

## ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES DERIVES DE L'ETHYLENE BIS(SALICYLIDENE IMINATO)COBALT; APPLICATION A LA REDUCTION ELECTROASSISTEE D'HALOGENURES ORGANIQUES

JEAN-MARC DUPRILOT, FETHI BEDILOUI, JACQUES DEVYNCK \*

*Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée (ENSCP)(UA 216), 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 - Paris Cedex 05 (France)*

JEAN-CLAUDE FOLEST,

*Laboratoire d'Electrochimie Organique (UA 329), Université de Paris Val-de-Marne, Avenue du Général de Gaulle - 94010 - Creteil (France)*

et CLAUDE BIED-CHARRETON

*Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique (UA 255), Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405-Orsay (France)*

(Reçu le 17 septembre 1984)

### Summary

Electrocatalyzed reduction of organic halides with ethylenebis(salicylideneiminato)cobalt (CoSalen) in THF/HMPT (40/60) at 25°C is studied.

The kinetics of formation and cleavage of Co-C bonds is analyzed by cyclic voltammetry at a gold electrode of CoSalen in the presence of RX (RX = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CHCHCH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCHBr).

Quantitative reductions at controlled potential on a mercury pool are performed with RCl or RBr or with mixtures of halides RX + R'X in the presence of CoSalen. The yield of the products obtained is determined and the conditions for C-C bond formation by homocoupling (RR formation) or heterocoupling (RR' formation) are optimized.

### Résumé.

La formation et la rupture de la liaison Co-C des complexes organométalliques réalisés à partir de éthylène bis(salicylidène iminato)cobalt (ou CoSalen) est mise à profit pour étudier la réduction électroassistée d'halogénures organiques dans le mélange THF/HMPT (40/60), à 25°C.

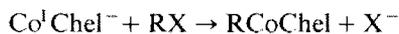
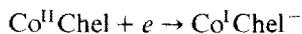
\* A qui adresser la correspondance.

On analyse tout d'abord la cinétique de formation, et de rupture de la liaison Co-C par voltampérométrie cyclique de CoSalen en présence de RX (RX = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Br, n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I, CH<sub>3</sub>CHCHCH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCHBr) à une électrode d'or.

On réalise ensuite la réduction exhaustive par coulométrie à potentiel contrôlé sur nappe de mercure des dérivés RX de différents types (RX = RCl ou RBr) ou de mélanges d'halogénures RX + R'X en présence de CoSalen. On détermine le rendement des différents produits obtenus et on précise les conditions les plus favorables à la formation d'une liaison C-C par homocouplage (formation de RR) ou hétérocouplage (formation de RR').

Les complexes de coordination du cobalt du type CoChel (dans lequel Chel représente un cycle tétradentate, généralement plan, du type base de Schiff) réagissent, sous leur forme réduite, sur des substrats organiques RX (X = halogénure) pour former des complexes organométalliques RCoChel. Ces complexes sont eux-mêmes réductibles par voie chimique ou électrochimique, ou décomposables photochimiquement ou thermiquement, avec rupture de la liaison Co-C.

Lorsque la réduction de RCoChel est obtenue par voie électrochimique, on réalise une réduction "électroassistée" de RX dans laquelle CoChel est médiateur, selon le schéma suivant:



R(réduit) (carbanion ou radical) évolue vers la formation de RH, RR ou d'un alcène.

L'effet catalytique de CoChel sur la réduction de RX a été fréquemment mis en évidence avec la vitamine B<sub>12</sub> ou ses modèles en particulier à partir d'études voltampérométriques [1-3]. Cependant la réalisation complète du processus de synthèse électroassistée, avec caractérisation qualitative et quantitative des produits formés, n'a été que rarement envisagée.

Hill et al. [4] ont, les premiers, caractérisé la formation d'alcanes, de dimères RR et d'alcènes lors de la réduction électrochimique des RX correspondants en présence de vitamine B<sub>12</sub>.

Costa et al. [5] ont caractérisé la formation de 2-méthyl propène lors de la réduction du chlorure de t-butyle en présence de CoSalen\*.

Anson et al. [6] forment le 1-propène par réduction catalytique du chlorure d'alkyle en présence de Co(bipy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>.

Récemment plusieurs électrosynthèses intéressantes ont été réalisées par Scheffold et col. [2] avec, comme catalyseurs la vitamine B<sub>12</sub> ou Co(HDP): coupure de groupes protecteurs β-haloéthyl ou β-haloesters d'acides carboxyliques [7], réduction de nitriles ou de dérivés carbonyles β insaturés, d'oléfines ou d'halogénures d'alkyles [8], mise en évidence d'une cyclisation lorsque ces groupements sont fixés sur le

\* Salen = éthylène bis salicylidène imine, bipy = 2,2'-bipyridine, TPP = *méso*-tétraphénylporphine, HDP = hexadécaméthyl-diazo-hexahydroporphine.

même noyau aromatique [9], additions 1–4 sur des oléfines activées [10].

Dans une précédente étude, nous avons montré également la possibilité de réaliser des réductions d'halogénures d'alkyle ou de dérivés insaturés par voie électrochimique en présence de cobaloximes [11], sur le modèle des réactions réalisées par voie chimique, en particulier par Gaudemer et coll. [12].

Ces exemples, limités aux seuls cas où les produits de la réaction catalysée ont été identifiés et analysés ont montré que la nature des produits obtenus dépend de nombreux facteurs tels que: nature du solvant, présence d'eau (ou d'autres donneurs de  $H^+$ ), pièges à radicaux, etc. Il a, par ailleurs, été montré que la stabilité chimique du complexe du cobalt peut être trop faible pour assurer un "turn over" suffisant. C'est le cas avec CoTPP [13] ou avec les cobaloximes [14] pour lesquelles une alkylation du cycle a été envisagée comme réaction parasite.

La mise en évidence d'un intérêt pratique du schéma proposé doit donc résulter d'une étude complète du processus, comprenant la caractérisation des produits formés.

Dans cette optique, nous avons donc entrepris une étude de quelques réactions mettant en jeu l'électroréduction de dérivés RX avec comme médiateur, le CoSalen dont les propriétés électrochimiques sont maintenant connues dans plusieurs solvants [15–17] en envisageant deux aspects: (1) la mise en évidence des processus catalytiques et l'établissement des paramètres cinétiques des réactions par voltampérométrie et (2) la caractérisation et l'analyse des produits obtenus par coulométrie à potentiel contrôlé dans différentes conditions expérimentales.

## Partie expérimentale

*CoSalen.* Le complexe a été préparé et purifié suivant les méthodes habituelles.

*Solvants et électrolytes supports.* La catalyse de la réduction des ions  $H^+$  par les complexes du cobalt oblige à utiliser des solvants non aqueux, soigneusement purifiés. Nous avons utilisé le DMSO, purifié suivant la méthode décrite par ailleurs [18] ou le mélange THF/HMPT (40% THF, 60% HMPT en volume) utilisé par Troupel [19]. Ce dernier solvant présente une meilleure stabilité chimique, vis à vis en particulier, des complexes du cobalt(I).

L'élimination des traces d'eau présentes dans le mélange solvant + électrolyte a été réalisée par addition de  $CH_3MgCl$  suivant la méthode décrite par Chevrot [20]. La neutralisation de l'eau par  $CH_3MgCl$  est suivie par potentiométrie à une électrode d'argent de manière à éviter tout excès qui risque de perturber les réactions analysées.

La viscosité du mélange THF/HMPT 40/60 a été trouvée égale à  $1.44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Les électrolytes supports ont été purifiés de la façon suivante: Le perchlorate de lithium  $LiClO_4$  (Fluka) est utilisé sans purification, mais la solution dans THF/HMPT est traitée par de l'alumine activée. Le perchlorate de tétraéthylammonium  $Et_4NClO_4$  (Fluka) est recristallisé deux fois dans l'alcool méthylique anhydre, puis séché sous vide à température ambiante. L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium  $Bu_4NPF_6$  (Fluka) est recristallisé dans le méthanol.

*Electrodes et domaines d'électroactivité.* Les courbes voltampérométriques sont obtenues à une microélectrode (tournante ou fixe) d'or Tacussel type EDI ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ).

L'électrode de référence est: dans le DMSO, une électrode au calomel aqueuse (Tacussel type C10) séparée de la solution par un compartiment contenant l'électrolyte support 0.1 M dans le DMSO.

Dans THF/HMPT, une électrode type Ag/Ag<sup>I</sup> constituée à partir d'un fil d'argent, plongeant dans une solution de AgClO<sub>4</sub> 0.1 M dans l'électrolyte support considéré.

Le décalage entre l'électrode Ag/Ag<sup>+</sup> et l'électrode au calomel dans le mélange THF/HMPT 40/60 + LiClO<sub>4</sub> 0.2 M est:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgClO}_4} - E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = -0.680 \pm 0.005 \text{ V}$$

*Coulométries.* Les réductions quantitatives à potentiel contrôlé sont réalisées dans une cellule décrite par ailleurs [19] sur nappe de mercure.

Compte tenu de l'instabilité de CoSalen seul, l'électrolyse débute toujours après la mise en solution de CoSalen et RX.

Les courbes voltampérométriques sont obtenues à l'aide d'un ensemble PAR 173 + interface 276 commandé par un microordinateur Apple 2.

## Résultats

### I. Etude électrochimique de la formation et de la rupture de la liaison cobalt-carbone.

(1) *Voltampérométrie de Co<sup>II</sup>Salen dans THF/HMPT.* En l'absence de RX, les courbes de voltampérométrie cyclique de Co<sup>II</sup>Salen dans THF/HMPT présentent

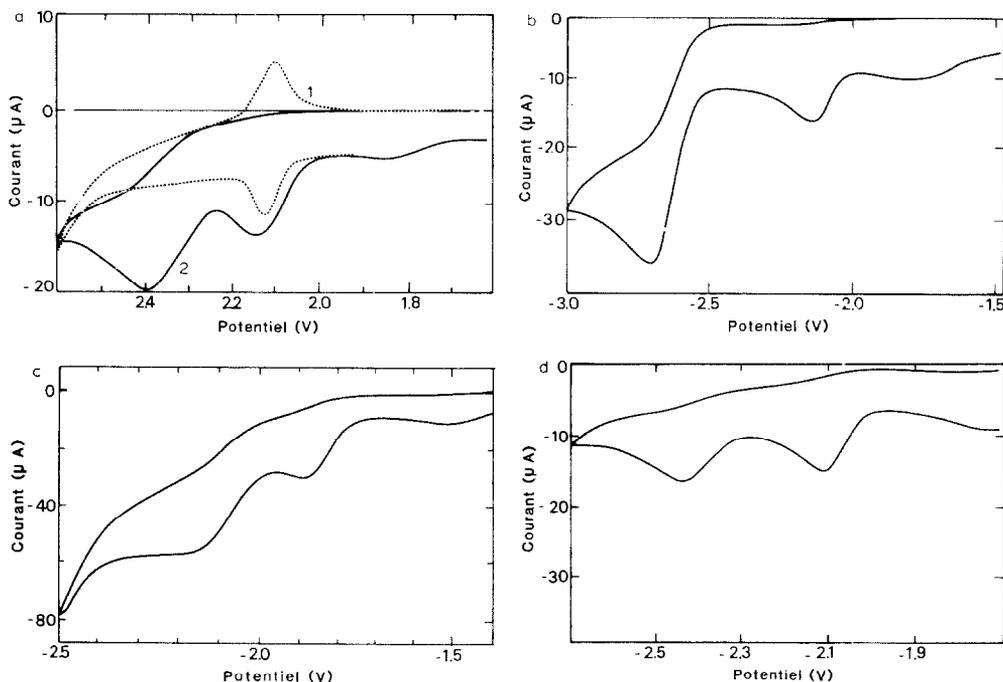


Fig. 1. Courbes de voltampérométrie cyclique de CoSalen en présence de RX à une microélectrode d'or en milieu THF 66% HMPT 34% + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. (a) CoSalen seul (1) et en présence de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl 2 × 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> (2); (b) CoSalen 1.95 × 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> + n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br 4.17 × 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>. (c) CoSalen 3 × 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>Cl 3 × 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> (milieu LiClO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> mol l<sup>-1</sup>); (d) CoSalen 1.25 × 10<sup>-3</sup> + CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl 1.87 × 10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>.

l'allure caractéristique déjà observée dans d'autres solvants [15–17] (Fig. 1, courbe a.1). L'évolution des pics caractéristiques en fonction de la vitesse de balayage du potentiel est reportée dans le Tableau 1, avec les paramètres cinétiques des deux systèmes. L'analyse des courbes montre que les deux systèmes sont quasi réversibles, les paramètres cinétiques étant peu différents de ceux obtenus dans le DMSO [17].

L'analyse logarithmique de la courbe intensité potentiel en régime de diffusion stationnaire conduit à une valeur du coefficient de transfert du système  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ :  $\alpha = 0.80$ , proche de la valeur correspondante dans le DMSO ( $\alpha = 0.77$ ).

(2) *Cinétique de formation de RCoSalen.* L'addition de certains RX à une solution de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  entraîne un déplacement du pic du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  et l'apparition de pics supplémentaires caractéristiques de RCoSalen. Quelques exemples de courbes, obtenues avec 4 différents halogénures sont représentées sur la Fig. 1.

Ces courbes sont caractéristiques de la formation de RCoSalen et d'un processus EC comparable à celui observé par ailleurs. Les réactions sont donc les suivantes:



Les caractéristiques cinétiques de la formation de RCoSalen peuvent être évaluées soit à partir des données théoriques de Nicholson et Shain [21,22] et du diagramme de zone proposé par Saveant et coll. [23] pour les réactions les plus rapides, soit par analyse des courbes ampérométriques pour les réactions les plus lentes.

TABLEAU 1

PARAMÈTRES CINÉTIQUES DES SYSTÈMES  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  ET  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  DE  $\text{CoSalen}$   $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  DANS LE MÉLANGE THF/HMPT (40/60) +  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0.12 \text{ M}$  ÉTABLIES PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

( $v$ : vitesse de balayage du potentiel;  $I_{\text{Ose}}$  et  $I_{\text{R}}$ : intensité des pics d'oxydation et de réduction)

$v$ ( $\text{V s}^{-1}$ )	$I_{\text{R}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{\text{Ox}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_{\text{p}}$ (mV)	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$ks_1$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )
0.05	3.9	3.8	55		
0.25	8.65	8.4	62		
0.5	12	11.65	76		
1	17.8	17.1	106		
2	25.05	24.2	141	-2,133	$12 \pm 0.5 \times 10^{-2}$
3	30.9	29.8	157		
5	39.2	37.7	195		
8	48.4	47.3	242		
0.05	3.2	3.1	52		
0.25	7.1	6.9	66		
0.5	10	9.7	82		
1	14.3	13.9	110		
2	19.7	19.2	152	-0.770	$1.44 \pm 0.7 \times 10^{-2}$
3	24.5	23.6	184		
5	31.15	29.95	229		
8	39.5	38.2	255		

<sup>a</sup> Electrode de référence:  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$   $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  dans THF/HMPT: potentiel par rapport l'électrode au calomel en solution aqueuse:  $E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{ECS}} = -0.680 \text{ V}$ .

La réaction 1, du 2ème ordre, peut être considérée comme une réaction de pseudo 1er ordre si RX est en excès. Cette approximation a été vérifiée à l'électrode disque-anneau dans le DMSO par Reyes-Salas [17].

L'analyse du déplacement du pic caractéristique  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  en fonction de la vitesse de balayage du potentiel situe la réaction 1 dans la zone de cinétique pure uniquement pour des valeurs de vitesse de balayage du potentiel relativement faibles: ( $v < 1 \text{ V s}^{-1}$ ). Dans ce domaine, les valeurs des constantes de vitesse  $k_f$  sont calculées à partir de l'expression suivante [22]:

$$\ln k_f = 77.83 (E_p - E_{1/2}) + \ln a + 1.56$$

avec  $a = nFv/RT$  et  $k_2 = k_f[\text{RX}]$

$E_p$  est le potentiel du pic de réduction de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  en présence de RX,  $E_{1/2}$  le potentiel de demi-vague du couple  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}$  (en l'absence de RX),  $[\text{RX}]$  la concentration d'halogénure.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

(3) *Cinétique de rupture de la liaison Co-C de RCoSalen.* Bien que la possibilité de préparer chimiquement et d'isoler des composés du type RCoSalen ait été mentionnée [24], ces composés ne sont pas très stables contrairement à ceux obtenus avec d'autres complexes cobalt-base de Schiff.

Le plus stable des composés envisagés dans cette étude est  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CoSalen}$  que nous avons préparé par réduction coulométrique de  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  en présence de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  à potentiel contrôlé  $E$  et isolé pour en étudier les caractéristiques.

Dans l'étude cinétique décrite ici, les alkyl-CoSalen impliqués dans le processus sont formés "in situ" par mise en solution de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  et de l'halogénure d'alkyle et par réduction coulométrique.

En ce qui concerne les composés étudiés, la réduction électrochimique de RCoSalen est apparue monoélectronique et réversible, en accord avec les résultats de Brockway et West [25] dans le cas des alkyles.

Les courbes voltampérométriques de la Fig. 1 confirment que la réduction de RCoSalen formé à l'électrode conduit à des produits instables; on observe en effet un pic de réoxydation électrochimique de RCoSalen réduit, de hauteur variable selon la nature de R et en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. Le processus de

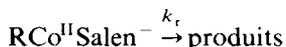
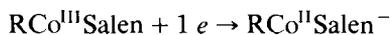
TABLEAU 2

CONSTANTES DE VITESSE DE FORMATION DE LA LIAISON Co-C DES R-CoSalen DANS THF + HMPT (40/60) DÉTERMINÉES PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE (1) OU PAR AMPÉROMÉTRIE (2)

(CoSalen  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ; RX/CoSalen compris entre 10 et 30; vitesse de balayage du potentiel  $v$ :  $0.05 < v < 1 \text{ V s}^{-1}$ )

RX	$k_2$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$1.4 \pm 0.2 \times 10^3$	(1)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$4.45 \pm 0.15 \times 10^3$	(1)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$4.45 \pm 0.2 \times 10^4$	(1)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$2.7 \pm 0.2 \times 10^4$	(1)
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	$11.6 \pm 0.3$	(2)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$	$4.4 \pm 0.2$	(2)

réduction électrochimique de RCoSalen apparaît donc comme suivi d'une réaction (processus de décomposition chimique).



plusieurs cas sont observés:

Pour  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ , l'absence d'un pic de réoxydation, l'évolution de  $I_p(\text{red}) = f(v)^{1/2}$  et de  $E_p = f(\log v)$  permet de situer le processus dans la zone de cinétique pure [23]. Dans ces conditions les constantes de vitesse de rupture de la liaison Co-C peuvent être calculées (Tableau 3), de la même façon que précédemment à partir de l'expression [22]:

$$\ln k_r = 77.83 (E_p - E_{1/2}) + \ln a + 1.56$$

Pour  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  et  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , la décomposition du produit réduit est plus lente et un pic de réoxydation apparaît quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel ( $v < 1 \text{ V s}^{-1}$ ). Les constantes  $k_r$  de rupture de la liaison Co-C sont calculées à partir du rapport des courants de pic anodique et cathodique selon la méthode préconisée par Nicholson et Shain [21,22].

(4) *Dérivés aromatiques et vinyliques.* Les composés aromatiques  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , et le composé vinylique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHBr}$  réagissent avec le  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}$  différemment des autres dérivés halogénés déjà mentionnés. Une étude par voltampérométrie cyclique ( $v < 1 \text{ V s}^{-1}$ ) montre que: l'addition de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  ou de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHBr}$  à une solution de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  ne provoque pas l'apparition de nouveaux pics (notamment en réduction), mais modifie le système  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}$  (cf. Fig. 4). Le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$ , qui est de 1 pour le  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  seul à vitesse constante ( $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ) est de 0.81 (pour  $\text{RX}/\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen} = 26$ ) et de 0.68 (pour  $\text{RX}/\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen} = 48.5$ ), montrant ainsi une diminution du pic de réoxydation du  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}^-$  en rapport avec l'accroissement du  $\beta$ -bromostyrène dans la solution.

L'addition de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  ne provoque ni modification du système  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}^-$ , ni apparition de pic supplémentaire.

Le tracé de courbes ampérométriques lors de l'addition de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  ou de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHBr}$  à une solution de  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}^-$  formé électrochimiquement (cf. Fig. 4) permet de suivre la réaction du  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}^-$  sur ces composés et de noter la reformation de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  ainsi que l'absence de composé réductible du type  $\sigma$ -aryle- $\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}$  ou  $\sigma$ -vinylo- $\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}$  contrairement à ce qui a été obtenu avec les halogénures d'alkyle, d'allyle et de benzyle.

TABLEAU 3

CONSTANTES DE VITESSE DE RUPTURE DE LA LIAISON Co-C DES  $\text{RCo}^{\text{II}}\text{Salen}^-$  DETERMINÉES PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE  
(Concentration de  $\text{CoSalen}$ :  $3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , Milieu THF + HMPT (40/60), Vitesse de balayage du potentiel:  $0.05 < v < 0.7 \text{ V s}^{-1}$ )

R	$k_r (\text{s}^{-1})$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2$	$96 \pm 6$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$	$54.5 \pm 5$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$0.7 \pm 0.2$
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\leq 0.1$

## II. Analyse quantitative des produits formés lors de la réduction coulométrique de RX en présence de CoSalen

Sur la base des données établies par voltampérométrie nous avons réalisé des réductions électrochimiques quantitatives par coulométrie à potentiel contrôlé sur électrode de mercure d'une solution de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$ , soit en présence de RX, soit en présence de RX + R'X et analysé les produits formés.

La nature des produits formés dépend, entre autres facteurs de la teneur en eau du milieu. Nous avons donc comparé les résultats obtenus avec et sans déshydratation (voir partie expérimentale).

Le complexe réduit  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Salen}^-$  s'avère en général très réducteur, peu stable et peut réagir sur le solvant ou l'électrolyte support [26] en l'absence de RX, mais est beaucoup plus stable dans le mélange THF + HMPT +  $\text{LiClO}_4$  que dans le DMSO et autres solvants envisagés (Fig. 2).

Compte tenu de la complexité des réactions possibles, toutes les espèces formées n'ont pas pu être identifiées; le rendement total peut être inférieur à 100%. Les produits recherchés sont essentiellement les produits de couplage: RR ou RR' et R'R'.

(1) Réduction de RX seul: homocouplage. Les résultats obtenus avec différents RX (R = aliphatique, aromatique, saturé ou insaturé) sont regroupés dans le Tableau 4.

L'évolution des milieux réactionnels est suivie par dosage chromatographique des produits formés au cours de la coulométrie (Fig. 3).

Dans le cas du phényl-1-chloro-1 éthane, la réaction principale est la formation de styrène par  $\beta$ -élimination [27].

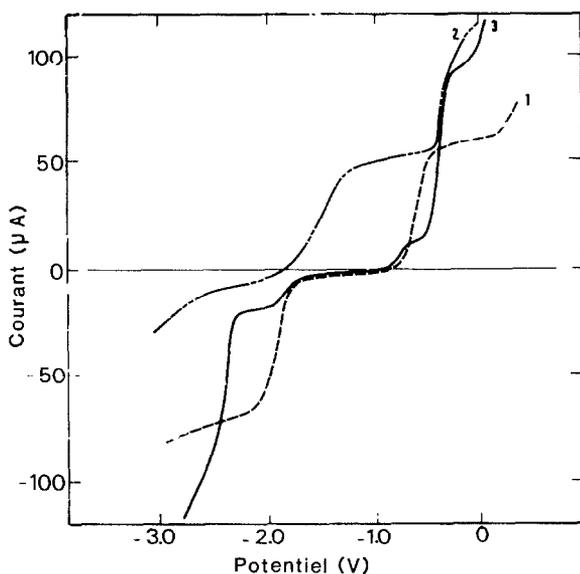


Fig. 2. Courbes voltampérométriques en régime de diffusion stationnaire à une électrode d'or tournante ( $314 \text{ rad s}^{-1}$ ) d'une solution de  $\text{CoSalen}$   $8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ . (1) avant coulométrie; (2) après coulométrie à  $-2.1 \text{ V/Ag/AgClO}_4$   $10^{-1} \text{ M}$ ; (3) après ajout de bromoheptane  $8.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Vitesse de balayage de potentiel:  $6 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}$ .

TABLEAU 4

RÉDUCTION DE RX EN PRÉSENCE DE  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Salen}$  ( $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) EN MILIEU THF + HMPT (40/60) OU DMSO PAR COULOMÉTRIE À POTENTIEL CONTRÔLÉ

(Analyse des produits formés en milieu préalablement déshydraté (d) ou en présence de traces d'eau ( $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  (n.d.))

RX ( $\text{mol l}^{-1}$ )	Milieu électrolyte support ( $\text{mol l}^{-1}$ )	E électrolyse (V)	Produits (%) <sup>a</sup>		Rdt. (%)
			RH	RR	
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Br $8 \times 10^{-2}$	THF/HMPT LiClO <sub>4</sub> 0.3 n.d.	-2.4	18	20	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHBr $2 \times 10^{-1}$	DMSO NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> 0.1 n.d.	-2.2	40	8	48 (1)
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl $2 \times 10^{-1}$	TMF/HMPT LiClO <sub>4</sub> 0.3 n.d.	-2.5	30	4	35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Cl $2 \times 10^{-2}$	DMSO LiClO <sub>4</sub> 0.3 n.d.	-2.2	50	20	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHClCH <sub>3</sub> $8 \times 10^{-2}$	DMSO NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> 0.1 n.d.	-2.3	0 (2)		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl $10^{-1}$	THF/HMPT LiClO <sub>4</sub> 0.3 n.d.	-2.5	41	14	55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl $2 \times 10^{-1}$	THF/HMPT LiClO <sub>4</sub> 0.3 d.	-2.3	10	80	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I $2 \times 10^{-1}$	THF/HMPT LiClO <sub>4</sub> 0.3 d.	-2.1	70	0	70

<sup>a</sup> Rendement exprimé par rapport au RX total initial. (1)+traces de polymères; (2) formation de styrène (35%).

mMoles

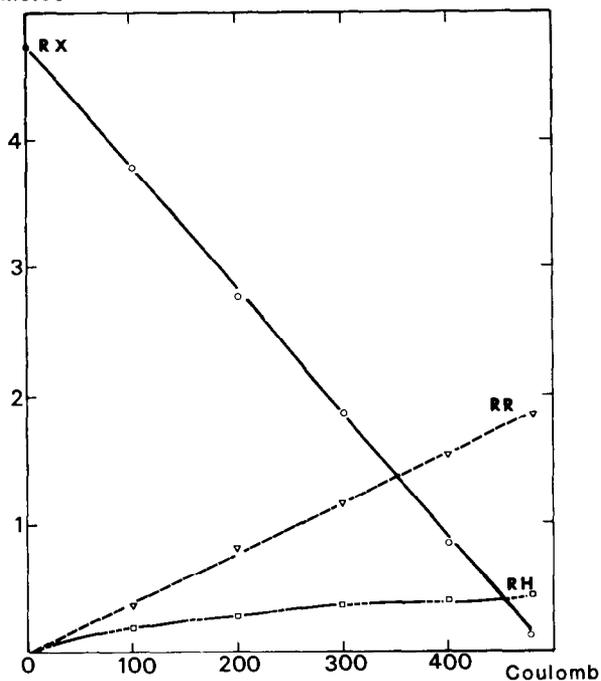


Fig. 3. Evolution de la concentration des différentes espèces lors de la réduction coulométrique de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  à  $-1.7 \text{ V}$  en présence de  $\text{CoSalen}$   $10^{-1}$  moles en milieu THF/HMPT (40/60). RX =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , RH =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ; RR =  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ .

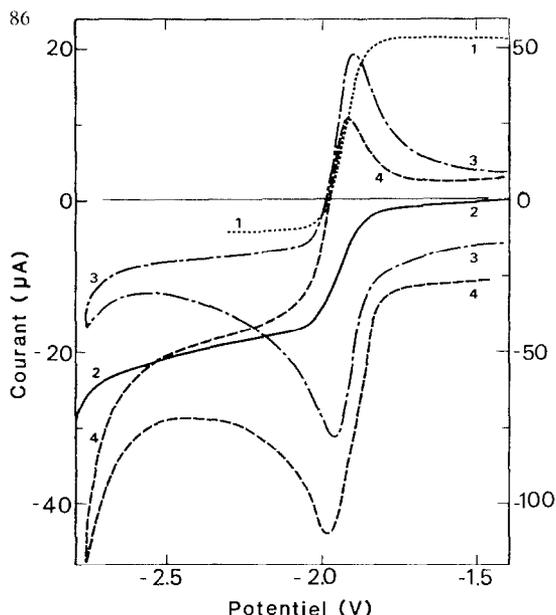


Fig. 4. Courbes voltampérométriques de CoSalen en présence de  $C_6H_5CH=CHBr$  à une microélectrode d'or en milieu THF/HMPT (40/60) +  $LiClO_4$   $3 \times 10^{-1} M$ . Régime de diffusion stationnaire à une électrode tournante ( $2 \times 10$  rad  $s^{-1}$ ) (échelle de courant à droite) d'une solution du  $Co^{II}Salen$   $4.2 \times 10^{-3} M$ : (1) après électrolyse sur nappe de Hg à  $-2.1 V/Ag/AgClO_4$   $10^{-1} M$ ; (2) après ajout de  $\beta$ -bromostyrène  $7.8 \times 10^{-2} M$ . Vitesse de balayage du potentiel:  $9 \times 10^{-3} V s^{-1}$ . Voltampérométrie cyclique (échelle de courant à gauche): (3) CoSalen seul  $4.2 \times 10^{-3} M$ ; (4) CoSalen  $4.2 \times 10^{-3} M + C_6H_5CH=CHBr$   $7.8 \times 10^{-2} M$ . Vitesse de balayage de potentiel  $0.275 V s^{-1}$ , que  $E_{Ag^1} - E_{ESC} = -0.680 V$ .

TABLEAU 5

RÉDUCTION À POTENTIEL CONTRÔLÉ ( $E$  vs.  $Ag/AgClO_4$   $0.1 mol l^{-1}$ ) SUR NAPPE DE MERCURE D'UN MÉLANGE D'HALOGÉNURES  $RX + R'X$  EN PRÉSENCE DE CoSalen ( $10^{-2} mol l^{-1}$ )

(Milieu THF + HMPT +  $LiClO_4$   $0.3 mol l^{-1}$ , préalablement déshydraté (d) ou non déshydraté (n.d.). Rendements exprimés par rapport au  $RX$  ou  $R'X$  le moins concentré)

RX ( $mol l^{-1}$ )	R'X ( $mol l^{-1}$ )	$E$ (V) d. ou n.d.	Produits (%)					Rdt. global
			RH	R'H	RR	R'R'	RR'	
$C_6H_5CH_2Cl$ 0.1	$n-C_4H_9Br$ 0.1	-2.3 n.d.	20	<sup>a</sup>	67	1	4	92
$C_6H_5CH_2Cl$ 0.1	$n-C_4H_9Br$ 1	-2.3 n.d.	20	<sup>a</sup>	23.5	3	31	78
$C_6H_5CH_2Cl$ 0.1	$n-C_4H_9Br$ 0.6	-2.25 d.	8	5	30	10	33	86
$n-C_6H_{13}Br$ 0.6	$C_6H_5CH_2Cl$ 0.1	-2.25 d.	10	5	2	18	50	85
$C_6H_5CH=CHCH_2Cl$ 0.1	$n-C_4H_9Br$ 1	-2.2 n.d.	50	<sup>a</sup>	8	10	0	68
$C_6H_5CHCHCH_2Cl$ 0.2	$n-C_4H_9Br$ 1	-2.2 d.	10	<sup>a</sup>	16	10	10	46
$n-C_4H_9Br$ 0.75	$C_6H_5CH=CHCH_2Cl$ 0.1	-2.15 d.	<sup>a</sup>	10	18	10	20	58
$n-C_5H_{11}Br$ 0.65	$C_6H_5CH=CHBr$ 0.1	-2.5 d.	10	10	1	8	45	74

<sup>a</sup> Espèce présente en faible quantité.

(2) *Réduction d'un mélange de RX et de R'X: hétérocouplage.* Des réductions coulométriques de mélanges de deux halogénures RX et R'X (l'un des deux étant en excès) ont été réalisées en présence de CoSalen dans des conditions comparables à celles décrites précédemment. Nous avons caractérisé les produits de condensation en milieu déshydraté ou non déshydraté (Tableau 5).

## Discussion

A partir des différents aspects, thermodynamiques, cinétiques et préparatifs, il apparaît intéressant de corréler les propriétés de RCoSalen et la nature des produits de synthèse obtenus, soit par homo-, soit par hétérocouplage.

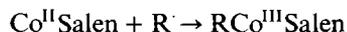
Dans le cas des alkyles-CoSalen, une relation directe simple entre le potentiel de réduction de RCo<sup>III</sup> et la nature de R n'apparaît pas à l'évidence. Les travaux de Costa montrent cependant que la stabilité de l'anion RCo<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> dépend du pouvoir donneur de R et on observe que le potentiel de réduction de RCo<sup>III</sup>Salen est d'autant moins cathodique que l'anion formé par réduction est plus stable, c'est-à-dire que le pouvoir donneur de R est faible [28]. Cet effet semble indépendant du solvant et nous avons retrouvé l'ordre des potentiels déjà proposé à partir des résultats obtenus dans d'autres solvants.

Dans le cas des composés vinyliques, benzyliques et allyliques, il n'est plus possible de relier simplement la stabilité des RCo<sup>III</sup>Salen à l'effet donneur du groupement organique car, aux effets inductifs donneurs viennent s'ajouter des effets mésomères induisant une délocalisation électronique par résonance; on peut cependant proposer les conclusions suivantes; les allyles ou benzyles-Co<sup>III</sup>Salen sont relativement stables, réductibles en RCo<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> et les  $E_{1/2}$  (réduction) sont moins cathodiques que ceux des alkyles Co<sup>III</sup>Salen, on peut donc en conclure que ces composés ont un effet donneur moindre que les alkyles.

En ce qui concerne le mécanisme d'alkylation des halogénures aliphatiques, deux voies sont envisageables, soit une substitution nucléophile  $S_N2$ :



Soit une réaction de transfert d'électron:



Le mécanisme par transfert d'électrons semble improbable avec les halogénures aliphatiques. En effet, Schrauzer a montré que, dans le cas de complexes voisins (vit. B<sub>12s</sub>, cobaloximes) la réaction avec les halogénures aliphatiques se produit selon un mécanisme  $S_N2$ . Compte tenu de la nucléophilie de Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> (comparable à celle de la vitamine B<sub>12s</sub>), il est probable que le mécanisme de réaction avec les halogénures aliphatiques soit du même type.

Un processus par transfert d'électrons peut être exclu si l'on compare le comportement de CoSalen à celui de certaines porphyrines de fer vis à vis d'halogénures tels que n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X (X = Cl, Br, I). Un tel processus implique, en effet, une variation linéaire de log *k* (*k* = constante de vitesse) en fonction de  $E^\circ$  (potentiel normal). Les valeurs obtenus avec Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> s'écartent notablement des abaques proposés [30].

Des dérivés vinyliques et aromatiques tels que le β-bromostyrène et l'iodobenzène réagissent avec Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> selon un processus apparemment catalytique. Une étude

ultérieure s'attachera à préciser l'éventuel passage par un intermédiaire du type  $\sigma$ -aryle-Co<sup>III</sup>Salen ou  $\sigma$ -vinyle-Co<sup>III</sup>Salen.

Notons que la synthèse chimique de quelques complexes aryle-cobalt<sup>III</sup> a été décrite: Brown [31] prépare des aryle-cobaloximes par action de Co<sup>I</sup>(dmg)<sub>2</sub>, sur le bromure d'aryle. Le même type de composé est décrit par Tucker [32] dans le cas de CoSalen ou Co(bae) (bae = *NN'*-éthylène acétylacétonediminato).

La synthèse chimique de complexes vinyle-cobalt(III) est mieux connue: Johnson et Gaudemer [33,34] ont isolé des complexes du type vinyle cobaloxime, complexes formés à partir d'halogénures vinyliques ( $\beta$ -bromostyrène) et du Co(dmgH)<sub>2</sub>py<sup>-</sup> \*. A notre connaissance seul Costa [35] a postulé la formation électrochimique d'un complexe du type  $\sigma$ -aryle-Co(bae) et  $\sigma$ -aryle-CoSalen à partir de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br et de Co<sup>I</sup>bae ou Co<sup>I</sup>Salen. Ces complexes sont aussi connus dans le cas de certaines porphyrines de fer.

Lexa et Savéant ont décrit la formation de liaison  $\sigma$ -aryle-Fe<sup>III</sup> ou  $\sigma$ -vinyle-Fe<sup>III</sup> induite électrochimiquement [36] à partir d'halogénures aromatiques et vinyliques, mais le comportement du Co<sup>I</sup>Salen diffère de celui des porphyrines de fer où le radical aryle ou vinyle, formé électrochimiquement à partir de l'halogénure aromatique ou vinylique réagit sur la porphyrine de fer(I) pour donner un complexe porphyrine-fer(II)  $\sigma$ -aryle (ou vinyle) oxydable en un complexe porphyrine-fer(III)  $\sigma$ -aryle (ou vinyle).

Dans le cas du CoSalen, la réaction avec l'halogénure aromatique ou vinylique se produit au potentiel de réduction du Co<sup>I</sup>Salen en Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup>, c'est-à-dire à un potentiel bien moins cathodique que celui de la réduction de l'iodobenzène ou du  $\beta$ -bromostyrène.

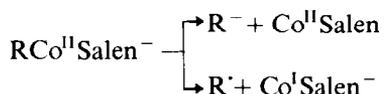
Le calcul des constantes de vitesse de réaction de formation de RCo<sup>III</sup>Salen, basé sur l'hypothèse d'une réaction S<sub>N</sub>2 entre Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> et RX montre que la réaction est relativement rapide (sauf dans le cas des dérivés vinyliques). Cette grande vitesse de réaction peut être rapprochée du caractère très nucléophile de Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup> qui apparaît, d'après la classification de Pearson comme le plus nucléophile de tous les complexes cobalt-base de Schiff, et peu différent, sur ce point, de la cobalamine. Si l'on compare les vitesses de réaction des différents RX avec Co<sup>I</sup>Salen<sup>-</sup>, on constate que, pour le même halogénure, les composés allyliques sont ceux qui réagissent le plus rapidement. Le classement est le suivant: Allyle > benzyle > alkyle > vinyle.

Dans le cas où RCo<sup>III</sup>Salen<sup>-</sup> est relativement stable, nous avons pu calculer la vitesse de rupture de la liaison Co-C. Cette vitesse décroît dans l'ordre: allyle > benzyle > alkyle.

La réduction exhaustive électroassistée des halogénures RX en présence de Co<sup>I</sup>Salen au potentiel de réduction de RCo<sup>III</sup>Salen apparaît possible avec de bons rendements dans la plupart des cas examinés (cf. Tableau 4). Cette réduction est monoélectronique, comme le montrent à la fois l'analyse des courbes voltampérométriques et la coulométrie dans le cas de R = benzyle, alkyle ou allyle, et nous n'avons pas observé la seconde étape, également monoélectronique, signalée par Brockway et al. [25] ou par Costa et al. [37] avec certains alkyles.

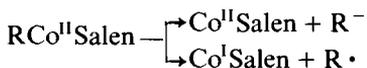
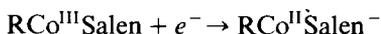
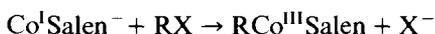
\* Anion bis(diméthylglyoximato)-pyridine cobalt(I). Le mécanisme envisagé est une substitution de l'halogénure avec rétention de configuration.

Le mode de décomposition de  $\text{RCo}^{\text{II}}\text{Salen}^-$  qui peut conduire, soit à un radical, soit à un anion semble dépendre de la nature de R :



Les conditions de réduction adoptées s'avèrent favorables à la formation de liaisons C-C par homocouplage (formation de R-R) ou hétérocouplage (formation de R-R') par coulométrie en présence de RX et R'X si le milieu est suffisamment anhydre. Nous avons montré que d'excellents rendements de couplage pouvaient être obtenus en déshydratant préalablement à l'aide de  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ .

En ce qui concerne l'hétérocouplage, plusieurs schémas de formation de  $\text{RR}'$  peuvent être envisagés. Compte tenu des conditions d'électrolyse, le schéma suivant peut être proposé :



En effet l'électrolyse à un potentiel de réduction  $E$  tel que :  $E_{1/2} \text{RCo}^{\text{III}}\text{Salen} > E > E_{1/2} \text{R}'\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}$  ne permet pas le passage par une espèce  $\text{R}'\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}$  et implique donc la formation de  $\text{RR}'$  selon le schéma ci-dessus. La formation de  $\text{RR}'$  pourrait cependant passer par des intermédiaires réactionnels plus complexes comme, par exemple, des dérivés dialkylés  $\text{RR}'\text{CoSalen}$  instables. De tels dérivés ont été préparés ou mis en évidence avec d'autres complexes modèles de la vitamine  $\text{B}_{12}$  [37,38].

L'orientation de la réaction vers la formation d'un composé particulier pourra résulter d'un choix judicieux des rapports de concentration  $\text{RX}/\text{R}'\text{X}$ .

La présente étude ne concerne que quelques exemples choisis dans différentes familles de dérivés halogénés particulièrement représentatifs. Elle montre que le  $\text{CoSalen}$  s'avère un très bon médiateur de la réduction électroassistée des halogénures et peut conduire à la formation de liaisons carbone-carbone avec de bons rendements dans les conditions opératoires adoptées. Des résultats comparables peuvent être obtenus avec des composés à double liaison activée, sur le modèle des travaux réalisés par Scheffold avec d'autres complexes du cobalt [2]. Des travaux sont actuellement en cours.

## Remerciements

Nous remercions MM. A. Gaudemer, J. Périchon et B. Trémillon pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours du travail et Y. Robin pour sa collaboration.

Cette recherche a fait l'objet d'un contrat CNRS (Pirsem No. 980025) et est financée conjointement par le CNRS et l'AFME.

## Bibliographie

- 1 G. Wilkinson, R.D.W. Kemmit et D.R. Russel dans: 'Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 5, Pergamon, New York, 1982.
- 2 R. Scheffold (Ed.) Modern Synthetic Methods, Vol. 3, Wiley, New York, 1983.
- 3 K.M. Smith, Porphyrins and metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 4 H.A.O. Hill, J.M. Pratt, M.P. O'Riordan, F.R. Williams et R.J. Williams, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1859.
- 5 A. Puxeddu, G. Costa et N. Marsich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1489.
- 6 S. Margel et F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1232.
- 7 R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, R. Orlinski et Z. Chilmoneczyk, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1791.
- 8 R. Scheffold et E. Amble, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 629.
- 9 R. Scheffold et R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7200.
- 10 R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold et L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3642.
- 11 M.D. Le Hoang, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre-et-Marie Curie, Paris, 1980.
- 12 M.N. Ricroch et A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 119.
- 13 D. Lexa, J.M. Saveant et J.P. Soufflet, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 159.
- 14 M.D. Le Hoang, Y. Robin, J. Devynck, C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1981) 119.
- 15 G. Costa, G. Mestroni, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2869.
- 16 A. Kapturkiewicz et B. Behr, *Inorg. Chim. Acta*, 69 (1983) 247.
- 17 O. Reyes-Salas, Thèse 3ème cycle, Université P. et M. Curie, Paris, 1982.
- 18 M. Le Demezet, Thèse, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 1970.
- 19 M. Troupel, Thèse, Université Paris-Val-de Marne-Creteil, 1980.
- 20 C. Chevrot, K. Kham, J.F. Fauvarque et J. Perichon, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 139.
- 21 R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1351.
- 22 R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- 23 L. Nadjo et J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 113.
- 24 G. Costa, G. Mestroni et L. Stefani, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 493.
- 25 D. Brockway, B.O. West et A.M. Bond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1891.
- 26 G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1973) 2034.
- 27 J. Halpern, F.T.T. Ng et G.L. Rampel, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7124.
- 28 G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Bioelectrochem. and Bioenergetics*, (1974) 129.
- 29 G.N. Schrauzer et E. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3341.
- 30 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6806.
- 31 K.L. Brown, A.W. Awtrey et R. Legates, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 823.
- 32 S.P. Tucker, Ph. D. Dissertation, The University of North Carolina, Chapel Hill, 1975.
- 33 M.D. Johnson et B.S. Meeks, *J. Chem. Soc. B*, 1971 185.
- 34 D. Dodd, M.D. Johnson, B.S. Meeks, D.M. Titchmarsh, K.N. van Duong et A. Gaudemer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1976) 1261.
- 35 G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *Experientia. Suppl.*, 18 (1971) 235.
- 36 D. Lexa, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3504.
- 37 G. Costa, G. Mestroni, T. Licari et E. Mestroni, *Inorg. Nucl. Chem., Letters*, 5 (1969) 561.
- 38 E. Ochiai, K.M. Long, C.R. Sperati et D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3201.