

Preliminary communication

ETUDE RPE DE L'ASSOCIATION DE LA TETRAPHENYL PORPHYRINE DE COBALT(II) ET DE L'OXYGENE MOLECULAIRE EN SOLUTION DANS LE TOLUENE

Ph. MAILLARD et C. GIANNOTTI*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif sur Yvette (France)

(Reçu le 30 juillet 1979)

Summary

The formation of the quasi-polycrystalline structure of tetraphenylporphyrin-cobalt(II) (TPPCo^{II}) and the porphyrinsuperoxodicobalt complex TPPCo^{III}...OO⁻...Co^{II}TPP are determined using ESR spectroscopy and slow cooling techniques in toluene glass.

Il est connu que la tétraphénylporphyrine de cobalt(II) (CoTPP) donne, en solution, un complexe mononucléaire paramagnétique avec l'oxygène moléculaire [1—5] et une association intermoléculaire avec une molécule donneur d'électrons, solvants aromatiques ou amines par exemple [1—3]. Toutes les études RPE de la tétraphénylporphyrine de cobalt(II), publiées à ce jour, ont été effectuées à la température de l'azote liquide [1—7]. Dans cette note, nous rapportons une étude RPE sur l'influence d'un refroidissement lent d'une solution de CoTPP dans le toluène.

En refroidissant lentement, de 200 à 100 K en un minimum de 2 h, une solution de CoTPP [8,9] contenant des traces d'oxygène, il apparaît successivement trois espèces paramagnétiques (Fig. 1).

A partir de 185 K (température de congélation du toluène), une première espèce paramagnétique apparaît (a). Son spectre RPE est caractérisé par les facteurs suivants, $g_{\perp} = 2.824 \pm 0.005$ et $g_{\parallel} = 1.992 \pm 0.005$ qui d'autre part, présente une structure fine due au ⁵⁹Co de constantes moyennes de couplage $A_{\perp} = 208 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$ et $A_{\parallel} = 160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$. Walker [3] a obtenu un spectre identique en gelant à 77 K une solution dégazée de CoTPP dans le toluène et l'interprète comme étant spécifique de la formation d'un complexe 1/1 entre une molécule de toluène et de CoTPP.

A partir de 135 K, au spectre RPE précédant se superpose progressivement le spectre RPE d'une seconde espèce paramagnétique (b). Les valeurs des facteurs $g_{\perp} = 3.167 \pm 0.005$ et $g_{\parallel} = 1.965 \pm 0.005$, ainsi que la structure fine à huit

bandes $A_{\perp} = 275 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-4}$ et $A_{\parallel} = 267 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-4}$ sont très analogues à celles mesurées par Walker [3] et Assour [10] sur le spectre RPE de la CoTPP cristallisée dispersée dans la tétraphényl porphyrine (TPP). Ce spectre est dû à l'interaction intermoléculaire de l'atome de cobalt d'une molécule de CoTPP avec le macrocycle porphyrine d'une seconde molécule de CoTPP. Donc, l'abaissement lent de la température favorise la formation d'une structure cristalline analogue à celle observée pour des cristaux de CoTPP dispersés dans la TPP. Samuel et coll. [11] ont observé un changement de structure analogue, par abaissement de la température, pour des complexes de titane.

Enfin, entre 120 et 104 K, une autre espèce paramagnétique apparaît (c) (Figs. 1, 2). Son spectre RPE est caractérisé par son facteur $g_{\text{iso}} = 1.9835 \pm 0.0008$ et la constante de couplage hyperfin, $A_{\text{iso}} = 27.8 \times 10^{-4} \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La présence de ce spectre est dû aux traces d'oxygène présentes dans la solution, le spectre augmente avec la concentration en oxygène et disparaît par un dégazage poussé de la solution. Les 14 ou 15 bandes observées sont dues aux interactions entre deux atomes de cobalt et une molécule d'oxygène d'un complexe superoxodicobalt (éq. 1 et 2). La forme du spectre à 104 K

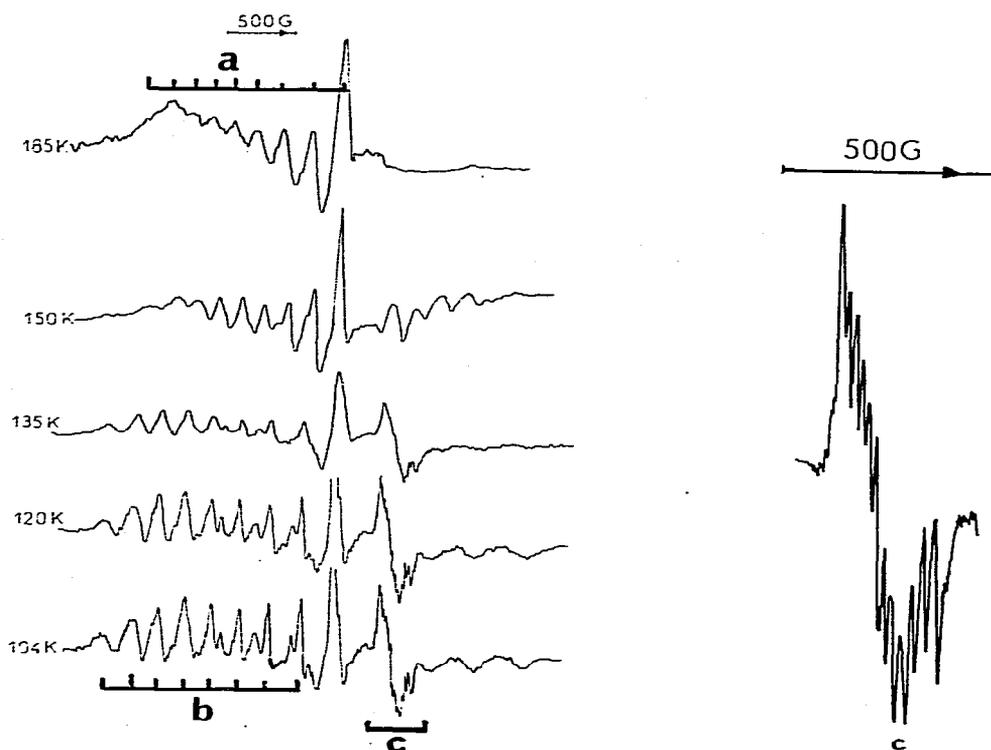


Fig. 1. Spectres RPE d'une solution de CoTPP dans le toluène, en présence de traces d'oxygène, en fonction de la température. Fréquence microonde: 9471 MHz; intensité modulation: 1.3 G; gain amplificateur microonde: 6.3×10^2 ; puissance microonde: 125 mW.

Fig. 2. Spectre RPE du complexe $\text{TPPCo}^{\text{III}}-\text{O}-\text{O}^{\cdot-} \cdots \text{Co}^{\text{II}}\text{TPP}$ en solution dans le toluène à 104 K. Fréquence microonde: 9471 MHz; intensité modulation: 5 G; gain amplificateur microonde: 1.25×10^5 ; puissance microonde: 125 mW.



(Fig. 2) et les valeurs de g_{iso} et de A_{iso} laisse supposer une structure symétrique du complexe superoxodicobalt (c).

Des spectres analogues ont été obtenus par Chang [12] pour un complexe superoxodicobalt(II) de porphyrine dont les macrocycles sont situés face à face et par Schrauzer et coll. [13] pour des cobaloximes superoxydes dimères. Le facteur g_{iso} et les constantes de couplage hyperfin mesurés pour de tels spectres sont respectivement $g_{\text{iso}} = 2.030$ et $A_{\text{iso}} = 9$ à $11.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et sont très proches des valeurs que nous rapportons pour le complexe superoxodicobalt tétraphényl porphyrine.

En conclusion, nous avons montré, par RPE, qu'une solution, dans le toluène, de CoTPP, refroidie de 200 à 100 K en un minimum de 2 h, s'organise lentement jusqu'à atteindre une structure proche de l'état cristallin. Les molécules de CoTPP sont alors à une distance suffisante pour permettre l'insertion d'une molécule d'oxygène entre deux atomes de cobalt.

Bibliographie

- 1 K. Yamamoto et T. Kwan, *J. Cat.*, 18 (1970) 354.
- 2 F.A. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4235; 95 (1973) 1150, 1154.
- 3 F.A. Walker, *J. Magnetic Res.*, 15 (1974) 201.
- 4 B.B. Wayland, J.V. Minkiewicz et M.E. Abd-El-Mageed, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2795.
- 5 J.C.W. Chien et C. Dickenson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 69 (1972) 2783.
- 6 H.A.O. Hill, A.J. MacFarlane et R.J.P. Williams, *Chem. Commun.*, (1967) 905.
- 7 H.A.O. Hill, P.J. Sadler et R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1663.
- 8 A.D. Adler, F.R. Longo et J.D. Finarelli, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476.
- 9 P. Rothmund et A.R. Menotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1808.
- 10 J.M. Asour, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2477.
- 11 E. Samuel, G. Labauze et D. Vivien, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 956.
- 12 C.K. Chang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 800.
- 13 G.N. Schrauzer and P.L. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1551.