

*Journal of Organometallic Chemistry*, 112 (1976) 189—199  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SELS DE COBALTICINIUM

### II \*. PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ET POLAROGRAPHIQUES DE QUELQUES DERIVES DU COBALTICINIUM

NABIL EL MURR

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33) Faculté des  
Sciences Gabriel - 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 18 décembre 1975)

#### Summary

The spectroscopic and polarographic behaviour of some cobalticinium derivatives have been studied. Due to their positive charge, these compounds exhibit particular characteristics in comparison with ferrocene derivatives. They give two successive cathodic waves on a dropping mercury electrode. The first corresponds to the formation of cobaltocene whereas the second represents the reduction of the latter compound to give cobaltocene anion.

#### Résumé

Les propriétés spectroscopiques et polarographiques de différents dérivés de l'ion cobalticinium ont été étudiées. La comparaison de ces propriétés à celles du ferrocène dénote le caractère singulier de l'ion cobalticinium dû à l'existence de la charge positive. L'étude polarographique montre que la réduction se fait en deux étapes; la première permet d'obtenir le cobaltocène alors que la seconde conduit à l'anion cobaltocène.

---

#### Introduction

Pendant la réalisation de notre travail sur les dérivés du cobalticinium disubstitués en 1,1', Sheats et Rausch ont décrit la synthèse et certaines caractéristiques physico-chimiques des dérivés monosubstitués [1]. Il nous a semblé intéressant de comparer ces deux séries entre elles ainsi qu'aux dérivés isoélectroniques du ferrocène. De plus, avec les deux séries mono et disubstituée du cobalticinium, nous possédions une gamme assez large de produits pour effectuer une étude des

---

\* Pour la partie I voir réf. 4.

propriétés électrochimiques de tels dérivés. Dans ce mémoire, nous exposerons les résultats spectroscopiques obtenus à partir des séries mono et hétérodisubstituées du cobalticinium et nous examinerons leurs comportements polarographique, en interprétant la formation d'une deuxième vague de réduction jamais signalée auparavant.

## Résultats et discussions

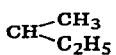
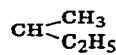
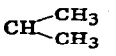
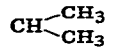
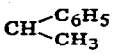
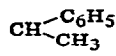
### Spectroscopie UV

Aucune différence n'est à noter entre les deux séries. Comme pour l'ion non substitué, les dérivés 1,1' disubstitués présentent, dans la région située entre 450 et 240 nm trois bandes d'absorption caractéristiques du squelette métallocénique. Dans le Tableau I, nous donnons à titre d'exemples les valeurs relevées pour quelques dérivés.

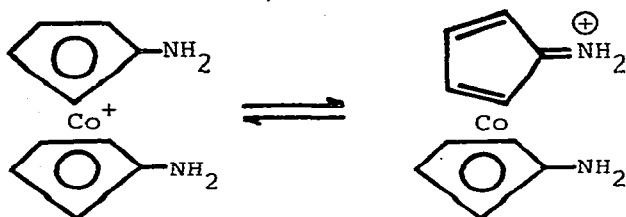
L'analyse du spectre UV du sel de diamino-1,1' cobalticinium à différents pH nous a permis de calculer les constantes de basicité des deux fonctions amines. Ces fonctions sont très faiblement basiques, les  $pK_b$  sont respectivement 13.6 et  $18.4 \pm 0.1$ .

Le  $pK_b$  du sel de monoamino cobalticinium est égal à 15.6 [1]; alors que celui du dérivé ferrocénique correspondant est de 10.35 [2]. Cette différence de basicité entre les amines du cobalticinium et du ferrocène est due à la délocalisation de la charge positive de l'ion cobalticinium vers la fonction  $NH_2$  (Schéma 1).

TABLEAU I  
SPECTRE UV DE  $[(C_5H_4R)Co(C_5H_4R')]^+$

R	R'	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon$	R	R'	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon$
H	H	403	218	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	403	306
		300	1180			314	1470
		262	42500			270	39000
H	CO <sub>2</sub> H	410	276	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	405	310
		310	1400			322	1400
		268	30600			274	21000
H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	409	260	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	422	278
		310	1590			310	1680
		270	36500			276	37500
H	NH <sub>2</sub>	417	1270			407	328
		357	4200			310	1800
		276	28700			273	33300
H	NO <sub>2</sub>	425	143	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	423	3400
		362	390			375	5500
		277	1200			315	27000
		403	400			403	392
		310	1640			320	2073
		272	29000			274	22560

SCHEMA 1



### Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de l'hexafluorophosphate de cobalticinium enregistré dans la région 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  à partir d'une suspension dans le bromure de potassium présente peu de bandes. Les quatre pics vers 3120, 1420, 1050 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du squelette métallocénique et l'absorption intense vers 820  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'anion hexafluorophosphate. La comparaison des spectres de  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]\text{PF}_6$ ,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]\text{BPh}_4$  et  $\text{NaBPh}_4$  montre que l'absorption intense attribuée à l'anion hexafluorophosphate masque une bande supplémentaire caractéristique de l'ion cobalticinium située à 810  $\text{cm}^{-1}$ .

La simplicité de ce spectre permet une comparaison avec celui du ferrocène. Dans la même région, le ferrocène présente cinq bandes caractéristiques: à 3085  $\text{cm}^{-1}$ , une bande de vibration de valence C–H; à 1411  $\text{cm}^{-1}$ , une bande de vibration antisymétrique de valence C–C et à 1108  $\text{cm}^{-1}$ , une absorption attribuée à la vibration antisymétrique du noyau. Les deux autres pics correspondent aux vibrations de déformation C–H, l'une dans le plan du cycle à 1002  $\text{cm}^{-1}$ , l'autre hors du plan à 811  $\text{cm}^{-1}$ .

Aucune étude détaillée n'a été effectuée dans le cas du cobalticinium. Cependant, il semble raisonnable de penser que chaque vibration caractéristique du di( $\pi$ -cyclopentadiényle)cobalt(III) a la même origine que l'absorption du di( $\pi$ -cyclopentadiényle)fer(II) située à une fréquence voisine.

Comme en série du ferrocène, l'introduction d'un substituant sur l'un des cycles du cobalticinium modifie profondément l'allure du spectre infrarouge. Mais l'analogie entre les deux séries n'est pas totale; en particulier, nous avons pu constater que "la règle des 9 et 10  $\mu$ " [3] ne s'applique pas aux sels de cobalticinium mono et disubstitués.

Une étude plus détaillée de la région 1400–1500  $\text{cm}^{-1}$  nous a cependant permis de noter les faits suivants:

(1) le sel de cobalticinium non substitué présente dans cette région une seule bande située vers 1420  $\text{cm}^{-1}$ .

(2) les spectres de tous les sels de cobalticinium disubstitués en 1,1' possèdent également une bande unique à 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

(3) tous les sels de cobalticinium monosubstitués présentent dans leur spectre infrarouge deux bandes fortes vers 1400  $\text{cm}^{-1}$  et 1420  $\text{cm}^{-1}$ .

Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 2

Bien que la différence soit nette dans cette région, le nombre restreint d'exemples, l'écart faible entre les bandes, et la nature de la zone explorée où différentes

TABLEAU 2

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES QUELQUES SELS DE COBALTICINIUM. LA REGION ENTRE 1400—1500  $\text{cm}^{-1}$ 

[[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Co(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> R)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> R =								
	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	CON <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>		
$\frac{1}{\lambda}$ (cm <sup>-1</sup> )	1420	1420	1425	1420	1420	1425		
	1400	1400	1405	1400	1395	1405		
[[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> R) <sub>2</sub> Co] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> R =								
	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CON <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	NH <sub>2</sub>
$\frac{1}{\lambda}$ (cm <sup>-1</sup> )	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1410

bandes peuvent être observées selon la nature des substituants (exemple C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) et de l'anion (exemple BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>), cette constatation ne peut être que limitée, et nous ne pouvons pas prétendre établir dans la série de l'ion cobalticinium une règle empirique analogue à celle de Rosenblum et Woodward dans la série du ferrocène.

### Spectroscopie RMN

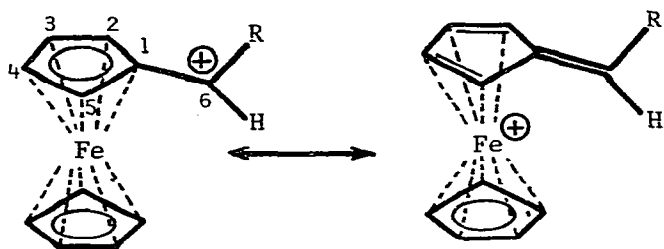
Le spectre RMN de l'hexafluorophosphate de cobalticinium comporte un seul singulet, à  $\delta$  5.96 ppm, ce qui implique l'isochronie de tous les protons des cycles. La nature de l'anion n'affecte pas la forme du signal; cependant, dans le cas où les tétraphénylborates de cobalticinium sont solubles, on constate un déplacement d'ensemble, vers les champs forts (environ 0.12 ppm), des signaux relatifs aux noyaux cyclopentadiényles.

La simplicité de ce spectre est à rapprocher de celle observée pour le ferrocène. Les protons du ferrocène sont également isochrones, mais résonnent à des champs plus forts ( $\delta$  4.05 ppm).

Le blindage des protons ferrocéniques par rapport à ceux du benzène par exemple ( $\delta$  7 ppm) ne peut s'expliquer en considérant uniquement le courant de cycle associé à chaque noyau. Le déplacement des électrons du métal vers les cycles doit également entraîner un blindage, mais son amplitude ne serait pas suffisante pour rendre compte du déplacement chimique observé. Bien que l'influence propre du métal ne puisse être négligée, la contribution de chacun de ces deux facteurs (il en existe probablement d'autres) n'a pas été clairement élucidée en dépit des nombreuses études relatives à ce problème.

La fréquence de résonance des protons du cobalticinium se rapproche de celle du benzène. Si l'on s'appuie sur les concepts admis pour le ferrocène, ce débblindage des protons du cobalticinium pourrait provenir de l'effet électroattracteur beaucoup plus prononcé du cobalt(III) qui, limitant "l'effet de retour métal-cycle", diminuerait la densité électronique sur les carbones. D'autre part, on peut également arguer de la contribution diamagnétique liée à la présence du cation. La part des choses reste évidemment difficile à faire en l'absence de données précises et en raison du peu de connaissance actuelle sur la nature exacte des "effets de retour".

TABLEAU 3



R	H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>6</sub>	Cycle libre
H	4.72	4.72	6.32	6.32	5.95	5.27
CH <sub>3</sub>	4.49	5.03	6.21	6.36	7.12	5.03
Ph	4.77	5.52	6.14	6.45	8.09	4.87

Les ions  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium peuvent également constituer des modèles de comparaison intéressants. Ainsi, par rapport au ferrocène ( $\delta$  4.05 ppm), la formation d'un ion carbonium en  $\alpha$  du cycle modifie considérablement les déplacements chimiques des protons (voir le Tableau 3).

Compte tenu de ce que l'on connaît actuellement sur la structure de l'ion  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium, l'atome de métal participe à la délocalisation de la charge positive. Il en résulte: (i) un déblindage des protons des deux cycles; (ii) un déblindage plus ou moins prononcé des protons du cycle substitué selon que le radical R participe ou non à la stabilisation ou à la délocalisation (cas R = Ph).

Le faible déblindage des protons H<sub>2</sub> et H<sub>5</sub>, proches du carbocation, s'interprète par une déformation des cycles, entraînant un meilleur recouvrement des orbitales des carbones 5 et 2 avec celles du fer.

L'examen du tableau montre également que l'accroissement de la charge positive sur le métal contribue à déplacer les signaux des protons ferrocéniques vers les champs faibles. Le même phénomène est observé pour le cobalticinium. Le déblindage observé des protons de l'ion cobalticinium par rapport à ceux du ferrocène (environ 1.9 ppm) permet d'admettre que la densité électronique sur les sommets des cycles du cobalticinium est moins grande que pour ceux du ferrocène. D'ailleurs, l'impossibilité d'effectuer des attaques électrophiles dans la série des sels de cobalticinium vient renforcer cet argument.

Dans les Tableaux 4 et 5, nous avons reporté les déplacements chimiques de quelques dérivés du ferrocène et du cobalticinium présentant les mêmes substituants. On constate ainsi:

(i) que comme en série du ferrocène l'introduction d'un substituant sur un sommet différencie les protons du cycle situés en  $\alpha$  et  $\beta$  de ce sommet. Cette différenciation est très peu marquée dans le cas des substituants alkyles; pour les autres substituants elle est plus nette et on note alors dans le spectre deux triplets correspondants à un système  $A_2B_2$ ;

(ii) qu'un substituant à effet donneur provoque un blindage de l'ensemble des

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES,  $\delta$  en ppm, DES PROTONS DES CYCLES DES SELS DE COBALTICINIUM MONOSUBSTITUES ET DES DERIVES FERROCENIQUES CORRESPONDANTS

R	Hexafluorophosphate de cobalticinium (dans $CD_3COCD_3$ )			Ferrocènes (dans $CDCl_3$ )		
	H' <sup>a</sup>	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>	H' <sup>a</sup>	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>
H	5.96	5.96	5.96	4.05	4.05	4.05
CH <sub>3</sub>	—	—	—	3.99	3.94	3.94
CO <sub>2</sub> H	6.00	6.33	6.09	4.35	4.96	4.54
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.98	6.33	6.08	4.12	4.27	4.09
COCl <sup>b</sup>	6.00	6.41	6.10			
NH <sub>2</sub>	5.48	5.46	5.38	3.95	3.80	3.70
NO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	6.23	6.80	6.17	4.25	5.13	4.37

<sup>a</sup> H' = protons du cycle non substitué. <sup>b</sup> Valeurs reportées par Sheats et Rausch [1].

protons alors qu'un substituant attracteur déblindé ces mêmes protons. Les effets d'un substituant attracteur sont plus importants en série du ferrocène, alors que pour un substituant donneur, les effets sont plus sensibles en série de l'ion cobalticinium;

(iii) que les effets des différents substituants s'additionnent en série de l'ion cobalticinium.

Enfin, la comparaison des déplacements chimiques des protons des différents dérivés étudiés dans la série cobalticinium montre que:

(i) un seul substituant attracteur (dérivés monosubstitués) influence principalement les protons du cycle substitué; le déplacement chimique des protons du cycle non substitué n'est que faiblement modifié;

(ii) la présence de deux groupements attracteurs (dérivés disubstitués en 1,1') diminue la densité électronique sur chacun des cycles et l'effet du déblindage par la présence de la charge positive devient plus important;

TABLEAU 5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES,  $\delta$  en ppm, DES PROTONS DES CYCLES DES SELS DE COBALTICINIUM DISUBSTITUES EN 1,1' ET DES FERROCENES CORRESPONDANTS

R = R'	Hexafluorophosphate de cobalticinium (dans $CD_3COCD_3$ )		Ferrocènes (dans $CDCl_3$ )	
	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>
H	5.96	5.96	4.05	4.05
CH <sub>3</sub>	5.70	5.70	3.89	3.89
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.67	5.67	4.03	4.03
CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	5.83	5.83		
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	5.87	5.87		
CO <sub>2</sub> H <sup>a</sup>	6.30	6.00		
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.43	6.22		
COCl	6.78	6.53		
NH <sub>2</sub> <sup>a</sup>	5.1	4.94		
NH <sub>2</sub>	5.22	5.06		

<sup>a</sup> Sels de tétraphénylborate.

(iii) à l'inverse, les substituants à effet donneur augmentent la densité électronique sur les différents sommets des cycles et les protons résonnent à des champs plus forts.

Dans le cas de l'amine, la présence du doublet provoque un déplacement important de la charge positive dont l'action, en particulier sur les protons du cycle libre, est amoindrie. En effet, dans la série ferrocénique la différence des glissements chimiques des protons du ferrocène et ceux du cycle non substitué de l'aminoferrocène est de 0.1 ppm; cette valeur est compatible avec l'effet de blindage du substituant à effet donneur. Dans la série du cobalticinium cette différence est de 0.48 ppm et ne peut être imputable au seul effet de blindage du groupement donneur; elle est principalement due au déplacement de la charge positive de l'ion cobalticinium vers le doublet libre du  $\text{NH}_2$  (Schéma 1), ce qui amoindrit considérablement l'effet de déblindage de cette charge.

Ces différentes observations montrent que si le ferrocène et l'ion cobalticinium sont isoélectroniques, la présence d'une charge positive formelle sur ce dernier ne permet pas une comparaison étroite entre ces deux métallocènes.

Dans le Tableau 6, nous avons reporté les valeurs des déplacements chimiques et des intensités relatives des signaux des quelques dérivés homodisubstitués.

L'analyse des spectres de ces dérivés est assez complexe, mais on note dans tous les cas un singulet caractéristique de cinq protons d'un cycle cyclopentadiényle non substitué. L'examen plus approfondi des spectres des dérivés possédant un groupement attracteur (exemple  $\text{CO}_2\text{H}$  ou  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) permet une différenciation nette des protons  $\alpha$  et  $\beta$ , et montre l'existence de deux protons fortement déblindés. Cette constatation, en plus de celles observées lors de la synthèse de ces dérivés [4] est en accord avec une structure de disubstitution 1,3.

### *Polarographie*

L'étude polarographique du sel de cobalticinium non substitué, en milieu tamponné hydro-éthanolique, présente un stade de réduction cobalticinium—cobaltocène, qui a été signalé par différents auteurs [5—7]. Le potentiel de demi-vague relatif à cette réduction se situe aux environs de  $-1.2$  V (ECS) et correspond au passage de Co(III) dans l'ion cobalticinium à Co(II) dans le cobaltocène.

La réduction polarographique des sels de cobalticinium substitués sur les cycles cyclopentadiényles n'a fait l'objet d'aucune étude. Nos premiers essais effectués sur les acides et les esters nous ont montré l'existence de deux vagues de réduction distinctes et bien définies [8].

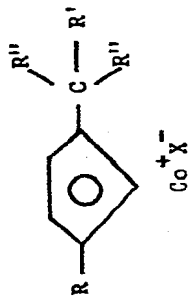
Le fait d'observer deux stades différents de réduction, pour des molécules dont les substituants ne sont pas réductibles dans le domaine de l'électrode à goutte de mercure, nous a incité à étudier la réduction polarographique des autres sels de cobalticinium. En effet, en milieu hydroalcoolique et en présence de sel de sodium, l'ion cobalticinium ne présente qu'une seule vague de réduction. Par contre, dans les milieux tamponnés par des sels de lithium, le potentiel de décharge est repoussé vers les valeurs plus négatives et on observe alors aux pH basiques deux vagues de réduction. Ce résultat montre que le stade ultime de la réduction électrochimique n'est pas le cobaltocène mais un produit de réduction de ce dernier. Nous avons postulé pour ce deuxième stade la formation de l'anion cobaltocène [9] et avons démontré par la suite l'existence d'un tel anion par action du  $\text{CO}_2$  en milieu non aqueux [10].

TABLEAU 6

## LES COMPOSES I-VII AVEC LEURS SPECTRES RMN

$\delta$ , déplacement chimique en ppm; I, intensité relative; s, singulet; d, doublet; q, quadruplet; m, multiplet.

Les spectres de I, II, V, VI et VII ont été enregistrés dans l'acétone deutérée, III et IV l'ont été dans le DMSO deutéré. Dans tous les cas, le TMS est pris comme référence interne



Composé	R	R'	R''	X <sup>-</sup>	$\delta/\tau$	Protons des cycles			
						R	R'	R''	BPh <sub>4</sub>
I	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	s 5.74/5; m(5.75-5.6)/3	s 2.14	q 2.82	d 1.22	
II	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.55/5; m(5.55-5.34)/3	s 2.0	s 4.46	s 1.43	m(7.6-6.7)
III	CH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.73/5; m(5.84-5.57)/3	s 1.97	s 2.02	s 1.69	m(7.6-6.7)
IV	CO <sub>2</sub> H	OH	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.71/5 + 1; m 6.07/2			s 1.39	m(7.6-6.7)
V	CO <sub>2</sub> H	OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.69/5 + 1; m(5.88-5.63)/2		s 2.0	s 1.78	m(7.6-6.7)
VI	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.75/5 + 1; m 6.12/2	s 3.85		s 1.50	m(7.6-6.7)
VII	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	s 5.78/5 + 1; m 6.09/2	s 3.85	s 2.0	s 1.78	m(7.6-6.7)



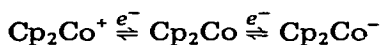
TABLEAU 7

POTENTIELS DE DEMI-VAGUE, EN VOLT (ECS), DES VAGUES DE REDUCTION DES DERIVES DE L'ION COBALTCINIUM [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R')]<sup>+</sup>

$c = 5 \times 10^{-4} M$ ; solution hydroalcoolique à 30% d'éthanol; pH mesuré à l'électrode de verre.

R	R'	-E <sub>1/2</sub>		
		pH = 3.4	pH = 6.4	pH = 9.6
H	H	1.28	1.20	1.20
		—	—	1.86
H	CO <sub>2</sub> H <sup>a</sup>	0.95	1.03	1.03
		1.30	1.62	1.77
H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.86	0.86	1.03
		1.28	1.53	1.76
H	CONH <sub>2</sub>	0.88	0.88	0.88
		—	—	1.67
H	NH <sub>2</sub>	—	1.35	1.35
		—	—	—
CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H <sup>a</sup>	0.73	0.90	0.92
		1.26	1.51	1.67
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.55	0.55	0.90
		1.35	1.42	1.68
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	—	1.48	1.48
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1.28	1.30	1.30
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.19	1.19	1.19
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	1.17	1.15	1.15
		—	—	1.85

<sup>a</sup> Les potentiels de demi-vagues évoluent en fonction du pH pour les dérivés acides, cette évolution est due à la dissociation de la fonction carboxylique. <sup>b</sup> Pour les dérivés esters la variation de E<sub>1/2</sub> en fonction du pH est la conséquence de l'hydrolyse de tels dérivés, cette hydrolyse est totale à pH > 8.



La réversibilité de ces deux stades a été mise en évidence par voltamétrie cyclique et le nombre d'électron par coulométrie.

Dans le Tableau 7, nous avons relevé les valeurs des potentiels de demi-vagues en milieu hydroalcoolique à 30% d'éthanol, et à trois différents pH, des divers sels de cobalticinium.

### Partie expérimentale

#### Spectroscopie UV

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman DK-2A muni d'une lampe à hydrogène, dans la région comprise entre 450 et 240 nm.

Les solutions de sels de cobalticinium ont été préparées dans le méthanol absolu distillé sur magnésium.

Pour un même produit, trois concentrations ont été généralement nécessaires:

entre 450 et 360 nm:  $c = 2.5 \times 10^{-3} M$

entre 450 et 300 nm:  $c = 5 \times 10^{-4} M$

entre 450 et 240 nm:  $c = 10^{-5} M$

Les constantes de basicité de l'hexafluorophosphate de diamino-1,1' cobalticinium ont été calculées à l'aide d'une série de spectres enregistrés à partir de

différentes solutions aqueuses d'acide perchlorique, la concentration finale du sel de cobalticinium étant toujours de  $5 \times 10^{-5} M$ .

#### *Spectroscopie infrarouge*

Les spectres infrarouges des sels de cobalticinium ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR-33 dans la région  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ .

Les dérivés ont été étudiés à l'état solide, les pastilles sont préparées en broyant le sel de cobalticinium avec du KBr anhydre à l'aide d'un broyeur mécanique et en appliquant sur la poudre obtenue une pression de l'ordre de 8 à 9 tonnes. Le bromure de potassium utilisé (KBr pour usage spectroscopique) est dèshydraté à l'étuve à  $200^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours.

#### *Spectroscopie RMN*

Les spectres RMN de tous les dérivés du cobalticinium ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian de 60 MHz.

Dans tous les cas, le solvant utilisé est soit l'acétone, soit le diméthyl sulfoxyde deutérié avec le tétraméthyl silane comme référence interne.

#### *Polarographie en milieu hydroéthanolique à 30%*

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe "Radiometer PO<sub>4</sub>" muni d'un capillaire pour lequel le temps de chute est de 3.2 s, avec une hauteur de la colonne de mercure de 50 cm.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée reliée à la cellule d'électrolyse soit par un pont en KCl/agar-agar, soit en LiCl/agar-agar.

Les polarogrammes sont tracés en milieu tamponné pour 10 ml de solution, à la température constante  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Les solutions sont desoxygénées en faisant barboter un courant d'azote pendant dix minutes, ce courant d'azote est maintenu à la surface de la solution lors de l'enregistrement des polarogrammes.

Deux sortes de solutions tampons sont utilisées:

tampons Prideaux—Ward [11], le pont utilisé alors est en KCl/agar-agar, tampons à base de LiCl et LiOH avec un pont en LiCl/agar-agar. Pour les pH acides, la préparation de ces tampons est analogue à celle des tampons Prideaux—Ward. Les solutions tampons basiques sont préparées à partir de solutions mères de LiCl (0.4 M), H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> (0.32 M) et LiOH (1 M).

Le sel de cobalticinium est généralement dissous dans un mélange hydroéthanolique à 60% d'alcool à la concentration de  $10^{-3}$  mole par litre. A 5 ml de cette solution, sont ajoutés 5 ml de tampon. La solution finale est à 30% d'alcool et sa concentration est de  $5 \times 10^{-4}$  mole par litre. Dans certains cas, quelques gouttes de gélatine à 1% sont ajoutées pour remédier aux phénomènes d'adsorption qui déforment l'allure régulière des vagues.

**Bibliographie**

- 1 J.E. Sheats et M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **35** (1970) 3245.
- 2 A.N. Nesmeyanov, V.I. Romanenko et V.A. Sazanova, *Izvestiya Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 357.
- 3 M. Rosenblum et R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 5443.
- 4 N. El Murr, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) 177.
- 5 J.A. Page et G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952) 6149.
- 6 Hsiao-Shu Hsing et G.H. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 1085.
- 7 A.A. Vlcek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **30** (1965) 952.
- 8 N. El Murr et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **272** (1971) 1989.
- 9 N. El Murr, R. Dabard et E. Laviron, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) C13.
- 10 N. El Murr et E. Laviron, *Tetrahedron Lett.*, **11** (1975) 875.
- 11 E.B.R. Prideaux et A.T. Ward, *J. Chem. Soc.*, **125** (1924) 426.