

Preliminary communication

PERTURBATION PAR L'OXYGENE DE L'OXYDATION ANODIQUE DE L'ANION COMPLEXE $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$

W.P. FEHLHAMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg (R.F.A.)

et C. MOINET*

*Laboratoire d'Electrochimie, ERA 896 Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu
 35042 - Rennes Cedex (France)*

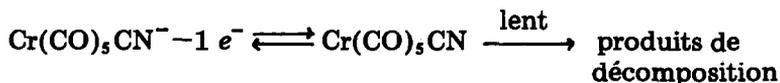
(Reçu le 18 juillet 1983)

Summary

Paramagnetic $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ produced by oxidation of $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ in non-aqueous media reacts with molecular oxygen. Formation with evolution of variable amounts of CO_2 of a postulated μ -peroxodichromium species depends on the nature of the solvent; DMF is oxidized but acetonitrile not since in this case the starting complex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ is oxidized, probably by decomposition products of the μ -peroxo compound.

L'oxygène moléculaire est connu pour réagir rapidement avec les espèces radicalaires [1] et pour déstabiliser de nombreux composés organométalliques. Nous présentons ici un exemple particulier de l'action de l'oxygène et du solvant sur l'espèce paramagnétique formée par oxydation anodique de l'anion $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$.

En milieu DMF, sous azote ou sous argon, l'oxydation de l'anion $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$, sur électrode de carbone vitreux ou de platine, est réversible pour des vitesses de balayage des potentiel supérieures ou égales à 0.1 V s^{-1} (Fig. 1a) et irréversible pour des vitesses inférieures ou égales à 0.01 V s^{-1} . La réaction met en jeu un transfert monoélectronique comme cela a été proposé pour l'oxydation des complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^-) en milieu non aqueux [2-4]:



Il apparaît, en outre, deux stades d'oxydation non réversibles à des potentiels plus positifs.

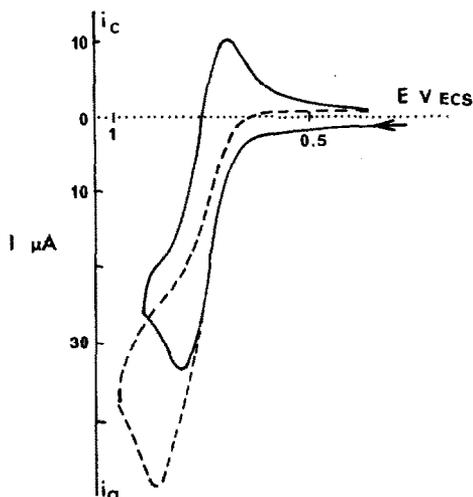


Fig. 1. Voltammogrammes de $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ ($c \ 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) à une électrode de carbone vitreux; milieu $\text{DMF} + \text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$, 0.1 M ; $v \ 0.1 \text{ V s}^{-1}$; 25° C . — sous N_2 ; - - - - sous O_2 .

L'allure des voltammogrammes est totalement modifiée lorsque la solution contient de l'oxygène (Fig. 1b); on note en particulier l'irréversibilité de la première oxydation pour des vitesses de balayage des potentiels inférieures à 0.5 V s^{-1} . Après élimination de l'oxygène par un courant d'azote, le premier système redevient réversible, ce qui confirme la stabilité du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ initial vis-à-vis de l'oxygène.

En milieu acétonitrile, le phénomène est nettement moins marqué puisque le premier stade d'oxydation reste pratiquement réversible sous oxygène; des modifications apparaissent cependant dans la partie la plus anodique des voltammogrammes (Fig. 2).

Les résultats des électrolyses, sur anode de carbone vitreux de grande surface, à un potentiel correspondant à la première vague, dépendent de la nature du solvant et des conditions opératoires (Tableau 1).

Dans tous les cas, un dégagement gazeux de monoxyde de carbone est mis en évidence par spectrométrie de masse. Le dioxyde de carbone formé lors des électrolyses conduites sous oxygène, est caractérisé soit par spectrométrie de masse, soit par dégagement dans de l'eau de chaux ou dans une solution titrée de soude. Un dosage potentiométrique de la solution de soude, après électrolyse, montre qu'en milieu DMF, il apparaît une mole de CO_2 par mole de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ initial et seulement une demi mole en milieu acétonitrile. Par ailleurs, en milieu acétonitrile, l'intensité du courant d'électrolyse chute rapidement pour atteindre 10% de la valeur initiale après échange d'environ 0.3 mole d'électrons par mole de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ puis décroît lentement jusque 1.6 mole d'électrons.

Une étude parallèle [5] relative à l'oxydation du ferrocène, sur carbone vitreux, à un potentiel correspondant à la formation du cation ferricinium ($E + 1 \text{ V ECS}$) complète les résultats précédents; il a en effet été montré que l'ion ferricinium produit par oxydation anodique du ferrocène est très sensible à la présence d'oxygène en solvants polaires aprotiques [6]. L'oxydation du ferrocène en milieu DMF et sous oxygène, consomme deux moles d'électrons

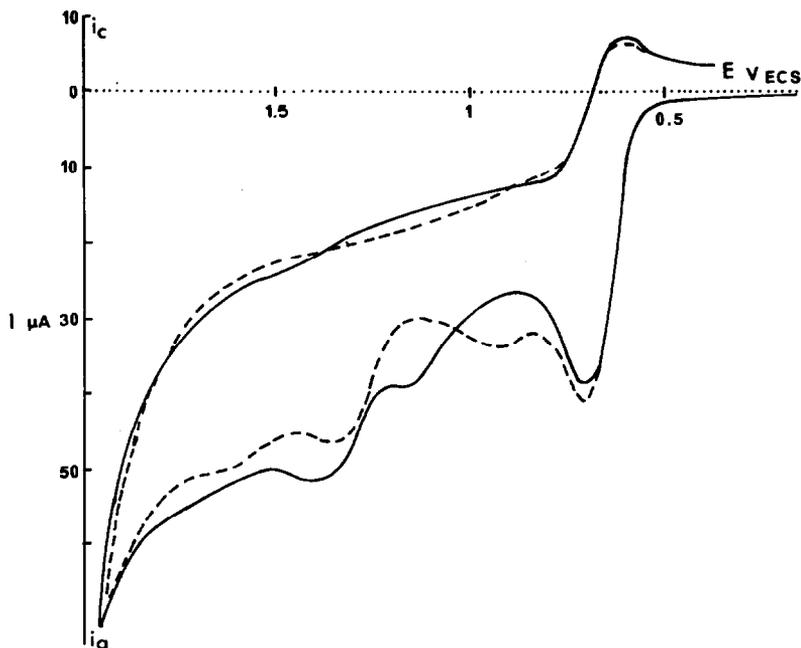


Fig. 2. Voltammogrammes de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ ($c 2 \times 10^{-3} \text{ M}$) à une électrode de carbone vitreux; milieu $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, 0.1 M ; $\nu 0.1 \text{ V s}^{-1}$; 25° C . — sous N_2 ; - - - - sous O_2 .

TABLEAU 1

OXYDATIONS COULOMETRIQUES SUR ANODE DE CARBONE VITREUX (diamètre 4 cm) DE $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ ($c 10^{-2} \text{ M}$); $E 0.85 \text{ V ECS}$; milieu DMF (a) ou acétonitrile (b) + $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 0.1 M (100 cm^3)

	Milieu	n	Remarques
Sous N_2	DMF, CH_3CN	2	dégagement de CO
Sous O_2	DMF ^a	2	dégagement de $\text{CO} + \text{CO}_2$
	CH_3CN ^b	1.6	

^a 1 mole CO_2 /mole $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$. ^b 1/2 mole CO_2 /mole $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$.

par mole; il y a dégradation du ferricinium et production d'une demi mole de CO_2 par mole de ferrocène initial. En milieu acétonitrile, il ne se forme pas de CO_2 , mais un composé ionique marron précipite et le résultat coulométrique ne dépasse pas 1/3 de mole d'électrons par mole.

Ces différentes observations semblent montrer que, quel que soit le solvant, une mole de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ ne donne naissance qu'à une demi mole de CO_2 ; la demi mole supplémentaire produite en milieu DMF résulte alors de l'oxydation du solvant (nous avons vérifié par ailleurs qu'elle ne pouvait provenir de l'oxydation de l'électrode de carbone vitreux).

Pour rendre compte des résultats expérimentaux, il est alors nécessaire de considérer un couplage entre l'espèce paramagnétique $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ électrogénérée et l'oxygène. Le couplage de l'oxygène se ferait avec le métal central pour conduire à un complexe μ -peroxo dichrome comme cela a été montré pour des complexes du cobalt [7,8]; la formation d'un pont oxygène entre

deux ligandes, postulée pour d'autres complexes [9–11], ne peut être retenue dans ce cas, elle conduirait probablement à la production d'une mole de CO_2 par mole de complexe initial, par analogie avec l'oxygénation de ligandes nitrosyle dans des complexes du nickel et du platine [10].

En milieu DMF, le couplage entre $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ et l'oxygène se fait à l'électrode (cf. voltammétrie cyclique) et le complexe μ -peroxo ainsi formé oxyde rapidement le solvant; cette oxydation constituerait la force motrice de la réaction de couplage. Les produits de la réaction entre le composé μ -peroxo et le DMF évoluent alors avec intervention probable d'un nouvel intermédiaire qui se décompose en perdant deux moles de CO_2 , l'une provenant globalement du complexe μ -peroxo, l'autre du DMF.

Par contre, en milieu acétonitrile, la réaction de couplage entre $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ et l'oxygène est plus lente et l'entité μ -peroxo résultante n'est plus oxydante pour le solvant. Pour rendre compte du résultat coulométrique, il est nécessaire de considérer l'oxydation en solution du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$, soit par le composé μ -peroxo, soit plus probablement par ses produits d'évolution; si l'on se réfère au résultat obtenu lors de l'électrolyse du ferrocène dans les mêmes conditions, nous pouvons admettre que deux moles de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ s'oxydent en solution pour une mole à l'électrode. Les produits d'évolution réagissent ensuite lentement à l'électrode.

L'exemple présenté montre que, même dans le cas d'une oxydation anodique, il est prudent de désaérer les solutions à électrolyser; cette opération s'avère indispensable lorsque l'espèce électrogénérée est paramagnétique. En effet, les études que nous poursuivons tendent à démontrer la quasi généralité de la réaction entre l'oxygène et des espèces organiques ou organométalliques paramagnétiques produites par oxydation en milieu non aqueux; la réaction apparaît particulièrement rapide lorsque l'adduit formé oxyde le solvant (DMF, DMSO, alcools) et plus lente lorsqu'il n'oxyde pas le solvant (acétonitrile, dichlorométhane, acétone). Nous nous attachons actuellement à préciser la structure et le mode d'évolution des produits de couplage ainsi formés.

Bibliographie

- 1 J. Kochi, *Free radicals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1973.
- 2 M.K. Lloyd, J.A. Mc Cleverty, D.G. Orchard, J.A. Connor, M.B. Hall, I.H. Hillier, E.M. Jones et G.K. Mc Ewen, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1743.
- 3 A.M. Bond, J.A. Bowden et R. Colton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 602.
- 4 A.M. Bond et R. Colton, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 446.
- 5 W.P. Fehlhammer et C. Moinet, *J. Electroanal. Chem.*, 158 (1983) 187.
- 6 M. Sato, T. Yamada et A. Nishimura, *Chem. Lett.*, (1980) 925.
- 7 F.R. Fronczek, W.P. Schaefer et R.E. Marsh, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 611.
- 8 J.D. Ortego et M. Seymour, *Polyhedron*, 1 (1982) 21.
- 9 H. Kojima, S. Takahashi et N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 230.
- 10 R. Ugo, S. Bhaduri, B.F.G. Johnson, A. Khair, A. Pickard et Y. Benn-Taarit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 694.
- 11 N.A. Vol'kenau et V.A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) C7.