Journal of Organometallic Chemistry, 222 (1981) C1—C4 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

OBTENTION D'UN COMPLEXE DE FER(II) NE COMPORTANT QUE DES LIGANDS σ , LE BIS-LITHIUM TETRANAPHTYLFERRATE, 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

FeCl₃ and naphthyllithium in ether at -30° C afford an iron(II) complex containing σ -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 σ -Ar ligands only. The complex does not react with N₂, but with C₃H₇Li or C₆H₅Li it forms a compound which reduces N₂.

L'étude cinétique précédente de la réduction de N_2 dans le système FeCl₃ + $C_6H_5Li + N_2$ a montré que le stade lent de la réaction est la transformation de FeCl₃, 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 éthérée du naphtyllithium (NpLi) sur FeCl₃ en présence de N_2 a été étudiée.

Pour ce faire NpLi a été préparé par la réaction d'échange*: BrNp + $C_3H_7Li \geq NpLi + BrC_3H_7$, et en déplaçant par distillation de BrC₃H₇ 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 N₂. Cette réaction est étudiée séparément.

Résultats et discussions

Au début de cette étude, il a été constaté que la solution éthérée de NpLi résultant de la réaction d'échange (indiquée ci-dessus) conduit par réaction avec $FeCl_3$ à un mélange réactionnel qui manifeste une faible activité vis-à-vis de 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 C_3H_7Li .

Cette supposition nous a amenés à utiliser NpLi purifié par cristallisation dans l'éther en le débarrassant ainsi des traces de C₃H₇Li.

La solution éthérée obtenue à $\simeq -30^{\circ}$ C sous azote par action de FeCl₃ sur un excès de NpLi préalablement purifié (rapport molaire NpLi/Fe $\simeq 20$) est fortement colorée en rouge-framboise. Cette solution ne donne lieu ni à la réduction, ni même à la complexation de N₂. 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 bislithium tétranaphtylferrate, qui cristallise avec deux molécules d'éther:

$$\begin{bmatrix} Np \\ Np-Fe-Np \\ Np \end{bmatrix}^{2-}$$

$$\begin{bmatrix} 2 \text{ Li}^{+} \cdot 2 \text{ C}_{2}\text{H}_{5}\text{OC}_{2}\text{H}_{5} \\ (I) \end{bmatrix}$$

La partie anionique de ce complexe est tétraédrique*.

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

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus avec NpLi souillé de C_3H_7Li (voir plus haut) laissaient prévoir que le complexe I mis en présence de C_3H_7Li conduirait à un complexe actif vis-à-vis de 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 $C_3H_7Li^{***}$. 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 C3H7Li et FeCl3 n'engendre pas de complexe actif vis-à-vis de N2.

^{***} Notons que C₃H₇Li utilisé est mélangé au LiBr qui se forme lors de la réaction BrC₃H₇ + Li → C₃H₇Li + LiBr.

(2) La solution éthérée contenant le produit de l'interaction de NpLi pur et de $FeCl_3$ (NpLi/Fe $\simeq 20$) qui, comme nous l'avons indiqué plus haut est inerte vis-à-vis de N_2 , est additionnée à la température ambiante de quantités variables de C_3H_7Li . Les résultats ainsi obtenus montrent que le rendement à la fin de la réaction en produits de réduction de N_2 (NH₂NH₂ + NH₃) varie en fonction du rapport molaire Fe/C_3H_7Li et qu'il atteint son maximum lorsque ce rapport est proche de I (voir Tableau 1).

TABLEAU 1
RENDEMENTS EN NH₂NH₂ ET NH₃ OBTENUS APRES TRAITEMENT DU MELANGE REACTIONNEL PAR HCI [1]

FeCl ₃	(1	Х	10^{-2}	M/I)	+	Naphthyllithium	(16	à	18	Х	10	$^{2} M/1$)

PrLi/Fe	Rendement en N ₂ réduit ^a										
	(N ₂ H ₄ /Fe) × 100	(NH ₃ /2 Fe) X 100									
0.0	0.0	0.0									
0.8	21.0	6.5									
1.6	21.0	6.0									
4.2	17.5	3.2									
8.4	12.5	4.0									

^a Le rendement maximum est obtenu dans un temps variant de quelques heures à vingt quatre heures. Les valeurs obtenues résultent de deux mesures convergentes par expérience et de deux à trois expériences.

De plus, nous avons constaté que dans ces conditions, le total de N_2 fixé est environ d'une mole pour un atome de fer.

Il est probable que le composé actif vis-à-vis de N_2 résultant de l'action de C_3H_7Li sur I est un complexe "ate" de fer(0). En effet, la transformation par un excès d'organolithien d'un complexe "ate" dont le métal est dans un état d'oxydation deux en un complexe contenant le métal à l'état zéro est un phénomène connu. Par exemple [4]:

$$[Ni^{II}(C_6H_5)_4]Li_2 + LiC_6H_5 \rightarrow [Ni^0(C_6H_5)_3]Li_3 + C_6H_5C_6H_5$$
(III)
(III)

Le mécanisme d'une telle réduction implique, très probablement, l'entrée d'un anion $C_6H_5^-$ supplémentaire dans la sphère de coordination du complexe initial II et la formation d'un complexe intermédiaire à 5 ligands σ ; ce dernier par une réaction de couplage réductif (formation de $C_6H_5C_6H_5$) se transforme en complexe final III dans lequel le degré d'oxydation du métal est zéro.

Un tel processus est obligatoirement sensible à l'encombrement stérique provoqué par les ligands σ .

C'est ce facteur qui est vraisemblablement à l'origine de la stabilité du complexe I en présence d'un excès de NpLi. En effet, l'anion naphtyle, $C_{10}H_7^-$, est trop volumineux pour pénétrer dans la sphère de coordination du complexe dont le fer est déjà très encombré par 4 ligands σ -naphtyle. Il n'en est pas de même pour un anion moins volumineux tel que $C_3H_7^-$ qui peut entrer dans la sphère de coordination de I donnant ainsi lieu à sa réduction en un complexe de fer(0) qui, lui est actif vis-à-vis de N_2 .

Cette interpretation 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_7 Li, mais aussi sous celle de C_6H_5 Li. Cependant avec ce dernier lithien cette transformation est beaucoup plus lente qu'avec C_3H_7 Li.

Notons en plus que la formation de l' α -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.

and the state of the second

- 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.