

Preliminary communication

OXYDATION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES CYCLOPENTADIENE CYCLOPENTADIENYL COBALT

NABIL EL MURR, ETIENNE LAVIRON

Laboratoire de Polarographie Organique, associé au CNRS, Faculté des Sciences, 21000 Dijon (France)

et RENE DABARD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, UER Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)

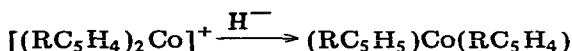
(Reçu le 18 janvier 1974)

Summary

The chemical and electrochemical oxidation of several substituted cyclopentadienylcyclopentadienecobalt compounds, $(RC_5H_5)Co(C_5H_4R')$, has been studied. When $R = R' = H, CH_3, CO_2CH_3$ the corresponding cobaltocenium cation is obtained. When $R = CH_3, R' = H$, a splitting of the molecule occurs. The oxidation in the presence of H^+ ions is first order in cyclopentadienylcyclopentadienecobalt.

Dans une récente publication nous avons signalé quelques propriétés électrochimiques du cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt [1]. La présente note est consacrée à l'étude plus approfondie de l'oxydation par voie électrochimique ou par les acides de divers cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt substitués.

Les cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt $(RC_5H_5)Co(RC_5H_4)$ peuvent être obtenus par réduction, à l'aide des hydrures métalliques, de sels de cobalticinium correspondants [2, 3].



(I)

C'est ainsi que nous avons préparé les composés Ia ($R = H$), Ib ($R = CH_3$) et Ic ($R = CO_2CH_3$).

Une autre voie d'accès consiste à opposer à l'ion cobalticinium différents organolithiens ou organomagnésiens [4]. Nous avons préparé le dérivé méthylé II suivant cette méthode:

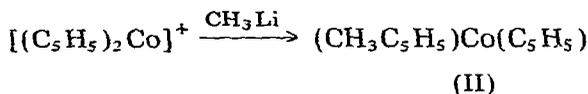
TABLEAU 1

POTENTIEL DE DEMI-VAGUE, EN VOLT (ECS) DE LA VAGUE D'OXYDATION DES CYCLOPENTA-
DIENE CYCLOPENTADIENYL COBALT

Solutions hydroalcooliques à 40% d'éthanol; pH mesurés à l'électrode de verre. Tampons Britton-Robinson, sel de fond NaCl 0.1 M/l.

Produit	Electrode de mercure		Electrode de carbone vitreux	
	pH = 4.1	pH = 9.7	pH = 4.1	pH = 9.7
Ia	-0.35	-0.42	-0.31	-0.43
Ib	-0.47	-0.51	-0.41	-0.50
Ic	+0.20 ^a	—	+0.22	+0.12
II	-0.12	—	-0.21	-0.25

^a Electrolyte support H₂SO₄ 0.1 N. Pour Ic en milieu basique, il y a hydrolyse des fonctions esters. Les solutions de II se dégradent assez rapidement à des pH > 9.



Les spectres IR de Ia, Ib et Ic présentent dans la région 2740—2780 cm⁻¹ une bande intense caractéristique [5] d'un hydrogène en position *exo* dans le cycle cyclopentadiénique; l'absence de cette bande dans le spectre IR de II montre que pour ce dérivé, c'est le groupement méthyle qui occupe la position *exo*, l'hydrogène se trouvant en *endo*.

Les quatre composés Ia, Ib, Ic et II présentent une vague anodique dans le domaine de potentiel de l'électrode à goutte de mercure. Cette vague est toutefois très proche du courant de décharge anodique dans le cas du dérivé Ic en milieu acide et n'est pas visible en milieu basique pour Ic et II. Nous avons donc procédé à une étude en utilisant une électrode de carbone vitreux tournante (Tableau 1).

Dans le but de déterminer le nombre d'électrons qui entrent en jeu lors de l'oxydation électrochimique des cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt nous avons réalisé une coulométrie à potentiel contrôlé pour les dérivés les plus stables Ia et Ic. Dans les deux cas cette oxydation se fait à 2 Faradays. Ce résultat a été également vérifié par comparaison des hauteurs des vagues anodiques à celle de la première vague de réduction des ions cobalticinium (1 F). Pour une même concentration le rapport est de deux.

L'oxydation des cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt peut être effectuée de plusieurs manières; nous en avons considéré trois: L'oxydation par l'oxygène de l'air, l'oxydation par les ions H⁺ et l'oxydation électrochimique.

Oxydation par O₂. Les solutions hydroalcooliques des dérivés Ia, Ib, Ic et II abandonnées à l'action de l'oxygène de l'air ne présentent plus de vague anodique. Pour Ia, Ib et Ic cette vague disparaît au profit de la vague de réduction de l'ion cobalticinium correspondant. L'oxydation du dérivé Ic est plus lente que celle de Ia et Ib, mais nous n'avons pas fait d'étude cinétique précise du phénomène. Après passage d'oxygène à travers les solutions de II on n'observe pas de vague cathodique dans le domaine de l'électrode à goutte. En solution II n'est pas transformé en sel de méthylcobalticinium par l'oxygène de l'air mais subit probablement une dégradation totale (voir paragraphes suivants).

Oxydation électrochimique. De même que l'oxydation par l'oxygène de l'air,

l'oxydation électrochimique de Ia, Ib et Ic conduit presque quantitativement aux ions cobalticinium correspondants; ces derniers ont été isolés à l'état de sels d'hexafluorophosphate après électrolyse complète de grandes quantités des cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt sur électrode de graphite à +0.4 V; ces sels ont été identifiés grâce à leurs polarogrammes et à leurs spectres de RMN.

La réaction d'oxydation peut s'écrire:

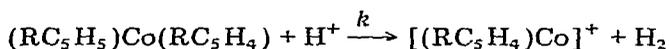


L'oxydation électrochimique de II ne conduit pas au sel de méthylcobalticinium; après électrolyse nous avons mis en évidence la présence de cyclopentadiène et de méthylcyclopentadiène. Il y a donc décomposition de l'exo-méthylcyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt au cours de l'électrolyse.

Oxydation par H⁺. La transformation du cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt (Ia) en ion cobalticinium par action des ions H⁺ a été déjà signalée par Green et al. [2] mais aucune étude quantitative n'a été effectuée. Nous avons repris cette réaction et l'avons étudiée en détail pour les divers dérivés préparés. En milieu tamponné acide (pH = 2.7 à 4.5), la cinétique de cette réaction a été suivie en enregistrant la diminution de la hauteur de la vague d'oxydation de Ia, Ib et II (électrode de carbone vitreux tournante) en fonction du temps, à différents pH. Cette étude montre que la réaction est du premier ordre par rapport aux cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt pour Ia, Ib et II; elle est également du premier ordre par rapport à H⁺ dans le cas de Ia et Ib (log $k = \log k_0 - \text{pH}$); dans le cas de II l'ordre n'est pas défini par rapport à H⁺.

Le dérivé Ic ne subit aucune transformation en milieu acide; (on ne note aucune évolution dans les solutions d'acide perchlorique 5*N*). La valeur de $E_{1/2} = +0.22$ V de la vague d'oxydation de Ic montre d'ailleurs que ce dernier est plus stable que les trois autres vis à vis de l'oxydation.

Après réaction de Ia et Ib avec H⁺ nous avons isolé les sels de cobalticinium correspondants. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante:



Dans le cas de II, nous n'obtenons pas de sel de cobalticinium, mais, comme lors de l'électrolyse, nous observons la décomposition en cyclopentadiène et méthylcyclopentadiène.

Nous avons regroupé dans le Tableau 2, pour deux pH, les valeurs de la constante de vitesse.

Les résultats de notre travail montrent que II a toujours un comportement anormal: les valeurs de $E_{1/2}$ (Tableau 1) ou de k (Tableau 2) se placent entre celles de Ia (R = H) et Ic (R = CO₂CH₃), alors que, d'après les effets électroniques des substituants, elles devraient se situer entre celles de Ib (R = CH₃) et Ia (R = H). De même, des quatre produits étudiés, seul II subit une dégradation totale quel

TABLEAU 2

k en sec^{-1}

	Ib	II	Ia	Ic
pH = 2.72	$8.05 \cdot 10^{-3}$	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$4.52 \cdot 10^{-3}$	≈ 0
pH = 3.30	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	≈ 0

que soit le mode d'oxydation utilisé et est instable en milieu alcalin. La différence fondamentale entre Ia, Ib et Ic d'une part et II d'autre part est que seul le ligand cyclopentadiénique de II possède un groupement, autre que H, en position *exo* par rapport au métal. Cette différence est probablement à l'origine du comportement singulier de l'*exo*-méthylcyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt.

Nous généralisons actuellement cette étude à des cyclopentadiène cyclopentadiényl cobalt porteurs d'autres substituants R. Nos résultats seront publiés ultérieurement.

Bibliographie

- 1 N. El Murr, R. Dabard et E. Laviron, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) C13.
- 2 M.L.H. Green, L. Pratt et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 3 M. Rosenblum, B. North, D. Wells et W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1239.
- 4 E.O. Fisher et G.E. Herberich, *Ber.*, 94 (1961) 1517.
- 5 P.H. Bird et M.R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1967) 777.