

Preliminary communication

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU FERROCENE

Y. MUGNIER, C. MOISE, J. TIROUFLET et E. LAVIRON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (L. A. 33),
 6 boulevard Gabriel, Faculté des Sciences Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 29 novembre 1979)

Summary

A well characterized $1e^-$ reversible polarographic wave is observed at low temperature ($\approx -30^\circ\text{C}$) for ferrocene and methylferrocene in dimethylformamide. At higher temperatures, a $2e^-$ reductive cleavage of the molecule occurs.

Le ferrocène a été considéré jusqu'ici comme non réductible électrochimiquement [1a,2,3], même en milieu non aqueux, bien que sa réduction chimique par divers métaux alcalins soit possible [1b,4] et conduise à une destruction de la molécule. Seule la présence de substituants électroattracteurs a permis d'observer la réduction, qui conduit alors à des anions plus ou moins stables [5,6], et pour lesquels des études de RPE ont montré qu'il existe une densité de spin appréciable sur l'atome de fer [5]. Le stade ultime de la réduction est également une décomposition de la molécule en ses éléments, le fer et des ions cyclopentadiényles [6].

Comme nous le montrons dans cette note, il est possible d'observer dans des conditions adéquates non seulement la vague du ferrocène*, mais aussi celle de certains de ses dérivés comportant un substituant électrodonneur, comme CH_3 ou $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$.

Une solution de ferrocène dans le diméthylformamide (sel de fond: iodure de tetrabutylammonium 0.2 M) ne donne pas de vague polarographique à température ordinaire. Un abaissement de la température provoque l'apparition de la vague, qui est bien définie en dessous de 10°C et dont le potentiel de demi-vague est -2.93 V par rapport à une électrode au calomel saturée aqueuse (Fig. 1). La Fig. 2 représente la hauteur de cette vague, ainsi que celle de la seconde vague à

*Antérieurement à nos travaux, Monsieur P. Lemoine (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide, Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, BP 298, 67008 Strasbourg-Cédex, France) a mis en évidence une réduction du ferrocène, au voisinage immédiat de la décharge de l'électrolyte support, dans le carbonate de propylène, avec $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ 0.05 M comme sel de fond. La proximité de la décharge n'a pas permis d'exploiter quantitativement la vague obtenue (communication privée).

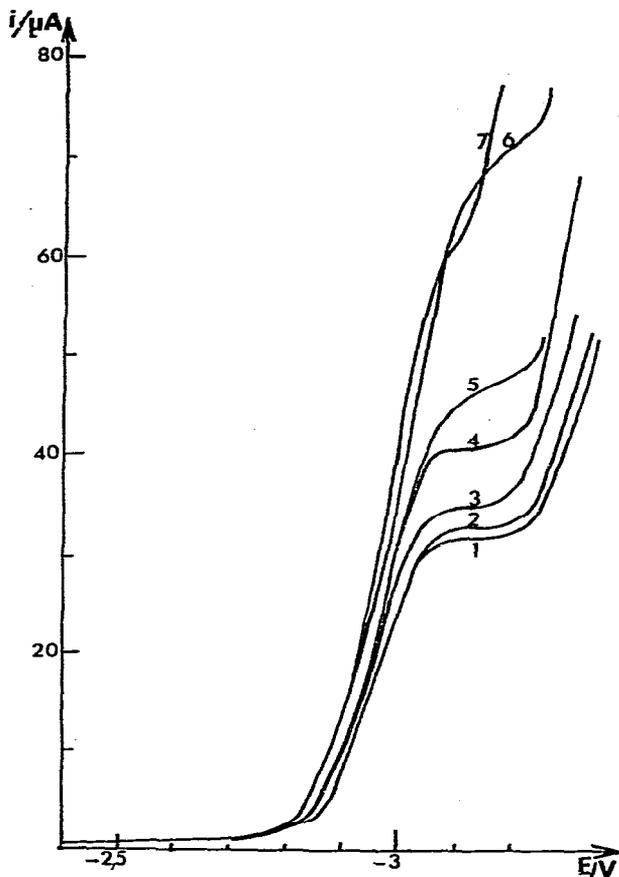


Fig. 1. Polarogrammes du ferrocène. $c 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ température; 1, -25°C ; 2, -17°C ; 3, -13°C ; 4, -8°C ; 5, -4°C ; 6, 6°C ; 7, $+25^{\circ}\text{C}$.

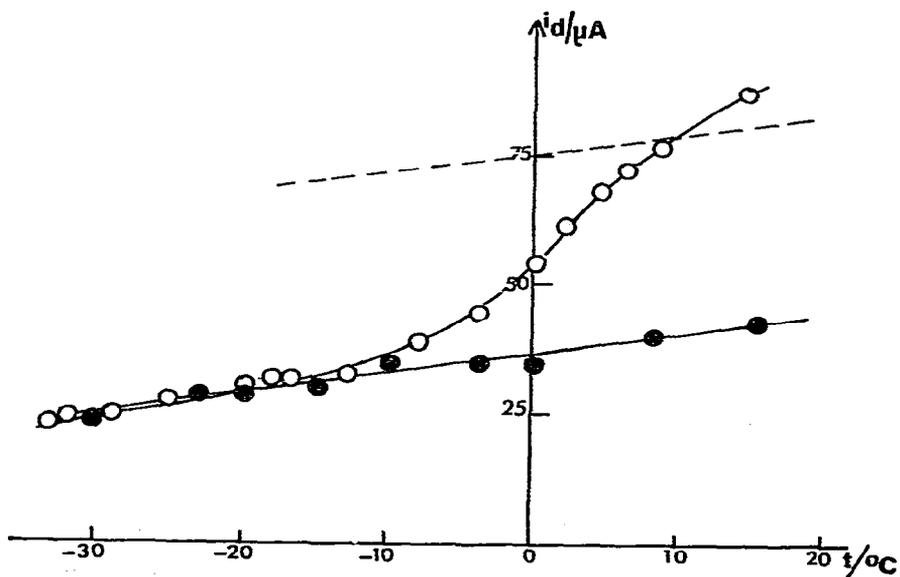
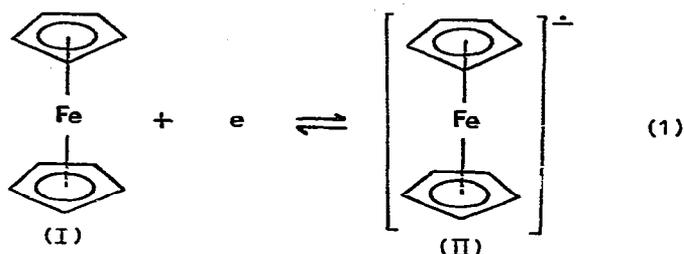


Fig. 2. Variation de la hauteur de vague en fonction de la température. $c 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. o, ferrocène; ●, cobaltocène; ----, processus théorique à $2e^-$.

1e du cobaltocène [7] en fonction de la température. A basse température (-35°C), les deux vagues sont égales, la réduction du ferrocène se fait donc avec intervention d'un électron, en conduisant au radical anion II.



Le coefficient de température ($\beta \approx 1.6\%/^{\circ}\text{C}$) indique que le processus est contrôlé par la diffusion.

Lorsque la température s'élève, le nombre d'électrons consommé augmente, et tend vers 2 environ (la hauteur de la vague devient peu reproductible, par suite d'un phénomène décrit plus bas). Comme dans le cas des dérivés substitués [6], on peut attribuer ce résultat à l'intervention d'une réaction chimique due à l'instabilité de II (mécanisme ECE), selon le mécanisme global:



(Cp^{-} désignant l'anion cyclopentadiényle)

La mauvaise reproductibilité de la vague, mentionnée ci-dessus, est provoquée par le dépôt de fer métallique sur l'électrode; comme la surtension d'hydrogène est moins bonne sur le fer que sur le mercure, il apparait des courants parasites.

Cette interprétation est confirmée par une étude de voltammétrie cyclique. A -35°C , le système est réversible, même pour des vitesses de balayage de 1 V s^{-1}

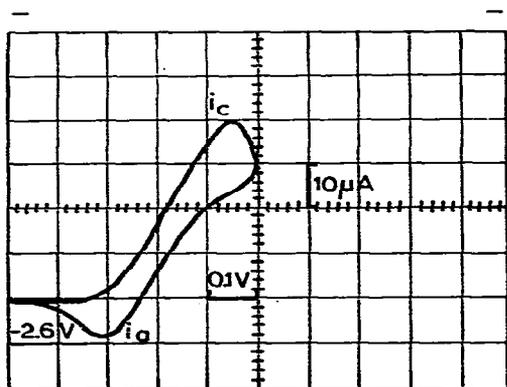


Fig. 3. Voltammogrammes du ferrocène, $c = 8.33 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, température -37°C , vitesse de balayage $v = 1 \text{ V s}^{-1}$.

(Fig. 3). Lorsque la température s'élève, le système devient moins réversible et vers 0°C apparaît irréversible quelle que soit la vitesse de balayage utilisée.

Dans ces conditions, on observe vers -0.6 V un pic anodique caractéristique de l'oxydation de l'anion cyclopentadiényle obtenu lors de la réaction 3 [6,8].

Les résultats d'électrolyse à potentiel contrôlé sont également en bon accord avec les données précédentes. Le barreau aimanté et la surface de la nappe de mercure se recouvrent pendant l'électrolyse d'une couche de fer métallique finement divisé, qui provient de la réaction 3. Comme nous l'avons expliqué plus haut dans le cas de la polarographie, ce dépôt provoque un courant parasite; ceci ne nous a pas permis d'effectuer une électrolyse complète, ni de faire une étude coulométrique.

On observe dans les mêmes conditions une vague pour le méthylferrocène ($E_{1/2} = -3.07$ à -35°C) et pour le diferrocénylméthane ($E_{1/2} = -3.02$ à -30°C).

Nous procédons actuellement à une étude d'autres dérivés substitués du ferrocène, et d'autres complexes organométalliques. Les résultats seront d'autre part appliqués à la fonctionnalisation électrochimique du ferrocène et de ses dérivés, ou du cyclopentadiène, par attaque électrophile du radical anion II.

Bibliographie

- 1 Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen-organische Verbindungen, Band 14, Teil A, Ferrocen 1, Springer Verlag, Berlin, 1973, (a) p. 80, (b) p. 113.
- 2 R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King et M. Waldrop, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 471; S.P. Gubin, S.A. Smirnova, L.I. Denisovich et A.A. Lubovich, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 243.
- 3 D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine et M. Gross, Electrochim. Acta, 23 (1978) 247.
- 4 D.S. Trifan et L. Nicholas, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2746; A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, N.S. Kochetkova et L.A. Tsurgozen, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 160 (1965) 137.
- 5 C. Elschenbroich et M. Cais, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 135; G. Bigam, J. Hooz, S. Linke, R.E.D. McClung, M.W. Mosher et D.D. Tanner, Can. J. Chem., 50 (1972) 1825.
- 6 N. El Murr, A. Chaloyard et E. Laviron, Nouveau Journal de Chimie, 2 (1977) 15.
- 7 N. El Murr, R. Dabard et E. Laviron, J. Organometal. Chem., 47 (1973) C13.
- 8 P. Lochert et P. Federlin, Tetrahedron Letters, (1973) 1109.