

ETUDE DE TRANSFERT D'ELECTRON A PARTIR DE COMPOSES A LIAISONS METAL-METAL

C. GIANNOTTI^x et G. MOUSSET^{xx}

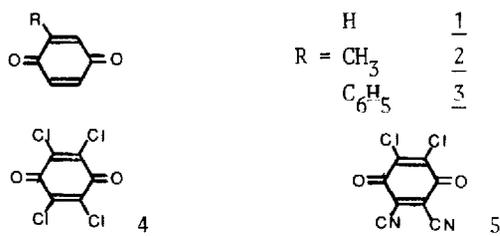
^xInstitut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 GIF SUR YVETTE
^{xx}Laboratoire d'Electrochimie Organique, les Cezeaux, BP45 63170 AUBIERE ERA 548

Abstract :

The irradiation ($\lambda > 420$ nm) from dinuclear and polynuclear carbonyl cyclopentadienyl complexes of Co, Mn and Fe, Ni, Mo respectively may lead to electron transfer.

Dans le cadre d'études de réactions induites par la lumière visible, nous nous sommes intéressés au comportement photochimique de composés à liaisons métal-métal. Quelques études dans l'ultra-violet proche concernant ce genre de composés sont rapportées (1-7). D'une manière générale, on admet qu'une homolyse de la liaison métal-métal se produit après une photolyse prolongée. Nous avons remarqué en ce qui nous concerne, qu'en présence d'un substrat organique (Paraquat PQ^{++} , quinones) intervenait un transfert rapide d'électron. Nous n'avons jamais mis en évidence l'apparition de radicaux organométalliques mais seulement des radicaux organiques libres ; dans ce travail nous décrivons des réactions de transfert d'électron par irradiation avec une lumière de faible énergie ($\lambda > 420$ nm). Les composés organométalliques utilisés comme donneurs sont d'une part le bis(tricarbonylcyclopentadienyl molybdène) et les dérivés du fer et du nickel correspondants, d'autre part l'octacarbonyl dicobalt, le décacarbonyl dimanganèse et le dodécacarbonyl tétracobalt. Les réactions de transfert d'électron photoinduites par la lumière visible étant analogues, la majeure partie de ce travail a été effectuée avec le dérivé du molybdène. Nous avons travaillé avec des solutions de donneur (10^{-3} mol.) et d'accepteur ($5 \cdot 10^{-3}$ mol.) dans l'acétonitrile. Si les radicaux issus du transfert ne sont pas stables, la technique de piégeage par le nitrosodurène (10^{-3} mol.) ou le diméthyl-5,5 pyrroline-1 oxide (DMPO) (10^{-2} mol.) est utilisée.

Un moyen simple de mettre en évidence un transfert d'électron consiste à employer comme accepteur un composé donnant un radical suffisamment stable pour être étudié par Résonance Paramagnétique Electronique. Le paraquat (PQ^{++}) ($CH_3 - N \langle \bigcirc \rangle - \langle \bigcirc \rangle - N - CH_3$)⁺⁺ $2PF_6^-$, est particulièrement intéressant car il fournit un spectre de R.P.E. caractéristique (8). Nous avons étudié également d'autres accepteurs dont les potentiels d'oxydo-réduction sont voisins de celui du paraquat ($E_{1/2} = -0,44$ V par rapport à FCS). Il s'agit de quinones

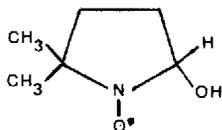


Lorsqu'on irradie ($\lambda > 420$ nm) une solution d'un des métaux carbonyles en présence du paraquat, on obtient instantanément le spectre du radical cation $(\text{CH}_3 - \text{N} \langle \text{benzene ring} \rangle - \text{CH}_2)^+$ PF_6^- . Avec le dérivé du fer, ce spectre évolue rapidement et perd sa structure fine pour ne fournir qu'une forme enveloppe. Pour les quinones, nous avons utilisé comme donneur le bis (tricarboxylcyclopentadiényl molybdène). En présence de chloranil 4 ou de la dichlorodicyanoparabenzquinone 5, la solution de l'organométallique initialement rouge clair prend instantanément sans qu'il soit nécessaire d'irradier, une teinte brun-rouge très foncée. Elle présente alors un signal de R.P.E. intense sous forme d'un singulet que l'on peut attribuer au radical anion de ces quinones (9, 10). Pour les trois autres 1, 2 et 3, les radicaux anions sont trop instables pour être observés directement (9, 11, 12) et l'utilisation des pièges à radicaux est nécessaire. Nous envisagerons deux cas selon que l'on se trouve en absence ou en présence d'eau dans la solution :

a) absence d'eau : Pour les composés 1, 2 et 3, on obtient en présence de DMPO un adduit dont le spectre est composé de six bandes ($g = 2,0056$, $a_{\text{H}} = 19,95$ G, $a_{\text{N}} = 14,45$ G).

Avec le nitrosodurène le spectre est formé de neuf bandes ($g = 2,0059$, $a_{\text{H}} = 9,30$ G, $a_{\text{N}} = 14,60$ G). Dans les deux cas, on peut attribuer ces spectres aux radicaux nitroxides formés par capture du radical $^{\bullet}\text{CH}_2\text{CN}$.

b) présence d'eau : Lorsqu'on utilise le DMPO comme piège à radicaux, on obtient sous irradiation ($\lambda > 420$ nm) un spectre composé de six bandes ($g = 2,0055$, $a_{\text{H}} = 12,1$ G, $a_{\text{N}} = 13,91$ G). Nous avons pu vérifier que la photolyse dans l'ultraviolet d'une solution diluée de H_2O_2 dans l'acétonitrile en présence de DMPO fournissait le même spectre. Comme HARBOUR et CHOW (13) l'ont fait pour une même photolyse dans l'eau, nous avons attribué ce spectre à la capture de $^{\bullet}\text{OH}$ par le DMPO.



Cet adduit est peu stable et le signal décroît rapidement si on cesse l'irradiation.

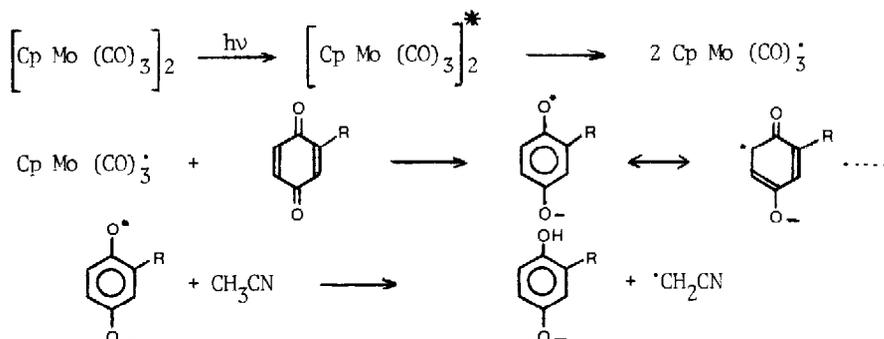
Avec le nitrosodurène on ne piège pas ces entités, par contre la méthylparabenzquinone 2 fournit un spectre composé de neuf bandes ($g = 2,0065$, $a_{\text{H}_\text{O}} = a_{\text{H}_\text{p}} = 3,56$ G, $a_{\text{N}} = 13,36$ G) et la phénylparabenzquinone 3 un spectre formé de trois bandes ($g = 2,0058$, $a_{\text{N}} = 13,1$ G) compatibles avec les adduits :



La parabenzoquinone 1 fournit un spectre complexe que nous n'avons pu résoudre. Il est connu (14) que cette quinone en présence d'eau peut donner des réactions secondaires qui perturbent les phénomènes.

MEISEL et FESSENDEN (15) ont montré que par radiolyse pulsée, on pouvait réaliser un tel transfert sur des quinones. Dans notre cas, les spectres de R.P.E. obtenus en présence de PQ^{++} , de chloranil ou de dichlorodicyanoparabenzoquinone montrent que même pour des longueurs d'onde supérieures à 420 nm le transfert est rapide.

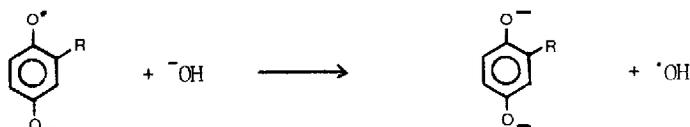
Avec les quinones 1, 2 et 3, les radicaux anions instables formés réagissent alors avec le solvant ou l'eau si elle est présente :



Il n'est pas exclu que le transfert d'électron ait lieu au niveau de l'état excité de l'organométallique.

Le spectre obtenu est alors celui de l'adduit formé entre le DMPO ou le nitrosodurène et $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$.

En présence d'eau, le radical anion a la possibilité de capter un électron aux dépens des ions OH^- résultant de la dissociation de l'eau.



Le radical $\cdot\text{OH}$ est alors piégé par le DMPO. Il faut signaler que dans ce cas, préalablement à toute irradiation, on observe un signal correspondant à l'adduit de H^+ sur le DMPO. La formation de ce radical peut s'interpréter en envisageant comme processus primaire (par simple exposition à la lumière solaire) la formation de $\cdot\text{OH}$, ce dernier réagissant sur les quinones 1, 2 ou 3 par une réaction de substitution analogue à celle observée avec le réactif de FENTON (16, 17). Cette hypothèse est confortée par le fait qu'aucun signal n'est obtenu dans le cas de la tétraméthylparabenzoquinone. L'adduit étant photosensible, le signal

disparaît dès le début de la photolyse. L'emploi de D₂O ou de CD₃CN ne modifie pas le phénomène.

En absence du composé organométallique et pour des temps d'irradiation comparables, nous n'avons jamais observé de signal de résonance. Il ne semble pas que nous puissions dans notre cas invoquer, en présence d'eau, un transfert d'électron entre $\bar{\text{O}}\text{H}$ et un état excité $n \rightarrow \pi^*$ de la quinone (18).

L'étude R.P.E. a été réalisée avec un spectromètre BRUKER FR-420 équipé d'un gaussmètre BMN-12 et d'un fréquemètre B-A6. L'irradiation a été obtenue grâce à une lampe SCHOEFFEL 1000W Xe-Hg. Nous envisageons d'appliquer cette réaction à d'autres substrats ayant des potentiels d'oxydoréduction appropriés.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1a) D.S. GINLEY et M.S. WRIGHTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 4908, 1975.
- (1b) T. MADACH et H. VAHRENKAMP, *Z. Naturforsch.*, 34B, 573, 1979.
- (2) D.S. GINLEY, C.R. BOCK et M.S. WRIGHTON, *Inorganica Chimica Acta*, 23, 85, 1977.
- (3) J.L. HUGHEY, C.R. BOCK et T.J. MEYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 4440, 1975.
- (4) J.L. HUGHEY et T.J. MEYER, *Seventh int. Conf. on organometall. Chem. Venise*, 1975.
- (5) A. HUDSON, M.F. LAPPERT, P.W. LEONOR et B.K. NICHOLSON, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 966, 1974.
- (6) H.B. ABRAHAMSON et M.S. WRIGHTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 5510, 1977.
- (7) H.B. ABRAHAMSON, M.C. BALAZZOTTO, C.L. REICHEL et M.S. WRIGHTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 4123, 1979.
- (8) R.C. YOUNG, T.J. MEYER et D.G. WHITTEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 4781, 1975.
- (9) Y. KAMBARA, H. YOSHIDA et B. RÅNBY, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 50, 2554, 1977.
- (10) S.K. WONG, L. FABES, W.Y. GREEN et J.K.S. WAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68, 2211, 1972.
- (11) B. VENKATARAMAN, B.F. SEGAL et G.K. FRANKEL, *J. Chem. Phys.*, 10, 1006, 1959.
- (12) B. VENKATARAMAN et G.K. FRANKEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 2707, 1955.
- (13) J.R. HARBOUR et V. CHOW, *Can. J. Chem.*, 52, 3549, 1974.
- (14) G. BONHOMME et J. LEMAIRE, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 287, 353, 1978.
- (15) D. MEISEL et R.N. FESSENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 7505, 1976.
- (16) J.H. MERZ et W.A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 2427, 1949.
- (17) J.R. LINDSAY SMITH et R.O.C. NORMAN, *J. Chem. Soc.*, 2897, 1963.
- (18) S. HASHIMOTO, H. TAKASHIMA et M. ONOHARA, *J. Chem. Soc. Japan*, 6, 1019, 1975.

(Received in France 17 January 1980)