

## Preliminary communication

### Réduction électrochimique de sels de cobalticinium

N. EL MURR, R. DABARD

Laboratoire de Chimie Organique E, U.E.R., Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)

et E. LAVIRON

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 2100 Dijon (France)  
(Reçu le 6 novembre 1972)

#### SUMMARY

The polarographic behaviour of a series of mono- and disubstituted cobalticinium salts has been examined.

Dans une note précédente<sup>1</sup>, nous avons mentionné l'existence de deux vagues de réduction polarographique pour l'ion cobalticinium et pour quelques uns de ses dérivés mono- ou di-substitués. Nous avons depuis étendu la gamme des substituants et la présente note a pour objet d'exposer nos premiers résultats et d'examiner le mécanisme de la réduction.

Tous les composés présentent, quel que soit le substituant, une première vague à 1 F, dont le potentiel de demi-vague est indépendant du pH (Tableau 1). Cette vague, qui a

TABLEAU 1

POTENTIEL DE DEMI-VAGUE, EN VOLT (E.C.S.), DE LA VAGUE DE REDUCTION DE L'ION COBALTICINIUM  $[(C_5H_4)Co(C_5H_4R')]^+$  EN COBALTOCENE CORRESPONDANT  
 $c = 5 \cdot 10^{-4}$  M solution hydroalcoolique à 30% d'éthanol

Dérivés monosubstitués ( $R' = H$ )							
R	H	$CO_2H$	$CO_2CH_3$	$CONH_2$	$NH_2$		
$-E_{1/2}$	1.2	0.95	0.86	0.88	1.35		
Dérivés disubstitués ( $R = R'$ )							
R	H	$CO_2H$	$CO_2CH_3$	$NH_2$	$CH_3$	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2OH$
$-E_{1/2}$	1.2	0.73	0.55	1.48	1.30	1.19	1.17

déjà été étudiée par différents auteurs dans le cas de l'ion cobalticinium non substitué<sup>2-5</sup>, correspond à la réduction de ce dernier en cobaltocène.

La présence d'une deuxième vague en milieu aqueux n'avait jamais été signalée dans la littérature. Tout récemment, Gubin et coll. ont signalé la présence d'une seconde vague irréversible dans l'acétonitrile<sup>6</sup>. La vague observée en milieu aqueux apparaît à des potentiels très négatifs (Tableau 2). Le potentiel de demi-vague dépend du substituant; il varie avec le pH en milieu acide et devient invariant en milieu alcalin (un exemple est donné par le Tableau 3). Pour certains composés à substituants donneurs, la vague est masquée par la décharge de l'électrolyte support ou des ions H<sup>+</sup>.

TABLEAU 2

POTENTIELS DE DEMI-VAGUE, EN VOLT (E.C.S.) DE LA DEUXIEME VAGUE DE REDUCTION DES IONS [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R')]<sup>+</sup>  
*c* = 5 · 10<sup>-4</sup> M; solution hydroalcoolique à 30% d'éthanol; pH mesuré à l'électrode de verre. Tampons à base de sels de lithium.

	$-E_{1/2}$			
	(pH = 3.4)	(pH = 6.4)	(pH = 9.6)	(pH = 11.9)
R = R' = H	—	—	1.86	1.86
R = H, R' = CO <sub>2</sub> H	1.30	1.62	1.77	1.76
R = R' = CO <sub>2</sub> H	1.26	1.51	1.67	1.67
R = H, R' = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.28	1.53	1.76	1.76
R = R' = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.35	1.42	1.68	1.67
R = R' = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	—	—	1.85	1.84

TABLEAU 3

POTENTIELS DE DEMI-VAGUES, EN VOLT (E.C.S.) ET *i<sub>d</sub>* EN μA CORRESPONDANT A LA DEUXIEME VAGUE DE REDUCTION DE L'ION [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>  
*c* = 5 · 10<sup>-4</sup> M solution hydroalcoolique à 30% d'éthanol.

pH <sup>a</sup>	2.5	3.9	4.7	5.6	6.7	7.9	8.8	11.9
$-E_{1/2}$	1.25	1.35	1.40	1.51	1.56	1.57	1.76	1.77
<i>i<sub>d</sub></i>	13	8	6.5	4.7	3.5	3.25	1.75	1.75

<sup>a</sup> A partir de pH = 4 l'ester est partiellement hydrolysé, l'hydrolyse est totale à pH > 8.

La hauteur de la deuxième vague correspond en milieu alcalin à une réduction à 1e. En milieu plus acide (pH < 8 environ), la hauteur de vague devient plus importante (Tableau 3).

En voltammétrie cyclique, on observe en milieu alcalin deux systèmes de pics (Fig. 1). Le premier système, réversible, correspond à la réduction en cobaltocène; il est déformé par des phénomènes d'adsorption déjà signalés en polarographie classique par Vleck<sup>3</sup>. Le deuxième système, également réversible, correspond à la deuxième vague de la

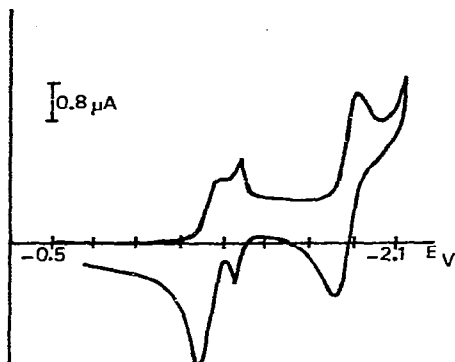


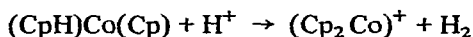
Fig. 1.

polarographie classique. Aux pH acides, seul le premier système reste réversible: on n'aperçoit plus aux potentiels négatifs qu'un pic de réduction important, auquel ne correspond plus de pic d'oxydation.

La réduction d'un cobaltocène substitué ou non par voie chimique ( $\text{NaBH}_4$ ) conduit facilement au cyclopentadienyl cyclopentadiène cobalt correspondant  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ;  $\text{R} = \text{H}$  ou  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Pour chercher à établir si cette forme apparaît au cours de la réduction électrochimique, nous avons tracé les polarogrammes et les voltammogrammes du cyclopentadienyl cyclopentadiène cobalt lui-même.

De pH = 4 environ à pH = 12, ce composé ne présente qu'une vague d'oxydation à 2e, à  $-0.35$  V. Le passage d'oxygène à travers de la solution provoque une oxydation du produit: la vague d'oxydation disparaît au profit de la vague de réduction de l'ion cobalticinium.

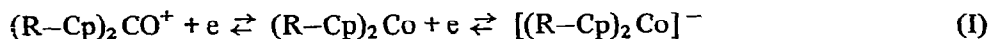
En milieu très acide (pH = 0 et 1),  $(\text{CpH})\text{Co}(\text{Cp})^*$  n'est pas stable; après la mise en solution on observe un dégagement gazeux et la solution passe du rouge au jaune; la vague d'oxydation n'apparaît plus. Cette réaction a déjà été décrite par Green, Pratt et Wilkinson<sup>7</sup>.



En voltammétrie, on note un pic d'oxydation irréversible.

### Mécanisme

En milieu alcalin, l'existence d'un système réversible, mis en évidence par voltammétrie cyclique après fixation du second électron, permet de proposer le mécanisme suivant:



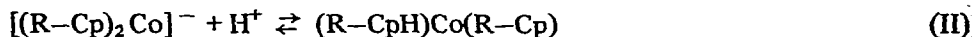
\*Cp = ion cyclopentadiényle

CpH = cyclopentadiène

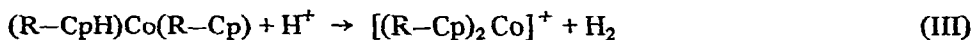
R-Cp = ion cyclopentadiényle substitué

Il est difficile de préciser, pour l'instant, la structure de l'anion formé. Suivant la localisation de l'électron dans la molécule, celle-ci peut soit avoir une structure de radical, soit plus probablement être une molécule ne contenant pas d'électron non apparié.

Ce mécanisme permet d'interpréter la hauteur importante de la vague en milieu acide: l'anion formé suivant (I) peut se protoner:



L'action des protons sur  $(R-CpH)Co(R-Cp)$  donnerait ensuite lieu à la réaction mentionnée plus haut:



par laquelle l'ion cobalticinium est régénéré. Ce processus donne naissance à un courant polarographique catalytique.

Une étude de ce mécanisme est en cours. Elle porte essentiellement sur l'identification de la structure et les propriétés de l'anion et sur le comportement électrochimique de divers dérivés du cyclopentadiényl cyclopentadiène cobalt. Les résultats seront publiés ultérieurement.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. El Murr et R. Dabard, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272 (1971) 1989.
- 2 J.A. Page et G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6149.
- 3 A.A. Vleck, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 952.
- 4 Hsiao-Shu Hsiung et H. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 1085.
- 5 G.H. Alyward, E.C. Watton, G.S. Buchanan et R.W. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 521.
- 6 S.P. Gubin, S.A. Smirnova et L.I. Denisovich, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 257.
- 7 M.L.H. Green, L. Pratt et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.