

*Journal of Organometallic Chemistry*, 326 (1987) 117-138  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

**ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE PHENYLENE-  
BIS(SALICYLIDENE IMINATO)COBALT EN SOLUTION ET DU COMPLEXE  
POLYCONDENSE EN SOLUTION ET FIXE SUR L'ELECTRODE.  
APPLICATION A LA REDUCTION ELECTROASSISTEE  
DU CHLORURE DE BENZYLE**

FETHI BEDIQUI, YVETTE ROBIN, JACQUES DEVYNCK \*

*Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Appliquée (U.A. 216 du CNRS), ENSCP,  
11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)*

CLAUDE BIED-CHARRETON

*Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique (U.A. 255 du CNRS), Université Paris-Sud,  
91401 Orsay (France)*

(Reçu le 6 octobre 1986)

### Summary

The electrochemical behaviour of CoSaloph (Saloph = phenylbis(salicylidene-iminato)) was investigated in solution in organic solvents.

The polymer complexes  $\text{Co}(\text{Saloph})_n$  have been prepared and modified electrodes coated with a film of polymer or with a mixture of graphite and polymer have been prepared and their electrochemical properties compared to those of the monomer.

Quantitative electro-assisted reduction of benzyl chloride at controlled potential was performed with both types of complexes. In spite of poor yields, this example demonstrates the possibility of the transposition of homogeneous catalysis with coordination compounds on modified electrodes in the field of organic electro-synthesis.

### Résumé

Les propriétés électrochimiques du complexe base de Schiff phénylène bis(salicylidène iminato)cobalt (ou CoSaloph) et du complexe polymère correspondant  $(\text{CoSaloph})_n$  sont mises à profit pour étudier la réduction électroassistée du chlorure de benzyle ( $\text{RX} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) dans différents solvants organiques à 25 °C.

\* A qui adresser la correspondance.

On analyse tout d'abord le processus catalytique de réduction de  $C_6H_5CH_2Cl$  en solution en présence de ces complexes par voltammétrie cyclique, et on précise le comportement du complexe polymère  $(CoSaloph)_n$  en phase supportée (fixé sur l'électrode).

On réalise par la suite la réduction exhaustive par coulométrie à potentiel imposé du dérivé halogéné en présence de  $CoSaloph$  et  $(CoSaloph)_n$  en solution et en présence de  $(CoSaloph)_n$  fixé sur l'électrode. Dans ce dernier cas, le rendement reste faible mais on montre ainsi la possibilité de transposer en phase supportée le processus catalytique de réduction de  $RX$  par l'électrode modifiée.

## Introduction

La réduction électrochimique directe des halogénures organiques en milieu aprotique est observée généralement à des valeurs de potentiel très basses, de l'ordre de  $-2.3$  V/ECS [1]. La réaction peut cependant être effectuée à des valeurs de potentiels beaucoup moins négatives en présence de composés de coordination qui jouent alors le rôle de médiateurs. De nombreux complexes de coordination à bas degré d'oxydation sont connus comme étant des médiateurs. Les études sur ce sujet ont fait l'objet d'une récente mise au point [2].

En présence de médiateur, la réduction des halogénures organiques passe par l'intermédiaire d'un complexe à liaison métal-carbone dont la stabilité dépend, entre autres facteurs, de la nature du métal. Dans le cas du cobalt, les complexes les plus utilisés sont: la vitamine  $B_{12}$  et ses dérivés [3-5], les bases de Schiff [6-12], les porphyrines [5,13], les complexes de bipyridyle [14] etc.

Le rôle catalytique des complexes du cobalt dans la réduction de composés organiques peut être représenté selon le Schéma 1. Le composé de coordination  $[Co^{II}]$  ou  $[Co^{III}]$  est initialement réduit sous la forme  $[Co^I]$  qui réagit avec un halogénure organique  $RX$  pour former le complexe intermédiaire  $[RCo]$  à liaison cobalt-carbone. Ce complexe est lui-même réductible par voie chimique ou

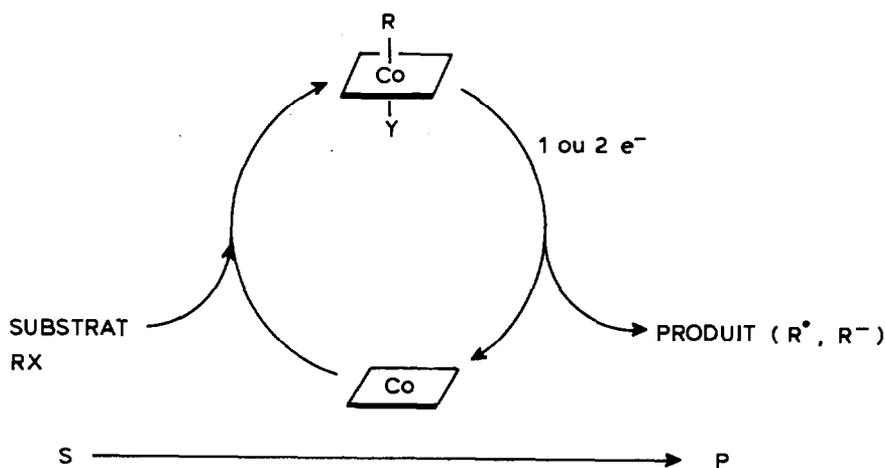


SCHÉMA 1. Rôle catalytique des complexes du cobalt dans la réduction des composés organiques  $RX$ .

électrochimique, ou décomposable photochimiquement ou thermiquement, avec rupture de la liaison Co-C.

Bien que fréquemment mise en évidence par voltammétrie ou polarographie, la réduction électroassistée de RX en présence de complexes du cobalt n'a pas été souvent conduite sur la plan préparatif jusqu'à la caractérisation de produits de réaction. De ce point de vue, on peut citer les travaux utilisant la vitamine B<sub>12</sub> comme médiateur: Hill et coll. [15] ont les premiers isolé des alcanes, des dimères et des alcènes lors de la réduction de RX. Beaucoup plus récemment, Scheffold et coll. [4] ont réalisé la coupure de groupes protecteurs  $\beta$ -haloéthyl ou  $\beta$ -haloester d'acides carboxyliques [16], la réduction des nitriles ou de dérivés carbonyles  $\beta$  insaturés d'oléfinés ou d'halogénures d'alkyles [17], la mise en évidence d'une cyclisation lorsque ces groupements sont fixés sur le même noyau aromatique [18], ainsi que des additions 1,4 sur des oléfines activées [19]. Les mêmes réactions ont été également effectuées avec Co(HDP) (HDP = hexadécaméthyl-diazo-hexahydroporphine). Anson et coll. [14] ont formé le 1-propylène par réduction catalytique du chlorure d'alkyle en présence de Co(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Le complexe CoSalen (Salen = ethylènebis(salicylidène-iminato)) a été utilisé par Costa [6] pour la préparation de 2-méthylpropène à partir du chlorure de t-butyle. L'utilisation de ce complexe pour la réduction de nombreux RX aliphatiques, allyliques et vinyliques a également été envisagée récemment par Duprilot et coll. [12]. En présence de CO<sub>2</sub>, la réduction électroassistée par CoSalen conduit aux acides carboxyliques correspondants [20].

Ces exemples, limités aux seuls cas où l'utilisation du médiateur électrochimique a été envisagée à l'échelle préparative montrent l'intérêt que présentent ces complexes en électrosynthèse organique.

Le succès de l'utilisation de l'électrochimie associée à la catalyse par les complexes de coordination en chimie organique, suscite actuellement des recherches de nouveaux catalyseurs ou de formes plus actives préparées par voie électrochimique. Parmi ces recherches, l'une des voies la plus suivie concerne la mise en oeuvre d'électrodes modifiées par fixation sur la surface de composés de coordination dont les propriétés catalytiques sont connues en phase homogène. Outre l'avantage qui résulte d'une séparation facile du catalyseur, il est possible aussi d'obtenir, par voie électrochimique, des espèces qui peuvent, dans certains cas, s'avérer plus actives que les espèces en solution.

Depuis quelques années, les nombreuses études des électrodes modifiées par fixation de composés de coordination rencontrées dans la littérature mentionnent les possibilités d'application en catalyse [21]. Cependant, très peu d'exemples font état de leur utilisation en électrocatalyse de réductions organiques.

Rocklin et Murray [22] ont montré que les électrodes de graphite et de platine modifiées par fixation covalente de complexes du type métalloporphyrine catalysent la réduction électrochimique de 1,2-dibromoalkyle. Les auteurs n'ont pas étudié la réaction catalysée sur un plan quantitatif et n'ont, par conséquent pas caractérisé les produits formés. Par ailleurs, Kerr et Miller [23] ont montré la possibilité d'utilisation des électrodes modifiées par dépôt de film polymère (poly-*p*-nitrostyrène) pour réduire électrochimiquement le 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane en stilbène, sans développer d'application quantitative du fait de la faible stabilité du matériau dans les solvants utilisés. Deronzier et coll. [24] ont très récemment montré la possibilité d'utiliser des électrodes modifiées par dépôt de film polypyrrole-viologène pour catalyser la réduction électrochimique de composés du type dibromo-allyle. Le

rendement électrocatalytique reste médiocre, à cause probablement de la faible activité catalytique du viologène incorporé dans le polypyrrole, d'une mauvaise perméabilité du polymère et de la mauvaise conductivité du support polypyrrole dans le domaine des potentiels concernés. Ces auteurs ont par ailleurs étudié les électrodes modifiées par des complexes monobipyridine tricarbonyl du rhénium(I) ainsi que leur application à la réduction électrocatalytique du  $\text{CO}_2$  [25].

En ce qui concerne plus précisément les complexes bases de Schiff et porphyrines, un seul exemple est proposé par Scheffold et coll. [26]; il porte sur l'utilisation d'électrodes modifiées par fixation de la vitamine  $\text{B}_{12}$  (la vitamine  $\text{B}_{12}$  est modifiée chimiquement puis fixée sur un polymère, type Araldite) en électrocatalyse photoassistée de réduction de dérivés halogénés. Aussi il n'est donc pas étonnant que les données théoriques citées dans la littérature n'aient pas encore trouvé de support expérimental en électrocatalyse organique. La difficulté est due principalement à une mauvaise adaptation des électrodes modifiées aux conditions expérimentales requises, qui s'avèrent relativement complexes en électroréduction organique.

Ces quelques exemples constituent les rares applications en catalyse organique électroassistée, en dehors de celle envisagée dans notre étude. Ils suffisent cependant pour montrer qu'il existe des possibilités d'application des électrodes modifiées dans ce domaine.

Dans la présente étude nous avons envisagé d'utiliser comme catalyseur un complexe cobalt-base de Schiff: CoSaloph et  $(\text{CoSaloph})_n$  \* sous deux aspects:

1. *En solution*: à partir d'une étude du comportement électrochimique de ces deux complexes cobalt-base de Schiff et de leur pouvoir catalytique vis-à-vis de la réduction électrochimique d'halogénure organique, nous avons choisi une réaction "test": la réduction du chlorure de benzyle. Nous avons déterminé le potentiel thermodynamique de réduction du composé intermédiaire  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2][\text{Co}^{\text{III}}]$  ainsi que la cinétique de formation de ce composé et la cinétique de rupture de la liaison cobalt-carbone de ce complexe à l'état réduit. Cette étude cinétique a été réalisée par voltammétrie cyclique. Elle est à comparer à celles décrites avec d'autres complexes (CoSalen [12] et porphyrines de fer et de cobalt [13,27]). Nous avons de plus caractérisé les produits de réduction du chlorure de benzyle formés lors de l'électrolyse exhaustive à potentiel contrôlé.

2. *En phase supportée*: le complexe CoSaloph a été rendu insoluble par polymérisation, et déposé sur l'électrode. Nous avons ainsi tenté la transposition en électrocatalyse supportée de la réaction de réduction du chlorure de benzyle décrite en solution. Le rendement de cette réaction est faible. Il prouve cependant la possibilité de transposer en phase supportée le processus catalytique électroassisté connu en solution.

## Partie expérimentale

### 1. Les complexes du cobalt

CoSaloph a été préparé et purifié suivant les méthodes habituelles.  $(\text{CoSaloph})_n$  a été obtenu par polycondensation chimique de Saloph, suivant la méthode décrite

\* CoSaloph = phénylène-bis(salicylidène iminato)cobalt;  $(\text{CoSaloph})_n$  = CoSaloph polycondensé (polymère).

par Riederer et coll. [28]. La préparation conduit à des polymères de masse molaire très dispersée. Seule la partie insoluble dans les solvants suivants: acétonitrile, eau et THF est sélectionnée. L'analyse, par absorption atomique du complexe a montré qu'il contient  $0.6 \text{ meq g}^{-1}$  de cobalt (le ligand  $(\text{Saloph})_n$  restant n'a pu être séparé). Notons aussi que l'ion central de ce complexe est  $\text{Co}^{3+}$  et que le composé solide cristallise sous la forme de  $(\text{ClCoSaloph})_n$ .

## 2. Solvants et électrolytes supports

Nous avons utilisé le DMSO, purifié suivant la méthode décrite par ailleurs [29] ou le mélange THF/HMPT (40/60 v/v) utilisé par Troupel [30]. L'élimination des traces d'eau présentes dans le mélange solvant + électrolyte a été réalisée par addition de  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  suivant la méthode décrite par Chevrot [31] et utilisée par ailleurs [12].

Le perchlorate de tétraéthylammonium TEAP (Fluka) est recristallisé deux fois dans l'alcool méthylique anhydre, puis séché sous vide à température ambiante. KCl (Carlo Erba),  $\text{KClO}_4$  (Carlo Erba) et les solutions tampons (Merck) sont utilisés tels quels.

## 3. Electrodes

Les courbes voltammétriques des espèces en solution sont obtenues à une microélectrode (tournante ou fixe) d'or Tacussel type EDI ( $\varnothing$  2 mm).

Les courbes voltammétriques des espèces immobilisées sur l'électrode sont obtenues avec deux types d'électrode:

électrode d'or ( $A$   $5 \text{ cm}^2$ ) modifiée par dépôt de film  $(\text{CoSaloph})_n$ . Le film polymère est formé à la surface de l'électrode par dépôt de quelques microlitres de solution de DMSO contenant le complexe  $(\text{CoSaloph})_n$  et évaporation du solvant.

électrode composite formée à partir d'un mélange de quantités égales de graphite et du complexe  $(\text{CoSaloph})_n$  pressé sur une grille de platine ( $\varnothing$  1 cm). La technique de préparation de telles électrodes a été par ailleurs décrite dans la littérature [32].

L'électrode de référence est une électrode au calomel aqueuse (Tacussel type C10) séparée de la solution (dans le cas du DMSO et de THF/HMPT) par un compartiment contenant l'électrolyte support  $0.1 \text{ M}$  dans le solvant organique utilisé.

## 4. Coulométrie

Les réductions quantitatives à potentiel contrôlé sont réalisées dans une cellule à double compartiment sur une grille d'or de grande surface, à l'aide d'un générateur coulométrique Tacussel type GCU couplé à un intégrateur Tacussel type IG5-N.

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

## 5. Analyse chromatographique

L'analyse chromatographique des produits formés en fin de coulométrie est effectuée sur diverses colonnes (SE 30, OV 101 cm) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Intersmat IGC 120 DFL couplé à un intégrateur ICR 1B.

## 6. Conditions opératoires

Toutes les expériences sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon à température ambiante.

## Résultats

### Etude des complexes en solution

1. *Voltammétrie de CoSaloph dans le DMSO.* Les courbes de voltammétrie cyclique de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Saloph}$  dans le DMSO présentent l'allure caractéristique observée avec la plupart des complexes du cobalt. Elles sont représentées sur la Fig. 1. L'analyse de ces voltammogrammes montre que les deux systèmes électrochimiques et monoélectroniques (éq. 1 et 2) sont rapides. L'analyse logarithmique des voltam-



mogrammes hydrodynamiques, représentés sur la Fig. 2 donne, pour le système  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  une pente de 62 mV, proche de la valeur théorique, et une pente de 70 mV pour le système  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . L'écart entre cette valeur expérimentale et la valeur théorique semble être du à une complication cinétique liée à la complexation axiale du cobalt(III) par le solvant [33]. Les potentiels de demi-vagues des deux processus 1 et 2 sont respectivement de  $E_{1/2} = -1.150$  V/ECS et  $E_{1/2} = -0.030$  V/ECS.

2. *Voltammétrie de  $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Saloph})_n^{n+}$  dans le DMSO.* Les voltammogrammes cycliques de  $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Saloph})_n^{n+}$  dans le DMSO montrent deux couples de pics (cf. Fig. 3) similaires à ceux obtenus avec le monomère  $\text{CoSaloph}$ . Par analogie avec ce complexe, il est logique de considérer que chaque couple de pics correspond aux

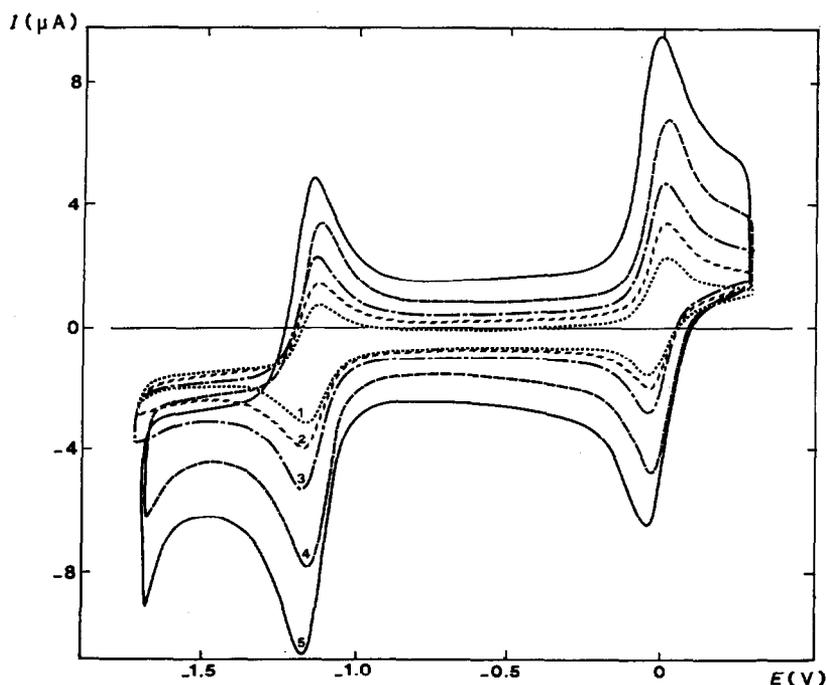


Fig. 1. Voltammogrammes cycliques de  $\text{CoSaloph}$  ( $10^{-3}$  M) en milieu DMSO+TEAP 0.1 M à différentes vitesses de balayage du potentiel  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ); électrode d'or ( $A = 0.031$   $\text{cm}^2$ ); 1:  $v$  25; 2:  $v$  50; 3:  $v$  100; 4:  $v$  200; 5:  $v$  400.

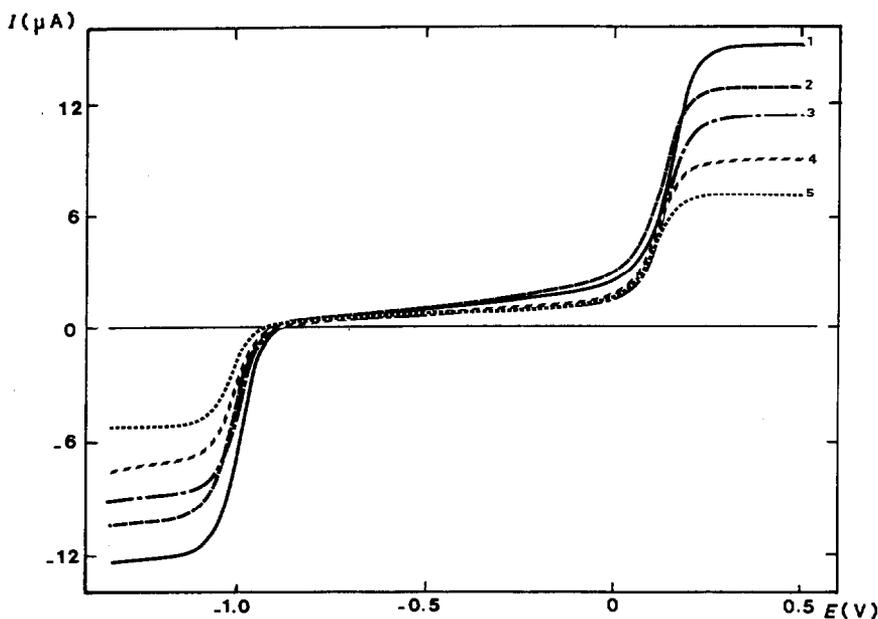
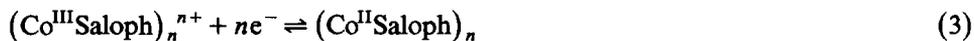


Fig. 2. Voltammogrammes hydrodynamiques de CoSaloph ( $5 \times 10^{-3} M$ ) en milieu DMSO + TEAP 0.1 M. Vitesse de balayage du potentiel  $v$   $5 \text{ mV s}^{-1}$ ; électrode d'or ( $A$   $0.031 \text{ cm}^2$ ); vitesses de rotation  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) de l'électrode: 1:  $\omega$  125; 2:  $\omega$  83; 3:  $\omega$  62.5; 4:  $\omega$  42; 5:  $\omega$  21.

réactions 3 et 4 soit à l'échange d'un électron par entité monomérique (CoSaloph) du polymère.



Par voltammétrie hydrodynamique, on observe deux vagues en réduction qui correspondent aux réactions électrochimiques 3 et 4 et dont les potentiels de demi-vague sont respectivement de  $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) - 0.030 \text{ V/ECS}$  et de  $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) - 1.120 \text{ V/ECS}$ .

#### Voltammétrie du complexe $(\text{CoSaloph})_n$ déposé sur l'électrode

1. *Électrode d'or modifiée par dépôt du film polymère  $(\text{CoSaloph})_n$  non conducteur.* Le voltammogramme cyclique obtenu avec ce type d'électrode modifiée en milieu acétonitrile, est représenté sur la Fig. 4. Il montre deux couples de pics anodiques et cathodiques que nous pouvons attribuer aux systèmes rédox  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  du complexe polymère  $(\text{CoSaloph})_n$  à la surface de l'électrode. Les potentiels d'équilibre, définis par  $E_{\text{eq}} = \frac{1}{2}(E_{\text{p,a}} + E_{\text{p,c}})$ , correspondants sont respectivement  $E_{\text{eq,1}} + 0.170 \text{ V}$  et  $E_{\text{eq,2}} - 1.00 \text{ V}$ .

La mauvaise tenue de ces films polymères dans l'acétonitrile et la faible reproductibilité des résultats ne nous ont pas permis d'exploiter ces électrodes. Les difficultés d'utilisation des complexes polymères insolubles déposés directement sur l'électrode résultent en partie, au moins en ce qui concerne les bases de Schiff, d'une mauvaise conduction électronique du matériau. Pour y remédier, nous avons réalisé des électrodes à partir d'un mélange de polymère et de poudre de graphite.

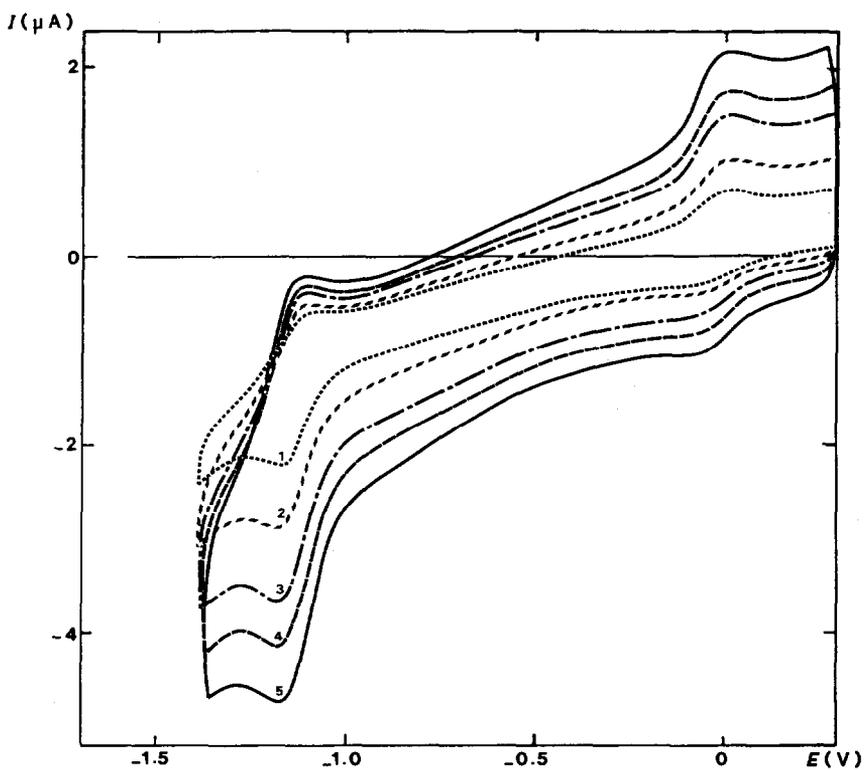


Fig. 3. Voltammogrammes cycliques de  $(\text{CoSaloph})_n$  (0.6 meq. de Co par  $\text{cm}^2$ ) en milieu DMSO+TEAP 0.1 M à différentes vitesses de balayage du potentiel  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ); électrode d'or ( $A = 0.031 \text{ cm}^2$ ); 1:  $v$  50; 2:  $v$  100; 3:  $v$  200; 4:  $v$  300; 5:  $v$  400.

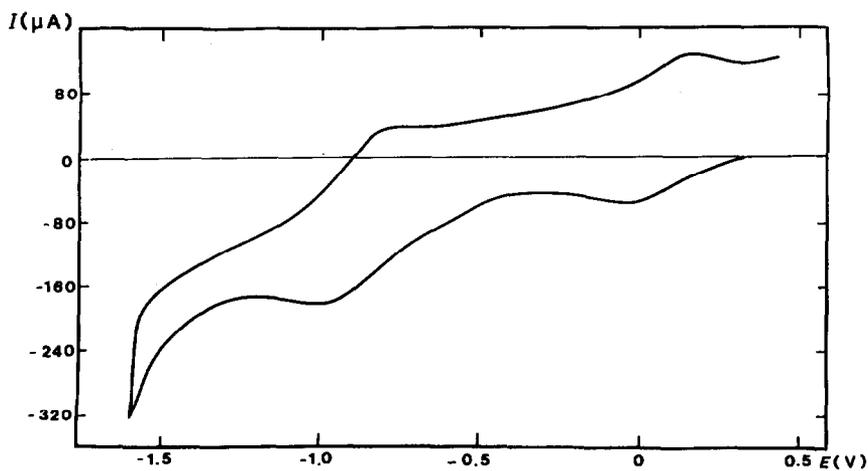


Fig. 4. Voltammogramme cyclique d'une électrode d'or ( $A = 5 \text{ cm}^2$ ) modifiée par dépôt de film polymère  $(\text{CoSaloph})_n$  en milieu acétonitrile+TEAP 0.1 M ( $v$  50  $\text{mV s}^{-1}$ ).

## 2. Electrode "composite": graphite + (CoSaloph)<sub>n</sub>.

Ces électrodes sont stables dans les divers solvants utilisés (acétonitrile, eau à différents pH (0 à 11)). Les voltammogrammes cycliques qui sont présentés dans cette étude sont limités à l'intervalle de potentiel (-0.5 V; 0.5 V). En dehors de ce domaine, la mauvaise définition des voltammogrammes induite probablement par un courant capacitif trop important par rapport au courant faradique aux valeurs de potentiel où l'on prévoit l'observation du système Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup>. C'est donc le système Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> qui permet de caractériser la présence du complexe dans l'électrode composite, et non le système catalytique lui-même (Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup>).

### Milieu acétonitrile

Les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage du potentiel, en milieu acétonitrile + TEAP, sont représentés sur la Fig. 5. Ils présentent un pic en oxydation, au potentiel  $E_{p,a}$  et un pic en réduction, au potentiel  $E_{p,c}$ , caractéristiques du système Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> du complexe (CoSaloph)<sub>n</sub>. L'analyse de  $E_{p,a}$ ,  $E_{p,c}$  et des courants de pics  $i_{p,a}$  et  $i_{p,c}$  en fonction de la vitesse de balayage  $v$  montre: 1. Une variation de  $i_p$  en fonction de  $v$  du type  $i_p = \alpha v^\beta$ . La pente des droites  $\log i_p = f(\log v)$ , représentées sur la Fig. 6, donne une valeur de  $\beta = 0.66$ . Ce

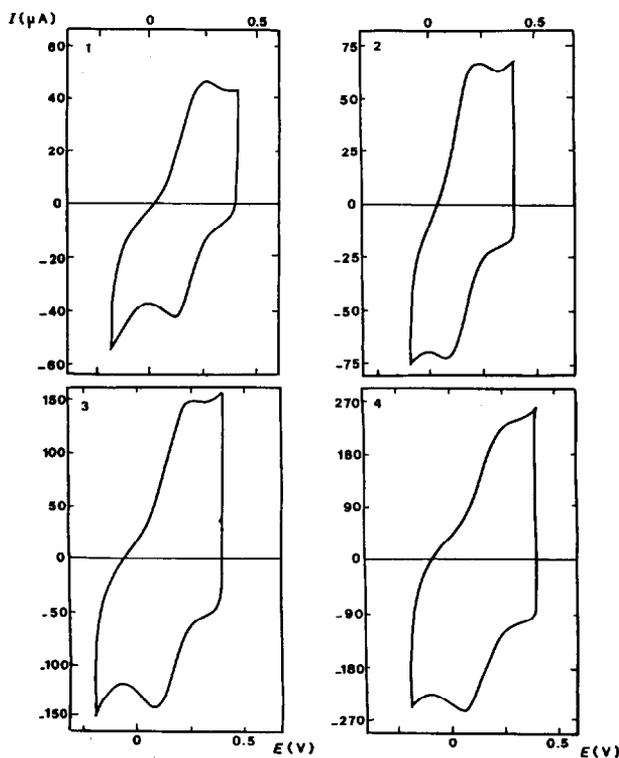


Fig. 5. Voltammogrammes cycliques d'une électrode composite: graphite + (CoSaloph)<sub>n</sub> ( $0.6 \times 10^{-4}$  mole de Co<sup>III</sup>) à différentes vitesses de balayage du potentiel. Système électrochimique: (Co<sup>III</sup>Saloph)<sub>n</sub><sup>3+</sup>/ (Co<sup>II</sup>Saloph)<sub>n</sub>; milieu: acétonitrile + TEAP 0.1 M; 1:  $v$  0.5 mV s<sup>-1</sup>; 2:  $v$  1 mV s<sup>-1</sup>; 3:  $v$  2.5 mV s<sup>-1</sup>; 4:  $v$  5 mV s<sup>-1</sup>.

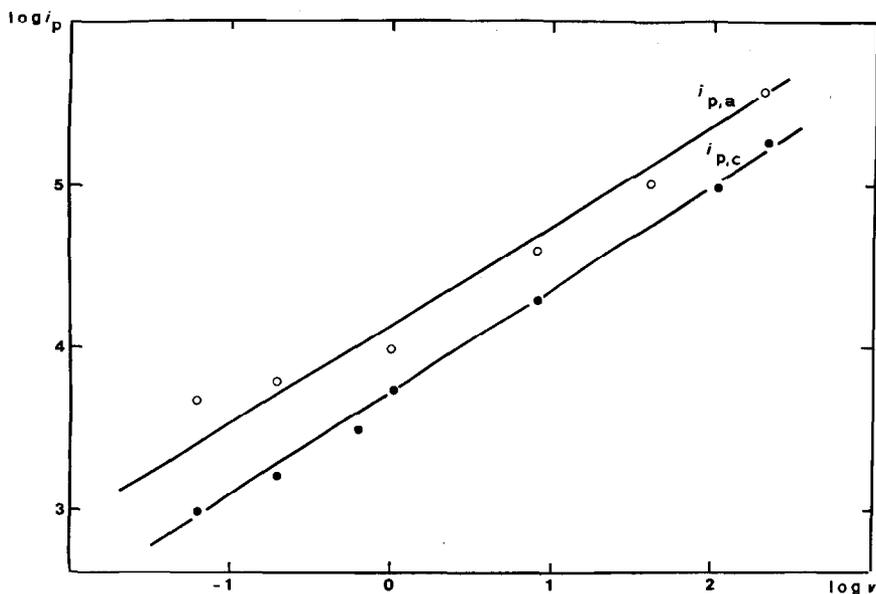


Fig. 6. Variation de  $\log(i_p) = f(\log v)$  d'après les voltammogrammes cycliques de la Fig. 5.

type de variation, avec une électrode composite de graphite + composé électroactif insoluble, a été observée par ailleurs [21,34,35]. Le cas ici est intermédiaire entre celui où la variation de  $i_p$  en fonction de  $v$  est linéaire (l'équilibre thermodynamique pour un système rédox rapide est alors réalisé dans toute l'épaisseur de l'électrode et pour toute valeur du potentiel [21]), et celui où  $i_p$  varie linéairement en fonction de  $v^{1/2}$  (le processus électrochimique est contrôlé par la diffusion semi-infinie, dans l'épaisseur de l'électrode, de la charge électrochimique [21]). 2. Le potentiel d'équilibre tel que nous le définissons par  $E_{eq} = \frac{1}{2}(E_{p,a} + E_{p,c})$  est quasi-constant lorsque la vitesse  $v$  varie. Le Tableau 2 montre la variation des potentiels  $E_{p,a}$  et  $E_{p,c}$  en fonction de  $v$ . On évalue  $E_{eq}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$  0.165 V. 3. Le rendement de l'électrode, calculé à partir du rapport entre les quantités d'électricité  $Q_{ox}$  ou  $Q_{red}$ , déterminées par intégration des courants de pic des voltammogrammes (voir Tableau 1), et la quantité de  $\text{Co}^{\text{III}}$ -initialement introduite dans le mélange de graphite (sous forme de  $(\text{CoSaloph})_n$ ) est de l'ordre de  $1.3 \times 10^{-3}$ . Ce faible rendement est du même ordre de grandeur que celui déjà obtenu par Yu et coll. [34] et Asseraf et coll. [35] avec ce type d'électrode: d'après ces auteurs il est directement lié au nombre de sites de contact triple (centre rédox-électrolyte-graphite) qui est faible dans ce cas.

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES DU SYSTÈME RÉDOX  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  À L'ÉLECTRODE DE GRAPHITE +  $(\text{CoSaloph})_n$  EN MILIEU ACÉTONITRILE + TEAP

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$E_{p,a}$ (V/ECS)	$E_{p,c}$ (V/ECS)	$E_{eq}$ (V/ECS)	$Q_a$ (mC)	$Q_c$ (mC)
0.5	0.220	0.120	0.170	9.5	9
1	0.230	0.100	0.165	9	9
2.5	0.240	0.090	0.165	9	8.5
5	0.260	0.070	0.165	8.5	8

TABLEAU 2

POTENTIEL DE RÉDUCTION DES COUPLES  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  ET  $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}}$  (RX = CHLORURE DE BENZYLE)

Complexe	Milieu	Vitesse de balayage	$E_p$ (V/ECS) $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$	$E_p$ (V/ECS) $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}}$
CoSaloph	DMSO+TEAP	$0.1 \text{ V s}^{-1}$	-1.100	-1.460
$(\text{CoSaloph})_n$	DMSO+TEAP	$0.1 \text{ V s}^{-1}$	-1.130	-1.500

### Milieux aqueux

1. Milieux  $\text{KClO}_4$  0.02 M et  $\text{KCl}$  0.02 M non tamponnés (pH = 6). Les voltammogrammes obtenus dans ces deux milieux aqueux ( $\text{KClO}_4$  0.02 M et  $\text{KCl}$  0.02 M) de pH = 6 sont représentés sur la Fig. 7. Ils présentent un pic en oxydation, au potentiel  $E_{p,a}$  et un pic en réduction, au potentiel  $E_{p,c}$ , caractéristiques du processus rédox  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  du complexe polymère  $(\text{CoSaloph})_n$ . Le potentiel d'équilibre de ce système,  $E_{eq} = \frac{1}{2}(E_{p,a} + E_{p,c})$  est quasi constant lorsque la vitesse de balayage de

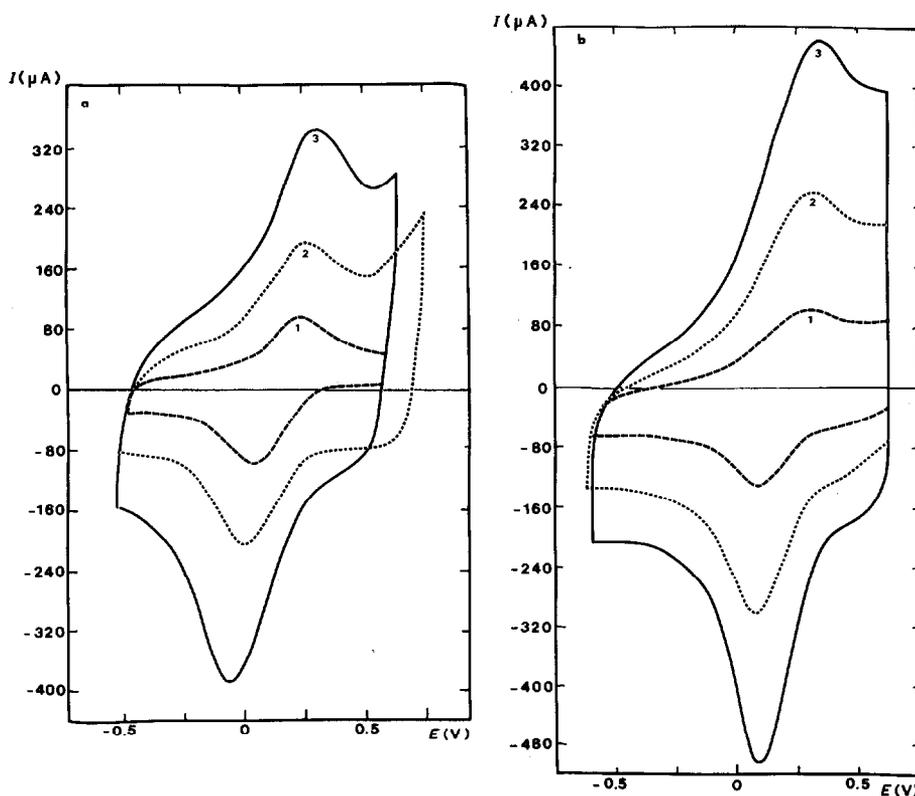


Fig. 7. Voltammogrammes cycliques d'une électrode composite graphite +  $(\text{CoSaloph})_n$  ( $0.6 \times 10^{-4}$  mole de  $\text{Co}^{\text{III}}$ ) en milieu aqueux (pH = 6) à différentes vitesses de balayage du potentiel. Système électrochimique:  $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Saloph})_n^+ / (\text{Co}^{\text{II}}\text{Saloph})_n$ . (a) Milieu aqueux  $\text{KClO}_4$  0.02 M. 1:  $v$  2  $\text{mV s}^{-1}$ ; 2:  $v$  5  $\text{mV s}^{-1}$ ; 3:  $v$  10  $\text{mV s}^{-1}$ ; (b) milieu aqueux  $\text{KCl}$  0.02 M. 1:  $v$  2  $\text{mV s}^{-1}$ ; 2:  $v$  5  $\text{mV s}^{-1}$ ; 3:  $v$  10  $\text{mV s}^{-1}$ .

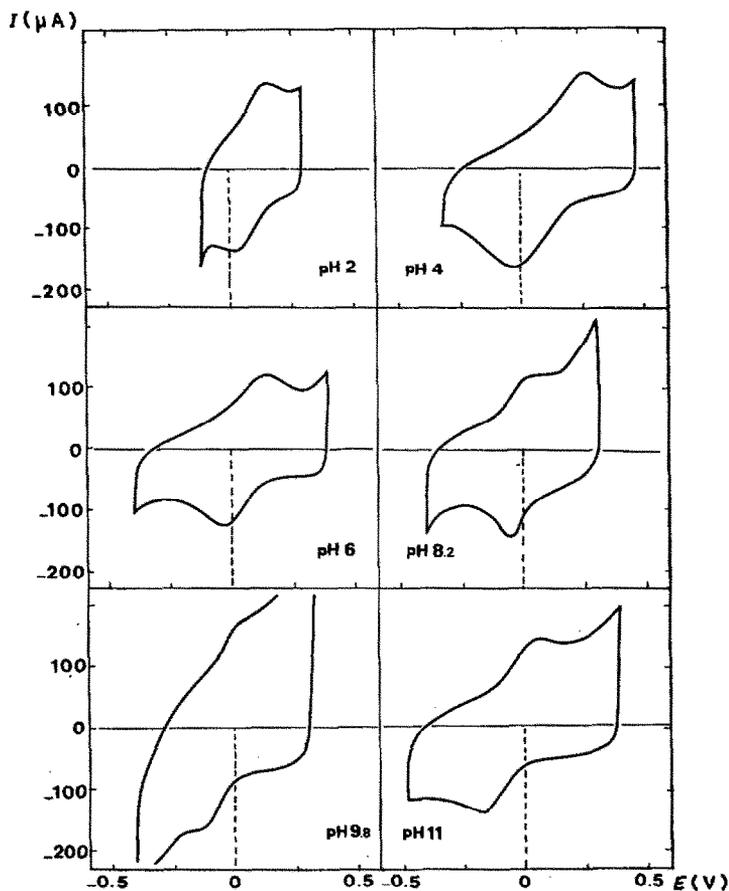


Fig. 8. Voltammogrammes cycliques d'une électrode composite de graphite+(CoSaloph)<sub>n</sub> ( $0.6 \times 10^{-4}$  mole de Co<sup>III</sup> en milieux aqueux à différentes valeurs de pH (milieux tamponnés). Système électrochimique: (Co<sup>III</sup>Saloph)<sub>n</sub><sup>+</sup>/(Co<sup>II</sup>Saloph)<sub>n</sub>. Vitesse de balayage du potentiel  $v$  10 mV s<sup>-1</sup>.

potentiel varie. Ce potentiel a pour valeur:  $E_{\text{eq}} + 0.150$  V en milieu KClO<sub>4</sub> 0.02 M et  $E_{\text{eq}} + 0.110$  V en milieu KCl 0.02 M.

On remarque que la nature de l'électrolyte support n'a pas une grande influence sur le potentiel  $E_{\text{eq}}$ . Les anions Cl<sup>-</sup> ne complexent donc pas le cobalt du (CoSaloph)<sub>n</sub>, au degré d'oxydation Co<sup>III</sup>. Les variations des caractéristiques et  $i_p$ ,  $E_p$  et  $Q$  des voltammogrammes, obtenus dans ces deux milieux, sont comparables à celles décrites dans l'acétonitrile.

2. Influence du pH sur le système Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>. L'acido-basicité du cation cobalt(III) des complexes type cobaloximes, vitamine B<sub>12</sub> et porphyrines a été mise en évidence, à plusieurs reprises [36,37]. Les auteurs définissent généralement deux équilibres acido-basiques Co<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>/Co<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(OH<sup>-</sup>) et Co<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(OH<sup>-</sup>)/Co<sup>III</sup>(HO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

Les voltammogrammes cycliques obtenus avec l'électrode de graphite + (Co<sup>III</sup>Saloph)<sub>n</sub> en milieux aqueux à différents pH (milieux tampons) sont représentés sur la Fig. 8. Ils montrent une variation du potentiel  $E_{\text{eq}}$  du système Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup> en

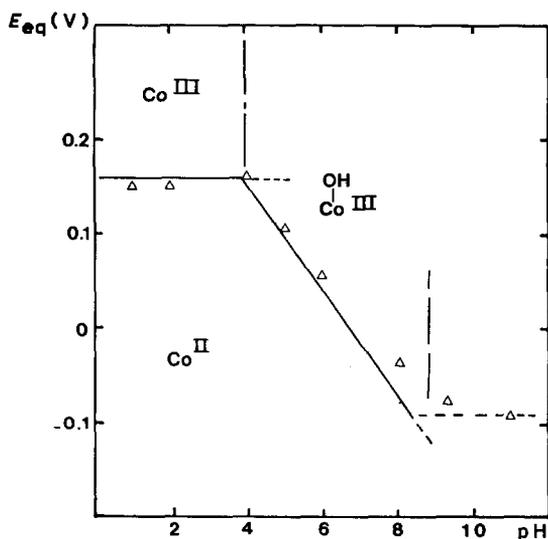
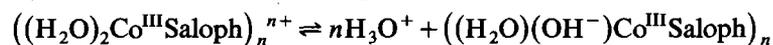


Fig. 9. Variation du potentiel  $E_{eq} = \frac{1}{2}(E_{p,a} \text{ et } E_{p,c})$  du système électrochimique  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  du complexe  $(\text{CoSaloph})_n$  en fonction du pH (d'après les voltammogrammes cycliques de la Fig. 8).

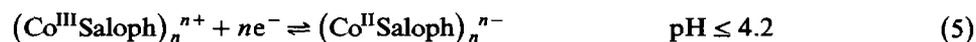
fonction du pH, pour les valeurs de pH > 4. Les variations de  $E_{eq}$  en fonction du pH sont représentées sur la Fig. 9. On remarque:

1. Il n'y a pas de variation du potentiel  $E_{eq}$  du système  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  pour les valeurs de pH comprises entre 1 et 4.
2. La variation du potentiel  $E_{eq}$  pour les valeurs de pH comprises entre 4 et 8.5 est linéaire avec une pente de 60 mV par unité de pH.
3. La variation de  $E_{eq}$  en fonction du pH est difficilement mesurable dans le domaine de pH compris entre 8.5 et 11. Notons que pour les valeurs de pH supérieures à 11, il y a destruction du complexe  $(\text{CoSaloph})_n$  et solubilisation des produits de décomposition.

Ces observations tendent à prouver l'existence d'un équilibre acido-basique du complexe  $(\text{Co(III)Saloph})_n^{n+}$  qui peut s'écrire:



et dont le  $pK_A$  est.  $pK_{A1}$  4.2. Les réactions électrochimiques s'écrivent donc, de façon schématique, de la manière suivante:

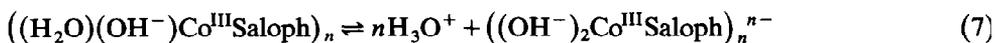


(en faisant abstraction des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ , pouvant coordonner axialement le complexe à l'état  $\text{Co}^{\text{III}}$  (et éventuellement  $\text{Co}^{\text{II}}$ .)

Il est probable, d'après les travaux récents de Kuwana et coll. [38] sur le complexe  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}^*$ , qu'un second équilibre acido-basique du complexe à l'état  $\text{Co}^{\text{III}}$  existe aux valeurs de pH supérieures à 8. En effet, l'existence de l'espèce  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}^-)_2$  est décrite dans la littérature [36-38]. Ces résultats ainsi que les

\*  $\text{CoTMPyP}$  = *meso*-tetrakis(4-méthylpyridinium)porphinatocobalt(III).

observations constatées aux valeurs du pH supérieures à 8.5 (et inférieures à 11) tendent à prouver l'existence de l'équilibre:



dont le  $pK_A$  est proche de  $pK_{A2}$  8.5.

L'impossibilité d'obtenir des résultats à  $\text{pH} > 11$  ne permet pas de confirmer cette valeur. Cette difficulté a également été rencontrée par Kuwana et coll. [38] pour l'étude du comportement acido-basique du  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}$  en phase adsorbée.

L'utilisation de l'électrode composite de graphite a ainsi permis d'élucider le comportement acido-basique de l'ion cobalt(III) du complexe polymère  $(\text{CoSaloph})_n$ , strictement insoluble en milieu aqueux. Ce comportement est analogue à celui des complexes dérivés de la vitamine  $\text{B}_{12}$  précédemment décrite en solution.

*Catalyse homogène de la réduction électrochimique du chlorure de benzyle par les complexes  $\text{CoSaloph}$  et  $(\text{CoSaloph})_n$*

1. *Mise en évidence du processus catalytique.* Les voltammogrammes cycliques de solutions de  $\text{CoSaloph}$  et de  $(\text{CoSaloph})_n$  en présence de chlorure de benzyle ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) sont représentés sur la Fig. 10. Comparés aux voltammogrammes des complexes seuls, ils présentent les modifications suivantes:

Le pic de réduction du système  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  du complexe augmente légèrement et subit un déplacement anodique;

un pic de réduction supplémentaire apparaît à un potentiel plus bas que celui du système  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ , et son intensité croît avec la concentration de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}(\text{RX})$ ; le pic de réoxydation du  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph}$  disparaît;

des pics d'oxydation supplémentaires apparaissent au potentiel du système rédox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  du complexe.

Le déplacement du pic de réduction  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  est caractéristique d'une réaction chimique irréversible entre le complexe  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph}^-$  (ou  $(\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph})_n^{n-}$ ) et  $\text{RX}$  conduisant au composé intermédiaire  $[\text{RCo}^{\text{III}}]$ .

Le pic supplémentaire observé en réduction est attribué à la réduction du complexe intermédiaire  $[\text{RCo}^{\text{III}}]$  d'après la réaction:



Cette réaction de réduction (éq. 8) ne peut pas être confondue avec celle du dérivé  $\text{RX}$  qui intervient à un potentiel beaucoup plus bas (vers  $-2.3 \text{ V/ECS}$ ). Le Tableau 2 rassemble les valeurs du potentiel de pic ( $E_p$ ) des différents systèmes observés en réduction.

2. *Réduction électroassistée préparative du chlorure de benzyle catalysée par le complexe  $\text{CoSaloph}$ .* La réduction coulométrique du complexe  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Saloph}$  en  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph}^-$  au potentiel  $-1.2 \text{ V}$  en présence de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (à 10% près) conduit quantitativement à  $\text{RCo}^{\text{III}}\text{Saloph}$ . Le benzyl-cobalt ainsi formé est réductible; la coulométrie d'une solution de  $\text{RCo}^{\text{III}}\text{Saloph}$  au potentiel  $-1.55 \text{ V}$  met en jeu un Faraday par mole et conduit au composé  $\text{RCo}^{\text{II}}\text{Saloph}^-$  peu stable. La réaction de transfert de charge  $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}-}$  apparaît ainsi couplée avec une réaction chimique irréversible. Par voltammétrie cyclique et à différentes vitesses de balayage du potentiel, il n'a pas été possible de préciser les paramètres cinétiques du transfert de charge seul (dans nos conditions opératoires), le potentiel de demi-vague du processus  $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}-}$  est égal à  $E_{1/2} - 1.432 \text{ V}$ .

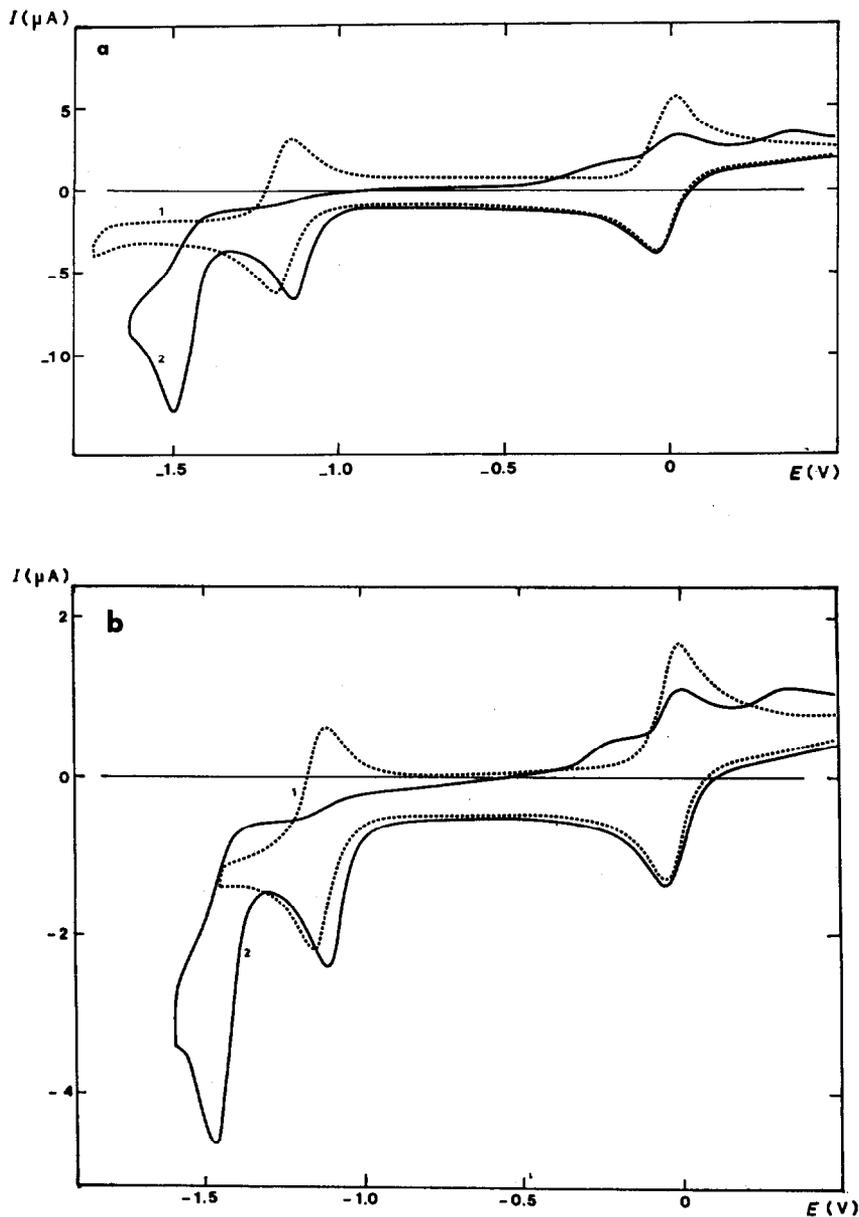


Fig. 10. Influence de  $C_6H_5CH_2Cl$  sur le comportement électrochimique de  $CoSaloph$  ( $10^{-3} M$ ) (a) et  $(CoSaloph)_n$  ( $0.6$  meq. de  $Co$  par  $cm^3$ ); (b) voltammogrammes cycliques à une microélectrode d'or ( $A$   $0.031$   $cm^2$ ) en milieu  $DMSO+TEAP$   $0.1 M$  (vitesse de balayage du potentiel  $v$   $100$   $mV s^{-1}$ ). 1: complexe seul; 2: en présence de  $C_6H_5CH_2Cl$  ( $5 \times 10^{-3} M$ ).

Les conditions de préparation électrochimique du complexe à liaison cobalt-carbone,  $RCo^{III}Saloph$  et de réduction électrochimique de ce composé ainsi mises en évidence nous permettent d'envisager la réduction coulométrique du dérivé benzyle  $C_6H_5CH_2Cl$  catalysée par  $CoSaloph$ . Le Tableau 3 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus. Notons toutefois que le complexe réduit  $Co^I$

TABLEAU 3  
 RÉDUCTION DU CHLORURE DE BENZYLE (RX = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl) EN PRÉSENCE DE CoSaloph ET (CoSaloph)<sub>n</sub>, EN SOLUTION, PAR COULOMÉTRIE À POTENTIEL IMPOSÉ

Milieu	Complexe (mmole)	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl] initial (mmole)	Coulométrie <sup>a</sup> (V/ECS)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl consommé (mmole)	Rendement électrique (%)	Rendement global <sup>b</sup> (%)	Composition de produits	
							RH (%)	RR (%)
THF-HMPT non-déshydraté	CoSaloph 0.5	6.5	-1.55	5.5	96	84.6	25	36
THF/HMPT déshydraté	CoSaloph 0.5	6.5	-1.55	6.25	95	96.3	10.3	86
DMSO non déshydraté	(CoSaloph) <sub>n</sub> 0.24	4.5	-1.6	2.6	82	58	37	2

<sup>a</sup> Durée de la coulométrie: 3 h. <sup>b</sup> Rendement global exprimé en pourcentage du RX consommé, RH = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; RR = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

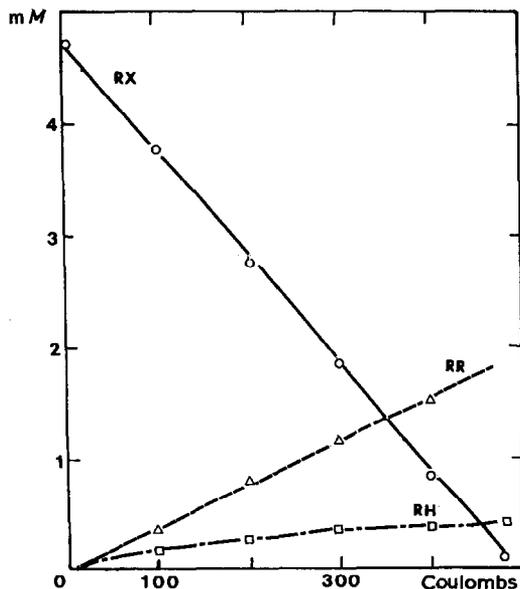
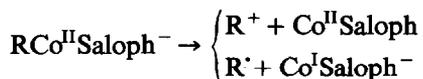


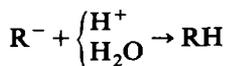
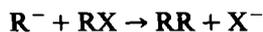
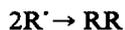
Fig. 11. Evolution de la concentration des différentes espèces présentes lors de la réduction coulométrique de  $C_6H_5CH_2Cl$  à  $-1.5$  V/ECS en présence de CoSaloph. Milieu THF/HMPT (60/40) déshydraté +  $NBu_4BF_4$  0.1 M. RX =  $C_6H_5CH_2Cl$ ; RH =  $C_6H_5CH_3$ ; RR =  $(C_6H_5CH_2)_2$ .

s'avère en général très réducteur, peu stable et peut réagir sur le solvant ou l'électrolyte support [39] en l'absence de RX, mais est beaucoup plus stable dans le mélange THF/HMPT que dans le DMSO. De plus, compte tenu de la complexité des réactions possibles, toutes les espèces formées n'ont pas pu être identifiées. On remarque que se forment principalement le toluène RH et le produit d'homocouplage RR. A la fin de l'électrolyse conduite au potentiel du système  $RCo^{III}Saloph/RCo^{II}Saloph$ , la quantité d'électricité mise en jeu est comprise entre 15 et 20 Faradays par mole de CoSaloph, traduisant le caractère catalytique du processus de réduction. La Fig. 11 montre un exemple d'évolution des concentrations des différentes espèces lors de la réduction catalytique électroassistée de  $C_6H_5CH_2Cl$ . La réaction chimique est lente et le "turn over" du catalyseur a pu être évalué dans certains cas à 20 cycles/h. Il est important de noter aussi qu'en fin de réaction, le complexe CoSaloph n'a subi aucune dégradation.

Par analogie avec le comportement de  $RCoSalen$  [12] et des autres  $[RCo]$  [3-6,14-19,40], on peut envisager la décomposition du complexe benzyl-cobalt intermédiaire à l'état réduit,  $RCo^{II}Saloph^-$ , selon les deux mécanismes suivants:



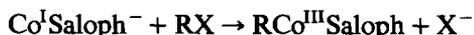
$R'$  et  $R^-$  peuvent évoluer, enfin, de la manière suivante:



Duprilot et coll. [12] ont récemment étudié l'influence du solvant sur la nature des produits obtenus par électrosynthèse. On sait ainsi qu'en déshydratant soigneusement le milieu réactionnel, la formation du dimère RR est favorisée au détriment de celle de RH. On peut donc orienter préférentiellement la réaction vers le composé souhaité, en particulier vers la formation de RR. Les rendements obtenus rendent compte ainsi du devenir de la presque totalité du dérivé halogéné de départ. L'analyse chromatographique atteste de la présence du toluène ( $\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) et de bibenzyle ( $\text{RR} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>).

3. *Réduction électroassistée préparative du chlorure de benzyle par (CoSaloph)<sub>n</sub>*. Compte-tenu des conditions thermodynamiques de la réduction électrochimique du chlorure de benzyle catalysée par le complexe (CoSaloph)<sub>n</sub>, établies précédemment nous avons réalisé la réduction catalytique quantitative de RX, par coulométrie. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Ils montrent, de nouveau, l'influence du milieu sur la nature des produits formés. Par ailleurs, les quantités d'électricité mises en jeu lors de la coulométrie, au potentiel du système rédox  $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}}$ , sont comprises entre 10 et 20 électrons par cobalt du complexe polymère (CoSaloph)<sub>n</sub>; ceci traduit bien le caractère catalytique de processus de réduction.

4. *Etude cinétique*. Le mécanisme de formation de la liaison cobalt-carbone étudié dans ce cas est le suivant:



Dans les conditions de pseudo-premier ordre (excès de RX), la constante de vitesse "apparente" de formation ( $k_f$ ) de la liaison Co-C est calculée à partir de l'expression:  $E_p = E_{1/2} - (RT/nF) 0.78 + RT/2nF \ln \lambda$  [41], avec  $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -1.150 \text{ V}$  et  $\lambda = k_f/a$  ( $a = nF \cdot v/RT$  et  $n = 1$ ). Cette expression est valable dans le cas d'une réaction de transfert de charge rapide ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  dans ce cas) suivie d'une réaction chimique irréversible et uniquement pour les valeurs de  $k_f/a$  supérieures à 5. Les valeurs de  $k_f$  et  $k_2 = k_f/[\text{RX}]$  ( $k_2$ : constante de pseudo-premier ordre) ainsi obtenues sont regroupées dans le Tableau 4.

La rupture de la liaison Co-C résulte des réactions électrochimique et chimique suivantes:

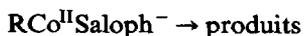
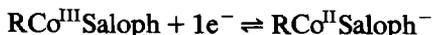


TABLEAU 4

CONSTANTES DE VITESSE DE FORMATION DE LA LIAISON COBALT-CARBONE LORS DE LA RÉACTION DE RX ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) SUR  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph}^-$

$\text{Co}^{\text{II}}\text{Saloph}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	Vitesse de balayage	$k_f$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
	$2 \times 10^{-2} \text{ M}$	de $0.050 \text{ V s}^{-1}$	1077.9	$53.8 \times 10^3$
$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$4 \times 10^{-2} \text{ M}$			
	$6 \times 10^{-2} \text{ M}$	à	2115.0	$52.8 \times 10^3$
		$1 \text{ V s}^{-1}$	3643.0	$60.7 \times 10^3$

$k_2 = (55.76 \pm 0.15) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En considérant la réaction de transfert de charge  $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}}$  rapide, la constante de rupture  $k_f$  peut être estimée à partir de l'expression établie précédemment. Elle a pour valeur  $k_f$   $40 \text{ s}^{-1}$ , et elle ne varie que très légèrement avec la concentration du dérivé halogéné  $\text{RX}$  en solution, ce qui confirme l'ordre 1 de la réaction chimique.

*Réduction électrochimique du chlorure de benzyle catalysée par le complexe  $(\text{CoSaloph})_n$  en phase supportée*

1. *Mise en évidence du processus catalytique.* La Fig. 12 représente les voltammogrammes obtenus avec l'électrode d'or modifiée par dépôt de film polymère  $(\text{CoSaloph})_n$  en milieu acétonitrile, avec et sans chlorure de benzyle en solution. Ces voltammogrammes cycliques présentent les caractéristiques suivantes:

- Le pic de réduction attribué au système rédox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  du complexe augmente légèrement et subit un déplacement anodique en présence de chlorure de benzyle.
- Un pic de réduction supplémentaire apparaît à un potentiel plus bas que celui du système rédox  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ , en présence de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . Il a été vérifié que ce pic ne correspond pas à la réaction de réduction directe du dérivé halogéné.
- Le pic de réoxydation du  $(\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph})_n^-$  disparaît en présence de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Ces caractéristiques sont celles observées lors de l'étude de la réduction électrochimique du chlorure de benzyle catalysée par les complexes cobalt-base de Schiff en solution, elles traduisent donc les mêmes processus réactionnels. Le Tableau 5 regroupe les valeurs de potentiel de pic ( $E_p$ ) des pics observés en réduction.

Ces résultats montrent la possibilité d'utilisation des électrodes modifiées par dépôt de film  $(\text{CoSaloph})_n$  en électrocatalyse de réduction du chlorure de benzyle: le complexe polymère déposé sur l'électrode sous forme de film participe au même

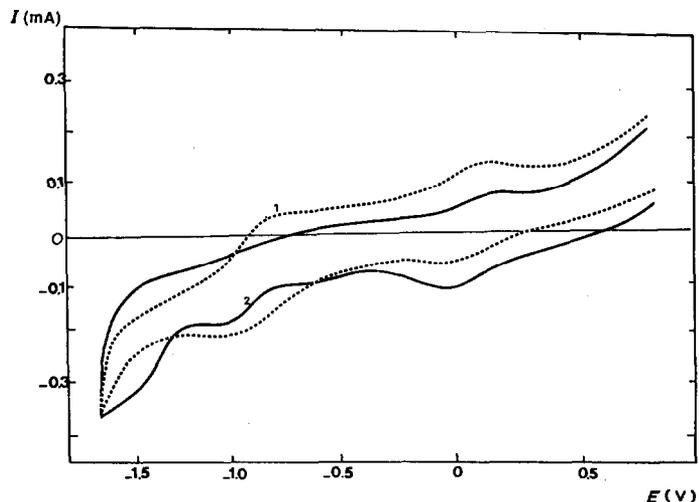


Fig. 12. Mise en évidence du processus électrocatalytique de réduction de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  à une électrode d'or ( $A$   $2 \text{ cm}^2$ ) modifiée par dépôt de film polymère  $(\text{CoSaloph})_n$ . Voltammogrammes cycliques en milieu acétonitrile + TEAP  $0.1 \text{ M}$  (vitesse de balayage du potentiel  $v$   $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) de 1: film  $(\text{CoSaloph})_n$  en absence de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ; 2: film  $(\text{CoSaloph})_n$  avec  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) en solution.

TABLEAU 5

POTENTIEL DE RÉDUCTION DES COUPLES  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}\text{Saloph}_n$  ET  $\text{RCo}^{\text{III}}/(\text{RCo}^{\text{II}}\text{Saloph}_n)^{-}$  À L'ÉLECTRODE D'OR MODIFIÉE PAR DÉPÔT DE FILM  $(\text{CoSaloph})_n$

RX	Milieu	Vitesse de balayage	$E_p$ (V/ECS) $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$	$E_p$ (V/ECS) $\text{RCo}^{\text{III}}/\text{RCo}^{\text{II}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	acétonitrile + TEAP	$0.05 \text{ V s}^{-1}$	-0.980	-1.45

TABLEAU 6

RÉDUCTION DU CHLORURE DE BENZYLE ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) À UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE (graphite +  $(\text{CoSaloph})_n$ ) PAR COULOMÉTRIE À POTENTIEL IMPOSÉ <sup>a</sup> EN MILIEU ACÉTONITRILE NON DÉSHYDRATÉ

Composition de l'électrode	[RX] <sub>initial</sub> (mmole)	[RX] <sub>consommé</sub> (mmole)	Rendement global (%) <sup>b</sup>	Composition des produits	
				RH (%)	RR (%)
Graphite (100 mg) + $(\text{CoSaloph})_n$ (100 mg) soit 0.1 mmole de $\text{Co}^{\text{III}}$	7	2.2	30	22.4	<1

<sup>a</sup> Durée 70 h. <sup>b</sup> Rendement exprimé en pourcentage du RX consommé, RH =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ; RR =  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ .

processus catalytique en phase supportée, et intervient thermodynamiquement de la même manière qu'en solution. La précision des déterminations expérimentales en voltammétrie n'est pas suffisante dans le domaine de potentiel ( $-0.5 \text{ V}$ ;  $-1.5 \text{ V}$ ) pour permettre une exploitation cinétique détaillée selon les théories proposées dans la littérature [42].

2. *Electrocatalyse préparative.* Le Tableau 6 regroupe les résultats de l'électrocatalyse de réduction du chlorure de benzyle par l'électrode "composite" graphite +  $(\text{CoSaloph})_n$  obtenus en milieu acétonitrile, après analyse des produits formés.

Ainsi, à la fin de l'électrolyse conduite à un potentiel proche de celui du système électrochimique  $(\text{RCo}^{\text{III}}\text{Saloph})_n/(\text{RCo}^{\text{II}}\text{Saloph})_n^{-}$ , le produit formé majoritairement est le toluène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (RH). Le très faible rendement de la réaction électrocatalytique en produit d'homocouplage RR s'explique par la présence d'eau en quantité non négligeable dans l'acétonitrile non déshydraté. Ce résultat montre cependant que le processus catalytique de réduction en solution décrit précédemment peut être transposé en phase supportée. Cependant, étant donné la très faible concentration des sites catalytiques effectivement actifs dans l'électrode à pâte de graphite, le "turn-over" du système catalytique peut être estimé à environ 50 cycles/h. L'expérience n'a pas été optimisée et il est certain que le rendement de la réaction de réduction électrocatalysée peut être amélioré, soit en augmentant la surface de l'électrode, soit en utilisant une électrode "composite" percolante.

## Conclusion

La présente étude ne concerne que deux complexes cobalt-base de Schiff choisis dans la famille des composés dérivés des modèles de la vitamine B<sub>12</sub>. Elle montre

que le CoSaloph et le polymère correspondant  $(\text{CoSaloph})_n$ , s'avèrent de bons médiateurs en phase homogène de la réduction électroassistée du chlorure de benzyle qui conduit à la formation de la liaison carbone-carbone avec de bons rendements dans les conditions opératoires adoptées. Cette étude nous permet aussi de prévoir d'autres réactions de réduction de composés organiques, et plus particulièrement des réactions de couplage entre les substrats RX différents, catalysées par ces complexes, suivant les exemples développés par Duprilot et coll. [12] avec le CoSalen.

Cette étude montre aussi que le complexe polymère,  $(\text{CoSaloph})_n$ , assure le même processus catalytique électroassisté de réduction du chlorure de benzyle lorsqu'il est en solution ou en phase supportée. Ce résultat constitue un des rares exemples de catalyse électroassistée supportée de réductions organiques par les complexes de bases de Schiff. Des travaux sont actuellement en cours pour optimiser le processus.

### Remerciements

Nous remercions M.J.C. Folest du Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (UM28 du CNRS) à Thiais 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 M.D. Hawley, dans A.J. Bard et H. Lund (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section*, Vol. 14, 1978, Dekker, New York.
- 2 E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 683.
- 3 G. Wilkinson, R.D.W. Kemmit et D.R. Russel, dans *Comprehensive organometallic chemistry*, Vol. 5, Pergamon, New York, 1982.
- 4 R. Scheffold, *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3, Wiley, New York, 1983.
- 5 K.W. Smith, *Porphyrins and metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 6 A. Puxeddu, G.Costa et N. Marsich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1489.
- 7 M.D. Le Hoang, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1980.
- 8 M.D. Le Hoang, Y. Robin, J. Devynck, C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1981) 119.
- 9 G. Costa, G. Mestroni, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2869.
- 10 A. Kapturkiewicz et B. Behr, *Inorg. Chim. Acta*, 69 (1983) 247.
- 11 O. Reyes-Salas, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1982.
- 12 J.M. Duprilot, F. Bedioui, J. Devynck, J.C. Folest et C. Bied-Charreton, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 77.
- 13 D. Lexa, J.M. Saveant et J.P. Soufflet, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 159.
- 14 S. Margel et F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1232.
- 15 H.A.O. Hill, J.M. Pratt, M.P. O'Riordan, F.R. Williams et R.J. Williams, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1859.
- 16 R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, R. Orlinski et Z. Chilmonczyk, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1791.
- 17 R. Scheffold et E. Amble, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 629.
- 18 R. Scheffold et R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7200.
- 19 R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold et L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3642.
- 20 J.M. Duprilot, Y. Robin, J. Devynck, J.C. Folest et J. Perichon, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 2633.
- 21 R.W. Murray, dans A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 13, Dekker, New York, 1984 et références citées.
- 22 R.D. Rocklin et R.W. Murray, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2104.
- 23 (a) J.B. Kerr et L.L. Miller, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 263; (b) J.B. Kerr, L.L. Miller et M.R. Wan de Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3383.

- 24 L. Coche, A. Deronzier et J.C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 198 (1986) 187.
- 25 S. Cosnier, A. Deronzier et J.C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 207 (1986) 315.
- 26 A. Ruhe, L. Walder et R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta.* 68 (1985) 1301.
- 27 (a) D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6806; (b) D. Lexa, J.M. Saveant et D. Li Wang, *Organometallics*, 5 (1986) 1428.
- 28 W. Sawodny, M. Riederer et E. Urbain, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) 63 (et références citées).
- 29 M. Le Demezset, Thèse de 3ème cycle, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 1970.
- 30 M. Troupel, Thèse, Université Paris-Val de Marne, Créteil, 1980.
- 31 C. Chevrot, K. Kham, J.F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 139.
- 32 B. De Vismes, F. Bedioui, J. Devynck et C. Bied-Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 197.
- 33 L.A. Truxillo et D.G. Davis, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2260 et références citées.
- 34 R. Vallot, A. N'Diaye, A. Bermont, C. Jakubowicz et L.T. Yu, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1501.
- 35 J. Asseraf, Y. Robin, O. Reyes-Salas, F. Bedioui, C. Bied-Charreton et J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 255.
- 36 J.M. Pratt dans *Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>*, Academic Press, 1972.
- 37 D. Lexa et J.M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 235.
- 38 R.J.H. Chan, Y.O. Su et T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3777.
- 39 G. Costa, A. Pexeddu et E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1973) 2034.
- 40 G. Costa, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 63.
- 41 R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- 42 Par exemple: C.P. Andrieux et J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 169 (1984) 9.