

METHODE ELECTROCHIMIQUE DE LIBERATION D'UN LIGAND ORGANIQUE
DE SON COMPLEXE DE FER CARBONYLE

J.M. KERN

Laboratoire d'Electrochimie Organique

D. MARTINA, M.P. HEITZ

Equipe de Recherche Associee au CNRS n° 687

Département de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal 67000 STRASBOURG, France

Summary : Disengagement of organic ligands from their iron carbonyl complexes is performed by direct electrochemical oxidation or by mediated electron transfer with aromatic tertiary amines.

L'utilisation de plus en plus fréquente de complexes de métaux carbonyles comme intermédiaires en synthèse purement organique (1) a nécessité la mise au point de méthodes de décomplexation aussi générales que possible, pour restituer le ligand organique en fin de synthèse. Dans le cas des complexes de fer carbonyle, les méthodes décrites font appel à des réactions d'échanges de ligand (2) ou à des réactions d'oxydation par voie chimique employant des réactifs tels que le nitrate cérique ammoniacal (3), l'oxyde de triméthylamine (4) ou l'eau oxygénée en milieu basique (5). Ces réactifs sont des oxydants puissants susceptibles d'altérer le ligand organique au cours de la réaction de décomplexation. Une méthode d'oxydation spécifique par voie électrochimique devrait permettre d'opérer dans des conditions plus douces par suite de la possibilité d'adapter le potentiel rédox de l'oxydant (anode) à celui du complexe. Nous nous sommes donc proposés d'étudier le comportement électrochimique de quelques complexes diéniques de fer carbonyle en vue de mettre au point une méthode sélective de décomplexation faisant appel à l'oxydation anodique à potentiel contrôlé ou à l'oxydation anodique par l'intermédiaire de médiateurs rédox.

Voltamétrie cyclique de complexes diéniques de fer carbonyle

Des complexes de fer carbonyle du type $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ où L est un ligand monodentate ($\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 ou SbPh_3) ont déjà été étudiés par voltamétrie cyclique. Leur comportement électrochimique dépend fortement de la nature de l'électrode et du solvant (6-8).

Nous avons effectué les mesures de voltamétrie cyclique en milieu aprotique (CH_3CN , sel de fond Et_4NClO_4 0,1M) sur électrode de platine et de carbone vitreux. Une électrode au calomel est prise comme électrode de référence et les concentrations en complexe sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} M. La plupart des complexes diéniques de fer carbonyle étudiés ont un voltammogramme comportant plusieurs pics d'oxydation successifs (Fig. 1). Le courant du premier pic est limité par la diffusion, son intensité étant bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. La comparaison des intensités relatives de ce pic et de celui du ferrocène, dont l'oxydation est monoélectronique, semble indiquer un transfert global de deux électrons.

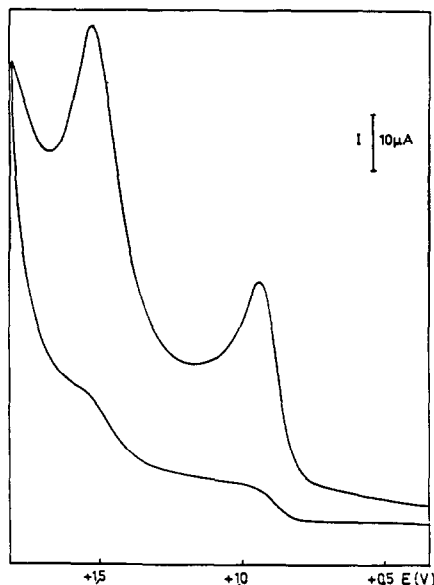


Fig. 1 : Voltamétrie cyclique du complexe fer tricarbonyle 5 ($C = 3,4 \cdot 10^{-4} M$)

- milieu : CH_3CN , Et_4NClO_4 0,1M
- électrode de mesure : disque de carbone vitreux stationnaire
- électrode de référence : ECS
- température : 25°C
- vitesse de balayage : 40 mv/s

L'oxydation électrochimique des différents complexes étudiés 1 à 9 est irréversible dans le domaine des vitesses de balayage employé (40-800 mv/s : la durée de vie du produit primaire d'oxydation se situe donc dans une gamme de temps très inférieure à la seconde). Dans de tels cas, l'utilisation de médiateurs rédox, servant de relais électronique, peut s'avérer intéressante (9-11) car le transfert d'électrons catalyseur-substrat effectué en solution (SET) est généralement plus rapide. De plus, cette électrolyse indirecte permet de diminuer la surtension anodique et d'éviter en grande partie les problèmes de passivation de l'électrode (12). La figure 2 illustre l'effet de l'oxydation du complexe de déhydro- β -ionone fer dicarbonyl 3 par la tris (p-tolyl)amine, qui se traduit par l'augmentation du courant d'oxydation de l'amine tertiaire en présence du complexe. Par ailleurs, le rapport entre le courant de pic d'oxydation et de réduction du couple $[Ar_3N/Ar_3N^+]$ devient supérieur à 1, la valeur de ce rapport étant fonction de la vitesse de balayage et du rapport de concentration amine/complexe.

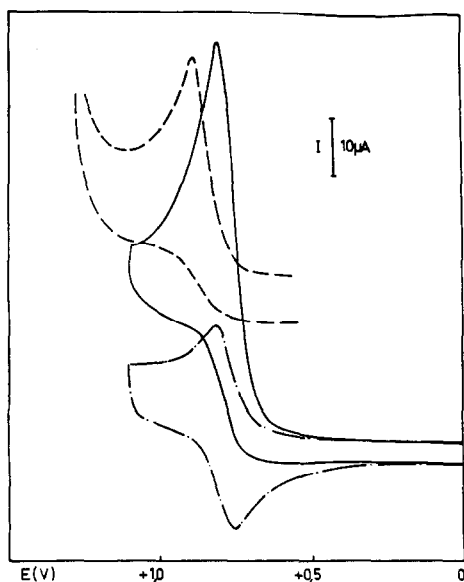
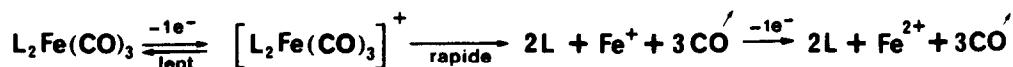


Fig. 2 : Voltamétrie cyclique du complexe fer dicarbonyl 3 en présence de tris (p-tolyl) amine

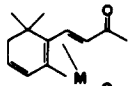
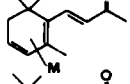
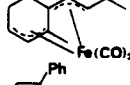
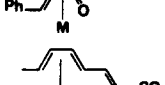
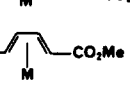
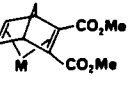
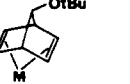
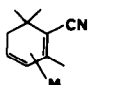
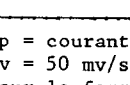
- milieu : CH_3CN , Et_4NClO_4 0,1M
- électrode de mesure : disque de Pt stationnaire
- électrode de référence : ECS
- température : 25°C
- vitesse de balayage : 50 mv/s
- { médiateur : $C = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
complexe : $C = 0$
- .-.- { médiateur : $C = 0$
complexe : $C = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
- { médiateur : $C = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
complexe : $C = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

Application synthétique : décomplexation de systèmes diéniques fer tricarbone

L'électrolyse à potentiel contrôlé au niveau du potentiel du premier pic d'oxydation entraîne la décomposition du complexe avec libération du ligand organique inaltéré. Le produit primaire de l'oxydation est vraisemblablement un radical cation à 17 électrons, instable en milieu acétonitrile, et qui se décompose spontanément. Le schéma suivant permet de rendre compte des phénomènes observés en voltamétrie cyclique ainsi que de la nature des produits formés lors de l'électrolyse à potentiel contrôlé. Le monoxyde de carbone dégagé a été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse (colonne Porapak Ø = 6mm ; L = 2m ; détecteur : catharomètre, gaz vecteur : H₂).



Différents complexes de fer tricarbone ont été oxydés afin de montrer le degré de généralité de cette méthode (tableau).

Complexes	Voltamétrie cyclique		Décompl. électrochimique
$\text{M} = \text{Fe}(\text{CO})_3$	Ep vs ECS (V)	Ip/C (a) (mA.M ⁻¹)	Rend ^t en ligand organique isolé (%) (19)
 1 (13)	+ 0,92	140	80
 2 (13)	+ 0,98	150	80
 3 (13)	+ 0,90	140	70
 4 (14)	+ 0,73	115	94
 5 (13)	+ 0,93	140	55
 6 (15)	+ 1,06	150	100
 7 (16)	+ 0,96	120	91 (b)
 8 (17)	+ 0,54	120	40 (c)
 9 (18)	+ 1,30	150	70 (b)

(a) Ip = courant de pic mesuré à l'électrode de carbone vitreux stationnaire (S = 11,5 mm²)
v = 50 mv/s ; milieu : CH₃CN, Et₄NCIO₄ 0,1M

Pour le ferrocène dans les mêmes conditions Ip/C = 90 mA.M⁻¹

(b) Médiateur rédox utilisé : tris (p-bromophényl)amine (1mmole/10 à 15mmoles de complexe)

(c) Médiateur rédox utilisé : tris (p-anisyl)amine (1mmole/10 à 15mmoles de complexe)

Cette méthode de décomplexation électrochimique se compare favorablement aux méthodes chimiques habituellement utilisées. Elle présente l'avantage de pouvoir effectuer la décomplexation dans des conditions douces (milieu neutre, température ordinaire) et sélectives (potentiel d'oxydation adapté au substrat). Cette méthode s'avère donc prometteuse dans le cas où le substrat organique est peu stable ou particulièrement oxydable.

Les auteurs remercient chaleureusement le Professeur E. STECKHAN (Université de BONN, RFA) pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues à propos de ce travail.

REFERENCES

- 1) M. FRANCK-NEUMANN
Pure and Applied Chemistry, 55, 1715 (1983).
- 2) T.A. MANUEL, F.G.A. STONE
J. Am. Chem. Soc., 82, 366 (1960).
- 3) J.D. HOLMES, R. PETTIT
J. Am. Chem. Soc., 85, 2531 (1963).
- 4) Y. SHVO, E. HAZUM
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 336 (1974).
- 5) M. FRANCK-NEUMANN, M.P. HEITZ, D. MARTINA
Tetrahedron Lett., 1615 (1983).
- 6) S.W. BLANCH, A.M. BOND, R. COTTON
Inorg. Chem., 20, 755 (1981).
- 7) A.M. BOND, P.A. DAWSON, B.M. PEAKE, B.H. ROBINSON, J. SIMPSON
Inorg. Chem., 16, 2199 (1977).
- 8) N.G. CONNELLY, R.L. KELLY
J. Organomet. Chem., 120, C16 (1976).
- 9) P. MARTIGNY, J. SIMONET
J. Electroanal. Chem., 111, 133 (1980).
- 10) W. SCHMIDT, E. STECKHAN
J. Electroanal. Chem., 89, 215 (1978).
- 11) M. PLATEN, E. STECKHAN
Tetrahedron Lett., 511 (1980).
- 12) Dans notre cas, en électrolyse préparative, les problèmes de passivation d'électrode ont, en grande partie, été surmontés par l'emploi de graphite comme matériau d'électrode et par l'utilisation de médiateurs rédox.
- 13) M.H. HEITZ
Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg (1983).
- 14) J.A.S. HOWELL, B.F.G. JOHNSON, P.L. JOSTY, J. LEWIS
J. Organomet. Chem., 39, 329 (1972).
- 15) M. CAIS, N. MAOZ
J. Organomet. Chem., 5, 370 (1966).
- 16) N.S. NAMETKINE, V.D. TYURINE, A.I. NEKHAEV, V.I. IVANOV, F.S. BAYAOUOVA
J. Organomet. Chem., 107, 377 (1976).
- 17) R. PETTIT, G.F. EMERSON, J. MAHLER
J. Chem. Educ., 40, 175 (1967).
- 18) Le complexe de safranitrile 9 a été préparé par action du fer pentacarbonyle sur le safranitrile dans le di-n-butyléther à 140°C, avec un rendement de 85%.
- 19) Les réactions ont été effectuées sur 1mmole de complexe en solution dans 40ml d'acétonitrile. La concentration adéquate est comprise entre 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ moles/l. Après électrolyse, le mélange réactionnel, additionné d'eau est extrait à l'éther, puis séché sur sulfate de magnésium. Le ligand organique est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

(Received in France 5 November 1984)