

**ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA LABILITE DES COMPLEXES
 PARAMAGNETIQUES η^5 -CYCLOPENTADIENYLE η^6 -ARENE FER(I).
 REACTION D'ECCHANGE DE L'ARENE PAR LE CYCLOPENTADIENE**

ANDRÉ DARCHEN

*Laboratoire d'Electrochimie, Unité Associée au CNRS No. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu,
 35042 - Rennes, Cédex (France)*

(Reçu le 25 juillet 1985)

Summary

The decomposition of neutral electrogenerated η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -arene-iron(I) is investigated. The cyclic voltammetry shows that the cationic precursors η^5 -CpFe^{II+}- η^6 -Ar are reduced in a one-electron transfer step followed by a chemical step which involves coordination of solvent molecules. The increasing stability of η^5 -C₅H₅Fe^I- η^6 -C₆H₆ follows the order of solvent used: acetonitrile or pyridine < dimethylformamide < acetone or methylene chloride. In acetonitrile, the fast replacement of C₆H₆ by donor ligands occurs via a postulated intermediate, the 17-electron complex η^5 -C₅H₅Fe^I(CH₃CN)₂. Without donor ligands decomposition of η^5 -CpFe^I- η^6 -Ar leads to the corresponding ferrocenes, Cp₂Fe^{II}. In the presence of cyclopentadiene the electrochemical activation allows replacement of the arene group of η^5 -CpFe^{II+}- η^6 -Ar by a cyclopentadienyl ligand.

Résumé

La décomposition des complexes neutres électrogénérés η^5 -cyclopentadienyle η^6 -arène fer(I) est étudiée. La voltammétrie cyclique montre que la réduction monoélectronique des précurseurs cationiques η^5 -CpFe^{II+}- η^6 -Ar est suivie d'une étape chimique impliquant la coordination des molécules du solvant. La stabilité de η^5 -C₅H₅Fe^I- η^6 -C₆H₆ augmente selon la séquence des solvants utilisés: acétonitrile ou pyridine < diméthylformamide < acétone ou dichlorométhane. Dans l'acétonitrile, le remplacement de C₆H₆ par des ligands donneurs s'effectuerait par l'intermédiaire du complexe à 17 électrons η^5 -C₅H₅Fe^I(CH₃CN)₂. En l'absence de ligands donneurs, la décomposition de η^5 -CpFe^I- η^6 -Ar conduit aux ferrocènes correspondants Cp₂Fe^{II}. En présence de cyclopentadiène l'activation électrochimique permet le remplacement de l'arène de η^5 -CpFe^{II+}- η^6 -Ar par un ligand cyclopentadiényle.

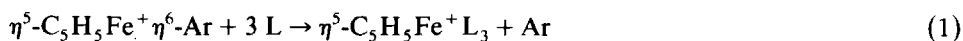
Introduction

Les réactions catalysées par transfert d'électron suscitent un intérêt qui s'est accru au cours de ces dernières années [1]. En particulier, dans le domaine de la chimie des

organométalliques, diverses réactions purement chimiques ont été étudiées par des méthodes électrochimiques: isomérisations de complexes [2], substitutions de ligands L par d'autres ligands [3], substitutions sélectives de carbonyles dans des complexes polynucléaires [4], insertion de carbonyle dans une liaison σ [5], décoordination d'arènes hexahapto coordonnés [6].

Toutes ces réactions chimiques, catalysées par transfert d'électron, sont représentatives d'un mécanisme électrochimique de type $\bar{E}C\bar{E}$ [7]. Par rapport à la substitution $S_{RN}1$ de Bunnett [8], qui constitue l'exemple classique de la chimie organique, les réactions des complexes organométalliques catalysées par transfert d'électron présentent pour la plupart une grande efficacité catalytique et une absence de réactions secondaires qui permettraient de mieux définir la nature de l'étape chimique (C) du mécanisme $\bar{E}C\bar{E}$.

Nous avons récemment décrit [6] le remplacement (éq. 1) de l'arène par trois ligands monohapto L dans des complexes cationiques η^5 -cyclopentadiényle η^6 -arène fer(II) ($CpFe^+Ar$).



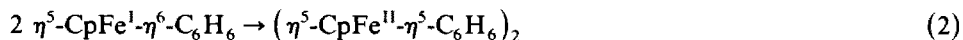
Cette réaction, catalysée par transfert d'électron, constitue à la fois une méthode de récupération de l'arène et une nouvelle voie d'accès aux complexes cationiques η^5 -cyclopentadiényle $Fe^{II}+L_3$. Pour obtenir une bonne efficacité catalytique, le choix du solvant est déterminant. L'acétonitrile en particulier entraîne une déstabilisation des complexes paramagnétiques intermédiaires $CpFe^1Ar$ et favorise le déroulement de la réaction selon un mécanisme $\bar{E}C\bar{E}$. Afin de préciser le rôle du solvant dans l'étape chimique relative à l'instabilité des espèces paramagnétiques intermédiaires, nous étudions dans ce mémoire le comportement électrochimique de quelques complexes $CpFe^+Ar$ réductibles selon un mécanisme EC.

L'obtention de ferrocène lors de la décomposition des complexes $CpFe^1Ar$ nous a incité à étudier le remplacement de l'arène par un ligand cyclopentadiényle.

Résultats et discussions

1. Préparations et réactivité de $CpFe^1Ar$

L'accès aux complexes neutres paramagnétiques $CpFe^1Ar$ implique une réduction monoélectronique des cations correspondants $CpFe^{II+}Ar$ [9] à l'aide de l'amalgame de sodium ou des hydrures [10]. Toutes ces réductions imposent d'opérer à des températures inférieures à l'ambiante. Mises à part les réactions de transfert d'électron, régénérant les cations de départ [11] ou conduisant à des complexes neutres η^5 -cyclopentadiényle η^5 -cyclohexadiényle fer(II) [12], la réactivité de $CpFe^1Ar$ se manifeste bien souvent par une dimérisation (éq. 2) à l'état solide [10c,12a] observée aussi lors des réductions électrochimiques en milieu aqueux [13].



Les seules réactions de décoordination de l'arène de $CpFe^1Ar$, et son remplacement par CO, P(OPh)₃ ou d'autres arènes, ont été décrites par Nesmeyanov et al. [10a]. Un point significatif, bien que brièvement signalé dans cette étude, concerne l'instabilité marquée de $CpFe^1C_6H_6$ en solution dans l'acétonitrile. Compte-tenu des difficultés liées à la préparation et à la manipulation des complexes neutres $CpFe^1Ar$, il semble plus intéressant d'étudier, par des méthodes électrochimiques, la réactivité

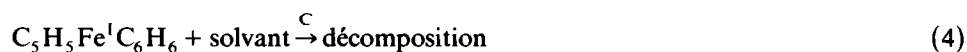
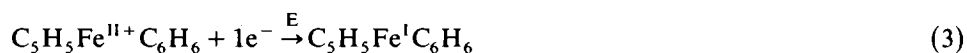
de ces composés obtenus par réduction monoélectronique de $\text{CpFe}^{\text{II}+}\text{Ar}$ sur une électrode.

2. Etudes électrochimiques antérieures

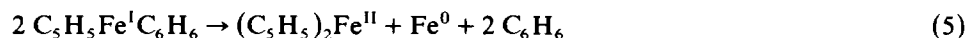
Depuis les premiers travaux de Dessy [14a] de nombreuses études électrochimiques ont été consacrées au comportement cathodique des complexes CpFe^+Ar dans divers milieux aqueux ou organiques [14]. D'une manière générale ces complexes subissent deux transferts monoélectroniques. Quelque soit le milieu utilisé, le premier transfert conduit réversiblement aux complexes neutres à 19 électrons, CpFe^1Ar , pour lesquels la stabilité en fonction de la nature de l'arène a été particulièrement étudiée en milieu aqueux [14f]. Le second transfert électronique apparaît réversible dans des milieux aprotiques [14e]. Cette réversibilité permet d'attribuer 20 électrons de valence au métal dans le complexe réduit mais, en présence de donneurs de protons ou d'halogénure d'alkyle, la réduction conduit au complexe à 18 électrons $\eta^5\text{-CpFe}^{\text{II}+}\text{-}\eta^5\text{-cyclohexadiényle}$ [14g]. Au cours de ces études électrochimiques l'instabilité des complexes neutres CpFe^1Ar n'a guère été examinée en fonction de la nature du solvant. On retrouve cependant une brève mention sur la réversibilité de la réduction de complexes $\text{CpFe}^+\text{-}\eta^6\text{-cyclophane}$ dans différents solvants [14h] qui confirme nos observations.

3. Influence du solvant sur la réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$

Les voltammogrammes relatifs à la première réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$, dans différents solvants, ont été enregistrés avec des vitesses de balayage des potentiels comprises entre 1 et 0.01 V s^{-1} . Il apparaît nettement (Fig. 1) que la réversibilité de la réduction n'est pas observée quelque soit le solvant utilisé. En effet, la réoxydation du complexe neutre $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^1\text{C}_6\text{H}_6$ est observée dans des solvants non-coordinant (CH_2Cl_2) ou faiblement coordinants (acétone, diméthoxyéthane (DME)). Par contre, dans des solvants plus fortement coordinants (acétonitrile ou pyridine), la réduction n'apparaît pas réversible même pour des vitesses de balayage des potentiels de 1 V s^{-1} . La réduction monoélectronique de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$ a été maintes fois établie [14]. En tenant compte de la vitesse de balayage (v) et de la variation du coefficient de diffusion avec la viscosité du solvant (η) [15], les valeurs de $i_p \cdot \eta^{1/2} / v^{1/2}$ montrent que la réduction est toujours monoélectronique quelle que soit la réversibilité du processus dans les différents milieux (Tableau 1). Cette réduction peut être schématisée par un mécanisme EC (réactions 3 et 4) dans lequel l'étape chimique (éq. 4) est une décomposition de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^1\text{C}_6\text{H}_6$ avec la participation des molécules du solvant.



L'irréversibilité de la réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$ dans l'acétonitrile est en accord avec l'instabilité de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^1\text{C}_6\text{H}_6$, dans ce même solvant, signalée par Nesmeyanov et al. [10a]. Selon ces auteurs, le bilan de la décomposition correspond à une dismutation (éq. 5) conduisant au ferrocène.



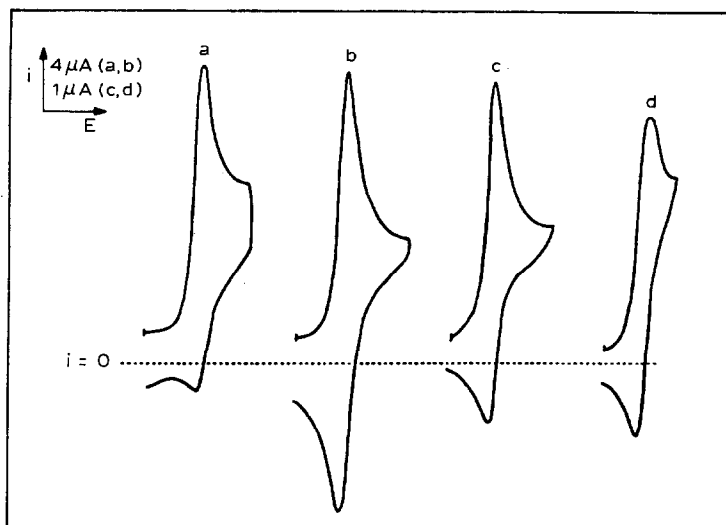


Fig. 1. Voltammétrie cyclique de $1^+ PF_6^-$ ($2 \times 10^{-3} M$) dans différents solvants. Electrolyte $Bu_4N^+ BF_4^-$ $0.1 M$. (a) acétonitrile; (b et c) acétone; (d) dichlorométhane. Vitesse de balayage des potentiels: (a et b) $1 V s^{-1}$; (c et d) $0.05 V s^{-1}$.

4. Réduction de quelques complexes $CpFe^+ Ar$

De nombreux complexes $CpFe^+ Ar$ sont facilement accessibles [9], ce qui permet de moduler les effets électroniques et stériques des substituants portés par le cyclopentadiényle ou par l'arène. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les numéros d'identification, les structures et quelques caractéristiques de la réduction des complexes $CpFe^+ Ar$ étudiés au cours de ce travail.

Le potentiel de réduction réversible de $CpFe^+ Ar$ dépend de l'effet électronique des substituants. Selon le cyclopentadiényle et l'arène considérés, les valeurs mesurées varient entre $-0.49 V$ ECS (13^+) et $-1.58 V$ ECS (6^+). Les relations de type Hammett, établies par Gubin et al. [14c], semblent indiquer que la transmission des effets électroniques est indépendante de la position du substituant. On observe

TABLEAU 1

RÉDUCTION DE $C_5H_5Fe^{II} + C_6H_6 PF_6^-$ ($2 \times 10^{-3} M$) DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS. ELECTRODE: Pt. ELECTROLYTE: $Bu_4N^+ BF_4^-$ $0.1 M$. TEMPÉRATURE $25^\circ C$

Solvant	η^a Viscosité (cp)	v Vitesse ($V s^{-1}$)	$i_{p,c}$ (μA)	$i_{p,a}/i_{p,c}$	$\frac{i_{p,c} \times \eta^2}{v^2}$
CH_2Cl_2	0.41	0.05	3.6	1	10.3
DME	0.45	0.05	3.0	0.8	9.0
Acétone	0.30	0.05	4.2	0.6	10.3
DMF	0.79	0.05	2.8	0.5	11.1
Pyridine	0.88	1	9.2	0	8.6
Acétonitrile	0.34	1	17.2	0.4	10.0

^a Les valeurs de η , extraites de [16], sont relatives au solvant pur mais varient sensiblement en présence d'un électrolyte [15].

TABLEAU 2

VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE DE $\text{CpFe}^+\text{Ar PF}_6^-$ ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$). ELECTROLYTE: $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0.1 M. ELECTRODE: Pt. VITESSE DE BALAYAGE DES POTENTIELS: 1 V s^{-1}

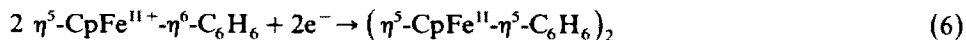
No. du complex	Cp	Ar	dans l'acétone ^a E° (V ECS)	dans l'acétonitrile	
				E_p (V ECS)	$i_{p,a}/i_{p,c}$
1 ⁺	C_5H_5	C_6H_6	-1.30	-1.36	0.4
2 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-1.34	-1.41	0.6
3 ⁺	C_5H_5	p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-1.38	-1.47	0.8
4 ⁺	C_5H_5	durène	-1.45	-1.54	1.0
5 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	-1.55	-1.68	1.0
6 ⁺	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	C_6H_6	-1.58	-1.67	1.0
7 ⁺	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	C_6H_6	-1.34	-1.43	0.7
8 ⁺	$\text{C}_5\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$	C_6H_6	-0.90	-0.98	0.8
9 ⁺	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	C_6H_6	-0.99	-1.08	0.3
10 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$	-1.05	-1.15	0.7
11 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$	-1.02	-1.13	0.4
12 ⁺	C_5H_5	p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	-0.83	-0.90	0.4
13 ⁺	C_5H_5	anthraquinone	-0.49	-0.55	1.0
14 ⁺	C_5H_5	naphthalène	-0.94	-1.04	0
15 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	-1.40	-1.47	0
16 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$	-1.17	-1.27	0.4
17 ⁺	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-1.49 ^b	-1.60	0

^a $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ sauf pour 17⁺. ^b $i_{p,a}/i_{p,c} = 0.7$.

cependant que l'influence de groupements donneurs (5⁺, 6⁺) ou accepteurs (9⁺, 10⁺) sur le cyclopentadiényle est plus importante que lorsque ces mêmes substituants sont portés par l'arène.

Les observations relatives à la réversibilité de la réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_6\text{H}_6$ ne sont pas généralisables à l'ensemble des complexes CpFe^+Ar . Le rapport des courants de pics en voltammétrie cyclique permet d'évaluer la stabilité des complexes neutres CpFe^+Ar dans l'acétonitrile (Tableau 2). Un nombre croissant de substituants méthyle augmente la stabilité de CpFe^+Ar au point que les complexes perméthylés sur un cycle (5⁺, 6⁺) se réduisent réversiblement dans l'acétonitrile ou dans la pyridine quelle que soit la vitesse de balayage des potentiels. Cependant, l'étude des autres dérivés substitués (8⁺ à 17⁺) montre que la stabilité de CpFe^+Ar n'est pas accrue par l'effet électronique donneur des substituants. Ainsi $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ présente une instabilité qui est déjà notable dans l'acétone. Par contre, les substituants accepteurs (8⁺ à 13⁺) semblent accroître la stabilité des complexes CpFe^+Ar .

Quels que soient le solvant utilisé, la vitesse de balayage des potentiels et la nature de Cp ou de Ar, la réduction des complexes cationiques CpFe^+Ar est toujours monoélectronique. Le mode principal de réaction des complexes neutres CpFe^+Ar est une dimérisation de deux ligands Ar [10c,12a]. On peut cependant remarquer que la réduction irréversible dans l'acétonitrile n'est pas compatible avec l'intervention d'une dimérisation selon l'éq. 6.



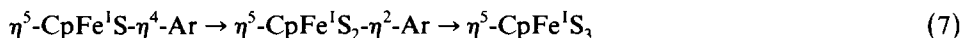
En effet, cette dimérisation de CpFe^+Ar , observée uniquement en phase solide, est

particulièrement rapide dans le cas de **6** [10c]. Or la réversibilité de la réduction de 6^+ montre que **6** est stable en solution et qu'il ne se dimérise pas.

5. Coordination de CH_3CN au cours de la réduction de $CpFe^+Ar$

La variation du degré d'oxydation du métal dans les complexes organométalliques est susceptible de modifier la sphère de coordination et d'impliquer des molécules de solvant. Le rôle du solvant n'est généralement pas considéré dans les mises-au-point [17] sur l'électrochimie des complexes organométalliques. On peut cependant signaler l'influence déterminante du solvant sur la réversibilité de la réduction de Cp_2TiCl_2 [18] ou de l'oxydation de $CpCo$ (cyclooctadiène) [19].

La voltammétrie cyclique montre que la réduction monoélectronique de $CpFe^+Ar$ est suivie d'une étape chimique plus ou moins rapide selon la nature de l'arène et du solvant utilisé. L'addition de divers nitriles (CH_3CN , $C_6H_5CH_2CN$, C_6H_5CN) ou de pyridine (jusqu'à 10% en volume) à une solution de 1^+ ($Ar = C_6H_6$) ou 14^+ ($Ar =$ naphthalène) dans un solvant non coordinant entraîne une forte diminution du pic de réoxydation de $CpFe^+Ar$ sans modification du courant de réduction (Fig. 2). Il apparaît donc que le produit de réduction, initialement formé à l'électrode, ne conserve pas en présence de molécules coordinantes la structure du complexe à 19 électrons $\eta^5-CpFe^1-\eta^6-Ar$. Le maintien de la partie η^5-CpFe lors des réactions d'échange de l'arène [10a,6] suggère une décooordination du ligand arénique de préférence au cyclopentadiényle. En retenant l'hypothèse, admise dans les réactions d'échange de ligands aréniques [20], d'une décooordination par étapes de l'arène et d'une coordination des molécules de solvant S , on peut, a priori, envisager la formation (éq. 7) de $\eta^5-CpFe^1S_3$, ainsi que des intermédiaires dans lesquels l'arène est partiellement coordonné au fer.



Nous avons précédemment émis l'hypothèse [6] que la catalyse par transfert d'électron du remplacement de l'arène de $C_5H_5Fe^{II}+C_6H_6$ par trois ligands L

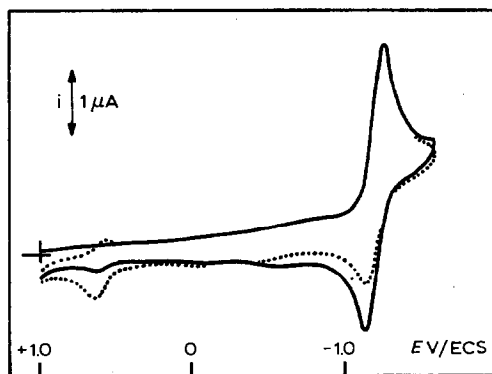
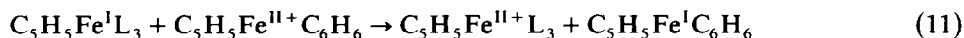
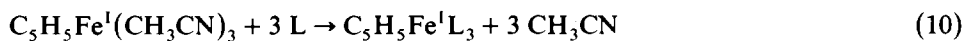
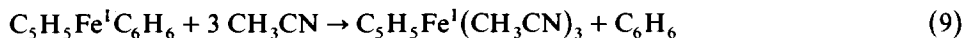
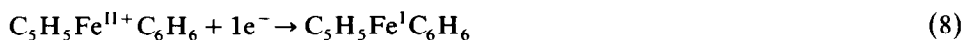
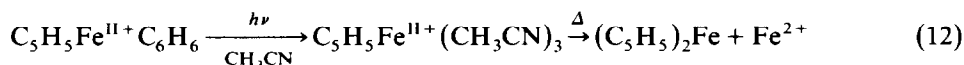


Fig. 2. Voltammétrie cyclique de $1^+ PF_6^-$ ($2 \times 10^{-3} M$). Electrolyte $Bu_4N^+ BF_4^-$ $0.1 M$. Vitesse de balayage des potentiels $0.1 V s^{-1}$. Solvant: — diméthoxyéthane; diméthoxyéthane + acétonitrile (40/1).

donneurs ($L = \text{P(OMe)}_3$ ou Me_3CNC) s'effectuait par l'intermédiaire de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ selon les réactions 8–11.



Mann et al. ont suggéré [21] puis montré [22] que la photolyse de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$ dans l'acétonitrile conduit transitoirement à $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$, thermiquement instable, qui se décompose ensuite selon l'éq. 12.

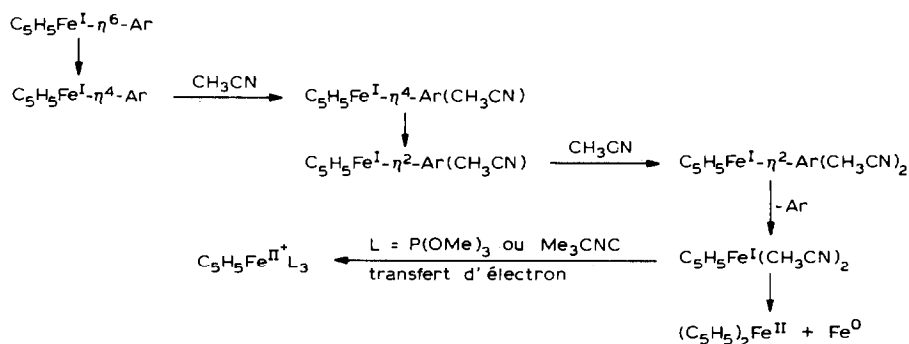


A l'appui de cette hypothèse les complexes stables $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ et $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ont été préparés respectivement par photolyse dans l'acétonitrile de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$ [21] et de $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2\text{Fe}^{\text{II}+}\text{C}_6\text{H}_6$ [23].

Afin de confirmer le rôle de $\text{CpFe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ lors des réductions électrochimiques de $\text{CpFe}^{\text{II}+}\text{Ar}$ dans l'acétonitrile, il était important d'examiner le comportement électrochimique du complexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$. Nous avons préparé une solution de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$, par photolyse de 1^+ dans l'acétonitrile à -40°C [22a]. Après une heure de photolyse, la voltammétrie cyclique effectuée à la même température montre que la solution violette obtenue contient une très faible quantité de ferrocène et que le complexe initial a totalement disparu. Malgré des phénomènes de passivation de l'électrode, le voltammogramme présente une oxydation et une réduction irréversibles, respectivement à $+0.8$ et -2.0 V ECS (à 1 V s^{-1}), attribuables à $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$. Après retour à la température ambiante, la solution, devenue jaune, contient une quantité importante de ferrocène. Ces résultats confirment les observations de Mann et al. effectuées à l'aide de la spectroscopie RMN ^1H [22a] ou de la voltammétrie cyclique [22b].

La réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ à -2.0 V ECS montre que le potentiel standard du couple $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_3^{+/0}$ doit être plus négatif que celui de $1^{+/0}$, conformément à l'effet électronique donneur de trois ligands CH_3CN . Dans l'hypothèse où le complexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ interviendrait lors de l'échange de l'arène par trois ligands L, il devrait en être de même lorsque $L = \text{CH}_3\text{CN}$. La réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ dans l'acétonitrile devrait donc donner lieu à une catalyse par transfert d'électron du remplacement de C_6H_6 par trois CH_3CN , contrairement à toutes nos observations. En outre, l'irréversibilité de la réduction de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ montre que, même à -40°C , la stabilité du réducteur correspondant est très faible. Ces observations permettent d'exclure l'intervention du complexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ dans le processus décrit par les réactions 8–11.

Les réactions d'échange de ligands sur des entités paramagnétiques, engendrées par oxydation ou par réduction [3,4] impliquent toujours une étape associative d'un ligand L sur un centre métallique à 17 électrons. Le comportement électrochimique de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ montre qu'il est nécessaire d'exclure l'intervention d'un complexe à 19 électrons $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ lors des réductions irréversibles de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}+}\text{Ar}$ dans l'acétonitrile. Il semble plus raisonnable de considérer que le



SCHEMA 1

départ de l'arène (éq. 7) s'effectue en plusieurs étapes élémentaires de décoordination-coordination (Schéma 1) conduisant au complexe à 17 électrons $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Ce dernier se décomposerait ensuite pour former le ferrocène ou bien échangerait CH_3CN par d'autres ligands L pour conduire à $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3$ après transfert d'électron (Schéma 1).

6. Electroactivité des produits de décomposition de $\text{CpFe}^{\text{I}}\text{Ar}$

Le voltammogramme relatif à la réduction de 1^+ dans l'acétonitrile (Fig. 3) montre, dans la zone +1.0 à -1.0 V ECS, une électroactivité caractéristique de la décomposition de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$. Le voltammogramme apparaît surtout fortement perturbé par un courant résiduel qui augmente notablement au cours des balayages successifs et qui est d'autant plus important que la concentration de 1^+ est plus grande. On observe également un important pic anodique, vers +0.5 V ECS, correspondant à l'oxydation du ferrocène. La formation de ferrocène, lors de la réduction de 1^+ dans l'acétonitrile, est confirmée par l'étude des complexes substitués sur le cyclopentadiényle (7^+ , 9^+). L'oxydation des ferrocènes 1,1'-disubstitués corre-

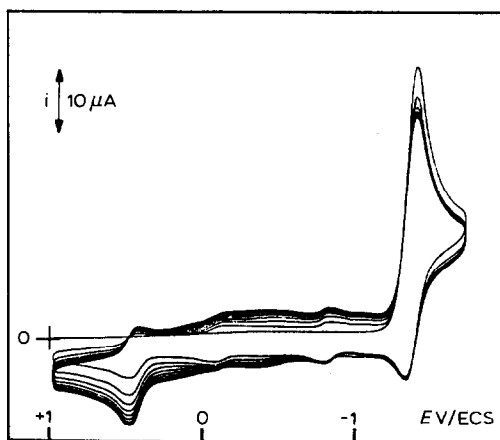


Fig. 3. Voltammétrie cyclique de 1^+PF_6^- ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0.1 M. Vitesse de balayage des potentiels 1 V s^{-1} .

spondants apparaît respectivement à +0.35 et +0.90 V ECS, conformément à l'effet électronique des substituants [24]. L'oxydation du ferrocène est aussi observée sur les voltammogrammes de 1^+ dans la pyridine, l'acétone ou le DMF. D'une manière générale, cette oxydation est d'autant plus perceptible que le complexe $C_5H_5Fe^I Ar$ est moins stable (Fig. 2). La formation des ferrocènes lors de la réduction des complexes $CpFe^+ Ar$ généralise la décomposition, déjà signalée [10a], de $C_5H_5Fe^I C_6H_6$ dans l'acétonitrile. On peut signaler une réaction analogue de décomposition du complexe isoélectronique à 19 électrons $C_5H_5Co^{I+}(CH_3CN)_3$ [25] conduisant au cobalticinium $(C_5H_5)_2Co^{II+}$.

Le voltammogramme de la Fig. 3 montre aussi d'autres systèmes, moins intenses que celui du ferrocène, correspondants probablement à des espèces intermédiaires contenant le solvant coordonné. En effet, le système qui semble réversible vers -0.8 V ECS apparaît régulièrement sur les voltammogrammes de divers complexes $C_5H_5Fe^+ Ar$ dans l'acétonitrile mais n'est pas observé dans d'autres solvants.

La formation de ferrocène a déjà été observée lors de la décomposition photochimique des complexes cationiques $CpFe^{II+} Ar$ en l'absence d'autre ligand [26]. Ce résultat implique la décooordination de Cp^- puis une coordination de un ou deux ligands Cp^- respectivement sur des entités $CpFe^{II+}$ ou Fe^{II2+} .

La formation de ferrocène, observée sur les voltammogrammes lors de la réduction de $CpFe^{II+} Ar$, résulte de la décomposition d'un complexe Fe^I . Ce résultat implique, outre des étapes de décooordination-coordination du ligand cyclopentadiényle, une réaction de transfert d'électron. La formation du ferrocène $((C_5H_5)_2Fe)$ lors de l'action réductrice de C_5H_5Na sur $C_5H_4C_2H_5Fe^{II+} C_6H_6$ a été interprétée par la coordination de deux ligands $C_5H_5^-$ sur Fe^{2+} libéré au cours de la réaction [27]. L'absence de ferrocène lors de la décomposition de $C_5H_5Fe^I Ar$ en milieu aqueux serait due à la protonation de $C_5H_5^-$ qui empêcherait une coordination ultérieure [14f]. L'addition intentionnelle de cyclopentadiène, dans les milieux utilisés pour l'étude électrochimique des cations $CpFe^+ Ar$, est susceptible d'apporter des renseignements sur le mode de formation des ferrocènes.

7. Coordination du cyclopentadiène

L'addition de quantités croissantes de cyclopentadiène (jusqu'à 5% en volume) à une solution de 1^+ ou 14^+ dans l'acétone provoque une diminution du courant de réoxydation de $CpFe^I Ar$ sans variation du pic de réduction du cation correspondant. Dans l'acétonitrile la présence de C_5H_6 évite l'augmentation progressive du courant résiduel observé précédemment (Fig. 3). Il en résulte une très nette amélioration de la qualité du voltammogramme et de la réversibilité du ferrocène formé.

L'addition de C_5H_6 à une solution de 9^+ ($Cp = C_5H_4CO_2CH_3$) dans l'acétonitrile conduit à la formation préférentielle du ferrocène monosubstitué dont l'oxydation est enregistrée à +0.7 V ECS sur le voltammogramme (Fig. 4). L'absence de $(C_5H_5)_2Fe$ montre que la décomposition de 9 en présence de cyclopentadiène ne libère pas une entité Fe^{2+} . Cette observation est compatible avec une coordination du cyclopentadiène sur un intermédiaire contenant le motif $CpFe$ initial de $CpFe^+ Ar$.

On peut raisonnablement exclure une coordination d'un anion cyclopentadiényle sur une entité $C_5H_5Fe^I$ lors des réductions de $C_5H_5Fe^{II+} Ar$ en présence de cyclopentadiène. En effet, cette réaction (éq. 13) conduirait à la forme réduite du ferrocène $(C_5H_5)_2Fe^{I-}$ décrite par ailleurs [28] comme une espèce très réductrice et thermiquement instable. L'obtention de ferrocène impliquerait donc le transfert

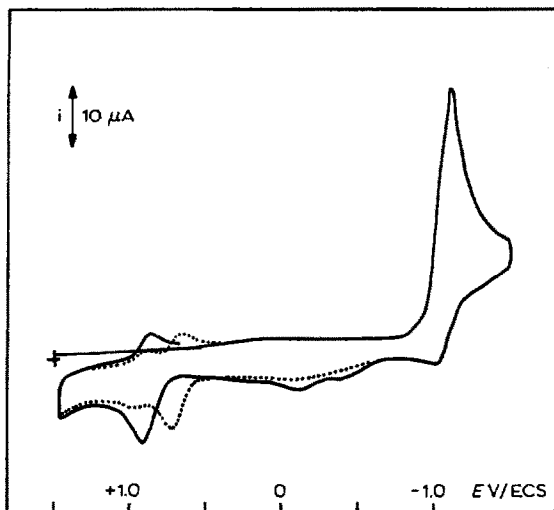
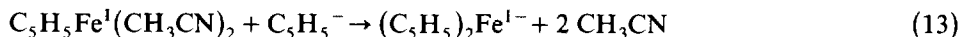
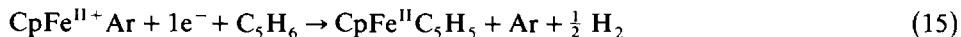


Fig. 4. Voltammétrie cyclique de $9^+ PF_6^-$. Vitesse de balayage des potentiels $1 V s^{-1}$. — $9^+ PF_6^-$ ($5 \times 10^{-3} M$) dans $CH_3CN/Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$; même solution après addition de C_5H_6 ($15 \times 10^{-3} M$).

d'électron (éq. 14) thermodynamiquement favorisé. Dans l'hypothèse considérée, les réactions 13 et 14 constitueraient un processus catalytique, conduisant au ferrocène sans consommation d'électricité, incompatible avec nos observations.



Par contre, conformément aux résultats de la voltammétrie cyclique, la formation de ferrocène peut résulter d'une coordination du cyclopentadiène sur une entité $CpFe^I$ conduisant transitoirement à $\eta^5-CpFe^I-\eta^4-C_5H_6$ qui éliminerait ensuite un atome d'hydrogène. Le bilan de la réaction correspond à l'équation équilibrée 15.



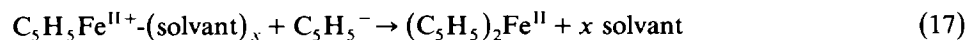
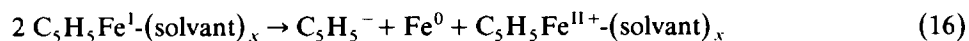
Nous avons examiné, à l'aide de la voltammétrie cyclique, la possibilité du remplacement de l'arène de $CpFe^{II+}Ar$ par un ligand pentaméthylcyclopentadiényle ou indényle. Nos essais se sont avérés négatifs, probablement pour des raisons stériques.

Dans le même ordre d'idée, il paraissait intéressant d'étudier le glissement éventuel $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ du ligand indène lors de la réduction de η^5 -indényle- Fe^{II+} - η^6 -indène. Ce complexe, obtenu par protonation de (indényle) $_2$ - Fe^{II} [29], présente dans l'acétone une réduction réversible vers $-0.98 V ECS$, même à faible vitesse de balayage des potentiels. Dans l'acétonitrile cette réduction ($-1.10 V ECS$) reste réversible à $-20^\circ C$ sans décomposition du complexe η^5 -indényle- Fe^I - η^6 -indène. Lorsque la température s'élève, la réduction prend un caractère irréversible ($i_{p,a}/i_{p,c} = 0.7$ à $+17^\circ C$ et $0.2 V s^{-1}$) et le voltammogramme montre, lors du balayage retour, l'oxydation d'un produit de décomposition vers $+0.7 V ECS$. Cette oxydation n'est cependant pas attribuable à (indényle) $_2$ - Fe^{II} , oxydable à $+0.2 V ECS$ [30]. Il semble donc que le glissement $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ du ligand indène ne s'effectue pas et que l'on observe à $+0.7 V ECS$ l'activité d'un intermédiaire contenant le ligand CH_3CN .

8. *Electrolyses à potentiel contrôlé*

Les électrolyses à potentiel contrôlé ont été effectuées à l'obscurité, sous atmosphère d'azote et sur cathode de mercure. Les mesures coulométriques (Tableau 3) ne semblent pas en accord avec une réduction monoélectronique observée par voltammétrie cyclique. En effet, par suite de la décomposition de $C_5H_5Fe^I C_6H_6$ conduisant à la formation de fer inorganique, on observe, à la fin des électrolyses, un courant résiduel important alors que le complexe initial a totalement disparu. Les mesures coulométriques sont donc largement supérieures à un électron par mole. Néanmoins, toutes les électrolyses conduisent à des quantités notables de fer inorganique et de ferrocène. Contrairement aux électrolyses effectuées en milieux aqueux [14f], nous n'avons pas isolé de fer métallique. Conformément aux observations effectuées lors de l'étude voltammétrique, le ferrocène est isolé, à l'issue des électrolyses (Tableau 3), avec un rendement de 20 à 25% (soit 40 à 50% de la quantité attendue pour une dismutation). Des rendements en ferrocène compris entre 0 et 78% ont été signalés récemment lors de la réduction des complexes $CpFe^{+}\eta^6$ -cyclophane dans des solvants non-coordinants [14h].

Le complexe $C_5H_5Fe^I C_6H_6$, formé par réduction de $C_5H_5Fe^{II+} C_6H_6$, n'est pas stable pendant la durée des électrolyses, quel que soit le solvant utilisé. Les diverses réactions d'échange de ligand [6,10a] montrent un maintien de la liaison cyclopentadiényl- Fe^I et suggèrent que le ligand $C_5H_5^-$ est libéré au cours d'une dismutation (éq. 16). L'anion cyclopentadiényle peut ensuite se coordonner rapidement à une entité chargée contenant le motif $C_5H_5Fe^{II+}$ pour conduire au ferrocène (éq. 17).



La réduction dans l'acétonitrile de 1^+ , en présence de cyclopentadiène ajouté intentionnellement, confirme une coordination de C_5H_6 sur une entité contenant le motif $C_5H_5Fe^I$. A l'issue de l'électrolyse, le ferrocène est isolé avec un rendement de 75%. Dans l'hypothèse où la coordination de C_5H_6 interviendrait sur une entité contenant le motif $C_5H_5Fe^{II+}$, formée lors de la dismutation (éq. 16), le rendement en ferrocène resterait limité à 50%.

De nombreuses publications [32–36] ont souligné l'intérêt d'une complexation par le greffon $C_5H_5Fe^{II+}$ pour activer les arènes et effectuer des réactions difficiles à réaliser en série non complexée. La quantité importante d'électricité utilisée, ainsi

TABLEAU 3

ELECTROLYSES DE $C_5H_5Fe^+ C_6H_6 PF_6^-$ (5×10^{-3} mole) SUR CATHODE DE MERCURE ET AU POTENTIEL CONTRÔLÉ *E*. ELECTROLYTE $LiClO_4$ 0.1 *M*

Solvant	Cyclopentadiène (mole)	<i>E</i> V (ECS)	Electricité ^a utilisée	Ferrocène ^b isolé (%)
Acétone	0	-1.60	1.4	24
DMF	0	-1.70	1.2	22
Acétonitrile	0	-1.55	3.3	21
Acétonitrile	3×10^{-2}	-1.50	2.1	75

^a En mole d'électron par mole de 1^+ . ^b % mole de ferrocène par mole de 1^+ .

que la durée des électrolyses, montrent que la réduction de CpFe^+Ar , en présence de cyclopentadiène dans l'acétonitrile, ne constitue pas un moyen commode de récupération de l'arène libre. En revanche, l'échange de Ar de CpFe^+Ar par trois ligands $\text{P}(\text{OMe})_3$, catalysée par transfert d'électron [6], est une méthode rapide et efficace de récupération de l'arène.

Conclusion

L'étude électrochimique des complexes cationiques $\text{CpFe}^{II+}\text{Ar}$ met en évidence l'influence d'une coordination du solvant sur la déstabilisation des intermédiaires paramagnétiques CpFe^IAr . La coordination de deux molécules d'acétonitrile et l'élimination de Ar constituent une partie de l'étape chimique du mécanisme $\bar{\text{E}}\bar{\text{C}}\bar{\text{E}}$ d'échange de l'arène par trois ligands L donneurs [6]. De même, le remplacement de l'arène par un ligand cyclopentadiényle, favorisé par la coordination intermédiaire de l'acétonitrile, s'effectue selon un mécanisme (EC) de simple activation électrochimique.

Partie expérimentale

Le contre-anion des complexes cationiques étudiés est toujours PF_6^- . Les complexes CpFe^+Ar ont été préparés selon les indications de la littérature: 1^+ , 2^+ , 3^+ , 4^+ , 5^+ , 16^+ , 17^+ à partir du ferrocène et de l'arène correspondant en présence de AlCl_3 et de poudre d'aluminium [31]. Dans les mêmes conditions 7^+ est obtenu à partir du diméthyl 1,1'-ferrocène et 8^+ à partir du benzoylferrocène [32]. P. Michaud (Rennes) nous a aimablement fourni un échantillon de 6^+ [10c]. 14^+ est préparé à partir de ferrocène et de naphthalène au reflux dans le cyclohexane [33]. L'estérification des acides correspondants par $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ conduit aux esters méthyliques 9^+ et 10^+ [34]. Les acides correspondants sont préparés respectivement par échange de ligand à partir de l'acide ferrocène carboxylique [11c] et par oxydation de 2^+ à l'aide de KMnO_4 [34]. L'oxydation de 3^+ (10^{-2} mole) dans NaOH 0.1 N (100 cm^3) est effectuée à l'aide de KMnO_4 (10 g). L'ébullition est maintenue pendant 4 h puis l'excès de permanganate est détruit par H_2O_2 . Après filtration de MnO_2 et addition de HPF_6 jusqu'à pH 0, on isole un précipité jaune contenant $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H PF}_6^-$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-p\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H PF}_6^-$ et NaPF_6 . L'estérification par $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ conduit aux esters correspondants.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3\text{ PF}_6^-$ (0.55 g) est obtenu par recristallisation dans l'acétonitrile. RMN ^1H (CD_3COCD_3 , $\delta(\text{TMS})$) 2.5 (CH_3), 3.95 (CO_2CH_3), 5.13 (C_5H_5) ppm. $12^+ = \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-p\text{-CH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3\text{ PF}_6^-$ (0.90 g), très peu soluble dans l'acétone, est recristallisé dans le nitrométhane. RMN ^1H (CD_3COCD_3 , $\delta(\text{TMS})$) 4.1 (CO_2CH_3), 5.35 (C_5H_5) ppm.

L'oxydation de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ [14e] et de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+-\eta^6\text{-dihydro-9,10-anthracène}$ [35] conduit respectivement à 11^+ et 13^+ . La substitution nucléophile de l'halogène de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ par CH_3O^- fournit 15^+ [36]. La protonation de (indényle) $_2\text{-Fe}$ à l'aide de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans le benzène conduit au complexe cationique $\eta^5\text{-indényle-Fe}^+-\eta^6\text{-indène}$ [29]. Les ferrocènes utilisés, (indényle) $_2\text{-Fe}$, l'indène et le pentaméthylcyclopentadiène sont des produits commerciaux. Le cyclopentadiène est dédimérisé par distillation avant utilisation.

Les conditions expérimentales de l'étude électrochimique sont identiques à celles

décrites par ailleurs [4b]. Les électrolyses sont effectuées sur cathode de mercure dans la cellule décrite par Moinet et Peltier [37]. A la fin des électrolyses le solvant est évaporé ou dilué par 4 à 5 volumes d'eau. Le ferrocène formé est extrait à l'éther de pétrole puis purifié par chromatographie sur couches minces de silice. Les rendements sont indiqués dans le Tableau 3.

Remerciements

Je remercie H. Patin (E.N.S.C.R.) de ses conseils et de sa participation dans les discussions suscitées par ce travail.

Bibliographie

- 1 Pour une mise-au-point sur la catalyse par transfert d'électron, voir: (a) M. Chanon et M.L. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*
- 2 (a) R.D. Rieke, H. Kojima et K. Öfele, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6735; (b) R.D. Rieke, H. Kojima et K. Öfele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 538; (c) K.A. Conner et R.A. Walton, *Organometallics*, 2 (1983) 169.
- 3 (a) G.J. Bezems, P.H. Rieger et S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 265; (b) D.P. Summers, J.C. Luong et M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5238; (c) J.W. Hershberger et J.K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 212; (d) J.W. Hershberger, R.J. Klingler et J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3034; (e) J.W. Hershberger, R.J. Klingler et J.K. Kochi, *ibid.*, 105 (1983) 61.
- 4 (a) A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 243; (b) A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *Nouv. J. Chim.*, 6 (1982) 539; (c) C.M. Arewgoda, B.H. Robinson et J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 284; (d) M. Arewgoda, P.H. Rieger, B.H. Robinson et J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5633; (e) E. Lhadi, C. Mahe, H. Patin et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C61; (f) M. Arewgoda, B.H. Robinson et J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1893.
- 5 (a) D. Miholova et A.A. Vlcek, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 413; (b) R.H. Magnuson, R. Meirowitz, S.J. Zulu et W.P. Giering, *Organometallics*, 2 (1983) 460.
- 6 A. Darchen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1983) 768.
- 7 S.W. Feldberg et L. Jetic, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2439.
- 8 (a) J.F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 413; (b) J.M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 323.
- 9 Pour une mise-au-point sur la synthèse et la réactivité des complexes CpFe⁺Ar, voir (a) R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem. Library*, 3 (1977) 311; (b) D. Astruc, *Tetrahedron*, 39 (1983) 4027.
- 10 (a) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau, L.S. Shilovsteva et V.A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 329; (b) S.P. Solodovnikov, A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau, N.A. Sinitsyna et L.S. Kotova, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 239; (c) J.R. Hamon, D. Astruc et P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 758; (d) P. Michaud et D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 416; (e) P. Michaud, D. Astruc et J.H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3755.
- 11 (a) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau, V.A. Petrakova, L.S. Kotova et L.I. Denisovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 217 (1974) 104; (b) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau, V.A. Petrakova et V.S. Kolesov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 235 (1977) 366; (c) A. Buet, A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979) 447.
- 12 (a) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et V.A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 363; (b) N.A. Vol'Kenau et V.A. Petrakova, *ibid.*, 233 (1982) C7.
- 13 C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) C45.
- 14 (a) R.E. Dessy, F.E. Stary, R.B. King et M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 471; (b) D. Astruc, R. Dabard et E. Laviron, *C.R. Acad. Sci.*, 269 (1969) 608; (c) A.N. Nesmeyanov, L.I. Denisovich, S.P. Gubin, N.A. Vol'Kenau, E.I. Sirotkina et I.N. Bolesova, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) 169; (d) W.H. Morrison, E.Y. Ho et D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 500; (e) A. Buet-Legustin, Thèse de 3ème Cycle, Rennes (1980); (f) C. Moinet, E. Roman et D. Astruc, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 241; (g) N. El Murr, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 251; (h) W.J. Bowyer, W.E. Geiger et V. Boekelheide, *Organometallics*, 3 (1984) 1079.

- 15 A.J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper et Row, New York, 1972.
- 16 J.A. Riddick et W.B. Bunger, *Organic Solvents*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 17 (a) R.E. Dessy et L.A. Bares, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 415; (b) D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine et M. Gross, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1247.
- 18 Y. Mugnier, C. Moise et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 61.
- 19 (a) U. Koelle, *Inorg. Chim. Acta*, 47 (1981) 13; (b) J. Moraczewski et W.E. Geiger, *Organometallics*, 1 (1982) 1385.
- 20 E.L. Muettterties, J.R. Bleeker et A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 197.
- 21 T.P. Gill et K.R. Mann, *Organometallics*, 1 (1982) 485.
- 22 (a) T.P. Gill et K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1986; (b) D.C. Boyd, D.A. Bohling et K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1641.
- 23 D. Catheline et D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) C9.
- 24 G. Hoh, W.E. McEwen et J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3949.
- 25 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 379.
- 26 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et L.S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 190 (1970) 857.
- 27 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et L.S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 190 (1970) 354.
- 28 Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) C49.
- 29 P.M. Treichel et J.W. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 207.
- 30 P.M. Treichel, J.W. Johnson et K.P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 227.
- 31 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et I.N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1725.
- 32 D. Astruc et R. Dabard, *Tetrahedron*, 32 (1976) 245.
- 33 R.G. Sutherland, S.C. Chen, J. Pannekoek et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 221.
- 34 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et E.I. Sirotkina, *Iz. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1170.
- 35 C.C. Lee, K.J. Demchuk, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 71.
- 36 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'Kenau et I.N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 175 (1967) 606.
- 37 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 484.