

CINETIQUE DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$

M. DIOT et J. BOUSQUET

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. no. 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)

P. LEMOINE et M. GROSS *

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. no. 468, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (France)

(Reçu le 25 novembre 1975)

Summary

The electrochemical reduction of $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ at mercury electrodes has been studied in dimethyl formamide containing tetraethylammonium perchlorate, by D.C. polarography, coulometry and cyclic voltammetry. The kinetic parameters of the electrochemical reduction of $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ are compared with those of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. The reduction mechanism is electrochemical-chemical and the reduction products are identified as the anions $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ and the mixed cluster $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$.

Résumé

La réduction électrochimique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ a été étudiée sur électrode de mercure, dans le solvant diméthylformamide en présence de perchlorate de tétraéthylammonium, par polarographie, coulométrie et voltampérométrie cyclique. Les paramètres cinétiques de la réduction électrochimique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ sont comparés à ceux de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Le mécanisme de cette réduction est du type électrochimique-chimique et les produits finaux de la réduction ont été identifiés comme les anions $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ et le cluster mixte $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$.

Introduction

Au cours d'un travail précédent [1], nous avons étudié le mécanisme et les paramètres cinétiques de la réduction électrochimique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Nous avons mis en évidence dans ces réductions un mécanisme électrochimique-chimique dans lequel l'étape électrochimique, lente, conduit à la

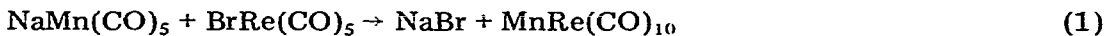
rupture de la liaison métal—métal pour former l'anion carbonyle métallate correspondant. Une étape chimique ultérieure conduit à l'obtention de clusters polymétalliques par réaction partielle des produits de la réduction avec l'espèce électroactive: les clusters $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^-$, $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ et $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ont été identifiés par spectroscopie infrarouge et RMN du proton comme produits de la réduction électrochimique respectivement de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Dans le présent travail, nous avons étudié la réduction électrochimique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ afin d'en connaître les caractéristiques cinétiques et de les comparer à celles des composés symétriques $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Nous avons également cherché à identifier les produits de la réduction électrochimique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ non seulement en vue de préciser le mécanisme de réduction, mais aussi afin d'explorer les possibilités d'obtenir des clusters polymétalliques par voie électrochimique.

C'est ainsi que nous avons montré, dans un travail précédent [2] que la réduction électrochimique de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ conduisait à l'obtention des anions bimétalliques $(\text{HCr}_2(\text{CO})_{10})^-$ et $(\text{Cr}_2(\text{CO})_{10})^{2-}$. Les méthodes électrochimiques mises en oeuvre ont été la polarographie classique, la polarographie impulsionnelle en mode normal, la coulométrie potentiostatique, la voltampérométrie cyclique à échantillonnage programmé, et la spectroscopie infrarouge.

Partie expérimentale

$\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ a été préparé [3—10] à partir de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (produits commerciaux Alfa Inorganics) selon la réaction 1:



Le produit obtenu a été sublimé, puis contrôlé par microanalyse (tr.: C, 23.21; Mn, 10.63; Re, 34.81. $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{MnRe}$ calc.: C, 23.02; Mn, 10.55; Re, 35.72%), par spectroscopie infrarouge [6] et par polarographie impulsionnelle [11]. Nous nous sommes particulièrement assurés par polarographie impulsionnelle que le produit $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ présumé ne se composait pas d'un mélange de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [5].

Le diméthylformamide (DMF) (Merck "puriss") utilisé comme solvant a été d'abord traité par P_2O_5 puis distillé en atmosphère inerte avant emploi. L'électrolyte de conductibilité, le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP) (produit Eastman—Kodak) a été recristallisé deux fois dans le méthanol. La solution électrolyte support—solvant n'a été utilisée que lorsque le courant résiduel ne dépassait pas $0.5 \mu\text{A}$ sur tout l'intervalle de potentiel exploré (-0.3 à -2.7 V / ECS), en polarographie classique.

Les dispositifs de polarographie et de coulométrie potentiostatique ont été décrits par ailleurs [1]. Les résultats de polarographie impulsionnelle et de voltampérométrie cyclique ont été obtenus sur un appareil Tacussel type PR G4 à échantillonnage programmé. Dans tous les cas, l'électrode de travail était une électrode de mercure (goutte ou nappe), l'électrode de référence une électrode au calomel dans KCl saturé, en contact avec la solutions d'étude par un pont de jonction contenant le mélange DMF et TEAP; l'électrode auxiliaire était soit un fil ou une plaque de platine, soit une nappe de mercure.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Beckman IR 12.

Résultats

Réduction polarographique comparée de $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ et $MnRe(CO)_{10}$

Une étude comparative de la réduction polarographique de $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ et $MnRe(CO)_{10}$ en milieu TEAP 0.1 M et DMF anhydre a donné les résultats suivants:

Les potentiels de demi-vague $U_{1/2}$ sont respectivement: $Mn_2(CO)_{10}$, $U_{1/2} = -1.03$ V/ECS; $MnRe(CO)_{10}$, $U_{1/2} = -1.39$ V/ECS; $Re_2(CO)_{10}$, $U_{1/2} = -1.66$ V/ECS.

Ces valeurs bien séparées permettent de caractériser sans ambiguïté les trois composés. En outre, les potentiels de demi-vague des réactifs de la réaction 1 sont différents, dans le même milieu: $BrRe(CO)_5$, $U_{1/2} = -1.12$ V/ECS et $NaMn(CO)_5$, $U_{1/2} = -2.1$ V/ECS.

On constate que la polarographie est une méthode de dosage facile des composés symétriques éventuellement contenus dans $MnRe(CO)_{10}$. Nous avons en effet vérifié dans les trois cas que les courants polarographiques limites sont des courants de diffusion (proportionnels à $\sqrt{h(Hg)}$ et à $c(M_2(CO)_{10})$). Dans le milieu étudié et à 25°C, les coefficients de diffusion calculés à l'aide de l'équation d'Ilkovic—Koutecky sont respectivement: $Mn_2(CO)_{10}$, 9.4×10^{-6} cm² s⁻¹; $MnRe(CO)_{10}$, 9.7×10^{-6} cm² s⁻¹; $Re_2(CO)_{10}$, 7.1×10^{-6} cm² s⁻¹.

Le processus de réduction électrochimique des trois composés étant lent, l'équation 2 [12] permet de calculer les valeurs apparentes des constantes de vi-

$$U_{1/2}(\text{V/ECS}) = -0.24 + \frac{0.05916}{\alpha n_a} \log_{10} \frac{1.349 k_f^0 t^{1/2}}{D^{1/2}} \quad (2)$$

tesse de réduction électrochimique à 0 V/ENH. Ces valeurs ont été également calculées à $U_{1/2}$ V/ENH et sont rassemblées dans le Tableau 1.

Coulométrie

Le nombre d'électrons échangés au cours de l'étape électrochimique a été déterminé par coulométrie potentiostatique en milieu DMF et TEAP 0.1 M, et trouvé égal à 1.85 ± 0.10 par molécule. L'analyse logarithmique de la courbe $I = I_0 \exp -kt$ (I courant d'électrolyse à l'instant t , I_0 courant d'électrolyse au temps $t = 0$, k constante dépendant du dispositif expérimental) montre que le

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION DE $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ et $MnRe(CO)_{10}$
Milieu: TEAP 0.1 M et DMF à 25°C

	$Mn_2(CO)_{10}$	$MnRe(CO)_{10}$	$Re_2(CO)_{10}$
α_{app}	0.22	0.36	0.39
k_f^0 (0 V/ENH) (cm s ⁻¹)	1.5×10^{-9}	2.1×10^{-17}	1.8×10^{-22}
k_f ($U_{1/2}$ V/ENH) (cm s ⁻¹)	1.0×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}

courant enregistré est, sauf au début de l'électrolyse, inférieur au courant théorique attendu pour une réaction purement électrochimique: une partie de l'espèce électroactive est donc consommée par un processus non électrochimique au cours de l'électrolyse. Ce comportement est compatible avec l'existence d'une réaction chimique consécutive à la réaction électrochimique.

Après réduction exhaustive d'une solution $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ en atmosphère contrôlée, un polarogramme de cette solution montre:

1. La disparition de la vague polarographique due à $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$.
2. L'apparition d'une nouvelle vague polarographique à $U_{1/2} = -2.1$ V/ECS. indiquant qu'une nouvelle espèce électroactive s'est formée pendant la réduction exhaustive. Le potentiel de demi-vague de cette espèce se situe dans le domaine des clusters du manganèse et du rhénium, notamment de $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ et $(\text{Mn}_3(\text{CO})_{14})^-$ [1].

Après réduction exhaustive d'une solution $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ dans une solution DMF + TEAP 0.1 M, suivie d'une évaporation du solvant (en atmosphère contrôlée) et séchage sous vide (10^{-5} mmHg), on obtient un solide rouge-orange contenant principalement:

- l'électrolyte support blanc, le TEAP
- les produits colorés de la réduction totale de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$.

La spectroscopie infrarouge de ce mélange, en solution dans le cyclohexane, permet de mettre en évidence, dans la région de vibration des groupements carbonyles, les bandes infrarouge du cluster mixte $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$, par comparaison avec celles communiquées par Kaesz [13] (Tableau 2).

Par voie chimique, $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$ est obtenu avec un rendement de 10% par acidification du mélange $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ et d'un sel obtenu par traitement de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ avec NaBH_4 dans le tétrahydrofurane [14]. Sa structure est connue

TABLEAU 2

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES PRODUITS DE LA REDUCTION EXHAUSTIVE DE $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ (SOLUTION DE CYCLOHEXANE) REGION DES $\nu(\text{CO})$

f = faible, m = moyenne, F ép = forte épaulement, F = forte, TF = très forte

$\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$	$\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$	Produits de réduction de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$
D'après réf. 14	D'après réf. 13	Ce travail
2144 f	2145 f	2148 f
2101 m	2101 f	2101 f
	2096 f	2098 f
	2076 f	2075 f
2045 TF	2047 TF	2048 F
	2022 F ép	2025 F ép
2014 F	2014 TF	2016 TF
	2004 m	2005 m
1992 TF	1998 F ép	1998 F ép
1991 TF	1992 F	1993 F
1975 m	1976 m	1976 m
1966 m	1966 m	1965 m
1956 f		
1931 m	1933 m	1932 m

[15,16]. La voie électrochimique constitue donc un nouveau mode d'obtention de ce cluster. Toutefois, compte-tenu des faibles concentrations en $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ auxquelles nous avons travaillé et de la nécessité d'opérer en présence d'un grand excès d'électrolyte de conductibilité ($c(\text{MnRe}(\text{CO})_{10}) = 10^{-2}$ mol/l, $c(\text{TEAP}) = 10^{-1}$ mol/l), ce cluster est obtenu ici mélangé au sel de fond et aux autres produits de réduction, identifiés par voltampérométrie cyclique.

Voltampérométrie cyclique

Pour des vitesses de variation de potentiel comprises entre 5 V/s et 100 V/s, la réduction de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ dans le diméthylformamide et le perchlorate de tétraéthylammonium 0.1 M montre comme représentés sur la Fig. 1:

- un pic cathodique de potentiel U_{pc} tel que: $-1.61 < U_{pc} < -1.77$ V/ECS;
- deux pics anodiques de potentiels U_{pa1} et U_{pa2} tels que: $-0.42 < U_{pa1} < -0.32$ V/ECS, $-0.79 < U_{pa2} < -0.71$ V/ECS.

L'identification des pics anodiques U_{pa1} et U_{pa2} a été effectuée par comparaison directe avec les courbes de voltampérométrie cyclique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ tracées dans les mêmes conditions expérimentales. On trouve que: — $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ présente un pic de réoxydation de l'anion $(\text{Mn}(\text{CO})_5)^-$ au potentiel $U_{pa} = -0.31$ V/ECS ($v = 100$ V/s).

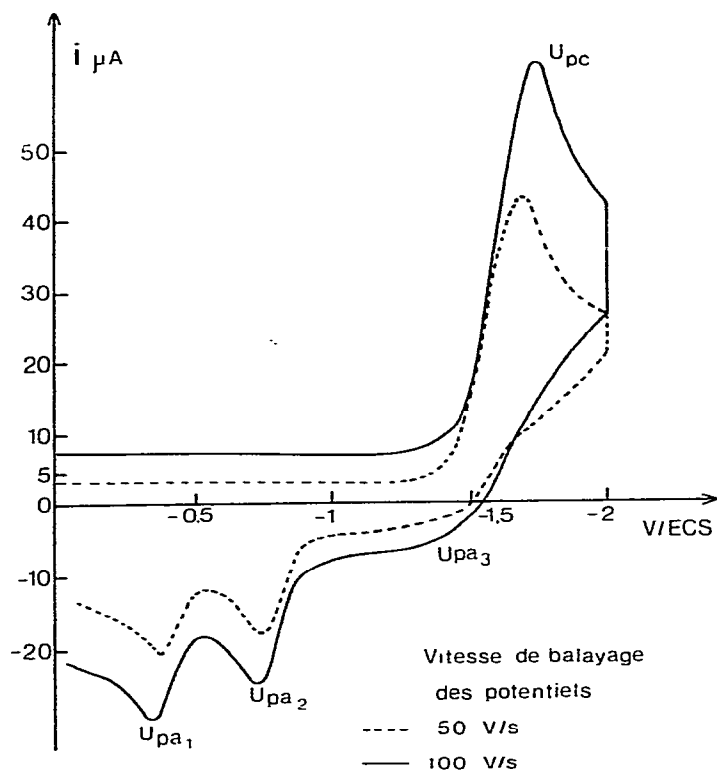


Fig. 1. Voltampérométrie cyclique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$. Solution 10^{-3} M dans DMF et TEAP 0.1 M.

TABLEAU 3

RESULTATS OBTENUS PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ Milieu: DMF et TEAP 0.1 M et $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ 10^{-3} mol/l

Vitesse de balayage des potentiels v (V/s)	U_{pc} (V/ECS)	U_{pa1} (V/ECS)	U_{pa2} (V/ECS)	i_{pc} (μA)	i_{pa1} (μA)	i_{pa2} (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$
100	-1.75	-0.32	-0.71	53.5	21.5	17.5	5.35
50	-1.70	-0.37	-0.75	38.2	14.7	12.7	5.41
20	-1.68	-0.41	-0.78	23.4	9.10	9.00	5.23
10	-1.62	-0.42	-0.79	17.0	6.20	7.20	5.38
5	-1.61	-0.39	-0.78	9.15	4.00	4.00	4.08

— $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ présente un pic de réoxydation de l'anion $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$ au potentiel $U_{pa} = -0.71$ V/ECS ($v = 100$ V/s).

Si bien que les pics anodiques U_{pa1} et U_{pa2} peuvent être attribués respectivement à la réoxydation des anions $(\text{Mn}(\text{CO})_5)^-$ et $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$. La voltampérométrie cyclique permet donc d'identifier ces deux anions comme produits de la réduction électrochimique de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$.

Nous avons également étudié les variations des potentiels de pics U_p et des courants de pics i_p , avec la vitesse de balayage des potentiels v . Il ressort que:

— $U_{1/2 pc} = f(\log_{10} v)$ est une droite

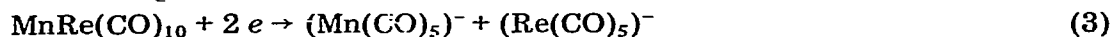
— le rapport i_{pc}/i_{pa1} est indépendant de la vitesse de balayage des potentiels

— le rapport i_{pc}/i_{pa2} augmente avec la vitesse de balayage des potentiels

Rappelons que i_{pa1} est le courant de pic de réoxydation de l'anion $(\text{Mn}(\text{CO})_5)^-$; il varie, comme i_{pc} , proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels. Au contraire, i_{pa2} , courant de pic dû à l'oxydation de l'anion $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$ augmente moins que i_{pc} avec la vitesse de balayage des potentiels. Comme le rapport $i_{pc}/v^{1/2}$ est constant, ces observations indiquent que l'étape électrochimique de réoxydation de l'anion $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ est précédée d'une étape chimique qui peut être une déprotonation. Comme par ailleurs U_{pc} est d'autant plus cathodique que la vitesse de balayage des potentiels est plus élevée, la réaction électrochimique de réduction de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ est contrôlée par le transfert de charge et non par la diffusion. Les calculs que l'on peut effectuer à l'aide des valeurs de U_{pc} et de $U_{1/2 \text{ pic cath.}}$ en vue d'obtenir $\alpha_a n$ ne conduisent pas à des résultats reproductibles. Le Tableau 3 regroupe les résultats expérimentaux obtenus par voltampérométrie cyclique.

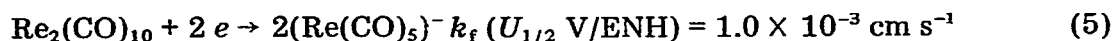
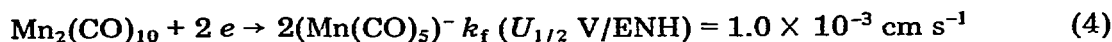
Discussion des résultats

Les résultats obtenus montrent que $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ est réduit selon la réaction électrochimique 3:



$(\text{Mn}(\text{CO})_5)^-$ et $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$ ont été caractérisés par leur pic de réoxydation en voltampérométrie cyclique. La constante de vitesse apparente de la réaction 3 a été calculée: au potentiel de demi-vague par rapport à l'électrode normale à hy-

drogène, elle vaut $k_f(U_{1/2}/\text{ENH}) = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Cette valeur est à rapprocher des constantes de vitesse apparentes des réactions électrochimiques 2 et 3 mesurées dans les mêmes conditions:



Dans l'hypothèse où l'on admet que le mécanisme et la cinétique des réactions 3, 4 et 5 sont comparables, la comparaison des potentiels de demi-vague respectifs permet une appréciation qualitative des valeurs relatives des énergies de liaison métal—métal, si l'on rapproche les valeurs de $U_{1/2}$ et les valeurs thermodynamiques des énergies nécessaires à la rupture de la liaison métal—métal. Le classement s'établit comme suit à la suite de cette étude: $\text{Mn—Mn} < \text{Mn—Re} < \text{Re—Re}$. Ce classement n'est pas surprenant si l'on se souvient que la tendance à former une liaison métal—métal s'accroît lorsqu'on descend dans une colonne du Tableau Périodique [38], notamment en ce qui concerne les composés symétriques.

Cependant la réduction électrochimique n'est pas la seule méthode permettant de comparer des grandeurs liées à la liaison métal—métal. La spectrométrie de masse [21,22] est souvent utilisée à l'état vapeur. L'étude des paramètres cristallographiques (distance métal—métal) [17—20] est également une source d'information sur le type de liaison à l'état solide et enfin la spectroscopie infrarouge et raman [23—35] donnent des indications à l'état dissous ou solide sur la force de ces liaisons. Nous avons regroupé dans le Tableau 4, tous les résultats concernant $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ obtenus jusqu'ici en vue de leur comparaison avec les résultats obtenus par voie électrochimique.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, le mécanisme suivant rend compte des différents produits de la réaction électrochimique identifiés:

étape électrochimique:



étapes chimiques:



TABLEAU 4

TABLEAU COMPARATIF DE GRANDEURS LIEES AUX ENERGIES DE LIAISON METAL—METAL DANS $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ et $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$

Composé	Distance cristallographique ^a M—M (Å)	ΔH de dissociation de la liaison M—M ^b (eV)	Potentiels de demi-vague de $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ (V/ECS) ^c	Données IR et Raman ^d		
				$\nu(\text{MM}')$ (cm^{-1})	$k(\text{MM}')$ ($\text{mdyn}/\text{Å}$) ^e	$K(\text{MM}')$ ($\text{mdyn}/\text{Å}$) ^f
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	2.923 ± 0.003	1.08 ± 0.03	-1.03	157	0.59	0.41
$\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$	2.96 ± 0.01 ^g	2.18 ± 0.10	-1.38	154	0.81	0.62
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	3.036 ± 0.006	1.84 ± 0.02		148	0.72	0.63
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	3.02 ± 0.01	1.94 ± 0.05	-1.66	120	0.82	0.81

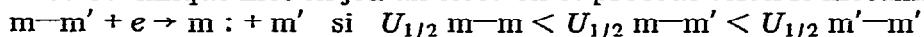
^a Réf. 3, 17, 20. ^b Réf. 22. ^c Réf. 36 et ce travail. Déterminés en solution TEAP 0.1 M et DMF (± 0.01).

^d Réf. 23—35. ^e Calcul complet. ^f Dans l'approximation diatomique M. ^g Voir réf. 5.

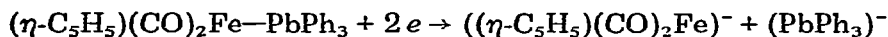


Nous avons en effet constaté en voltampérométrie cyclique que la réoxydation de l'anion $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$ est plus facile que celle de l'anion $(\text{Mn}(\text{CO})_5)^-$ et nous avons montré dans un travail précédent [1] que l'anion $(\text{Re}(\text{CO})_5)^-$ réagit avec l'eau résiduelle contenue dans le solvant et l'électrolyte de conductibilité selon la réaction chimique [6]. Enfin, la réaction chimique [7] permet d'expliquer la consommation d'espèces électroactives par voie non-électrochimique et la formation du cluster $\text{HMnRe}_2(\text{CO})_{14}$ lors de l'électrolyse.

Par coulométrie, nous avons montré que deux électrons étaient échangés lors de la réduction de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, contrairement aux conclusions de Dessy [37] qui prévoit selon sa nomenclature, que, lorsqu'un composé carbonyle dissymétrique du type $m-m'$ possède un potentiel de demi-vague compris entre celui du composé $m-m$ et celui du composé $m'-m'$ (cas de $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$) la réaction électrochimique met en jeu un électron et procède selon le mécanisme:



Le radical m' formé se dimérise rapidement pour reformer le composé $m'-m'$. Selon Dessy [37], ce type de mécanisme se rencontre dans la majorité des composés hétérodimétalliques qu'il a étudiés, excepté dans le cas de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-PbPh}_3$ dont il a montré que le mécanisme de réduction électrochimique est le suivant:



bien que

$$U_{1/2} (\text{PbPh}_3)_2 = -2 \text{ V} < U_{1/2} [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-PbPh}_3] = -2.1 \text{ V} <$$

$$U_{1/2} [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2 = -2.2 \text{ V.}$$

(en $\text{V/Ag|Ag}^+ 10^{-3} \text{ M}$)

Comme, en fait, les résultats donnés par Dessy concernent les potentiels de demi-vague correspondant à la rupture des liaisons suivantes:

Mo—C exemple $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo-CH}_2\text{Ph}$

Mo—Sn exemple $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo-SnMe}_3$

Mn—Sn exemple $(\text{OC})_5\text{Mn-SnMe}_3$

Mn—Pb exemple $(\text{OC})_5\text{Mn-PbEt}_3$

Fe—Sn exemple $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-SnPh}_3$

Co—Sn exemple $(\text{OC})_4\text{Co-SnPh}_3$

il n'y a pas contradiction entre nos résultats et ces derniers.

En effet, dans tous les composés étudiés par Dessy, la réduction électrochimique conduit à la rupture d'une liaison entre un métal de transition et un élément du groupe IVA (C, Sn, Pb) mais, dans aucun de ces composés, la liaison rompue n'a le caractère d'une véritable liaison métal—métal d'un composé hétérodimétallique. $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, au contraire, constitue de ce point de vue un exemple de composé comportant une véritable liaison métal—métal entre deux métaux de transition différents de la même colonne. Il n'est donc pas surprenant que la

règle établie [37] pour une série de composés tels que ceux étudiés par Dessy, ne soit par vérifiée ici.

Des études sont actuellement en cours afin d'étudier le mécanisme de réduction électrochimique de $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$).

Bibliographie

- 1 P. Lemoine et M. Gross, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 1.
- 2 P. Lemoine et M. Gross, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 797.
- 3 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova et I.S. Kolomnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1963) 194.
- 4 A.N. Nesmeyanov, G.G. Dvoryantsevr, Yu.N. Sheinker, N.E. Kolobova et K.N. Anisimov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 169 (1966) 843.
- 5 S.A.R. Knox, R.J. Hoxmeier et H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2636.
- 6 N. Flitcroft, D.K. Huggins et H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1123.
- 7 H.C. Lewis Jr et B.N. Storff, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 1.
- 8 W. Hieber and G. Wagner, *Z. Naturforsch.*, B, 13 (1958) 339.
- 9 R.B. King and F.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 198.
- 10 E.W. Abel and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 150.
- 11 P. Lemoine, M. Gross, M. Diot, J. Bousquet, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 221.
- 12 L. Meites, *Polarographic Techniques*, Interscience Publishers, Second Ed., John Wiley, 1965, p. 240.
- 13 H.D. Kaesz, *Communication privée*.
- 14 W. Fellmann and H.D. Kaesz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 63.
- 15 H.D. Kaesz, R. Bau, M.R. Churchill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2775.
- 16 M.R. Churchill and R. Bau, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2086.
- 17 L.F. Dahl et R.E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 419.
- 18 L.F. Dahl, E. Ishishi et R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1750.
- 19 D. Wallach, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 1058.
- 20 M.F. Bailey et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1140.
- 21 H.J. Svec et G.A. Junk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2836.
- 22 G.A. Junk et H.J. Svec, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2102.
- 23 G. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller, M.J. Ware, F. Nyman, *Nature*, 207 (1965) 142.
- 24 F.A. Cotton, R.M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1328.
- 25 D.M. Adams, A. Squire, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2817.
- 26 H.M. Gager, J. Lewis, M.J. Ware, *Chem. Commun.*, (1966) 616.
- 27 G.O. Evans, W.T. Wozniak, R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 979.
- 28 C.O. Quicksall, T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 8 (1965) 2363.
- 29 J. Nyams, R. Jones, E.R. Lippincott, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1987.
- 30 J. Nyams, R.T. Bailey, E.R. Lippincott, *Spectrochim. Acta*, 23 A, (1967) 273.
- 31 A. Finch, J. Nyams, D. Stelle, *Spectrochim. Acta*, el, (1965) 1423.
- 32 D.M. Adams, M.A. Hooper, A. Squire, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 71.
- 33 T.G. Spiro, *Progr. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 1.
- 34 R.J.H. Clark, B.C. Crosse, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 224.
- 35 E. Maslowsky, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 507.
- 36 L.I. Denisovich, A.A. Ioganson, S.P. Gubin, N.E. Kolobova and K.N. Anisimov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2 (1969) 255.
- 37 R.E. Dessy, P. Weissman and R.L. Pohl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5117.
- 38 J. Lewis, *Pure Appl. Chem.*, 10 (1965) 11.