

HYDROGENATION DU NAPHTALENE ET DE L'ANTHRACENE LORS DE LA COMPLEXATION AUX GREFFONS CATIONIQUES $C_5H_5Fe^+$ ET $C_5Me_5Fe^+$.

VERONIQUE GUERCHAI* et DIDIER ASTRUC

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, U.A. No. 415, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cédex, France, et Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, U.A. No. 35, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 10 février 1986)

Summary

In order to investigate the mechanism of hydrogenation of polyaromatics during ligand exchange with a cyclopentadienyl ring of ferrocene, the influences of temperature, presence of aluminium powder, water, amount and quality of aluminium chloride have been examined for the reaction: ferrocene + naphthalene \rightarrow $CpFe^+$ naphthalene/ $CpFe^+$ tetralin. The reaction of $CpFe(CO)_2Cl$ is analogous to that of ferrocene. The data are discussed in terms of a possible electron-transfer mechanism generating $CpFe^I$ polyaromatic and further H atom abstraction. The new pentamethylcyclopentadienyliron analogues have been synthesized and the extent of hydrogenation corresponds with the parent series. However, with anthracene, the major product of the reaction with $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ in the presence of $AlCl_3$, $\eta^5-C_5Me_5Fe^+-\eta^6-1,2,3,4$ -tetrahydroanthracene results in the change of hydrogenation site.

Résumé

Afin de rechercher le mécanisme de l'hydrogénation des polyaromatiques observée lors de l'échange de ligande avec un cyclopentadiényle du ferrocène, nous avons examiné l'influence de la température, de la présence de poudre d'aluminium, de la quantité et qualité du chlorure d'aluminium dans le système: ferrocène + naphthalène \rightarrow $CpFe^+$ naphthalène/ $CpFe^+$ tétraline. La réaction de $CpFe(CO)_2Cl$ donne une complexation et une hydrogénation comparables. Les résultats sont discutés en fonction de la possibilité d'un mécanisme par transfert monoélectronique engendrant $CpFe^I$ polyaromatique, suivi d'un transfert de H^+ sur l'entité Fe^I à 19 ou

* Ce travail fait partie de la thèse de 3e cycle de V. Guerchais (Rennes, juillet 1984) et a fait l'objet d'une publication préliminaire; V. Guerchais et D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1115.

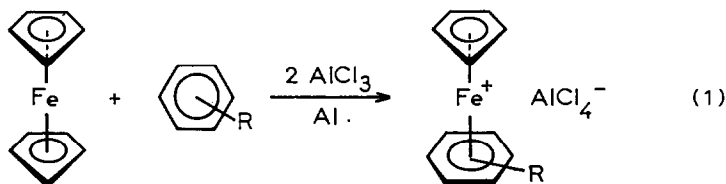
17 électrons. Les nouveaux composés du fer analogues avec le ligande pentaméthylcyclopentadiényle ont été synthétisés et l'hydrogénation comparée avec la série parente.

Les résultats les plus notables sont obtenus avec l'anthracène car, alors, la réaction de ce dernier avec $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ en présence de $AlCl_3$ donne, comme produit majoritaire, $\eta^5-C_5Me_5Fe^+-\eta^6-1,2,3,4$ -tétrahydroanthracène. Dans ce composé, l'hydrogénation a changé de site par rapport aux positions 9,10 de la série parente.

Introduction

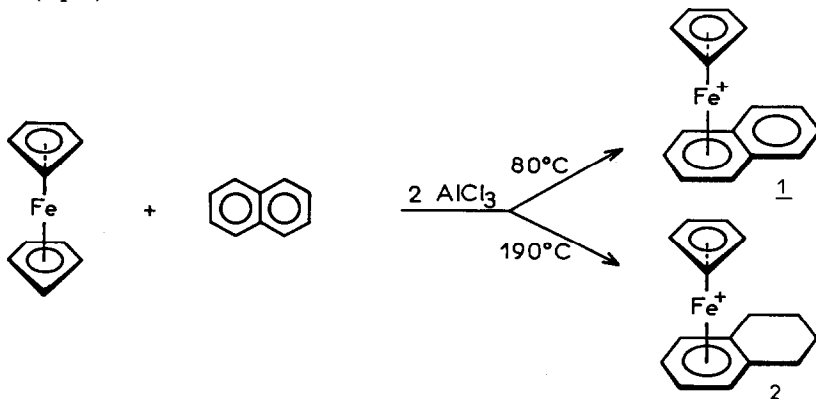
La synthèse et la réactivité des complexes aréniques du fer(I et II) ont été largement étudiées et ont fait l'objet de plusieurs revues [1-4].

En 1963, Nesmeyanov et al. [5] ont montré que les complexes cationiques cyclopentadiényle-fer-arène sont facilement accessibles par échange de ligand entre un cycle du ferrocène et un arène en présence du couple $AlCl_3/Al$. L'aluminium en poudre, présent dans le milieu réactionnel inhibe l'oxydation du ferrocène en ferricinium (éq. 1).

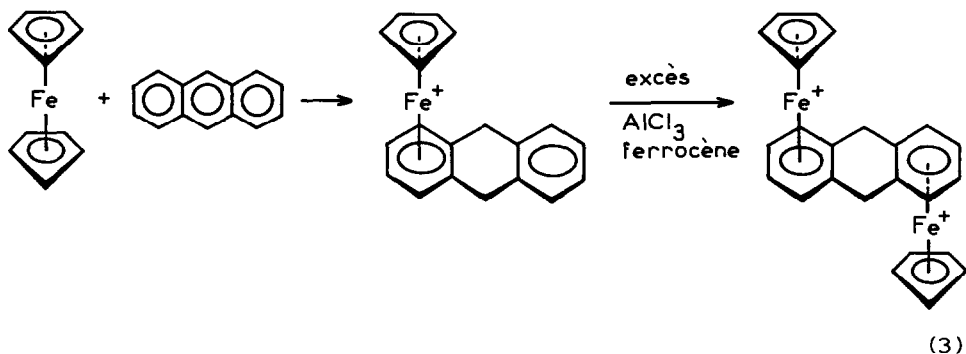


Cette synthèse permet de complexer de nombreux arènes et également des polyarènes avec un ou deux greffons " $CpFe^+$ ". La réaction du naphthalène a été décrite par Nesmeyanov [6] et plus tard par Hendrickson [7], indiquant la formation spécifique du cation $\{Cp(\eta^6\text{-naphthalène})Fe\}^+$. Or, pour la première fois en 1975, Sutherland [8] a observé l'hydrogénation partielle des polyaromatiques lors de la complexation du naphthalène ou de l'anthracène (éq. 2 et 3).

En ce qui concerne le naphthalène, une étude approfondie a montré que la nature des cations formés dépend de la température de réaction. A $80^\circ C$, le complexe du naphthalène 1 est isolé pur, tandis qu'à $190^\circ C$, il se forme le complexe de la tétraline 2 (éq. 2).

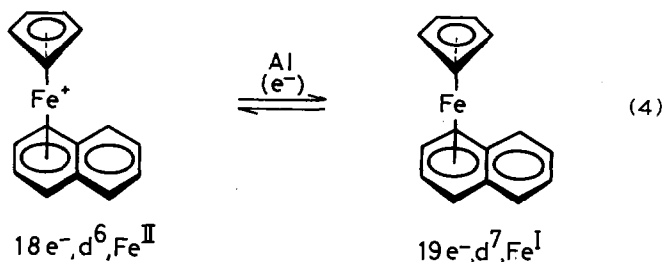


Par contre, il n'est pas possible d'isoler le complexe de l'anthracène portant un ou deux greffons "CpFe⁺". L'hydrogénation de l'anthracène en position 9 et 10 conduit au cation {Cp(η⁶-9,10-dihydroanthracène)Fe}⁺ (éq. 3).



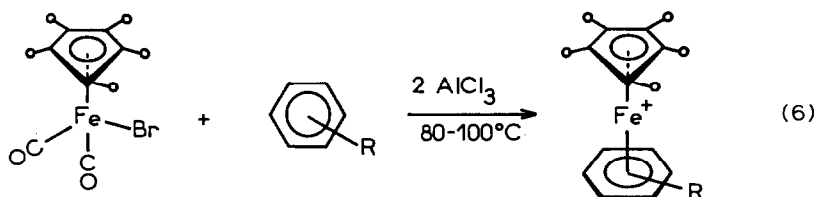
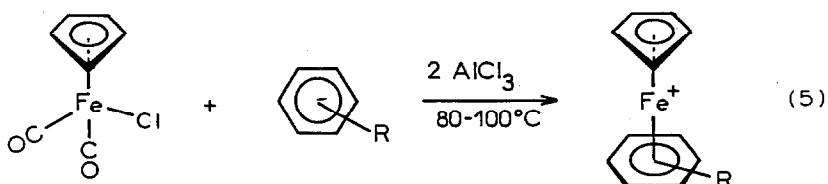
Des propositions de mécanismes [9–11] ont été avancées par Sutherland et Stobart (cf. discussion).

A notre avis, il est possible d'envisager une autre hypothèse, qui serait le passage par un intermédiaire du fer(I) à 19 électrons obtenu par réduction thermique du complexe cationique (éq. 4):



Nous examinerons l'éventualité d'une hydrogénation de l'arène dans les complexes du fer(I).

D'autre part, Maitlis [16] a montré que les entités "C₅Me₅Rh" catalysent l'hydrogénation de l'anthracène en 1,2,3,4-tétrahydroanthracène. Ceci donne un intérêt à une étude stoechiométrique comparative sur la complexation des polyarènes aux différents greffons: "C₅H₅Fe⁺" et "C₅Me₅Fe⁺". Nous étudierons l'influence de la perméthylation du cyclopentadiényle sur la régiosélectivité de l'hydrogénation. Le décéméthylferrocène étant inerte vis à vis des réactions d'échange de ligand [17], l'extension de la réaction de Coffield [18] (éq. 5) au C₅Me₅Fe(CO)₂Br [19] (éq. 6), nous a permis d'envisager la complexation des polyarènes au greffon "C₅Me₅Fe⁺". En effet, les réactions parasites [20] accompagnant la réaction de Coffield, sont inhibées par la perméthylation du ligand cyclopentadiényle.



Dans le but d'examiner les facteurs liés à l'hydrogénation, nous entreprendrons une étude sur la complexation du naphthalène et de l'anthracène aux greffons " $C_5H_5Fe^+$ " et " $C_5Me_5Fe^+$ ". Finalement, nous discuterons nos résultats et ceux de la littérature afin de dégager les éléments essentiels du mécanisme d'hydrogénation.

Résultats

Nous décrivons successivement l'influence des différents facteurs contrôlant l'hydrogénation dans les cas de la complexation du naphthalène et de l'anthracène.

I. Naphthalène

1. Complexation au greffon " $C_5H_5Fe^+$ "

a. Température. La proportion des produits formés au cours de la réaction d'échange de ligand dépend essentiellement de la température, l'hydrogénation étant favorisée par une élévation de température. Contrairement aux résultats de Sutherland [8], à $80^\circ C$, la réaction du naphthalène et du ferrocène en présence de $AlCl_3/Al$, conduit toujours à la formation du complexe de la tétraline **2** (5 à 6%). A $120^\circ C$, pour des conditions réactionnelles identiques (naphthalène/ferrocène/ $AlCl_3/Al = 1/1/2/1$), la proportion de cation hydrogéné **2** passe à 35% (Tableau 1):

TABLEAU 1

T ($^\circ C$)	Naphthalène/ferrocène/ $AlCl_3/Al$	% 2	Rdt. ^a
80	1/1/2/1	5-6	13
120	1/1/2/1	35	17

^a Rendement (%) calculé par rapport au ferrocène.

b. Aluminium. L'aluminium en poudre présent dans le milieu réactionnel réduit tout ion ferricinium formé en ferrocène. En tant qu'agent réducteur, il pourrait aussi intervenir dans le processus d'hydrogénation. En l'absence d'aluminium, la proportion de cation hydrogéné **2** est réduite de moitié. Par exemple, le mélange obtenu, lors d'une synthèse effectuée en présence d'un équivalent d'aluminium, contient 35% de $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+$, il n'en contient que 17% si l'on opère en l'absence d'aluminium (Tableau 2). Remarquons que Sutherland [11] obtient des résultats opposés: une diminution de la quantité d'aluminium dans le milieu réactionnel, favorise la formation de produit hydrogéné.

TABLEAU 2

Al	Naphtalène/ferrocène/ AlCl_3 /Al	% 2	Rdt.
1	1/1/2/1	35	17
0	1/1/2/0	17	20
1	1/1/5/1	50	17
0	1/1/5/0	30	35

c. H_2O . Dans la plupart des réactions d'échange de ligand, l'addition d'une quantité stoechiométrique d'eau améliore les rendements [21]. Les réactions effectuées en présence d'un équivalent d'eau, conduisent à un mélange contenant 80% du complexe de la tétraline **2** (Tableau 3). En présence d'eau, la proportion de produit hydrogéné augmente de façon significative, elle passe de 50% à 80%.

TABLEAU 3

H_2O	Naphtalène/ferrocène/ AlCl_3 /Al	% 2	Rdt.
0	1/1/5/1	50	17
1	1/1/5/1	80	33

d. AlCl_3 . Soulignons que AlCl_3 commercial (Merck) est contaminé par des produits d'hydrolyse (de l'ordre de 50%), il contient des quantités non négligeables de HCl, source d'hydrogène pour l'hydrogénation (éq. 7). Le calcul de la stoechiométrie s'en trouve faussé. AlCl_3 est facilement purifié par sublimation (125°C , 10^{-2} mmHg). L'emploi de AlCl_3 sublimé permet de minimiser le taux d'hydrogénation. En effet, pour une stoechiométrie approximativement équivalente, le mélange obtenu contient 35% de **2** dans le cas de AlCl_3 sublimé, il en contient 50% (**2**) si l'on utilise AlCl_3 non purifié (Tableau 4).



TABLEAU 4

AlCl_3	Naphtalène/ferrocène/ AlCl_3 /Al	% 2	Rdt.
sublimé	1/1/2/1	35	17
commercial	1/1/5/1	50	17

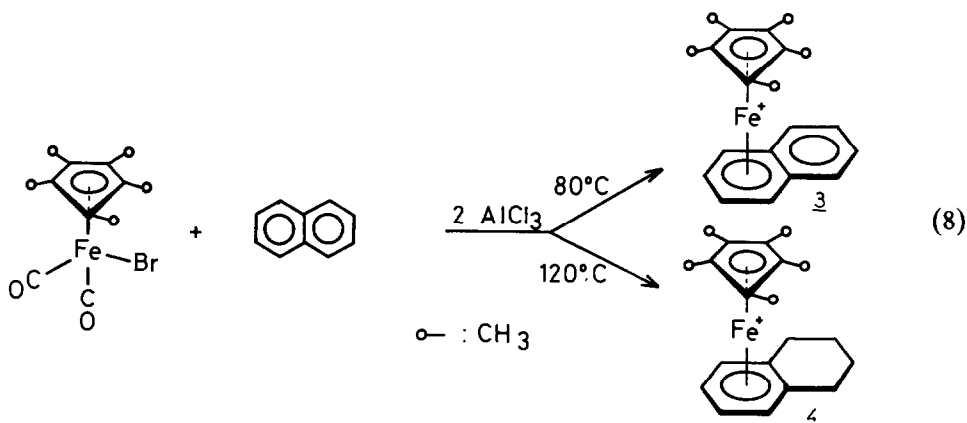
2. Tentative d'hydrogénation de l'arène dans le complexe à 19 électrons $\text{Cp}(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}^+$, en présence de AlCl_3

Les complexes polyaromatiques du fer(II) se réduisent à des potentiels moins négatifs que les cations $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-arène})\text{Fe}\}^+$ [12,19]. La réduction sur amalgame de

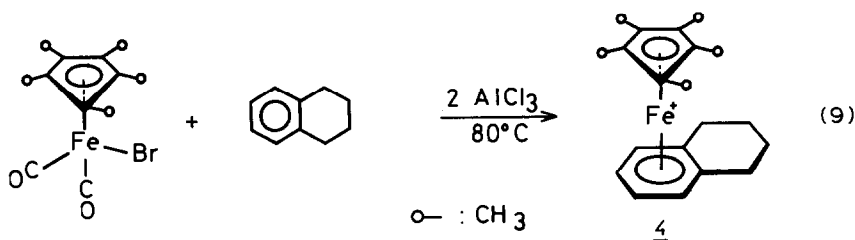
sodium, à -20°C , de $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ ($E_{1/2} -1.07\text{ V/ECS}$) conduit au complexe du fer(I), thermiquement instable. AlCl_3 en excès est ajouté à la solution violette du complexe neutre dans le pentane (-20°C). Après oxydation par l'iode, l'extraction conduit à un mélange contenant 15% du complexe de la tétraline **2**. Le cation $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ mis en réaction n'ayant jamais été isolé pur, le mélange initial contient 6% de produit hydrogéné **2**. Le résultat obtenu peut être considéré comme significatif, mais l'hydrogénation observée est faible.

3. Complexation au greffon " $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$ "

Par réaction d'échange de ligand à partir de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ [19], il est possible de synthétiser soit le sel $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ pur, à 80°C , soit le complexe hydrogéné pur $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+$ à 120°C (éq. 8) ($\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$).



$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ n'étant pas oxydable, l'emploi de poudre d'aluminium s'avère inutile. Le cation $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+$ est directement accessible par réaction de la tétraline et de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, en présence de AlCl_3 (éq. 9).



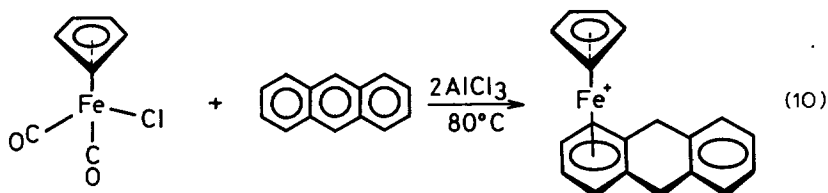
La couleur orangée du cation **3** indique une forte conjugaison, tandis que le complexe non conjugué **4** est jaune. En RMN ^1H (CD_3CN), les signaux dûs aux protons H_α et H_β du cycle complexé (massifs centrés à 6.56 ppm (2H_α) et 5.93 ppm (2H_β)) sont distincts pour le complexe du naphtalène **3**. Ils sont, par contre, indiscernables (massif centré à 5.61 ppm (4H)) pour le sel de la tétraline **4**. On retrouve ce phénomène en série non-méthylée: le spectre RMN ^1H (CD_3COCD_3) de $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ présente des signaux à 7.48 ppm (2H_α) et à 6.60 ppm

($2H_\beta$) correspondant aux protons aromatiques du cycle complexé. Le signal dû aux protons aromatiques de la tétraline est un singulet situé à 6.32 ppm.

II. Anthracène

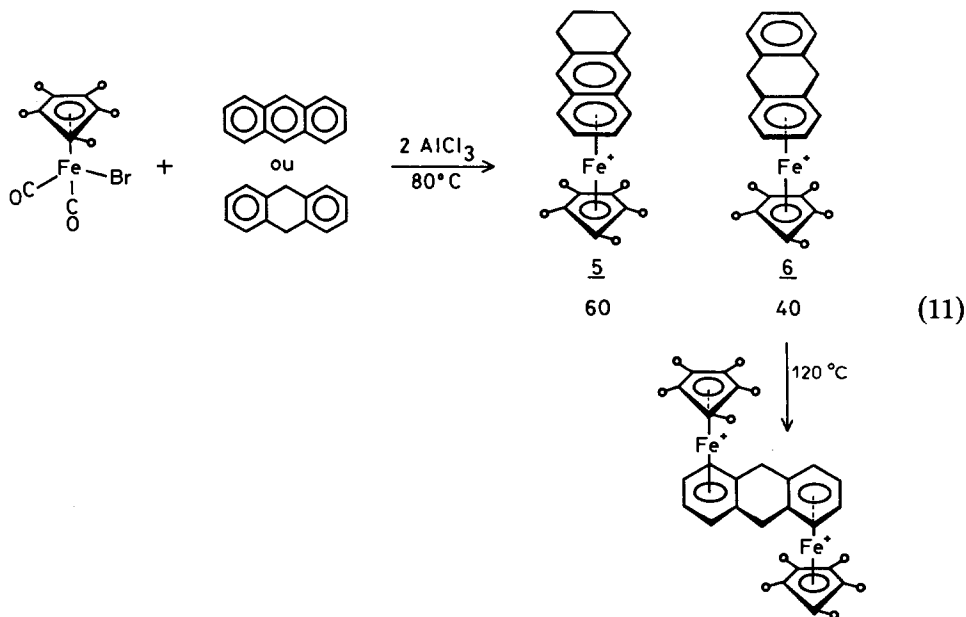
1. Complexation au greffon " $C_5H_5Fe^+$ "

Lors de la complexation au greffon " $CpFe^+$ ", l'hydrogénation de l'anthracène est régiospécifique, elle a lieu en position 9 et 10. La réaction d'échange de ligand à partir de $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ conduit au cation $\{Cp(\eta^6-9,10\text{-dihydroanthracène})Fe\}^+$ (éq. 10).



2. Complexation au greffon " $C_5Me_5Fe^+$ "

La perméthylation du cyclopentadiényle change le site d'hydrogénation de l'anthracène. $\{Cp^*(\eta^6-1,2,3,4\text{-tétrahydroanthracène})Fe\}^+$ est le produit majoritaire de la réaction de $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ et de l'anthracène. Les réactions effectuées à $80^\circ C$, en phase fondue ou dans l'heptane donnent 10% de rendement. Le spectre RMN 1H indique la formation d'un mélange comprenant 60% du complexe rouge 5 et 40% du complexe jaune 6 (éq. 11). La réaction du 9,10-dihydroanthracène avec $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ conduit au même résultat (éq. 11).

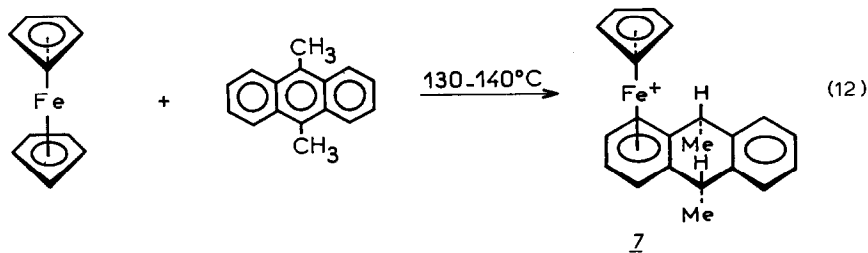


Les deux cations **5** et **6** sont séparés par cristallisation fractionnée dans un mélange éthanol/acétone. Le spectre RMN ^1H (CD_3COCD_3) du complexe **5** présente deux signaux à 3.07 et 1.92 ppm correspondant aux protons méthyléniques en position 1,4 et 2,3. Un singulet à 4.09 ppm est attribué aux protons CH_2 en position 9 et 10 du cation **6**. La différence de déplacement chimique entre les protons aréniques α et β du cycle complexé est due à la conjugaison du ligand du complexe **5** (le phénomène est également observé pour les complexes du naphthalène). Les protons aromatiques du cycle complexé de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\text{Fe}\}^+$ se présentent par contre sous la forme d'un singulet à 6.07 ppm. Les spectres RMN ^{13}C confirment ces deux structures. Le spectre UV-visible du cation **5** en solution dans l'acétonitrile, présente une bande à λ 483 nm (ϵ 284 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) correspondant à la couleur rouge. Le spectre UV-visible du cation **6** en solution dans l'acétonitrile a également été enregistré, il présente une forte bande à λ 451 nm (ϵ 132 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) correspondant à la couleur jaune.

A plus haute température (120°C), le complexe bimétallique $\{\text{trans}-[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{-Fe}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\}^{2+}$ est formé en faible quantité. Sa structure est mise en évidence par RMN ^1H . Le spectre (CD_3CN) présente un singulet à 5.92 ppm attribué aux protons aromatiques des cycles complexés; le signal correspondant aux protons méthyléniques se situe à 4.00 ppm. (Hendrickson [7] a montré que le greffage en *trans* de deux greffons $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ sur un polyaromatique est systématique et ceci a été confirmé par Sutherland [3]).

Discussion

Récemment, Stobart [10] a montré que le naphthalène et l'anthracène sont hydrogénés en présence de AlCl_3 . En 3 h à 70°C, 50% du naphthalène est converti en tétraline. L'anthracène est hydrogéné, dans les mêmes conditions, en 9,10-dihydroanthracène (40%) et en 1,2,3,4-tétrahydroanthracène (24%). La tétraline et le 9,10-dihydroanthracène (comme le 1,2,3,4-tétrahydroanthracène) sont de meilleurs ligands vis à vis de la complexation que leurs homologues entièrement insaturés [22–24]. En conséquence, Stobart [10] propose un mécanisme par déplacement d'arène au cours de la réaction d'échange de ligand et réfute l'hypothèse d'une hydrogénation du polyaromatique complexé. Cependant, cette interprétation ne rend pas compte des résultats de Sutherland [25] qui a montré que l'hydrogénation des polyarènes lors de la réaction d'échange de ligand est stéréospécifique: *cis* et *endo*. La réaction du 9,10-diméthylantracène avec le ferrocène conduit à un produit stéréospécifiquement hydrogéné soit le cation $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-cis,endo,9,10-dihydro-9,10-diméthylantracène})\text{Fe}\}^+$ (**7**) (éq. 12).

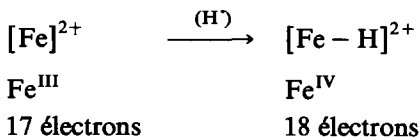


La réaction d'échange de ligand à partir du ferrocène et du *cis*-9,10-dihydro-9,10-diméthylantracène obtenu par photolyse ou sublimation pyrolytique du cation 7, conduit à un mélange de 7 (60%) et du cation $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-}i\text{-}9,10\text{-dihydro-9,10-diméthylantracène})\text{Fe}\}^+$ (40%). La complexation au greffon " CpFe^+ " n'est pas spécifique, elle se produit de chaque côté du système cyclique. Par conséquent, la formation spécifique du cation 7 ne peut pas être attribuée à un déplacement d'arène, elle provient donc nécessairement d'une hydrogénation postérieure à la complexation.

Ces observations appuient l'hypothèse d'une hydrogénation après la complexation et suggèrent un processus faisant intervenir le métal (hydrure de fer). De plus, le mécanisme proposé par Stobart [10] ne permet pas d'expliquer la formation du cation $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ pur (respectivement $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphtalène})\text{Fe}\}^+$ pur à 95%) à 80°C. Ce résultat montre également que la complexation du naphtalène est plus rapide que son hydrogénation. Le complexe $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-anthracène})\text{Fe}\}^+$ (respectivement $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-anthracène})\text{Fe}\}^+$) n'a par contre, jamais été isolé, mais nous supposons par analogie que le processus d'hydrogénation de l'anthracène est identique à celui du naphtalène, c'est à dire une hydrogénation du polyaromatique complexé (parallèlement à celle de l'aromatique libre). Finalement, le mécanisme de Stobart paraît improbable avec le fer.

La première étape du mécanisme proposé par Sutherland [25] consiste en une abstraction de H^- du polyarène par AlCl_3 , suivie d'une oxydo-réduction intramoléculaire par laquelle le fer(II) transfère un électron au ligand arénique.

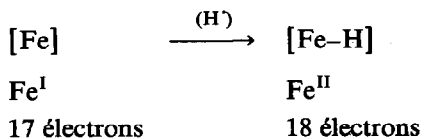
Le fer(II), par oxydation en fer(III), réduit le carbocation en radical. L'intermédiaire cationique du fer(III) à 17 électrons est capable d'arracher H^\cdot au solvant hydrocarboné.



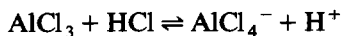
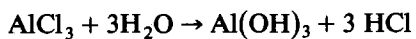
L'hydrure de fer ainsi formé, transfère l'atome d'hydrogène sur l'arène. Une seconde abstraction de H^\cdot par le fer(III) est nécessaire pour hydrogéner le ligand. La dernière étape, étant une recombinaison avec l'ion hydrure H^- , conduit au complexe du fer(II): $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-}i\text{-}9,10\text{-dihydro-9,10-diméthylantracène})\text{Fe}\}^+$ (7).

Dans le mécanisme établi par Sutherland, l'abstraction de H^- à un cation est proposée quoique défavorisée; l'oxydation du complexe cationique paraît peu probable dans de telles conditions (l'aluminium en poudre présent dans le milieu réactionnel est un agent réducteur). De plus, l'oxydation des cations $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-arène})\text{Fe}\}^+$ en complexes dicationiques du fer(III) n'est pas observée en électrochimie [12-15] quel que soit le potentiel.

Une autre hypothèse qui permettrait de rendre compte de l'ensemble des données expérimentales, serait la formation d'un complexe du fer(I) à 19 électrons. Le complexe à 19 électrons conduirait à la formation d'un intermédiaire du fer(I) à 17 électrons par passage d'un mode de coordination η^6 à η^4 de l'arène, comme ceci a déjà été proposé par Caïs [27] pour l'hydrogénation de diène avec le η^6 -naphtalène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les complexes neutres à 17 électrons sont capables d'engendrer des réactions radicalaires, par abstraction de H^\cdot [26]. L'atome d'hydrogène serait alors transféré au polyarène par l'intermédiaire du fer.



Les résultats expérimentaux montrent que la présence de protons (H_2O , AlCl_3 commercial) favorise la formation du produit hydrogéné.



Les protons sont facilement réduits en H^{\cdot} car le milieu réactionnel est un milieu réducteur (aluminium, Fe^{I} , produit de décomposition de " CpFe^+ ", complexes à 19

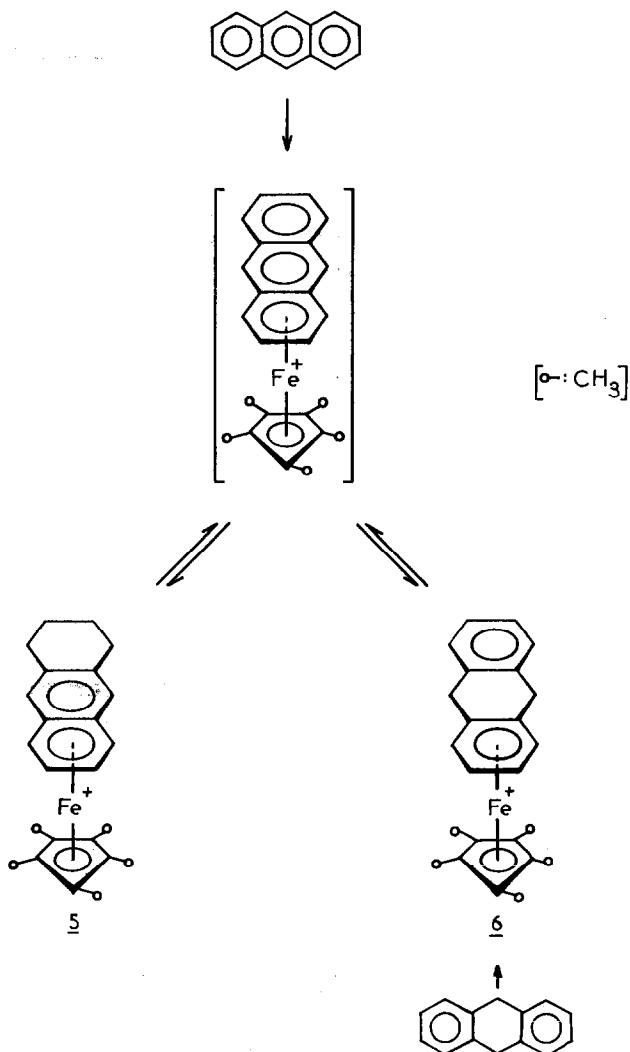


SCHÉMA 1

et 17 électrons). De plus, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est sans doute un bon donneur de H^\cdot . Sinon, H^\cdot provient des solvants hydrocarbonés ou dans le cas de réactions en phase fondue, compte-tenu des faibles rendements, de l'arène lui-même. Les données expérimentales obtenues par Sutherland et par nous-même sont en accord avec un processus radicalaire. Nous avons également constaté, contrairement aux observations de Sutherland [11], que la proportion du complexe de la tétraline est réduite de moitié lors des synthèses effectuées en l'absence de poudre d'aluminium. Ce résultat étaye notre hypothèse car l'hydrogénation semble favorisée par la présence d'agent réducteur dans le milieu réactionnel. Cependant, la complexité des réactions (hétérogènes) empêche d'établir rigoureusement un mécanisme.

A relativement basse température (80°C), contrairement au naphthalène, la complexation de l'anthracène conduit à la formation de produit hydrogéné. L'anthracène est hydrogéné régiosélectivement suivant l'encombrement stérique du groupement cyclopentadiényle. La complexation de l'anthracène au greffon " CpFe^+ ", par réaction d'échange de ligand à partir du ferrocène [8] ou de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, conduit à une hydrogénation en position 9 et 10. La perméthylation du cyclopentadiényle change le site d'hydrogénation, les positions 1,2,3,4 sont alors préférentiellement hydrogénées. La réaction de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ avec l'anthracène conduit à un mélange de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\text{Fe}\}^+$ (6) (40%) et de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-1,2,3,4-tétrahydroanthracène})\text{Fe}\}^+$ (5) (60%). La réaction du 9,10-dihydroanthracène avec $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ conduit au même résultat, la formation du complexe tétrahydrogéné 5 (60%) est observée. Ce résultat suggère que la 9,10-dihydrogénation et la 1,2,3,4-tétrahydrogénation du complexe intermédiaire $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-anthracène})\text{Fe}\}^+$ sont réversibles (Schéma 1). L'aromatization du polyarène procéderait par un mécanisme identique à celui de l'hydrogénation (processus radicalaire par abstraction de H^\cdot).

L'encombrement stérique du ligand C_5Me_5 en changeant le site de l'*endo*-hydrogénation de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-anthracène})\text{Fe}\}^+$, inhibe en partie l'hydrogénation en position 9 et 10.

Conclusion

La coordination de polyarènes dans les complexes du fer(II), a permis l'hydrogénation régiosélective de différents sites des polyaromatiques.

Dans le but d'examiner le mécanisme d'hydrogénation des polyarènes lors de la réaction d'échange de ligand, nous avons synthétisé de nouveaux cations:

$\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-naphthalène})\text{Fe}\}^+$, $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+$, $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\text{Fe}\}^+$, $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-1,2,3,4-tétrahydroanthracène})\text{Fe}\}^+$, $\{(\text{Cp}'\text{Fe})_2(\eta^6, \eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\}^{2+}$.

Nous ne sommes pas en mesure, actuellement, de proposer un mécanisme complet, cependant notre travail a permis d'éclaircir certains points qui nous paraissent essentiels: (a) la stéréospécificité de l'hydrogénation (*cis* et *endo*) mise en évidence par Sutherland suggère un intermédiaire réactionnel fer-hydrure et étaye l'hypothèse d'une hydrogénation du polyaromatique complexé, (b) l'hydrogénation procède par un mécanisme radicalaire semblant impliquer des abstractions de H^\cdot par un complexe neutre (fer(I)) ou cationique (fer(III)) à 17 électrons, (c) la présence dans le milieu réactionnel d'un agent réducteur, tel que l'aluminium, favorise la formation de complexe hydrogéné (contrairement à ce qui est observé par Suther-

land [11]), (d) Le taux d'hydrogénation augmente avec la température de réaction (comme il a déjà été montré par Sutherland [8]), (e) les résultats de Sutherland, de Stobart et les nôtres indiquent, dans leur ensemble, que le naphthalène est plus facilement converti en tétraline à l'état libre qu'à l'état complexé (ceci a été proposé par Stobart), (f) $\{Cp'(\eta^6\text{-anthracène})Fe\}^+$ et $\{Cp(\eta^6\text{-anthracène})Fe\}^+$ n'ont jamais été isolés. A relativement basse température (80°C), l'hydrogénation de l'anthracène lors de la réaction d'échange de ligand conduit aux complexes du 9,10-dihydroanthracène et du 1,2,3,4-tétrahydroanthracène. Il semble que la complexation de l'anthracène, contrairement à celle du naphthalène, favorise son hydrogénation.

Partie expérimentale

Généralité et synthèse de $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$: voir réf. 28.

1. Sublimation de $AlCl_3$

La purification de $AlCl_3$ nécessite une trisublimation (125°C, 10^{-2} mmHg). Afin de piéger les vapeurs de HCl, les deux dernières sublimations se font en présence d'une légère couche d'aluminium en poudre. $AlCl_3$ est ensuite récupéré et stocké en boîte à gants. Le rendement global de la sublimation est de l'ordre de 45%.

2. Synthèse de $\{Cp'(\eta^6\text{-naphtalène})Fe\}^+ PF_6^-$

Dans un ballon tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant, 20 ml d'heptane sont désaérés; 1.6 g de $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ (5 mmol), 0.64 g de naphthalène (5 mmol) et 1.3 g de $AlCl_3$ sublimé (10 mmol) sont introduits sous azote. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C, sous azote, pendant 16 h, puis refroidi à 0°C, hydrolysé avec un mélange glace-eau et filtré. La phase aqueuse est séparée de la phase organique, puis lavée plusieurs fois à l'éther. Après addition d'une solution d'ammoniaque 5 N, la phase aqueuse est filtrée. Le cation en solution est précipité par addition d'une solution aqueuse de HPF_6 (5 mmol) au filtrat. Après filtration, le cation orangé est dissous dans 20 ml d'acétone. La solution est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et concentrée, 570 mg (25%) de cation sont obtenus par précipitation dans l'éther. La recristallisation dans un mélange éthanol/acétone, conduit à 450 mg (20%) de microcristaux orangé-rouges.

RMN 1H (CD_3CN , δ ppm, TMS): 7.82 (s, 4H, cycle aromatique non complexé); 6.56 (m, 2H, H_{α} , cycle aromatique complexé); 5.93 (m, 2H, H_{β} , cycle aromatique complexé); 1.55 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$).

RMN ^{13}C (CD_3CN , δ ppm, TMS): 133.3 (C(1,4)); 130.1 (C(2,3)); 97.0 (C(9,10)); 90.9 (C(5,8)); 89.7 ($C_5(CH_3)_5$); 87.4 (C(6,7)); 9.1 ($C_5(CH_3)_5$).

Analyse. Trouvé: C, 51.85; H, 5.02. $C_{20}H_{23}FePF_6$ calc.: C, 51.75; H, 4.99%.

3. Synthèse de $\{Cp'(\eta^6\text{-tétraline})Fe\}^+ PF_6^-$ à partir du naphthalène

Dans un ballon tricol de 50 ml, surmonté d'un réfrigérant, 20 ml de décaline sont désaérés; 1.6 g de $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ (5 mmol), 0.64 g de naphthalène (5 mmol) et 1.3 g de $AlCl_3$ sublimé (10 mmol) sont introduits sous azote. Le mélange réactionnel est chauffé à 120°C, sous azote, pendant 16 h. L'extraction du cation est identique à celle indiquée en 2, et donne 426 mg (18%) de solide jaune. La recristallisation dans un mélange éthanol/acétone fournit 350 mg (15%) de paillettes jaunes.

RMN 1H (CD_3CN , δ ppm, TMS): 5.61 (m, 4H, cycle aromatique complexé); 2.66 (m, 4H, CH_2 -1,4); 1.88 (m, 4H, CH_2 -2,3); 1.80 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$).

RMN ^{13}C (CD_3CN , δ ppm, TMS): 102.3 (C(9,10)); 90.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 89.7 (C(5,8)); 89.2 (C(6,7)); 26.3 (C(1,4)); 22.2 (C(2,3)); 9.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

Analyse. Trouvé: C, 51.08; H, 5.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FePF}_6$ calc.: C, 51.30; H, 5.81%.

4. Synthèse de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$ à partir de la tétraline

Dans un ballon tricol de 50 ml, 20 ml de tétraline (arène) sont désaérés, 1.6 g de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (5 mmol) et 1.3 g de AlCl_3 sublimé (10 mmol) sont introduits sous azote. Le mélange réactionnel est chauffé à 120°C pendant 16 h. L'extraction (identique à celle indiquée en 2) conduit à 667 mg (28%) de poudre jaune. 438 mg de cristaux jaunes sont obtenus par recristallisation dans un mélange éthanol/acétone. Le cation est identifié spectroscopiquement par comparaison avec un échantillon authentique obtenu en 3.

5. Réaction de $\text{Cp}(\eta^6\text{-naphthalène})\text{Fe}^1$ avec AlCl_3

Dans un tube de Schlenck sous argon, 394 mg (1 mmol) de cation $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphthalène})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$ sont réduits sur amalgame de sodium (1%) à -20°C (bain glace-sel) ou sur miroir de Na, dans 10 ml de DME. Après 1 h de réduction, 100 ml de pentane refroidi à -20°C sont ajoutés; puis AlCl_3 commercial broyé est ajouté en excès à la solution de pentane violette préalablement filtrée. Le complexe neutre est oxydé par addition d'une solution de I_2 dans le THF. Le mélange réactionnel est hydrolysé à 0°C sous argon, par 100 ml d'eau distillée. La phase aqueuse est lavée à l'éther. Après passage en milieu basique (NH_4OH) et filtration de l'alumine, le produit en solution est précipité par addition d'une solution de HPF_6 au filtrat. Le cation est extrait au CH_2Cl_2 , la solution est séchée sur MgSO_4 , puis concentrée. Le cation est isolé par précipitation dans l'éther. Le spectre RMN ^1H met en évidence un mélange contenant 15% de complexe hydrogéné $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$.

6. Synthèse de $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$ à partir de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

Dans un ballon tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant, 20 ml de cyclohexane sont désaérés; 1.1 g de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (5 mmol), 0.9 g d'anthracène (5 mmol) et 1.3 g de AlCl_3 (10 mmol) sont introduits sous azote. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C (reflux) pendant 16 h. L'extraction, identique à celle indiquée en 2, conduit à un produit huileux brun, difficilement purifiable. La RMN ^1H met en évidence la formation d'un seul produit de réaction: le complexe du 9,10-dihydroanthracène.

RMN ^1H (CD_3COCD_3 , δ ppm, TMS): 7.34 (m, 4H, H(1,2,3,4)); 6.34 (m, 4H, H(5,6,7,8)); 4.57 (s, 5H, C_5H_5); 4.04 (s, 4H, H(9,10)).

7. Synthèse de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-9,10-dihydroanthracène})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$ et de $\{\text{Cp}'(\eta^6\text{-1,2,3,4-tetrahydroanthracène})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$

Dans un sac à gants, sous atmosphère d'argon, 3.3 g de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (10 mmol), 1.8 g d'anthracène (10 mmol) et 2.7 g de AlCl_3 sublimé (20 mmol) sont mélangés dans un mortier. Le mélange finement broyé est introduit sous argon dans un ballon tricol de 100 ml. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C (température de fusion) pendant 16 h. L'extraction est identique à celle indiquée en 2. 533 mg de poudre orangé-rouge sont obtenus, le rendement global est de 10%. Le spectre RMN ^1H indique la formation d'un mélange de 5 et 6 en proportion $5/6 = 60/40$. Par

* $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-naphthalène})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$ n'a jamais été isolé pur, il contient 6% de $\{\text{Cp}(\eta^6\text{-tétraline})\text{Fe}\}^+ \text{PF}_6^-$.

crystallisation fractionnée dans un mélange éthanol/acétone, 180 mg de $\{Cp'(\eta^6-1,2,3,4\text{-tétrahydroanthracène})Fe\}^+$ (**5**) pur sont isolés sous forme d'aiguilles rouges. Les eaux-mères sont récupérées et mises à cristalliser, 40 mg de poudre jaune de $\{Cp'(\eta^6-9,10\text{-dihydroanthracène})Fe\}^+$ (**6**) pur sont alors obtenus.

La formation de $\{[(C_5Me_5)Fe]_2(\eta^6,\eta^6-9,10\text{-dihydroanthracène})\}^{2+}$ est observée dans les réactions effectuées à 120°C dans la décaline. Etant très insoluble dans l'acétone, le bication est facilement séparé du mélange, 20 mg sont ainsi isolés sous forme de poudre jaune.

$\{Cp'(\eta^6-1,2,3,4\text{-tétrahydroanthracène})Fe\}^+ PF_6^-$ (**5**). RMN 1H (CD_3COCD_3 , δ ppm, TMS): 7.67 (s, 2H, H(9,10)); 6.70 (m, 2H, H(5,8)); 6.09 (m, 2H, H(6,7)); 3.07 (m, 4H, H(1,4)); 1.92 (m, 4H, H(2,3)); 1.65 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$).

RMN ^{13}C (CD_3CN , δ ppm, TMS): 146.0 (C(11,12)); 126.9 (C(9,10)); 96.2 (C(13,14)); 90.2 (C(5,8)); 89.4 ($C_5(CH_3)_5$); 86.5 (C(6,7)); 30.6 (C(1,4)); 23.2 (C(2,3)); 9.2 ($C_5(CH_3)_5$).

UV-vis. (λ , nm (ϵ , $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 253 (4400); 259 (4900); 268 (6000); 285 (9600); 445 (272); 483 (284).

Analyse. Trouvé: C, 55.42; H, 5.40; Fe, 10.58. $C_{24}H_{29}FePF_6$ calc.: C, 55.62; H, 5.64; Fe, 10.77%.

$\{Cp'(\eta^6-9,10\text{-dihydroanthracène})Fe\}^+ PF_6^-$ (**6**). RMN 1H (CD_3COCD_3 , δ ppm, TMS): 7.43 (m, 4H, H(1,2,3,4)); 6.07 (s, 4H, H(5,6,7,8)); 4.09 (s, 4H, H(9,10)); 1.68 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$).

RMN ^{13}C (CD_3CN , δ ppm, TMS): 113.7 (C(11,12)); 129.5 (C(1,4)); 128.2 (C(2,3)); 100.8 (C(13,14)); 91.4 ($C_5(CH_3)_5$); 89.7 (C(5,8)); 87.9 (C(6,7)); 32.5 (C(9,10)); 9.7 ($C_5(CH_3)_5$).

UV-vis. (λ , nm (ϵ , $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): 253 (3400); 259 (3900); 268 (5000); 275 (6600); 451 (132).

Analyse. Trouvé: C, 56.09; H, 5.20. $C_{24}H_{27}FePF_6$ calc.: C, 55.83; H, 5.27%.

$\{trans-[(C_5Me_5)Fe]_2(\eta^6,\eta^6-9,10\text{-dihydroanthracène})\}^{2+} (PF_6^-)_2$. RMN 1H (CD_3CN , δ ppm, TMS): 5.92 (s, 8H, cycles complexés); 4.00 (s, 4H, H(9,10)); 1.66 (s, 30H, $C_5(CH_3)_5$).

8. Réaction d'échange de ligand à partir du 9,10-dihydroanthracène

Dans un ballon tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant, 20 ml d'heptane sont désaérés; 1.6 g de $C_5Me_5Fe(CO)_2Br$ (5 mmol), 4.5 g de 9,10-dihydroanthracène (25 mmol) et 1.3 g de $AlCl_3$ (10 mmol) sont introduits sous azote. L'arène est mis en excès afin d'inhiber la formation de bication. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 16 h. Après extraction et purification, 75 mg (3%) de solide rouge-orangé sont isolés. Le spectre RMN 1H met en évidence la formation du mélange des cations **5** (60%) et **6** (40%).

Bibliographie

- 1 R.B. King, *The Organic Chemistry of Iron*, vol. II, p. 155–187, Academic Press, New York, 1981.
- 2 A.N. Nesmeyanov, *Int. Union Pure Applied Chemistry*, p. 221, Butterworth, London, 1968; A.N. Nesmeyanov, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 1.
- 3 R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem. Library*, 3 (1977) 311.
- 4 D. Astruc, *Tetrahedron Report No. 157*, *Tetrahedron*, 39 (1983) 4027.
- 5 (a) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 149 (1963) 615; (b) *Tetrahedron Lett.*, 25 (1963) 1725.

- 6 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 166 (1966) 607.
- 7 W.H. Morrison, E.Y. Ho et D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3603.
- 8 R.G. Sutherland, S.C. Chen, J. Pannekoek et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 221.
- 9 R.G. Sutherland, S.C. Chen, W.J. Pannekoek et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) 61.
- 10 S.R. Stobart et M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1700.
- 11 R.G. Sutherland, W.J. Pannekoek et C.C. Lee, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 192.
- 12 A.N. Nesmeyanov, L.I. Denisovitch, S.P. Gubin, N.A. Vol'kenau, F.I. Sirotkina et I.N. Bolesova, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) 169.
- 13 R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King et M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 471.
- 14 A. Buet, Thèse de 3ème Cycle, Rennes, 1980.
- 15 N. El Murr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 219; (1981) 251.
- 16 M.J. Russell, C. White et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 427.
- 17 D.E. Bublitz, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 149.
- 18 T.H. Coffield, V. Sandel et R.D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826.
- 19 J.-R. Hamon, D. Astruc et P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 758.
- 20 H. Singer, communication personnelle (à D. Astruc).
- 21 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau et V.A. Petrakavo, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser, Khim.*, 9 (1974) 2159.
- 22 A.C. Sievert et E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 489.
- 23 E.L. Muetterties, J.R. Blecke et A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 197.
- 24 C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)*, (1979) 126.
- 25 R.G. Sutherland, W.J. Pannekoek et C.C. Lee, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1782.
- 26 C. Lapinte, D. Catheline et D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 817.
- 27 M. Cais, D. Fraenkel et K. Weidenbaum, *Coord. Chem. Rev.*, 16 (1975) 27.
- 28 D. Catheline et D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.