	0.0366 (15)	
H11A	0.6659	0.6646	0.4810	0.044*	
H11B	0.7078	0.6674	0.5468	0.044*	
C12	0.6840 (4)	0.7515 (3)	0.5109 (3)	0.0442 (16)	
H12A	0.7471	0.7540	0.4890	0.053*	
H12B	0.6323	0.7694	0.4856	0.053*	
C13	0.6932 (5)	0.7881 (3)	0.5644 (3)	0.0483 (18)	
H13A	0.7214	0.7633	0.5963	0.058*	
H13B	0.7404	0.8207	0.5565	0.058*	
C14	0.6193 (5)	0.8389 (3)	0.6460 (3)	0.060 (2)	
H14A	0.6707	0.8695	0.6437	0.091*	
H14B	0.6410	0.8070	0.6723	0.091*	
H14C	0.5583	0.8566	0.6614	0.091*	
C15	0.5718 (5)	0.8655 (3)	0.5486 (3)	0.0431 (16)	
H15A	0.6237	0.8958	0.5505	0.065*	
H15B	0.5097	0.8822	0.5634	0.065*	
H15C	0.5631	0.8526	0.5077	0.065*	
C16	0.5617 (4)	0.6203 (2)	0.5851 (3)	0.0343 (14)	
H16A	0.4941	0.6109	0.5987	0.041*	
H16B	0.5862	0.5854	0.5629	0.041*	
C17	0.4896 (4)	0.6531 (2)	0.4949 (2)	0.0348 (14)	
H17A	0.4246	0.6430	0.5121	0.042*	
H17B	0.5168	0.6164	0.4773	0.042*	
C131	0.2756 (4)	0.7080 (4)	0.6219 (3)	0.0455 (18)	
C132	0.2493 (5)	0.7648 (4)	0.6386 (3)	0.057 (2)	
H132	0.1817	0.7719	0.6471	0.068*	
C133	0.3132 (5)	0.8123 (4)	0.6439 (3)	0.058 (2)	
C134	0.2011 (5)	0.6572 (4)	0.6238 (3)	0.070 (3)	
H13C	0.2087	0.6324	0.5886	0.105*	
H13D	0.1340	0.6736	0.6250	0.105*	
H13E	0.2125	0.6331	0.6592	0.105*	
C135	0.2776 (7)	0.8723 (4)	0.6645 (4)	0.087 (3)	
H13F	0.3059	0.8810	0.7034	0.130*	
H13G	0.2054	0.8720	0.6673	0.130*	
H13H	0.2984	0.9028	0.6363	0.130*	
C161	0.6256 (4)	0.6284 (3)	0.6382 (2)	0.0309 (14)	
C162	0.6971 (4)	0.5870 (3)	0.6523 (3)	0.0341 (14)	
H162	0.7084	0.5549	0.6259	0.041*	

Données cristallographiques

C163	0.7538 (4)	0.5903 (3)	0.7041 (3)	0.0369 (15)	
C164	0.7340 (4)	0.6379 (3)	0.7414 (3)	0.0369 (15)	
H164	0.7699	0.6413	0.7772	0.044*	
C165	0.6636 (4)	0.6807 (3)	0.7280 (3)	0.0368 (15)	
H165	0.6526	0.7128	0.7545	0.044*	
C166	0.6090 (4)	0.6769 (3)	0.6758 (2)	0.0294 (13)	
C167	0.8307 (5)	0.5435 (3)	0.7196 (3)	0.0452 (17)	
C168	0.8209 (10)	0.4873 (5)	0.6855 (7)	0.086 (3)	0.64
H16C	0.7527	0.4729	0.6881	0.129*	0.64
H16D	0.8377	0.4946	0.6440	0.129*	0.64
H16E	0.8657	0.4573	0.7018	0.129*	0.64
C169	0.8118 (10)	0.5231 (5)	0.7857 (6)	0.086 (3)	0.64
H16F	0.7453	0.5061	0.7890	0.129*	0.64
H16G	0.8607	0.4930	0.7968	0.129*	0.64
H16H	0.8175	0.5574	0.8120	0.129*	0.64
C170	0.9321 (8)	0.5685 (5)	0.7180 (7)	0.086 (3)	0.64
H17C	0.9341	0.6053	0.7411	0.129*	0.64
H17D	0.9785	0.5397	0.7347	0.129*	0.64
H17E	0.9505	0.5771	0.6770	0.129*	0.64
C16A	0.8629 (16)	0.5062 (9)	0.6667 (9)	0.086 (3)	0.36
H16I	0.8049	0.4874	0.6488	0.129*	0.36
H16J	0.8953	0.5319	0.6376	0.129*	0.36
H16K	0.9092	0.4755	0.6798	0.129*	0.36
C16B	0.7869 (13)	0.5001 (8)	0.7639 (11)	0.086 (3)	0.36
H16L	0.7288	0.4809	0.7466	0.129*	0.36
H16M	0.8361	0.4699	0.7740	0.129*	0.36
H16N	0.7674	0.5217	0.7997	0.129*	0.36
C16C	0.9191 (14)	0.5722 (7)	0.7470 (12)	0.086 (3)	0.36
H16O	0.9483	0.6003	0.7190	0.129*	0.36
H16P	0.8991	0.5934	0.7828	0.129*	0.36
H16Q	0.9678	0.5416	0.7571	0.129*	0.36
C171	0.4731 (4)	0.6972 (3)	0.4460 (2)	0.0302 (13)	
C172	0.4794 (4)	0.6801 (3)	0.3872 (2)	0.0345 (14)	
H172	0.5014	0.6410	0.3785	0.041*	
C173	0.4555 (4)	0.7171 (3)	0.3408 (3)	0.0371 (15)	
C174	0.4256 (4)	0.7746 (3)	0.3557 (3)	0.0385 (16)	
H174	0.4084	0.8017	0.3252	0.046*	
C175	0.4203 (4)	0.7931 (3)	0.4138 (3)	0.0355 (14)	

Données cristallographiques

H175	0.4013	0.8328	0.4221	0.043*	
C176	0.4424 (4)	0.7547 (3)	0.4605 (2)	0.0295 (13)	
C177	0.4571 (4)	0.6972 (3)	0.2758 (3)	0.0435 (17)	
C178	0.4980 (10)	0.7516 (6)	0.2371 (4)	0.0529 (19)	0.5
H17F	0.5665	0.7600	0.2482	0.079*	0.5
H17G	0.4950	0.7412	0.1952	0.079*	0.5
H17H	0.4574	0.7869	0.2444	0.079*	0.5
C179	0.3526 (10)	0.6891 (10)	0.2546 (5)	0.0529 (19)	0.5
H17I	0.3141	0.7248	0.2638	0.079*	0.5
H17J	0.3526	0.6826	0.2119	0.079*	0.5
H17K	0.3230	0.6547	0.2744	0.079*	0.5
C180	0.5273 (10)	0.6462 (6)	0.2653 (5)	0.0529 (19)	0.5
H18A	0.5927	0.6564	0.2808	0.079*	0.5
H18B	0.5026	0.6106	0.2854	0.079*	0.5
H18C	0.5322	0.6384	0.2228	0.079*	0.5
C17A	0.5302 (9)	0.7299 (7)	0.2412 (4)	0.0529 (19)	0.5
H17L	0.5287	0.7159	0.2003	0.079*	0.5
H17M	0.5148	0.7724	0.2423	0.079*	0.5
H17N	0.5961	0.7232	0.2578	0.079*	0.5
C17B	0.3509 (10)	0.7017 (10)	0.2508 (5)	0.0529 (19)	0.5
H17O	0.3057	0.6790	0.2758	0.079*	0.5
H17P	0.3304	0.7435	0.2499	0.079*	0.5
H17Q	0.3496	0.6855	0.2106	0.079*	0.5
C17C	0.4779 (11)	0.6276 (6)	0.2704 (5)	0.0529 (19)	0.5
H17R	0.4289	0.6057	0.2937	0.079*	0.5
H17S	0.4733	0.6156	0.2290	0.079*	0.5
H17T	0.5442	0.6188	0.2854	0.079*	0.5
Fe2	0.78647 (6)	0.33047 (4)	0.50949 (3)	0.0310 (2)	
O21	0.8365 (3)	0.2534 (2)	0.49231 (17)	0.0369 (9)	
O22	0.7247 (3)	0.40471 (17)	0.53107 (16)	0.0344 (10)	
O23	0.9120 (3)	0.35501 (19)	0.55383 (18)	0.0415 (11)	
O24	0.8464 (3)	0.36795 (19)	0.43807 (17)	0.0398 (11)	
N21	0.7285 (3)	0.2911 (2)	0.5936 (2)	0.0309 (11)	
N22	0.6590 (3)	0.3070 (2)	0.4508 (2)	0.0340 (12)	
C21	0.6314 (3)	0.2593 (3)	0.5912 (2)	0.0296 (13)	
H21A	0.5977	0.2646	0.6296	0.036*	
H21B	0.6444	0.2163	0.5862	0.036*	
C22	0.5618 (4)	0.2791 (3)	0.5427 (2)	0.0332 (14)	

Données cristallographiques

H22A	0.5539	0.3228	0.5452	0.040*	
H22B	0.4962	0.2610	0.5500	0.040*	
C23	0.5939 (4)	0.2633 (3)	0.4806 (2)	0.0345 (14)	
H23A	0.6287	0.2246	0.4819	0.041*	
H23B	0.5341	0.2579	0.4561	0.041*	
C24	0.6962 (5)	0.2792 (3)	0.3963 (3)	0.0455 (17)	
H24A	0.7332	0.2431	0.4063	0.068*	
H24B	0.7397	0.3071	0.3757	0.068*	
H24C	0.6405	0.2689	0.3708	0.068*	
C26	0.8064 (4)	0.2487 (3)	0.6158 (2)	0.0344 (14)	
H26A	0.8704	0.2699	0.6174	0.041*	
H26B	0.7893	0.2367	0.6566	0.041*	
C25	0.6008 (5)	0.3596 (3)	0.4330 (3)	0.0457 (17)	
H25A	0.5492	0.3475	0.4051	0.069*	
H25B	0.6443	0.3888	0.4141	0.069*	
H25C	0.5702	0.3775	0.4680	0.069*	
C27	0.7235 (4)	0.3410 (3)	0.6380 (2)	0.0335 (14)	
H27A	0.7097	0.3241	0.6775	0.040*	
H27B	0.7886	0.3610	0.6398	0.040*	
C231	0.9878 (5)	0.3797 (3)	0.5337 (3)	0.0439 (16)	
C232	1.0014 (5)	0.3964 (4)	0.4758 (3)	0.059 (2)	
H232	1.0635	0.4130	0.4652	0.071*	
C233	0.9310 (5)	0.3906 (3)	0.4321 (3)	0.0497 (18)	
C234	1.0683 (5)	0.3930 (4)	0.5791 (3)	0.059 (2)	
H23C	1.0506	0.4288	0.6015	0.088*	
H23D	1.1313	0.3995	0.5588	0.088*	
H23E	1.0747	0.3593	0.6062	0.088*	
C235	0.9515 (6)	0.4145 (5)	0.3696 (3)	0.103 (4)	
H23F	0.9326	0.3845	0.3404	0.155*	
H23G	1.0220	0.4235	0.3656	0.155*	
H23H	0.9129	0.4508	0.3631	0.155*	
C261	0.8189 (4)	0.1941 (3)	0.5794 (3)	0.0348 (15)	
C262	0.8177 (4)	0.1384 (3)	0.6047 (3)	0.0418 (16)	
H262	0.8082	0.1351	0.6461	0.050*	
C263	0.8302 (4)	0.0861 (3)	0.5711 (3)	0.0497 (19)	
C264	0.8405 (4)	0.0931 (3)	0.5102 (3)	0.0502 (18)	
H264	0.8464	0.0587	0.4861	0.060*	
C265	0.8423 (4)	0.1481 (3)	0.4841 (3)	0.0428 (16)	

Données cristallographiques

H265	0.8507	0.1509	0.4426	0.051*	
C266	0.8321 (4)	0.2000 (3)	0.5174 (3)	0.0363 (15)	
C267	0.8349 (5)	0.0249 (3)	0.6010 (4)	0.063 (2)	
C268	0.9478 (13)	0.0044 (7)	0.6020 (10)	0.086 (2)	0.4
H26C	0.9880	0.0354	0.6207	0.129*	0.4
H26D	0.9538	-0.0326	0.6245	0.129*	0.4
H26E	0.9708	-0.0020	0.5615	0.129*	0.4
C269	0.7741 (17)	-0.0190 (6)	0.5741 (9)	0.086 (2)	0.4
H26F	0.7810	-0.0566	0.5955	0.129*	0.4
H26G	0.7051	-0.0060	0.5754	0.129*	0.4
H26H	0.7944	-0.0245	0.5330	0.129*	0.4
C270	0.8120 (18)	0.0323 (7)	0.6697 (8)	0.086 (2)	0.4
H27C	0.8553	0.0629	0.6864	0.129*	0.4
H27D	0.7429	0.0442	0.6750	0.129*	0.4
H27E	0.8236	-0.0056	0.6899	0.129*	0.4
C26A	0.9312 (11)	0.0192 (5)	0.6309 (7)	0.086 (2)	0.6
H26I	0.9353	-0.0197	0.6502	0.129*	0.6
H26J	0.9844	0.0228	0.6018	0.129*	0.6
H26K	0.9379	0.0506	0.6605	0.129*	0.6
C26B	0.8329 (13)	-0.0267 (5)	0.5536 (6)	0.086 (2)	0.6
H26L	0.7703	-0.0254	0.5319	0.129*	0.6
H26M	0.8878	-0.0215	0.5259	0.129*	0.6
H26N	0.8392	-0.0652	0.5735	0.129*	0.6
C26C	0.7377 (11)	0.0121 (6)	0.6340 (7)	0.086 (2)	0.6
H26O	0.6818	0.0182	0.6072	0.129*	0.6
H26P	0.7377	-0.0291	0.6480	0.129*	0.6
H26Q	0.7317	0.0391	0.6678	0.129*	0.6
C271	0.6462 (4)	0.3863 (3)	0.6238 (2)	0.0322 (14)	
C272	0.5699 (4)	0.3991 (3)	0.6625 (3)	0.0347 (14)	
H272	0.5656	0.3773	0.6984	0.042*	
C273	0.4991 (4)	0.4427 (3)	0.6509 (3)	0.0362 (14)	
C274	0.5063 (4)	0.4717 (3)	0.5973 (3)	0.0376 (14)	
H274	0.4580	0.5007	0.5877	0.045*	
C275	0.5810 (5)	0.4602 (3)	0.5571 (3)	0.0368 (15)	
H275	0.5839	0.4814	0.5209	0.044*	
C276	0.6519 (4)	0.4170 (3)	0.5703 (2)	0.0315 (14)	
C277	0.4187 (5)	0.4565 (3)	0.6967 (3)	0.0447 (17)	
C278	0.3582 (6)	0.4020 (4)	0.7091 (4)	0.076 (3)	

Données cristallographiques

H27A	0.4017	0.3697	0.7219	0.114*	
H27B	0.3231	0.3900	0.6732	0.114*	
H27C	0.3103	0.4108	0.7403	0.114*	
C279	0.4671 (6)	0.4774 (4)	0.7531 (4)	0.088 (3)	
H27D	0.4166	0.4833	0.7835	0.131*	
H27E	0.5015	0.5151	0.7458	0.131*	
H27F	0.5147	0.4475	0.7666	0.131*	
C280	0.3505 (7)	0.5061 (5)	0.6754 (4)	0.111 (4)	
H28A	0.3174	0.4936	0.6390	0.166*	
H28B	0.3893	0.5420	0.6677	0.166*	
H28C	0.3009	0.5145	0.7058	0.166*	
C100	0.3791 (7)	0.6769 (5)	0.7632 (3)	0.083 (3)	
H10A	0.3769	0.6626	0.8041	0.124*	
H10B	0.4206	0.6504	0.7396	0.124*	
H10C	0.3121	0.6774	0.7469	0.124*	
O100	0.4185 (5)	0.7346 (3)	0.7620 (2)	0.0765 (17)	
H100	0.4565	0.7380	0.7329	0.115*	
O200	0.7637 (7)	0.5109 (4)	0.4641 (4)	0.138 (3)	
H200	0.7375	0.4854	0.4861	0.207*	
C200	0.8338 (8)	0.5389 (5)	0.4933 (6)	0.125 (4)	
H20A	0.8371	0.5803	0.4802	0.188*	
H20B	0.8973	0.5194	0.4859	0.188*	
H20C	0.8192	0.5377	0.5357	0.188*	

Tableau 11 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (4)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0215 (3)	0.0349 (5)	0.0301 (4)	0.0017 (4)	0.0021 (3)	0.0014 (4)
O11	0.036 (2)	0.045 (2)	0.025 (2)	0.007 (2)	0.0025 (17)	-0.0002 (19)
O12	0.0270 (19)	0.032 (2)	0.035 (2)	0.0004 (17)	-0.0046 (17)	0.0004 (18)
O13	0.023 (2)	0.053 (3)	0.052 (3)	-0.001 (2)	0.0071 (19)	0.011 (2)
O14	0.038 (2)	0.048 (3)	0.048 (3)	0.013 (2)	0.006 (2)	-0.006 (2)
N11	0.024 (2)	0.029 (3)	0.027 (3)	0.002 (2)	-0.0002 (19)	0.002 (2)
N12	0.031 (2)	0.031 (3)	0.041 (3)	-0.001 (2)	-0.008 (2)	0.001 (2)
C11	0.030 (3)	0.049 (4)	0.030 (3)	0.020 (3)	0.006 (3)	0.013 (3)
C12	0.022 (3)	0.070 (5)	0.040 (4)	-0.008 (3)	0.005 (2)	0.003 (4)
C13	0.034 (4)	0.042 (4)	0.069 (5)	-0.007 (3)	0.004 (3)	0.002 (4)
C14	0.056 (5)	0.061 (5)	0.064 (5)	-0.009 (4)	-0.021 (4)	-0.015 (4)
C15	0.041 (4)	0.034 (4)	0.054 (4)	-0.005 (3)	-0.005 (3)	0.005 (3)

Données cristallographiques

C16	0.043 (3)	0.029 (3)	0.031 (3)	0.001 (3)	-0.011 (3)	0.005 (3)
C17	0.044 (3)	0.033 (3)	0.028 (3)	0.001 (3)	-0.007 (3)	0.002 (3)
C131	0.023 (3)	0.086 (6)	0.028 (3)	-0.005 (4)	-0.004 (3)	0.020 (3)
C132	0.030 (3)	0.094 (7)	0.046 (4)	0.019 (4)	0.009 (3)	-0.005 (4)
C133	0.047 (5)	0.089 (6)	0.039 (4)	0.030 (4)	0.001 (3)	-0.002 (4)
C134	0.026 (3)	0.113 (7)	0.071 (5)	-0.023 (4)	-0.007 (3)	0.034 (5)
C135	0.072 (6)	0.092 (7)	0.095 (7)	0.041 (5)	0.006 (5)	-0.027 (6)
C161	0.035 (3)	0.033 (3)	0.025 (3)	-0.006 (3)	-0.004 (2)	0.007 (3)
C162	0.040 (3)	0.026 (3)	0.036 (3)	-0.003 (3)	-0.006 (3)	0.002 (3)
C163	0.036 (3)	0.034 (4)	0.041 (4)	-0.006 (3)	-0.011 (3)	0.003 (3)
C164	0.038 (3)	0.040 (4)	0.033 (3)	-0.003 (3)	-0.014 (3)	0.004 (3)
C165	0.045 (3)	0.037 (4)	0.028 (3)	-0.002 (3)	0.000 (3)	-0.004 (3)
C166	0.026 (3)	0.036 (3)	0.027 (3)	0.000 (3)	0.006 (2)	0.007 (3)
C167	0.053 (4)	0.031 (4)	0.051 (4)	0.002 (3)	-0.023 (3)	0.003 (3)
C168	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C169	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C170	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C16A	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C16B	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C16C	0.085 (5)	0.055 (4)	0.118 (7)	0.014 (4)	-0.045 (5)	0.012 (4)
C171	0.027 (3)	0.038 (3)	0.026 (3)	-0.003 (3)	-0.003 (2)	0.006 (3)
C172	0.032 (3)	0.037 (4)	0.034 (3)	0.010 (3)	-0.005 (3)	0.000 (3)
C173	0.025 (3)	0.054 (4)	0.033 (3)	0.000 (3)	-0.001 (2)	0.014 (3)
C174	0.031 (3)	0.046 (4)	0.038 (4)	-0.005 (3)	-0.010 (3)	0.021 (3)
C175	0.035 (3)	0.029 (3)	0.043 (4)	-0.002 (3)	-0.012 (3)	0.007 (3)
C176	0.018 (2)	0.035 (3)	0.035 (3)	-0.002 (3)	-0.003 (2)	0.003 (3)
C177	0.037 (4)	0.065 (5)	0.028 (3)	0.012 (3)	0.004 (3)	0.005 (3)
C178	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
C179	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
C180	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
C17A	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
C17B	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
C17C	0.042 (3)	0.082 (6)	0.035 (3)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.002 (3)
Fe2	0.0246 (4)	0.0417 (5)	0.0268 (4)	-0.0037 (4)	0.0032 (3)	0.0011 (4)
O21	0.0301 (19)	0.047 (2)	0.034 (2)	0.004 (2)	0.0067 (17)	0.008 (2)
O22	0.036 (2)	0.040 (2)	0.027 (2)	0.000 (2)	0.0029 (18)	0.0026 (18)
O23	0.030 (2)	0.055 (3)	0.039 (3)	-0.012 (2)	-0.0016 (19)	0.002 (2)
O24	0.030 (2)	0.055 (3)	0.034 (2)	-0.007 (2)	0.0094 (19)	0.007 (2)

Données cristallographiques

N21	0.024 (2)	0.041 (3)	0.028 (3)	0.001 (2)	-0.005 (2)	0.003 (2)
N22	0.032 (3)	0.049 (3)	0.021 (3)	-0.005 (2)	0.002 (2)	-0.004 (2)
C21	0.021 (3)	0.040 (3)	0.028 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (2)	0.005 (3)
C22	0.025 (3)	0.041 (4)	0.033 (3)	-0.005 (3)	-0.004 (2)	0.004 (3)
C23	0.030 (3)	0.045 (4)	0.028 (3)	-0.008 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (3)
C24	0.049 (4)	0.056 (4)	0.031 (4)	-0.008 (3)	0.000 (3)	-0.006 (3)
C26	0.028 (3)	0.047 (4)	0.028 (3)	-0.001 (3)	-0.003 (2)	0.006 (3)
C25	0.046 (4)	0.058 (4)	0.034 (4)	0.004 (4)	-0.010 (3)	0.004 (3)
C27	0.037 (3)	0.042 (4)	0.022 (3)	-0.002 (3)	-0.004 (2)	0.001 (3)
C231	0.031 (3)	0.050 (4)	0.051 (4)	-0.002 (3)	0.005 (3)	-0.007 (3)
C232	0.039 (4)	0.091 (6)	0.048 (5)	-0.024 (4)	0.010 (3)	-0.001 (4)
C233	0.049 (4)	0.058 (5)	0.043 (4)	-0.008 (4)	0.018 (3)	-0.003 (3)
C234	0.037 (4)	0.077 (5)	0.062 (5)	-0.015 (4)	-0.007 (3)	-0.007 (4)
C235	0.083 (6)	0.183 (11)	0.044 (5)	-0.075 (7)	0.013 (4)	0.013 (6)
C261	0.023 (3)	0.040 (4)	0.041 (4)	0.003 (3)	0.004 (2)	-0.001 (3)
C262	0.030 (3)	0.052 (4)	0.043 (4)	-0.001 (3)	0.014 (3)	0.008 (3)
C263	0.027 (3)	0.047 (4)	0.075 (5)	0.000 (3)	0.021 (3)	0.009 (4)
C264	0.036 (3)	0.041 (4)	0.074 (5)	0.001 (3)	0.019 (4)	-0.004 (4)
C265	0.032 (3)	0.049 (4)	0.048 (4)	-0.001 (3)	0.009 (3)	-0.003 (3)
C266	0.018 (3)	0.052 (4)	0.039 (4)	-0.003 (3)	0.004 (3)	-0.001 (3)
C267	0.053 (4)	0.047 (4)	0.088 (6)	-0.002 (4)	0.028 (4)	0.000 (4)
C268	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C269	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C270	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C26A	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C26B	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C26C	0.106 (6)	0.048 (4)	0.104 (7)	-0.006 (4)	0.026 (5)	0.012 (4)
C271	0.038 (3)	0.033 (3)	0.026 (3)	-0.004 (3)	0.001 (3)	-0.005 (3)
C272	0.045 (4)	0.035 (3)	0.025 (3)	-0.009 (3)	0.005 (3)	-0.002 (3)
C273	0.041 (4)	0.034 (3)	0.034 (4)	-0.003 (3)	0.007 (3)	-0.008 (3)
C274	0.040 (3)	0.030 (3)	0.043 (4)	-0.001 (3)	0.001 (3)	-0.009 (3)
C275	0.049 (4)	0.035 (4)	0.026 (3)	0.000 (3)	-0.001 (3)	-0.004 (3)
C276	0.033 (3)	0.032 (3)	0.029 (3)	-0.011 (3)	0.002 (3)	-0.008 (3)
C277	0.041 (4)	0.052 (4)	0.041 (4)	0.005 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
C278	0.065 (5)	0.082 (6)	0.082 (6)	-0.009 (5)	0.029 (5)	0.001 (5)
C279	0.076 (6)	0.119 (8)	0.068 (6)	-0.001 (6)	0.029 (5)	-0.047 (6)
C280	0.101 (7)	0.132 (9)	0.099 (8)	0.066 (7)	0.060 (6)	0.027 (7)
C100	0.085 (6)	0.125 (9)	0.039 (5)	-0.010 (6)	0.014 (4)	0.005 (5)

Données cristallographiques

O100	0.093 (4)	0.094 (5)	0.043 (3)	0.011 (4)	0.023 (3)	-0.009 (3)
O200	0.134 (7)	0.117 (7)	0.162 (8)	-0.032 (6)	-0.018 (6)	0.064 (6)
C200	0.094 (8)	0.117 (10)	0.166 (13)	-0.015 (7)	-0.007 (8)	-0.042 (9)

Tableau 12 : Distances interatomiques (Å) dans le composé (4)

Fe1—O12	1.903 (4)	Fe2—O21	1.902 (4)
Fe1—O11	1.931 (4)	Fe2—O22	1.931 (4)
Fe1—O14	1.996 (4)	Fe2—O24	1.997 (4)
Fe1—O13	2.041 (4)	Fe2—O23	2.051 (4)
Fe1—N12	2.227 (5)	Fe2—N22	2.242 (5)
Fe1—N11	2.237 (5)	Fe2—N21	2.244 (5)
O11—C166	1.348 (6)	O21—C266	1.330 (7)
O12—C176	1.331 (6)	O22—C276	1.357 (7)
O13—C131	1.278 (7)	O23—C231	1.253 (7)
O14—C133	1.267 (8)	O24—C233	1.262 (7)
N11—C17	1.481 (7)	N21—C21	1.497 (7)
N11—C16	1.500 (7)	N21—C26	1.510 (7)
N11—C11	1.524 (7)	N21—C27	1.511 (7)
N12—C13	1.463 (8)	N22—C24	1.473 (7)
N12—C15	1.480 (7)	N22—C25	1.478 (8)
N12—C14	1.503 (8)	N22—C23	1.483 (7)
C11—C12	1.548 (9)	C21—C22	1.514 (7)
C12—C13	1.471 (9)	C22—C23	1.517 (8)
C16—C161	1.492 (7)	C26—C261	1.489 (8)
C17—C171	1.503 (7)	C27—C271	1.496 (8)
C131—C132	1.381 (10)	C231—C232	1.377 (9)
C131—C134	1.524 (10)	C231—C234	1.530 (9)
C132—C133	1.379 (10)	C232—C233	1.382 (10)
C133—C135	1.508 (10)	C233—C235	1.539 (10)
C161—C162	1.382 (8)	C261—C262	1.377 (8)
C161—C166	1.402 (8)	C261—C266	1.423 (8)
C162—C163	1.404 (8)	C262—C263	1.411 (10)
C163—C164	1.390 (8)	C263—C264	1.396 (10)
C163—C167	1.523 (9)	C263—C267	1.536 (10)
C164—C165	1.388 (8)	C264—C265	1.371 (9)
C165—C166	1.398 (8)	C265—C266	1.397 (9)
C167—C170	1.484 (13)	C267—C269	1.423 (18)
C167—C168	1.489 (13)	C267—C26A	1.475 (15)

Données cristallographiques

C167—C16C	1.494 (18)	C267—C26C	1.542 (14)
C167—C16B	1.521 (19)	C267—C26B	1.583 (15)
C167—C16A	1.526 (19)	C267—C270	1.596 (18)
C167—C169	1.587 (14)	C267—C268	1.597 (18)
C171—C172	1.391 (8)	C271—C272	1.386 (8)
C171—C176	1.396 (8)	C271—C276	1.398 (8)
C172—C173	1.378 (8)	C272—C273	1.397 (8)
C173—C174	1.398 (9)	C273—C274	1.380 (8)
C173—C177	1.539 (9)	C273—C277	1.536 (8)
C174—C175	1.382 (9)	C274—C275	1.387 (8)
C175—C176	1.399 (8)	C275—C276	1.398 (8)
C177—C17A	1.462 (13)	C277—C278	1.500 (10)
C177—C179	1.507 (15)	C277—C279	1.512 (10)
C177—C180	1.509 (13)	C277—C280	1.527 (10)
C177—C17B	1.550 (15)	C100—O100	1.405 (10)
C177—C17C	1.595 (13)	O200—C200	1.318 (12)
C177—C178	1.604 (14)		

Tableau 13 : Angles de liaison (°) dans le composé (4)

O12—Fe1—O11	175.14 (16)	C179—C177—C178	104.0 (10)
O12—Fe1—O14	91.35 (17)	C180—C177—C178	106.0 (8)
O11—Fe1—O14	93.04 (17)	C173—C177—C178	107.9 (6)
O12—Fe1—O13	92.57 (16)	O21—Fe2—O22	174.14 (16)
O11—Fe1—O13	89.76 (17)	O21—Fe2—O24	94.26 (17)
O14—Fe1—O13	86.92 (18)	O22—Fe2—O24	90.93 (17)
O12—Fe1—N12	89.70 (17)	O21—Fe2—O23	92.88 (17)
O11—Fe1—N12	88.59 (17)	O22—Fe2—O23	90.12 (17)
O14—Fe1—N12	85.05 (18)	O24—Fe2—O23	86.95 (17)
O13—Fe1—N12	171.71 (18)	O21—Fe2—N22	86.48 (18)
O12—Fe1—N11	87.38 (16)	O22—Fe2—N22	91.15 (18)
O11—Fe1—N11	88.38 (16)	O24—Fe2—N22	86.09 (17)
O14—Fe1—N11	175.93 (18)	O23—Fe2—N22	172.94 (17)
O13—Fe1—N11	89.28 (16)	O21—Fe2—N21	86.46 (17)
N12—Fe1—N11	98.80 (17)	O22—Fe2—N21	88.56 (16)
C166—O11—Fe1	134.0 (3)	O24—Fe2—N21	175.79 (17)
C176—O12—Fe1	136.2 (3)	O23—Fe2—N21	88.87 (16)
C131—O13—Fe1	127.2 (5)	N22—Fe2—N21	98.10 (16)
C133—O14—Fe1	129.1 (5)	C266—O21—Fe2	136.0 (4)

Données cristallographiques

C17—N11—C16	106.2 (4)	C276—O22—Fe2	131.1 (4)
C17—N11—C11	110.1 (4)	C231—O23—Fe2	128.3 (4)
C16—N11—C11	108.9 (4)	C233—O24—Fe2	128.8 (4)
C17—N11—Fe1	107.2 (3)	C21—N21—C26	109.0 (4)
C16—N11—Fe1	107.5 (3)	C21—N21—C27	109.9 (4)
C11—N11—Fe1	116.3 (3)	C26—N21—C27	106.2 (4)
C13—N12—C15	110.7 (5)	C21—N21—Fe2	117.7 (3)
C13—N12—C14	107.5 (5)	C26—N21—Fe2	106.8 (3)
C15—N12—C14	105.5 (5)	C27—N21—Fe2	106.7 (3)
C13—N12—Fe1	111.8 (4)	C24—N22—C25	107.1 (5)
C15—N12—Fe1	112.0 (3)	C24—N22—C23	107.6 (5)
C14—N12—Fe1	109.0 (4)	C25—N22—C23	109.8 (5)
N11—C11—C12	115.6 (4)	C24—N22—Fe2	109.5 (4)
C13—C12—C11	117.1 (6)	C25—N22—Fe2	112.6 (4)
N12—C13—C12	114.8 (5)	C23—N22—Fe2	110.2 (3)
C161—C16—N11	116.3 (5)	N21—C21—C22	115.7 (4)
N11—C17—C171	116.6 (5)	C21—C22—C23	115.2 (5)
O13—C131—C132	124.8 (6)	N22—C23—C22	115.9 (5)
O13—C131—C134	114.2 (7)	C261—C26—N21	114.5 (5)
C132—C131—C134	121.0 (6)	C271—C27—N21	113.2 (4)
C133—C132—C131	125.4 (6)	O23—C231—C232	125.3 (6)
O14—C133—C132	124.3 (7)	O23—C231—C234	115.2 (6)
O14—C133—C135	114.4 (8)	C232—C231—C234	119.5 (6)
C132—C133—C135	121.3 (7)	C231—C232—C233	124.4 (6)
C162—C161—C166	119.7 (5)	O24—C233—C232	126.0 (6)
C162—C161—C16	120.7 (5)	O24—C233—C235	113.8 (6)
C166—C161—C16	119.5 (5)	C232—C233—C235	120.1 (6)
C161—C162—C163	122.8 (6)	C262—C261—C266	119.8 (6)
C164—C163—C162	116.3 (5)	C262—C261—C26	121.2 (6)
C164—C163—C167	121.6 (5)	C266—C261—C26	119.0 (5)
C162—C163—C167	122.0 (6)	C261—C262—C263	122.2 (6)
C165—C164—C163	122.3 (5)	C264—C263—C262	116.9 (6)
C164—C165—C166	120.3 (6)	C264—C263—C267	122.1 (7)
O11—C166—C165	120.5 (5)	C262—C263—C267	120.9 (7)
O11—C166—C161	121.0 (5)	C265—C264—C263	121.9 (7)
C165—C166—C161	118.5 (5)	C264—C265—C266	121.3 (7)
C170—C167—C168	113.1 (9)	O21—C266—C265	121.3 (6)
C16C—C167—C16B	108.4 (13)	O21—C266—C261	120.8 (6)

Données cristallographiques

C170—C167—C163	111.4 (6)	C265—C266—C261	117.9 (6)
C168—C167—C163	114.0 (6)	C269—C267—C263	114.1 (9)
C16C—C167—C163	110.2 (7)	C26A—C267—C263	108.6 (7)
C16B—C167—C163	109.2 (8)	C26A—C267—C26C	121.1 (10)
C16C—C167—C16A	109.6 (14)	C263—C267—C26C	110.2 (7)
C16B—C167—C16A	106.1 (13)	C26A—C267—C26B	105.2 (10)
C163—C167—C16A	113.2 (7)	C263—C267—C26B	111.0 (8)
C170—C167—C169	106.4 (8)	C26C—C267—C26B	100.2 (9)
C168—C167—C169	103.3 (8)	C269—C267—C270	112.2 (12)
C163—C167—C169	107.9 (7)	C263—C267—C270	109.2 (8)
C172—C171—C176	119.9 (5)	C269—C267—C268	111.1 (13)
C172—C171—C17	121.0 (5)	C263—C267—C268	107.8 (7)
C176—C171—C17	118.8 (5)	C270—C267—C268	101.7 (13)
C173—C172—C171	123.4 (6)	C272—C271—C276	119.2 (6)
C172—C173—C174	116.3 (6)	C272—C271—C27	121.8 (5)
C172—C173—C177	123.4 (6)	C276—C271—C27	119.0 (5)
C174—C173—C177	120.2 (5)	C271—C272—C273	122.5 (6)
C175—C174—C173	121.5 (5)	C274—C273—C272	116.7 (5)
C174—C175—C176	121.6 (6)	C274—C273—C277	123.3 (6)
O12—C176—C171	121.6 (5)	C272—C273—C277	120.0 (5)
O12—C176—C175	121.1 (5)	C273—C274—C275	122.8 (6)
C171—C176—C175	117.2 (5)	C274—C275—C276	119.3 (6)
C179—C177—C180	116.7 (10)	O22—C276—C271	120.5 (5)
C17A—C177—C173	112.2 (7)	O22—C276—C275	120.0 (5)
C179—C177—C173	109.1 (6)	C271—C276—C275	119.5 (5)
C180—C177—C173	112.4 (6)	C278—C277—C279	109.5 (7)
C17A—C177—C17B	113.5 (9)	C278—C277—C280	109.0 (7)
C173—C177—C17B	108.6 (6)	C279—C277—C280	107.6 (7)
C17A—C177—C17C	109.4 (8)	C278—C277—C273	110.5 (6)
C173—C177—C17C	111.2 (6)	C279—C277—C273	109.1 (5)
C17B—C177—C17C	101.5 (10)	C280—C277—C273	111.2 (6)

Tableau 14: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (5)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.68723 (2)	0.02153 (3)	0.553764 (12)	0.02083 (13)
O11	0.73629 (10)	-0.02183 (16)	0.52780 (6)	0.0249 (6)
O12	0.63587 (10)	0.04861 (15)	0.57955 (6)	0.0285 (6)

Données cristallographiques

O13	0.63376 (10)	0.03778 (16)	0.51591 (6)	0.0262 (6)
O14	0.66819 (10)	-0.09672 (15)	0.55993 (6)	0.0247 (6)
N11	0.70945 (12)	0.14500 (18)	0.55242 (7)	0.0219 (7)
N12	0.74512 (12)	0.01241 (19)	0.59044 (7)	0.0229 (7)
C11	0.73718 (15)	0.1577 (2)	0.52479 (9)	0.0240 (9)
H11A	0.7454	0.2208	0.5229	0.029*
H11B	0.7120	0.1399	0.5049	0.029*
C12	0.66065 (15)	0.2043 (2)	0.54742 (10)	0.0261 (9)
H12A	0.6725	0.2646	0.5437	0.031*
H12B	0.6347	0.1854	0.5280	0.031*
C13	0.74746 (15)	0.1684 (2)	0.58303 (9)	0.0247 (9)
C111	0.78897 (15)	0.1066 (2)	0.52791 (9)	0.0239 (9)
C112	0.83870 (15)	0.1487 (2)	0.53043 (9)	0.0272 (9)
H112	0.8400	0.2109	0.5311	0.033*
C113	0.88666 (16)	0.1019 (2)	0.53196 (10)	0.0303 (10)
C114	0.88146 (16)	0.0110 (3)	0.53003 (10)	0.0342 (10)
H114	0.9136	-0.0222	0.5302	0.041*
C115	0.83273 (16)	-0.0348 (2)	0.52782 (10)	0.0293 (9)
C116	0.78496 (15)	0.0146 (2)	0.52827 (9)	0.0233 (8)
C121	0.63180 (15)	0.2053 (2)	0.57495 (9)	0.0245 (8)
C122	0.61499 (14)	0.2845 (2)	0.58580 (9)	0.0249 (9)
H122	0.6241	0.3372	0.5762	0.030*
C123	0.58566 (15)	0.2900 (2)	0.60985 (10)	0.0270 (9)
C124	0.57488 (15)	0.2100 (2)	0.62372 (10)	0.0283 (9)
H124	0.5548	0.2118	0.6404	0.034*
C125	0.59148 (15)	0.1288 (2)	0.61478 (9)	0.0253 (9)
C126	0.62047 (14)	0.1254 (2)	0.58911 (9)	0.0241 (9)
C131	0.77290 (15)	0.0864 (2)	0.59898 (9)	0.0226 (8)
C132	0.81965 (16)	0.0873 (3)	0.62244 (10)	0.0338 (10)
H132	0.8394	0.1401	0.6276	0.041*
C133	0.83729 (18)	0.0107 (3)	0.63819 (11)	0.0422 (11)
H133	0.8692	0.0100	0.6545	0.051*
C134	0.80786 (18)	-0.0648 (3)	0.62996 (10)	0.0386 (11)
H134	0.8190	-0.1183	0.6407	0.046*
C135	0.76224 (16)	-0.0621 (2)	0.60613 (10)	0.0283 (9)
H135	0.7421	-0.1144	0.6005	0.034*
C141	0.62510 (15)	-0.1337 (2)	0.54487 (10)	0.0260 (9)
C142	0.61374 (18)	-0.2215 (3)	0.55837 (11)	0.0388 (11)

Données cristallographiques

H14A	0.6467	-0.2576	0.5614	0.058*
H14B	0.5843	-0.2508	0.5435	0.058*
H14C	0.6028	-0.2131	0.5790	0.058*
C143	0.58978 (16)	-0.0990 (3)	0.51879 (10)	0.0341 (10)
H143	0.5587	-0.1327	0.5096	0.041*
C144	0.59672 (15)	-0.0182 (3)	0.50507 (10)	0.0298 (9)
C145	0.55793 (18)	0.0090 (3)	0.47502 (11)	0.0482 (12)
H14D	0.5435	0.0674	0.4780	0.072*
H14E	0.5278	-0.0330	0.4703	0.072*
H14F	0.5773	0.0103	0.4572	0.072*
C151	0.83054 (16)	-0.1350 (3)	0.52391 (11)	0.0322 (10)
C152	0.80891 (19)	-0.1796 (3)	0.55088 (11)	0.0431 (12)
H15A	0.8090	-0.2432	0.5479	0.065*
H15B	0.7716	-0.1598	0.5506	0.065*
H15C	0.8322	-0.1645	0.5714	0.065*
C153	0.79311 (18)	-0.1559 (3)	0.49154 (11)	0.0391 (11)
H15D	0.8075	-0.1277	0.4743	0.059*
H15E	0.7563	-0.1340	0.4915	0.059*
H15F	0.7918	-0.2195	0.4882	0.059*
C154	0.88654 (18)	-0.1746 (3)	0.52313 (14)	0.0511 (13)
H15G	0.9107	-0.1664	0.5440	0.077*
H15H	0.9022	-0.1454	0.5066	0.077*
H15I	0.8825	-0.2373	0.5183	0.077*
C161	0.94260 (17)	0.1457 (3)	0.53513 (12)	0.0414 (12)
C162	0.9617 (2)	0.1361 (4)	0.50345 (16)	0.083 (2)
H16A	0.9971	0.1650	0.5050	0.125*
H16B	0.9350	0.1635	0.4863	0.125*
H16C	0.9651	0.0739	0.4987	0.125*
C163	0.9830 (2)	0.1040 (4)	0.56175 (17)	0.091 (2)
H16D	0.9703	0.1105	0.5819	0.136*
H16E	1.0185	0.1327	0.5635	0.136*
H16F	0.9866	0.0416	0.5571	0.136*
C164	0.9404 (2)	0.2435 (3)	0.54190 (17)	0.0729 (19)
H16G	0.9257	0.2526	0.5613	0.109*
H16H	0.9168	0.2725	0.5238	0.109*
H16I	0.9772	0.2681	0.5449	0.109*
C171	0.57909 (16)	0.0438 (2)	0.63088 (10)	0.0294 (9)
C172	0.54772 (19)	0.0607 (3)	0.65787 (11)	0.0428 (12)

Données cristallographiques

H17A	0.5700	0.0970	0.6744	0.064*
H17B	0.5397	0.0047	0.6672	0.064*
H17C	0.5135	0.0912	0.6492	0.064*
C173	0.63216 (19)	-0.0031 (3)	0.64591 (11)	0.0444 (12)
H17D	0.6518	-0.0197	0.6291	0.067*
H17E	0.6236	-0.0558	0.6571	0.067*
H17F	0.6549	0.0362	0.6611	0.067*
C174	0.54341 (19)	-0.0159 (3)	0.60631 (11)	0.0452 (12)
H17G	0.5083	0.0127	0.5983	0.068*
H17H	0.5374	-0.0716	0.6165	0.068*
H17I	0.5618	-0.0268	0.5885	0.068*
C181	0.56361 (17)	0.3760 (3)	0.62075 (11)	0.0334 (10)
C182	0.58647 (17)	0.4557 (3)	0.60613 (12)	0.0401 (11)
H18A	0.6263	0.4555	0.6122	0.060*
H18B	0.5722	0.5094	0.6141	0.060*
H18C	0.5755	0.4534	0.5828	0.060*
C183	0.5793 (3)	0.3851 (3)	0.65721 (12)	0.0674 (17)
H18D	0.6191	0.3860	0.6638	0.101*
H18E	0.5646	0.3353	0.6673	0.101*
H18F	0.5642	0.4397	0.6638	0.101*
C184	0.50167 (18)	0.3776 (3)	0.61015 (14)	0.0570 (15)
H18G	0.4873	0.4320	0.6175	0.086*
H18H	0.4859	0.3273	0.6194	0.086*
H18I	0.4920	0.3745	0.5868	0.086*
Co2	0.810613 (19)	0.19700 (3)	0.727164 (12)	0.01963 (13)
O21	0.78667 (10)	0.17568 (17)	0.76544 (6)	0.0295 (6)
O22	0.84724 (10)	0.20513 (15)	0.69237 (6)	0.0245 (6)
O23	0.78072 (10)	0.08867 (15)	0.71096 (6)	0.0259 (6)
O24	0.87749 (10)	0.14926 (16)	0.74970 (6)	0.0262 (6)
N21	0.74237 (12)	0.25360 (18)	0.70554 (7)	0.0215 (7)
N22	0.83368 (12)	0.31445 (18)	0.74049 (7)	0.0223 (7)
C21	0.69387 (14)	0.2096 (2)	0.71524 (9)	0.0236 (8)
H21A	0.6601	0.2365	0.7030	0.028*
H21B	0.6937	0.1470	0.7091	0.028*
C22	0.73733 (15)	0.2428 (2)	0.67005 (9)	0.0224 (8)
H22A	0.7015	0.2657	0.6591	0.027*
H22B	0.7386	0.1796	0.6650	0.027*
C23	0.74177 (14)	0.3495 (2)	0.71365 (9)	0.0227 (8)

Données cristallographiques

C211	0.69263 (15)	0.2153 (2)	0.75046 (9)	0.0231 (8)
C212	0.64364 (15)	0.2307 (2)	0.76000 (10)	0.0269 (9)
H212	0.6123	0.2445	0.7442	0.032*
C213	0.63873 (16)	0.2264 (2)	0.79198 (11)	0.0315 (10)
C214	0.68662 (16)	0.2101 (2)	0.81413 (10)	0.0290 (9)
H214	0.6844	0.2080	0.8361	0.035*
C215	0.73723 (15)	0.1968 (2)	0.80629 (9)	0.0236 (8)
C216	0.74005 (14)	0.1965 (2)	0.77351 (9)	0.0217 (8)
C221	0.78174 (15)	0.2894 (2)	0.65738 (9)	0.0236 (8)
C222	0.76888 (16)	0.3506 (2)	0.63277 (9)	0.0263 (9)
H222	0.7321	0.3683	0.6258	0.032*
C223	0.80912 (17)	0.3861 (2)	0.61836 (10)	0.0289 (9)
C224	0.86250 (17)	0.3586 (2)	0.63002 (10)	0.0332 (10)
H224	0.8903	0.3820	0.6202	0.040*
C225	0.87813 (15)	0.2997 (2)	0.65496 (9)	0.0267 (9)
C226	0.83596 (15)	0.2645 (2)	0.66923 (9)	0.0233 (8)
C231	0.79797 (14)	0.3783 (2)	0.72933 (9)	0.0219 (8)
C232	0.81208 (17)	0.4658 (2)	0.73463 (10)	0.0323 (10)
H232	0.7867	0.5105	0.7264	0.039*
C233	0.86268 (17)	0.4874 (3)	0.75173 (11)	0.0381 (11)
H233	0.8731	0.5470	0.7550	0.046*
C234	0.89837 (17)	0.4213 (3)	0.76410 (11)	0.0366 (11)
H234	0.9331	0.4349	0.7767	0.044*
C235	0.88293 (16)	0.3353 (3)	0.75787 (10)	0.0291 (9)
H235	0.9077	0.2898	0.7660	0.035*
C241	0.88712 (16)	0.0675 (3)	0.75277 (10)	0.0287 (9)
C242	0.94109 (17)	0.0453 (3)	0.77414 (12)	0.0446 (12)
H24A	0.9693	0.0850	0.7695	0.067*
H24B	0.9510	-0.0153	0.7702	0.067*
H24C	0.9380	0.0517	0.7965	0.067*
C243	0.85246 (17)	0.0007 (2)	0.73858 (11)	0.0326 (10)
H243	0.8640	-0.0580	0.7429	0.039*
C244	0.80233 (16)	0.0142 (2)	0.71860 (9)	0.0259 (9)
C245	0.76829 (17)	-0.0624 (2)	0.70387 (11)	0.0351 (10)
H24D	0.7352	-0.0662	0.7129	0.053*
H24E	0.7894	-0.1166	0.7085	0.053*
H24F	0.7582	-0.0541	0.6807	0.053*
C251	0.78852 (16)	0.1789 (2)	0.83200 (10)	0.0295 (9)

Données cristallographiques

C252	0.83425 (19)	0.2424 (3)	0.82867 (12)	0.0495 (13)
H25A	0.8449	0.2331	0.8080	0.074*
H25B	0.8657	0.2322	0.8460	0.074*
H25C	0.8214	0.3028	0.8299	0.074*
C253	0.7777 (2)	0.1899 (3)	0.86591 (10)	0.0476 (12)
H25D	0.8111	0.1772	0.8815	0.071*
H25E	0.7489	0.1493	0.8691	0.071*
H25F	0.7662	0.2502	0.8688	0.071*
C254	0.8073 (2)	0.0841 (3)	0.82881 (11)	0.0457 (12)
H25G	0.8152	0.0753	0.8074	0.069*
H25H	0.7785	0.0437	0.8320	0.069*
H25I	0.8404	0.0729	0.8449	0.069*
C261	0.58298 (18)	0.2337 (3)	0.80171 (12)	0.0441 (12)
C262	0.5868 (2)	0.2297 (4)	0.83768 (13)	0.0626 (16)
H26A	0.6075	0.2803	0.8477	0.094*
H26B	0.6053	0.1756	0.8461	0.094*
H26C	0.5500	0.2308	0.8424	0.094*
C263	0.5485 (2)	0.1548 (5)	0.78796 (14)	0.082 (2)
H26D	0.5660	0.1008	0.7973	0.123*
H26E	0.5454	0.1533	0.7647	0.123*
H26F	0.5121	0.1597	0.7930	0.123*
C264	0.5557 (3)	0.3192 (5)	0.7893 (2)	0.110 (3)
H26G	0.5197	0.3227	0.7950	0.166*
H26H	0.5515	0.3214	0.7660	0.166*
H26I	0.5782	0.3685	0.7989	0.166*
C271	0.93806 (16)	0.2726 (3)	0.66661 (11)	0.0366 (11)
C272	0.95711 (19)	0.2956 (4)	0.70218 (12)	0.0538 (14)
H27A	0.9523	0.3585	0.7053	0.081*
H27B	0.9957	0.2803	0.7090	0.081*
H27C	0.9355	0.2626	0.7149	0.081*
C273	0.94559 (17)	0.1740 (3)	0.66212 (12)	0.0451 (12)
H27D	0.9240	0.1414	0.6750	0.068*
H27E	0.9842	0.1588	0.6690	0.068*
H27F	0.9335	0.1588	0.6395	0.068*
C274	0.97633 (19)	0.3202 (3)	0.64791 (13)	0.0570 (14)
H27G	0.9667	0.3040	0.6253	0.086*
H27H	1.0141	0.3032	0.6565	0.086*
H27I	0.9725	0.3837	0.6501	0.086*

Données cristallographiques

C281	0.79717 (19)	0.4517 (3)	0.59046 (10)	0.0359 (11)
C282	0.8308 (2)	0.5355 (3)	0.59961 (13)	0.0540 (14)
H28A	0.8230	0.5591	0.6196	0.081*
H28B	0.8210	0.5791	0.5826	0.081*
H28C	0.8697	0.5218	0.6025	0.081*
C283	0.8131 (2)	0.4118 (3)	0.56079 (11)	0.0580 (15)
H28D	0.8518	0.3959	0.5656	0.087*
H28E	0.8066	0.4546	0.5433	0.087*
H28F	0.7911	0.3593	0.5544	0.087*
C284	0.7369 (2)	0.4771 (3)	0.58224 (12)	0.0539 (14)
H28G	0.7149	0.4248	0.5755	0.081*
H28H	0.7312	0.5200	0.5648	0.081*
H28I	0.7261	0.5027	0.6011	0.081*

Tableau 15 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (5)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0246 (3)	0.0193 (3)	0.0208 (3)	-0.0037 (2)	0.0096 (2)	0.0003 (2)
O11	0.0250 (14)	0.0252 (13)	0.0270 (15)	-0.0033 (11)	0.0111 (12)	-0.0056 (12)
O12	0.0363 (16)	0.0223 (14)	0.0333 (17)	-0.0032 (11)	0.0225 (14)	0.0003 (12)
O13	0.0221 (14)	0.0288 (14)	0.0289 (16)	-0.0020 (11)	0.0081 (12)	0.0034 (12)
O14	0.0280 (15)	0.0192 (13)	0.0275 (16)	-0.0048 (11)	0.0068 (12)	0.0012 (11)
N11	0.0283 (17)	0.0195 (16)	0.0215 (18)	-0.0031 (13)	0.0137 (15)	0.0022 (13)
N12	0.0269 (17)	0.0218 (16)	0.0221 (18)	-0.0058 (13)	0.0098 (14)	-0.0027 (14)
C11	0.031 (2)	0.024 (2)	0.020 (2)	-0.0032 (16)	0.0125 (18)	0.0040 (16)
C12	0.028 (2)	0.0212 (19)	0.031 (2)	0.0005 (16)	0.0112 (18)	0.0069 (17)
C13	0.032 (2)	0.0201 (19)	0.021 (2)	-0.0052 (16)	0.0025 (18)	-0.0012 (16)
C111	0.029 (2)	0.025 (2)	0.019 (2)	-0.0020 (16)	0.0097 (18)	0.0017 (16)
C112	0.031 (2)	0.025 (2)	0.028 (2)	-0.0045 (17)	0.0115 (19)	0.0039 (17)
C113	0.028 (2)	0.031 (2)	0.033 (3)	-0.0053 (17)	0.0095 (19)	0.0039 (18)
C114	0.027 (2)	0.035 (2)	0.042 (3)	0.0018 (18)	0.011 (2)	0.001 (2)
C115	0.031 (2)	0.027 (2)	0.031 (2)	-0.0013 (17)	0.0083 (19)	-0.0039 (18)
C116	0.025 (2)	0.027 (2)	0.020 (2)	-0.0060 (16)	0.0112 (17)	-0.0021 (17)
C121	0.023 (2)	0.028 (2)	0.025 (2)	0.0003 (16)	0.0097 (17)	0.0024 (17)
C122	0.023 (2)	0.024 (2)	0.029 (2)	-0.0007 (16)	0.0087 (18)	0.0041 (17)
C123	0.024 (2)	0.030 (2)	0.028 (2)	0.0015 (17)	0.0071 (18)	-0.0018 (18)
C124	0.027 (2)	0.036 (2)	0.025 (2)	0.0034 (17)	0.0121 (18)	-0.0001 (18)
C125	0.022 (2)	0.033 (2)	0.022 (2)	-0.0038 (17)	0.0054 (17)	0.0014 (17)
C126	0.022 (2)	0.028 (2)	0.024 (2)	0.0001 (16)	0.0093 (17)	0.0001 (17)

Données cristallographiques

C131	0.025 (2)	0.026 (2)	0.019 (2)	-0.0043 (16)	0.0120 (17)	-0.0050 (16)
C132	0.033 (2)	0.029 (2)	0.037 (3)	-0.0047 (18)	0.001 (2)	-0.0079 (19)
C133	0.042 (3)	0.040 (3)	0.037 (3)	-0.001 (2)	-0.009 (2)	-0.001 (2)
C134	0.049 (3)	0.033 (2)	0.030 (3)	0.001 (2)	-0.002 (2)	0.006 (2)
C135	0.038 (2)	0.020 (2)	0.027 (2)	-0.0058 (17)	0.008 (2)	0.0024 (17)
C141	0.023 (2)	0.026 (2)	0.031 (2)	-0.0070 (17)	0.0111 (19)	-0.0080 (18)
C142	0.041 (3)	0.028 (2)	0.046 (3)	-0.0130 (19)	0.008 (2)	0.001 (2)
C143	0.027 (2)	0.034 (2)	0.040 (3)	-0.0108 (18)	0.002 (2)	-0.003 (2)
C144	0.021 (2)	0.038 (2)	0.033 (2)	0.0021 (18)	0.0105 (18)	-0.002 (2)
C145	0.042 (3)	0.054 (3)	0.042 (3)	-0.010 (2)	-0.008 (2)	0.007 (2)
C151	0.031 (2)	0.027 (2)	0.039 (3)	-0.0011 (18)	0.009 (2)	-0.0036 (19)
C152	0.054 (3)	0.027 (2)	0.048 (3)	0.002 (2)	0.010 (2)	-0.003 (2)
C153	0.048 (3)	0.031 (2)	0.040 (3)	-0.003 (2)	0.012 (2)	-0.006 (2)
C154	0.043 (3)	0.034 (3)	0.077 (4)	0.007 (2)	0.013 (3)	-0.012 (2)
C161	0.028 (2)	0.038 (3)	0.058 (3)	-0.0024 (19)	0.008 (2)	0.013 (2)
C162	0.051 (4)	0.106 (5)	0.103 (6)	-0.023 (3)	0.039 (4)	0.003 (4)
C163	0.044 (3)	0.074 (4)	0.135 (6)	-0.024 (3)	-0.028 (4)	0.054 (4)
C164	0.034 (3)	0.049 (3)	0.129 (6)	-0.014 (2)	-0.001 (3)	0.010 (3)
C171	0.035 (2)	0.030 (2)	0.028 (2)	-0.0027 (18)	0.0166 (19)	0.0018 (18)
C172	0.060 (3)	0.038 (2)	0.038 (3)	-0.002 (2)	0.028 (2)	0.007 (2)
C173	0.059 (3)	0.036 (2)	0.043 (3)	0.009 (2)	0.021 (2)	0.016 (2)
C174	0.054 (3)	0.048 (3)	0.042 (3)	-0.021 (2)	0.027 (2)	-0.003 (2)
C181	0.038 (2)	0.029 (2)	0.035 (3)	0.0086 (18)	0.012 (2)	0.0015 (19)
C182	0.039 (3)	0.028 (2)	0.055 (3)	0.0068 (19)	0.013 (2)	-0.007 (2)
C183	0.114 (5)	0.045 (3)	0.045 (3)	0.024 (3)	0.020 (3)	-0.012 (3)
C184	0.036 (3)	0.046 (3)	0.095 (5)	0.010 (2)	0.028 (3)	0.014 (3)
Co2	0.0210 (3)	0.0172 (2)	0.0218 (3)	-0.0003 (2)	0.0068 (2)	0.0023 (2)
O21	0.0286 (15)	0.0371 (15)	0.0238 (16)	0.0069 (12)	0.0073 (13)	0.0104 (12)
O22	0.0250 (14)	0.0251 (13)	0.0256 (15)	-0.0016 (11)	0.0101 (12)	0.0005 (12)
O23	0.0280 (15)	0.0174 (13)	0.0336 (16)	-0.0018 (11)	0.0094 (13)	0.0023 (12)
O24	0.0265 (14)	0.0227 (14)	0.0297 (16)	0.0009 (11)	0.0066 (12)	0.0030 (12)
N21	0.0270 (17)	0.0192 (16)	0.0198 (18)	-0.0025 (13)	0.0083 (14)	0.0019 (13)
N22	0.0232 (17)	0.0223 (16)	0.0215 (18)	0.0033 (13)	0.0047 (14)	0.0026 (13)
C21	0.0175 (19)	0.025 (2)	0.029 (2)	-0.0005 (15)	0.0041 (17)	0.0061 (17)
C22	0.022 (2)	0.025 (2)	0.020 (2)	-0.0003 (16)	0.0036 (17)	0.0017 (16)
C23	0.022 (2)	0.0161 (18)	0.030 (2)	-0.0015 (15)	0.0062 (17)	0.0001 (16)
C211	0.028 (2)	0.0176 (19)	0.025 (2)	-0.0034 (15)	0.0073 (18)	0.0037 (16)
C212	0.024 (2)	0.027 (2)	0.032 (2)	-0.0016 (16)	0.0104 (19)	0.0036 (18)

Données cristallographiques

C213	0.031 (2)	0.030 (2)	0.037 (3)	-0.0037 (18)	0.017 (2)	0.0010 (19)
C214	0.039 (2)	0.026 (2)	0.026 (2)	-0.0066 (18)	0.016 (2)	0.0020 (18)
C215	0.033 (2)	0.0132 (17)	0.026 (2)	-0.0044 (16)	0.0087 (18)	-0.0007 (16)
C216	0.027 (2)	0.0133 (17)	0.027 (2)	0.0018 (15)	0.0098 (17)	0.0044 (16)
C221	0.030 (2)	0.0217 (19)	0.021 (2)	-0.0041 (16)	0.0085 (17)	-0.0040 (16)
C222	0.034 (2)	0.024 (2)	0.021 (2)	-0.0023 (17)	0.0059 (18)	-0.0027 (17)
C223	0.043 (3)	0.023 (2)	0.024 (2)	-0.0079 (18)	0.014 (2)	-0.0001 (17)
C224	0.044 (3)	0.029 (2)	0.031 (3)	-0.0127 (19)	0.018 (2)	-0.0031 (19)
C225	0.029 (2)	0.027 (2)	0.026 (2)	-0.0098 (17)	0.0104 (18)	-0.0063 (18)
C226	0.032 (2)	0.0201 (19)	0.020 (2)	-0.0042 (16)	0.0090 (18)	-0.0031 (16)
C231	0.026 (2)	0.0187 (19)	0.023 (2)	-0.0003 (16)	0.0108 (17)	0.0032 (16)
C232	0.035 (2)	0.020 (2)	0.042 (3)	-0.0003 (17)	0.009 (2)	0.0027 (18)
C233	0.043 (3)	0.023 (2)	0.050 (3)	-0.0040 (19)	0.011 (2)	-0.010 (2)
C234	0.033 (2)	0.033 (2)	0.040 (3)	-0.0059 (19)	-0.002 (2)	-0.013 (2)
C235	0.025 (2)	0.032 (2)	0.029 (2)	0.0011 (17)	0.0018 (19)	-0.0035 (18)
C241	0.031 (2)	0.031 (2)	0.028 (2)	0.0080 (18)	0.0152 (19)	0.0092 (18)
C242	0.034 (3)	0.042 (3)	0.055 (3)	0.014 (2)	0.000 (2)	0.013 (2)
C243	0.038 (2)	0.017 (2)	0.044 (3)	0.0079 (17)	0.013 (2)	0.0034 (18)
C244	0.035 (2)	0.0188 (19)	0.029 (2)	-0.0017 (17)	0.0205 (19)	0.0016 (17)
C245	0.047 (3)	0.021 (2)	0.041 (3)	-0.0064 (18)	0.018 (2)	0.0029 (19)
C251	0.039 (2)	0.027 (2)	0.023 (2)	0.0000 (18)	0.0050 (19)	0.0039 (17)
C252	0.044 (3)	0.054 (3)	0.044 (3)	-0.013 (2)	-0.009 (2)	0.012 (2)
C253	0.058 (3)	0.056 (3)	0.027 (3)	-0.003 (2)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C254	0.066 (3)	0.036 (2)	0.030 (3)	0.014 (2)	-0.003 (2)	0.005 (2)
C261	0.034 (3)	0.062 (3)	0.043 (3)	-0.002 (2)	0.023 (2)	0.005 (2)
C262	0.049 (3)	0.093 (4)	0.056 (4)	-0.012 (3)	0.035 (3)	-0.010 (3)
C263	0.046 (3)	0.150 (6)	0.057 (4)	-0.048 (4)	0.030 (3)	-0.020 (4)
C264	0.075 (4)	0.122 (6)	0.161 (8)	0.062 (4)	0.088 (5)	0.075 (5)
C271	0.026 (2)	0.048 (3)	0.038 (3)	-0.0140 (19)	0.014 (2)	-0.002 (2)
C272	0.033 (3)	0.082 (4)	0.046 (3)	-0.018 (3)	0.008 (2)	-0.013 (3)
C273	0.027 (2)	0.054 (3)	0.055 (3)	0.002 (2)	0.010 (2)	0.001 (2)
C274	0.036 (3)	0.080 (4)	0.062 (4)	-0.015 (3)	0.024 (3)	0.013 (3)
C281	0.058 (3)	0.027 (2)	0.027 (2)	-0.007 (2)	0.020 (2)	0.0050 (18)
C282	0.071 (4)	0.032 (3)	0.062 (4)	-0.012 (2)	0.021 (3)	0.009 (2)
C283	0.102 (4)	0.045 (3)	0.035 (3)	-0.007 (3)	0.032 (3)	0.009 (2)
C284	0.067 (3)	0.046 (3)	0.046 (3)	-0.003 (3)	0.004 (3)	0.026 (2)

Tableau 16: Distances interatomiques (Å) dans le composé (5)

Co1—O12	1.896 (2)	Co2—O21	1.877 (3)
Co1—O14	1.899 (2)	Co2—O23	1.889 (2)
Co1—O13	1.900 (3)	Co2—O22	1.897 (2)
Co1—N12	1.917 (3)	Co2—O24	1.903 (3)
Co1—O11	1.927 (2)	Co2—N22	1.935 (3)
Co1—N11	1.970 (3)	Co2—N21	1.973 (3)
O11—C116	1.336 (4)	O21—C216	1.319 (4)
O12—C126	1.324 (4)	O22—C226	1.329 (4)
O13—C144	1.279 (4)	O23—C244	1.273 (4)
O14—C141	1.273 (4)	O24—C241	1.274 (4)
N11—C11	1.495 (4)	N21—C22	1.505 (5)
N11—C13	1.500 (5)	N21—C23	1.506 (4)
N11—C12	1.501 (5)	N21—C21	1.515 (4)
N12—C131	1.339 (5)	N22—C231	1.344 (4)
N12—C135	1.347 (5)	N22—C235	1.345 (5)
C11—C111	1.496 (5)	C21—C211	1.512 (5)
C12—C121	1.496 (5)	C22—C221	1.508 (5)
C13—C131	1.505 (5)	C23—C231	1.499 (5)
C111—C112	1.386 (5)	C211—C212	1.386 (5)
C111—C116	1.408 (5)	C211—C216	1.413 (5)
C112—C113	1.387 (5)	C212—C213	1.396 (6)
C113—C114	1.396 (5)	C213—C214	1.394 (6)
C113—C161	1.533 (5)	C213—C261	1.536 (5)
C114—C115	1.392 (5)	C214—C215	1.387 (5)
C115—C116	1.417 (5)	C215—C216	1.415 (5)
C115—C151	1.538 (5)	C215—C251	1.539 (5)
C121—C122	1.390 (5)	C221—C222	1.395 (5)
C121—C126	1.415 (5)	C221—C226	1.404 (5)
C122—C123	1.378 (5)	C222—C223	1.390 (5)
C123—C124	1.406 (5)	C223—C224	1.395 (6)
C123—C181	1.533 (5)	C223—C281	1.540 (5)
C124—C125	1.385 (5)	C224—C225	1.389 (6)
C125—C126	1.429 (5)	C225—C226	1.424 (5)
C125—C171	1.529 (5)	C225—C271	1.541 (6)
C131—C132	1.381 (5)	C231—C232	1.390 (5)
C132—C133	1.377 (6)	C232—C233	1.371 (6)
C133—C134	1.376 (6)	C233—C234	1.382 (6)

Données cristallographiques

C134—C135	1.371 (6)	C234—C235	1.379 (5)
C141—C143	1.383 (6)	C241—C243	1.396 (6)
C141—C142	1.508 (5)	C241—C242	1.511 (6)
C143—C144	1.391 (6)	C243—C244	1.386 (6)
C144—C145	1.506 (6)	C244—C245	1.509 (5)
C151—C152	1.526 (6)	C251—C252	1.528 (6)
C151—C154	1.533 (6)	C251—C253	1.534 (6)
C151—C153	1.542 (6)	C251—C254	1.536 (5)
C161—C163	1.505 (7)	C261—C264	1.518 (7)
C161—C164	1.524 (7)	C261—C262	1.521 (7)
C161—C162	1.527 (7)	C261—C263	1.530 (7)
C171—C173	1.533 (6)	C271—C273	1.534 (6)
C171—C174	1.536 (6)	C271—C272	1.540 (6)
C171—C172	1.539 (5)	C271—C274	1.545 (6)
C181—C184	1.526 (6)	C281—C283	1.528 (6)
C181—C182	1.529 (6)	C281—C284	1.529 (6)
C181—C183	1.535 (6)	C281—C282	1.538 (6)

Tableau 17 : Angles de liaison (°) dans le composé (5)

O12—Co1—O14	84.80 (11)	O21—Co2—O23	89.75 (11)
O12—Co1—O13	91.21 (11)	O21—Co2—O22	168.45 (11)
O14—Co1—O13	95.07 (11)	O23—Co2—O22	89.32 (11)
O12—Co1—N12	91.78 (12)	O21—Co2—O24	83.88 (11)
O14—Co1—N12	89.28 (12)	O23—Co2—O24	95.44 (11)
O13—Co1—N12	174.93 (12)	O22—Co2—O24	84.74 (11)
O12—Co1—O11	172.40 (10)	O21—Co2—N22	91.87 (12)
O14—Co1—O11	87.64 (11)	O23—Co2—N22	173.08 (12)
O13—Co1—O11	88.69 (11)	O22—Co2—N22	90.42 (12)
N12—Co1—O11	88.88 (12)	O24—Co2—N22	91.42 (12)
O12—Co1—N11	92.05 (11)	O21—Co2—N21	95.03 (12)
O14—Co1—N11	173.81 (12)	O23—Co2—N21	88.21 (11)
O13—Co1—N11	90.32 (12)	O22—Co2—N21	96.45 (12)
N12—Co1—N11	85.49 (13)	O24—Co2—N21	176.18 (12)
O11—Co1—N11	95.54 (11)	N22—Co2—N21	84.94 (12)
C116—O11—Co1	122.1 (2)	C216—O21—Co2	129.5 (2)
C126—O12—Co1	130.1 (2)	C226—O22—Co2	124.2 (2)
C144—O13—Co1	124.0 (3)	C244—O23—Co2	124.8 (3)
C141—O14—Co1	124.2 (2)	C241—O24—Co2	123.8 (3)

Données cristallographiques

C11—N11—C13	110.1 (3)	C22—N21—C23	109.6 (3)
C11—N11—C12	107.5 (3)	C22—N21—C21	108.3 (3)
C13—N11—C12	109.8 (3)	C23—N21—C21	108.9 (3)
C11—N11—Co1	109.0 (2)	C22—N21—Co2	108.4 (2)
C13—N11—Co1	109.7 (2)	C23—N21—Co2	111.5 (2)
C12—N11—Co1	110.8 (2)	C21—N21—Co2	110.1 (2)
C131—N12—C135	118.7 (3)	C231—N22—C235	119.7 (3)
C131—N12—Co1	115.4 (3)	C231—N22—Co2	115.4 (2)
C135—N12—Co1	125.6 (3)	C235—N22—Co2	124.7 (2)
N11—C11—C111	113.0 (3)	C211—C21—N21	114.9 (3)
C121—C12—N11	113.5 (3)	N21—C22—C221	112.8 (3)
N11—C13—C131	109.6 (3)	C231—C23—N21	109.6 (3)
C112—C111—C116	121.8 (3)	C212—C211—C216	120.0 (4)
C112—C111—C11	120.9 (3)	C212—C211—C21	119.7 (3)
C116—C111—C11	117.3 (3)	C216—C211—C21	120.1 (3)
C111—C112—C113	121.3 (3)	C211—C212—C213	122.2 (4)
C112—C113—C114	116.1 (3)	C214—C213—C212	116.2 (3)
C112—C113—C161	123.1 (3)	C214—C213—C261	122.3 (4)
C114—C113—C161	120.8 (4)	C212—C213—C261	121.4 (4)
C115—C114—C113	125.0 (4)	C215—C214—C213	124.4 (4)
C114—C115—C116	117.5 (3)	C214—C215—C216	117.7 (4)
C114—C115—C151	121.2 (3)	C214—C215—C251	121.8 (3)
C116—C115—C151	121.3 (3)	C216—C215—C251	120.5 (3)
O11—C116—C111	118.8 (3)	O21—C216—C211	122.1 (3)
O11—C116—C115	123.1 (3)	O21—C216—C215	118.6 (3)
C111—C116—C115	118.0 (3)	C211—C216—C215	119.3 (3)
C122—C121—C126	120.6 (3)	C222—C221—C226	121.0 (3)
C122—C121—C12	119.7 (3)	C222—C221—C22	120.7 (3)
C126—C121—C12	119.7 (3)	C226—C221—C22	118.1 (3)
C123—C122—C121	122.8 (3)	C223—C222—C221	121.0 (4)
C122—C123—C124	115.9 (3)	C222—C223—C224	116.8 (4)
C122—C123—C181	123.7 (3)	C222—C223—C281	123.3 (4)
C124—C123—C181	120.4 (3)	C224—C223—C281	119.8 (4)
C125—C124—C123	124.6 (4)	C225—C224—C223	124.9 (4)
C124—C125—C126	118.0 (3)	C224—C225—C226	116.9 (4)
C124—C125—C171	122.5 (3)	C224—C225—C271	122.0 (3)
C126—C125—C171	119.5 (3)	C226—C225—C271	121.1 (3)
O12—C126—C121	122.5 (3)	O22—C226—C221	120.1 (3)

Données cristallographiques

O12—C126—C125	119.4 (3)	O22—C226—C225	120.6 (3)
C121—C126—C125	118.1 (3)	C221—C226—C225	119.2 (3)
N12—C131—C132	121.6 (4)	N22—C231—C232	120.7 (4)
N12—C131—C13	115.4 (3)	N22—C231—C23	116.5 (3)
C132—C131—C13	122.9 (3)	C232—C231—C23	122.7 (3)
C133—C132—C131	119.4 (4)	C233—C232—C231	119.8 (4)
C134—C133—C132	118.9 (4)	C232—C233—C234	119.1 (4)
C135—C134—C133	119.3 (4)	C235—C234—C233	119.1 (4)
N12—C135—C134	122.1 (4)	N22—C235—C234	121.5 (4)
O14—C141—C143	125.4 (4)	O24—C241—C243	125.6 (4)
O14—C141—C142	114.0 (4)	O24—C241—C242	114.2 (4)
C143—C141—C142	120.6 (3)	C243—C241—C242	120.2 (4)
C141—C143—C144	124.4 (4)	C244—C243—C241	124.6 (3)
O13—C144—C143	125.6 (4)	O23—C244—C243	125.3 (3)
O13—C144—C145	115.0 (4)	O23—C244—C245	114.1 (4)
C143—C144—C145	119.3 (4)	C243—C244—C245	120.6 (3)
C152—C151—C154	107.6 (4)	C252—C251—C253	107.1 (4)
C152—C151—C115	111.9 (3)	C252—C251—C254	110.0 (4)
C154—C151—C115	112.4 (3)	C253—C251—C254	107.5 (3)
C152—C151—C153	109.9 (3)	C252—C251—C215	110.8 (3)
C154—C151—C153	107.1 (4)	C253—C251—C215	112.1 (3)
C115—C151—C153	107.8 (3)	C254—C251—C215	109.3 (3)
C163—C161—C164	108.4 (5)	C264—C261—C262	108.7 (5)
C163—C161—C162	110.3 (5)	C264—C261—C263	111.2 (5)
C164—C161—C162	106.9 (4)	C262—C261—C263	105.9 (4)
C163—C161—C113	110.4 (4)	C264—C261—C213	109.8 (4)
C164—C161—C113	112.2 (4)	C262—C261—C213	113.0 (4)
C162—C161—C113	108.6 (4)	C263—C261—C213	108.2 (4)
C125—C171—C173	110.4 (3)	C273—C271—C272	109.0 (4)
C125—C171—C174	109.8 (3)	C273—C271—C225	111.1 (3)
C173—C171—C174	110.3 (4)	C272—C271—C225	110.4 (4)
C125—C171—C172	111.9 (3)	C273—C271—C274	107.1 (4)
C173—C171—C172	107.0 (4)	C272—C271—C274	107.4 (4)
C174—C171—C172	107.3 (3)	C225—C271—C274	111.7 (4)
C184—C181—C182	107.8 (4)	C283—C281—C284	108.5 (4)
C184—C181—C123	109.2 (4)	C283—C281—C282	108.9 (4)
C182—C181—C123	111.9 (3)	C284—C281—C282	108.2 (4)
C184—C181—C183	109.9 (4)	C283—C281—C223	109.8 (3)

Données cristallographiques

C182—C181—C183	107.5 (4)	C284—C281—C223	112.0 (3)
C123—C181—C183	110.5 (3)	C282—C281—C223	109.4 (4)

Tableau 18 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (6)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C51	0.5638 (4)	0.6956 (4)	0.4193 (3)	0.0946 (18)
H51A	0.5395	0.7235	0.4636	0.142*
H51B	0.5160	0.6604	0.3872	0.142*
H51C	0.5869	0.7482	0.3896	0.142*
C61	0.3532 (5)	0.3013 (6)	0.0124 (4)	0.139 (3)
H61A	0.3636	0.3718	0.0167	0.209*
H61B	0.3485	0.2817	-0.0414	0.209*
H61C	0.4037	0.2666	0.0418	0.209*
O1W	0.2569 (4)	0.5790 (4)	0.4672 (3)	0.149 (2)
O5	0.6328 (2)	0.6322 (4)	0.4441 (2)	0.1107 (15)
H5	0.6531	0.6452	0.4896	0.166*
O6	0.2732 (4)	0.2779 (4)	0.0413 (2)	0.145 (2)
H6	0.2691	0.2170	0.0453	0.218*
H10W	0.3140 (11)	0.5890 (16)	0.4960 (12)	-0.001 (5)*
H20W	0.259 (3)	0.533 (3)	0.440 (3)	0.12 (2)*
C1	0.19989 (18)	0.38732 (18)	0.20577 (14)	0.0232 (5)
H1A	0.2558	0.4269	0.2132	0.028*
H1B	0.1887	0.3694	0.1510	0.028*
C2	0.31189 (17)	0.2637 (2)	0.24128 (15)	0.0251 (5)
H2A	0.3237	0.1983	0.2644	0.030*
H2B	0.3159	0.2578	0.1859	0.030*
C3	0.15229 (18)	0.2193 (2)	0.21395 (15)	0.0263 (6)
H3A	0.1607	0.2148	0.1593	0.032*
H3B	0.0898	0.2420	0.2163	0.032*
C4	0.16286 (19)	0.1182 (2)	0.24875 (16)	0.0309 (6)
H4A	0.2263	0.0972	0.2492	0.037*
H4B	0.1245	0.0724	0.2154	0.037*
C5	0.13854 (19)	0.1099 (2)	0.32938 (17)	0.0321 (6)
H5A	0.0756	0.1327	0.3290	0.039*
H5B	0.1403	0.0401	0.3438	0.039*
C6	0.28797 (19)	0.1192 (2)	0.40433 (17)	0.0335 (6)
H6A	0.3244	0.1531	0.4465	0.050*

Données cristallographiques

H6B	0.3177	0.1237	0.3581	0.050*
H6C	0.2816	0.0504	0.4179	0.050*
C7	0.1555 (2)	0.1496 (2)	0.46124 (17)	0.0376 (7)
H7A	0.0963	0.1812	0.4564	0.056*
H7B	0.1945	0.1777	0.5048	0.056*
H7C	0.1485	0.0794	0.4695	0.056*
C11	0.12350 (17)	0.45029 (18)	0.22357 (14)	0.0220 (5)
C12	0.05379 (17)	0.48231 (19)	0.16907 (14)	0.0237 (5)
H12	0.0475	0.4543	0.1193	0.028*
C13	-0.00732 (17)	0.55463 (19)	0.18545 (14)	0.0238 (5)
C14	0.00430 (18)	0.59303 (19)	0.25924 (15)	0.0253 (5)
H14	-0.0347	0.6437	0.2716	0.030*
C15	0.07140 (18)	0.55936 (19)	0.31541 (15)	0.0259 (6)
H15	0.0760	0.5854	0.3657	0.031*
C16	0.13188 (17)	0.48771 (18)	0.29816 (14)	0.0225 (5)
C17	-0.08174 (18)	0.5897 (2)	0.12289 (15)	0.0294 (6)
C18	-0.0380 (2)	0.6325 (2)	0.05605 (17)	0.0400 (7)
H18A	-0.0009	0.5824	0.0355	0.060*
H18B	0.0001	0.6882	0.0742	0.060*
H18C	-0.0852	0.6542	0.0157	0.060*
C19	-0.1402 (2)	0.6702 (3)	0.15178 (19)	0.0439 (8)
H19A	-0.1861	0.6910	0.1101	0.066*
H19B	-0.1020	0.7260	0.1695	0.066*
H19C	-0.1697	0.6450	0.1942	0.066*
C20	-0.1423 (2)	0.5042 (3)	0.09404 (19)	0.0428 (8)
H20A	-0.1060	0.4536	0.0732	0.064*
H20B	-0.1892	0.5270	0.0539	0.064*
H20C	-0.1706	0.4770	0.1365	0.064*
C21	0.38379 (17)	0.33240 (19)	0.27592 (15)	0.0241 (5)
C22	0.45140 (18)	0.3654 (2)	0.23399 (16)	0.0283 (6)
H22	0.4473	0.3488	0.1813	0.034*
C23	0.52423 (18)	0.4214 (2)	0.26621 (17)	0.0330 (6)
C24	0.52593 (19)	0.4459 (2)	0.34348 (17)	0.0355 (7)
H24	0.5743	0.4844	0.3676	0.043*
C25	0.45895 (18)	0.4155 (2)	0.38590 (16)	0.0311 (6)
H25	0.4618	0.4349	0.4379	0.037*
C26	0.38765 (17)	0.3571 (2)	0.35353 (15)	0.0248 (5)
C27	0.6018 (2)	0.4528 (3)	0.2223 (2)	0.0454 (8)

Données cristallographiques

C28	0.5780 (3)	0.4423 (4)	0.1374 (2)	0.0800 (15)
H28A	0.6248	0.4730	0.1114	0.120*
H28B	0.5199	0.4741	0.1212	0.120*
H28C	0.5737	0.3728	0.1240	0.120*
C29	0.6871 (3)	0.4013 (5)	0.2544 (4)	0.123 (3)
H29A	0.6840	0.3329	0.2380	0.185*
H29B	0.6941	0.4044	0.3104	0.185*
H29C	0.7388	0.4329	0.2358	0.185*
C30	0.6212 (3)	0.5642 (4)	0.2359 (3)	0.0741 (13)
H30A	0.6680	0.5851	0.2054	0.111*
H30B	0.6418	0.5757	0.2902	0.111*
H30C	0.5658	0.6015	0.2205	0.111*
C31	0.1233 (2)	0.3749 (2)	0.49419 (16)	0.0317 (6)
C32	0.1388 (2)	0.4037 (3)	0.57716 (17)	0.0500 (9)
H32A	0.1612	0.3473	0.6081	0.075*
H32B	0.0818	0.4262	0.5932	0.075*
H32C	0.1833	0.4564	0.5843	0.075*
C41	0.01610 (18)	0.3446 (2)	0.37828 (16)	0.0278 (6)
C42	-0.0793 (2)	0.3478 (2)	0.33857 (19)	0.0396 (7)
H42A	-0.0831	0.3937	0.2957	0.059*
H42B	-0.1198	0.3691	0.3748	0.059*
H42C	-0.0971	0.2825	0.3193	0.059*
C43	0.0368 (2)	0.3789 (2)	0.45293 (16)	0.0333 (6)
H43	-0.0104	0.4066	0.4772	0.040*
O1	0.19887 (12)	0.45403 (13)	0.34953 (10)	0.0252 (4)
O2	0.32720 (12)	0.32169 (13)	0.39626 (10)	0.0254 (4)
O3	0.19371 (12)	0.34482 (14)	0.46775 (10)	0.0289 (4)
O4	0.07347 (12)	0.30855 (13)	0.33799 (10)	0.0250 (4)
N1	0.21670 (14)	0.29459 (15)	0.25180 (12)	0.0217 (4)
N2	0.19702 (15)	0.16528 (17)	0.38992 (13)	0.0282 (5)
Co1	0.20129 (2)	0.31531 (3)	0.36359 (2)	0.02120 (11)

Tableau 19 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (6)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C51	0.109 (4)	0.108 (4)	0.059 (3)	0.025 (3)	-0.021 (3)	-0.016 (3)
C61	0.122 (6)	0.209 (9)	0.082 (4)	0.079 (6)	-0.006 (4)	-0.047 (5)
O1W	0.222 (6)	0.131 (4)	0.099 (3)	-0.090 (4)	0.035 (3)	-0.080 (3)
O5	0.059 (2)	0.191 (4)	0.074 (2)	0.028 (2)	-0.0215 (17)	-0.067 (3)

Données cristallographiques

O6	0.220 (6)	0.162 (4)	0.057 (2)	0.118 (4)	0.031 (3)	0.008 (3)
C1	0.0257 (13)	0.0250 (13)	0.0197 (12)	-0.0007 (10)	0.0056 (10)	0.0003 (10)
C2	0.0204 (13)	0.0308 (14)	0.0252 (13)	0.0032 (11)	0.0075 (10)	-0.0019 (11)
C3	0.0227 (13)	0.0298 (14)	0.0259 (13)	-0.0023 (11)	0.0013 (10)	-0.0050 (11)
C4	0.0277 (14)	0.0273 (14)	0.0378 (15)	-0.0023 (11)	0.0040 (12)	-0.0042 (12)
C5	0.0259 (14)	0.0267 (14)	0.0444 (16)	-0.0030 (11)	0.0075 (12)	0.0022 (12)
C6	0.0286 (15)	0.0353 (16)	0.0364 (15)	0.0082 (12)	0.0035 (12)	0.0049 (12)
C7	0.0408 (18)	0.0384 (16)	0.0368 (16)	0.0020 (14)	0.0177 (14)	0.0113 (13)
C11	0.0214 (13)	0.0218 (12)	0.0238 (12)	-0.0022 (10)	0.0070 (10)	0.0000 (10)
C12	0.0239 (13)	0.0276 (13)	0.0199 (12)	-0.0023 (10)	0.0036 (10)	-0.0009 (10)
C13	0.0213 (13)	0.0251 (13)	0.0259 (13)	-0.0031 (10)	0.0062 (10)	0.0019 (10)
C14	0.0230 (13)	0.0256 (13)	0.0290 (13)	0.0004 (10)	0.0096 (11)	-0.0017 (11)
C15	0.0290 (14)	0.0270 (14)	0.0231 (13)	-0.0047 (11)	0.0085 (11)	-0.0042 (10)
C16	0.0230 (13)	0.0221 (12)	0.0226 (12)	-0.0045 (10)	0.0042 (10)	0.0008 (10)
C17	0.0237 (14)	0.0357 (15)	0.0285 (14)	0.0011 (12)	0.0022 (11)	-0.0011 (12)
C18	0.0352 (17)	0.0503 (19)	0.0332 (16)	0.0016 (14)	0.0001 (13)	0.0112 (14)
C19	0.0344 (17)	0.051 (2)	0.0444 (18)	0.0153 (15)	-0.0010 (14)	-0.0035 (15)
C20	0.0299 (16)	0.053 (2)	0.0436 (18)	-0.0054 (14)	-0.0006 (14)	-0.0056 (15)
C21	0.0178 (12)	0.0302 (14)	0.0249 (13)	0.0022 (10)	0.0049 (10)	-0.0003 (10)
C22	0.0232 (13)	0.0352 (15)	0.0281 (14)	0.0044 (11)	0.0092 (11)	0.0021 (11)
C23	0.0203 (13)	0.0406 (16)	0.0398 (16)	-0.0012 (12)	0.0100 (12)	0.0059 (13)
C24	0.0221 (14)	0.0445 (17)	0.0391 (16)	-0.0063 (12)	0.0007 (12)	0.0018 (13)
C25	0.0243 (14)	0.0417 (16)	0.0266 (14)	-0.0008 (12)	0.0005 (11)	-0.0004 (12)
C26	0.0177 (12)	0.0305 (14)	0.0267 (13)	0.0035 (10)	0.0049 (10)	0.0032 (11)
C27	0.0253 (15)	0.063 (2)	0.0510 (19)	-0.0041 (15)	0.0164 (14)	0.0132 (16)
C28	0.065 (3)	0.118 (4)	0.066 (3)	-0.020 (3)	0.043 (2)	-0.002 (3)
C29	0.038 (2)	0.177 (6)	0.167 (6)	0.037 (3)	0.058 (3)	0.115 (5)
C30	0.053 (2)	0.088 (3)	0.085 (3)	-0.024 (2)	0.021 (2)	0.018 (3)
C31	0.0330 (15)	0.0377 (16)	0.0266 (14)	0.0018 (12)	0.0126 (12)	0.0012 (12)
C32	0.046 (2)	0.078 (3)	0.0271 (16)	0.0142 (18)	0.0110 (14)	-0.0069 (16)
C41	0.0230 (14)	0.0268 (13)	0.0347 (15)	-0.0006 (11)	0.0073 (11)	0.0039 (11)
C42	0.0231 (15)	0.0464 (18)	0.0493 (18)	0.0021 (13)	0.0052 (13)	-0.0041 (15)
C43	0.0274 (15)	0.0395 (16)	0.0357 (15)	0.0046 (12)	0.0142 (12)	-0.0004 (12)
O1	0.0240 (9)	0.0275 (9)	0.0233 (9)	-0.0024 (8)	0.0008 (7)	-0.0027 (7)
O2	0.0185 (9)	0.0366 (10)	0.0213 (9)	-0.0015 (8)	0.0038 (7)	0.0024 (8)
O3	0.0228 (10)	0.0423 (11)	0.0226 (9)	0.0028 (8)	0.0064 (8)	0.0003 (8)
O4	0.0192 (9)	0.0285 (10)	0.0278 (9)	-0.0007 (7)	0.0050 (7)	-0.0001 (7)
N1	0.0175 (10)	0.0242 (11)	0.0239 (11)	0.0003 (8)	0.0045 (8)	-0.0009 (8)

Données cristallographiques

N2	0.0254 (12)	0.0311 (12)	0.0293 (12)	0.0024 (9)	0.0078 (9)	0.0048 (9)
Co1	0.01697 (18)	0.0274 (2)	0.01985 (18)	-0.00030 (14)	0.00469 (13)	0.00046 (14)

Tableau 20 : Distances interatomiques (Å) dans le composé (6)

C51—O5	1.375 (6)	C18—H18A	0.9800
C51—H51A	0.9800	C18—H18B	0.9800
C51—H51B	0.9800	C18—H18C	0.9800
C51—H51C	0.9800	C19—H19A	0.9800
C61—O6	1.397 (9)	C19—H19B	0.9800
C61—H61A	0.9800	C19—H19C	0.9800
C61—H61B	0.9800	C20—H20A	0.9800
C61—H61C	0.9800	C20—H20B	0.9800
O1W—H1OW	0.945 (15)	C20—H20C	0.9800
O1W—H2OW	0.797 (19)	C21—C26	1.403 (4)
O5—H5	0.8400	C21—C22	1.403 (4)
O6—H6	0.8400	C22—C23	1.391 (4)
C1—C11	1.496 (4)	C22—H22	0.9500
C1—N1	1.511 (3)	C23—C24	1.400 (4)
C1—H1A	0.9900	C23—C27	1.538 (4)
C1—H1B	0.9900	C24—C25	1.390 (4)
C2—C21	1.498 (4)	C24—H24	0.9500
C2—N1	1.519 (3)	C25—C26	1.394 (4)
C2—H2A	0.9900	C25—H25	0.9500
C2—H2B	0.9900	C26—O2	1.341 (3)
C3—N1	1.506 (3)	C27—C29	1.501 (5)
C3—C4	1.515 (4)	C27—C28	1.501 (5)
C3—H3A	0.9900	C27—C30	1.565 (6)
C3—H3B	0.9900	C28—H28A	0.9800
C4—C5	1.517 (4)	C28—H28B	0.9800
C4—H4A	0.9900	C28—H28C	0.9800
C4—H4B	0.9900	C29—H29A	0.9800
C5—N2	1.495 (4)	C29—H29B	0.9800
C5—H5A	0.9900	C29—H29C	0.9800
C5—H5B	0.9900	C30—H30A	0.9800
C6—N2	1.490 (3)	C30—H30B	0.9800
C6—H6A	0.9800	C30—H30C	0.9800
C6—H6B	0.9800	C31—O3	1.273 (3)
C6—H6C	0.9800	C31—C43	1.400 (4)

Données cristallographiques

C7—N2	1.489 (3)	C31—C32	1.503 (4)
C7—H7A	0.9800	C32—H32A	0.9800
C7—H7B	0.9800	C32—H32B	0.9800
C7—H7C	0.9800	C32—H32C	0.9800
C11—C12	1.393 (4)	C41—O4	1.281 (3)
C11—C16	1.401 (3)	C41—C43	1.393 (4)
C12—C13	1.402 (4)	C41—C42	1.505 (4)
C12—H12	0.9500	C42—H42A	0.9800
C13—C14	1.393 (4)	C42—H42B	0.9800
C13—C17	1.538 (4)	C42—H42C	0.9800
C14—C15	1.393 (4)	C43—H43	0.9500
C14—H14	0.9500	O1—Co1	1.9162 (18)
C15—C16	1.394 (4)	O2—Co1	1.8971 (17)
C15—H15	0.9500	O3—Co1	1.8979 (18)
C16—O1	1.341 (3)	O4—Co1	1.9075 (18)
C17—C20	1.527 (4)	N1—Co1	2.034 (2)
C17—C19	1.533 (4)	N2—Co1	2.110 (2)
C17—C18	1.537 (4)		

Tableau 21 : Angles de liaison (°) dans le composé (6)

O5—C51—H51A	109.5	H20A—C20—H20C	109.5
O5—C51—H51B	109.5	H20B—C20—H20C	109.5
H51A—C51—H51B	109.5	C26—C21—C22	119.7 (2)
O5—C51—H51C	109.5	C26—C21—C2	119.0 (2)
H51A—C51—H51C	109.5	C22—C21—C2	121.1 (2)
H51B—C51—H51C	109.5	C23—C22—C21	122.8 (3)
O6—C61—H61A	109.5	C23—C22—H22	118.6
O6—C61—H61B	109.5	C21—C22—H22	118.6
H61A—C61—H61B	109.5	C22—C23—C24	116.3 (2)
O6—C61—H61C	109.5	C22—C23—C27	123.4 (3)
H61A—C61—H61C	109.5	C24—C23—C27	120.2 (3)
H61B—C61—H61C	109.5	C25—C24—C23	121.9 (3)
H10W—O1W—H20W	110 (3)	C25—C24—H24	119.0
C51—O5—H5	109.5	C23—C24—H24	119.0
C61—O6—H6	109.5	C24—C25—C26	121.2 (3)
C11—C1—N1	116.7 (2)	C24—C25—H25	119.4
C11—C1—H1A	108.1	C26—C25—H25	119.4
N1—C1—H1A	108.1	O2—C26—C25	120.9 (2)

Données cristallographiques

C11—C1—H1B	108.1	O2—C26—C21	121.1 (2)
N1—C1—H1B	108.1	C25—C26—C21	118.0 (2)
H1A—C1—H1B	107.3	C29—C27—C28	114.2 (4)
C21—C2—N1	114.2 (2)	C29—C27—C23	109.7 (3)
C21—C2—H2A	108.7	C28—C27—C23	112.2 (3)
N1—C2—H2A	108.7	C29—C27—C30	105.7 (4)
C21—C2—H2B	108.7	C28—C27—C30	105.1 (3)
N1—C2—H2B	108.7	C23—C27—C30	109.5 (3)
H2A—C2—H2B	107.6	C27—C28—H28A	109.5
N1—C3—C4	114.8 (2)	C27—C28—H28B	109.5
N1—C3—H3A	108.6	H28A—C28—H28B	109.5
C4—C3—H3A	108.6	C27—C28—H28C	109.5
N1—C3—H3B	108.6	H28A—C28—H28C	109.5
C4—C3—H3B	108.6	H28B—C28—H28C	109.5
H3A—C3—H3B	107.5	C27—C29—H29A	109.5
C3—C4—C5	115.1 (2)	C27—C29—H29B	109.5
C3—C4—H4A	108.5	H29A—C29—H29B	109.5
C5—C4—H4A	108.5	C27—C29—H29C	109.5
C3—C4—H4B	108.5	H29A—C29—H29C	109.5
C5—C4—H4B	108.5	H29B—C29—H29C	109.5
H4A—C4—H4B	107.5	C27—C30—H30A	109.5
N2—C5—C4	116.2 (2)	C27—C30—H30B	109.5
N2—C5—H5A	108.2	H30A—C30—H30B	109.5
C4—C5—H5A	108.2	C27—C30—H30C	109.5
N2—C5—H5B	108.2	H30A—C30—H30C	109.5
C4—C5—H5B	108.2	H30B—C30—H30C	109.5
H5A—C5—H5B	107.4	O3—C31—C43	125.1 (3)
N2—C6—H6A	109.5	O3—C31—C32	114.3 (3)
N2—C6—H6B	109.5	C43—C31—C32	120.6 (3)
H6A—C6—H6B	109.5	C31—C32—H32A	109.5
N2—C6—H6C	109.5	C31—C32—H32B	109.5
H6A—C6—H6C	109.5	H32A—C32—H32B	109.5
H6B—C6—H6C	109.5	C31—C32—H32C	109.5
N2—C7—H7A	109.5	H32A—C32—H32C	109.5
N2—C7—H7B	109.5	H32B—C32—H32C	109.5
H7A—C7—H7B	109.5	O4—C41—C43	124.8 (3)
N2—C7—H7C	109.5	O4—C41—C42	114.5 (2)
H7A—C7—H7C	109.5	C43—C41—C42	120.6 (3)

Données cristallographiques

H7B—C7—H7C	109.5	C41—C42—H42A	109.5
C12—C11—C16	120.0 (2)	C41—C42—H42B	109.5
C12—C11—C1	124.0 (2)	H42A—C42—H42B	109.5
C16—C11—C1	115.5 (2)	C41—C42—H42C	109.5
C11—C12—C13	121.9 (2)	H42A—C42—H42C	109.5
C11—C12—H12	119.0	H42B—C42—H42C	109.5
C13—C12—H12	119.0	C41—C43—C31	123.6 (3)
C14—C13—C12	117.0 (2)	C41—C43—H43	118.2
C14—C13—C17	122.8 (2)	C31—C43—H43	118.2
C12—C13—C17	120.2 (2)	C16—O1—Co1	115.35 (15)
C13—C14—C15	122.0 (2)	C26—O2—Co1	124.12 (15)
C13—C14—H14	119.0	C31—O3—Co1	125.39 (18)
C15—C14—H14	119.0	C41—O4—Co1	124.91 (17)
C14—C15—C16	120.3 (2)	C3—N1—C1	106.62 (19)
C14—C15—H15	119.8	C3—N1—C2	108.09 (19)
C16—C15—H15	119.8	C1—N1—C2	105.12 (19)
O1—C16—C15	122.9 (2)	C3—N1—Co1	112.19 (15)
O1—C16—C11	118.4 (2)	C1—N1—Co1	111.84 (15)
C15—C16—C11	118.7 (2)	C2—N1—Co1	112.54 (15)
C20—C17—C19	108.9 (3)	C7—N2—C6	105.4 (2)
C20—C17—C18	109.3 (2)	C7—N2—C5	105.1 (2)
C19—C17—C18	107.4 (3)	C6—N2—C5	110.0 (2)
C20—C17—C13	109.9 (2)	C7—N2—Co1	110.84 (18)
C19—C17—C13	112.1 (2)	C6—N2—Co1	113.36 (17)
C18—C17—C13	109.2 (2)	C5—N2—Co1	111.63 (17)
C17—C18—H18A	109.5	O2—Co1—O3	83.02 (8)
C17—C18—H18B	109.5	O2—Co1—O4	176.05 (7)
H18A—C18—H18B	109.5	O3—Co1—O4	93.15 (8)
C17—C18—H18C	109.5	O2—Co1—O1	89.67 (8)
H18A—C18—H18C	109.5	O3—Co1—O1	84.97 (8)
H18B—C18—H18C	109.5	O4—Co1—O1	90.96 (8)
C17—C19—H19A	109.5	O2—Co1—N1	93.86 (8)
C17—C19—H19B	109.5	O3—Co1—N1	174.79 (8)
H19A—C19—H19B	109.5	O4—Co1—N1	90.03 (8)
C17—C19—H19C	109.5	O1—Co1—N1	90.84 (8)
H19A—C19—H19C	109.5	O2—Co1—N2	92.06 (8)
H19B—C19—H19C	109.5	O3—Co1—N2	89.22 (9)
C17—C20—H20A	109.5	O4—Co1—N2	86.90 (8)

Données cristallographiques

C17—C20—H20B	109.5	O1—Co1—N2	173.69 (8)
H20A—C20—H20B	109.5	N1—Co1—N2	95.09 (9)
C17—C20—H20C	109.5		

Tableau 22 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (7)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cu1	0.57657 (2)	0.49703 (8)	0.527118 (15)	0.02007 (15)	
N1	0.67436 (15)	0.6304 (5)	0.50825 (10)	0.0169 (6)	
N2	0.8512 (2)	0.1732 (7)	0.44948 (16)	0.0452 (10)	
O1	0.52705 (13)	0.5870 (5)	0.46207 (9)	0.0243 (6)	
O2	0.61635 (13)	0.3060 (4)	0.58013 (9)	0.0244 (6)	
O1W	0.54517 (15)	0.8770 (5)	0.58095 (13)	0.0365 (7)	
H1W	0.563 (2)	1.010 (4)	0.5840 (19)	0.055*	
H2W	0.5012 (11)	0.879 (7)	0.5918 (18)	0.055*	
C1	0.65773 (19)	0.8440 (6)	0.47816 (13)	0.0206 (8)	
H1A	0.6228	0.9382	0.4981	0.025*	
H1B	0.7044	0.9314	0.4746	0.025*	
C2	0.71072 (19)	0.6963 (6)	0.55923 (13)	0.0206 (8)	
H2A	0.6759	0.7926	0.5787	0.025*	
H2B	0.7554	0.7886	0.5522	0.025*	
C3	0.7203 (2)	0.4680 (6)	0.47870 (14)	0.0233 (8)	
H3A	0.6933	0.4284	0.4455	0.028*	
H3B	0.7262	0.3271	0.4995	0.028*	
C4	0.7972 (2)	0.5573 (7)	0.46586 (18)	0.0372 (10)	
H4A	0.7917	0.7078	0.4489	0.045*	
H4B	0.8266	0.5781	0.4989	0.045*	
C5	0.8394 (3)	0.4020 (8)	0.43006 (19)	0.0464 (12)	
H5A	0.8119	0.3933	0.3959	0.056*	
H5B	0.8885	0.4710	0.4237	0.056*	
C6	0.8901 (3)	0.1698 (11)	0.4998 (2)	0.0688 (17)	
H6A	0.9008	0.0125	0.5099	0.103*	
H6B	0.8589	0.2405	0.5261	0.103*	
H6C	0.9369	0.2541	0.4976	0.103*	
C7	0.8943 (3)	0.0497 (9)	0.4117 (3)	0.0678 (18)	
H7A	0.9422	0.1260	0.4073	0.102*	
H7B	0.8668	0.0450	0.3779	0.102*	
H7C	0.9031	-0.1054	0.4243	0.102*	

Données cristallographiques

C11	0.62432 (18)	0.7979 (6)	0.42462 (13)	0.0200 (8)	
C12	0.56013 (19)	0.6661 (6)	0.41898 (13)	0.0207 (8)	
C13	0.5320 (2)	0.6196 (7)	0.36903 (14)	0.0262 (9)	
H13	0.4896	0.5244	0.3645	0.031*	
C14	0.5654 (2)	0.7114 (8)	0.32579 (15)	0.0328 (10)	
H14	0.5449	0.6788	0.2918	0.039*	
C15	0.6274 (2)	0.8487 (9)	0.33022 (15)	0.0379 (11)	
C16	0.6566 (2)	0.8864 (7)	0.38041 (15)	0.0301 (9)	
H16	0.7002	0.9762	0.3846	0.036*	
C17	0.6618 (3)	0.9533 (11)	0.28197 (17)	0.0628 (18)	
C18	0.7140 (5)	1.1743 (16)	0.2991 (3)	0.0511 (11)	0.55
H18A	0.6863	1.2730	0.3224	0.077*	0.55
H18B	0.7270	1.2592	0.2676	0.077*	0.55
H18C	0.7596	1.1216	0.3173	0.077*	0.55
C19	0.5982 (5)	1.1110 (17)	0.2539 (3)	0.0511 (11)	0.55
H19A	0.5741	1.2032	0.2805	0.077*	0.55
H19B	0.5610	1.0144	0.2361	0.077*	0.55
H19C	0.6212	1.2108	0.2283	0.077*	0.55
C20	0.6991 (5)	0.8191 (16)	0.2503 (3)	0.0511 (11)	0.55
H20A	0.7180	0.9086	0.2212	0.077*	0.55
H20B	0.6659	0.7000	0.2365	0.077*	0.55
H20C	0.7410	0.7497	0.2699	0.077*	0.55
C20A	0.6233 (6)	0.840 (2)	0.2290 (3)	0.0511 (11)	0.45
H20D	0.6235	0.6745	0.2324	0.077*	0.45
H20E	0.6516	0.8841	0.1984	0.077*	0.45
H20F	0.5719	0.8941	0.2247	0.077*	0.45
C18A	0.7413 (6)	0.815 (2)	0.2765 (4)	0.0511 (11)	0.45
H18D	0.7319	0.6511	0.2773	0.077*	0.45
H18E	0.7754	0.8562	0.3057	0.077*	0.45
H18F	0.7638	0.8550	0.2432	0.077*	0.45
C19A	0.6645 (7)	1.1779 (19)	0.2816 (4)	0.0511 (11)	0.45
H19D	0.6874	1.2295	0.2493	0.077*	0.45
H19E	0.6943	1.2311	0.3120	0.077*	0.45
H19F	0.6140	1.2391	0.2832	0.077*	0.45
C21	0.73358 (18)	0.4988 (6)	0.59310 (13)	0.0193 (7)	
C22	0.68412 (19)	0.3218 (6)	0.60287 (13)	0.0200 (8)	
C23	0.7077 (2)	0.1542 (6)	0.63834 (13)	0.0219 (8)	
H23	0.6745	0.0352	0.6468	0.026*	

Données cristallographiques

C24	0.7783 (2)	0.1579 (7)	0.66139 (14)	0.0252 (8)	
H24	0.7927	0.0395	0.6848	0.030*	
C25	0.8287 (2)	0.3295 (7)	0.65127 (16)	0.0295 (9)	
C26	0.80430 (19)	0.4981 (7)	0.61728 (14)	0.0259 (8)	
H26	0.8372	0.6194	0.6100	0.031*	
C27	0.9075 (2)	0.3296 (8)	0.67662 (18)	0.0423 (12)	
C28	0.9617 (4)	0.4438 (16)	0.6390 (4)	0.0459 (10)	0.51
H28A	0.9565	0.3735	0.6043	0.069*	0.51
H28B	1.0129	0.4246	0.6526	0.069*	0.51
H28C	0.9501	0.6059	0.6362	0.069*	0.51
C29	0.9367 (5)	0.0705 (15)	0.6726 (4)	0.0459 (10)	0.51
H29A	0.9360	0.0234	0.6357	0.069*	0.51
H29B	0.9042	-0.0293	0.6924	0.069*	0.51
H29C	0.9877	0.0606	0.6872	0.069*	0.51
C30	0.9071 (5)	0.4077 (18)	0.7279 (4)	0.0459 (10)	0.51
H30A	0.9579	0.4057	0.7429	0.069*	0.51
H30B	0.8753	0.3095	0.7486	0.069*	0.51
H30C	0.8878	0.5631	0.7283	0.069*	0.51
C28A	0.9371 (5)	0.5850 (16)	0.6883 (4)	0.0459 (10)	0.49
H28D	0.8999	0.6681	0.7080	0.069*	0.49
H28E	0.9452	0.6629	0.6550	0.069*	0.49
H28F	0.9840	0.5785	0.7088	0.069*	0.49
C29A	0.9611 (4)	0.2117 (18)	0.6483 (4)	0.0459 (10)	0.49
H29D	1.0094	0.2202	0.6671	0.069*	0.49
H29E	0.9652	0.2801	0.6135	0.069*	0.49
H29F	0.9462	0.0525	0.6445	0.069*	0.49
C30A	0.9067 (5)	0.2464 (19)	0.7362 (4)	0.0459 (10)	0.49
H30D	0.8689	0.3313	0.7550	0.069*	0.49
H30E	0.9557	0.2727	0.7530	0.069*	0.49
H30F	0.8950	0.0841	0.7373	0.069*	0.49

Tableau 23 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (7)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0205 (2)	0.0262 (3)	0.0136 (2)	-0.0030 (2)	0.00066 (15)	0.00384 (19)
N1	0.0195 (14)	0.0168 (15)	0.0144 (14)	0.0036 (12)	0.0036 (11)	0.0017 (12)
N2	0.041 (2)	0.039 (2)	0.057 (3)	0.0157 (18)	0.0268 (19)	0.0038 (19)
O1	0.0247 (13)	0.0358 (15)	0.0123 (12)	-0.0070 (11)	0.0004 (10)	0.0061 (11)
O2	0.0235 (13)	0.0272 (14)	0.0222 (13)	-0.0062 (11)	-0.0043 (10)	0.0066 (11)

Données cristallographiques

O1W	0.0281 (15)	0.0288 (16)	0.0531 (19)	0.0009 (13)	0.0103 (14)	-0.0004 (15)
C1	0.0209 (18)	0.0184 (18)	0.0227 (18)	0.0027 (15)	0.0048 (14)	0.0055 (15)
C2	0.0196 (17)	0.0195 (19)	0.0225 (19)	0.0009 (15)	-0.0001 (14)	-0.0007 (15)
C3	0.0301 (19)	0.019 (2)	0.0211 (18)	0.0069 (16)	0.0067 (15)	0.0005 (15)
C4	0.034 (2)	0.032 (2)	0.047 (3)	0.0118 (19)	0.0183 (19)	0.006 (2)
C5	0.047 (3)	0.045 (3)	0.049 (3)	0.016 (2)	0.028 (2)	0.008 (2)
C6	0.060 (3)	0.069 (4)	0.078 (4)	0.032 (3)	0.009 (3)	0.017 (3)
C7	0.060 (3)	0.047 (3)	0.100 (5)	0.015 (3)	0.049 (3)	-0.003 (3)
C11	0.0191 (17)	0.0228 (19)	0.0186 (18)	0.0080 (15)	0.0063 (14)	0.0039 (15)
C12	0.0249 (18)	0.0211 (19)	0.0163 (18)	0.0057 (16)	0.0047 (14)	0.0041 (15)
C13	0.031 (2)	0.028 (2)	0.0196 (19)	0.0029 (17)	0.0020 (16)	0.0025 (16)
C14	0.035 (2)	0.049 (3)	0.0152 (19)	0.016 (2)	0.0034 (16)	0.0053 (18)
C15	0.025 (2)	0.066 (3)	0.024 (2)	0.012 (2)	0.0095 (16)	0.018 (2)
C16	0.0186 (18)	0.044 (2)	0.028 (2)	0.0052 (18)	0.0072 (16)	0.0147 (19)
C17	0.038 (3)	0.125 (6)	0.026 (2)	-0.008 (3)	0.009 (2)	0.032 (3)
C18	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C19	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C20	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C20A	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C18A	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C19A	0.062 (3)	0.059 (3)	0.033 (2)	-0.002 (3)	0.0183 (18)	0.016 (2)
C21	0.0207 (17)	0.0194 (18)	0.0180 (17)	0.0044 (16)	0.0036 (13)	-0.0005 (16)
C22	0.0237 (18)	0.0216 (19)	0.0148 (17)	0.0034 (16)	0.0038 (14)	-0.0033 (15)
C23	0.0307 (19)	0.0204 (19)	0.0149 (17)	-0.0008 (16)	0.0045 (15)	-0.0011 (15)
C24	0.030 (2)	0.024 (2)	0.0211 (19)	0.0077 (17)	0.0012 (16)	0.0046 (16)
C25	0.0212 (19)	0.031 (2)	0.036 (2)	0.0075 (17)	0.0016 (17)	0.0072 (18)
C26	0.0198 (17)	0.026 (2)	0.032 (2)	0.0034 (17)	0.0042 (15)	0.0043 (18)
C27	0.019 (2)	0.045 (3)	0.062 (3)	0.0070 (19)	-0.005 (2)	0.024 (2)
C28	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)
C29	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)
C30	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)
C28A	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)
C29A	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)
C30A	0.0300 (18)	0.051 (3)	0.055 (3)	0.0033 (19)	-0.0119 (17)	0.000 (2)

Tableau 24: Distances interatomiques (Å) dans le composé (7)

Cu1—O2	1.884 (2)	C18—H18A	0.9800
Cu1—O1	1.933 (2)	C18—H18B	0.9800

Données cristallographiques

Cu1—O1 ⁱ	1.954 (2)	C18—H18C	0.9800
Cu1—N1	1.997 (3)	C19—H19A	0.9800
Cu1—O1W	2.696 (3)	C19—H19B	0.9800
Cu1—Cu1 ⁱ	3.0419 (8)	C19—H19C	0.9800
N1—C3	1.484 (4)	C20—H20A	0.9800
N1—C2	1.489 (4)	C20—H20B	0.9800
N1—C1	1.500 (4)	C20—H20C	0.9800
N2—C6	1.443 (7)	C20A—H20D	0.9800
N2—C5	1.450 (6)	C20A—H20E	0.9800
N2—C7	1.452 (6)	C20A—H20F	0.9800
O1—C12	1.349 (4)	C18A—H18D	0.9800
O1—Cu1 ⁱ	1.954 (2)	C18A—H18E	0.9800
O2—C22	1.336 (4)	C18A—H18F	0.9800
O1W—H1W	0.851 (13)	C19A—H19D	0.9800
O1W—H2W	0.845 (13)	C19A—H19E	0.9800
C1—C11	1.500 (5)	C19A—H19F	0.9800
C1—H1A	0.9900	C21—C26	1.395 (5)
C1—H1B	0.9900	C21—C22	1.398 (5)
C2—C21	1.500 (5)	C22—C23	1.397 (5)
C2—H2A	0.9900	C23—C24	1.381 (5)
C2—H2B	0.9900	C23—H23	0.9500
C3—C4	1.524 (5)	C24—C25	1.387 (5)
C3—H3A	0.9900	C24—H24	0.9500
C3—H3B	0.9900	C25—C26	1.381 (5)
C4—C5	1.514 (6)	C25—C27	1.539 (5)
C4—H4A	0.9900	C26—H26	0.9500
C4—H4B	0.9900	C27—C30	1.387 (9)
C5—H5A	0.9900	C27—C29A	1.406 (9)
C5—H5B	0.9900	C27—C28	1.543 (9)
C6—H6A	0.9800	C27—C30A	1.599 (9)
C6—H6B	0.9800	C27—C29	1.619 (9)
C6—H6C	0.9800	C27—C28A	1.621 (10)
C7—H7A	0.9800	C28—H28A	0.9800
C7—H7B	0.9800	C28—H28B	0.9800
C7—H7C	0.9800	C28—H28C	0.9800
C11—C16	1.386 (5)	C29—H29A	0.9800
C11—C12	1.394 (5)	C29—H29B	0.9800
C12—C13	1.384 (5)	C29—H29C	0.9800

Données cristallographiques

C13—C14	1.382 (5)	C30—H30A	0.9800
C13—H13	0.9500	C30—H30B	0.9800
C14—C15	1.379 (6)	C30—H30C	0.9800
C14—H14	0.9500	C28A—H28D	0.9800
C15—C16	1.386 (6)	C28A—H28E	0.9800
C15—C17	1.524 (6)	C28A—H28F	0.9800
C16—H16	0.9500	C29A—H29D	0.9800
C17—C19A	1.325 (11)	C29A—H29E	0.9800
C17—C20	1.326 (9)	C29A—H29F	0.9800
C17—C19	1.622 (9)	C30A—H30D	0.9800
C17—C20A	1.641 (10)	C30A—H30E	0.9800
C17—C18A	1.655 (11)	C30A—H30F	0.9800
C17—C18	1.656 (10)		

Tableau 25 : Angles de liaison (°) dans le composé (7)

O2—Cu1—O1	159.21 (11)	C17—C18—H18A	109.5
O2—Cu1—O1 ⁱ	95.13 (10)	C17—C18—H18B	109.5
O1—Cu1—O1 ⁱ	77.02 (11)	H18A—C18—H18B	109.5
O2—Cu1—N1	95.22 (11)	C17—C18—H18C	109.5
O1—Cu1—N1	94.04 (11)	H18A—C18—H18C	109.5
O1 ⁱ —Cu1—N1	169.35 (11)	H18B—C18—H18C	109.5
O2—Cu1—O1W	102.22 (11)	C17—C19—H19A	109.5
O1—Cu1—O1W	96.39 (11)	C17—C19—H19B	109.5
O1 ⁱ —Cu1—O1W	85.62 (10)	H19A—C19—H19B	109.5
N1—Cu1—O1W	89.72 (10)	C17—C19—H19C	109.5
O2—Cu1—Cu1 ⁱ	130.65 (8)	H19A—C19—H19C	109.5
O1—Cu1—Cu1 ⁱ	38.76 (7)	H19B—C19—H19C	109.5
O1 ⁱ —Cu1—Cu1 ⁱ	38.26 (7)	C17—C20—H20A	109.5
N1—Cu1—Cu1 ⁱ	132.54 (8)	C17—C20—H20B	109.5
O1W—Cu1—Cu1 ⁱ	91.24 (6)	H20A—C20—H20B	109.5
C3—N1—C2	112.1 (3)	C17—C20—H20C	109.5
C3—N1—C1	112.7 (3)	H20A—C20—H20C	109.5
C2—N1—C1	107.6 (3)	H20B—C20—H20C	109.5
C3—N1—Cu1	112.0 (2)	C17—C20A—H20D	109.5
C2—N1—Cu1	104.9 (2)	C17—C20A—H20E	109.5
C1—N1—Cu1	106.9 (2)	H20D—C20A—H20E	109.5
C6—N2—C5	112.3 (4)	C17—C20A—H20F	109.5
C6—N2—C7	109.3 (4)	H20D—C20A—H20F	109.5

Données cristallographiques

C5—N2—C7	108.4 (4)	H20E—C20A—H20F	109.5
C12—O1—Cu1	126.3 (2)	C17—C18A—H18D	109.5
C12—O1—Cu1 ⁱ	130.4 (2)	C17—C18A—H18E	109.5
Cu1—O1—Cu1 ⁱ	102.98 (11)	H18D—C18A—H18E	109.5
C22—O2—Cu1	126.2 (2)	C17—C18A—H18F	109.5
Cu1—O1W—H1W	137 (3)	H18D—C18A—H18F	109.5
Cu1—O1W—H2W	113 (3)	H18E—C18A—H18F	109.5
H1W—O1W—H2W	109 (3)	C17—C19A—H19D	109.5
C11—C1—N1	112.4 (3)	C17—C19A—H19E	109.5
C11—C1—H1A	109.1	H19D—C19A—H19E	109.5
N1—C1—H1A	109.1	C17—C19A—H19F	109.5
C11—C1—H1B	109.1	H19D—C19A—H19F	109.5
N1—C1—H1B	109.1	H19E—C19A—H19F	109.5
H1A—C1—H1B	107.8	C26—C21—C22	119.6 (3)
N1—C2—C21	113.9 (3)	C26—C21—C2	119.1 (3)
N1—C2—H2A	108.8	C22—C21—C2	121.2 (3)
C21—C2—H2A	108.8	O2—C22—C23	119.1 (3)
N1—C2—H2B	108.8	O2—C22—C21	123.4 (3)
C21—C2—H2B	108.8	C23—C22—C21	117.5 (3)
H2A—C2—H2B	107.7	C24—C23—C22	121.4 (3)
N1—C3—C4	114.1 (3)	C24—C23—H23	119.3
N1—C3—H3A	108.7	C22—C23—H23	119.3
C4—C3—H3A	108.7	C23—C24—C25	121.9 (3)
N1—C3—H3B	108.7	C23—C24—H24	119.1
C4—C3—H3B	108.7	C25—C24—H24	119.1
H3A—C3—H3B	107.6	C26—C25—C24	116.4 (3)
C5—C4—C3	113.3 (4)	C26—C25—C27	122.3 (4)
C5—C4—H4A	108.9	C24—C25—C27	121.3 (3)
C3—C4—H4A	108.9	C25—C26—C21	123.1 (4)
C5—C4—H4B	108.9	C25—C26—H26	118.4
C3—C4—H4B	108.9	C21—C26—H26	118.4
H4A—C4—H4B	107.7	C30—C27—C29A	132.2 (6)
N2—C5—C4	115.3 (4)	C30—C27—C25	111.4 (5)
N2—C5—H5A	108.4	C29A—C27—C25	114.9 (5)
C4—C5—H5A	108.4	C30—C27—C28	117.6 (6)
N2—C5—H5B	108.4	C29A—C27—C28	56.0 (6)
C4—C5—H5B	108.4	C25—C27—C28	109.2 (4)
H5A—C5—H5B	107.5	C30—C27—C30A	37.3 (5)

Données cristallographiques

N2—C6—H6A	109.5	C29A—C27—C30A	111.3 (6)
N2—C6—H6B	109.5	C25—C27—C30A	111.4 (4)
H6A—C6—H6B	109.5	C28—C27—C30A	138.6 (5)
N2—C6—H6C	109.5	C30—C27—C29	112.6 (6)
H6A—C6—H6C	109.5	C29A—C27—C29	43.3 (5)
H6B—C6—H6C	109.5	C25—C27—C29	105.6 (4)
N2—C7—H7A	109.5	C28—C27—C29	99.2 (6)
N2—C7—H7B	109.5	C30A—C27—C29	77.5 (6)
H7A—C7—H7B	109.5	C30—C27—C28A	62.0 (6)
N2—C7—H7C	109.5	C29A—C27—C28A	109.1 (6)
H7A—C7—H7C	109.5	C25—C27—C28A	111.7 (4)
H7B—C7—H7C	109.5	C28—C27—C28A	59.9 (5)
C16—C11—C12	119.4 (3)	C30A—C27—C28A	97.1 (6)
C16—C11—C1	120.5 (3)	C29—C27—C28A	141.5 (5)
C12—C11—C1	120.1 (3)	C27—C28—H28A	109.5
O1—C12—C13	121.6 (3)	C27—C28—H28B	109.5
O1—C12—C11	119.5 (3)	H28A—C28—H28B	109.5
C13—C12—C11	118.9 (3)	C27—C28—H28C	109.5
C14—C13—C12	120.1 (4)	H28A—C28—H28C	109.5
C14—C13—H13	119.9	H28B—C28—H28C	109.5
C12—C13—H13	119.9	C27—C29—H29A	109.5
C15—C14—C13	122.3 (4)	C27—C29—H29B	109.5
C15—C14—H14	118.9	H29A—C29—H29B	109.5
C13—C14—H14	118.9	C27—C29—H29C	109.5
C14—C15—C16	116.8 (4)	H29A—C29—H29C	109.5
C14—C15—C17	121.2 (4)	H29B—C29—H29C	109.5
C16—C15—C17	122.0 (4)	C27—C30—H30A	109.5
C11—C16—C15	122.4 (4)	C27—C30—H30B	109.5
C11—C16—H16	118.8	H30A—C30—H30B	109.5
C15—C16—H16	118.8	C27—C30—H30C	109.5
C19A—C17—C20	124.9 (7)	H30A—C30—H30C	109.5
C19A—C17—C15	115.2 (6)	H30B—C30—H30C	109.5
C20—C17—C15	118.4 (6)	C27—C28A—H28D	109.5
C19A—C17—C19	56.6 (7)	C27—C28A—H28E	109.5
C20—C17—C19	115.8 (6)	H28D—C28A—H28E	109.5
C15—C17—C19	106.9 (4)	C27—C28A—H28F	109.5
C19A—C17—C20A	114.5 (7)	H28D—C28A—H28F	109.5
C20—C17—C20A	57.6 (6)	H28E—C28A—H28F	109.5

Données cristallographiques

C15—C17—C20A	109.2 (5)	C27—C29A—H29D	109.5
C19—C17—C20A	66.2 (6)	C27—C29A—H29E	109.5
C19A—C17—C18A	117.4 (8)	H29D—C29A—H29E	109.5
C20—C17—C18A	37.0 (5)	C27—C29A—H29F	109.5
C15—C17—C18A	104.0 (5)	H29D—C29A—H29F	109.5
C19—C17—C18A	147.5 (5)	H29E—C29A—H29F	109.5
C20A—C17—C18A	94.2 (7)	C27—C30A—H30D	109.5
C19A—C17—C18	36.4 (6)	C27—C30A—H30E	109.5
C20—C17—C18	109.7 (6)	H30D—C30A—H30E	109.5
C15—C17—C18	110.2 (4)	C27—C30A—H30F	109.5
C19—C17—C18	92.9 (6)	H30D—C30A—H30F	109.5
C20A—C17—C18	139.3 (5)	H30E—C30A—H30F	109.5
C18A—C17—C18	85.8 (6)		

Tableau 26 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (8)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Co1	0.53299 (6)	0.40810 (4)	0.56181 (4)	0.02477 (17)	
N1	0.6404 (4)	0.4172 (2)	0.7185 (2)	0.0241 (7)	
N2	0.2602 (4)	0.3076 (3)	0.5552 (2)	0.0322 (8)	
O1	0.5010 (3)	0.5521 (2)	0.57891 (17)	0.0270 (6)	
O2	0.6668 (3)	0.3075 (2)	0.54264 (17)	0.0282 (6)	
C1	0.5051 (5)	0.3594 (3)	0.7762 (3)	0.0305 (9)	
H1A	0.5288	0.2929	0.7875	0.037*	
H1B	0.5302	0.4000	0.8368	0.037*	
C2	0.3017 (5)	0.3384 (4)	0.7326 (3)	0.0374 (11)	
H2A	0.2800	0.4041	0.7164	0.045*	
H2B	0.2279	0.3125	0.7791	0.045*	
C3	0.2331 (5)	0.2599 (3)	0.6451 (3)	0.0385 (11)	
H3A	0.2985	0.2071	0.6523	0.046*	
H3B	0.1013	0.2249	0.6404	0.046*	
C4	0.1226 (5)	0.3668 (4)	0.5297 (3)	0.0457 (12)	
H4A	0.1441	0.4003	0.4741	0.069*	
H4B	0.1364	0.4189	0.5804	0.069*	
H4C	-0.0016	0.3193	0.5180	0.069*	
C5	0.2250 (6)	0.2231 (4)	0.4785 (3)	0.0519 (13)	
H5A	0.1039	0.1744	0.4750	0.078*	
H5B	0.3184	0.1872	0.4908	0.078*	

Données cristallographiques

H5C	0.2301	0.2529	0.4200	0.078*	
C11	0.7063 (5)	0.5298 (3)	0.7526 (3)	0.0297 (9)	
H11A	0.7956	0.5656	0.7163	0.036*	
H11B	0.7711	0.5381	0.8175	0.036*	
C12	0.5531 (5)	0.5819 (3)	0.7465 (3)	0.0274 (9)	
C13	0.5057 (5)	0.6166 (3)	0.8277 (3)	0.0314 (9)	
H13	0.5720	0.6088	0.8858	0.038*	
C14	0.3592 (5)	0.6636 (3)	0.8249 (3)	0.0293 (9)	
C15	0.2668 (5)	0.6726 (3)	0.7352 (3)	0.0350 (10)	
H15	0.1707	0.7036	0.7299	0.042*	
C16	0.3120 (5)	0.6374 (4)	0.6533 (3)	0.0355 (10)	
H16	0.2452	0.6448	0.5952	0.043*	
C17	0.4572 (5)	0.5907 (3)	0.6569 (3)	0.0269 (9)	
C18	0.3062 (6)	0.6959 (3)	0.9163 (3)	0.0358 (10)	
C21	0.8098 (5)	0.3782 (3)	0.7338 (3)	0.0271 (9)	
H21A	0.9038	0.4218	0.7040	0.033*	
H21B	0.8610	0.3858	0.8006	0.033*	
C22	0.7706 (5)	0.2668 (3)	0.6961 (3)	0.0248 (8)	
C23	0.8123 (5)	0.1925 (3)	0.7545 (3)	0.0335 (10)	
H23	0.8566	0.2131	0.8185	0.040*	
C24	0.7904 (5)	0.0895 (3)	0.7213 (3)	0.0336 (10)	
C25	0.7223 (6)	0.0626 (3)	0.6248 (3)	0.0382 (10)	
H25	0.7049	-0.0057	0.5997	0.046*	
C26	0.6793 (5)	0.1350 (3)	0.5645 (3)	0.0344 (10)	
H26	0.6350	0.1141	0.5006	0.041*	
C27	0.7022 (5)	0.2371 (3)	0.5992 (3)	0.0273 (9)	
C181	0.2155 (6)	0.5975 (4)	0.9604 (3)	0.0469 (12)	
H18A	0.1057	0.5557	0.9173	0.070*	
H18B	0.1818	0.6176	1.0176	0.070*	
H18C	0.3022	0.5575	0.9740	0.070*	
C182	0.1679 (7)	0.7613 (5)	0.8992 (3)	0.0585 (14)	
H18D	0.2258	0.8253	0.8751	0.088*	
H18E	0.1333	0.7772	0.9572	0.088*	
H18F	0.0585	0.7220	0.8544	0.088*	
C183	0.4811 (6)	0.7632 (4)	0.9875 (3)	0.0513 (13)	
H18G	0.5686	0.7237	1.0013	0.077*	
H18H	0.4450	0.7820	1.0444	0.077*	
H18I	0.5382	0.8257	0.9611	0.077*	

Données cristallographiques

C28	0.8403 (7)	0.0104 (4)	0.7852 (4)	0.0634 (15)	
C281	0.7439 (19)	0.0134 (10)	0.8730 (8)	0.0836 (19)	0.50
H28A	0.7663	0.0849	0.8974	0.125*	0.50
H28B	0.7951	-0.0234	0.9208	0.125*	0.50
H28C	0.6119	-0.0195	0.8539	0.125*	0.50
C282	0.799 (2)	-0.1008 (8)	0.7533 (9)	0.0836 (19)	0.50
H28D	0.8415	-0.1366	0.8043	0.125*	0.50
H28E	0.8607	-0.1081	0.7025	0.125*	0.50
H28F	0.6663	-0.1306	0.7321	0.125*	0.50
C283	1.0488 (16)	0.0546 (9)	0.8401 (9)	0.0836 (19)	0.50
H28G	1.0748	0.1276	0.8607	0.125*	0.50
H28H	1.1313	0.0465	0.7993	0.125*	0.50
H28I	1.0673	0.0167	0.8936	0.125*	0.50
C28A	0.894 (2)	0.0453 (9)	0.8879 (7)	0.0836 (19)	0.50
H28J	0.9228	-0.0103	0.9214	0.125*	0.50
H28K	0.7930	0.0628	0.9088	0.125*	0.50
H28L	1.0023	0.1058	0.8998	0.125*	0.50
C28B	0.6726 (18)	-0.0926 (8)	0.7552 (9)	0.0836 (19)	0.50
H28M	0.6482	-0.1087	0.6883	0.125*	0.50
H28N	0.5635	-0.0825	0.7739	0.125*	0.50
H28O	0.7039	-0.1495	0.7853	0.125*	0.50
C28C	1.0077 (17)	-0.0183 (9)	0.7465 (8)	0.0836 (19)	0.50
H28P	0.9690	-0.0405	0.6803	0.125*	0.50
H28Q	1.0385	-0.0740	0.7788	0.125*	0.50
H28R	1.1152	0.0423	0.7572	0.125*	0.50

Tableau 27 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (8)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0144 (3)	0.0417 (3)	0.0227 (3)	0.0129 (2)	0.00607 (19)	0.0096 (2)
N1	0.0170 (15)	0.0314 (18)	0.0274 (18)	0.0096 (13)	0.0077 (13)	0.0080 (14)
N2	0.0144 (15)	0.055 (2)	0.0269 (19)	0.0083 (15)	0.0049 (13)	0.0074 (16)
O1	0.0201 (13)	0.0464 (17)	0.0206 (14)	0.0169 (12)	0.0062 (10)	0.0111 (12)
O2	0.0268 (14)	0.0417 (16)	0.0242 (14)	0.0189 (12)	0.0101 (11)	0.0098 (12)
C1	0.024 (2)	0.044 (3)	0.028 (2)	0.0129 (18)	0.0112 (16)	0.0129 (19)
C2	0.021 (2)	0.065 (3)	0.030 (2)	0.015 (2)	0.0105 (17)	0.009 (2)
C3	0.019 (2)	0.047 (3)	0.046 (3)	0.0049 (18)	0.0065 (18)	0.009 (2)
C4	0.016 (2)	0.074 (3)	0.047 (3)	0.008 (2)	0.0093 (18)	0.022 (2)
C5	0.022 (2)	0.072 (4)	0.048 (3)	-0.006 (2)	0.006 (2)	-0.007 (3)

Données cristallographiques

C11	0.0212 (19)	0.048 (3)	0.021 (2)	0.0120 (18)	0.0023 (15)	0.0074 (18)
C12	0.0224 (19)	0.038 (2)	0.024 (2)	0.0124 (17)	0.0047 (15)	0.0072 (17)
C13	0.028 (2)	0.043 (3)	0.024 (2)	0.0134 (18)	0.0008 (16)	0.0106 (18)
C14	0.033 (2)	0.031 (2)	0.026 (2)	0.0118 (17)	0.0071 (17)	0.0039 (17)
C15	0.031 (2)	0.056 (3)	0.030 (2)	0.027 (2)	0.0110 (17)	0.010 (2)
C16	0.031 (2)	0.066 (3)	0.019 (2)	0.027 (2)	0.0056 (16)	0.013 (2)
C17	0.0228 (19)	0.033 (2)	0.027 (2)	0.0121 (17)	0.0043 (16)	0.0056 (17)
C18	0.038 (2)	0.046 (3)	0.028 (2)	0.018 (2)	0.0090 (18)	0.0036 (19)
C21	0.0114 (17)	0.045 (2)	0.025 (2)	0.0088 (16)	0.0012 (14)	0.0119 (18)
C22	0.0184 (18)	0.028 (2)	0.031 (2)	0.0099 (15)	0.0077 (15)	0.0057 (17)
C23	0.024 (2)	0.045 (3)	0.029 (2)	0.0057 (18)	0.0048 (17)	0.0031 (19)
C24	0.030 (2)	0.034 (2)	0.037 (2)	0.0071 (18)	0.0089 (18)	0.0092 (19)
C25	0.035 (2)	0.028 (2)	0.050 (3)	0.0083 (18)	0.007 (2)	0.002 (2)
C26	0.023 (2)	0.041 (3)	0.034 (2)	0.0053 (17)	0.0008 (17)	-0.001 (2)
C27	0.0145 (18)	0.040 (2)	0.032 (2)	0.0097 (16)	0.0098 (16)	0.0103 (18)
C181	0.041 (3)	0.064 (3)	0.037 (3)	0.013 (2)	0.015 (2)	0.010 (2)
C182	0.061 (3)	0.089 (4)	0.043 (3)	0.051 (3)	0.014 (2)	-0.003 (3)
C183	0.053 (3)	0.059 (3)	0.039 (3)	0.011 (2)	0.012 (2)	-0.007 (2)
C28	0.072 (4)	0.054 (3)	0.072 (4)	0.023 (3)	0.020 (3)	0.033 (3)
C281	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)
C282	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)
C283	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)
C28A	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)
C28B	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)
C28C	0.120 (5)	0.061 (3)	0.074 (3)	0.048 (4)	-0.007 (4)	0.027 (3)

Tableau 28: Distances interatomiques (Å) dans le composé (8)

Co1—O2	1.937 (2)	C21—H21A	0.9700
Co1—O1	2.015 (3)	C21—H21B	0.9700
Co1—N2	2.117 (3)	C22—C23	1.404 (5)
Co1—O1 ⁱ	2.129 (2)	C22—C27	1.409 (5)
Co1—N1	2.264 (3)	C23—C24	1.391 (6)
Co1—Co1 ⁱ	3.2110 (11)	C23—H23	0.9300
N1—C11	1.475 (5)	C24—C25	1.397 (6)
N1—C21	1.507 (4)	C24—C28	1.522 (6)
N1—C1	1.514 (4)	C25—C26	1.403 (6)
N2—C5	1.480 (6)	C25—H25	0.9300
N2—C4	1.488 (5)	C26—C27	1.384 (6)

Données cristallographiques

N2—C3	1.504 (5)	C26—H26	0.9300
O1—C17	1.355 (4)	C181—H18A	0.9600
O1—Co1 ⁱ	2.129 (2)	C181—H18B	0.9600
O2—C27	1.331 (4)	C181—H18C	0.9600
C1—C2	1.507 (5)	C182—H18D	0.9600
C1—H1A	0.9700	C182—H18E	0.9600
C1—H1B	0.9700	C182—H18F	0.9600
C2—C3	1.522 (6)	C183—H18G	0.9600
C2—H2A	0.9700	C183—H18H	0.9600
C2—H2B	0.9700	C183—H18I	0.9600
C3—H3A	0.9700	C28—C282	1.462 (10)
C3—H3B	0.9700	C28—C28A	1.492 (10)
C4—H4A	0.9600	C28—C28B	1.573 (10)
C4—H4B	0.9600	C28—C283	1.576 (10)
C4—H4C	0.9600	C28—C281	1.587 (11)
C5—H5A	0.9600	C28—C28C	1.612 (11)
C5—H5B	0.9600	C281—H28A	0.9600
C5—H5C	0.9600	C281—H28B	0.9600
C11—C12	1.508 (5)	C281—H28C	0.9600
C11—H11A	0.9700	C282—H28D	0.9600
C11—H11B	0.9700	C282—H28E	0.9600
C12—C13	1.390 (5)	C282—H28F	0.9600
C12—C17	1.404 (5)	C283—H28G	0.9600
C13—C14	1.421 (5)	C283—H28H	0.9600
C13—H13	0.9300	C283—H28I	0.9600
C14—C15	1.395 (5)	C28A—H28J	0.9600
C14—C18	1.533 (5)	C28A—H28K	0.9600
C15—C16	1.394 (5)	C28A—H28L	0.9600
C15—H15	0.9300	C28B—H28M	0.9600
C16—C17	1.408 (5)	C28B—H28N	0.9600
C16—H16	0.9300	C28B—H28O	0.9600
C18—C181	1.533 (6)	C28C—H28P	0.9600
C18—C182	1.541 (6)	C28C—H28Q	0.9600
C18—C183	1.550 (6)	C28C—H28R	0.9600
C21—C22	1.488 (5)		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Données cristallographiques

Tableau 29 : Angles de liaison (°) dans le composé (8)

O2—Co1—O1	155.70 (10)	N1—C21—H21B	108.8
O2—Co1—N2	101.19 (12)	H21A—C21—H21B	107.7
O1—Co1—N2	103.01 (12)	C23—C22—C27	119.4 (4)
O2—Co1—O1 ⁱ	95.90 (10)	C23—C22—C21	121.0 (3)
O1—Co1—O1 ⁱ	78.43 (11)	C27—C22—C21	119.4 (3)
N2—Co1—O1 ⁱ	98.45 (11)	C24—C23—C22	123.0 (4)
O2—Co1—N1	88.88 (11)	C24—C23—H23	118.5
O1—Co1—N1	89.79 (10)	C22—C23—H23	118.5
N2—Co1—N1	98.35 (11)	C23—C24—C25	116.1 (4)
O1 ⁱ —Co1—N1	161.29 (10)	C23—C24—C28	122.4 (4)
O2—Co1—Co1 ⁱ	129.79 (8)	C25—C24—C28	121.5 (4)
O1—Co1—Co1 ⁱ	40.50 (7)	C24—C25—C26	122.3 (4)
N2—Co1—Co1 ⁱ	103.80 (9)	C24—C25—H25	118.9
O1 ⁱ —Co1—Co1 ⁱ	37.93 (7)	C26—C25—H25	118.9
N1—Co1—Co1 ⁱ	128.72 (8)	C27—C26—C25	120.6 (4)
C11—N1—C21	106.6 (3)	C27—C26—H26	119.7
C11—N1—C1	109.5 (3)	C25—C26—H26	119.7
C21—N1—C1	108.8 (3)	O2—C27—C26	121.4 (4)
C11—N1—Co1	105.9 (2)	O2—C27—C22	120.0 (4)
C21—N1—Co1	108.4 (2)	C26—C27—C22	118.5 (4)
C1—N1—Co1	117.2 (2)	C18—C181—H18A	109.5
C5—N2—C4	107.8 (3)	C18—C181—H18B	109.5
C5—N2—C3	109.4 (4)	H18A—C181—H18B	109.5
C4—N2—C3	109.5 (3)	C18—C181—H18C	109.5
C5—N2—Co1	107.2 (2)	H18A—C181—H18C	109.5
C4—N2—Co1	109.3 (3)	H18B—C181—H18C	109.5
C3—N2—Co1	113.6 (2)	C18—C182—H18D	109.5
C17—O1—Co1	123.8 (2)	C18—C182—H18E	109.5
C17—O1—Co1 ⁱ	131.7 (2)	H18D—C182—H18E	109.5
Co1—O1—Co1 ⁱ	101.57 (11)	C18—C182—H18F	109.5
C27—O2—Co1	127.9 (2)	H18D—C182—H18F	109.5
C2—C1—N1	115.1 (3)	H18E—C182—H18F	109.5
C2—C1—H1A	108.5	C18—C183—H18G	109.5
N1—C1—H1A	108.5	C18—C183—H18H	109.5
C2—C1—H1B	108.5	H18G—C183—H18H	109.5
N1—C1—H1B	108.5	C18—C183—H18I	109.5
H1A—C1—H1B	107.5	H18G—C183—H18I	109.5

Données cristallographiques

C1—C2—C3	114.6 (3)	H18H—C183—H18I	109.5
C1—C2—H2A	108.6	C282—C28—C28A	119.2 (7)
C3—C2—H2A	108.6	C282—C28—C24	122.9 (6)
C1—C2—H2B	108.6	C28A—C28—C24	116.5 (6)
C3—C2—H2B	108.6	C282—C28—C28B	38.3 (7)
H2A—C2—H2B	107.6	C28A—C28—C28B	115.5 (8)
N2—C3—C2	114.2 (4)	C24—C28—C28B	104.9 (5)
N2—C3—H3A	108.7	C282—C28—C283	110.1 (8)
C2—C3—H3A	108.7	C28A—C28—C283	56.3 (7)
N2—C3—H3B	108.7	C24—C28—C283	110.1 (5)
C2—C3—H3B	108.7	C28B—C28—C283	143.5 (7)
H3A—C3—H3B	107.6	C282—C28—C281	105.4 (8)
N2—C4—H4A	109.5	C28A—C28—C281	41.0 (7)
N2—C4—H4B	109.5	C24—C28—C281	107.9 (5)
H4A—C4—H4B	109.5	C28B—C28—C281	81.3 (8)
N2—C4—H4C	109.5	C283—C28—C281	97.2 (8)
H4A—C4—H4C	109.5	C282—C28—C28C	66.3 (8)
H4B—C4—H4C	109.5	C28A—C28—C28C	111.3 (8)
N2—C5—H5A	109.5	C24—C28—C28C	104.1 (5)
N2—C5—H5B	109.5	C28B—C28—C28C	103.1 (8)
H5A—C5—H5B	109.5	C283—C28—C28C	58.8 (7)
N2—C5—H5C	109.5	C281—C28—C28C	145.3 (7)
H5A—C5—H5C	109.5	C28—C281—H28A	109.5
H5B—C5—H5C	109.5	C28—C281—H28B	109.5
N1—C11—C12	114.2 (3)	H28A—C281—H28B	109.5
N1—C11—H11A	108.7	C28—C281—H28C	109.5
C12—C11—H11A	108.7	H28A—C281—H28C	109.5
N1—C11—H11B	108.7	H28B—C281—H28C	109.5
C12—C11—H11B	108.7	C28—C282—H28D	109.5
H11A—C11—H11B	107.6	C28—C282—H28E	109.5
C13—C12—C17	121.6 (3)	H28D—C282—H28E	109.5
C13—C12—C11	120.5 (3)	C28—C282—H28F	109.5
C17—C12—C11	117.9 (3)	H28D—C282—H28F	109.5
C12—C13—C14	122.2 (4)	H28E—C282—H28F	109.5
C12—C13—H13	118.9	C28—C283—H28G	109.5
C14—C13—H13	118.9	C28—C283—H28H	109.5
C15—C14—C13	115.4 (4)	H28G—C283—H28H	109.5
C15—C14—C18	124.4 (4)	C28—C283—H28I	109.5

Données cristallographiques

C13—C14—C18	120.2 (3)	H28G—C283—H28I	109.5
C16—C15—C14	123.0 (4)	H28H—C283—H28I	109.5
C16—C15—H15	118.5	C28—C28A—H28J	109.5
C14—C15—H15	118.5	C28—C28A—H28K	109.5
C15—C16—C17	121.1 (4)	H28J—C28A—H28K	109.5
C15—C16—H16	119.4	C28—C28A—H28L	109.5
C17—C16—H16	119.4	H28J—C28A—H28L	109.5
O1—C17—C12	120.3 (3)	H28K—C28A—H28L	109.5
O1—C17—C16	122.9 (3)	C28—C28B—H28M	109.5
C12—C17—C16	116.7 (4)	C28—C28B—H28N	109.5
C181—C18—C14	109.4 (4)	H28M—C28B—H28N	109.5
C181—C18—C182	108.6 (4)	C28—C28B—H28O	109.5
C14—C18—C182	111.8 (3)	H28M—C28B—H28O	109.5
C181—C18—C183	108.7 (4)	H28N—C28B—H28O	109.5
C14—C18—C183	110.9 (3)	C28—C28C—H28P	109.5
C182—C18—C183	107.5 (4)	C28—C28C—H28Q	109.5
C22—C21—N1	113.7 (3)	H28P—C28C—H28Q	109.5
C22—C21—H21A	108.8	C28—C28C—H28R	109.5
N1—C21—H21A	108.8	H28P—C28C—H28R	109.5
C22—C21—H21B	108.8	H28Q—C28C—H28R	109.5

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tableau 30 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (9)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Co1	0.15693 (3)	0.11312 (3)	0.56250 (2)	0.01778 (10)	
O1	0.22687 (17)	0.29590 (17)	0.67520 (14)	0.0255 (4)	
O2	0.05181 (16)	-0.03067 (17)	0.41821 (13)	0.0213 (4)	
N1	0.3506 (2)	0.20955 (19)	0.50274 (15)	0.0191 (4)	
N2	0.2094 (2)	-0.0029 (2)	0.62367 (17)	0.0262 (5)	
C1	0.4543 (2)	0.1679 (3)	0.5152 (2)	0.0248 (5)	
H1A	0.5476	0.2448	0.5199	0.030*	
H1B	0.4330	0.0840	0.4516	0.030*	
C2	0.4590 (3)	0.1352 (3)	0.6107 (2)	0.0290 (6)	
H2A	0.4607	0.2106	0.6724	0.035*	
H2B	0.5464	0.1358	0.6244	0.035*	
C3	0.3372 (3)	-0.0052 (3)	0.5991 (2)	0.0311 (6)	
H3A	0.3143	-0.0743	0.5261	0.037*	

Données cristallographiques

H3B	0.3664	-0.0383	0.6459	0.037*	
C4	0.2244 (3)	0.0597 (3)	0.7384 (2)	0.0378 (7)	
H4A	0.1400	0.0616	0.7536	0.057*	
H4B	0.3044	0.1558	0.7682	0.057*	
H4C	0.2387	0.0034	0.7695	0.057*	
C5	0.0935 (3)	-0.1505 (3)	0.5821 (3)	0.0377 (7)	
H5A	0.1161	-0.2030	0.6124	0.057*	
H5B	0.0791	-0.1930	0.5056	0.057*	
H5C	0.0085	-0.1530	0.6008	0.057*	
C11	0.4191 (2)	0.3656 (2)	0.55263 (19)	0.0231 (5)	
H11A	0.3542	0.3922	0.5323	0.028*	
H11B	0.5021	0.4057	0.5237	0.028*	
C12	0.4631 (2)	0.4311 (2)	0.66931 (19)	0.0217 (5)	
C13	0.3587 (2)	0.3906 (2)	0.7254 (2)	0.0228 (5)	
C14	0.3973 (3)	0.4573 (3)	0.8344 (2)	0.0283 (6)	
H14	0.3294	0.4301	0.8745	0.034*	
C15	0.5330 (3)	0.5626 (3)	0.8855 (2)	0.0287 (6)	
H15	0.5558	0.6065	0.9600	0.034*	
C16	0.6373 (3)	0.6061 (3)	0.8309 (2)	0.0256 (5)	
C17	0.5984 (3)	0.5367 (2)	0.7222 (2)	0.0242 (5)	
H17	0.6671	0.5626	0.6825	0.029*	
C18	0.7841 (3)	0.7301 (3)	0.8892 (2)	0.0330 (6)	
C18A	0.8820 (7)	0.7738 (8)	0.8167 (6)	0.0586 (10)	0.54
H18A	0.8369	0.7877	0.7645	0.088*	0.54
H18B	0.9031	0.7000	0.7808	0.088*	0.54
H18C	0.9683	0.8617	0.8584	0.088*	0.54
C18B	0.7712 (7)	0.8630 (7)	0.9485 (6)	0.0586 (10)	0.54
H18D	0.7296	0.8813	0.8976	0.088*	0.54
H18E	0.8638	0.9447	0.9858	0.088*	0.54
H18F	0.7123	0.8458	0.9989	0.088*	0.54
C18C	0.8474 (7)	0.7078 (8)	0.9697 (6)	0.0586 (10)	0.54
H18G	0.9408	0.7893	1.0048	0.088*	0.54
H18H	0.8537	0.6233	0.9360	0.088*	0.54
H18I	0.7897	0.6960	1.0215	0.088*	0.54
C18D	0.8903 (8)	0.7173 (9)	0.8287 (7)	0.0586 (10)	0.46
H18J	0.8905	0.6323	0.8225	0.088*	0.46
H18K	0.9825	0.7998	0.8656	0.088*	0.46
H18L	0.8670	0.7116	0.7585	0.088*	0.46

Données cristallographiques

C18E	0.7842 (8)	0.8625 (8)	0.8985 (7)	0.0586 (10)	0.46
H18M	0.7151	0.8712	0.9379	0.088*	0.46
H18N	0.7611	0.8566	0.8283	0.088*	0.46
H18O	0.8766	0.9448	0.9354	0.088*	0.46
C18F	0.8244 (9)	0.7470 (10)	1.0022 (6)	0.0586 (10)	0.46
H18P	0.7549	0.7553	1.0413	0.088*	0.46
H18Q	0.9158	0.8317	1.0374	0.088*	0.46
H18R	0.8279	0.6647	0.9994	0.088*	0.46
C21	0.3019 (2)	0.1706 (2)	0.38984 (19)	0.0222 (5)	
H21A	0.3826	0.2212	0.3625	0.027*	
H21B	0.2357	0.2025	0.3838	0.027*	
C22	0.2329 (2)	0.0169 (2)	0.32309 (19)	0.0211 (5)	
C23	0.1097 (2)	-0.0775 (2)	0.34061 (19)	0.0213 (5)	
C24	0.0500 (3)	-0.2192 (3)	0.2759 (2)	0.0312 (6)	
H24	-0.0318	-0.2861	0.2875	0.037*	
C25	0.1078 (3)	-0.2647 (3)	0.1946 (2)	0.0341 (7)	
H25	0.0634	-0.3623	0.1512	0.041*	
C26	0.2284 (3)	-0.1727 (3)	0.1744 (2)	0.0294 (6)	
C27	0.2892 (3)	-0.0319 (3)	0.2416 (2)	0.0254 (5)	
H27	0.3733	0.0341	0.2314	0.030*	
C28	0.2898 (3)	-0.2238 (3)	0.0828 (2)	0.0386 (7)	
C28A	0.1851 (9)	-0.3666 (10)	-0.0049 (6)	0.0643 (10)	0.50
H28A	0.0974	-0.3699	-0.0199	0.097*	0.50
H28B	0.1686	-0.4416	0.0174	0.097*	0.50
H28C	0.2226	-0.3795	-0.0684	0.097*	0.50
C28B	0.3145 (9)	-0.1245 (9)	0.0148 (6)	0.0643 (10)	0.50
H28D	0.2257	-0.1347	-0.0091	0.097*	0.50
H28E	0.3513	-0.1554	-0.0461	0.097*	0.50
H28F	0.3808	-0.0258	0.0600	0.097*	0.50
C28C	0.4203 (9)	-0.2027 (10)	0.1132 (6)	0.0643 (10)	0.50
H28G	0.4526	-0.2378	0.0507	0.097*	0.50
H28H	0.4143	-0.2533	0.1571	0.097*	0.50
H28I	0.4860	-0.1021	0.1531	0.097*	0.50
C28D	0.1887 (9)	-0.2969 (10)	-0.0127 (6)	0.0643 (10)	0.50
H28J	0.1013	-0.3677	-0.0051	0.097*	0.50
H28K	0.2219	-0.3432	-0.0694	0.097*	0.50
H28L	0.1733	-0.2303	-0.0293	0.097*	0.50
C28E	0.3229 (9)	-0.3348 (9)	0.1040 (6)	0.0643 (10)	0.50

Données cristallographiques

H28M	0.3926	-0.2857	0.1697	0.097*	0.50
H28N	0.3587	-0.3746	0.0458	0.097*	0.50
H28O	0.2374	-0.4104	0.1091	0.097*	0.50
C28F	0.4292 (9)	-0.1119 (9)	0.0833 (6)	0.0643 (10)	0.50
H28P	0.4911	-0.0679	0.1521	0.097*	0.50
H28Q	0.4197	-0.0408	0.0691	0.097*	0.50
H28R	0.4683	-0.1537	0.0291	0.097*	0.50
C100	0.2040 (3)	0.5512 (3)	0.6551 (3)	0.0372 (7)	
H100	0.2079	0.4720	0.6628	0.045*	
Cl11	0.18298 (10)	0.51987 (10)	0.52114 (7)	0.0535 (2)	
Cl12	0.35926 (10)	0.70712 (10)	0.72711 (9)	0.0658 (3)	
Cl13	0.06251 (9)	0.55717 (11)	0.70148 (8)	0.0572 (2)	

Tableau 31 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (9)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.01571 (16)	0.01449 (16)	0.01933 (17)	0.00610 (13)	0.00496 (12)	0.00517 (12)
O1	0.0167 (8)	0.0191 (8)	0.0278 (9)	0.0056 (7)	0.0056 (7)	0.0011 (7)
O2	0.0165 (8)	0.0188 (8)	0.0215 (9)	0.0070 (7)	0.0073 (7)	0.0037 (7)
N1	0.0182 (9)	0.0137 (9)	0.0203 (10)	0.0063 (8)	0.0054 (8)	0.0041 (8)
N2	0.0260 (11)	0.0280 (11)	0.0306 (12)	0.0153 (9)	0.0106 (9)	0.0159 (9)
C1	0.0198 (12)	0.0237 (12)	0.0298 (14)	0.0117 (10)	0.0097 (10)	0.0089 (10)
C2	0.0231 (13)	0.0316 (14)	0.0347 (15)	0.0168 (11)	0.0066 (11)	0.0122 (12)
C3	0.0316 (14)	0.0335 (14)	0.0411 (16)	0.0223 (12)	0.0140 (12)	0.0204 (12)
C4	0.0421 (17)	0.0529 (18)	0.0330 (16)	0.0296 (15)	0.0152 (13)	0.0249 (14)
C5	0.0337 (15)	0.0290 (14)	0.059 (2)	0.0152 (12)	0.0141 (14)	0.0273 (14)
C11	0.0211 (12)	0.0143 (11)	0.0254 (13)	0.0043 (9)	0.0060 (10)	0.0060 (9)
C12	0.0222 (12)	0.0151 (11)	0.0231 (12)	0.0090 (9)	0.0059 (10)	0.0036 (9)
C13	0.0185 (11)	0.0159 (11)	0.0272 (13)	0.0073 (9)	0.0047 (10)	0.0037 (10)
C14	0.0240 (13)	0.0264 (13)	0.0264 (13)	0.0097 (11)	0.0112 (10)	0.0065 (11)
C15	0.0262 (13)	0.0281 (13)	0.0213 (13)	0.0111 (11)	0.0036 (10)	0.0033 (10)
C16	0.0216 (12)	0.0218 (12)	0.0269 (13)	0.0091 (10)	0.0029 (10)	0.0058 (10)
C17	0.0198 (12)	0.0188 (11)	0.0290 (13)	0.0074 (10)	0.0083 (10)	0.0080 (10)
C18	0.0193 (12)	0.0339 (15)	0.0299 (14)	0.0043 (11)	-0.0012 (11)	0.0099 (12)
C18A	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)
C18B	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)
C18C	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)
C18D	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)
C18E	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)

Données cristallographiques

C18F	0.0344 (14)	0.054 (2)	0.053 (2)	0.0005 (13)	-0.0021 (14)	0.0170 (18)
C21	0.0224 (12)	0.0190 (11)	0.0217 (12)	0.0076 (10)	0.0086 (10)	0.0087 (10)
C22	0.0189 (11)	0.0177 (11)	0.0199 (12)	0.0066 (9)	0.0044 (9)	0.0046 (9)
C23	0.0183 (11)	0.0220 (12)	0.0203 (12)	0.0096 (10)	0.0069 (9)	0.0060 (10)
C24	0.0237 (13)	0.0195 (12)	0.0373 (15)	0.0056 (10)	0.0158 (11)	0.0052 (11)
C25	0.0278 (14)	0.0191 (12)	0.0386 (16)	0.0081 (11)	0.0135 (12)	-0.0004 (11)
C26	0.0243 (13)	0.0273 (13)	0.0270 (14)	0.0120 (11)	0.0101 (11)	0.0026 (11)
C27	0.0196 (12)	0.0229 (12)	0.0256 (13)	0.0064 (10)	0.0097 (10)	0.0077 (10)
C28	0.0276 (14)	0.0357 (15)	0.0328 (15)	0.0136 (12)	0.0137 (12)	-0.0034 (12)
C28A	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C28B	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C28C	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C28D	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C28E	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C28F	0.0666 (19)	0.076 (2)	0.0414 (16)	0.041 (2)	0.0287 (14)	0.0061 (17)
C100	0.0324 (15)	0.0351 (15)	0.0481 (18)	0.0172 (13)	0.0109 (13)	0.0213 (14)
Cl11	0.0564 (5)	0.0634 (5)	0.0478 (5)	0.0347 (5)	0.0164 (4)	0.0239 (4)
Cl12	0.0456 (5)	0.0488 (5)	0.0690 (6)	0.0048 (4)	0.0048 (4)	0.0163 (5)
Cl13	0.0515 (5)	0.0827 (7)	0.0694 (6)	0.0455 (5)	0.0330 (4)	0.0476 (5)

Tableau 32: Distances interatomiques (Å) dans le composé (9)

Co1—O1	1.9313 (17)	C18C—H18G	0.9800
Co1—O2	1.9890 (16)	C18C—H18H	0.9800
Co1—N2	2.127 (2)	C18C—H18I	0.9800
Co1—O2 ⁱ	2.1290 (16)	C18D—H18J	0.9800
Co1—N1	2.2553 (19)	C18D—H18K	0.9800
Co1—Co1 ⁱ	3.1902 (6)	C18D—H18L	0.9800
O1—C13	1.332 (3)	C18E—H18M	0.9800
O2—C23	1.356 (3)	C18E—H18N	0.9800
O2—Co1 ⁱ	2.1290 (16)	C18E—H18O	0.9800
N1—C1	1.487 (3)	C18F—H18P	0.9800
N1—C21	1.489 (3)	C18F—H18Q	0.9800
N1—C11	1.490 (3)	C18F—H18R	0.9800
N2—C4	1.477 (4)	C21—C22	1.493 (3)
N2—C5	1.480 (3)	C21—H21A	0.9900
N2—C3	1.486 (3)	C21—H21B	0.9900
C1—C2	1.519 (4)	C22—C27	1.389 (3)
C1—H1A	0.9900	C22—C23	1.398 (3)

Données cristallographiques

C1—H1B	0.9900	C23—C24	1.389 (3)
C2—C3	1.519 (4)	C24—C25	1.386 (4)
C2—H2A	0.9900	C24—H24	0.9500
C2—H2B	0.9900	C25—C26	1.388 (4)
C3—H3A	0.9900	C25—H25	0.9500
C3—H3B	0.9900	C26—C27	1.387 (4)
C4—H4A	0.9800	C26—C28	1.533 (3)
C4—H4B	0.9800	C27—H27	0.9500
C4—H4C	0.9800	C28—C28C	1.392 (9)
C5—H5A	0.9800	C28—C28D	1.420 (9)
C5—H5B	0.9800	C28—C28F	1.492 (9)
C5—H5C	0.9800	C28—C28A	1.534 (9)
C11—C12	1.490 (3)	C28—C28E	1.637 (10)
C11—H11A	0.9900	C28—C28B	1.685 (10)
C11—H11B	0.9900	C28A—H28A	0.9800
C12—C17	1.388 (3)	C28A—H28B	0.9800
C12—C13	1.404 (3)	C28A—H28C	0.9800
C13—C14	1.392 (4)	C28B—H28D	0.9800
C14—C15	1.385 (4)	C28B—H28E	0.9800
C14—H14	0.9500	C28B—H28F	0.9800
C15—C16	1.394 (4)	C28C—H28G	0.9800
C15—H15	0.9500	C28C—H28H	0.9800
C16—C17	1.390 (4)	C28C—H28I	0.9800
C16—C18	1.534 (3)	C28D—H28J	0.9800
C17—H17	0.9500	C28D—H28K	0.9800
C18—C18C	1.481 (8)	C28D—H28L	0.9800
C18—C18D	1.504 (8)	C28E—H28M	0.9800
C18—C18E	1.524 (9)	C28E—H28N	0.9800
C18—C18A	1.536 (7)	C28E—H28O	0.9800
C18—C18F	1.550 (8)	C28F—H28P	0.9800
C18—C18B	1.574 (8)	C28F—H28Q	0.9800
C18A—H18A	0.9800	C28F—H28R	0.9800
C18A—H18B	0.9800	C100—C113	1.744 (3)
C18A—H18C	0.9800	C100—C112	1.744 (3)
C18B—H18D	0.9800	C100—C111	1.762 (3)
C18B—H18E	0.9800	C100—H100	1.0000
C18B—H18F	0.9800		

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z+1$

Tableau 33 : Angles de liaison (°) dans le composé (9)

O1—Co1—O2	152.51 (8)	C18—C18B—H18F	109.5
O1—Co1—N2	106.56 (8)	H18D—C18B—H18F	109.5
O2—Co1—N2	100.81 (8)	H18E—C18B—H18F	109.5
O1—Co1—O2 ⁱ	95.24 (7)	C18—C18C—H18G	109.5
O2—Co1—O2 ⁱ	78.50 (7)	C18—C18C—H18H	109.5
N2—Co1—O2 ⁱ	97.55 (7)	H18G—C18C—H18H	109.5
O1—Co1—N1	87.72 (7)	C18—C18C—H18I	109.5
O2—Co1—N1	90.90 (7)	H18G—C18C—H18I	109.5
N2—Co1—N1	98.19 (8)	H18H—C18C—H18I	109.5
O2 ⁱ —Co1—N1	162.43 (7)	C18—C18D—H18J	109.5
O1—Co1—Co1 ⁱ	127.88 (5)	C18—C18D—H18K	109.5
O2—Co1—Co1 ⁱ	40.84 (5)	H18J—C18D—H18K	109.5
N2—Co1—Co1 ⁱ	101.81 (6)	C18—C18D—H18L	109.5
O2 ⁱ —Co1—Co1 ⁱ	37.66 (4)	H18J—C18D—H18L	109.5
N1—Co1—Co1 ⁱ	130.24 (5)	H18K—C18D—H18L	109.5
C13—O1—Co1	127.28 (15)	C18—C18E—H18M	109.5
C23—O2—Co1	124.69 (14)	C18—C18E—H18N	109.5
C23—O2—Co1 ⁱ	132.21 (14)	H18M—C18E—H18N	109.5
Co1—O2—Co1 ⁱ	101.50 (7)	C18—C18E—H18O	109.5
C1—N1—C21	110.28 (18)	H18M—C18E—H18O	109.5
C1—N1—C11	109.47 (18)	H18N—C18E—H18O	109.5
C21—N1—C11	104.66 (18)	C18—C18F—H18P	109.5
C1—N1—Co1	116.22 (15)	C18—C18F—H18Q	109.5
C21—N1—Co1	105.88 (13)	H18P—C18F—H18Q	109.5
C11—N1—Co1	109.67 (14)	C18—C18F—H18R	109.5
C4—N2—C5	108.0 (2)	H18P—C18F—H18R	109.5
C4—N2—C3	110.2 (2)	H18Q—C18F—H18R	109.5
C5—N2—C3	107.3 (2)	N1—C21—C22	114.0 (2)
C4—N2—Co1	106.38 (16)	N1—C21—H21A	108.8
C5—N2—Co1	109.46 (17)	C22—C21—H21A	108.8
C3—N2—Co1	115.18 (16)	N1—C21—H21B	108.8
N1—C1—C2	114.5 (2)	C22—C21—H21B	108.8
N1—C1—H1A	108.6	H21A—C21—H21B	107.7
C2—C1—H1A	108.6	C27—C22—C23	120.0 (2)
N1—C1—H1B	108.6	C27—C22—C21	119.8 (2)
C2—C1—H1B	108.6	C23—C22—C21	120.1 (2)
H1A—C1—H1B	107.6	O2—C23—C24	121.9 (2)

Données cristallographiques

C1—C2—C3	113.9 (2)	O2—C23—C22	120.5 (2)
C1—C2—H2A	108.8	C24—C23—C22	117.5 (2)
C3—C2—H2A	108.8	C25—C24—C23	121.2 (2)
C1—C2—H2B	108.8	C25—C24—H24	119.4
C3—C2—H2B	108.8	C23—C24—H24	119.4
H2A—C2—H2B	107.7	C24—C25—C26	122.2 (2)
N2—C3—C2	114.9 (2)	C24—C25—H25	118.9
N2—C3—H3A	108.6	C26—C25—H25	118.9
C2—C3—H3A	108.6	C27—C26—C25	116.0 (2)
N2—C3—H3B	108.6	C27—C26—C28	122.2 (2)
C2—C3—H3B	108.6	C25—C26—C28	121.8 (2)
H3A—C3—H3B	107.5	C26—C27—C22	123.0 (2)
N2—C4—H4A	109.5	C26—C27—H27	118.5
N2—C4—H4B	109.5	C22—C27—H27	118.5
H4A—C4—H4B	109.5	C28C—C28—C28D	135.8 (5)
N2—C4—H4C	109.5	C28C—C28—C28F	51.0 (5)
H4A—C4—H4C	109.5	C28D—C28—C28F	115.7 (6)
H4B—C4—H4C	109.5	C28C—C28—C26	114.2 (4)
N2—C5—H5A	109.5	C28D—C28—C26	109.5 (4)
N2—C5—H5B	109.5	C28F—C28—C26	113.4 (3)
H5A—C5—H5B	109.5	C28C—C28—C28A	116.4 (5)
N2—C5—H5C	109.5	C28D—C28—C28A	33.2 (5)
H5A—C5—H5C	109.5	C28F—C28—C28A	130.6 (4)
H5B—C5—H5C	109.5	C26—C28—C28A	114.2 (3)
N1—C11—C12	115.6 (2)	C28C—C28—C28E	53.3 (5)
N1—C11—H11A	108.4	C28D—C28—C28E	108.5 (5)
C12—C11—H11A	108.4	C28F—C28—C28E	103.3 (5)
N1—C11—H11B	108.4	C26—C28—C28E	105.7 (3)
C12—C11—H11B	108.4	C28A—C28—C28E	75.8 (5)
H11A—C11—H11B	107.4	C28C—C28—C28B	105.3 (5)
C17—C12—C13	120.3 (2)	C28D—C28—C28B	67.3 (5)
C17—C12—C11	122.4 (2)	C28F—C28—C28B	56.1 (5)
C13—C12—C11	117.1 (2)	C26—C28—C28B	106.5 (3)
O1—C13—C14	121.6 (2)	C28A—C28—C28B	97.7 (5)
O1—C13—C12	120.7 (2)	C28E—C28—C28B	146.8 (4)
C14—C13—C12	117.6 (2)	C28—C28A—H28A	109.5
C15—C14—C13	121.1 (2)	C28—C28A—H28B	109.5
C15—C14—H14	119.4	H28A—C28A—H28B	109.5

Données cristallographiques

C13—C14—H14	119.4	C28—C28A—H28C	109.5
C14—C15—C16	122.0 (2)	H28A—C28A—H28C	109.5
C14—C15—H15	119.0	H28B—C28A—H28C	109.5
C16—C15—H15	119.0	C28—C28B—H28D	109.5
C17—C16—C15	116.5 (2)	C28—C28B—H28E	109.5
C17—C16—C18	122.7 (2)	H28D—C28B—H28E	109.5
C15—C16—C18	120.8 (2)	C28—C28B—H28F	109.5
C12—C17—C16	122.5 (2)	H28D—C28B—H28F	109.5
C12—C17—H17	118.7	H28E—C28B—H28F	109.5
C16—C17—H17	118.7	C28—C28C—H28G	109.5
C18C—C18—C18D	87.4 (5)	C28—C28C—H28H	109.5
C18C—C18—C18E	128.3 (5)	H28G—C28C—H28H	109.5
C18D—C18—C18E	109.2 (5)	C28—C28C—H28I	109.5
C18C—C18—C16	112.3 (4)	H28G—C28C—H28I	109.5
C18D—C18—C16	110.9 (4)	H28H—C28C—H28I	109.5
C18E—C18—C16	106.7 (4)	C28—C28D—H28J	109.5
C18C—C18—C18A	111.7 (5)	C28—C28D—H28K	109.5
C18D—C18—C18A	30.0 (4)	H28J—C28D—H28K	109.5
C18E—C18—C18A	80.2 (5)	C28—C28D—H28L	109.5
C16—C18—C18A	114.1 (3)	H28J—C28D—H28L	109.5
C18C—C18—C18F	25.6 (4)	H28K—C28D—H28L	109.5
C18D—C18—C18F	109.8 (5)	C28—C28E—H28M	109.5
C18E—C18—C18F	107.1 (5)	C28—C28E—H28N	109.5
C16—C18—C18F	113.0 (4)	H28M—C28E—H28N	109.5
C18A—C18—C18F	127.5 (5)	C28—C28E—H28O	109.5
C18C—C18—C18B	107.0 (5)	H28M—C28E—H28O	109.5
C18D—C18—C18B	129.6 (5)	H28N—C28E—H28O	109.5
C18E—C18—C18B	26.5 (4)	C28—C28F—H28P	109.5
C16—C18—C18B	107.5 (3)	C28—C28F—H28Q	109.5
C18A—C18—C18B	103.6 (5)	H28P—C28F—H28Q	109.5
C18F—C18—C18B	82.9 (5)	C28—C28F—H28R	109.5
C18—C18A—H18A	109.5	H28P—C28F—H28R	109.5
C18—C18A—H18B	109.5	H28Q—C28F—H28R	109.5
H18A—C18A—H18B	109.5	Cl13—C100—Cl12	110.89 (18)
C18—C18A—H18C	109.5	Cl13—C100—Cl11	109.95 (17)
H18A—C18A—H18C	109.5	Cl12—C100—Cl11	110.23 (17)
H18B—C18A—H18C	109.5	Cl13—C100—H100	108.6
C18—C18B—H18D	109.5	Cl12—C100—H100	108.6

Données cristallographiques

C18—C18B—H18E	109.5	Cl11—C100—H100	108.6
H18D—C18B—H18E	109.5		

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z+1$

Tableau 34 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (10)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.50815 (8)	0.55886 (14)	0.36575 (6)	0.0179 (5)
Cl1	0.45903 (17)	0.3873 (3)	0.41671 (11)	0.0318 (7)
O1	0.6186 (4)	0.5370 (7)	0.4022 (3)	0.0254 (17)
O2	0.4617 (4)	0.4797 (7)	0.2925 (3)	0.0257 (17)
N1	0.5382 (5)	0.7586 (8)	0.3200 (3)	0.0212 (19)
N2	0.4542 (5)	0.7434 (8)	0.3985 (3)	0.0206 (19)
C11	0.5497 (6)	0.7174 (11)	0.2633 (4)	0.024 (2)
H11A	0.5923	0.6441	0.2693	0.029*
H11B	0.5667	0.8047	0.2463	0.029*
C12	0.6133 (6)	0.8272 (9)	0.3582 (4)	0.020 (2)
H12A	0.6058	0.8466	0.3957	0.024*
H12B	0.6228	0.9217	0.3420	0.024*
C14	0.3278 (6)	0.3251 (10)	0.2134 (4)	0.022 (2)
C13	0.4701 (6)	0.8670 (10)	0.3140 (4)	0.025 (2)
C15	0.2640 (6)	0.2599 (12)	0.1611 (5)	0.038 (3)
H15A	0.2248	0.3348	0.1447	0.057*
H15B	0.2380	0.1770	0.1733	0.057*
H15C	0.2895	0.2273	0.1329	0.057*
C16	0.2842 (7)	0.3672 (13)	0.2594 (5)	0.042 (3)
H16A	0.2461	0.4450	0.2447	0.063*
H16B	0.3231	0.4008	0.2938	0.063*
H16C	0.2567	0.2816	0.2680	0.063*
C17	0.3883 (6)	0.2007 (10)	0.2377 (4)	0.025 (2)
H17A	0.3606	0.1169	0.2476	0.037*
H17B	0.4278	0.2359	0.2714	0.037*
H17C	0.4143	0.1715	0.2093	0.037*
C18	0.3466 (10)	0.7138 (14)	0.0640 (5)	0.061 (4)
C19	0.2642 (9)	0.790 (2)	0.0608 (9)	0.131 (10)
H19A	0.2724	0.8674	0.0890	0.196*
H19B	0.2279	0.7171	0.0683	0.196*
H19C	0.2418	0.8310	0.0231	0.196*

Données cristallographiques

C20	0.329 (2)	0.597 (2)	0.0200 (7)	0.199 (17)
H20A	0.3085	0.6413	-0.0173	0.299*
H20B	0.2900	0.5299	0.0270	0.299*
H20C	0.3776	0.5436	0.0215	0.299*
C21	0.4013 (8)	0.8326 (14)	0.0485 (5)	0.049 (3)
H21A	0.4117	0.9102	0.0769	0.074*
H21B	0.3752	0.8738	0.0114	0.074*
H21C	0.4512	0.7877	0.0477	0.074*
C23	0.7563 (6)	0.3330 (10)	0.4215 (5)	0.029 (3)
C24	0.6901 (10)	0.2391 (13)	0.3825 (6)	0.071 (5)
H24A	0.6389	0.2836	0.3797	0.106*
H24B	0.6917	0.1408	0.3981	0.106*
H24C	0.6980	0.2337	0.3449	0.106*
C25	0.7457 (7)	0.3402 (12)	0.4831 (5)	0.042 (3)
H25A	0.7882	0.3987	0.5074	0.062*
H25B	0.7475	0.2415	0.4985	0.062*
H25C	0.6948	0.3850	0.4814	0.062*
C26	0.8377 (9)	0.2569 (15)	0.4256 (8)	0.079 (5)
H26A	0.8804	0.3137	0.4505	0.118*
H26B	0.8455	0.2514	0.3880	0.118*
H26C	0.8376	0.1585	0.4409	0.118*
C27	0.8962 (8)	0.7490 (15)	0.3424 (7)	0.059 (4)
C28	0.8965 (12)	0.673 (5)	0.2882 (9)	0.26 (3)
H28A	0.8996	0.5674	0.2943	0.397*
H28B	0.9421	0.7055	0.2763	0.397*
H28C	0.8480	0.6966	0.2588	0.397*
C29	0.8937 (17)	0.908 (2)	0.334 (2)	0.38 (4)
H29A	0.8444	0.9341	0.3058	0.563*
H29B	0.9384	0.9375	0.3203	0.563*
H29C	0.8968	0.9566	0.3695	0.563*
C30	0.9739 (9)	0.715 (3)	0.3855 (8)	0.111 (8)
H30A	0.9770	0.6102	0.3935	0.166*
H30B	0.9775	0.7690	0.4202	0.166*
H30C	1.0174	0.7435	0.3705	0.166*
C111	0.4744 (6)	0.6551 (10)	0.2216 (4)	0.021 (2)
C112	0.4358 (6)	0.5310 (9)	0.2379 (4)	0.022 (2)
C113	0.3701 (5)	0.4624 (10)	0.1968 (4)	0.021 (2)
C114	0.3453 (6)	0.5247 (10)	0.1422 (4)	0.031 (3)

Données cristallographiques

H114	0.3021	0.4805	0.1154	0.037*
C115	0.3804 (7)	0.6485 (10)	0.1245 (4)	0.034 (3)
C116	0.4455 (6)	0.7120 (10)	0.1653 (4)	0.027 (3)
H116	0.4707	0.7945	0.1551	0.033*
C121	0.6872 (6)	0.7276 (10)	0.3655 (4)	0.019 (2)
C122	0.6854 (6)	0.5836 (11)	0.3887 (4)	0.027 (3)
C123	0.7539 (6)	0.4913 (11)	0.3957 (4)	0.025 (2)
C124	0.8192 (6)	0.5519 (11)	0.3816 (4)	0.029 (3)
H124	0.8651	0.4933	0.3881	0.035*
C125	0.8222 (6)	0.6935 (11)	0.3585 (4)	0.028 (3)
C126	0.7540 (6)	0.7798 (11)	0.3515 (4)	0.027 (3)
H126	0.7533	0.8756	0.3369	0.032*
C131	0.4496 (6)	0.8739 (10)	0.3706 (4)	0.022 (2)
C132	0.4263 (6)	1.0032 (11)	0.3925 (4)	0.027 (2)
H132	0.4235	1.0925	0.3727	0.033*
C133	0.4072 (6)	0.9983 (11)	0.4446 (4)	0.028 (3)
H133	0.3922	1.0843	0.4602	0.033*
C134	0.4109 (6)	0.8646 (11)	0.4725 (4)	0.029 (3)
H134	0.3979	0.8585	0.5071	0.035*
C135	0.4340 (5)	0.7397 (10)	0.4485 (4)	0.020 (2)
H135	0.4358	0.6492	0.4674	0.025*

Tableau 35 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (10)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0214 (8)	0.0088 (7)	0.0190 (8)	-0.0023 (6)	-0.0016 (6)	0.0046 (6)
Cl1	0.0495 (18)	0.0167 (13)	0.0264 (15)	-0.0107 (12)	0.0062 (13)	0.0076 (11)
O1	0.017 (4)	0.020 (4)	0.032 (4)	-0.004 (3)	-0.004 (3)	0.014 (3)
O2	0.037 (4)	0.020 (4)	0.015 (4)	-0.013 (3)	-0.001 (3)	0.000 (3)
N1	0.020 (5)	0.011 (4)	0.024 (5)	-0.002 (3)	-0.007 (4)	0.004 (3)
N2	0.020 (5)	0.014 (4)	0.021 (5)	-0.002 (3)	-0.004 (4)	0.005 (4)
C11	0.031 (6)	0.019 (5)	0.020 (6)	-0.001 (4)	0.004 (5)	0.001 (4)
C12	0.028 (6)	0.004 (4)	0.027 (6)	-0.005 (4)	0.004 (5)	0.003 (4)
C14	0.019 (5)	0.016 (5)	0.029 (6)	-0.002 (4)	0.002 (5)	0.002 (4)
C13	0.035 (6)	0.013 (5)	0.028 (6)	0.014 (4)	0.010 (5)	0.013 (4)
C15	0.031 (7)	0.024 (6)	0.043 (7)	-0.010 (5)	-0.015 (5)	0.004 (5)
C16	0.028 (6)	0.035 (7)	0.063 (9)	0.007 (5)	0.011 (6)	-0.002 (6)
C17	0.022 (6)	0.014 (5)	0.036 (6)	-0.005 (4)	0.005 (5)	0.004 (4)
C18	0.103 (12)	0.040 (7)	0.018 (7)	-0.032 (8)	-0.017 (7)	0.013 (6)

Données cristallographiques

C19	0.049 (11)	0.152 (19)	0.154 (19)	-0.024 (11)	-0.031 (11)	0.122 (17)
C20	0.45 (5)	0.072 (13)	0.023 (10)	-0.09 (2)	-0.012 (17)	0.013 (9)
C21	0.057 (8)	0.056 (8)	0.029 (7)	-0.012 (7)	0.002 (6)	0.025 (6)
C23	0.036 (6)	0.012 (5)	0.036 (7)	0.005 (5)	0.006 (5)	0.010 (5)
C24	0.112 (13)	0.018 (6)	0.062 (10)	-0.010 (7)	-0.008 (9)	0.001 (6)
C25	0.040 (7)	0.026 (6)	0.054 (8)	-0.014 (5)	0.007 (6)	0.014 (6)
C26	0.077 (11)	0.041 (8)	0.129 (15)	0.037 (8)	0.047 (11)	0.047 (9)
C27	0.053 (9)	0.056 (8)	0.096 (12)	0.021 (7)	0.065 (9)	0.016 (8)
C28	0.058 (13)	0.68 (8)	0.075 (15)	-0.07 (3)	0.049 (12)	-0.07 (3)
C29	0.23 (3)	0.088 (17)	0.98 (11)	0.083 (19)	0.46 (6)	0.21 (4)
C30	0.034 (9)	0.19 (2)	0.095 (14)	-0.042 (11)	0.003 (9)	0.041 (14)
C111	0.032 (6)	0.012 (5)	0.020 (6)	0.001 (4)	0.007 (5)	-0.002 (4)
C112	0.031 (6)	0.007 (5)	0.027 (6)	0.004 (4)	0.010 (5)	0.000 (4)
C113	0.016 (5)	0.014 (5)	0.031 (6)	-0.001 (4)	0.000 (5)	-0.001 (5)
C114	0.036 (7)	0.017 (6)	0.024 (6)	-0.002 (5)	-0.016 (5)	0.007 (5)
C115	0.053 (8)	0.011 (5)	0.025 (6)	-0.002 (5)	-0.011 (6)	0.009 (5)
C116	0.051 (7)	0.012 (5)	0.015 (6)	-0.009 (5)	0.003 (5)	0.004 (4)
C121	0.021 (6)	0.012 (5)	0.021 (5)	-0.002 (4)	0.002 (4)	-0.003 (4)
C122	0.023 (6)	0.022 (6)	0.030 (6)	0.004 (5)	0.000 (5)	0.002 (5)
C123	0.031 (6)	0.019 (5)	0.022 (6)	0.006 (5)	0.004 (5)	-0.003 (4)
C124	0.035 (7)	0.024 (6)	0.033 (6)	0.014 (5)	0.017 (5)	-0.001 (5)
C125	0.033 (6)	0.024 (6)	0.032 (6)	0.004 (5)	0.017 (5)	0.000 (5)
C126	0.038 (7)	0.014 (5)	0.026 (6)	0.000 (5)	0.007 (5)	-0.001 (4)
C131	0.020 (5)	0.012 (5)	0.035 (6)	-0.006 (4)	0.009 (5)	-0.002 (5)
C132	0.028 (6)	0.021 (6)	0.029 (6)	-0.002 (5)	0.003 (5)	0.002 (5)
C133	0.019 (6)	0.028 (6)	0.034 (7)	0.000 (5)	0.005 (5)	-0.002 (5)
C134	0.023 (6)	0.038 (7)	0.022 (6)	-0.001 (5)	-0.001 (5)	0.002 (5)
C135	0.018 (5)	0.017 (5)	0.023 (6)	0.003 (4)	0.000 (4)	0.007 (4)

Tableau 36: Distances interatomiques (Å) dans le composé (10)

C11—H11B	0.9700	C28—H28A	0.9600
C12—C121	1.532 (13)	C28—H28B	0.9600
C12—H12A	0.9700	C28—H28C	0.9600
C12—H12B	0.9700	C29—H29A	0.9600
C14—C17	1.533 (13)	C29—H29B	0.9600
C14—C15	1.543 (14)	C29—H29C	0.9600
C14—C113	1.545 (13)	C30—H30A	0.9600
C14—C16	1.561 (15)	C30—H30B	0.9600

Données cristallographiques

C13—C131	1.512 (14)	C30—H30C	0.9600
C15—H15A	0.9600	C111—C116	1.409 (13)
C15—H15B	0.9600	C111—C112	1.414 (13)
C15—H15C	0.9600	C112—C113	1.424 (13)
C16—H16A	0.9600	C113—C114	1.391 (14)
C16—H16B	0.9600	C114—C115	1.392 (14)
C16—H16C	0.9600	C114—H114	0.9300
C17—H17A	0.9600	C115—C116	1.397 (14)
C17—H17B	0.9600	C116—H116	0.9300
C17—H17C	0.9600	C121—C126	1.381 (14)
C18—C20	1.46 (2)	C121—C122	1.416 (14)
C18—C115	1.535 (15)	C122—C123	1.421 (14)
C18—C21	1.545 (17)	C123—C124	1.384 (15)
C18—C19	1.57 (2)	C124—C125	1.398 (14)
C19—H19A	0.9600	C124—H124	0.9300
C19—H19B	0.9600	C125—C126	1.384 (14)
C19—H19C	0.9600	C126—H126	0.9300
C20—H20A	0.9600	C131—C132	1.386 (14)
C20—H20B	0.9600	C132—C133	1.392 (14)
C20—H20C	0.9600	C132—H132	0.9300
C21—H21A	0.9600	C133—C134	1.373 (14)
C21—H21B	0.9600	C133—H133	0.9300
C21—H21C	0.9600	C134—C135	1.376 (14)
C23—C24	1.521 (16)	C134—H134	0.9300
C23—C26	1.546 (16)	C135—H135	0.9300
C23—C123	1.550 (14)		

Tableau 37 : Angles de liaison (°) dans le composé (10)

O2—Fe1—O1	121.0 (3)	C23—C24—H24C	109.5
O2—Fe1—N2	121.7 (3)	H24A—C24—H24C	109.5
O1—Fe1—N2	113.4 (3)	H24B—C24—H24C	109.5
O2—Fe1—N1	86.2 (3)	C23—C25—H25A	109.5
O1—Fe1—N1	88.2 (3)	C23—C25—H25B	109.5
N2—Fe1—N1	75.7 (3)	H25A—C25—H25B	109.5
O2—Fe1—Cl1	97.4 (2)	C23—C25—H25C	109.5
O1—Fe1—Cl1	99.3 (2)	H25A—C25—H25C	109.5
N2—Fe1—Cl1	93.1 (2)	H25B—C25—H25C	109.5
N1—Fe1—Cl1	168.3 (2)	C23—C26—H26A	109.5

Données cristallographiques

C122—O1—Fe1	132.8 (6)	C23—C26—H26B	109.5
C112—O2—Fe1	137.2 (6)	H26A—C26—H26B	109.5
C11—N1—C12	110.6 (7)	C23—C26—H26C	109.5
C11—N1—C13	112.2 (7)	H26A—C26—H26C	109.5
C12—N1—C13	108.3 (7)	H26B—C26—H26C	109.5
C11—N1—Fe1	111.5 (5)	C29—C27—C28	110 (3)
C12—N1—Fe1	107.8 (5)	C29—C27—C30	107 (2)
C13—N1—Fe1	106.3 (6)	C28—C27—C30	107.4 (16)
C131—N2—C135	118.5 (8)	C29—C27—C125	111.5 (11)
C131—N2—Fe1	117.1 (6)	C28—C27—C125	106.8 (14)
C135—N2—Fe1	123.9 (6)	C30—C27—C125	114.5 (12)
N1—C11—C111	113.0 (8)	C27—C28—H28A	109.5
N1—C11—H11A	109.0	C27—C28—H28B	109.5
C111—C11—H11A	109.0	H28A—C28—H28B	109.5
N1—C11—H11B	109.0	C27—C28—H28C	109.5
C111—C11—H11B	109.0	H28A—C28—H28C	109.5
H11A—C11—H11B	107.8	H28B—C28—H28C	109.5
N1—C12—C121	112.5 (7)	C27—C29—H29A	109.5
N1—C12—H12A	109.1	C27—C29—H29B	109.5
C121—C12—H12A	109.1	H29A—C29—H29B	109.5
N1—C12—H12B	109.1	C27—C29—H29C	109.5
C121—C12—H12B	109.1	H29A—C29—H29C	109.5
H12A—C12—H12B	107.8	H29B—C29—H29C	109.5
C17—C14—C15	107.0 (8)	C27—C30—H30A	109.5
C17—C14—C113	111.1 (8)	C27—C30—H30B	109.5
C15—C14—C113	111.9 (8)	H30A—C30—H30B	109.5
C17—C14—C16	108.6 (8)	C27—C30—H30C	109.5
C15—C14—C16	107.4 (9)	H30A—C30—H30C	109.5
C113—C14—C16	110.7 (8)	H30B—C30—H30C	109.5
N1—C13—C131	108.6 (7)	C116—C111—C112	119.4 (9)
C14—C15—H15A	109.5	C116—C111—C11	120.9 (8)
C14—C15—H15B	109.5	C112—C111—C11	119.5 (8)
H15A—C15—H15B	109.5	O2—C112—C111	119.3 (8)
C14—C15—H15C	109.5	O2—C112—C113	120.9 (8)
H15A—C15—H15C	109.5	C111—C112—C113	119.7 (9)
H15B—C15—H15C	109.5	C114—C113—C112	117.5 (9)
C14—C16—H16A	109.5	C114—C113—C14	121.9 (8)
C14—C16—H16B	109.5	C112—C113—C14	120.6 (8)

Données cristallographiques

H16A—C16—H16B	109.5	C113—C114—C115	124.8 (9)
C14—C16—H16C	109.5	C113—C114—H114	117.6
H16A—C16—H16C	109.5	C115—C114—H114	117.6
H16B—C16—H16C	109.5	C114—C115—C116	116.5 (9)
C14—C17—H17A	109.5	C114—C115—C18	121.2 (9)
C14—C17—H17B	109.5	C116—C115—C18	122.3 (9)
H17A—C17—H17B	109.5	C115—C116—C111	122.1 (9)
C14—C17—H17C	109.5	C115—C116—H116	119.0
H17A—C17—H17C	109.5	C111—C116—H116	119.0
H17B—C17—H17C	109.5	C126—C121—C122	121.6 (9)
C20—C18—C115	111.4 (11)	C126—C121—C12	120.4 (8)
C20—C18—C21	109.5 (14)	C122—C121—C12	118.0 (8)
C115—C18—C21	113.7 (10)	O1—C122—C121	119.7 (8)
C20—C18—C19	106.2 (18)	O1—C122—C123	122.2 (9)
C115—C18—C19	108.1 (12)	C121—C122—C123	118.1 (9)
C21—C18—C19	107.6 (11)	C124—C123—C122	117.1 (9)
C18—C19—H19A	109.5	C124—C123—C23	122.1 (9)
C18—C19—H19B	109.5	C122—C123—C23	120.7 (9)
H19A—C19—H19B	109.5	C123—C124—C125	125.7 (9)
C18—C19—H19C	109.5	C123—C124—H124	117.2
H19A—C19—H19C	109.5	C125—C124—H124	117.2
H19B—C19—H19C	109.5	C126—C125—C124	115.7 (9)
C18—C20—H20A	109.5	C126—C125—C27	122.4 (9)
C18—C20—H20B	109.5	C124—C125—C27	121.9 (10)
H20A—C20—H20B	109.5	C121—C126—C125	121.8 (9)
C18—C20—H20C	109.5	C121—C126—H126	119.1
H20A—C20—H20C	109.5	C125—C126—H126	119.1
H20B—C20—H20C	109.5	N2—C131—C132	121.5 (9)
C18—C21—H21A	109.5	N2—C131—C13	115.0 (8)
C18—C21—H21B	109.5	C132—C131—C13	123.5 (9)
H21A—C21—H21B	109.5	C131—C132—C133	119.4 (9)
C18—C21—H21C	109.5	C131—C132—H132	120.3
H21A—C21—H21C	109.5	C133—C132—H132	120.3
H21B—C21—H21C	109.5	C134—C133—C132	119.0 (10)
C24—C23—C26	108.0 (11)	C134—C133—H133	120.5
C24—C23—C123	109.3 (9)	C132—C133—H133	120.5
C26—C23—C123	110.6 (9)	C133—C134—C135	119.0 (10)
C24—C23—C25	110.3 (10)	C133—C134—H134	120.5

Données cristallographiques

C26—C23—C25	108.0 (10)	C135—C134—H134	120.5
C123—C23—C25	110.5 (8)	N2—C135—C134	122.6 (9)
C23—C24—H24A	109.5	N2—C135—H135	118.7
C23—C24—H24B	109.5	C134—C135—H135	118.7
H24A—C24—H24B	109.5		

Tableau 38 : Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé $\text{H}_2\text{3}$ (11)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.8247 (3)	0.14605 (16)	0.47290 (10)	0.0353 (5)
O1	0.9189 (7)	0.4709 (4)	0.5895 (3)	0.0292 (9)
H1	0.8881	0.4052	0.5384	0.044*
C1	0.9041 (9)	0.2788 (6)	0.6699 (4)	0.0252 (12)
C2	0.8606 (9)	0.4088 (5)	0.6624 (4)	0.0221 (11)
C3	0.7653 (9)	0.4810 (5)	0.7303 (4)	0.0219 (11)
C4	0.7100 (9)	0.4140 (6)	0.8031 (4)	0.0256 (12)
H4	0.6431	0.4603	0.8493	0.031*
C5	0.7469 (9)	0.2835 (6)	0.8120 (4)	0.0252 (12)
C6	0.8446 (10)	0.2173 (6)	0.7434 (4)	0.0270 (12)
H6	0.8711	0.1277	0.7471	0.032*
C11	1.0105 (11)	0.2040 (6)	0.5983 (4)	0.0320 (13)
H11A	1.0364	0.1177	0.6179	0.038*
H11B	1.1723	0.2708	0.6014	0.038*
C12	0.5166 (12)	0.0711 (6)	0.4863 (5)	0.0393 (15)
H12A	0.4872	0.1416	0.5370	0.047*
H12B	0.3953	0.0558	0.4242	0.047*
C31	0.7232 (10)	0.6259 (6)	0.7259 (4)	0.0265 (12)
C32	0.5982 (12)	0.6751 (7)	0.8028 (5)	0.0381 (15)
H32A	0.4395	0.6018	0.7922	0.057*
H32B	0.5745	0.7680	0.7976	0.057*
H32C	0.7006	0.6871	0.8677	0.057*
C33	0.9709 (11)	0.7440 (6)	0.7458 (4)	0.0352 (14)
H33A	1.0692	0.7561	0.8115	0.053*
H33B	0.9445	0.8362	0.7403	0.053*
H33C	1.0568	0.7151	0.6982	0.053*
C34	0.5609 (11)	0.6167 (7)	0.6267 (4)	0.0381 (14)
H34A	0.6454	0.5986	0.5763	0.057*
H34B	0.5264	0.7085	0.6285	0.057*

Données cristallographiques

H34C	0.4074	0.5370	0.6120	0.057*
C51	0.6748 (10)	0.2104 (6)	0.8900 (4)	0.0327 (13)
C52	0.6290 (19)	0.3122 (9)	0.9712 (6)	0.071 (3)
H52A	0.7763	0.3964	1.0015	0.106*
H52B	0.5875	0.2609	1.0200	0.106*
H52C	0.4936	0.3451	0.9445	0.106*
C53	0.4435 (13)	0.0818 (8)	0.8410 (5)	0.0560 (19)
H53A	0.3109	0.1170	0.8147	0.084*
H53B	0.3984	0.0290	0.8887	0.084*
H53C	0.4725	0.0165	0.7881	0.084*
C54	0.8736 (14)	0.1526 (11)	0.9354 (6)	0.067 (2)
H54A	0.8892	0.0756	0.8859	0.100*
H54B	0.8299	0.1132	0.9888	0.100*
H54C	1.0293	0.2319	0.9604	0.100*

Tableau 39 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé H₂3 (11)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0479 (10)	0.0295 (9)	0.0344 (9)	0.0129 (7)	0.0226 (7)	0.0092 (6)
O1	0.037 (2)	0.024 (2)	0.034 (2)	0.0115 (17)	0.0192 (17)	0.0117 (16)
C1	0.024 (3)	0.020 (3)	0.030 (3)	0.009 (2)	0.007 (2)	0.003 (2)
C2	0.019 (3)	0.019 (3)	0.030 (3)	0.006 (2)	0.010 (2)	0.007 (2)
C3	0.015 (2)	0.020 (3)	0.029 (3)	0.004 (2)	0.006 (2)	0.005 (2)
C4	0.020 (3)	0.026 (3)	0.030 (3)	0.007 (2)	0.010 (2)	0.003 (2)
C5	0.023 (3)	0.022 (3)	0.030 (3)	0.007 (2)	0.008 (2)	0.007 (2)
C6	0.027 (3)	0.024 (3)	0.031 (3)	0.009 (2)	0.009 (2)	0.008 (2)
C11	0.037 (3)	0.027 (3)	0.042 (3)	0.017 (3)	0.022 (3)	0.010 (2)
C12	0.049 (4)	0.027 (3)	0.042 (3)	0.013 (3)	0.009 (3)	0.010 (3)
C31	0.028 (3)	0.021 (3)	0.032 (3)	0.012 (2)	0.009 (2)	0.006 (2)
C32	0.043 (4)	0.034 (3)	0.048 (4)	0.024 (3)	0.021 (3)	0.009 (3)
C33	0.035 (3)	0.022 (3)	0.045 (3)	0.010 (3)	0.007 (3)	0.005 (2)
C34	0.035 (3)	0.038 (3)	0.042 (3)	0.020 (3)	0.003 (3)	0.009 (3)
C51	0.033 (3)	0.035 (3)	0.032 (3)	0.008 (3)	0.011 (2)	0.013 (2)
C52	0.122 (8)	0.054 (5)	0.055 (5)	0.027 (5)	0.059 (5)	0.022 (4)
C53	0.050 (4)	0.055 (5)	0.059 (4)	0.001 (4)	0.015 (3)	0.026 (4)
C54	0.057 (5)	0.112 (7)	0.062 (5)	0.045 (5)	0.026 (4)	0.057 (5)

Tableau 40: Distances interatomiques (Å) dans le composé H₂3 (11)

S1—C11	1.821 (6)	C31—C33	1.539 (8)
S1—C12	1.834 (7)	C32—H32A	0.9800
O1—C2	1.377 (6)	C32—H32B	0.9800
O1—H1	0.8400	C32—H32C	0.9800
C1—C6	1.383 (7)	C33—H33A	0.9800
C1—C2	1.397 (7)	C33—H33B	0.9800
C1—C11	1.498 (7)	C33—H33C	0.9800
C2—C3	1.403 (7)	C34—H34A	0.9800
C3—C4	1.396 (7)	C34—H34B	0.9800
C3—C31	1.530 (7)	C34—H34C	0.9800
C4—C5	1.391 (8)	C51—C52	1.516 (9)
C4—H4	0.9500	C51—C53	1.522 (9)
C5—C6	1.393 (7)	C51—C54	1.529 (9)
C5—C51	1.525 (7)	C52—H52A	0.9800
C6—H6	0.9500	C52—H52B	0.9800
C11—H11A	0.9900	C52—H52C	0.9800
C11—H11B	0.9900	C53—H53A	0.9800
C12—C12 ⁱ	1.507 (12)	C53—H53B	0.9800
C12—H12A	0.9900	C53—H53C	0.9800
C12—H12B	0.9900	C54—H54A	0.9800
C31—C32	1.531 (7)	C54—H54B	0.9800
C31—C34	1.535 (8)	C54—H54C	0.9800

Tableau 41 : Angles de liaison (°) dans le composé H₂3 (11)

C11—S1—C12	102.3 (3)	H32A—C32—H32B	109.5
C2—O1—H1	109.5	C31—C32—H32C	109.5
C6—C1—C2	119.6 (5)	H32A—C32—H32C	109.5
C6—C1—C11	119.7 (5)	H32B—C32—H32C	109.5
C2—C1—C11	120.7 (5)	C31—C33—H33A	109.5
O1—C2—C1	120.1 (4)	C31—C33—H33B	109.5
O1—C2—C3	118.8 (4)	H33A—C33—H33B	109.5
C1—C2—C3	121.1 (5)	C31—C33—H33C	109.5
C4—C3—C2	116.7 (5)	H33A—C33—H33C	109.5
C4—C3—C31	121.0 (4)	H33B—C33—H33C	109.5
C2—C3—C31	122.3 (4)	C31—C34—H34A	109.5
C5—C4—C3	124.0 (5)	C31—C34—H34B	109.5

Données cristallographiques

C5—C4—H4	118.0	H34A—C34—H34B	109.5
C3—C4—H4	118.0	C31—C34—H34C	109.5
C4—C5—C6	117.0 (5)	H34A—C34—H34C	109.5
C4—C5—C51	122.5 (5)	H34B—C34—H34C	109.5
C6—C5—C51	120.5 (5)	C52—C51—C53	109.5 (6)
C1—C6—C5	121.7 (5)	C52—C51—C5	112.7 (5)
C1—C6—H6	119.2	C53—C51—C5	107.7 (5)
C5—C6—H6	119.2	C52—C51—C54	108.0 (6)
C1—C11—S1	114.7 (4)	C53—C51—C54	108.1 (6)
C1—C11—H11A	108.6	C5—C51—C54	110.8 (5)
S1—C11—H11A	108.6	C51—C52—H52A	109.5
C1—C11—H11B	108.6	C51—C52—H52B	109.5
S1—C11—H11B	108.6	H52A—C52—H52B	109.5
H11A—C11—H11B	107.6	C51—C52—H52C	109.5
C12 ⁱ —C12—S1	111.4 (6)	H52A—C52—H52C	109.5
C12 ⁱ —C12—H12A	109.4	H52B—C52—H52C	109.5
S1—C12—H12A	109.4	C51—C53—H53A	109.5
C12 ⁱ —C12—H12B	109.4	C51—C53—H53B	109.5
S1—C12—H12B	109.4	H53A—C53—H53B	109.5
H12A—C12—H12B	108.0	C51—C53—H53C	109.5
C3—C31—C32	112.0 (4)	H53A—C53—H53C	109.5
C3—C31—C34	111.8 (4)	H53B—C53—H53C	109.5
C32—C31—C34	106.9 (5)	C51—C54—H54A	109.5
C3—C31—C33	109.2 (4)	C51—C54—H54B	109.5
C32—C31—C33	107.4 (5)	H54A—C54—H54B	109.5
C34—C31—C33	109.4 (5)	C51—C54—H54C	109.5
C31—C32—H32A	109.5	H54A—C54—H54C	109.5
C31—C32—H32B	109.5	H54B—C54—H54C	109.5

Code de symmetrie: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Tableau 42: Les positions atomiques et facteurs d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé (13)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.55575 (2)	0.57360 (2)	0.49007 (2)	0.01682 (9)
Cu2	0.45096 (2)	0.49502 (2)	0.40181 (2)	0.01816 (9)
S11	0.65986 (3)	0.63073 (3)	0.44197 (2)	0.02221 (14)
S12	0.58005 (4)	0.68642 (3)	0.51350 (3)	0.02361 (14)
S21	0.53126 (4)	0.57041 (3)	0.33674 (3)	0.02994 (17)

Données cristallographiques

S22	0.46030 (3)	0.40624 (3)	0.35848 (3)	0.02324 (14)
O1	0.48546 (8)	0.57650 (8)	0.44770 (6)	0.0148 (3)
O2	0.51774 (8)	0.48339 (8)	0.45304 (6)	0.0122 (3)
O3	0.61443 (8)	0.56869 (8)	0.54286 (6)	0.0153 (3)
O4	0.38563 (10)	0.49030 (10)	0.35331 (7)	0.0253 (4)
C1	0.66600 (15)	0.71042 (15)	0.43243 (12)	0.0339 (7)
H1A	0.7088	0.7406	0.4182	0.041*
H1B	0.6329	0.7057	0.4082	0.041*
C2	0.65685 (15)	0.73926 (13)	0.48122 (14)	0.0344 (7)
H2A	0.6590	0.7807	0.4735	0.041*
H2B	0.6929	0.7485	0.5040	0.041*
C3	0.55426 (16)	0.51626 (18)	0.30512 (11)	0.0347 (7)
H3A	0.5716	0.5340	0.2719	0.042*
H3B	0.5891	0.5156	0.3243	0.042*
C4	0.49839 (16)	0.44672 (17)	0.29911 (10)	0.0315 (6)
H4A	0.5147	0.4212	0.2820	0.038*
H4B	0.4651	0.4471	0.2776	0.038*
C111	0.70898 (12)	0.64789 (12)	0.49752 (10)	0.0179 (4)
C112	0.67792 (11)	0.61480 (11)	0.54279 (9)	0.0161 (4)
C113	0.71592 (13)	0.63292 (13)	0.58704 (11)	0.0233 (5)
H113	0.6972	0.6114	0.6173	0.028*
C114	0.78126 (13)	0.68278 (14)	0.58611 (12)	0.0278 (6)
H114	0.8055	0.6946	0.6160	0.033*
C115	0.81090 (13)	0.71525 (13)	0.54148 (12)	0.0257 (5)
H115	0.8545	0.7489	0.5415	0.031*
C116	0.77513 (12)	0.69730 (13)	0.49696 (11)	0.0222 (5)
H116	0.7950	0.7180	0.4667	0.027*
C121	0.52480 (13)	0.68890 (12)	0.46928 (10)	0.0207 (5)
C122	0.48409 (12)	0.63235 (11)	0.44074 (9)	0.0160 (4)
C123	0.44157 (13)	0.63680 (13)	0.40593 (12)	0.0248 (5)
H123	0.4121	0.5997	0.3878	0.030*
C124	0.44294 (16)	0.69593 (16)	0.39823 (16)	0.0398 (8)
H124	0.4153	0.6981	0.3741	0.048*
C125	0.48457 (18)	0.75182 (16)	0.42577 (18)	0.0461 (10)
H125	0.4854	0.7912	0.4199	0.055*
C126	0.52471 (16)	0.74788 (14)	0.46196 (15)	0.0344 (7)
H126	0.5518	0.7845	0.4816	0.041*
C211	0.46861 (18)	0.56622 (14)	0.29693 (10)	0.0312 (7)

Données cristallographiques

C212	0.40260 (17)	0.52576 (14)	0.31159 (10)	0.0292 (6)
C213	0.3542 (2)	0.5268 (2)	0.28049 (13)	0.0451 (9)
H213	0.3100	0.5001	0.2884	0.054*
C214	0.3721 (3)	0.5673 (3)	0.23812 (15)	0.0679 (17)
H214	0.3396	0.5681	0.2186	0.082*
C215	0.4365 (4)	0.6060 (3)	0.22451 (14)	0.0727 (18)
H215	0.4474	0.6320	0.1956	0.087*
C216	0.4851 (3)	0.60639 (18)	0.25374 (12)	0.0512 (11)
H216	0.5290	0.6333	0.2449	0.061*
C221	0.52927 (13)	0.41460 (12)	0.39195 (10)	0.0205 (5)
C222	0.55147 (12)	0.45443 (11)	0.43550 (9)	0.0150 (4)
C223	0.60744 (13)	0.46224 (13)	0.46037 (10)	0.0219 (5)
H223	0.6230	0.4886	0.4890	0.026*
C224	0.63987 (16)	0.43038 (16)	0.44213 (13)	0.0319 (6)
H224	0.6771	0.4357	0.4588	0.038*
C225	0.61720 (19)	0.39083 (18)	0.39933 (14)	0.0381 (7)
H225	0.6395	0.3702	0.3873	0.046*
C226	0.56169 (17)	0.38216 (16)	0.37469 (13)	0.0334 (7)
H226	0.5458	0.3547	0.3466	0.040*

Tableau 43 : Facteurs d'agitation anisotropique (\AA^2) dans le composé (13)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01808 (15)	0.01504 (15)	0.01580 (15)	0.00712 (11)	0.00051 (10)	0.00072 (10)
Cu2	0.01964 (16)	0.01713 (15)	0.01549 (15)	0.00754 (12)	-0.00015 (10)	0.00066 (10)
S11	0.0176 (3)	0.0238 (3)	0.0169 (3)	0.0042 (2)	0.0051 (2)	0.0029 (2)
S12	0.0332 (3)	0.0138 (3)	0.0233 (3)	0.0113 (2)	-0.0086 (2)	-0.0053 (2)
S21	0.0308 (4)	0.0218 (3)	0.0166 (3)	-0.0023 (3)	0.0056 (2)	0.0015 (2)
S22	0.0224 (3)	0.0198 (3)	0.0226 (3)	0.0069 (2)	0.0000 (2)	-0.0085 (2)
O1	0.0201 (8)	0.0107 (7)	0.0154 (7)	0.0090 (6)	-0.0020 (6)	-0.0004 (6)
O2	0.0130 (7)	0.0127 (7)	0.0127 (7)	0.0078 (6)	0.0024 (5)	-0.0010 (5)
O3	0.0113 (7)	0.0147 (7)	0.0160 (7)	0.0035 (6)	0.0004 (6)	0.0033 (6)
O4	0.0238 (9)	0.0245 (9)	0.0220 (9)	0.0080 (8)	-0.0069 (7)	0.0055 (7)
C1	0.0231 (13)	0.0287 (14)	0.0377 (16)	0.0037 (11)	0.0009 (11)	0.0208 (12)
C2	0.0242 (13)	0.0119 (11)	0.061 (2)	0.0045 (10)	-0.0151 (13)	0.0016 (12)
C3	0.0290 (14)	0.0454 (18)	0.0186 (12)	0.0102 (13)	0.0096 (11)	0.0016 (12)
C4	0.0369 (15)	0.0423 (17)	0.0154 (11)	0.0199 (14)	0.0011 (11)	-0.0088 (11)
C111	0.0131 (10)	0.0177 (10)	0.0219 (11)	0.0070 (9)	0.0035 (8)	0.0001 (8)
C112	0.0122 (10)	0.0134 (10)	0.0222 (11)	0.0060 (8)	0.0015 (8)	0.0010 (8)

Données cristallographiques

C113	0.0191 (11)	0.0228 (12)	0.0259 (12)	0.0090 (10)	-0.0040 (9)	0.0006 (10)
C114	0.0175 (12)	0.0256 (13)	0.0355 (15)	0.0072 (10)	-0.0079 (10)	-0.0029 (11)
C115	0.0126 (10)	0.0190 (11)	0.0430 (16)	0.0061 (9)	-0.0014 (10)	-0.0020 (11)
C116	0.0147 (11)	0.0185 (11)	0.0330 (13)	0.0079 (9)	0.0071 (9)	0.0028 (10)
C121	0.0211 (11)	0.0142 (10)	0.0292 (12)	0.0106 (9)	-0.0007 (9)	-0.0014 (9)
C122	0.0167 (10)	0.0123 (9)	0.0204 (10)	0.0082 (8)	0.0033 (8)	0.0033 (8)
C123	0.0198 (12)	0.0196 (12)	0.0361 (14)	0.0107 (10)	-0.0041 (10)	0.0006 (10)
C124	0.0300 (15)	0.0255 (14)	0.070 (2)	0.0182 (13)	-0.0166 (15)	0.0031 (15)
C125	0.0356 (17)	0.0226 (14)	0.088 (3)	0.0205 (13)	-0.0170 (18)	-0.0004 (16)
C126	0.0295 (14)	0.0147 (12)	0.062 (2)	0.0130 (11)	-0.0086 (14)	-0.0054 (12)
C211	0.0533 (19)	0.0194 (12)	0.0145 (11)	0.0135 (13)	0.0001 (11)	0.0026 (9)
C212	0.0491 (18)	0.0244 (13)	0.0166 (11)	0.0202 (13)	-0.0109 (11)	-0.0022 (10)
C213	0.071 (3)	0.049 (2)	0.0300 (16)	0.041 (2)	-0.0256 (17)	-0.0106 (15)
C214	0.138 (5)	0.069 (3)	0.0280 (18)	0.076 (4)	-0.036 (3)	-0.0106 (19)
C215	0.156 (6)	0.064 (3)	0.0204 (16)	0.072 (4)	-0.002 (2)	0.0124 (17)
C216	0.096 (3)	0.0330 (17)	0.0193 (14)	0.028 (2)	0.0089 (17)	0.0106 (13)
C221	0.0239 (12)	0.0163 (10)	0.0231 (11)	0.0113 (9)	0.0055 (9)	-0.0018 (9)
C222	0.0168 (10)	0.0134 (9)	0.0169 (10)	0.0092 (8)	0.0064 (8)	0.0024 (8)
C223	0.0218 (12)	0.0242 (12)	0.0231 (12)	0.0141 (10)	0.0029 (9)	0.0044 (9)
C224	0.0314 (15)	0.0370 (16)	0.0402 (16)	0.0268 (13)	0.0074 (12)	0.0079 (13)
C225	0.0477 (19)	0.0426 (18)	0.0439 (18)	0.0374 (17)	0.0106 (15)	0.0007 (14)
C226	0.0438 (17)	0.0276 (14)	0.0373 (16)	0.0242 (13)	0.0088 (13)	-0.0063 (12)

Tableau 44: Distances interatomiques (Å) dans le composé (13)

Cu1—O3	2.0039 (17)	C112—C113	1.401 (3)
Cu1—O1	2.0236 (17)	C113—C114	1.390 (4)
Cu1—O2	2.0863 (16)	C113—H113	0.9300
Cu1—O2 ⁱ	2.1719 (16)	C114—C115	1.387 (4)
Cu1—S11	2.4727 (7)	C114—H114	0.9300
Cu1—S12	2.4943 (7)	C115—C116	1.382 (4)
Cu2—O4	1.9589 (19)	C115—H115	0.9300
Cu2—O1	2.0586 (16)	C116—H116	0.9300
Cu2—O3 ⁱ	2.1058 (16)	C121—C126	1.400 (4)
Cu2—O2	2.1896 (16)	C121—C122	1.406 (3)
Cu2—S22	2.4829 (7)	C122—C123	1.399 (4)
Cu2—S21	2.5111 (7)	C123—C124	1.389 (4)
S11—C111	1.783 (3)	C123—H123	0.9300
S11—C1	1.822 (3)	C124—C125	1.388 (5)

Données cristallographiques

S12—C121	1.768 (3)	C124—H124	0.9300
S12—C2	1.812 (3)	C125—C126	1.378 (5)
S21—C211	1.771 (3)	C125—H125	0.9300
S21—C3	1.815 (4)	C126—H126	0.9300
S22—C221	1.768 (3)	C211—C216	1.405 (4)
S22—C4	1.820 (3)	C211—C212	1.409 (5)
O1—C122	1.341 (3)	C212—C213	1.413 (4)
O2—C222	1.358 (3)	C213—C214	1.391 (6)
O2—Cu1 ⁱ	2.1720 (16)	C213—H213	0.9300
O3—C112	1.335 (3)	C214—C215	1.367 (9)
O3—Cu2 ⁱ	2.1058 (16)	C214—H214	0.9300
O4—C212	1.317 (3)	C215—C216	1.375 (8)
C1—C2	1.520 (5)	C215—H215	0.9300
C1—H1A	0.9700	C216—H216	0.9300
C1—H1B	0.9700	C221—C226	1.396 (4)
C2—H2A	0.9700	C221—C222	1.408 (3)
C2—H2B	0.9700	C222—C223	1.397 (4)
C3—C4	1.508 (5)	C223—C224	1.394 (4)
C3—H3A	0.9700	C223—H223	0.9300
C3—H3B	0.9700	C224—C225	1.389 (5)
C4—H4A	0.9700	C224—H224	0.9300
C4—H4B	0.9700	C225—C226	1.378 (5)
C111—C116	1.400 (3)	C225—H225	0.9300
C111—C112	1.413 (3)	C226—H226	0.9300

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tableau 45 : Angles de liaison (°) dans le composé (13)

O3—Cu1—O1	169.37 (7)	C3—C4—H4B	108.7
O3—Cu1—O2	102.98 (7)	S22—C4—H4B	108.7
O1—Cu1—O2	80.41 (6)	H4A—C4—H4B	107.6
O3—Cu1—O2 ⁱ	80.87 (6)	C116—C111—C112	121.3 (2)
O1—Cu1—O2 ⁱ	89.56 (6)	C116—C111—S11	120.2 (2)
O2—Cu1—O2 ⁱ	83.86 (6)	C112—C111—S11	118.24 (18)
O3—Cu1—S11	82.30 (5)	O3—C112—C113	121.9 (2)
O1—Cu1—S11	107.49 (5)	O3—C112—C111	120.5 (2)
O2—Cu1—S11	96.65 (5)	C113—C112—C111	117.5 (2)
O2 ⁱ —Cu1—S11	162.82 (5)	C114—C113—C112	120.6 (3)
O3—Cu1—S12	95.18 (5)	C114—C113—H113	119.7

Données cristallographiques

O1—Cu1—S12	81.86 (5)	C112—C113—H113	119.7
O2—Cu1—S12	161.83 (5)	C113—C114—C115	121.2 (3)
O2 ⁱ —Cu1—S12	99.95 (5)	C113—C114—H114	119.4
S11—Cu1—S12	84.93 (3)	C115—C114—H114	119.4
O4—Cu2—O1	111.74 (8)	C116—C115—C114	119.5 (2)
O4—Cu2—O3 ⁱ	98.08 (8)	C116—C115—H115	120.2
O1—Cu2—O3 ⁱ	93.49 (7)	C114—C115—H115	120.2
O4—Cu2—O2	170.66 (8)	C115—C116—C111	119.8 (3)
O1—Cu2—O2	77.23 (6)	C115—C116—H116	120.1
O3 ⁱ —Cu2—O2	78.26 (6)	C111—C116—H116	120.1
O4—Cu2—S22	92.71 (7)	C126—C121—C122	121.6 (3)
O1—Cu2—S22	153.28 (5)	C126—C121—S12	119.2 (2)
O3 ⁱ —Cu2—S22	93.54 (5)	C122—C121—S12	119.09 (18)
O2—Cu2—S22	79.03 (4)	O1—C122—C123	122.0 (2)
O4—Cu2—S21	83.34 (6)	O1—C122—C121	120.9 (2)
O1—Cu2—S21	86.50 (5)	C123—C122—C121	117.1 (2)
O3 ⁱ —Cu2—S21	178.46 (5)	C124—C123—C122	120.7 (3)
O2—Cu2—S21	100.25 (5)	C124—C123—H123	119.6
S22—Cu2—S21	85.79 (3)	C122—C123—H123	119.6
C111—S11—C1	99.88 (13)	C125—C124—C123	121.5 (3)
C111—S11—Cu1	93.05 (8)	C125—C124—H124	119.2
C1—S11—Cu1	100.22 (11)	C123—C124—H124	119.2
C121—S12—C2	99.38 (14)	C126—C125—C124	118.8 (3)
C121—S12—Cu1	95.14 (8)	C126—C125—H125	120.6
C2—S12—Cu1	103.41 (10)	C124—C125—H125	120.6
C211—S21—C3	102.63 (15)	C125—C126—C121	120.1 (3)
C211—S21—Cu2	93.22 (10)	C125—C126—H126	119.9
C3—S21—Cu2	101.67 (10)	C121—C126—H126	119.9
C221—S22—C4	100.86 (14)	C216—C211—C212	121.2 (3)
C221—S22—Cu2	97.91 (8)	C216—C211—S21	120.1 (3)
C4—S22—Cu2	100.64 (11)	C212—C211—S21	118.6 (2)
C122—O1—Cu1	121.86 (15)	O4—C212—C211	122.7 (3)
C122—O1—Cu2	129.66 (15)	O4—C212—C213	120.3 (3)
Cu1—O1—Cu2	104.03 (7)	C211—C212—C213	116.9 (3)
C222—O2—Cu1	127.45 (14)	C214—C213—C212	120.5 (5)
C222—O2—Cu1 ⁱ	114.21 (13)	C214—C213—H213	119.7
Cu1—O2—Cu1 ⁱ	96.14 (6)	C212—C213—H213	119.7
C222—O2—Cu2	119.08 (14)	C215—C214—C213	121.5 (4)

Données cristallographiques

Cu1—O2—Cu2	97.58 (6)	C215—C214—H214	119.2
Cu1 ⁱ —O2—Cu2	96.07 (6)	C213—C214—H214	119.2
C112—O3—Cu1	118.30 (14)	C214—C215—C216	119.8 (4)
C112—O3—Cu2 ⁱ	134.40 (15)	C214—C215—H215	120.1
Cu1—O3—Cu2 ⁱ	104.18 (7)	C216—C215—H215	120.1
C212—O4—Cu2	122.01 (19)	C215—C216—C211	120.1 (5)
C2—C1—S11	112.6 (2)	C215—C216—H216	120.0
C2—C1—H1A	109.1	C211—C216—H216	120.0
S11—C1—H1A	109.1	C226—C221—C222	120.5 (3)
C2—C1—H1B	109.1	C226—C221—S22	119.7 (2)
S11—C1—H1B	109.1	C222—C221—S22	119.75 (18)
H1A—C1—H1B	107.8	O2—C222—C223	121.4 (2)
C1—C2—S12	114.0 (2)	O2—C222—C221	119.8 (2)
C1—C2—H2A	108.7	C223—C222—C221	118.9 (2)
S12—C2—H2A	108.7	C224—C223—C222	119.9 (3)
C1—C2—H2B	108.7	C224—C223—H223	120.1
S12—C2—H2B	108.7	C222—C223—H223	120.1
H2A—C2—H2B	107.6	C225—C224—C223	120.7 (3)
C4—C3—S21	113.9 (2)	C225—C224—H224	119.6
C4—C3—H3A	108.8	C223—C224—H224	119.6
S21—C3—H3A	108.8	C226—C225—C224	120.0 (3)
C4—C3—H3B	108.8	C226—C225—H225	120.0
S21—C3—H3B	108.8	C224—C225—H225	120.0
H3A—C3—H3B	107.7	C225—C226—C221	120.0 (3)
C3—C4—S22	114.2 (2)	C225—C226—H226	120.0
C3—C4—H4A	108.7	C221—C226—H226	120.0
S22—C4—H4A	108.7		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Résumés

Abstract

The main objective of this work was to synthesize original metal complexes of original tetradentate dianionic ligands of the type (O,E,E,O), with E = N or S with different stereoelectronic properties and to examine the potential of these new complexes as radical initiators and control agents in organometallic-mediated radical polymerization (OMRP).

The tetradentate dianionic scaffold of these ligands was shown to be a suitable environment for stabilizing transition metal complexes. Different coordination modes or ligand arrangements were observed depending on the nature of the donor atoms and stereoelectronic parameters of the ligands.

A series of acetylacetonato complexes of cobalt(III) and iron(III) of tetradentate diamino-bis(phenolate) ligands was synthesized and characterized by mass spectrometry (ESI-MS), infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis (EA) and nuclear magnetic resonance (NMR: ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). The molecular structure of all the complexes was confirmed in the solid-state by X-ray diffraction. These complexes are thermally stable, even in the presence of vinyl monomers, and unfortunately the “metal-acac” entity was not able to produce radicals under the thermal conditions investigated in this study.

Another series of diamino- or dithioether-bis(phenolate) tetradentate ligands-supported Co^{II} , Fe^{III} and Cu^{II} complexes were synthesized, isolated and characterized. The test of polymerization of vinyl acetate, using the Co^{II} complex as moderator, revealed a pseudo first-order kinetic plot, but the evolution of the molar mass with respect to the conversion showed the process to be not well-controlled.

Keywords:

Tetradentate dianionic ligands of type (O,E,E,O) (E = N, S), Transition metals, Acetylacetonato (acac) complexes, OMRP, X-ray diffraction.

Résumé

L'objectif principal de ce travail était de synthétiser des complexes métalliques originaux de ligands originaux tétradentés dianioniques de type (O,E,E,O), avec E = N ou S, possédant des propriétés stéroélectroniques variables et d'examiner le potentiel de ces nouveaux complexes en tant qu'amorceurs et/ou agents de contrôle en polymérisation radicalaire modérée par la voie organométallique (OMRP).

L'architecture tétradentés dianioniques de ces ligands s'est révélée être un environnement adapté pour stabiliser les complexes de métaux de transition. Différents modes de coordination ou arrangements des donneurs ont été observés en fonction de la nature des donneurs et des paramètres stéréo-électroniques des ligands.

Une série de complexes acétylacétonato de cobalt(III) et fer(III) des ligands tétradentés diamine-bis(phénolates) a été synthétisée et caractérisés par spectrométrie de masse (ESI-MS), spectroscopie infrarouge (FT-IR), analyse élémentaires (AE) et résonance magnétique nucléaire (RMN : ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). La structure moléculaire à l'état solide de tous les complexes a été confirmée par diffraction des rayons X. Ces complexes sont thermiquement stables, même en présence de monomères vinyliques, et malheureusement l'entité « métal-acac » n'a pas généré de radicaux sous les conditions thermiques étudiées.

Une autre série de complexes de Co^{II} , Fe^{III} et Cu^{II} à ligands tétradentés de type diamino- ou dithioéther-bis(phénolates) ont été synthétisés, isolés et caractérisés. Le test de polymérisation d'acétate de vinyle en présence du complexe de Co^{II} en tant que modérateur OMRP a révélé une cinétique de pseudo-premier ordre, mais l'évolution de la masse molaire en fonction de la conversion montra que le processus n'est pas contrôlé.

Mots clefs:

Ligands tétradentés bis(phénolates) de type (O,E,E,O) (E = N, S), Métaux de transition, Complexes acétylacétonato (acac), OMRP, Diffraction des rayons X.

المخلص

أحد الأهداف الرئيسية لهذا العمل هو تحضير معقدات أصلية و مخالب رباعية الروابط (O, E, E, O) حيث (E = N, S) تملك خصائص إلكترونية مختلفة، وإختبار إمكانية هذه المعقدات كبادئ جذري وعامل تحكم في بروتكول OMRP. إن طبيعة هذه المخالب رباعية الروابط تكمن في أنها بيئة مناسبة لمعقدات المعادن الإنتقالية.

تم تحضير سلسلة من معقدات أستيل أستونات من الكوبالت (III) و الحديد (III) و مخالب diamino-bis(phénolates) ووصفها بواسطة التحليل الطيفي (ESI-MS)، تحليل الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، التحليل الإبتدائي (AE) والرنين النووي المغناطيسي (^{13}C , ^1H). والتحديد الهيكلي للمركبات بواسطة الأشعة السينية (RX). هذه المعقدات مستقرة حراريا حتى في وجود مونومرات الفينيل، ومع ذلك الرابطة معدن-acac لا تنتج جذور في الظروف الحرارية المستخدمة في هذه الدراسة.

تم عزل سلسلة أخرى من معقدات كوبالت (II)، الحديد (III) و النحاس (II) مع مخالب (O, E, E, O) حيث (E = S, *N). كشف إختبار البلمرة لثنائي الكوبالت كوسيط في بروتكول في وجود بادئ جذري أنه لا يوجد تغيير في الكتلة المولية و هذا راجع لسوء السيطرة على البلمرة.

الكلمات الدلالية:

مخالب رباعية الروابط (O, E, E, O) حيث (E = N, S) ؛ المعادن الإنتقالية ؛ معقدات أستيل أستونات ؛ بروتكول OMRP ؛ الأشعة السينية RX.