

Journal of Organometallic Chemistry, 146 (1978) C13—C16
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

MODELE DE NITROGENASE. ACTIVITE DE COMPLEXES MOLYBDENE-CYSTEINE DANS LA REDUCTION DE L'ACETYLENE

M. SAVIGNAC, P. CADIOT,

Laboratoire de recherche de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P., E.R.A. 390, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

et M. LAMACHE

Laboratoire de Chimie Analytique de l'E.S.P.C.I., L.A. 28, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 26 novembre 1977)

Summary

The complex $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cys})_2^{2-}$ disproportionates into Mo^{VI} and Mo^{III} at a pH higher than 9. Under our experimental conditions, the reduction of acetylene by molybdenum-cysteine complexes does only occur after addition of $\text{NaBH}_4 \cdot \text{Mo}^{\text{III}}$; the molybdenum(III) species seems to be responsible for this activity.

De récents travaux [1—4] ont montré que les complexes du molybdène et de ligands organiques soufrés peuvent servir de modèles réactionnels de la nitrogénase. Parmi ceux-ci, l'espèce II, de constitution encore inconnue, formée par réduction du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cys})_2]^{2-}$ (I) par le borohydrure de sodium réduit l'azote en ammoniac [3—8]. Le mécanisme de la réaction est cependant controversé: alors que certains auteurs supposent que la réduction s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe du molybdène(IV) [2,4,9], d'autres [6] concluent que l'espèce active est un composé du molybdène (III).

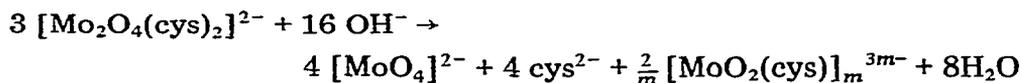
Ayant préparé de nouveaux complexes du molybdène(IV) [10] et de molybdène(III) [11], nous avons testé leur activité vis à vis de la réduction de l'acétylène.

Aucune des espèces suivantes du molybdène(IV): $\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SCH}_2\text{COO}]$, $\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COO}]$, $\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SCH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{COO}]$ (stables de pH 4 à pH 6) ou $\text{Mo}(\text{OH})_2[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}]$ (III) (stable à pH 9) [10] ne permet de réduire l'acétylène, dans les conditions stoechiométriques, à température ambiante. Après addition de borohydrure, le complexe III réduit beaucoup plus lentement l'acétylène en éthylène que le complexe II dans les mêmes conditions [2]. Notons que l'addition de borohydrure ne modifie ni le spectre visible, ni le polarogramme de III.

En tampon ammoniacal, la réduction électrolytique du complexe I conduit à la formation directe d'un complexe Mo^{III} -cystéine (brun-vert) [11]. Ce composé ne présente pas d'activité vis à vis de l'acétylène. L'addition de NaBH_4 rend les solutions partiellement actives, mais ne modifie pas de façon sensible le spectre visible de la solution. L'activité croît avec le pH. Ainsi à pH 8.2, 38% de l'acétylène (voir mode opératoire) sont transformés après 2 h de réaction: il se forme en majorité de l'éthylène, un peu d'éthane, et des traces de butadiène, comme l'avait déjà signalé Stieffel [8]. A pH 9.3 le taux de transformation atteint 50% dans le même temps. Ces différences peuvent s'expliquer par l'existence selon le pH, de plusieurs formes de Mo^{III} .

Dismutation du complexe I, réactivité des produits formés

Le complexe I n'est pas stable à pH 9. Contrairement à ce qui était généralement admis [13], il ne se transforme pas en un autre complexe Mo^{V} -cystéine, mais subit une dismutation en Mo^{VI} et Mo^{III} , d'autant plus rapide que le pH est plus élevé*.



Le molybdène trivalent formé est bleu, complexé par la cystéine dans un rapport 1/1; son degré de condensation n'a pu être précisé. Le molybdène hexavalent, non coordonné à la cystéine à ce pH, se trouve sous forme d'ions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ non polarographiables.

Nous avons représenté (Fig. 1) courbes a, l'évolution, en fonction du temps, du courant polarographique de réduction du complexe I, pour trois valeurs différentes du pH: 8.2, 9.3 et 9.9. Les diagrammes permettent de calculer, à chaque instant la fraction de complexe dismuté [11]. Sur la Fig. 1, courbes b,

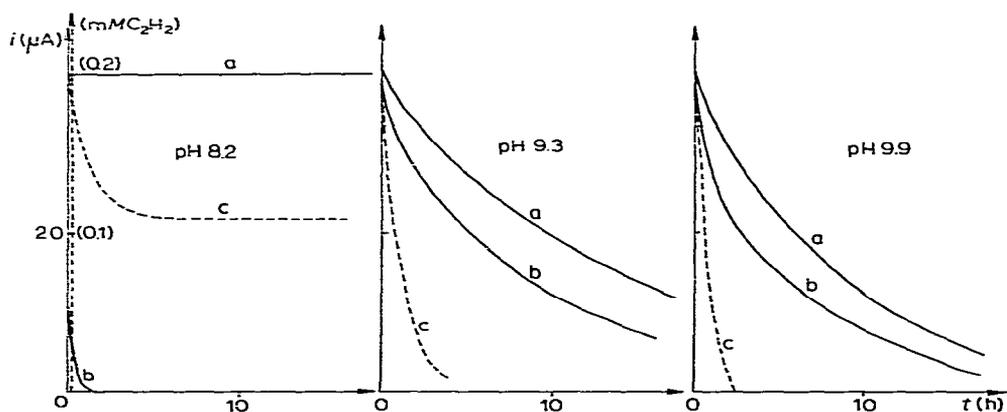


Fig. 1. Evolution en fonction du temps: (a) de la vague de réduction polarographique de I, en tampon ammoniacal 1 M, et en absence de borohydrure de sodium, (b) en présence de borohydrure et (c) de la consommation d'acétylène.

* Rappelons qu'en absence de complexant, et en milieu alcalin Mo^{V} se dismute en Mo^{VI} et en Mo^{IV} [14].

sont représentées les évolutions des polarogrammes des mêmes solutions, en présence de borohydrure.

L'étude polarographique ayant montré que I est directement réduit en Mo^{III} par NaBH_4 [11], la diminution de la hauteur de la vague polarographique est alors due non seulement à la dismutation de I, mais aussi à sa réduction en Mo^{III} (brun).

Parallèlement, nous avons examiné l'activité vis à vis de l'acétylène de solutions du complexe I dans des conditions variables. Figure 1 courbes c sont représentées les variations des quantités d'acétylène réduit, en fonction du temps, aux trois pH, et lorsque les solutions du complexe I ont été fraîchement préparées. La Fig. 2 permet de comparer l'activité de deux solutions de même pH, l'une dismutée, l'autre pas.

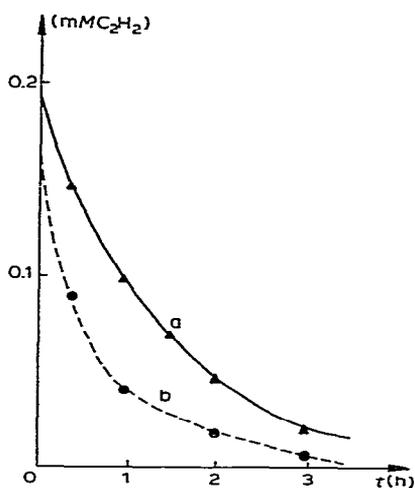


Fig. 2. Comparaison de l'activité d'une solution fraîchement préparée (a) de I, et d'une solution dismutée (b) du même composé, sur l'acétylène en présence de borohydrure de sodium.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus peut se résumer ainsi : A pH 8.2, le complexe I ne se dismute pas; il est par contre rapidement réduit en Mo^{III} par NaBH_4 . La solution brune obtenue, dont le spectre est identique à celui du Mo^{III} électrolytique, est peu active vis à vis de l'acétylène. A pH 9.3, le complexe se dismute lentement. Les solutions correspondantes sont plus actives qu'à pH 8.2. A pH 9.9, enfin, la dismutation est rapide et la conversion de l'acétylène est totale après 3 h.

La comparaison des courbes a et b de la Fig. 2 confirme que l'activité des solutions croît avec la dismutation.

Nous avons par ailleurs observé que le produit de réduction de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (Mo^{VI}) par NaBH_4 , en présence de cystéine, a une activité inférieure à la précédente.

Ces résultats semblent indiquer que, dans les conditions utilisées, le molybdène de l'espèce active est au degré d'oxydation +3.

Différents complexes du molybdène(III) et de la cystéine peuvent exister

en milieu alcalin, notamment le complexe brun obtenu par réduction de I par le borohydrure, et le complexe bleu provenant de sa dismutation. Les solutions brun-vertes préparées par électrolyse sont des mélanges de ces deux formes; ce qui peut s'expliquer par une dismutation partielle de I pendant la durée de l'électrolyse.

En conclusion, il paraît logique d'interpréter les variations d'activité observées comme le résultat d'une dismutation du complexe I en Mo^{VI} et Mo^{III} . Il apparaît également que la présence de borohydrure est nécessaire à l'activation de Mo^{III} ; ce dernier rôle n'a pas encore reçu d'explication.

Mode opératoire

Dans une enceinte (110 cm^3) remplie d'argon à la pression atmosphérique, on agite 10 cm^3 d'une solution du complexe molybdique (2×10^{-4} moles) en présence d'acétylène en quantité stoechiométrique (4.5 cm^3) et l'on ajoute ou non, selon l'expérience, un excès de borohydrure de sodium (2×10^{-3} moles). La réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse.

Bibliographie

- 1 J.T. Spence, *Coordin. Chem. Rev.*, 4 (1969) 475.
- 2 G.N. Schrauzer, *J. Less. Common Met.*, 36 (1974) 475.
- 3 G.N. Schrauzer, G.W. Kiefer, K. Tano et P.A. Doemeny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 641.
- 4 P.R. Robinson, E.I. Moorehead, B.J. Weathers, E.A. Ufkes, T.M. Wickery et G.N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3657.
- 5 M. Ichikawa et S. Meshitsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 341.
- 6 D.A. Ledwith et F.A. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6591.
- 7 Y. Sugiura, T. Kikuchi et H. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 591.
- 8 J.L. Corbin, N. Pariyadath et E.I. Stieffel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7862.
- 9 E.I. Moorehead, P.R. Robinson, I.M. Wickery et G.N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6555.
- 10 M. Lamache, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1979; 39 (1977) 2081.
- 11 M. Lamache, *Electrochim. Acta*, sous presse.
- 12 V.R. Ott et F.A. Schultz, *J. Electroanal. Chem.*, 61 (1975) 81.
- 13 P. Kroneck et J.T. Spence, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 3391.
- 14 P. Souchay, M. Cadot et B. Viossat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1970) 892.