

### Preliminary communication

---

## OBTENTION D'UN COMPLEXE DE FER(II) NE COMPORTANT QUE DES LIGANDS $\sigma$ , LE BIS-LITHIUM TETRANAPHTHYLFERRATE, ET SA TRANSFORMATION PAR ACTION DE $C_3H_7Li$ EN UN COMPLEXE REDUCTEUR DE $N_2$

T.A. BAGENOVA, A.K. SHILOVA,

*Institut de Physique chimique de l'Académie des Sciences d'U.R.S.S., Moscou (U.R.S.S.)*

E. DESCHAMPS, M. GRUSELLE, G. LENY et B. TCHOUBAR

*Centre National de la Recherche Scientifique, 94320 Thiais (France)*

(Reçu le 27 juillet 1981)

### Summary

$FeCl_3$  and naphthyllithium in ether at  $-30^\circ C$  afford an iron(II) complex containing  $\sigma$ -ligands only, dilithium tetranaphthyl ferrate, which is stable at room temperature, in the absence of air and water and crystallises with two moles of ether. The anion of this "ate" complex is tetrahedral (X-ray crystal structure). This is the first example of an iron(II) compound containing  $\sigma$ -Ar ligands only. The complex does not react with  $N_2$ , but with  $C_3H_7Li$  or  $C_6H_5Li$  it forms a compound which reduces  $N_2$ .

---

L'étude cinétique précédente de la réduction de  $N_2$  dans le système  $FeCl_3 + C_6H_5Li + N_2$  a montré que le stade lent de la réaction est la transformation de  $FeCl_3$ , sous l'action de  $C_6H_5Li$ , en un complexe du fer de basse valence. Quant à la fixation et la réduction par ce complexe de l'azote elle s'effectue au cours du stade rapide [1,2].

Afin de préciser l'influence de la nature de l'organolithien sur la vitesse de formation du complexe de fer actif et, partant, sur celle de la réduction de  $N_2$ , l'action en solution étherée du naphthyllithium ( $NpLi$ ) sur  $FeCl_3$  en présence de  $N_2$  a été étudiée.

Pour ce faire  $NpLi$  a été préparé par la réaction d'échange\*:  $BrNp + C_3H_7Li \rightleftharpoons NpLi + BrC_3H_7$ , et en déplaçant par distillation de  $BrC_3H_7$  l'équilibre à droite.

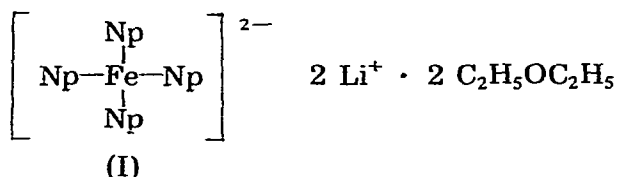
\*Il est à noter que la réaction entre  $BrNp$  et  $Li$  engendre, à côté de  $NpLi$ , une faible proportion d'un mélange de radicaux anions dont certains réduisent fer(III) avec une très grande vitesse en un complexe de fer qui, en présence du ligand  $NpLi$  réduit  $N_2$ . Cette réaction est étudiée séparément.

## Résultats et discussions

Au début de cette étude, il a été constaté que la solution étherée de NpLi résultant de la réaction d'échange (indiquée ci-dessus) conduit par réaction avec  $\text{FeCl}_3$  à un mélange réactionnel qui manifeste une faible activité vis-à-vis de  $\text{N}_2$ . Cependant, le rendement par rapport au fer, en hydrazine formée après action de HCl, n'est pas constant, il varie d'un échantillon de NpLi à l'autre et ne dépasse pas quelques pourcents. Nous avons attribué cette variation de rendement à la présence, à côté de NpLi, d'un excès plus ou moins grand de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$ .

Cette supposition nous a amenés à utiliser NpLi purifié par cristallisation dans l'éther en le débarrassant ainsi des traces de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$ .

La solution étherée obtenue à  $\approx -30^\circ\text{C}$  sous azote par action de  $\text{FeCl}_3$  sur un excès de NpLi préalablement purifié (rapport molaire NpLi/Fe  $\approx 20$ ) est fortement colorée en rouge-framboise. Cette solution ne donne lieu ni à la réduction, ni même à la complexation de  $\text{N}_2$ . Au bout de quelques heures de repos à la température ambiante, le complexe de fer qu'elle contient se dépose lentement sous forme de cristaux noirs. Au fur et à mesure que le dépôt cristallin augmente, la coloration de la solution surnageante diminue. Le complexe à l'état cristallin n'est que très peu soluble dans l'éther. A l'abri de l'air et de l'humidité il est stable à la température ambiante. Sa structure moléculaire a été déterminée par rayons X. C'est un "ate" complexe de fer(II), le bis-lithium tétranaphtylferrate, qui cristallise avec deux molécules d'éther:



La partie anionique de ce complexe est tétraédrique\*.

Il est à noter que les complexes de fer(II) ne contenant que des ligands  $\sigma$ -aryle étaient inconnus jusqu'alors [3]. Le complexe I est donc le premier exemple de ce type de composés. L'unique complexe de fer(II) connu ne comportant que des ligands  $\sigma$  est le tétraméthylferrate de lithium [5].

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus avec NpLi souillé de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$  (voir plus haut) laissaient prévoir que le complexe I mis en présence de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$  conduirait à un complexe actif vis-à-vis de  $\text{N}_2$ . Les expériences suivantes ont confirmé cette prévision\*\*.

(1) Le complexe I cristallisé est mis en suspension sous azote dans l'éther contenant un excès de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$ \*\*\*. Ce mélange réactionnel fixe et réduit l'azote, mais, dans ces conditions, le rendement en hydrazine est de 13% environ par rapport au fer.

\* La description détaillée de l'étude cristallographique sera publiée par ailleurs.

\*\* Notons que la réaction entre  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$  et  $\text{FeCl}_3$  n'engendre pas de complexe actif vis-à-vis de  $\text{N}_2$ .

\*\*\* Notons que  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$  utilisé est mélangé au LiBr qui se forme lors de la réaction  $\text{BrC}_3\text{H}_7 + \text{Li} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Li} + \text{LiBr}$ .



Cette interprétation basée sur la dimension de l'anion  $C_3H_7^-$  et non sur sa nature aliphatique (ce qui n'est pas à exclure à priori) est étayée par le fait que I se transforme en un complexe actif vis-à-vis de  $N_2$  non seulement sous l'action de  $C_3H_7Li$ , mais aussi sous celle de  $C_6H_5Li$ . Cependant avec ce dernier lithien cette transformation est beaucoup plus lente qu'avec  $C_3H_7Li$ .

Notons en plus que la formation de l' $\alpha$ -dinaphtyle (mis en évidence par chromatographie sur plaque) constitue un argument supplémentaire en faveur du mécanisme que nous proposons pour la transformation du complexe I en un complexe de fer(0).

### Bibliographie

- 1 G. Le Ny, A.E. Shilov, A.K. Shilova et B. Tchoubar, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 397.
- 2 T.A. Bagenova, M. Gruselle, G. Le Ny, A.E. Shilov et A.K. Shilova, *Kinetica i Kataliz*, (1981) sous presse.
- 3 F.W. Crevels et I. Fischer, *The organochemistry of iron*, Academic Press, vol. I, 1978, p. 347-396.
- 4 R. Taube, N. Stransky et W. Hoboldt, *Z. Chem.*, 19 (1979) 412.
- 5 H.J. Spiegl, G. Groh et H.J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 225.