

Journal of Organometallic Chemistry, 149 (1978) 65—70
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA (*méso*-TETRAPHENYLPORPHINATO)-COBALT(III) EN MILIEU BASIQUE: ALKYLATION PAR LE DIMETHYLSULFOXYDE

P. BOUCLY,

Laboratoire de Chimie Analytique, Centre d'Etudes Pharmaceutiques, Université Paris-Sud, rue J.B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry (France)

J. DEVYNCK,

Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée, E.S.N.C.P., 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris (France) (L.A. 216)

M. PERREE-FAUVET et A. GAUDEMER *

Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique (L.A. 255), Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud, 91405 Orsay, Cédex (France)

(Reçu le 2 août 1977)

Summary

An electrochemical study of (*meso*-tetraphenylporphinato) cobalt Co(II)TPP and Co(III)TPP⁺ in alkaline medium (OH⁻) has been carried out in dimethylsulfoxide. Dismutation of Co(II)TPP was observed and a new complex with a Co—C bond was formed from Co(III)TPP⁺ and the solvent. This complex has been isolated and its structure deduced from its spectroscopic data.

Résumé

Une étude électrochimique de la (*méso*-tétraphénylporphinato)cobalt Co(II)-TPP et Co(III)TPP⁺ en milieu basique (OH⁻) dans le diméthylsulfoxyde a permis de mettre en évidence la dismutation de Co(II)TPP et de caractériser un complexe à liaison cobalt—carbone, formé entre Co(III)TPP⁺ et le solvant. Ce complexe a été isolé et sa structure a été déterminée.

Les ions hydroxyde forment avec la cobalamine et avec les différents composés modèles de la vitamine B₁₂ des complexes stables lorsque le cobalt est à l'état d'oxydation III. Ils n'ont, en revanche, qu'un très faible pouvoir complexant du cobalt(II) et on observe fréquemment des réactions de dismutation du cobalt(II) en milieu basique [1,2]. L'hypothèse d'une dismutation de la vitamine B₁₂ a été formulée [3,4], mais Lexa et al. [5] ont récemment montré,

en établissant le diagramme potentiel - pH de la vitamine B₁₂, qu'une telle réaction n'a pas lieu en solution aqueuse.

L'analyse du comportement des complexes du cobalt de différents degrés d'oxydation en milieu basique OH⁻ est souvent rendue difficile du fait de l'existence de réactions parasites: réaction de self-réduction [1] ou réduction par les ions hydroxyde [2,6]. Des réactions font parfois intervenir le solvant: c'est le cas, en particulier, dans le diméthylsulfoxyde. Le but de ce travail est la mise en évidence, à partir d'une étude voltampérométrique, de la complexation des ions hydroxyde avec la (*méso*-tétraphénylporphinato)cobalt aux degrés d'oxydation II ou III (Co(II)TPP et Co(III)TPP⁺) et de la formation dans ce solvant, d'un complexe à liaison métal-carbone.

Résultats et discussion

Courbes voltampérométriques de Co(III)TPP⁺ ClO₄⁻ et de Co(II)TPP

Différentes études voltampérométriques effectuées dans le diméthylsulfoxyde en l'absence d'ions hydroxyde [7-9] ont montré que l'ion Co(III)TPP⁺ est réduit à une électrode de platine en deux étapes correspondant respectivement au couple Co(III)/Co(II) à +0.07 V/ECS et au couple Co(II)/Co(I) à -0.83 V/ECS (Fig. 1, courbe 1).

L'addition d'ions hydroxyde (sous forme d'hydroxyde de tétraéthylammonium) à une solution de Co(III)TPP⁺ en milieu perchlorate de tétraéthylammonium provoque un déplacement de cette courbe. La vague de réduction à +0.07 V disparaît progressivement et lorsque la concentration des ions hydroxyde est sensiblement égale à la concentration initiale de Co(III)TPP⁺*, une seule vague subsiste à -0.83 V. L'addition d'ions hydroxyde en excès fait disparaître la vague à -0.83 V et apparaît deux nouvelles vagues de hauteurs égales et très proches l'une de l'autre (-1.23 V et -1.35 V) (Fig. 1, courbe 5).

L'addition d'hydroxyde de tétraéthylammonium en excès à une solution de Co(II) provoque l'apparition d'une vague d'oxydation à -0.83 V (caractéristique de Co(I)TPP⁻) et simultanément l'apparition de la double vague déjà observée lors de l'addition d'ions hydroxyde à une solution de Co(III)TPP⁺. Une coulométrie à -1.50 V conduit à la formation de Co(I)TPP⁻, identifiable par sa courbe d'oxydation, avec échange de deux électrons par mole. La formation de Co(I)TPP⁻ lors de la réduction du complexe peut également être mise en évidence par voltampérométrie cyclique (Fig. 3): le voltampérogramme cyclique d'une solution de Co(III)TPP⁺ 5 × 10⁻⁴ M en présence d'ions hydroxyde 10⁻³ M présente un large pic de réduction vers -1.23 V (correspondant à la double vague observée par voltampérométrie à une électrode tournante) et 3 pics d'oxydation dont deux (-0.83 V et +0.10 V) sont connus comme étant ceux de Co(I)TPP⁻ résultant de la réduction du composé formé en milieu OH⁻. L'épaulement vers 0 V et le pic qui apparaît à -0.90 V sont également caractéristiques de Co(III)TPP⁺ formé lors de l'oxydation de Co(I)TPP⁻ à l'électrode.

L'évolution des courbes voltampérométriques de Co(III)TPP⁺ en présence

* Il est impossible de connaître avec précision la concentration des solutions d'ions hydroxyde dans le diméthylsulfoxyde du fait d'une réaction avec le solvant qui sera mentionnée plus loin.

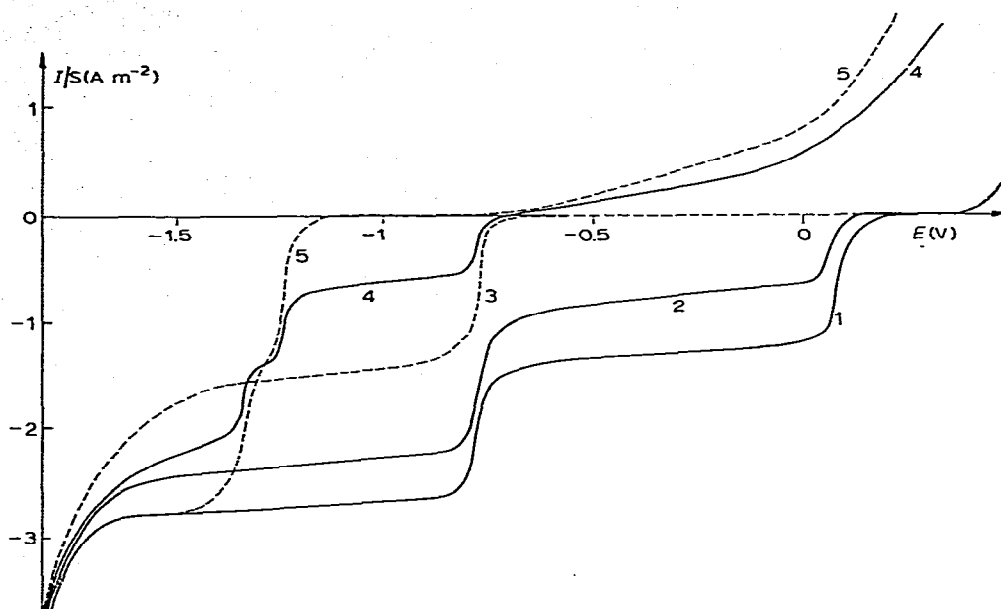


Fig. 1. Evolution des courbes voltampérométriques d'une solution de $\text{Co(III)TPP}^+\text{ClO}_4^-$ lors de l'addition d'hydroxyde de tétraéthylammonium dans le diméthylsulfoxyde. Electrode de platine tournante ($\omega = 500$ rpm), Electrolyte support: Et_4NClO_4 0.1 M. (1) $[\text{Co(III)TPP}]\text{ClO}_4$ 10^{-4} M; après addition de Et_4NOH : (2) -0.5×10^{-4} M; (3) -10^{-4} M; (4) -2×10^{-4} M; (5) -10^{-2} M.

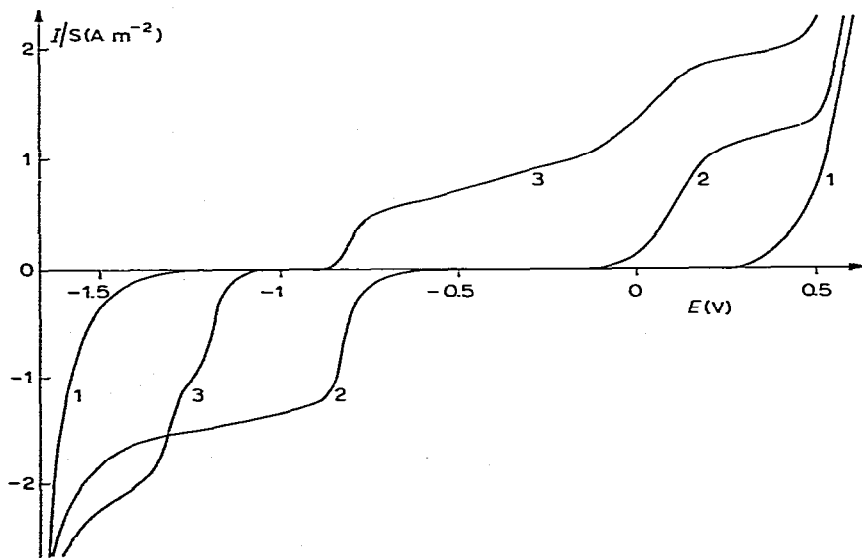


Fig. 2. Courbes voltampérométriques de Co(III)TPP lors de l'addition d'hydroxyde de tétraéthylammonium dans le diméthylsulfoxyde. Electrode de platine tournante ($\omega = 500$ rpm), Electrolyte support: Et_4NClO_4 0.1 M. (1) courant résiduel; (2) Co(II)TPP 2.5×10^{-4} M (3) Co(II)TPP 2.5×10^{-4} M + Et_4NOH 5×10^{-3} M.

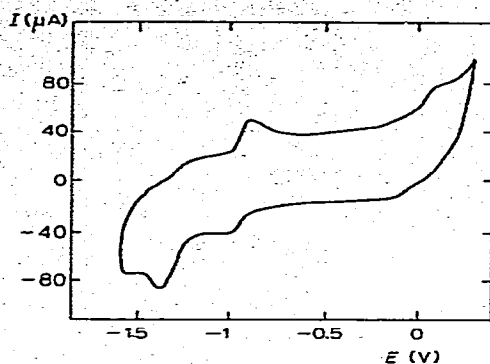


Fig. 3. Voltampérométrie cyclique d'une solution de $\text{CH}_3\text{-S}^+\text{-CH}_2\text{-Co(III)TPP } 10^{-4} \text{ M}$ à une électrode de platine. Vitesse de balayage du potentiel: 0.6 V sec^{-1} .

d'ions hydroxyde pourrait correspondre à la formation de deux complexes successifs.

Le premier, obtenu avec un équivalent d'ion hydroxyde, pourrait avoir pour formule Co(III)TPP OH et serait réductible à -0.83 au même potentiel que Co(II)TPP . L'existence d'un tel complexe a déjà été mentionnée par Whitten [10], qui en a décrit la méthode de synthèse. Des essais d'isolement de ce composé ont cependant été tentés sans succès. Notons que la réduction d'un tel complexe devrait conduire, soit à une vague di-électronique, soit à deux vagues monoélectroniques, le produit final de réduction étant Co(I)TPP^- . En fait, on observe, comme lors de la réduction de Co(III)TPPCN ou de RCo(III)TPP ($\text{R} =$ alkyle), une vague dont la hauteur est toujours inférieure à deux Faraday par mole. Une réduction coulométrique de Co(III)TPPCN ou de RCo(III)TPP conduit cependant bien à l'échange de deux Faraday par mole. L'élucidation des phénomènes mis en jeu lors de la voltampérométrie nécessitera une étude plus précise.

Par analogie avec les phénomènes observés en présence d'ions cyanure [11], on pourrait s'attendre à la formation d'un second complexe $\text{Co(III)TPP(OH)}_2^-$ en présence d'ions OH^- en excès; mais nous avons pu montrer, par électrophorèse, que le complexe formé dans ces conditions n'est pas chargé et ne peut donc pas correspondre à la formule proposée.

Structure du produit de réaction du diméthylsulfoxyde avec Co(III)TPP^+ en milieu basique

Nous avons isolé le composé formé en milieu basique et nous l'avons identifié à l'aide de ses spectres de RMN et de masse et de son spectre visible. C'est un complexe de Co pentacoordonné, possédant un groupement CH_3SOCH_2 comme ligand axial, soit:



Son spectre de RMN présente en plus des signaux caractéristiques du ligand porphyrinique, un singulet à $\delta -1.00$ ppm (3H) attribuable au groupement

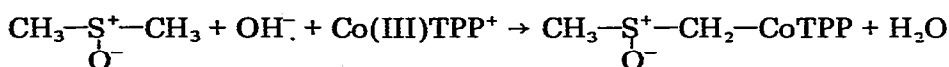
méthyle et deux doublets (1H chacun) à δ -2.93 et -3.60 ppm provenant des protons H_A et H_B , diastéréotopes par suite de la présence du groupement sulfoxyde. Le blindage de ces protons est dû au courant de cycle du noyau porphyrine [12].

Spectre UV-visible: il est caractéristique d'un composé du cobalt(III): en solution dans la pyridine, ce composé présente une bande de Soret à 435 nm et 2 bandes visibles de plus faible intensité à 555 nm et 600 nm.

Spectre de masse: le spectre de masse présente les pics caractéristiques des porphyrines sans coordinat axial [12] et un pic à m/e 685 qui correspondrait à $(CH_2CoTPP)^+$.

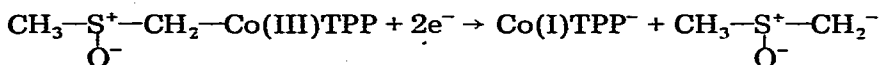
La formation de ce composé peut être expliquée de la manière suivante: les ions OH^- malgré leur caractère faiblement basique dans le diméthylsulfoxyde (pK_A 28, le pK_i du solvant étant égal à 31 [13]), transforment ce dernier en anion $^-CH_2-S^+-CH_3$ qui réagit avec $Co(III)TPP^+$. On observe globalement la

reaction suivante:

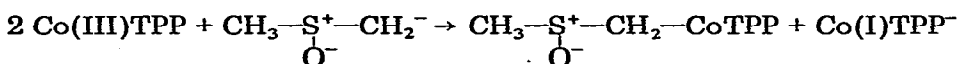


Ce mode de formation, par action d'un anion R^- sur un composé du cobalt(III) illustre l'une des possibilités de création d'une liaison cobalt-carbone proposée par Costa et al. [14].

Le complexe $CH_3-S^+-CH_2-CoTPP$ est réductible en deux étapes monoélectroniques, trop proches l'une de l'autre pour pouvoir être analysées séparément. Par coulométrie à potentiel contrôlé, nous avons montré que la réaction globale met en jeu deux électrons et libère le composé $Co(I)TPP^-$:



Les potentiels de demi-vague du cobalt(III) de ce complexe sont tout à fait comparables à celui des alkylporphinatocobalt(III) récemment étudiés [12] et leur valeur explique la dismutation de $Co(II)TPP$ en milieu basique, selon la réaction:



La réduction du complexe de cobalt(III) entraîne la rupture de la liaison métal-carbone déjà observée dans le cas des alkylporphinatocobalt(III) et de divers composés modèles de la vitamine B_{12} [14,15], comme le montrent la voltampérométrie cyclique et la coulométrie à potentiel contrôlé. Elle se produit selon un processus vraisemblablement différent puisque l'on observe deux étapes avec le complexe du DMSO alors que la réduction voltampérométrique des dérivés alkylés simples présente une seule vague.

Partie expérimentale

L'étude électrochimique a été réalisée dans le diméthylsulfoxyde (Merck pour synthèse) purifié par passage sur colonne d'alumine neutre activée (Merck) et

conservé sur tamis moléculaire 4 Å. L'électrolyte support est le perchlorate de tétraéthylammonium (Carlo Erba), purifié par recristallisation dans l'eau et séché à l'étuve (70°C) et utilisé à la concentration 0.1 M. L'électrode de référence est une électrode au calomel à remplissage aqueux (Tacussel, Type C-10) placée dans un compartiment contenant une solution de perchlorate de tétraéthylammonium 0.1 M dans le diméthylsulfoxyde et séparée de la solution par une pastille d'alumine poreuse. L'électrode indicatrice est une micro-électrode de platine tournante (Tacussel, Type EDI).

Les coulométries ont été réalisées dans une cellule spéciale (Tacussel Type CCRT).

Les courbes voltampérométriques ont été obtenues à l'aide d'un polarographe Tacussel Type PRG5 et les électrolyses réalisées à l'aide d'un ensemble coulomètre GCU et intégrateur IG6 Tacussel.

Les courbes en voltampérométrie cyclique ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat type PRT 20 2X, équipé d'un tiroir pilote Tacussel et les voltampérogrammes enregistrés à l'aide d'un oscilloscope cathodique Tektronix type R5103N.

Préparation du complexe $CH_3SOCH_2Co(III)TPP$. 100 mg de $Co(III)TPPClO_4$ sont dissous dans 50 ml de diméthylsulfoxyde. La solution est additionnée d'un grand excès d'hydroxyde de tétraéthylammonium. Le complexe se forme presque immédiatement. On l'extrait avec du chloroforme en lavant plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever le diméthylsulfoxyde. La solution chloroformique est ensuite séchée, puis le solvant est évaporé sous vide. Le spectre de RMN du produit obtenu, enregistré sur un spectromètre Perkin-Elmer de type R32, indique qu'il est pur à plus de 90%. Spectre de RMN: Porphyrine ($\delta(H(\text{pyrrol.}))$ 8.89, $\delta(H(\text{phényl } ortho))$ 8.10, $\delta(H(\text{phényl } para \text{ et } méta))$ 7.75 ppm; $CH_3-SOCH_AH_B$ $\delta(H(CH_3))$ -1.00, $\delta(H_A)$ -2.93, $\delta(H_B)$ -3.60 ppm, $J(H_AH_B)$ 8 Hz.

Bibliographie

1. J.M. Pratt, *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*, Academic Press, New York, 1972.
2. D. Lexa, Thèse d'Etat no. A07123, Université Paris VI, 1972.
3. G.N. Schrauzer, *Naturwis.*, 53 (1966) 459.
4. J.M. Pratt et R.J.P. Williams, *Disc. Farad. Soc.*, 46 (1968) 187.
5. D. Lexa, J.M. Saveant et J. Zickler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2786.
6. R. Yamada, S. Shimizu et S. Fukui, *Biochem. Biophys. Acta*, 124 (1966) 195.
7. K.M. Kadish et D.G. Davis, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 206 (1973) 495.
8. R.H. Felton et H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1113.
9. L.A. Truxillo et D.G. Davis, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2260.
10. D.G. Whitten, E.W. Baker et A.H. Cornin, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2363.
11. D. Lexa et J.M. Lhoste, *Exp. Suppl.*, 8 (1971) 395.
12. M. Ferree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 439.
13. Le Demezot, Thèse d'Etat no. A03778, 1970.
14. G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Bioelectrochem. Bioenergetics*, 1 (1974) 29.
15. G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Exp. Suppl.*, 18 (1971) 235.