

Preliminary communication

L'ELECTROREDUCTION EN MILIEU AQUEUX DES CATIONS η^5 -CYCLO-PENTADIENYL-FER(II)- η^6 -ARENE: UNE METHODE FACILE DE SYNTHESE DE DIMERES ORGANOMETALLIQUES

CLAUDE MOINET

Laboratoire d'Electrochimie, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cedex (France)

ENRIQUE ROMAN et DIDIER ASTRUC

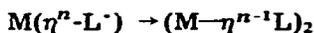
Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cedex (France)

(Reçu le 14 janvier 1977)

Summary

A facile and convenient route to dimerisation of paramagnetic organometallic complexes was found using aqueous electroreduction of cationic precursors on the mercury cathode at -1.8 V/SCE. Dramatic influence of alkyl substituents on rings is shown to occur in the course of the reaction: while electroreduction of the non-alkylated cations leads to rapid decomplexation of the intermediary radical, dimerisation occurs if the ring bears at least one alkyl group but the radical, in which six methyl groups are present on a benzene ring, is sterically stabilized.

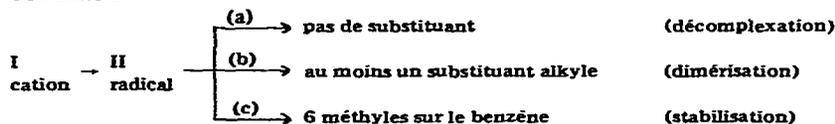
Les composés organométalliques paramagnétiques suscitent actuellement un intérêt croissant [1] tant pour leur structure: études RPE [1], RMN ^1H [2], spectroscopie photoélectronique [3], densité de spin [4], que pour leur réactivité [1, 5] et leurs propriétés catalytiques [6]. Dans certains cas ils peuvent subir une duplication stabilisante par l'intermédiaire d'un de leurs ligands L:



M = métal + ligands auxiliaires

Dans les quelques exemples déjà étudiés: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ir}$ [7], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}$ [7], $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3$ [8], $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Re}$ [9], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ [10], le complexe paramagnétique radicalaire $M-\eta^n\text{-L}$ est souvent généré par réduction du cation $(M-\eta^n\text{-L})^+$ par Na/Hg dans le THF ou par Na dans NH_3 liquide, à basse température. Ces méthodes sont peu pratiques et les rendements globaux sont faibles. Nous avons mis en oeuvre une méthode simple, pratique et quasi-quantitative permettant d'effectuer ce processus. Celle-ci consiste à électrolyser

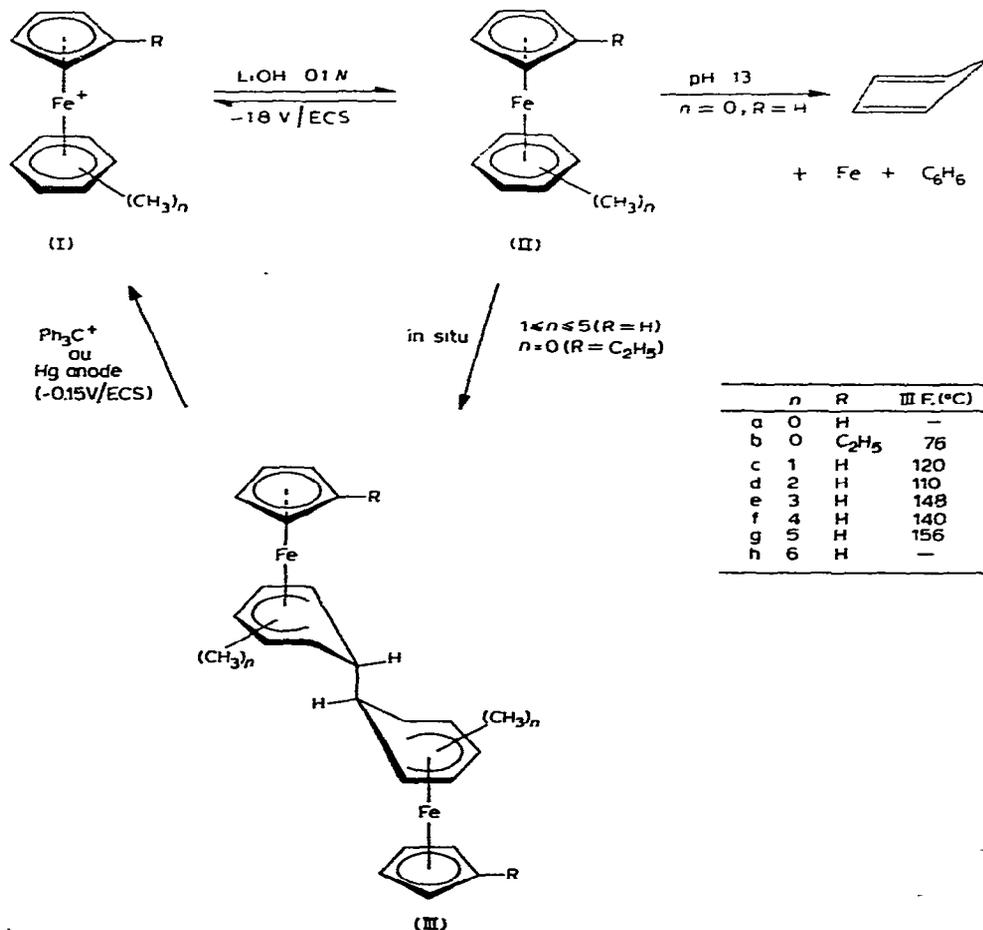
SCHEMA 1



en phase aqueuse (LiOH 0.1 N) les cations I à un potentiel correspondant à leur réduction en radical II (-1.8 V/ECS)*. Nous avons ainsi mis en évidence l'influence, fondamentale sur cette réaction, des substituants alkyles dans les complexes II.

Nous avons déjà montré que l'électroréduction en milieu aqueux basique du

SCHEMA 2. Synthèse et caractéristique des dimères III.



* La méthode est d'autant plus facile à mettre en oeuvre qu'elle ne nécessite pas l'isolement de I de la phase aqueuse obtenue par hydrolyse de la réaction d'échange de ligand entre le ferrocène et l'arène adéquat [11].

cation la conduit rapidement à une décomplexation quantitative [12] (Schéma 1, voie a). Nous avons observé maintenant que la présence de groupements alkyles sur l'un quelconque des deux cycles change totalement l'évolution du radical: celui-ci se dimérise alors avec des rendements excellents ou quantitatifs (Schéma 1, voie b, et Schéma 2). Les dimères III sont extraits à l'éther à la fin de l'électrolyse. Leur structure est établie par mesure de masse moléculaire (cryométrie dans le benzène), analyse centésimale et RMN ^1H (spectres semblables aux dérivés de cyclohexadiényles monomères) [13]. Les spectres de masses montrent un pic correspondant aux cations I (coupure facile entre les 2 carbones tertiaires).

La duplication est contrôlée stériquement: (i) l'absence de bande vers 2770 cm^{-1} (C-H *exo*) montre une structure *exo-exo* [14]; (ii) la duplication s'effectue toujours au niveau d'un carbone non substitué; (iii) dans le cas du complexe du toluène la RMN ^1H donne le rapport des intensités des pics Me du rapport *ortho/méta/para*: 1/2/2.5; (iv) le complexe Iih de l'hexaméthylbenzène est stabilisé stériquement (Schéma 1, voie c).

Il est notable qu'un substituant alkyle (C_2H_5) stabilise plus facilement le radical vis à vis de la décomplexation si ce groupement est situé sur le cyclopentadiényle (dimérisation: 100%) que s'il est situé sur le benzène (décomplexation: 10%). L'ordre de stabilité apparente s'établit comme suit: $\text{CpFeBz} \ll \text{CpFeTol} < \text{CpFe-}p\text{-Xyl} < \text{CpFeMés} \sim \text{C}_2\text{H}_5\text{CpFeBz} \sim \text{CpFe-durène} \sim \text{CpFeC}_6\text{HMe}_5 \ll \text{CpFeC}_6\text{Me}_6$.

Avec comme solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, on observe un ordre similaire et les mêmes dimères sont obtenus, mais le complexe du toluène Iic se décompose à 90% et celui du *p*-xylène IId à 40%.

Ces stabilités apparentes doivent être interprétés en considérant les cinétiques relatives de décomposition et de dimérisation.

En voltammétrie cyclique, on observe une durée de vie plus grande du radical en introduisant un groupement alkyle; mais il est probable aussi qu'en accroissant la densité électronique sur le centre de duplication par introduction du groupement alkyle donneur, on accélère notablement la vitesse de cette duplication. D'autre part en considérant le facteur stérique, Iib (C_2H_5 sur le cyclopentadiényle) peut se dupliquer plus vite que Iic (CH_3 ou C_2H_5 sur le benzène).

L'oxydation des dimères III par Ph_3C^+ [10] ou sur cathode de mercure (-0.15 V/ECS) redonne quantitativement les cations I sans trace de dérivé diphenylé.

Il est permis de penser que cette méthode de synthèse et l'influence des groupements alkyles peuvent s'appliquer à de nombreux autres cations organo-métalliques.

Bibliographie

- 1 M.F. Lappert et P.W. Lednor, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 345.
- 2 F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 235; 121 (1976) C61.
- 3 S. Evans, M.L.H. Green, G. Jewitt, A.F. Orchard et C.F. Pygall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 68 (1972) 1847.
- 4 R. Mason, communication personnelle.
- 5 (a) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau, L.S. Shilovtseva and V.A. Petrakova, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 365; (b) A.S. Huffadine, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson et P.A. Dawson, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 391.
- 6 P. Boudeville, A. Darchen, C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, travaux en cours.
- 7 E.O. Fischer et H. Waverzik, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) C59.

- 8 J.D. Munro et P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3484.
- 9 E.O. Fischer et M.F. Schmidt, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2206.
- 10 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau and V.A. Petrakova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 9 (1974) 2159.
- 11 D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1975) 283.
- 12 D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976) 228.
- 13 I.U. Khand, P.L. Pauson and W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 2257.
- 14 I.U. Khand, P.L. Pauson and W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.