

Journal of Organometallic Chemistry, 120 (1976) 439–451
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PORPHINES DE COBALT A LIAISON COBALT—CARBONE: SYNTHÈSE, REACTION AVEC L'OXYGÈNE MOLECULAIRE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE

M. PERREE-FAUVET, A. GAUDEMER

Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405-Orsay (France)

P. BOUCLY

Laboratoire de Chimie Analytique, Centre d'Etudes Pharmaceutiques, Université Paris-Sud, rue J.B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry (France)

et J. DEVYNCK

Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231-Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 27 avril 1976)

Summary

Various alkyl(tetraphenylporphinato)cobalt(III) compounds (RCoTPP, I) have been prepared by alkylation of tetraphenylporphinatocobalt(I). Photolysis of these compounds in the presence of molecular oxygen yield new complexes for which structure ROOCotPP (II) is assumed. Electrochemical studies of complexes I and II are reported.

Résumé

Par alkylation de la tétraphénylporphine de cobalt(I), des alkyl(tétraphényl)porphinato)cobalt(III) (RCoTPP, I) ont été préparés. Ces complexes réagissent en présence de la lumière avec l'oxygène moléculaire pour donner des complexes pour lesquels la formule ROOCotPP (II) est proposée. Une étude par voltampérométrie des complexes I et II est rapportée.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des complexes de Co à liaison cobalt—carbone depuis qu'il a été montré qu'une liaison de ce type était présente dans le coenzyme B₁₂ [1]. La structure penta- ou hexacoordonnée de ces complexes dépend essentiellement de la nature des ligands équatoriaux. Ceux-ci déterminent par ailleurs les propriétés de la liaison cobalt—carbone.

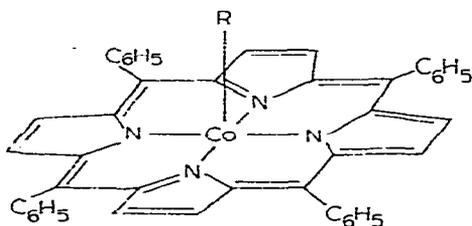
Malgré leur relative facilité de préparation, les porphyrines de cobalt à liaison cobalt—carbone ont été assez peu étudiées.

Johnson et coll. [2] ont rapporté la synthèse de dérivés alkylés sur le cobalt de l'aetioporphyrine de cobalt et Momenteau et coll. [3], la synthèse de deux porphyrines de cobalt méthylées.

Pourtant, l'étude de ces complexes présente un intérêt non négligeable dû aux propriétés singulières du noyau porphyrine, en particulier son caractère aromatique. Dans le présent article, nous rapportons la préparation d'alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III), la réaction photochimique de ces complexes avec l'oxygène moléculaire et une étude voltampérométrique préliminaire de ces complexes et de leurs produits de réaction avec l'oxygène.

(1) Préparations des alkyl(tétraphénylporphinato) cobalt(III)

Pour préparer les porphyrines alkylées sur le cobalt nous avons utilisé la



(I)

méthode classique de synthèse des complexes à liaison cobalt-carbone [4], qui consiste à réduire le complexe du cobalt(III) ou cobalt(II) correspondant en complexe du cobalt(I) puis à faire réagir ce dernier, réactif très nucléophile, avec un agent d'alkylation. La réduction des tétraphénylporphyrines de cobalt(II) ou cobalt(III) a été effectuée par NaBH_4 en solution dans un mélange pyridine/éthanol. La solution jaune-brune de porphyrine de cobalt(I) ainsi obtenue est ensuite additionnée d'un excès d'halogénure d'alkyle. La réaction d'alkylation est totale après 12 h. La liste des complexes I préparés de cette manière figure dans le Tableau 1.

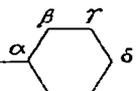
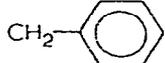
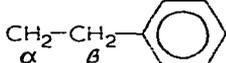
(a) Structure et propriétés des alkyl(tétraphénylporphinato)cobalt(III)

Spectres de RMN. La structure des alkyl(tétraphénylporphinato) cobalt(III) est déduite de leurs spectres de RMN (Tableau 1). La présence du groupe alkyle lié au cobalt est confirmée par l'apparition à champ plus fort que le champ de résonance du TMS, de signaux provenant des protons de ces groupements. Ce blindage remarquable, déjà signalé par Johnson et coll. [2], provient de l'effet de courant de cycle du noyau porphyrine. Dans tous les cas, les protons les plus blindés ne sont pas les protons en α du cobalt mais les protons en β : ces deux types de protons sont facilement différenciés par la multiplicité de leurs signaux. Lorsque le groupe R possède des protons γ , δ etc., ces protons subissent aussi un blindage, mais celui-ci s'atténue lorsque la distance au cobalt augmente.

A l'état solide, ces complexes contiennent une molécule de pyridine, comme l'indique l'analyse centésimale (voir partie expérimentale). En l'absence d'étude d'un de ces complexes par rayons X, il n'est pas possible de savoir si cette molécule de pyridine est coordonnée au cobalt ou non. En solution, on peut affirmer, sur la base des spectres de RMN, que les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt sont pentacoordinés sauf lorsque le solvant est coordonnant, comme

TABLEAU 1

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES PROTONS DU GROUPE ALKYLE DES ALKYL (TETRA-PHENYLPORPHINATO) COBALT(III) (I)

R	H _α	H _β	H _γ	H _δ	H _ε	H _η
CH ₃	-4.75 (s)					
CH ₂ CH ₃	-3.53 (q)	-4.93 (t)				
CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3.62 (t)	-4.47 (m)	-1.64 (t)			
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3.56 (t)	-4.64 (m)	-1.35 (m)	-0.73 (t)		
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-3.68 (t)	-4.71 (m)	-1.48 (m)	-0.55 (m)	0.00 (m)	+0.40 (m)
CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	-3.73 (d)	-5.15 (m)	-2.07 (d)			
						
	H _α	H _β	H _γ	H _δ		
	ax	ax	eq	ax	eq	ax
	-3.30 (t)	-4.24 (q)	-4.48 (d)	-0.90 (t)	0.72 (d)	-0.80 (t)
	H _α	H _β	H _γ	H _o	H _m	H _p
	-2.49 (s)			+3.40 (d)	+5.86 (t)	+6.73 (t)
	-2.63 (s)		+1.60 (s)	+3.17 (d)	+5.65 (d)	
	-3.38 (m)	-3.38 (m)		+5.07 (d)	+6.45 (m)	+6.45 (m)

l'est la pyridine. Lorsque le spectre de RMN est mesuré dans CDCl₃, en présence de quantités relativement faibles (1 à 10 équivalents par rapport au complexe) d'une amine, pyridine ou hexylamine par exemple, on n'observe pas les pics caractéristiques de l'amine coordonnée au cobalt. L'équilibre 1 est donc très



en faveur de la forme Ia pentacoordonnée. Lorsque le spectre est mesuré dans la pyridine comme solvant, on observe un déplacement faible, mais significatif, des protons α et β du groupe R. Par exemple, dans le cas où R = éthyle, on observe pour les protons α un blindage de 0.85 ppm et pour les protons β un blindage de 0.2 ppm. Ces variations pourraient être attribuées soit à un effet du solvant aromatique, soit à la formation prépondérante de l'espèce hexacoordonnée Ib en solution pyridinique ou encore à la superposition de ces deux

effets. L'examen des spectres UV suggère que ces complexes existent à l'état Ia dans le chloroforme et sous forme Ib dans les solvants coordonnants.

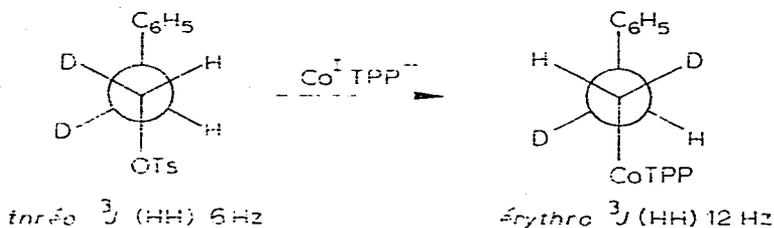
Spectres UV. Les composés I en solution dans le chloroforme, présentent une bande de Soret à 408 nm et une bande de plus faible intensité à 525 nm. Lorsque ces spectres sont mesurés dans la pyridine, ces bandes apparaissent respectivement à 430 et 552 nm avec, en outre, une bande à 370 nm (sauf pour le benzyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III)). Dans un mélange CHCl_3 /pyridine 99 : 1, on observe la présence de deux bandes de Soret d'intensité à peu près égale. Ces composés existent donc bien sous deux formes penta- ou hexacoordonnées, suivant la nature du solvant.

Spectres de masse. Lorsque leur spectre de masse est mesuré à 280°C, tous les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) présentent un pic dont le nombre de masse correspond à l'ion $(\text{RCoTPP})^+$. Toutefois, le pic de base correspond à l'ion $(\text{CoTPP})^+$ et on observe en outre tous les pics caractéristiques du spectre de masse de CoTPP (voir partie expérimentale).

(b) *Stéréochimie de l'alkylation du cobalt(I)*

L'alkylation de $\text{Co}^{\text{I}}(\text{TPP})^-$ par le tosylate de phényléthyle deutérié stéréosélectivement, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}-\text{CHD}-\text{OTs}$ *thréo* conduit à la porphyrine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}-\text{CHD}-\text{CoTPP}$ *érythro* (Schéma 1). La conformation des produits de départ et d'arrivée est déduite de la constante de couplage $^3J(\text{HH})$ des protons des carbones α et β .

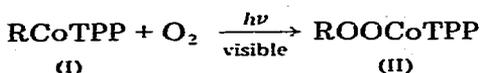
SCHEMA 1



La réaction d'alkylation se fait donc avec inversion de configuration et s'effectuerait par un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$, comparable à celui de l'alkylation des cobaloximes [5,6].

(2) *Réaction photochimique des alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) avec l'oxygène moléculaire*

L'irradiation par de la lumière visible des complexes I, en solution dans un mélange chloroforme/pyridine 95 : 5 saturé en oxygène, a pour conséquence de transformer ceux-ci en de nouveaux complexes pour lesquels nous proposons une structure d'alkyldioxy (tétraphénylporphinato) cobalt(III) (II).



Pour les complexes étudiés, les réactions sont complètes au bout de deux heures et les rendements supérieurs à 85%.

Les composés II diffèrent des composés I par leurs spectres de RMN (Tableau 2) et UV. Les protons du groupe alkyle résonnent toujours à champ fort, mais leur blindage est moins important que dans les complexes I. Ceci suggère que dans les complexes II, le groupe R est toujours situé au-dessus du plan de la porphyrine, mais qu'il en est plus éloigné.

Les composés II ont une bande de Soret à 430 nm et une bande de plus faible intensité à 550 nm, quel que soit le solvant (pyridine ou chloroforme) dans lequel leurs spectres sont mesurés. Ces complexes ne présentent plus la bande à 370 nm observée pour les complexes I en solution dans la pyridine.

La présence de l'enchaînement Co—O—O—R est fondée sur les deux arguments suivants:

(1) Lorsqu'on ajoute à une solution chloroformique de benzyldioxy (tétra-phénylporphinato) cobalt(III) de l'acide trifluoracétique, on obtient une décomposition instantanée du complexe en aldéhyde benzoïque et en un complexe de cobalt(III) qui, bien qu'il n'ait pu être isolé, est vraisemblablement CF_3COOC o-(TPP): en effet, l'addition de pyridine à ce complexe conduit à un nouveau composé de structure $[\text{Py}_2\text{CoTPP}]^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ (Py = pyridine). Ce complexe ionique a été identifié par son spectre de RMN qui présente pour les protons de la pyridine un blindage tout à fait caractéristique [7].

L'obtention de benzaldéhyde par décomposition acide du complexe II est très en faveur d'une structure alkyldioxy [11].

(2) Une confirmation de la structure II a été fournie par un calcul des déplacements chimiques des protons des groupements R de ces complexes. Ce calcul a fait usage du modèle de courant de cycle établi par nous-mêmes pour ces porphyrines [8]. Les résultats de ce calcul, qui seront publiés séparément, suggèrent que dans les complexes II, le groupement R est séparé du cobalt par un enchaînement —O—O— et que la géométrie du groupement peroxy est très

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES PROTONS DU GROUPE ALKYLE DES ALKYLDIOXY (TETRAPHENYLPORPHINATO) COBALT(III) (II)

R	H_α	H_β	H_γ	H_δ	
OOCH_3	-0.65 (s)				
OOCH_2CH_3	-1.09 (s)	-1.09 (s)			
$\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-1.10 (t)	-0.47 (m)	-0.47 (m)		
$\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-1.09 (t)	-0.71 (m)	-0.04 (m)	+0.16 (t)	
$\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-1.40 (m)	-0.55 (m)	-0.55 (m)		
	H_α	H_β	H_o	H_m	H_p
OOCH_2 - 	-0.15 (s)		+5.51 (d)	+6.78 (m)	+6.78 (m)
OOCH_2CH_2 - 	-0.97 (t)	+0.40 (t)	+6.08 (d)	+6.88 (t)	+6.88 (t)

voisine de celle déterminée pour la (*p*-méthylphényl)-1 éthyldioxy (pyridinato) cobaloxime par une étude aux rayons X [9].

La réaction d'insertion d'oxygène moléculaire dans la liaison cobalt-carbone des alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt présente des caractéristiques voisines de la réaction analogue mise en évidence avec les alkylcobaloximes [10]. Si l'on suppose qu'elle s'effectue par des mécanismes voisins pour les deux types de complexes, les résultats de l'étude présente suggèrent que la nature bidentée ou tétradentée des ligands équatoriaux n'a pas une importance déterminante sur le déroulement de la réaction et que celle-ci a lieu, que les complexes alkylcobalt de départ soient penta- ou hexacoordonnés [11].

(3) Etude électrochimique

Résultats

Les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) et leurs produits de réaction avec l'oxygène ont été étudiés électrochimiquement dans un solvant dissociant, le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant dans lequel le comportement des tétraphénylporphinato cobalt (CoTPP) est connu aux trois degrés d'oxydation du cobalt [12-14,19]. Rappelons que (Co(III)TPP)⁺ présente, en milieu perchlorate de tétraéthylammonium, Et₄NClO₄, deux étapes de réduction monoélectroniques correspondant respectivement aux systèmes cobalt(III)/cobalt(II) et cobalt(II)/cobalt(I). Les vagues voltampérométriques correspondantes apparaissent à une électrode de platine, à +0.07 et -0.820 V. Co(II)TPP est oxydable à +0.220 V dans les mêmes conditions (Tableau 3).

Les composés RCo(III)TPP étudiés (Tableau 3) présentent des courbes voltampérométriques très voisines à une électrode de platine tournante (Fig. 1): on observe trois vagues, l'une en oxydation, vers +0.80 V, les deux autres en réduction vers -1.35 et -1.85 V. La hauteur de ces trois vagues est contrôlée par la diffusion de RCo(TPP) en solution, les deux vagues en réduction sont de hauteurs sensiblement égales, la vague d'oxydation proche de l'oxydation du solvant, est de hauteur légèrement différente ($(I_D)_{ox}/(I_D)_{red} \approx 1.2$).

L'oxygénation de ces composés (en solution saturée d'oxygène et en présence de lumière) provoque le déplacement des courbes voltampérométriques représenté sur la Fig. 1: la vague de réduction à -1.35 V disparaît pendant que apparaît une autre vague de réduction vers -0.85 V. Simultanément, la vague d'oxydation ($E_{1/2} 0.80$ V) disparaît.

Nous examinerons plus spécialement dans cette étude les étapes de la réduction des deux types de composés.

(a) Réduction de RCo(III)TPP (I). L'analyse logarithmique de la vague de réduction caractéristique de RCo(III)TPP à -1.35 V conduit à conclure à une réaction électrochimique monoélectronique, proche de la réversibilité: le coefficient *b* (Tableau 3) est voisin de la valeur théorique à 25°C (soit 0.059 V) et la hauteur du palier de diffusion est la même que celle qui correspond à la réduction de Co(II)TPP en Co(I)TPP⁻ (pour des concentrations égales).

Lors d'une coulométrie à potentiel imposé, il y a consommation totale de 2 Faraday par mole de complexe de départ. Les courbes voltampérométriques évoluent comme il est représenté sur la Fig. 2: la hauteur de la vague de réduction de RCo(III)TPP diminue alors qu'apparaissent simultanément les vagues caractéristiques d'un mélange de Co(II)TPP et de Co(I)TPP⁻. Une électrolyse

TABLEAU 3

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ALKYL TETRAPHENYLPORPHINATO COBALT(III) ($c \approx 5 \times 10^{-4} M$) ET DE LEURS PRODUITS DE REACTION AVEC L'OXYGENE, DANS LE DMSO (+Et₄NClO₄ 0.1 M), A 25°C. ANALYSE DES COURBES VOLTAMPEROMETRIQUES

Toutes les réactions sont monoélectroniques; valeur de b : 0.059 à 25°C pour un système réversible.

Composé	R	Oxydation		Réduction	
		$E_{1/2}^b$	b	$E_{1/2}^b$	b
Co(II)TPP ^a		0.220	0.090	-0.820 -1.850	0.060
RCo(III)TPP	méthyle	—		-1.330	0.070
	éthyle	—		-1.300	0.068
	propyle	+0.795		-1.310	0.059
	butyle	+0.780		-1.320	0.068
	isobutyle	+0.785		-1.305	0.067
	cyclohexyle	+0.725		-1.320	0.075
	phényl-2 éthyle	+0.775		-1.318	0.061
ROOCo(III)TPP	éthyle			-0.845	0.065
	propyle			-0.810	0.070
	butyle			-0.850	0.070
	isobutyle			-0.842	0.064
	cyclohexyle			—	—
	phényl-2 éthyle			-0.840	0.065

^a Voir la réf. 14. ^b Potentiel de demi-vague, mesuré par rapport au potentiel d'une électrode au calomel en milieu aqueux (voir technique expérimentale).

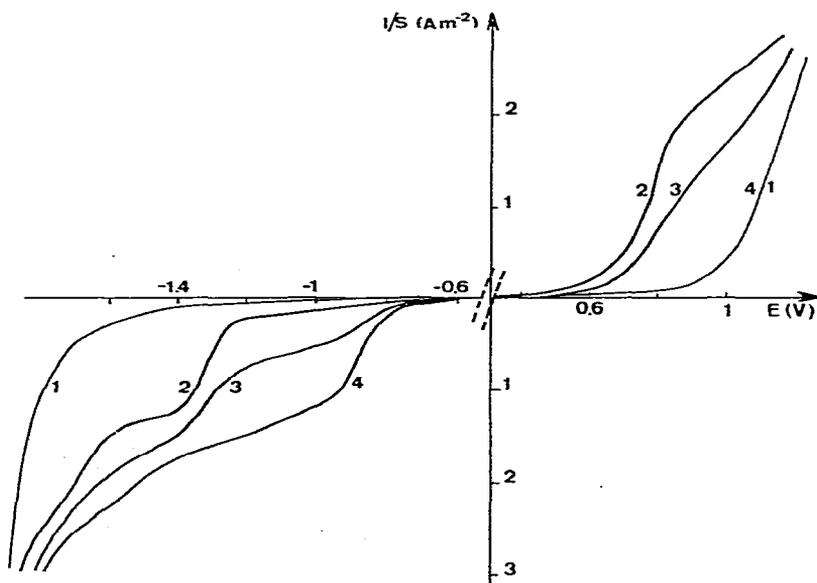


Fig. 1. Evolution des courbes voltampérométriques d'une solution de isobutyl-Co(III)TPP ($2.5 \times 10^{-4} M$) dans le DMSO (+Et₄NClO₄ 0.1 M) à une électrode tournante de platine poli (ω 500 rpm) lors de l'insertion photochimique d'oxygène: (1) courant résiduel; (2) isobutyl-Co(III)TPP, avant oxygénation; (3) composé partiellement oxygéné; (4) après oxygénation complète.

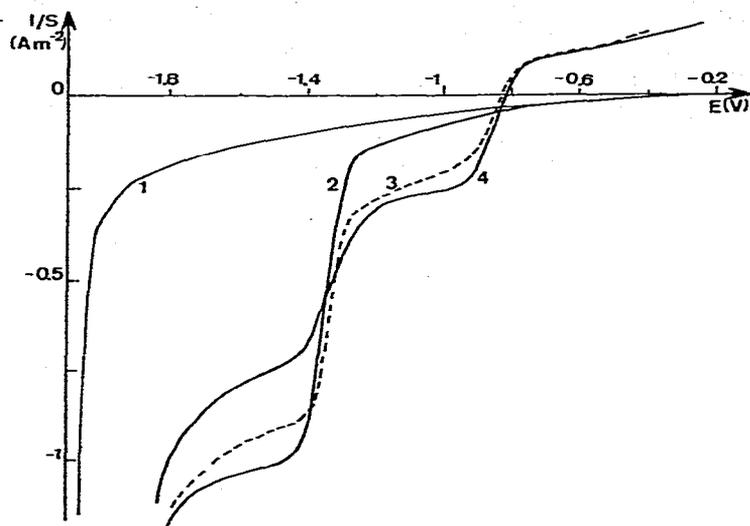


Fig. 2. Evolution des courbes voltampérométriques de réduction d'une solution d'isobutyl-Co(III)TPP au cours d'une coulométrie à potentiel contrôlé (-1.50 V). Electrode de platine: (1) courant résiduel (DMSO + Et_4NClO_4 0.1 M); (2) solution de isobutyl-Co(III)TPP, ($\approx 8 \times 10^{-4}$ M) avant électrolyse; (3) et (4): au cours de l'électrolyse.

complète conduit à Co(I)TPP^- , composé peu stable et facilement réoxydé en Co(II)TPP . La vitesse d'apparition du complexe Co(I)TPP^- formé dépend, entre autres facteurs, de la nature de R: Co(I)TPP^- est formé plus rapidement, par exemple par réduction du propyl-Co(III)TPP que par réduction de l'isobutyl-Co(III)TPP.

La vague de réduction de RCo(III)TPP à -1.85 V apparaît également lors de la réduction de Co(III)TPP dans les mêmes conditions et a été attribuée à la réduction de la tétraphénylporphine [13].

(b) Réduction de ROOCo(III)TPP (II). La réduction électrochimique des produits de réaction de RCo(III)TPP avec l'oxygène s'effectue à un potentiel moins négatif (-0.85 V) que celle de RCo(III)TPP , mais elle conduit aux mêmes complexes Co(II)TPP et Co(I)TPP^- . La courbe voltampérométrique de réduction correspond à une réaction monoélectronique et la hauteur du palier de diffusion est égale à celle de RCo(III)TPP à la même concentration (Fig. 1). Une coulométrie à potentiel imposé (-0.90 V) conduit également à un mélange de Co(II)TPP et de Co(I)TPP^- .

La stabilité chimique des composés peroxydés dans le DMSO dépend également de R; on observe, avec certains composés (R = cyclohexyle, par exemple) une décomposition partielle avec libération de Co(II)TPP . L'allure des courbes de réduction n'est pratiquement pas modifiée par cette décomposition, car Co(II)TPP est réductible au même potentiel que ROOCo(III)TPP ; il est toutefois identifiable par sa vague d'oxydation.

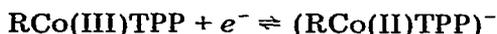
Discussion

Les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) ont un comportement électrochimique que l'on peut comparer à celui d'autres complexes du cobalt à

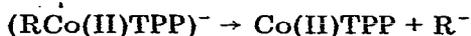
liaison métal—carbone comme les alkylcobalamines [15] ou les différents modèles étudiés par Costa et coll. [16—18] ou par Schrauzer et coll. [4].

Notons tout d'abord que le potentiel de réduction des RCo(III)TPP ne dépend pratiquement pas de la nature du groupement alkyle pour les quelques composés considérés; c'est également le cas des alkylcobalamines simples, dont le potentiel de réduction dépend très peu de R, mais ce n'est pas le cas des alkyl-Co(III)(Salen) (Salen = *N,N'*-éthylène bis(salicylidèniminato)) dont le potentiel de réduction varie de près de 200 mV entre R = méthyle et R = éthyle. De telles différences montrent que les composés RCo(III)TPP ont un comportement plus proche des alkylcobalamines que des différents modèles proposés.

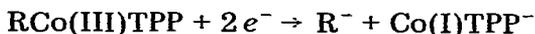
Alors que l'étude voltampérométrique de la réduction de Co(III)TPP⁺ laisse apparaître les deux étapes cobalt(III)/cobalt(II) et cobalt(II)/cobalt(I), la réduction de RCo(III)TPP ne permet de mettre en évidence que l'étape cobalt(III)/cobalt(II) que l'on peut écrire, par analogie avec ce qui a été proposé pour la réduction du complexe RCo(Salen), par exemple:



Cette réaction d'échange d'électron est, comme dans le cas de RCo(III)Salen, proche de la réversibilité. Le composé (RCo(II)TPP)⁻ peut diffuser dans la solution puis il subit une décomposition suivant la réaction:



Le complexe Co(II)TPP est lui-même réductible au potentiel de réduction de RCo(III)TPP, ce qui conduit finalement au complexe Co(I)TPP⁻. La réaction globale est donc:



Ceci est en accord avec les résultats de la réduction coulométrique.

Nous n'avons, pour l'instant, pas de preuve expérimentale de la formation initiale de R⁻ par coupure hétérolytique de la liaison Co—C du complexe (RCo(II)TPP)⁻. On peut cependant noter qu'une coupure de ce type a été proposée pour la réduction monoélectronique des composés RCo(III)Salen ou RCo(III)BAE [17].

Le comportement électrochimique des alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) peut également être comparé à celui des différents complexes de Co(III)-TPP avec les ions halogénures, les bases azotées ou les ions CN⁻, les groupements R⁻ pouvant être considérés comme des coordinats axiaux fortement complexants, au même titre que les ions CN⁻. Il a été montré [14,19,20] que les ions CN⁻, par exemple, complexent fortement Co(III)TPP⁺ mais plus faiblement Co(II)TPP. Toutefois, une différence doit être notée entre les deux types de complexes: l'abaissement du potentiel de réduction de Co(III)TPP en milieu CN⁻ entraîne une dismutation de Co(II)TPP et la réduction de Co(III)TPP en milieu cyanure conduit directement à Co(I)TPP⁻.

La réduction des composés d'insertion ne met pas en jeu des phénomènes différents de ceux qui ont été examinés dans le cas de RCo(III)TPP au niveau de l'atome de cobalt et on peut, à partir de l'analyse des courbes voltampérométriques,

écrire la réaction électrochimique de la façon suivante:



réaction suivie d'une décomposition:



Le potentiel de réduction du composé oxygéné est cependant plus élevé que celui de l'alkyle (voir Tableau 3), et peu différent de celui de l'oxydation de Co(I)TPP^- en Co(II)TPP si bien que l'on peut envisager une oxydation chimique partielle de Co(I)TPP^- par le composé oxygéné selon la réaction:



réaction qui n'a pas été observée avec RCo(III)TPP (Fig. 3). Si une telle réaction a lieu la réduction coulométrique de ROOCO(III)TPP ne peut conduire à Co(I)TPP^- ou à un mélange $\text{Co(II)TPP}^- + \text{Co(I)TPP}^-$ tant que le complexe de départ ROOCO(TPP) est présent. Co(I)TPP^- ne peut apparaître en solution qu'après réduction complète de ROOCO(III)TPP en Co(II)TPP . Expérimentalement,

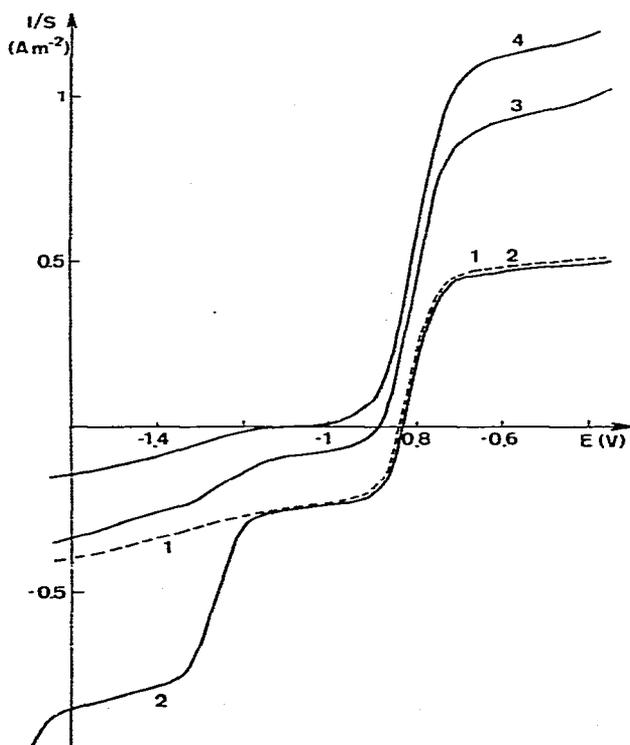


Fig. 3. Courbes voltampérométriques d'un mélange de Co(II)TPP^- , Co(I)TPP et propyl- Co(III)TPP dans le $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NClO}_4$ 0.1 M à une électrode de platine poli tournante (ω 500 rpm) et évolution au cours d'une coulométrie à potentiel imposé (-1.50 V): (1) mélange $\text{Co(II)TPP}^- + \text{Co(I)TPP}$ (préparé par électrolyse partielle de Co(II)TPP à -0.9 V), concentration totale: 6×10^{-4} M; (2) après addition de propyl- Co(III)TPP à la concentration 4.5×10^{-4} M; (3) mélange: $\text{Co(II)TPP}^- + \text{Co(I)TPP}$ (6×10^{-4} M) + propyl- Co(III)TPP 4.5×10^{-4} M, en cours d'électrolyse, à potentiel contrôlé (-1.5 V); (4) même mélange, en fin d'électrolyse.

nous avons vérifié, dans le cas de R = isobutyle, que le complexe de cobalt(I) n'apparaît pas en solution aussi longtemps qu'il reste du complexe peroxy.

Notons que l'analyse précise de la réduction des complexes oxygénés et l'analyse des coulométries à potentiel contrôlé sont rendues difficiles à cause de phénomènes de passivation de l'électrode de platine, qui n'apparaissent pas lors de la réduction des complexes non oxygénés.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Varian A-60A et Perkin-Elmer R12 et R32, en solution dans le chloroforme deutérié. Le spectre de RMN de la cyclohexyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) a été mesuré sur un spectromètre Cameca RMN 250 (installé à Orsay). Les déplacements chimiques des protons sont exprimés en ppm par rapport à la raie du TMS. Les spectres UV sont mesurés en solution dans le chloroforme et dans la pyridine sur un appareil Beckman modèle 25. Les spectres de masse sont effectués à 280°C sur un appareil AEI MS 50. Les halogénures d'alkyle utilisés sont des produits commerciaux. La tétraphénylporphine de cobalt(II) est obtenue suivant la méthode de Rothmund et coll. [21] avec un rendement voisin de 95%.

Alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III)

Une solution de Co(I)TPP^- est préparée selon la méthode utilisée par Schrauzer [4] pour obtenir les cobaloximes (I): 0.3 mmole de Co(II)TPP et 10 mmoles de NaBH_4 , introduits dans un ballon parcouru par un courant d'azote, sont dissous dans un mélange de 12 ml d'éthanol et 8 ml de pyridine, au préalable séchés et distillés sous azote. La solution est agitée pendant 2 h, puis refroidie dans de la glace et additionnée de 3 mmoles d'halogénure d'alkyle désaéré. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 à 12 h, suivant l'halogénure d'alkyle utilisé, le déroulement de la réaction étant suivi par UV. Les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt sont précipités par addition d'eau distillée, essorés, lavés à l'eau et séchés sous vide au dessiccateur. L'analyse de ces composés est indiquée sur le Tableau 4.

Le spectre de masse des alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) présente des pics de masse correspondant à RCoTPP^+ , CoTPP^+ , R^+ ; par exemple: propyl- CoTPP (m/e 714, 671, 43), butyl- et isobutyl- CoTPP (m/e 728, 685, 671, 57), hexyl- CoTPP (m/e 756, 671, 85).

Le spectre de masse de CoTPP , observé pour tous les alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt(III) est le suivant: m/e 671, 591–594, 517, 515, 335–336, 294–297, 257–259.

Réaction photochimique

20 ml de chloroforme + pyridine contenant 0.075 mmole d'alkyl (tétraphénylporphinato) cobalt sont introduits dans un réacteur chemisé en pyrex muni d'un dispositif de diffusion de l'oxygène et refroidi par une circulation d'éthanol à -5°C . La solution est irradiée pendant 2 h par une lampe visible de 300 W placée à 20 cm. L'avancement de la réaction est contrôlé par UV. Lorsque celle-ci est complète, le solvant est évaporé sous vide. Le spectre de RMN du produit obtenu indique qu'il est pur à plus de 85%. Des tentatives de

TABLEAU 4
COMPOSITION CENTESIMALE DES ALKYL (TETRAPHENYLPORPHINATO) COBALT(III)

R	Solvant de cristallisation	Formule brute	Analyse: trouvé (calc.) (%)		
			C	H	N
CH ₂ CH ₃	Py	C ₅₁ H ₃₈ N ₅ Co	77.73 (77.70)	4.80 (4.82)	8.88 (8.88)
CH ₂ CH ₂ CH ₃	Py/H ₂ O	C ₅₂ H ₄₂ N ₅ OC ₆	76.80 (77.00)	5.06 (5.18)	8.42 (8.62)
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Py/H ₂ O	C ₅₃ H ₄₄ N ₅ OC ₆	76.75 (77.10)	4.95 (5.34)	7.59 (8.49)
CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	Py	C ₅₃ H ₄₂ N ₅ Co	78.95 (78.80)	5.25 (5.21)	8.90 (8.68)
CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Py/H ₂ O	C ₅₆ H ₅₀ N ₅ OC ₆	76.93 (77.50)	5.63 (5.76)	7.98 (8.07)
CH ₂ CH ₂ - 	Py	C ₅₇ H ₄₂ N ₅ Co	79.67 (80.00)	5.19 (4.92)	6.73 (8.18)

purification par cristallisation ou chromatographie sur colonne ont abouti à une décomposition de ces complexes.

Etude électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée dans le DMSO (Merck, pour synthèse) purifié par passage sur colonne d'alumine neutre activée (Merck) et conservé sur tamis moléculaire 4 Å.

L'électrolyte support est le perchlorate de tétraéthylammonium (C. Erba), purifié par recristallisation dans l'eau et séché à l'étuve (70°C). Il est utilisé à la concentration 0.1 M.

L'électrode de référence est une électrode au calomel à remplissage aqueux (Tacussel, type C 10) placée dans un compartiment contenant une solution de Et₄NClO₄ 0.1 M dans le DMSO et séparé de la solution par une pastille d'alumine poreuse. L'électrode indicatrice est une micro-électrode de platine tournante (A 3 mm²) (Tacussel, type EDI). Les coulométries sont réalisées dans une cellule spéciale Tacussel type CCRT.

Les courbes voltampérométriques sont obtenues à l'aide d'un polarographe Tacussel type PRG5 et les électrolyses réalisées à l'aide d'un ensemble: coulomètre GCU + intégrateur IG6 Tacussel + enregistreur Sefram type BGSO.

Remerciements

Nous remercions le Professeur B. Trémillon pour son aide et ses conseils pour la réalisation de l'étude électrochimique et la DGRST pour une subvention ayant permis la réalisation de ce travail (convention no. 74 71381).

Bibliographie

- 1 D. Dodd et M.D. Johnson, *Organometal. Chem. Rev.*, 52 (1973) 1-232.
- 2 (a) D. Dolphin et A.W. Johnson, *Chem. Commun.*, (1965) 494;
(b) D.A. Clarke, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *Chem. Commun.*, (1967) 309;
(c) D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 881.

- 3 M. Momenteau, M. Fournier et M. Rougée, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 926.
- 4 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 5 F.R. Jensen, V. Madan et D.H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1414.
- 6 P.L. Bock et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2826.
- 7 M. Gouédard, F. Gaudemer et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1973) 2257.
- 8 M. Gouédard, C. Riche et A. Gaudemer, à paraître.
- 9 A. Chiaroni et C. Pascard-Billy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 781.
- 10 C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 11 C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, à paraître.
- 12 L.A. Truxillo et D.G. Davis, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2260.
- 13 R.H. Felton et H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1113.
- 14 P. Boucly, J. Devynck, M. Perrée-Fauvet et A. Gaudemer, à paraître.
- 15 H.P.C. Hogenkamp et S. Holmes, *Biochemistry*, 9 (1970) 1886.
- 16 G. Costa, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 63.
- 17 G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Bioelectrochem. and Bioenergetics*, 1 (1974) 29.
- 18 G. Cesta, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Exper. Suppl.*, 18 (1971) 235.
- 19 D. Lexa, Thèse, Paris 1972, AO 7123.
- 20 D. Lexa et J.M. Lhoste, *Exper. Suppl.*, 18 (1971) 315.
- 21 P. Rothmund et A.R. Menotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1808.