

# Influence des facteurs structurels et thermiques sur les activités de la phénoxazinone synthase catalysée par des complexes octaédriques de cobalt(III) saturés par coordination et portant des chélatants de diazène-disulfonamide N<sup>N</sup>N

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 2, p. 169-183

Hammed Olawale Oloyede ; Joseph Anthony Orighomisan Woods ; Helmar Görls ; Winfried Plass ; Abiodun Omokehinde Eseola

(traduction post-éditée par N. Bacaër. Suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Il y a des efforts croissants vers le développement de nouveaux modèles synthétiques qui peuvent imiter l'activité de la phénoxazinone synthase en raison des applications importantes de plusieurs biomolécules portant le chromophore de la phénoxazinone. Cependant, les études délibérées d'espèces de coordination systématiquement variées pour la connaissance des déterminants moléculaires sous-jacents des résultats catalytiques à l'aide de modèles mimétiques entièrement caractérisés sont rares. Dans ce rapport, deux nouveaux chélateurs dianioniques et obtenus synthétiquement diazène-disulfonamide N<sup>N</sup>N de la forme RSO<sub>2</sub>-NH-Ph-N=N-Ph-NHSO<sub>2</sub>R (R=méthyle pour **1** et tolyle pour **2**) sont auto-assemblés de manière coordonnée autour des centres de cobalt (III) en présence ou en l'absence de co-ligands (acétate, bipyridine, 4-diméthylaminopyridine et / ou eau) pour obtenir quatre nouveaux complexes structurellement analysés [Co**1**<sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub>NH], Co**1**OAc bpy, Co**1**OAc bpy et Co**2**dmapw, qui se révèlent tous être des polyèdres octaédriques de cobalt (III), déformés à des degrés divers, en utilisant des calculs de mesure de forme continue. En se basant sur des facteurs structurels et thermiques, on observe que les tendances des activités mimant la phénoxazinone synthase par ces complexes sont en corrélation avec leurs capacités inhérentes à générer un espace de coordination vacant pour les interactions substrat-ion métallique. Enfin, on observe également que les souches stériques de coordination contrôlent les tendances catalytiques parmi les complexes à basses températures tandis que la sensibilité aux dissociations thermiques est le déterminant à des températures plus élevées.

## 1. Introduction

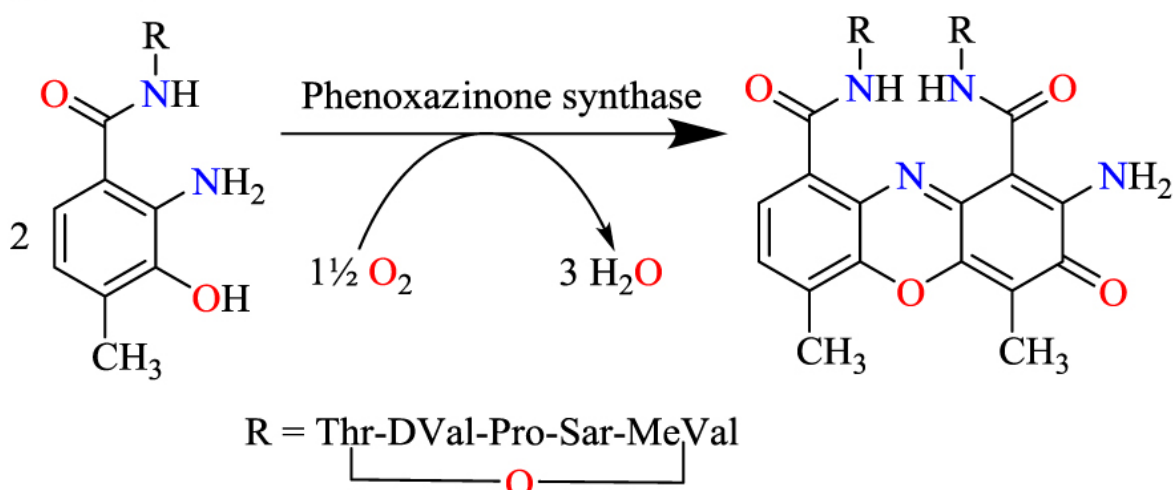
La métalloenzyme multi-cuivre appelée phénoxazinone synthase se trouve naturellement dans *Streptomyces antibioticus* [1, 2]. Ce métalloenzyme catalyse le couplage oxydatif des dérivés du 2-aminophénol (ou o-aminophénol) [3, 4, 5], ce qui conduit à des blocs de construction biomoléculaires de macromolécules anticancéreuses et antibiotiques importantes en médecine telles que l'actinomycine-D, la pitucamycine, la dandamycine, la chandrananimycine E, etc. (Schéma 1 (a)) [6, 7, 8, 9]. Dans les systèmes biologiques, des facteurs tels que l'accessibilité au substrat du site de liaison métallique, la présence d'une sphère de coordination secondaire, les caractéristiques de chélation du ligand, les interactions non covalentes, les propriétés hydrophobes / hydrophiles et la liaison hydrogène ont été reconnus pour influencer l'activité de mimétisme des complexes métalliques dans différents processus biochimiques [10, 11, 12, 13]. Par conséquent, nous avons supposé que la conception d'une série de nouveaux matériaux de coordination au cobalt (III) dans des environnements de coordination systématiquement variés pourrait améliorer la

compréhension de la façon dont les environnements de coordination spécifiques affectent le comportement d'imitation enzymatique des complexes synthétiques. Une telle étude de corrélation structure-propriété a le potentiel de permettre de meilleurs rendements dans la préparation industrielle des chromophores de phénoxazinone bénéfiques.

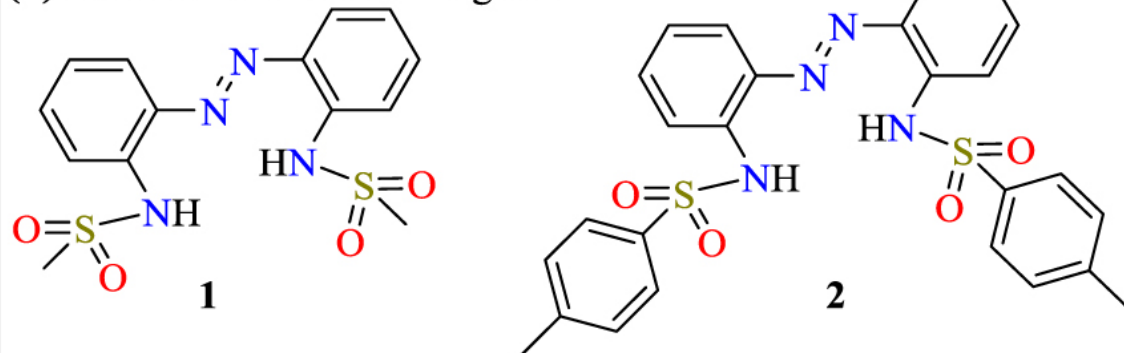
Les molécules à base de sulfonamide sont connues depuis plusieurs décennies et occupent une place importante dans les sciences biomoléculaires [14, 15, 16] en raison de leur importance dans le développement de nombreux produits pharmaceutiques [17, 18, 19, 20]. En synthèse organique, l'utilisation de sulfamides comme groupes protecteurs et comme excellentes sources d'introduction d'unités azotées dans des composés organiques est également bien documentée [21, 22]. Cependant, les groupements sulfonamide sont beaucoup moins explorés en tant que N-donneurs dans la chimie de coordination. Quelques rapports de complexes contenant des ligands sulfonamide sont rencontrés pour des applications dans le magnétisme [23, 24], l'optique [25, 26], la catalyse [14, 27, 28] et la conception de médicaments [29, 30, 31, 32], mais les complexes de ces groupements sulfonamide biologiquement significatifs sont rarement rapportés comme modèles fonctionnels pour imiter les métalloenzymes dans les systèmes biologiques [33] et ainsi de suite.

Nous présentons ici les résultats des synthèses, de la caractérisation structurale et de l'activité d'imitation de la phénoxazinone synthase de complexes octaédriques de cobalt (III) portant des N-donneurs tridentés stériquement variés de diazène-disulfonamide, qui sont dianioniques, ainsi que bidentés et monodentés N- et O-donneurs co-ligands (schéma 1 (b – c)).

### (a) Biosynthetic route to a phenoxazinone nucleus



### (b) Dianionic tridentate azo ligands



### (c) Co-ligands in the coordination spheres

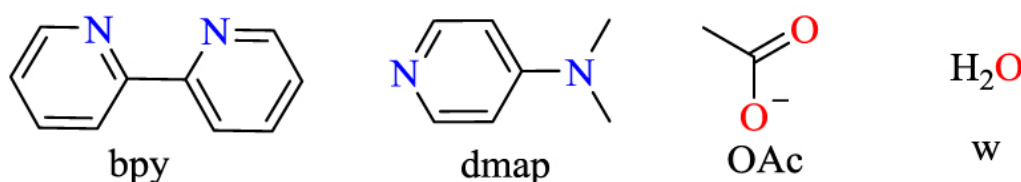


Schéma 1.

(a) Biosynthèse de l'actinomycine-D catalysée par la phénoxazinone synthase, (b) les structures de sulfamides chélatants synthétisés et (c) les co-ligands incorporés pour l'assemblage du complexe de cobalt (III) dans cette étude.

## 2. Expériences

### 2.1. Informations générales

Tous les matériaux de départ pour la synthèse ainsi que les substrats pour les expériences catalytiques ont été obtenus dans le commerce en tant que qualités de réactif et utilisés tels quels sans autre purification. Les ligands o -sulfonamide azo-benzène **1** et **2** ont été préalablement préparés et rapportés [34]. Les spectres IR ont été mesurés avec un spectromètre Bruker Equinox FT-IR équipé d'une unité ATR diamantée dans la plage de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ . La mesure UV – Vis a été réalisée à l'aide du spectrophotomètre Varian Cary 5E UV-VIS-NIR. Des analyses élémentaires ont été réalisées sur des analyseurs élémentaires Leco CHNS-932 et El Vario III. Les spectres de spectrométrie de masse (MS) ont été mesurés avec un spectromètre Bruker MAT SSQ 710. Les spectres RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C pour la caractérisation du produit phénoxazinone ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz en utilisant des solvants deutérés et du TMS comme étalon interne.

### 2.2. Synthèse de complexes de cobalt (III)

**Co1** ·OAc·bpy : le ligand **1** (51 mg, 0,14 mmol), la 2,2-bipyridine (22 mg, 0,14 mmol) et l'acétate de cobalt (II) tétrahydraté (0,04 g, 0,14 mmol) ont réagi dans 5 mL d'éthanol, après quoi un 0,1 ml de solution méthanolique de NaOH 0,05 M a été ajouté au mélange réactionnel. La solution a été maintenue sous une évaporation lente. Après 2 semaines, **Co1** - **OAc**- bpy a été obtenu sous forme de cristaux violets convenant à la mesure aux rayons X. Rendement (58 mg, 65%). Mp = 223 °C. Données IR sélectionnées (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060w (Ar – H), 2965w (méthyle), 1653m (C = O, acétate), 1606s (C = C, C = N), 1596vs (C = C, C = N), 1507m, 1445vs, 1243s, 1158m, 1119m, 1035m, 959s, 856s, 731s, 623m. MS (El, calculé m / z = 640,58): 502 (M - acétate - SO<sub>2</sub>Me, 5%), 424 (M-bpy et OAc, 50%), 368 (ligand **1**), 345, 289, 267, 210, 156 (bpy, 100%), 128. Anal. calc. pour C<sub>24</sub> H<sub>22</sub> CoN<sub>6</sub> O<sub>4</sub> S<sub>2</sub> : C, 49,57; H, 3,81; N, 14,45; S, 11,03%. Trouvé: C, 49,14; H, 3,83; N, 14,20; S, 10,84%.

[**Co1** <sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub> NH] : le ligand **1** (99 mg, 0,27 mmol) et l'acétate de cobalt (II) tétrahydraté (35 mg, 0,14 mmol) ont réagi dans du méthanol (2 ml) avec 0,1 ml de triéthylamine (Et<sub>3</sub> N). On a laissé la solution s'évaporer lentement pendant 2 semaines, ce qui a conduit à la formation de cristaux violets qui conviennent pour la mesure aux rayons X. Rendement (61 mg, 25%). Mp = 301 °C. Données IR sélectionnées (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073m (Ar – H), 2933w (méthyle), 1595s (C = C, C = N), 1569s, 1474s, 1330s, 1300vs, 1244s, 1041s, 958vs, 867s, 840vs, 751s, 726vs, 625s. SM (ESI, calculé m / z = 893,95): 916 (M + Na<sup>+</sup>, 15%), 758 (M - 2 méthyle - Et<sub>3</sub> NH<sup>+</sup>, 45%). Anal. calc. pour C<sub>34</sub> H<sub>43</sub> CoN<sub>9</sub> O<sub>8</sub> S<sub>4</sub> : C, 45,68; H, 4,96; N, 14,10; S, 14,35%. Trouvé: C, 45,54; H, 4,98; N, 13,87; S, 14,13%.

**Co2** ·OAc·bpy : Le ligand **2** (53 mg, 0,10 mmol), la 2,2-bipyridine (15 mg, 0,10 mmol) et l'acétate de cobalt (II) tétrahydraté (26 mg, 0,10 mmol) ont été ajoutés ensemble dans 3 ml d'éthanol. 0,1 ml d'une solution méthanolique 0,05 M de NaOH a été ajouté au mélange réactionnel. La solution a été lentement évaporée. Après 2 semaines, des cristaux violets de **Co2**- OAc-bpy convenant à la mesure aux rayons X ont été obtenus. Rendement (63 mg, 79%). Mp = 236 °C. Données IR sélectionnées (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063w (Ar – H), 2978w (méthyle), 1606s (C = C, C = N), 1594s (C = C, C = N), 1569m, 1497s, 1451vs, 1357vs, 1295vs, 1247vs, 1159m, 1138vs, 1080vs, 965s, 911s, 836vs, 763vs, 686vs, 624vs. SM (ESI, calc. M / z + Na<sup>+</sup> = 815,76): 815 (M + Na, 45%), 733 (M - acétate, 100%), 659 (M - bpy, 25%), 578 (ligand **2** + Co<sup>3+</sup>, 20%). Anal. calc. pour C<sub>36</sub> H<sub>30</sub> CoN<sub>6</sub> O<sub>4</sub> S<sub>2</sub> ~ 2H<sub>2</sub> O : C, 55,07; H, 4,50; N, 10,14; S, 7,74%. Trouvé: C, 54,99; H, 4,37; N, 10,11; S, 7,74%.

**Co2 · dmap · w** : Ligand **2** (53 mg, 0,10 mmol), 4-diméthylaminopyridine (dmap) (12 mg, 0,10 mmol) et acétate de cobalt (II) tétrahydraté (26 mg, 0,10 mmol) ont réagi dans de l'éthanol (3 mL) . La solution a été lentement évaporée. Après une semaine, des cristaux jaunâtres de **Co2 · dmap · w** appropriés pour la mesure aux rayons X ont été filtrés, lavés avec de l'éthanol et séchés à l'air. Rendement (51 mg, 71%). Mp = 291 °C. Données IR sélectionnées (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3166w (OH, eau), 2918w (méthyle), 1612vs (C = C, C = N), 1589vs (C = C, C = N), 1533s, 1465s, 1381s, 1280s, 1228vs, 1045s, 1016vs, 942vs, 834m, 781vs, 707s, 661vs, 633s. SM (EI, calculé m / z = 716,72): 606 (M - tolyl - H<sub>2</sub> O, 100%), 577 (ligand **2**+ Co, 20%), 547 (M - 2Me - dmap - H<sub>2</sub> O, 80%), 121 (dmap, 20%). Anal. calc. pour C<sub>33</sub> H<sub>33</sub> CoN<sub>6</sub> O<sub>4</sub> S<sub>2</sub> : C, 55,30; H 4,64; N, 11,73; S, 8,95%. Trouvé: C, 55,48; H 4,70; N, 11,47; S, 8,68%.

### 2.3. Oxydation catalytique de l'o-aminophénol en 2-aminophénoxazin-3-one

L'activité de type phénoxazinone synthase a été étudiée en déployant 100 équivalents d' o -aminophénol (OAPH) par rapport à la concentration des complexes individuels maintenus à  $5,0 \times 10^{-5}$  M dans l'acétonitrile et dans des conditions aérobies à une température de thermostat de 25 °C. La réaction a été suivie spectrophotométriquement en surveillant l'augmentation de l'absorbance du chromophore de phénoxazinone en fonction du temps à 426 nm ( $\epsilon = 17\,278 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), caractéristique de la 2-aminophénoxazine-3-one dans l'acétonitrile. La molécule de 2-aminophénoxazine-3-one a été isolée, entièrement caractérisée et utilisée pour la génération d'une courbe d'étalonnage sur le spectrophotomètre UV – Vis.

Pour l'oxydation catalytique du 2-amino-4-chlorophénol (Cl-OAPH) en 2-amino-8,10a-dichloro-10,10a-dihydro-3H-phénoxazin-3-one (Cl-APX, schéma 2),  $2,5 \times 10^{-5}$  M des complexes ont été utilisés en présence de 100 équivalents de Cl-OAPH tandis que l'augmentation de l'absorbance du chromophore phénoxazinone a été surveillée à 433 nm. Les spectres d'absorbance des solutions ont été mesurés à des intervalles de temps de 30 minutes pour tous les complexes. La méthode de la vitesse initiale a été appliquée pour déterminer la vitesse de réaction par régression linéaire à partir de la pente des valeurs d'absorbance en fonction du temps.

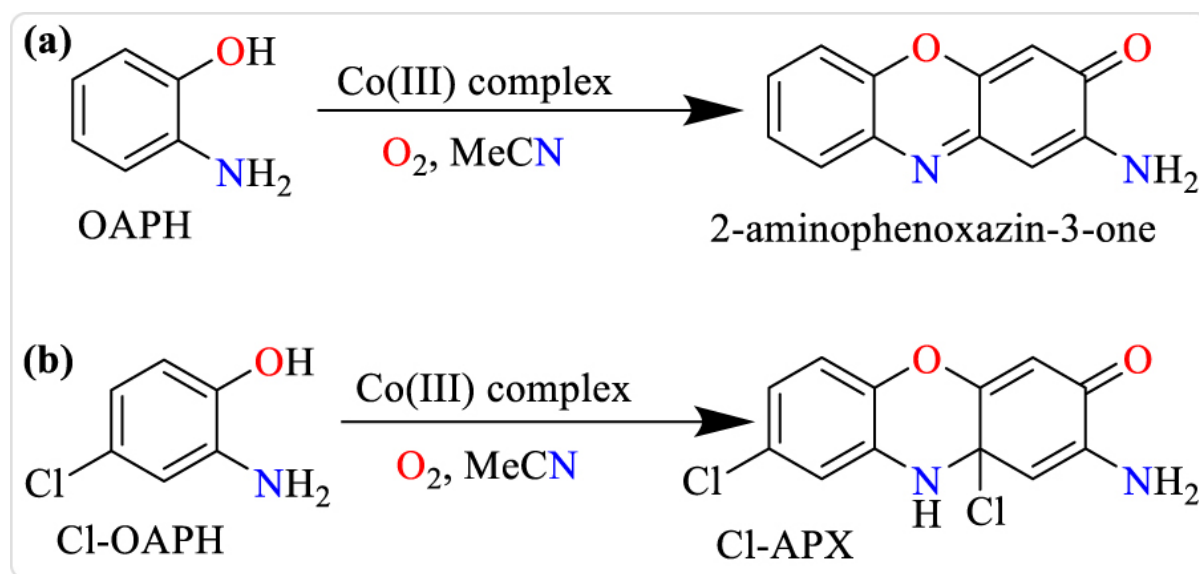


Schéma 2.

Oxydation catalytique aérobie de (a) o -aminophénol en 2-aminophénoxazin-3-one et (b) 2-amino-4-chlorophénol (Cl-OAPH) en 2-amino-8,10a-dichloro-10,10a-dihydro -3H-phénoxazin-3-one (Cl-APX).

### 2.4. Déterminations de la structure cristalline

Des monocristaux des complexes ont été obtenus par évaporation lente de la solution des complexes dans l'éthanol ou le méthanol. Les données d'intensité pour les composés ont été recueillies sur un diffractomètre Nonius KappaCCD en utilisant un rayonnement Mo-K<sub>a</sub> monochromaté au graphite . Les données ont été

corrigées pour les effets de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été prise en compte sur une base semi-empirique à l'aide de multiples scans [35, 36, 37, 38]. Les structures ont été résolues par des méthodes directes (SHELXS) et affinées par des techniques des moindres carrés à matrice complète contre  $F_o^2$  (SHELXL-97 et SHELXL-2014) [38,39]. Les atomes d'hydrogène liés à la molécule d'eau O5 de **Co2**·dmap·w ont été localisés par synthèse de Fourier par différence et raffinés de manière isotrope. Tous les autres atomes d'hydrogène ont été inclus à des positions calculées avec des paramètres thermiques fixes. Tous les atomes non hydrogène et non désordonnés ont été raffinés de manière anisotrope [38]. Le cristal de **Co2**·OAc·bpy contient de grands vides, remplis de molécules de solvant désordonnées. La taille des vides est de 281 Å<sup>3</sup> / maille élémentaire. Leur contribution aux facteurs de structure a été sécurisée par une transformation de Fourier arrière en utilisant la routine SQUEEZE du programme PLATON [40]. Le programme XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc. 1994) a été utilisé pour les représentations de structure [41]. Les données cristallographiques ainsi que la solution de structure et les détails de raffinement sont résumés dans le tableau 1.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Synthèses et caractérisation des complexes de cobalt (III)

Les complexes octaédriques de cobalt (III) ont généralement été obtenus avec de bons rendements en permettant au Co (OAc)<sub>2</sub> et à l'un quelconque des ligands **1** ou **2** d'interagir à température ambiante dans un solvant donné et en présence d'un additif ou d'une base co-ligand sélectionné. Les données de caractérisation analytique des complexes concordent avec les valeurs attendues et sont en outre confirmées par les structures cristallines aux rayons X.

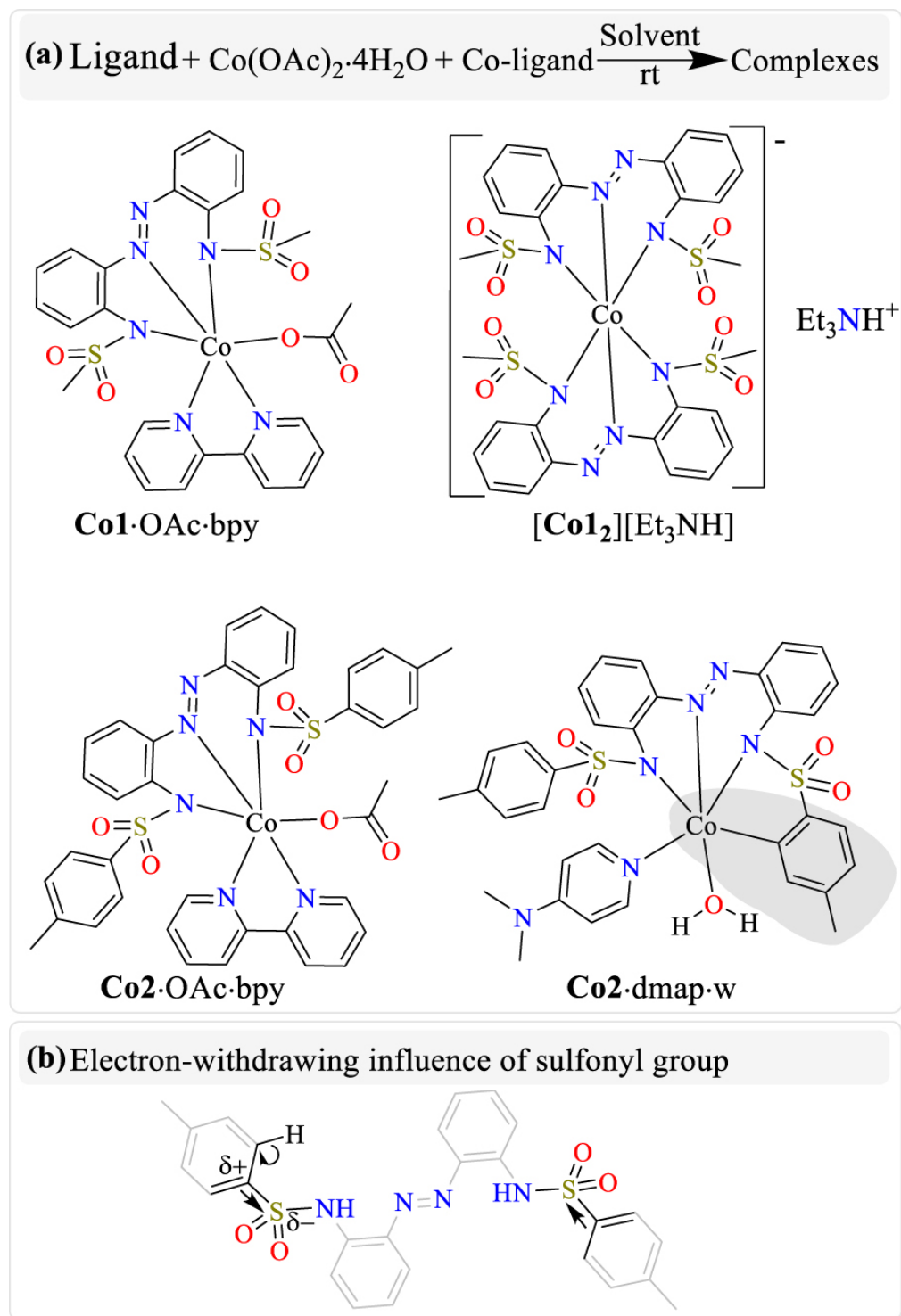


Schéma 3.

(a) Voie de synthèse et compositions des complexes de cobalt (III) obtenus. (b) Activation C – H du bras tolyle du ligand **2** conduisant à une cyclométallation Co – C.

Bien que les complexes **Co1**·OAc·bpy, **Co2**·OAc·bpy et **Co2**·dmap·w possèdent des environnements de coordination de ligands mixtes, notre déploiement de la triéthylamine comme co-ligand potentiel a donné de préférence uniquement le complexe bis-ligand  $[\text{Co1}_2][\text{Et}_3\text{NH}]$ , où la triéthylamine ne fonctionne que comme une base et agit comme un contre-cation après avoir été protonée (schéma 3(a)). En outre, la tendance de ces ligands dianioniques à oxyder le matériau de départ cobalt (II) en produits de cobalt (III) est également à noter. La liaison cyclocobaltée organométallique très rare dans **Co2**·dmap·w (régions ombrées dans le schéma 3(a)), qui résulte de l'activation de la liaison C – H d'un cycle tolyle du ligand **2** (schéma 3(b)), est également remarquable.

### 3.2. Analyses structurales aux rayons X

**Tableau 1.**

Données cristallines et détails de raffinement pour les déterminations de la structure aux rayons X

Composé	Co1·OAc·bpy	[Co1 <sub>2</sub> ] [Et <sub>3</sub> NH]	Co2·OAc·bpy	Co2·dmap·w
Formule	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> CoN <sub>9</sub> O <sub>10</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>39</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> [*]	C <sub>33,5</sub> H <sub>35</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>5,5</sub> S <sub>2</sub>
fw (g·mol <sup>-1</sup> )	640.57	958.04	838.82[*]	732.73
°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> / n	C 2 / c	P 2 <sub>1</sub> / c	P $\bar{1}$
a / Å	8.2777(2)	12.7142(2)	10.2788(2)	10.7826(5)
b / Å	18.0371(5)	20.2034(4)	16.6381(4)	12.1672(6)
c / Å	18.4623(3)	17.5336(4)	24.9023(5)	14.1688(7)
$\alpha$ / °	90	90	90	74.698(2)
$\beta$ / °	94.003(1)	107.981(1)	98.559(1)	78.483(2)
$\gamma$ / °	90	90	90	65.782(3)
V / Å <sup>3</sup>	2749.80(11)	4283.88(15)	4211.35(16)	1626.32(14)
AVEC	4	4	4	2
$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1.547	1.485	1.323[*]	1.496
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	8.29	6.62	5.61[*]	7.1
Données mesurées	27341	24426	42423	21261
Données avec I > 2 $\sigma$ (I)	5610	4493	8547	6554
Unique data (R <sub>int</sub> )	6256/0.0349	4912/0.0313	9615/0.0448	7379/0.0458
w R <sub>2</sub> (toutes les données, sur F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	0.0767	0.0952	0.2033	0.1112
R <sub>1</sub> (I > 2 $\sigma$ (I)) <sup>a</sup>	0.0363	0.0376	0.0912	0.0427
S <sup>b</sup>	1.046	1.025	1.235	1.062
Res. dens./e·Å <sup>-3</sup>	0.676/-0.445	0.500/-0.422	0.921/-0.573	0.673/-0.595
Méthode d'absorption	balayage multiple	balayage multiple	balayage multiple	balayage multiple
Absorpt corr T <sub>min</sub> /max	0.6845/0.7456	0.7001/0.7456	0.6742/0.7456	0.5665/0.7456
CCDC No.	1903078	1903080	1903079	1903081

[\*] Les paramètres dérivés ne contiennent pas la contribution du solvant désordonné.

<sup>a</sup> Définition des indices R :  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$   
avec  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$ ;  $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$

<sup>b</sup>  $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

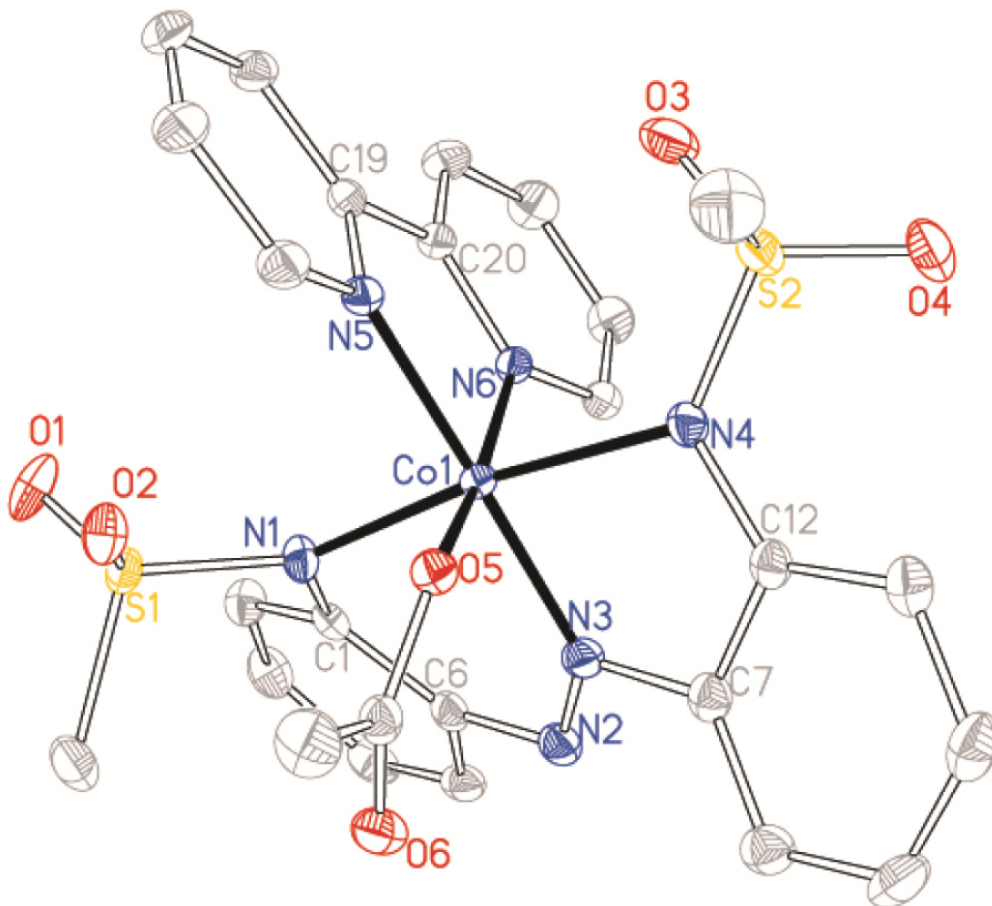


Figure 1.

Structure de **Co1** · OAc · bpy avec des ellipsoïdes dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les protons ont été omis pour plus de clarté.



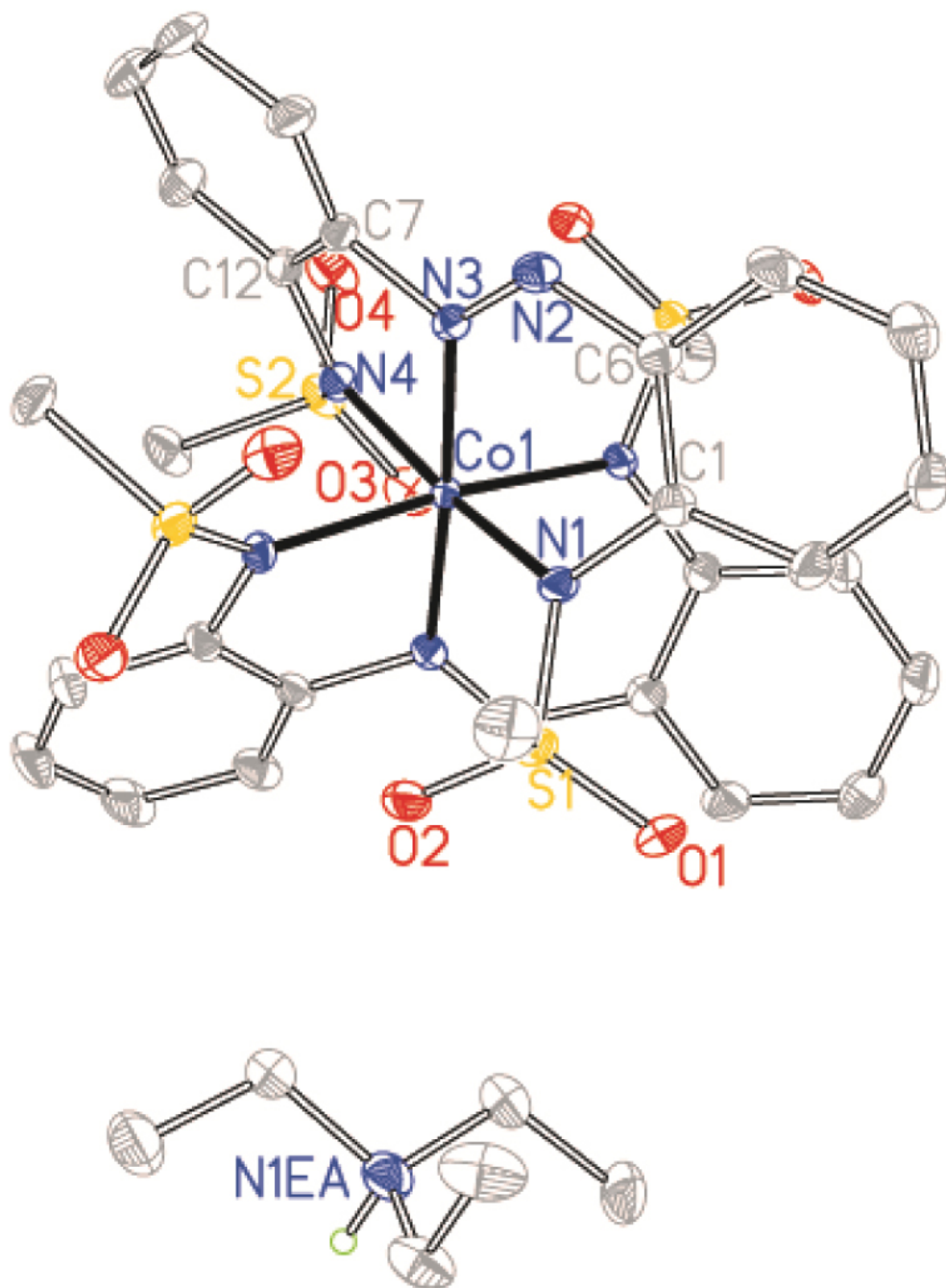


Figure 2.

Structure de  $[\text{Co1}_2] [\text{Et}_3 \text{NH}]$  avec des ellipsoïdes dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les protons ont été omis pour plus de clarté.

Complexes **Co1** ·OAc·bpy,  $[\text{Co1}_2] [\text{Et}_3 \text{NH}]$  et **Co2** ·OAc·bpy cristallisés dans les groupes spatiaux monocliniques  $P2_1/n$ ,  $C2/c$  et  $P2_1/c$ , respectivement, tandis que le complexe **Co2** ·dmap·w cristallisé dans le groupe spatial triclinique  $P\bar{1}$  (Tableau tab1">1). Les structures cristallines ont révélé que les ligands synthétisés formaient une chélation  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  tridentée à cinq – six membres pour les complexes **Co1** ·OAc·bpy,  $[\text{Co1}_2] [\text{Et}_3 \text{NH}]$  et **Co2** ·OAc·bpy tandis que la chélation tétradentate  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$  est obtenue pour **Co2** ·dmap·w due à la cyclocobaltation (Figures 1 - 4). De telles chélations suggèrent une stabilité de coordination plus élevée des ligands **1** et **2** par rapport aux autres co-ligands coordonnés. Les longueurs et angles des liaisons autour du centre de coordination des complexes se situent dans les valeurs attendues (voir le **tableau S1** des informations supplémentaires) [42]. La diversité de saturation de coordination observée parmi les complexes obtenus répond à notre objectif délibéré d'étudier l'influence de divers environnements de coordination sur l'efficacité des catalyseurs.

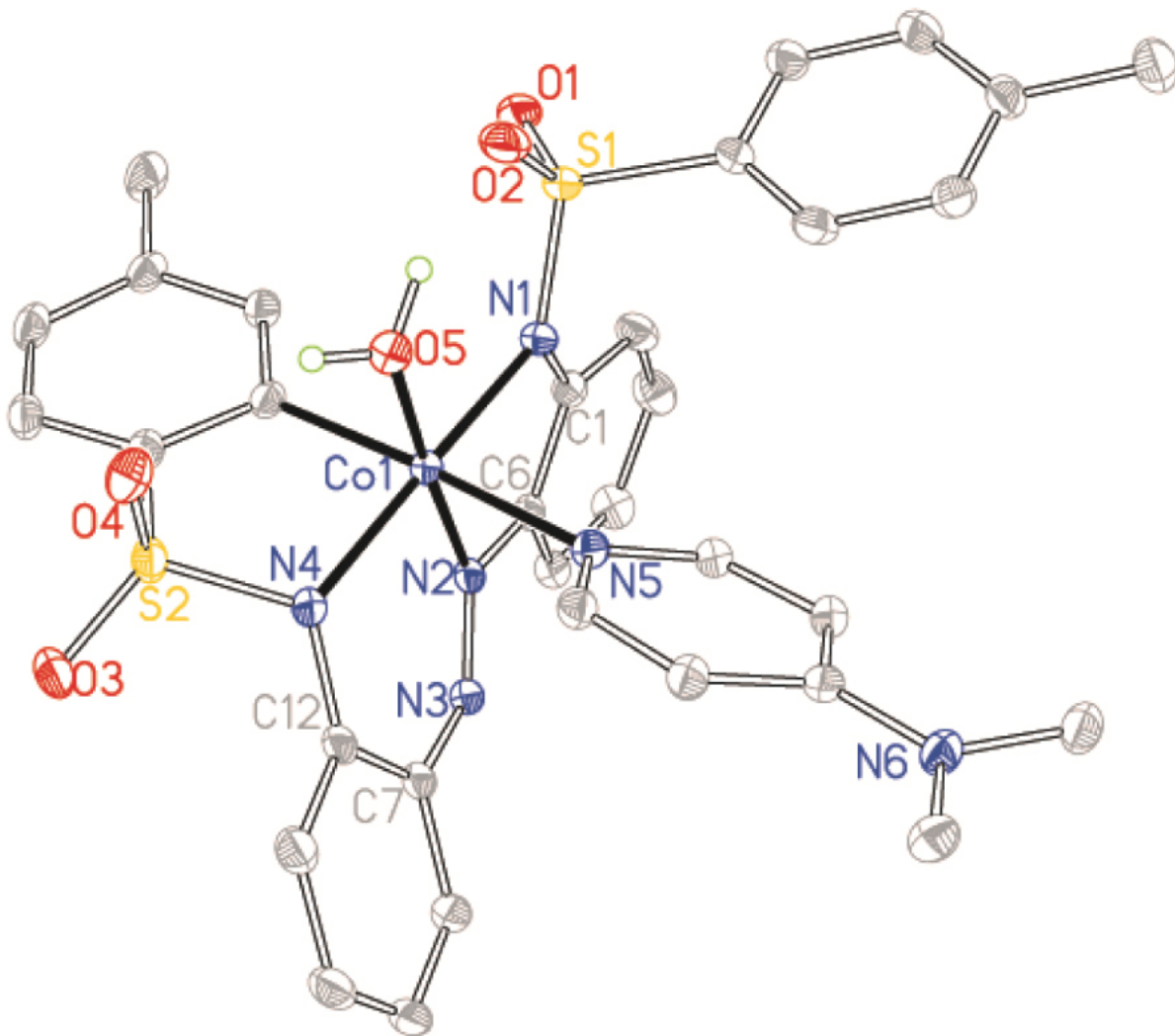


Figure 3.

Structure de  $\text{Co}_2 \cdot \text{dmap} \cdot \text{w}$  avec des ellipsoïdes dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les protons ont été omis pour plus de clarté.

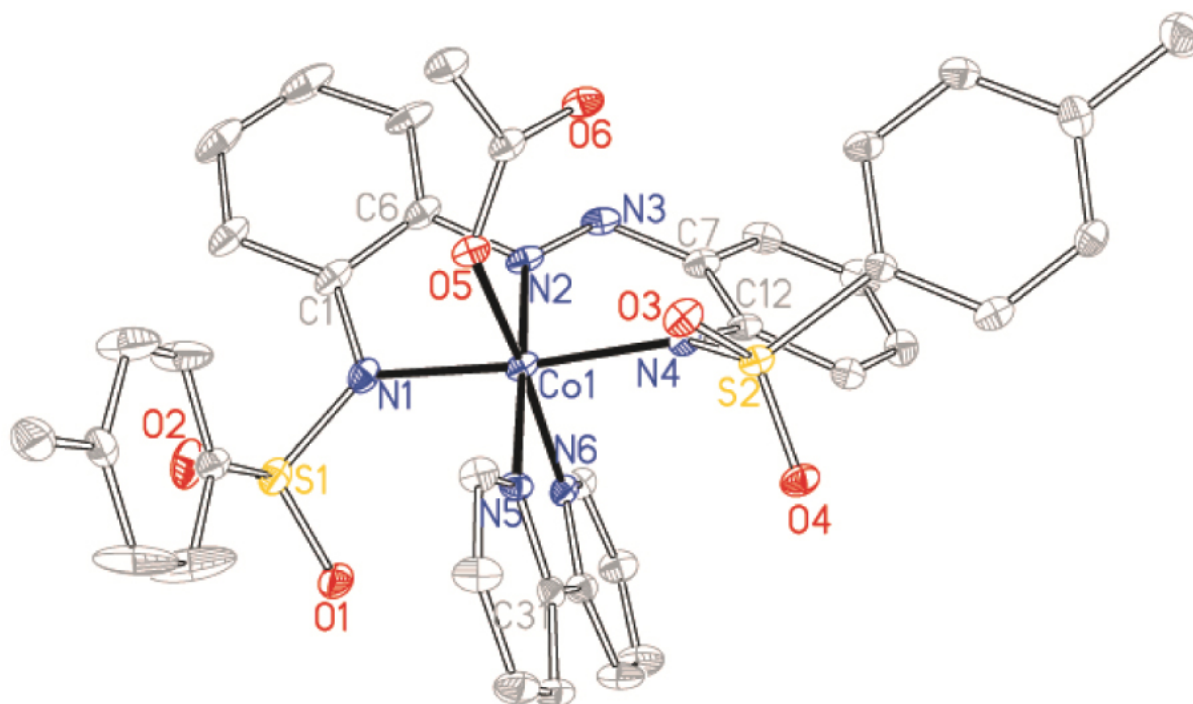


Figure 4.

Structure de **Co2**·OAc·bpy avec des ellipsoïdes dessinés au niveau de probabilité de 50%. Les protons ont été omis pour plus de clarté.

L'activation C – H intéressante d'un ortho -proton sur l'un des anneaux tolyle du ligand **2**, qui conduit à la cycloméallation dans le complexe **Co2**·dmap·w, peut être attribuée à la forte influence électro-attractrice de la fonction sulfonamide liée (Figure 3). Un autre facteur qui peut éventuellement soutenir la cycloméallation est l'absence de donneurs anioniques suffisants ou de co-ligands pyridyle insuffisants pour satisfaire la saturation de coordination requise par le centre Co (III). Même une molécule d'eau a dû être prise comme co-ligand pour obtenir une géométrie octaédrique. Les seuls rapports de complexes de cobalt cycloméallés ont été obtenus dans des conditions organométalliques inertes classiques [43, 44, 45, 46]. A notre connaissance, la formation d'un complexe cyclocobalté en présence d'humidité et d'air comme dans la préparation de **Co2**·dmap·w est rare. Il est donc plausible de conclure que l'incorporation d'un substituant sulfonamide pourrait être importante dans le but de faciliter les activations de liaison C – H pour les synthèses organométalliques [47].

**Tableau 2.**

Paramètres **CShM** calculés pour **Co1**·OAc·bpy, [**Co1** <sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub> NH], **Co2**·OAc·bpy et **Co2**·dmap·w

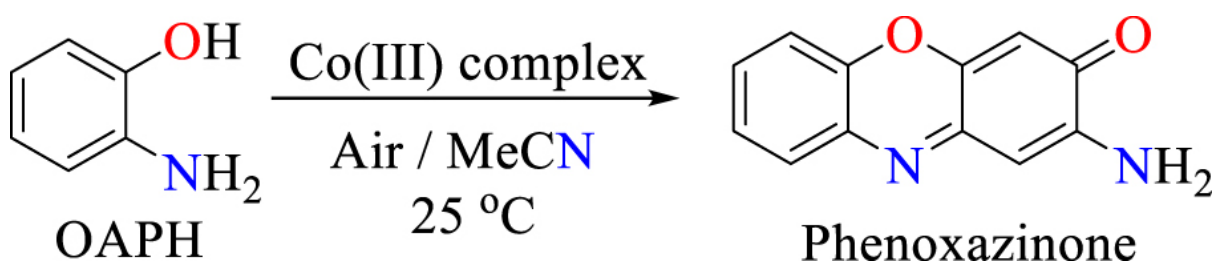
Polyèdre <sup>a</sup>	<b>Co1</b> ·OAc·bpy	[ <b>Co1</b> <sub>2</sub> ] [Et <sub>3</sub> NH]	<b>Co2</b> ·OAc·bpy	<b>Co2</b> ·dmap·w
HP-6 (D <sub>6h</sub> )	32.295	30.155	31.750	31.862
PPY-6 (C <sub>5v</sub> )	25.530	26.011	26.823	27.265
OC-6 (O <sub>h</sub> )	0,748 <sup>b</sup>	0,673 <sup>b</sup>	0,598 <sup>b</sup>	0,348 <sup>b</sup>
TPR-6 (J <sub>3h</sub> )	11.964	13.963	13.305	14.845
JPPY-6 (C <sub>5v</sub> )	29.178	29.644	30.185	30.560

<sup>a</sup> HP-6 (D<sub>6h</sub>) = hexagone; PPY-6 (C<sub>5v</sub>) = pyramide pentagonale; OC-6 (O<sub>h</sub>) = octaèdre; TPR-6 (D<sub>3h</sub>) = prisme trigonal; JPPY-6 (C<sub>5v</sub>) = Pyramide pentagonale de Johnson J2.

<sup>b</sup> O<sub>h</sub> a l'accord le plus étroit.

**Tableau 3.**

Performance catalytique des quatre complexes en couplage oxydant de l'OAPH



Complexe	$10^3 \times V$ (h <sup>-1</sup> )
Pas de complexe	0.46
<b>Co1</b> ·OAc·bpy	23.30
[ <b>Co1</b> <sub>2</sub> ] [Et <sub>3</sub> NH]	1.15

Complexe	$10^3 \times V \text{ (h}^{-1}\text{)}$
Co2·OAc·bpy	15.48
Co2·dmap·w	13.30

Conditions de réaction: acétonitrile, catalyseur 1: 100 à OAPH, 25 °C.

Afin de bien décrire les polyèdres de coordination autour de chaque cobalt (III) pour **Co1**·OAc·bpy, [**Co1** 2] [Et<sub>3</sub> NH], **Co2**·OAc·bpy et **Co2**·dmap·w, calculs de mesure continue de forme (CShM) ont été réalisées en utilisant les coordonnées structurales des rayons X obtenues expérimentalement des atomes centraux de cobalt et de leurs atomes donneurs directement coordonnés. Les résultats, qui sont résumés dans le tableau 2, ont révélé que le polyèdre de coordination autour de chaque centre de cobalt (III) peut être décrit comme octaédrique (O<sub>h</sub>) [48, 49, 50]. L'analyse du chemin de distorsion, qui fournit le pourcentage d'écart par rapport à un polyèdre idéal sur une échelle de 0% à 100%, a révélé les distorsions les plus faibles d'un octaèdre idéal (soit 0,348-0,748%) par rapport à la pyramide hexagonale (30,155–32,295%), pyramide pentagonale (25,530–27,265%), prisme trigonal (11,964–19,84%) et pyramide pentagonale de Johnson (29,178–30,560%) [51]. Le complexe **Co2**·dmap·w possède la géométrie la plus proche d'un octaèdre sans doute à cause du donneur d'eau, ce qui permet la répulsion ligand-ligand distortive la plus faible et peut impliquer une sorte de stabilité de coordination dans **Co2**·damp·w. Cependant, l'effet chélate dans le complexe bis-ligand [**Co1** 2] [Et<sub>3</sub>NH] représenterait une stabilité de coordination beaucoup plus forte.

### 3.3. Phénoxazinone synthase mimant l'activité des complexes de cobalt

L'activité mimant la phénoxazinone synthase des complexes a été testée par couplage oxydatif de l'OAPH ou de son dérivé 2-amino-4-chlorophénol (Cl-OAPH) en présence de 1% molaire de cobalt (III) et à 25 °C (Schéma 2). Les efficacités catalytiques relatives pour les divers complexes ont été évaluées via des changements d'absorbance (figure 5(a et b)) en fonction du temps. Les estimations des valeurs de taux initiales (V) ont été déterminées par régression linéaire à partir des pentes d'absorbance en fonction du temps (figures 6 et 7). Ces estimations ont été utilisées pour une comparaison quantitative des efficacités catalytiques parmi les complexes préparés (tableaux 3 et 4).

Des changements d'absorbance insignifiants ont été observés en l'absence de complexes, ce qui prouve l'importance des ions métalliques (figure 6(a et b) et tableau 3). Une corrélation a pu être observée entre les caractéristiques de coordination et les résultats catalytiques. Le complexe bis-ligand [**Co1** 2] [Et<sub>3</sub>NH], qui est l'analogue le plus fortement chélaté, a remarquablement la moindre productivité catalytique parmi les complexes, ce qui pourrait être attribué à la difficulté à libérer le centre métallique de la cale de deux chélateurs tridentés. Cela souligne l'importance des sites de coordination libres pour la catalyse et qu'un ligand avec de fortes caractéristiques de chélation comme pouvant être obtenu avec des ligands de porphyrine doit être évité lors de la conception de modèles de métalloenzymes.

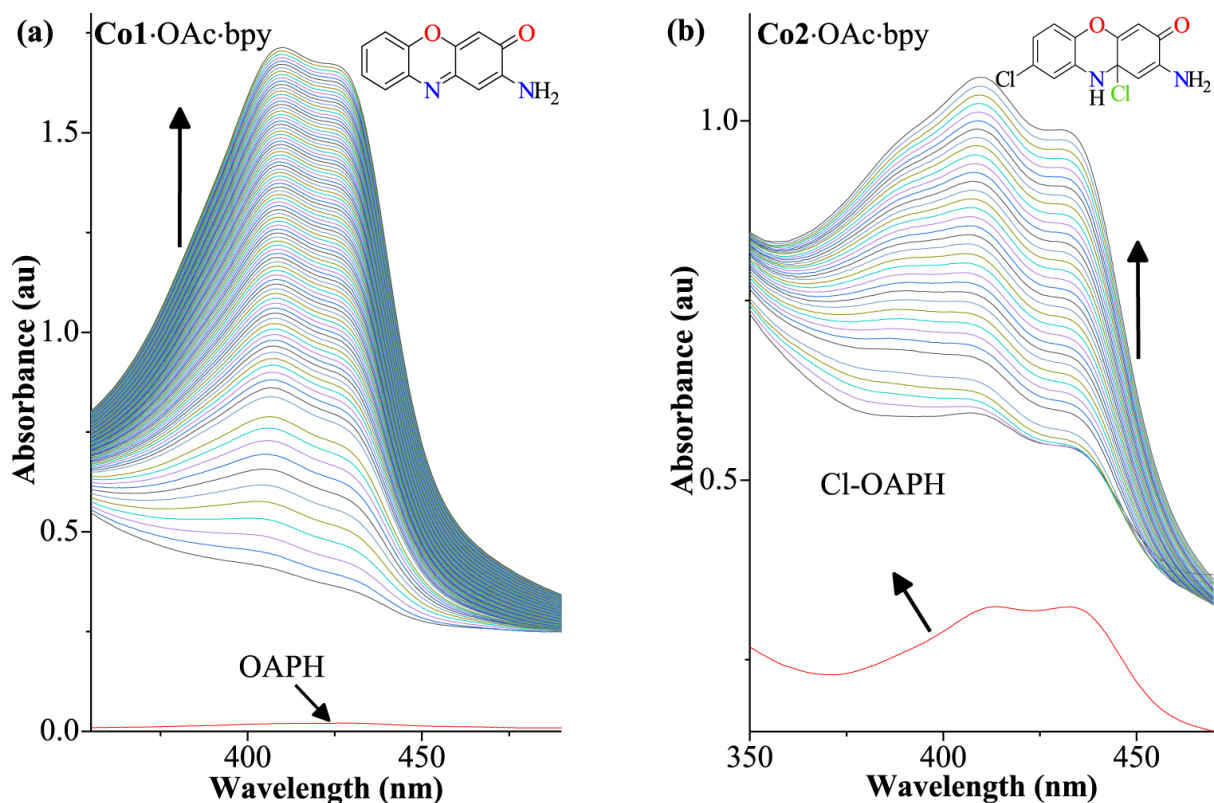


Figure 5.

Pile de balayages spectraux UV-Vis à intervalles de temps réguliers montrant la bande croissante de chromophore de phénoxazinone pour les substrats en présence de 1% en mole de complexes de cobalt (III) dans une solution d'acétonitrile. (a) **Co1** ·OAc·bpy + OAPH, 48 heures; (b) **Co2** ·OAc·bpy + Cl-OAPH, 12 heures.

D'autre part, à partir d'une comparaison entre des complexes assemblés avec des co-ligands [ie **Co1** ·OAc·bpy ( $23,30 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ ) > **Co2** ·OAc·bpy ( $15,48 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ) > **Co1** ·dmap·w ( $13,30 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ )], les efficacités du catalyseur semblent corrélées avec le pourcentage de déviation de l'octaèdre régulier selon les calculs CShM (c'est-à-dire **Co1** ·OAc·bpy = 0,748% > **Co2** ·OAc·bpy = 0,598% > **Co1** ·dmap·w = 0,348%; Tableau 2). Il est donc plausible de conclure que l'état général d'encombrement stérique dans les différents polyèdres de coordination, qui est associé aux tailles de ligand et de co-ligand et aux répulsions stériques ligand-ligand correspondantes, peut être responsable des différences observées dans les productivités catalytiques du différents centres métalliques. Un polyèdre de coordination tendu fait allusion à la préparation aux événements dissociatifs, ce qui est nécessaire pour créer des sites libres de liaison au substrat autour de l'ion métallique. De plus, parmi les trois complexes à ligands mixtes, le complexe cyclocobalté **Co2** ·dmap·w a la caractéristique de complexation trianionique tétradentate du ligand **2** comme raison supplémentaire de ses performances de catalyseur plus faibles.

Les complexes **Co1** ·OAc·bpy et **Co2** ·OAc·bpy, qui possèdent des rendements catalytiques plus élevés pour le couplage de l'OAPH, sont en outre déployés pour le couplage de Cl-OAPH à 25 °C. Leurs débits initiaux résultants sont de  $32,06 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  et  $26,06 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ , respectivement, qui révèlent des valeurs de débit initial plus élevées par rapport aux expériences sans complexe de cobalt (III) (figure 6 (b)). Une réaction de couplage similaire pour Cl-OAPH en l'absence de cobalt (III) a également donné des produits négligeables (voir les informations supplémentaires, **tableau S2**). Pourtant, il est à noter que **Co1** ·OAc·bpy montre une efficacité catalytique plus élevée que **Co2** ·OAc·bpy vers le couplage oxydant de Cl-OAPH. Il convient également de mentionner que le couplage du substrat chloro-substitué Cl-OAPH est moins favorisé par rapport à l'OAPH non substitué, ce qui peut être attendu en raison de l'influence stérique du chloro-substituant (Figure 6 (b) vs. (a)). Un schéma proposé de couplage catalytique par le complexe **Co2** ·OAc·bpy a été résumé dans le schéma 4.

### 3.4. Variation de température et activités imitant la phénoxazinone

L'effet de la variation de température de 25 °C à 65 °C sur l'activité de la phénoxazinone a été examiné en utilisant les complexes **Co1**·OAc·bpy, **Co2**·OAc·bpy et **Co2**·dmap·w comme modèles catalytiques. Les résultats montrent une augmentation remarquable de l'activité catalytique à mesure que la température augmente (tableau 4 et figure 7). Cela concorde avec la tendance croissante à dissocier les donneurs de co-ligand, ce qui crée alors des sites de coordination vacants pour la liaison au substrat. Ainsi, la tendance des complexes à générer des sites de coordination libres pourrait d'une part dépendre de la déformation de coordination ainsi que des dissociations thermiques d'autre part.

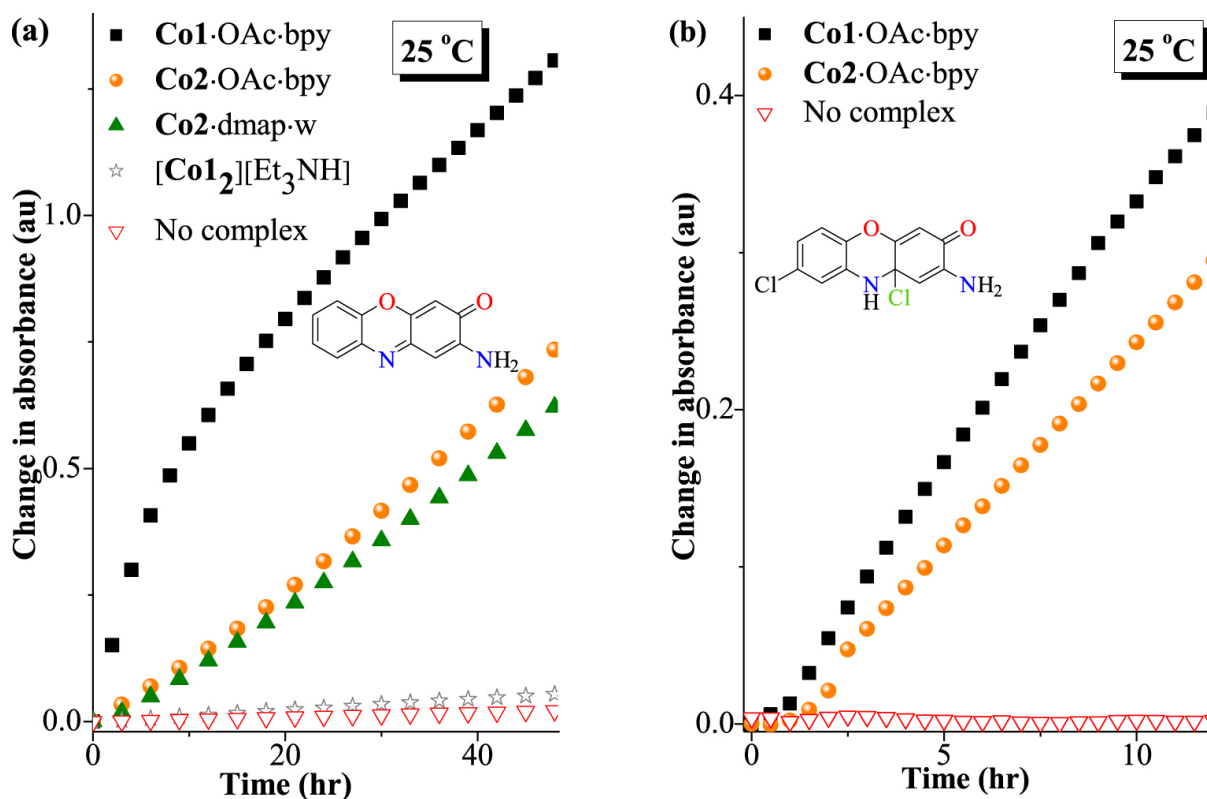


Figure 6.

Tracé de l'absorbance vs temps pour la phénoxazinone synthase activité imitant des complexes à 25 °C (a) 1% en moles de complexe dans le couplage oxydatif du OAPH ( $5 \times 10^{-3}$  M). (b) 1% en mole de **Co1**·OAc·bpy ou **Co2**·OAc·bpy dans l'oxydation catalytique de Cl-OAPH ( $2,5 \times 10^{-3}$  M).

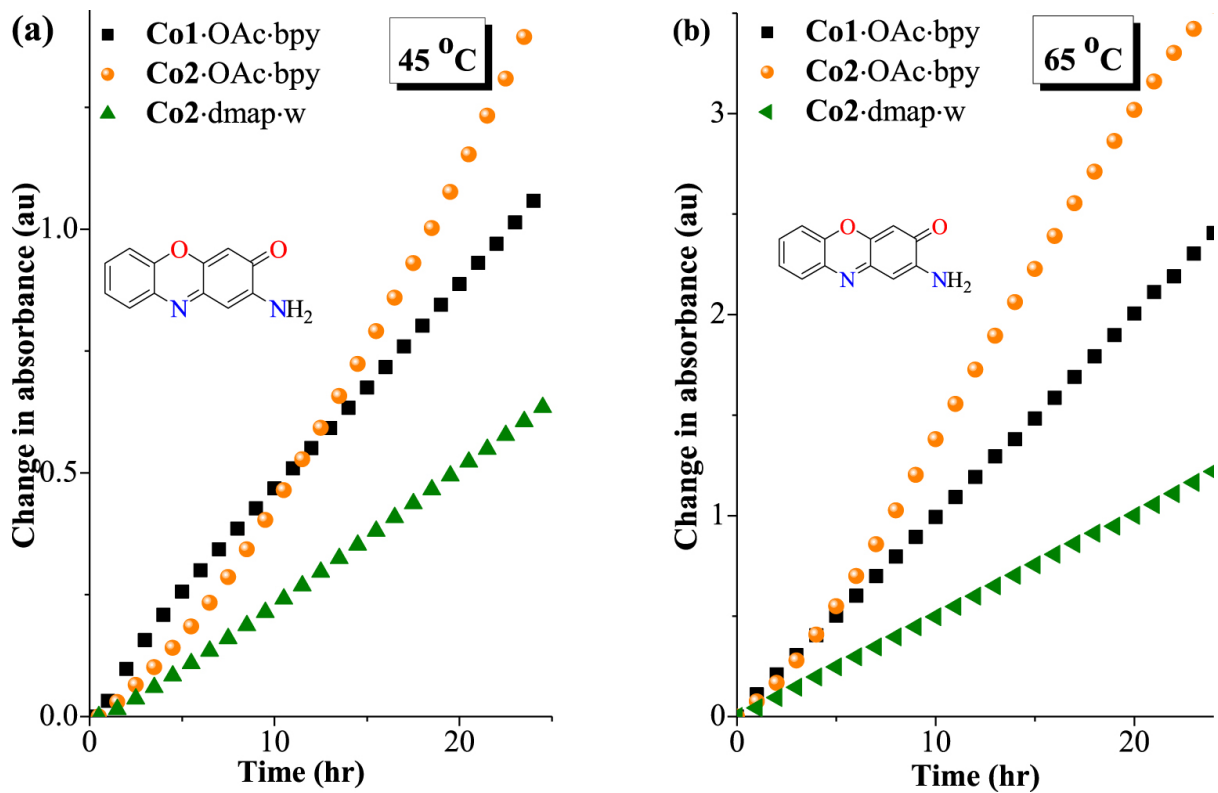


Figure 7.

Tracé de l'absorbance vs temps pour l'activité phénoxazinone synthase mimant des complexes à (a) 45 °C et (b) 65 °C (OAPH =  $5 \times 10^{-3}$  M, complexe =  $5 \times 10^{-5}$  M).

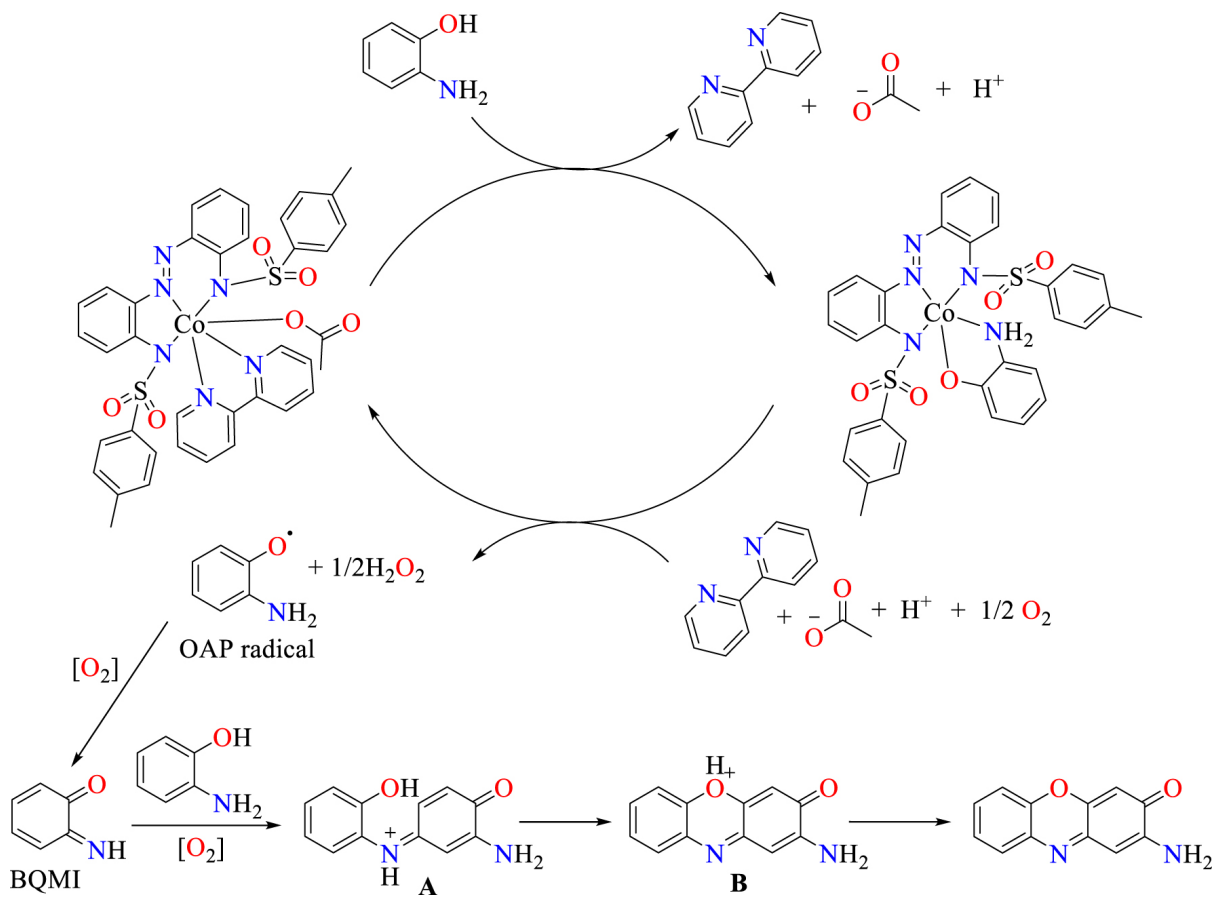


Schéma 4.

Mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique aérobie de l'OAPH en 2-aminophénoxazin-3-one par Co2·OAc·bpy.

Tableau 4.

Températures variables et valeurs  $10^3 \times V$  correspondantes pour les complexes **Co1** ·OAc·bpy, **Co2** ·OAc·bpy et **Co2** ·dmap·w

Temp. (°C)	<b>Co1</b> ·OAc·bpy	<b>Co2</b> ·OAc·bpy	<b>Co2</b> ·dmap·w
25	23.30	15.48	13.30
35	27.67	36.91	18.41
45	41.18	63.20	27.14
55	65.89	117.61	37.50
65	99.76	157.87	50.76

Conditions de réaction: couplage de OAPH ( $5 \times 10^{-3}$  M), complexe 1: 100 à OAPH, 25–65 °C.

Une observation très importante lors de l'augmentation de la température de catalyse de 25 °C (Figure 6 (a)) à 35 °C, 45 °C (Figure 7 (a)) et 55 °C à 65 °C (Figure 7 (b)) est l'amélioration constante des performances pour le **Co2** ·OAc·bpy complexe. Ce complexe affiche la deuxième meilleure efficacité à 25 °C et dépasse ensuite le complexe **Co1** ·OAc·bpy le plus actif à l'origine à partir de 35 °C (tableau 4). L'activité supérieure du **Co2** ·OAc·bpy à des températures plus élevées par rapport au **Co1** ·OAc·bpy pourrait être attribué à une sensibilité plus élevée à la dissociation thermique des co-ligands acétate ou bipyridine dans le **Co2** ·OAc·bpy. L'encombrement des substituants tolyle dans **Co2** ·OAc·bpy semble être un facteur contributif à sa susceptibilité thermique [52]. En général, les résultats de la catalyse suggèrent que la disponibilité d'un site de liaison vacant pendant le processus catalytique est importante.

## 4. Conclusion

Deux ligands tridentés N`N`N bien caractérisés **1** et **2** conçus comme des chélateurs dianioniques disulfonamide – diazo ont été déployés avec des co-ligands tels que l'acétate (OAc), la 2,2'-bipyridine (bpy), la 4-diméthylaminopyridine (dmap) et / ou de l'eau (w) pour former des complexes auto-assemblés octaédriques de cobalt (III) à partir d'acétate de cobalt (II). Ces complexes, caractérisés par des analyses structurales élémentaires, spectroscopiques et monocristallines, ont été obtenus dans diverses compositions de coordination. Alors que **Co1** ·OAc·bpy, **Co2** ·OAc·bpy et **Co2** ·dmap·w ont été obtenus sous forme de complexes à ligand mixte, le complexe [**Co1** <sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub>NH] assemblé comme un anion bis-ligand cobaltate (III) hautement chélaté avec un contre-cation triéthylammonium en raison de l'absence de co-ligands. Le groupe sulfonamide s'est également révélé utile pour permettre l'activation de la liaison C – H de ses noyaux aryle substitués, ce qui a conduit à une cyclocobaltation du complexe **Co2** ·dmap·w en présence de co-ligands insuffisants. La tendance des ligands dianioniques **1** et **2** à oxyder le cobalt (II) lors de la complexation en cobalt (III) est remarquable. Les calculs de mesure de forme continue basés sur les géométries monocristallines des atomes dans les sphères de coordination de ces complexes ont révélé divers degrés de petits écarts par rapport à un polyèdre octaédrique régulier (0,348-0,748%).

Les tendances des activités mimant la phénoxazinone synthase par ces complexes sont corrélées à leur tendance relative à créer de manière dissociative un espace de coordination vacant pour les interactions substrat-métal. Alors que l'expérience de la catalyse témoin en l'absence des complexes et de la catalyse en présence du complexe bis-ligand hautement chélaté [**Co1** <sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub>NH], respectivement, produisait des efficacités de couplage négligeables et très faibles, les complexes de ligands mixtes agissant activement comme catalyseurs de couplage pour les substrats. De plus, parmi les complexes mixtes de ligands, une corrélation est également observée entre l'ampleur de la distorsion octaèdre ainsi que les potentiels de dissociation thermique et les activités de couplage, ce qui a souligné l'importance de générer des sites de liaison vacants pour les substrats sur les centres octaédriques cobalt (III).

Un résultat clé tiré des tendances catalytiques observées parmi les complexes dans cette étude est que si la souche stérique coordonnée attribuable aux tailles de ligand et à leurs répulsions ligand-ligand correspondantes est le déterminant à basses températures, la sensibilité à la dissociation thermique des co-



ligands est la raison prédominante pour le comportement catalytique à des températures plus élevées et se révèle capable d'inverser les tendances à basse température.

## Remerciements

HOO est reconnaissant au gouvernement de la République fédérale du Nigéria pour les subventions de recherche TETfund (intervention TETfund AST & D année 2012) et à Adeyemi College of Education, Ondo, Nigéria pour l'octroi d'un congé d'études. AOE remercie la Fondation Alexander von Humboldt d'avoir octroyé une bourse d'études postdoctorales. Le soutien financier de Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) est vivement apprécié (PL 155/9, PL 155/11, PL 155/12 et PL155 / 13).

## Données supplémentaires

Des informations complémentaires pour cet article sont disponibles sur le site Web de la revue sous <https://doi.org/10.5802/crchim.15> ou auprès de l'auteur. Il contient les détails expérimentaux et les protocoles de randomisation.

Les données cristallographiques (à l'exclusion des facteurs de structure) ont été déposées auprès du Cambridge Crystallographic Data Center en tant que publication supplémentaire CCDC-1903078 pour **Co1** ·OAc·bpy, CCDC-1903079 pour **Co2** ·OAc·bpy, CCDC-1903080 pour [**Co1** <sub>2</sub>] [Et<sub>3</sub> NH] et CCDC-1903081 pour **Co2** ·dmap·w. Des copies des données peuvent être obtenues gratuitement sur demande auprès du CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Royaume-Uni [E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

## Bibliographie

- [1] F.-X. Yang; G.-X. Hou; J. Luo; J. Yang; Y. Yan; S.-X. Huang New phenoxazinone-related alkaloids from strain *Streptomyces* sp. KIB-H1318, *J. Antibiot.*, Volume 71 (2018), pp. 1040-1043
- [2] V. G. Vlasenko; D. A. Garnovskii; G. G. Aleksandrov; N. I. Makarova; S. I. Levchenkov; A. L. Trigub; Y. V. Zubavichus; A. I. Uraev; Y. V. Koshchienko; A. S. Burlov Electrochemical synthesis, structural, spectral studies and DFT calculations of heteroleptic metal-chelates bearing N, N, S tridentate tosylamino functionalized pyrazole containing Schiff base and 1,10-phenanthroline, *Polyhedron*, Volume 157 (2019), pp. 6-17
- [3] U. Keller; M. Lang; I. Crnovcic; F. Pfennig; F. Schauwecker The actinomycin biosynthetic gene cluster of *Streptomyces chrysomallus*: a genetic hall of mirrors for synthesis of a molecule with mirror symmetry, *J. Bacteriol.*, Volume 192 (2010), pp. 2583-2595
- [4] C. E. Barry; P. G. Nayar; T. P. Begley Phenoxazinone synthase: mechanism for the formation of the phenoxazinone chromophore of actinomycin, *Biochemistry*, Volume 28 (1989), pp. 6323-6333
- [5] D. I. Ugwu; U. C. Okoro; N. K. Mishra; S. N. Okafor Novel Phenoxazinones as potent agonist of PPAR- $\alpha$ : design, synthesis, molecular docking and in vivo studies, *Lipids Health Dis.*, Volume 17 (2018), 120 pages
- [6] Z. Farhane; F. Bonnier; H. J. Byrne An in vitro study of the interaction of the chemotherapeutic drug Actinomycin D with lung cancer cell lines using Raman micro-spectroscopy, *J. Biophoton.*, Volume 11 (2018), pp. 1-12
- [7] X. Mu; L. Song; Q. Li; R. Yin; X. Zhao; D. Wang Comparison of pulsed actinomycin D and 5-day actinomycin D as first-line chemotherapy for low-risk gestational trophoblastic neoplasia, *Int. J. Gynecol. Obstet.*, Volume 143 (2018), pp. 225-231
- [8] P. B. Gomes; M. Nett; H.-M. Dahse; C. Hertweck Pitucamycin: structural merger of a phenoxazinone with an epoxyquinone antibiotic, *J. Nat. Prod.*, Volume 73 (2010), pp. 1461-1464
- [9] E. C. Barnes; P. Bezerra-Gomes; M. Nett; C. Hertweck Dandamycin and chandrananimycin E, benzoxazines from *Streptomyces griseus*, *J. Antibiot.*, Volume 68 (2015), pp. 463-468
- [10] X. Li; W. Shi; Q. Cheng; L. Huang; M. Wei; L. Cheng; Q. Zeng; A. Xu Catalytic activation of dioxygen to hydroxyl radical and efficient oxidation of o-aminophenol by cobalt(II) ions in bicarbonate aqueous solution, *Appl. Catal. A: General*, Volume 475 (2014), pp. 297-304
- [11] A. Panja; N. C. Jana; P. Brandão Influence of the first and second coordination spheres on the diverse phenoxazinone synthase activity of cobalt complexes derived from a tetradentate Schiff base ligand, *New J. Chem.*, Volume 41 (2017), pp. 9784-9795

- [12] P. Mahapatra; S. Ghosh; S. Giri; V. Rane; R. Kadam; M. G. B. Drew; A. Ghosh Subtle structural changes in (Cu(II))<sub>2</sub>Mn(II) complexes to induce heterometallic cooperative catalytic oxidase activities on phenolic substrates (H<sub>2</sub>L = Salen type unsymmetrical schiff base), *Inorg. Chem.*, Volume 56 (2017), pp. 5105-5121
- [13] A. Panja Syntheses and structural characterizations of cobalt(II) complexes with N<sub>4</sub>-donor Schiff base ligands: Influence of methyl substitution on structural parameters and on phenoxazinone synthase activity, *Polyhedron*, Volume 80 (2014), pp. 81-89
- [14] A. D. Schwarz; K. R. Herbert; C. Paniagua; P. Mountford Ligand variations in new sulfonamide-supported group 4 ring-opening polymerization catalysts, *Organometallics*, Volume 29 (2010), pp. 4171-4188
- [15] S. Y. Chow; M. Y. Stevens; L. R. Odell Sulfonyl azides as precursors in ligand-free palladium-catalyzed synthesis of sulfonyl carbamates and sulfonyl ureas and synthesis of sulfonamides, *J. Org. Chem.*, Volume 81 (2016), pp. 2681-2691
- [16] C. Bougheloum; C. Barbey; M. Berredjem; A. Messalhi; N. Dupont Synthesis and structural study of N-acetyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-2-sulfonamide obtained using H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub> as acidic solid catalyst, *J. Mol. Struct.*, Volume 1041 (2013), pp. 6-15
- [17] A. Ashraf; W. A. Siddiqui; J. Akbar; G. Mustafa; H. Krautscheid; N. Ullah; B. Mirza; F. Sher; M. Hanif; C. G. Hartinger Metal complexes of benzimidazole derived sulfonamide: Synthesis, molecular structures and antimicrobial activity, *Inorg. Chim. Acta*, Volume 443 (2016), pp. 179-185
- [18] N. U. Hassan Khan; S. Zaib; K. Sultana; I. Khan; B. Mougang-Soume; H. Nadeem; M. Hassan; J. Iqbal Metal complexes of tosyl sulfonamides: Design, X-ray structure, biological activities and molecular docking studies, *RSC Adv.*, Volume 5 (2015), pp. 30125-30132
- [19] M. Mondelli; F. Pavan; P. C. de Souza; C. Q. Leite; J. Ellena; O. R. Nascimento; G. Facchin; M. H. Torre Study of a series of cobalt(II) sulfonamide complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, and microbiological evaluation against *M. tuberculosis*. Crystal structure of [Co(sulfamethoxazole) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, *J. Mol. Struct.*, Volume 1036 (2013), pp. 180-187
- [20] H.-X. Dai; A. F. Stepan; M. S. Plummer; Y.-H. Zhang; J.-Q. Yu Divergent C–H functionalizations directed by sulfonamide pharmacophores: late-stage diversification as a tool for drug discovery, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 133 (2011), pp. 7222-7228
- [21] M. A. Schmidt; R. W. Stokes; M. L. Davies; F. Roberts 4-Cyanobenzenesulfonamides: Amine synthesis and protecting strategy to compliment the Nosyl group, *J. Org. Chem.*, Volume 82 (2017), pp. 4550-4560
- [22] D. Orain; J. Ellard; M. Bradley Protecting groups in solid-phase organic synthesis, *J. Comb. Chem.*, Volume 4 (2002), pp. 1-16
- [23] Y. Sano; A. C. Weitz; J. W. Ziller; M. P. Hendrich; A. S. Borovik Unsymmetrical bimetallic complexes with M<sup>II</sup>–(μ-OH)–M<sup>III</sup> Cores (M<sup>II</sup> M<sup>III</sup> = Fe<sup>II</sup> Fe<sup>III</sup> Mn<sup>II</sup> Fe<sup>III</sup> Mn<sup>II</sup> Mn<sup>III</sup>): Structural, magnetic, and redox properties, *Inorg. Chem.*, Volume 52 (2013), pp. 10229-10231
- [24] C. Villa-Pérez; I. Oyarzabal; G. A. Echeverría; G. C. Valencia-Uribe; J. M. Seco; D. B. Soria Single-ion magnets based on mononuclear cobalt(II) complexes with sulfadiazine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Volume 2016 (2016), pp. 4835-4841
- [25] U. Hahn; F. Vögtle; G. de Paoli; M. Staffilani; L. de Cola Long-lived luminescent dendrimers with a
- [Ru(dpp)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-type core: Synthesis and photophysical properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Volume 2009 (2009), pp. 2639-2646
- [26] K. Qian; B. Yan Lanthanide/zinc centered photoactive hybrids with functional sulfonamide linkage: Coordination bonding assembly, characterization and photophysical properties, *Polyhedron*, Volume 29 (2010), pp. 226-231
- [27] M. Li; K. Takada; J. I. Goldsmith; S. Bernhard Iridium(III) bis-pyridine-2-sulfonamide complexes as efficient and durable catalysts for homogeneous water oxidation, *Inorg. Chem.*, Volume 55 (2016), pp. 518-526
- [28] S. Ostovar; P. Prinsen; A. Yepez; H. R. Shaterian; R. Luque Catalytic versatility of novel sulfonamide functionalized magnetic composites, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Volume 6 (2018), pp. 4586-4593
- [29] Y. Song; J. Jiang; J. Ma; Y. Zhou; U. von Gunten Enhanced transformation of sulfonamide antibiotics by manganese(IV) oxide in the presence of model humic constituents, *Water Res.*, Volume 153 (2019), pp. 200-207
- [30] C. R. Mizdal; S. T. Stefanello; V. da Costa Flores; V. A. Agertt; P. C. Bonez; G. G. Rossi; T. C. da Silva; F. A. Antunes Soares; L. de Lourenço Marques; M. M. A. de Campos The antibacterial and anti-

biofilm activity of gold-complexed sulfonamides against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *Microb. Pathog.*, Volume 123 (2018), pp. 440-448

- [31] Z. H. Chohan; H. A. Shad Sulfonamide-derived compounds and their transition metal complexes: synthesis, biological evaluation and X-ray structure of 4-bromo-2-[(E)-4-[(3,4-dimethylisoxazol-5-yl)sulfamoyl]phenyl iminiomethyl] phenolate, *J. Appl. Organometal. Chem.*, Volume 25 (2011), pp. 591-600
- [32] N. U. Hassan Khan; S. Zaib; K. Sultana; I. Khan; B. Mougang-Soume; H. Nadeem; M. Hassan; J. Iqbal Metal complexes of tosyl sulfonamides: design, X-ray structure, biological activities and molecular docking studies, *RSC Adv.*, Volume 5 (2015), pp. 30125-30132
- [33] F. Schwizer; Y. Okamoto; T. Heinisch; Y. Gu; M. M. Pellizzoni; V. Lebrun; R. Reuter; V. Köhler; J. C. Lewis; T. R. Ward Artificial metalloenzymes: Reaction scope and optimization strategies, *Chem. Rev.*, Volume 118 (2018), pp. 142-231
- [34] H. O. Oloyede; J. A. Orighomisan Woods; H. Görls; W. Plass; A. O. Eseola N-donor-stabilized Pd(II) species supported by sulphonamide-azo ligands: Ligand architecture, solvent co-ligands, C–C coupling, *J. Mol. Struct.*, Volume 1199 (2020), 127030 pages
- [35] (COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, 1998)
- [36] Z. Otwinowski; W. Minor *Macromolecular Crystallography Part A: Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode* (C. W. Carter; R. M. Sweet, eds.), Academic Press, 1997
- [37] (Bruker-AXS inc., SADABS, Madison, WI, U.S.A., 2002)
- [38] G. M. Sheldrick A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. A*, Volume 64 (2008), pp. 112-122
- [39] G. M. Sheldrick Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C*, Volume 71 (2015), pp. 3-8
- [40] A. L. Spek PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors, *Acta Crystallogr. C*, Volume 71 (2015), pp. 9-18
- [41] (Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Siemens 1994. XP: Interactive Molecular Graphics Program, Madison, Winsconsin, USA, 1994)
- [42] K. Ghosh; S. Roy; A. Ghosh; A. Banerjee; A. Bauzá; A. Frontera; S. Chattopadhyay Three mononuclear octahedral cobalt(III) complexes with salicylaldimine Schiff bases: Synthesis, characterization, phenoxazinone synthase mimicking activity and DFT study on supramolecular interactions, *Polyhedron*, Volume 112 (2016), pp. 6-17
- [43] S. Camadanli; R. Beck; U. Flörke; H.-F. Klein First regioselective cyclometalation reactions of cobalt in arylketones: C-H versus C-F activation, *Dalton Trans.* (2008), pp. 5701-5704
- [44] Y. Boutadla; D. L. Davies; O. Al-Duaij; J. Fawcett; R. C. Jones; K. Singh Alkyne insertion into cyclometallated pyrazole and imine complexes of iridium, rhodium and ruthenium; relevance to catalytic formation of carbo- and heterocycles, *Dalton Trans.*, Volume 39 (2010), pp. 10447-10457
- [45] F. Lu; H. Sun; L. Wang; X. Li Preparation of organocobalt complexes through C–F/C–H bond activation of polyfluoroaryl imines, *Inorg. Chem. Commun.*, Volume 43 (2014), pp. 110-113
- [46] M. R. Meneghetti; M. Grellier; M. Pfeffer; J. Fischer Reactivity of cyclocobaltated benzylamine derivatives toward terminal alkynes, *Organometallics*, Volume 19 (2000), pp. 1935-1939
- [47] D. Tilly; G. Dayaker; P. Bachu Cobalt mediated C–H bond functionalization: emerging tools for organic synthesis, *Catal. Sci. Technol.*, Volume 4 (2014), pp. 2756-2777
- [48] M. Pinsky; D. Avnir Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra, *Inorg. Chem.*, Volume 37 (1998), pp. 5575-5582
- [49] S. Alvarez; J. Echeverría New perspectives on polyhedral molecules and their crystal structures, *J. Phys. Org. Chem.*, Volume 23 (2010), pp. 1080-1087
- [50] J. Cirera; E. Ruiz; S. Alvarez Continuous shape measures as a stereochemical tool in organometallic chemistry, *Organometallics*, Volume 24 (2005), pp. 1556-1562
- [51] D. Casanova; J. Cirera; M. Llunell; P. Alemany; D. Avnir; S. Alvarez Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 126 (2004), pp. 1755-1763
- [52] H. O. Oloyede; J. A. O. Woods; H. Görls; W. Plass; A. O. Eseola Flexible, N-sulfonyl-substituted aliphatic amine ligands in palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura C C coupling: Influence of substituents bulkiness and co-ligand size, *Polyhedron*, Volume 159 (2019), pp. 182-191