

Préparation de cations η^5 -cyclopentadiényl- η^6 -azobenzènes fer(1 +)

N. Guennec, C. Moinet *

Laboratoire d'Electrochimie, URA CNRS no. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex, France

Reçu le 8 juin 1994

Abstract

Different methods to prepare η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -azobenzenes-iron(1 +) have been studied. Because of the weak nucleophilicity and low solubility of complexed aniline, the reaction between η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -aniline-iron(1 +) and nitrosobenzene in acetic acid is too slow to obtain azo-cationic species in good yield. Addition of nitrosobenzene to deprotonated η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -aniline-iron(1 +) in THF leads to a low yield of azo-cationic compound, because of the instability of nitrosobenzene in basic organic media and a partial transformation of complexed aniline. The best results are obtained upon addition of anilines without electron-withdrawing group to a solution of η^5 -cyclopentadienyl- η^6 -nitrosobenzenes-iron(1 +) prepared from the corresponding nitro-cationic compounds in a "redox" cell fitted with two porous electrodes. μ - η^6, η^6 -azobenzene-bis(η^5 -cyclopentadienyliron)(2 +) is obtained directly by electrolysis of corresponding azoxydicationic compound in a "redox" cell.

Résumé

Différentes voies d'accès aux cations η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -azobenzènes(1 +) ont été examinées. La réaction de condensation d'un cation η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -aniline(1 +) et d'un nitrosobenzène dans l'acide acétique apparaît très lente du fait de la faible nucléophilie de l'aniline complexée et de sa faible solubilité dans le milieu. L'addition d'un nitrosobenzène sur la cation aniline préalablement déprotoné, dans le THF, conduit à des rendements limités en cation azobenzène, compte-tenu de l'instabilité des nitrosobenzènes en milieu organique basique et de la conversion incomplète du cation aniline. Les meilleurs résultats ont été obtenus après réaction, dans le milieu d'électrolyse, d'une aniline non substituée par un groupement électroattracteur, avec un cation η^5 -cyclopentadiényl fer η^6 -nitrosobenzène(1 +) préparé par électrolyse du composé nitro correspondant dans une cellule "redox" à deux électrodes poreuses. Le dication μ - η^6, η^6 -azobenzène bis(η^5 -cyclopentadiénylfer)(2 +) a pu être préparé directement dans une cellule "redox" à partir du dication azoxybenzène correspondant.

Keywords: Iron; Electrochemistry; η^5 -Cyclopentadienyl; η^6 -Azobenzene

1. Introduction

Parmi différentes méthodes de synthèse [1], la réaction de condensation d'une aniline et d'un nitrosobenzène dans l'acide acétique glacial (réaction de Mills) [2] a été largement utilisée pour préparer des azobenzènes diversement substitués (Schéma 1).

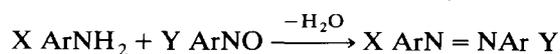


Schéma 1.

Nous avons envisagé de synthétiser des cations (CpFe azobenzènes)⁺ selon cette réaction. La préparation des cations (CpFe anilines)⁺ [3,4] et (CpFe nitrosobenzènes)⁺ [5] ayant été décrite précédemment, deux voies d'accès aux cations azobenzènes sont à considérer (Schéma 2).

La voie a utilise directement un cation aniline et un nitrosobenzène qui peut être commercial ou aisément préparé, à partir d'un nitrobenzène, dans une cellule "redox" [6]. Cette voie semble a priori plus intéressante que la voie b qui nécessite, au préalable, l'oxydation des cations anilines en dérivés nitrés correspondants [7] puis la réduction en cations nitrosobenzènes en cellule "redox".

* Corresponding author

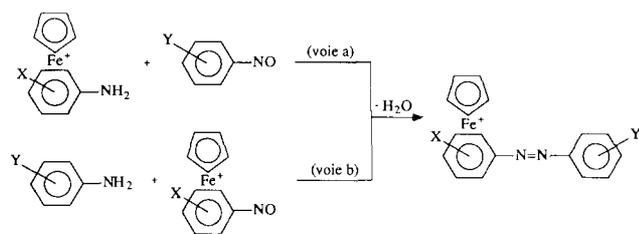


Schéma 2.

2. Résultats et discussion

La voie a (Schéma 2) a d'abord été examinée.

2.1. Condensation d'un nitrosobenzène sur le cation (CpFe aniline)⁺I_a

2.1.1. Réaction dans l'acide acétique glacial

Les cations (CpFe aniline)⁺I_a et (CpFe toluidines)⁺II_a–IV_a sont très peu solubles dans l'acide acétique glacial. La réaction de condensation entre le nitrosobenzène et le cation (CpFe aniline)⁺I_a a été suivie par polarographie (Fig. 1). Après 24 h, à température ambiante, environ 20% du nitrosobenzène présent initialement a été consommé; une nouvelle vague ($E_{1/2} = -0.25$ V ECS) attribuée au cation (CpFe azobenzène)⁺I_{dl} apparaît à potentiel plus cathodique que la vague de réduction du nitrosobenzène. L'élévation de température (60°C) ne permet pas d'accroître notablement la quantité de cation azobenzène formé.

La faible nucléophilie de l'amine cationique, conséquence de l'effet très électroattracteur du reste CpFe⁺,

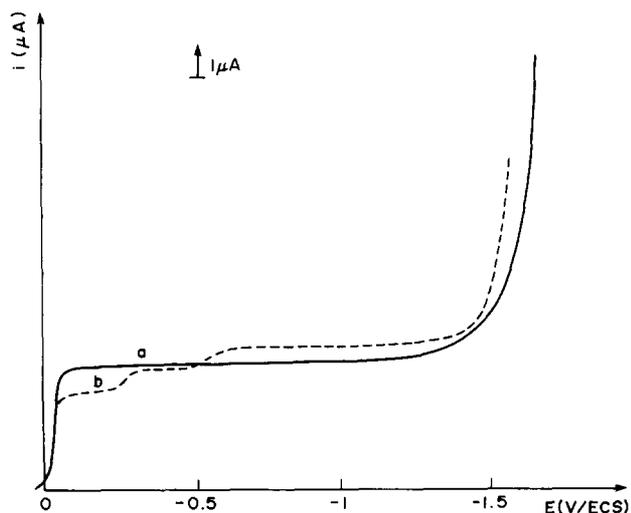


Fig. 1. Suivi polarographique de la condensation du cation (CpFe aniline)⁺I_a (2,5 mol l⁻¹) sur le nitrosobenzène (2,5 mol l⁻¹) dans l'acide acétique; 200 µl de la solution dans 20 cm³ du mélange tampon acétique (CH₃CO₂H 0,5 M + CH₃CO₂Na 0,5 M) + éthanol (1–4 en volume): (a) avant addition du cation I_a (solution de nitrosobenzène); (b) 24 h après addition du cation I_a.

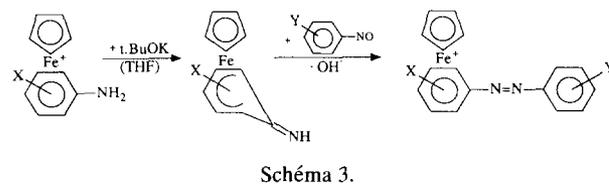


Schéma 3.

associée à une insolubilité marquée peut rendre compte de la lenteur de la réaction de condensation.

2.1.2. Addition du nitrosobenzène après déprotonation du cation (CpFe aniline)⁺I_a

La déprotonation des cations (CpFe anilines)⁺ par une base (^tBuOK) conduit à des espèces hexadiényles utilisées comme nucléophiles [3,4,8–10]. Nous avons considéré cette possibilité pour accroître la réactivité d'une aniline cationique vis-à-vis d'un nitrosobenzène afin de conduire, selon le Schéma 3, à un azobenzène complexé.

De nombreux essais ont été tentés pour optimiser les conditions expérimentales. Le problème principal résulte de l'instabilité des nitrosobenzènes réductibles par les milieux organiques basiques [11] pour conduire majoritairement à un azoxybenzène et à divers produits secondaires (Fig. 2) que nous n'avons pas cherché à caractériser.

En milieu THF, la réaction d'une quantité stoechiométrique de nitrosobenzène sur l'espèce déprotonée du cation (CpFe aniline)⁺I_a apparaît immédiate, mais incomplète et complexe. L'analyse polarographique (Fig. 2a), effectuée aussitôt après l'addition du dérivé nitroso, précise la présence du nitrosobenzène n'ayant pas réagi (environ 30%), du cation (CpFe azobenzène)⁺I_{dl} attendu, d'azobenzène libre et d'azoxybenzène. Après plusieurs minutes de réaction, la vague attribuée au nitrosobenzène disparaît au profit de la vague de l'azoxybenzène sans formation supplémentaire du cation azobenzène. Après traitement du mélange réactionnel, une partie du cation aniline initial (18%) est isolée à côté du cation azobenzène (19% après purification). L'addition du nitrosobenzène sur une solution refroidie (0°C) de l'espèce déprotonée n'accroît pas sensiblement le rendement en (CpFe azobenzène)⁺I_{dl} (24%). Le résultat est pratiquement inchangé lorsque le nitrosobenzène, en solution dans le THF, est ajouté goutte à goutte à la solution de l'amine déprotonée ou lorsque le ^tBuOK est additionné au mélange du cation aniline et de nitrosobenzène dans le THF.

L'addition d'un excès de nitrosobenzène (1,2 équivalent pour un équivalent d'aniline cationique) et d'un excès de ^tBuOK (1,2 équivalent) permet de porter le rendement à 32% en produit pur. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant deux équivalents de ^tBuOK et 1,34 équivalent de nitrosobenzène, les

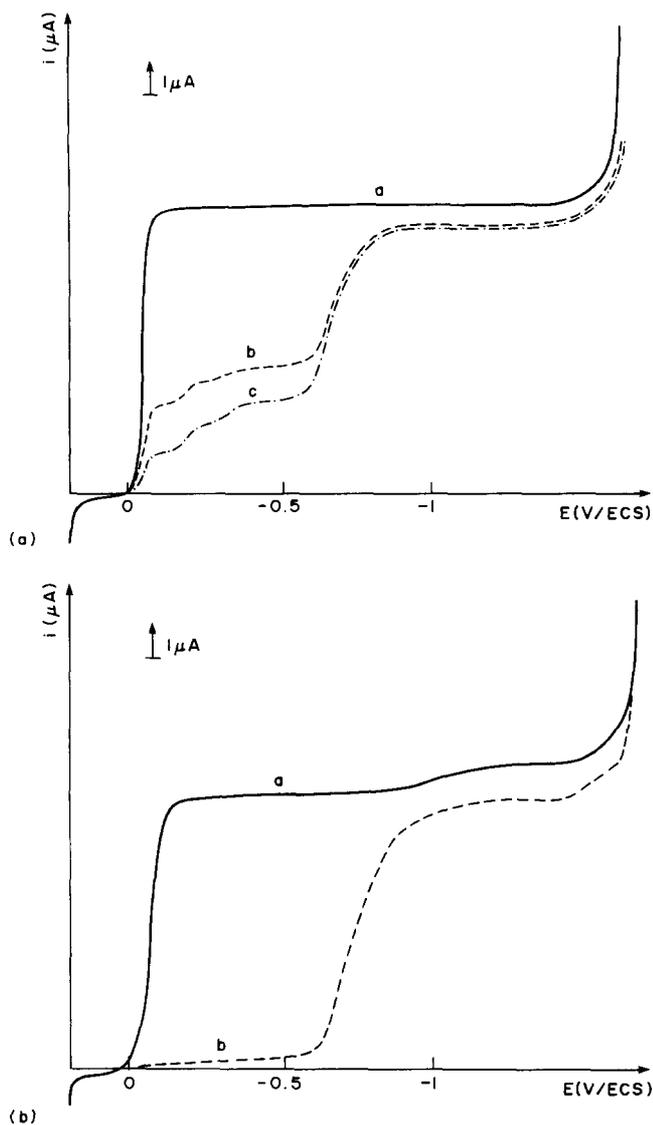


Fig. 2. (a) Suivi polarographique de la réaction du $t\text{BuOK}$ ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) sur une solution de cation $(\text{CpFe aniline})^+ \text{I}_a$ ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) et de nitrosobenzène ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) dans le THF; $200 \mu\text{l}$ de la solution dans 20 cm^3 du mélange tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,5 \text{ M}$ + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $0,5 \text{ M}$) + acétone (2–3 en volume): a avant addition de $t\text{BuOK}$; b 1 min après addition de $t\text{BuOK}$; c 7 min après addition de $t\text{BuOK}$. (b) Evolution du nitrosobenzène ($0,093 \text{ mol l}^{-1}$) en présence de $t\text{BuOK}$ ($0,093 \text{ mol l}^{-1}$) dans le THF; $200 \mu\text{l}$ de la solution dans 20 cm^3 du mélange tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,5 \text{ M}$ + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $0,5 \text{ M}$) + acétone (2–3 en volume): a avant addition de $t\text{BuOK}$ (solution de nitrosobenzène); b 1 min après addition de $t\text{BuOK}$.

deux réactifs étant additionnés ensemble, en deux étapes consécutives de (un équivalent de $t\text{BuOK}$ + $0,67$ équivalent de nitrosobenzène). La réaction a été suivie par polarographie (Fig. 3). Après traitement, le rendement est de 47% en produit brut et de 35% en $(\text{CpFe azobenzène})^+ \text{I}_{a1}$ purifié.

Compte-tenu des rendements limités, nous avons alors envisagé la synthèse des cations azobenzènes selon la voie b (Schéma 2).

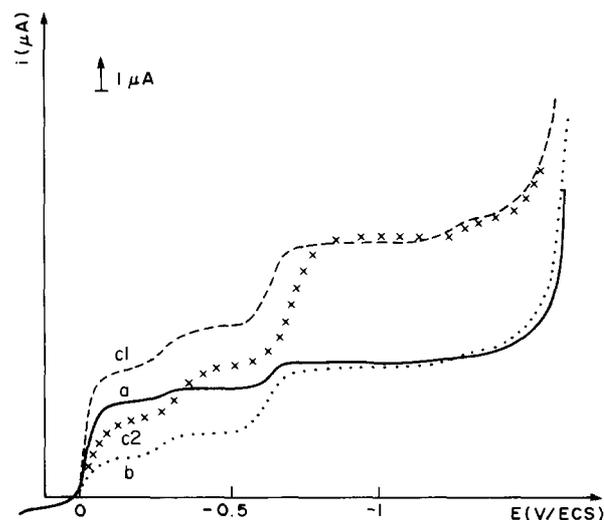


Fig. 3. Suivi polarographique de l'addition du nitrosobenzène et du $t\text{BuOK}$ sur le cation $(\text{CpFe aniline})^+ \text{I}_a$ ($0,042 \text{ mol l}^{-1}$) dans le THF; $200 \mu\text{l}$ de la solution dans 20 cm^3 du mélange tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,5 \text{ M}$ + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $0,5 \text{ M}$) + éthanol (1–1 en volume): (a) après addition de $t\text{BuOK}$ ($0,042 \text{ mol l}^{-1}$) et de nitrosobenzène ($0,028 \text{ mol l}^{-1}$); (b) après addition d'un supplément de $t\text{BuOK}$ ($0,042 \text{ mol l}^{-1}$); (c) après addition d'un supplément de nitrosobenzène ($0,028 \text{ mol l}^{-1}$): (c1) après 1 min; (c2) après 5 min.

2.2. Condensation d'un cation $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+$ sur une aniline

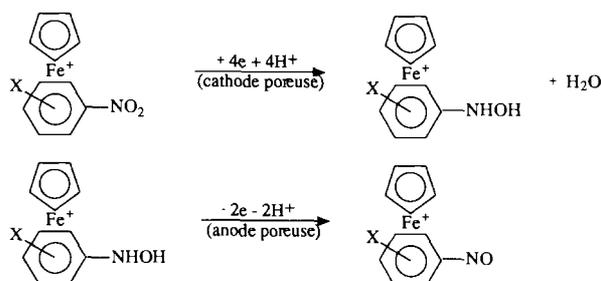
Les cations nitrosobenzènes $\text{I}_c\text{--V}_c$ ont été préparés par électrolyse des cations nitrobenzènes correspondants dans une cellule "redox" à circulation selon le procédé décrit précédemment [5] (Schéma 4).

Les pouvoirs électrophile et oxydant des cations nitrosobenzènes étant renforcés par le reste CpFe^+ électroattracteur, nous avons tout d'abord étudié la réaction de condensation entre des complexes nitrosobenzènes et des anilines (Schéma 2, voie b) dans le milieu d'électrolyse.

2.2.1. Condensation dans le milieu d'électrolyse

2.2.1.1. Etude analytique.

Une analyse polarographique préliminaire nous a permis de préciser la réactivité de cations nitro-



I_c : X = H; II_c : X = o. CH_3 ; III_c : X = m. CH_3 ; IV_c : X = p. CH_3 ; V_c : X = p. C_2H_5

Schéma 4.

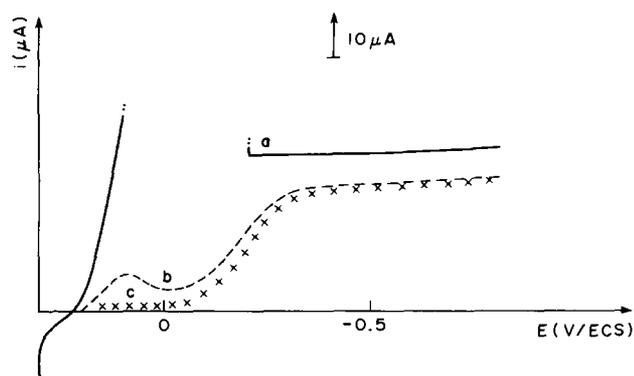


Fig. 4. Polarogrammes d'une solution de $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+ \text{I}_c$ ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) en milieu méthanol-tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) (4-1 en volume): (a) avant addition de *m*-toluidine; (b) 5 min après addition de *m*-toluidine ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$); (c) 15 min après addition de *m*-toluidine.

sobenzènes avec diverses anilines substituées par des groupements électrodonneurs et électroaccepteurs.

La Fig. 4 montre, par exemple, l'évolution du polarogramme traduisant la condensation du cation $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+ \text{I}_c$ sur la *m*-toluidine. La première vague relative à la réduction de la fonction nitroso disparaît au profit d'une nouvelle vague située à potentiel plus cathodique et attribuée au cation $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}m)^+ \text{I}_{d3}$. Les résultats rassemblés Tableau 1 montrent que l'aniline et les anilines substituées par un groupement électrodonneur se con-

Tableau 1

Suivi polarographique de l'addition d'un cation $[\text{CpFe}(\text{XArNO})]^+$ sur une aniline YArNH_2 en quantités stoechiométriques ($C \approx 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) en milieu tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) + méthanol (1-4 en volume). Temps nécessaire à la condensation complète et potentiel de demi-vague des cations $[\text{CpFe}(\text{XArN}=\text{N}-\text{ArY})]^+$

$[\text{CpFe}(\text{XArN}=\text{N}-\text{ArY})]^+$	X	Y	Temps (min)	$E_{1/2}$ (V ECS)
I_{d1}	H	H	30	-0,21
I_{d2}	H	2- CH_3	75	-0,26
I_{d3}	H	3- CH_3	15	-0,27
I_{d4}	H	4- CH_3	5	-0,25
I_{d5}	H	2- OCH_3	15	-0,24
I_{d6}	H	4- OCH_3	< 5	-0,27
II_{d1}	2- CH_3	H	120	-0,22
II_{d2}	2- CH_3	2- CH_3	240	-0,30
II_{d3}	2- CH_3	3- CH_3	60	-0,23
II_{d4}	2- CH_3	4- CH_3	40	-0,23
II_{d5}	2- CH_3	2- OCH_3	30	-0,24
II_{d6}	2- CH_3	4- OCH_3	5	-0,28
III_{d1}	3- CH_3	H	75	-0,25
IV_{d1}	4- CH_3	H	45	-0,20
IV_{d2}	4- CH_3	2- CH_3	120	-0,29
IV_{d3}	4- CH_3	3- CH_3	20	-0,22
IV_{d4}	4- CH_3	4- CH_3	15	-0,25
IV_{d5}	4- CH_3	2- OCH_3	30	-0,23
IV_{d6}	4- CH_3	4- OCH_3	5	-0,29
V_{d1}	4- C_2H_5	H	45	-0,21

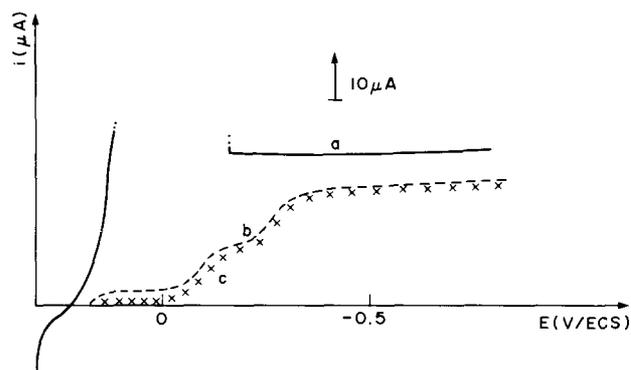


Fig. 5. Polarogrammes du cation $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+ \text{I}_c$ ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) en milieu méthanol-tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) (4-1 en volume): (a) avant addition d'*o*-toluidine; (b) 45 min après addition d'*o*-toluidine ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$); (c) 75 min après addition d'*o*-toluidine.

densent plus ou moins rapidement sur les cations nitrosobenzènes selon la nature et la position des substituants sur l'un et (ou) l'autre des réactifs.

La réaction de condensation apparaît nettement favorisée par la présence d'un substituant électrodonneur en position para sur l'aniline; elle est moins favorisée par le même substituant en position méta. En revanche, l'effet stérique introduit par le même substituant en position ortho ralentit notablement la réaction.

A l'inverse, la réaction de condensation est logiquement défavorisée par la présence d'un substituant électrodonneur sur le cation $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+$, tout particulièrement lorsqu'il est situé en position ortho, compte-tenu de l'effet stérique.

Remarque: lorsque les vitesses de condensation ne sont pas suffisamment grandes ou lorsque l'aniline considérée est plus ou moins facilement oxydable, une vague supplémentaire attribuée à un dication (di- $\text{CpFe azoxybenzène})^{2+}$ (vide infra) apparaît à potentiel moins cathodique que le stade de réduction de la fonction azo (Figs. 5 et 6).

Les cations nitrosobenzènes disparaissent très lentement en présence d'anilines à substituants électroattracteurs. Dans ce cas, quelle que soit l'aniline (*ortho* et *para*-nitraniline, *ortho*-aminobenzoate d'éthyle, *ortho*-aminoacétophénone, *ortho*-aminobenzonitrile), pour un même cation nitrosobenzène, il apparaît sur les polarogrammes (Fig. 7a) une vague qui ne peut correspondre à la réduction d'un cation azobenzène, mais à celle d'un dication azoxybenzène formé après réduction de la fonction nitroso par le milieu (Schéma 5).

Nous avons contrôlé l'évolution des cations nitrosobenzènes mis seuls en solution dans le mélange méthanol-tampon acétique (Fig. 7b) (par exemple, le cation $(\text{CpFe nitrosobenzène})^+ \text{I}_c$ a totalement disparu après 45 h).

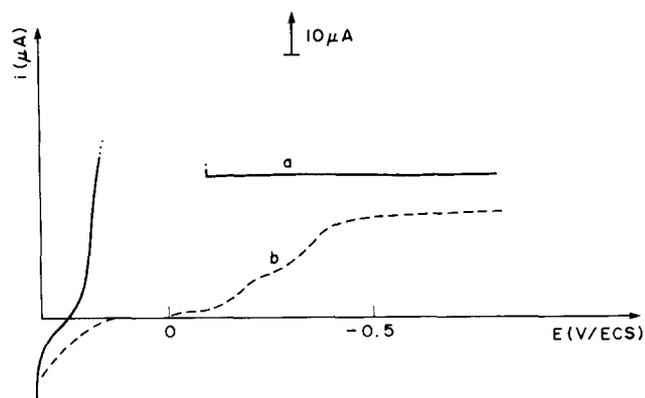


Fig. 6. Polarogrammes du cation (CpFe nitrosobenzène)⁺I_c (10⁻² mol l⁻¹) en milieu méthanol-tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) (4-1 en volume): (a) avant addition de *p*-phénylènediamine; (b) 5 min après addition de *p*-phénylènediamine (10⁻² mol l⁻¹).

Le pouvoir oxydant des cations (CpFe nitrosobenzènes)⁺ limite donc la réaction de condensation (Schéma 2, voie b) dans le milieu d'électrolyse, aux anilines qui ne sont pas trop facilement oxydables ou aux anilines non substituées par un groupement électroattracteur. Ainsi, le dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ VI_b ne peut être préparé par réaction entre les cations (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_c et (CpFe aniline)⁺ I_a dans le milieu d'électrolyse; le dication VI_b peut cependant être obtenu par réduction du dication

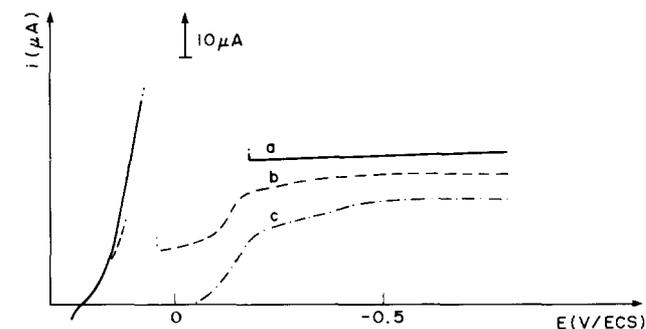
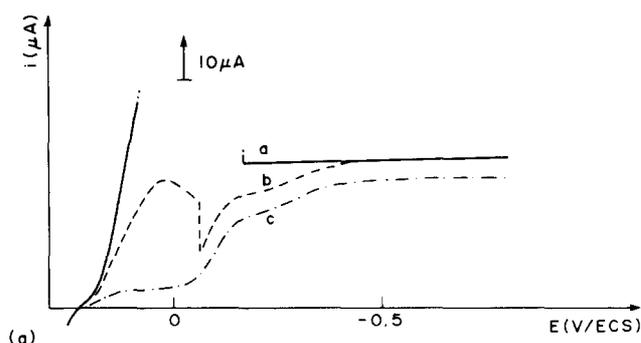


Fig. 7. Polarogrammes du cation (CpFe nitrosobenzène)⁺I_c (10⁻² mol l⁻¹) en milieu méthanol-tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) (4-1 en volume) (a): a avant addition de *o*-aminobenzonitrile; b 24 h après addition de *o*-aminobenzonitrile (10⁻² mol l⁻¹); c 31 h après addition de *o*-aminobenzonitrile. (b): a en fin d'électrolyse en cellule "redox"; b 21 h après électrolyse; c 45 h après électrolyse.

Tableau 2

Caractéristiques RMN ¹H (300 MHz) des cations (η⁵-C₅H₅ Fe η⁶-XC₆H₄N=N C₆H₄Y)⁺PF₆⁻

Complexe	Rendement (%)	δ (ppm) (réf. TMS) (CD ₃ COCD ₃)			
		Cp	Arène complexé	arène non complexé	autres
I _{d1}	58	5,30 (s, 5H)	6,60–6,83 (m, 3H) 7,18 (d, 2H)	7,62–7,80 (m, 3H) 8,05 (dm, 2H)	–
I _{d2}	72	5,30 (s, 5H)	6,65–6,95 (m, 3H) 7,19 (d, 2H)	7,34–7,68 (m, 3H) 7,75 (d, 1H)	2,79 (s, 3H)
I _{d3}	40	5,18 (s, 5H)	6,40–6,70 (m, 3H) 6,9–7,15 (m, 2H)	7,6–7,80 (m, 2H) 7,85–8,10 (m, 2H)	2,62 (s, 3H)
I _{d4}	67	5,30 (s, 5H)	6,64–6,86 (m, 3H) 7,17 (d, 2H)	7,50–7,96 (m, 4H) J _{AB} = 8,50 Hz	2,48 (s, 3H)
I _{d5}	68	5,27 (s, 5H)	6,55–6,9 (m, 3H) 6,96–7,07 (m, 2H)	7,07–7,2 (m, 1H) 7,30–7,47 (m, 1H) 7,60–7,80 (m, 2H)	4,08 (s, 3H)
I _{d6}	65	5,26 (s, 5H)	6,56–6,82 (m, 3H) 7,11 (d, 2H)	7,20–8,05 (m, 4H), J _{AB} = 9 Hz	3,97 (s, 3H)
II _{d1}	73	5,24 (s, 5H)	6,50–6,67 (m, 2H) 6,67–6,76 (d, 1H) 6,81–6,91 (d, 1H)	7,61–7,80 (m, 3H) 8,01–8,17 (d, 2H)	2,95 (s, 3H)
II _{d2}	80	5,22 (s, 5H)	6,48–6,98 (m, 4H)	7,30–7,45 (td, 1H) 7,45–7,77 (m, 2H) 7,77–7,84 (dd, 1H)	2,80 (s, 3H) 2,94 (s, 3H)
III _{d1}	45	5,24 (s, 5H)	6,54–6,77 (m, 2H) 7,05–7,17 (m, 2H)	7,63–7,80 (m, 3H) 8,00–8,13 (m, 2H)	2,72 (s, 3H)
IV _{d1}	79	5,24 (s, 5H)	6,69–7,10 (m, 4H), J _{AB} = 6,44 Hz	7,61–7,77 (m, 3H) 7,97–8,11 (m, 2H)	2,65 (s, 3H)
V _{d1}	66	5,27 (s, 5H)	6,74–7,14 (m, 4H), J _{AB} = 6,77 Hz	7,64–7,74 (m, 3H) 8,02–8,08 (m, 2H)	1,40 (t, 3H) 3,00 (q, 2H)

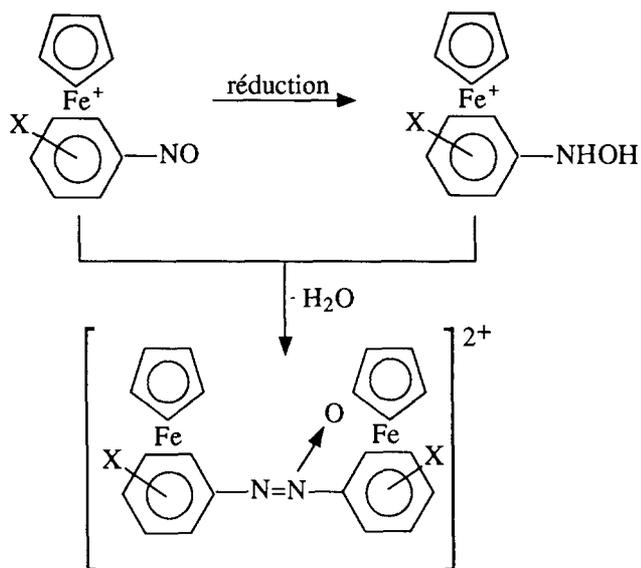


Schéma 5.

(di-CpFe azoxybenzène)²⁺ VI_a dans une cellule "redox" à circulation (cf. §2.3.).

2.2.1.2. *Synthèse.* Compte-tenu des résultats déduits de l'étude analytique nous avons seulement considéré la

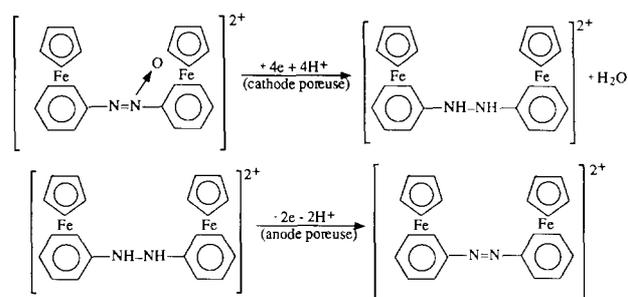


Schéma 6.

condensation des cations nitrosobenzènes I_c–V_c avec l'aniline et quelques anilines à substituants électrodonneurs (substituants CH₃ et OCH₃). La condensation du cation (CpFe nitrosobenzène)⁺ I_c avec la *p*-phénylène diamine, facilement oxydable, conduit majoritairement au dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ VI_a.

Généralement, la solution du nitrosobenzène cationique obtenu en sortie de cellule est recueillie directement sur l'aniline considérée. L'évolution après addition est suivie par polarographie. Les caractéristiques des azobenzènes monocationiques ainsi synthétisés sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 3
Caractéristiques RMN ¹³C des cations (η⁵-C₅H₅ Fe η⁶-XC₆H₄ N=N C₆H₄Y)⁺ PF₆⁻

Complexe	δ (ppm) (réf. TMS) (CD ₃ COCD ₃)			
	Cp	arène complexé	arène non complexé	autres
I _{d1}	79,1	84,6; 89,6; 90,0; 116,9 ^a	124,5; 130,6; 134,4; 153,1 ^a	–
I _{d2}	79,0	84,8; 89,6; 89,9; 117,1 ^a	116,5; 127,7; 132,8; 134,5; 140,9 ^a ; 151,2 ^a	17,7 (CH ₃)
I _{d3}	78,9	84,5; 89,4; 89,8; 116,9 ^a	121,9; 124,8; 130,6; 135,2; 141,0 ^a ; 153,4 ^a	21,4 (CH ₃)
I _{d4}	78,9	84,5; 89,6; 89,9; 117,1 ^a	124,6; 131,1; 145,6 ^a ; 151,2 ^a	21,6 (CH ₃)
I _{d5}	78,1	84,6; 89,4; 89,6; 118,1 ^a	114,7; 117,7; 121,6; 136,4; 142,6 ^a ; 159,2 ^a	56,9 (CH ₃)
I _{d6}	78,8	84,3; 89,4; 89,7; 117,4 ^a	115,8; 126,9; 147,5 ^a ; 165,3 ^a	56,4 (CH ₃)
II _{d1}	79,2	78,3; 88,1; 88,8; 90,7; 104,8; 115,7 ^a	124,6; 130,6; 134,3; 153,4 ^a	17,4 (CH ₃)
II _{d2}	79,2	78,8; 88,0; 89,2; 90,6; 104,5 ^a ; 116,0 ^a	116,9; 127,8; 132,8; 134,4; 140,7 ^a ; 151,5 ^a	17,5 (CH ₃)(comp) 17,8 (CH ₃)(non comp)
III _{d1}	79,3	82,9; 84,8; 88,8; 90,4; 105,6 ^a ; 116,4 ^a	124,4; 130,6; 134,2; 153,1 ^a	20,7 (CH ₃)
IV _{d1}	79,3	83,9; 89,8; 106,2 ^a ; 115,6 ^a	124,4; 130,6; 134,3; 153,1 ^a	20,6 (CH ₃)
V _{d1}	79,1	83,8; 88,7; 111,4 ^a ; 115,7 ^a	124,4; 130,5; 134,2; 153,0 ^a	15,1 (CH ₃) 28,4 (CH ₂)

^a Carbone quaternaire.

Tableau 4

Caractéristiques du dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ **IV_b**

Com- plexe	RMN ¹ H (300 MHz) δ (ppm) (réf. TMS) (CD ₃ COCD ₃)		E _{1/2} (V ECS) ^a
	C ₅ H ₅	aromatiques	
VI_b	5,14 (s, 10H)	6,60–6,59 (t, 1H, J = 5,96 Hz) 6,59–6,69 (t, 1H, J = 6,21 Hz) 7,00–7,15 (d, 1H, J = 6,24 Hz)	-0,10

^a milieu tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) + méthanol (1–4 en volume).

2.2.2. Condensation dans l'acide acétique

La condensation d'anilines à substituants électroattracteurs sur des cations nitrosobenzènes n'étant pas réalisable dans le milieu d'électrolyse, nous l'avons tentée dans l'acide acétique pur (réaction de Mills).

Nous avons essayé de faire réagir, d'une part, le cation (CpFe *p*-nitrosotoluène)⁺ **IV_c** et le 2-amino-benzoate d'éthyle et, d'autre part, les cations (CpFe nitrosobenzène)⁺ **I_c** et (CpFe aniline)⁺ **I_a**. Pour obtenir un milieu réactionnel homogène, il est nécessaire, compte-tenu de la faible solubilité des espèces cationiques, d'utiliser des volumes importants d'acide acétique.

Un suivi polarographique montre une disparition lente de la vague de réduction du dérivé nitroso et l'apparition de plusieurs autres vagues qui traduisent des réactions complexes. Les difficultés de séparation des divers produits obtenus ne nous a pas permis d'isoler et de caractériser les cations azobenzènes recherchés.

2.3. Préparation du complexe dicationique (di-CpFe azobenzène)²⁺ **VI_b**

Pour accéder au dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ **VI_b**, avec un bon rendement (80%), nous avons transformé le dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ **VI_a** dans une cellule "redox" à circulation, selon la suite de réactions représentées sur le Schéma 6.

Les caractéristiques du dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ **VI_b** sont précisées Tableau 4.

3. Conclusion

Il ressort de cette étude sur la synthèse de cations (CpFe azobenzènes)⁺ et du dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ que le reste organométallique CpFe⁺ très électroattracteur renforce, par rapport aux espèces non complexées, le pouvoir électrophile de la fonction nitroso des cations (CpFe nitrosobenzènes)⁺ et diminue le pouvoir nucléophile de la fonction amino des cations (CpFe anilines)⁺. Il en résulte que la meilleure voie d'accès aux cations (CpFe azobenzènes)⁺ est la condensation d'un cation (CpFe nitrosobenzène)⁺ sur une

aniline non complexée. Cependant, le reste CpFe⁺ accroît également le pouvoir oxydant des nitrosobenzènes et défavorise la condensation des cations nitroso avec des anilines facilement oxydables ou avec des anilines désactivées par un substituant électroattracteur; dans ce dernier cas, la réaction d'oxydation du milieu l'emporte sur la réaction de condensation.

Le groupement azobenzène est connu pour son pouvoir électroaccepteur. Les cations (CpFe azobenzènes)⁺ ou le dication (di-CpFe azobenzène)²⁺ comme les espèces cationiques (CpFe nitrosobenzènes)⁺, (CpFe arylcétones)⁺ ou (CpFe arylsulfones)⁺ possèdent donc deux groupements électroattracteurs qui renforcent la réactivité du ligande arène vis-à-vis d'espèces nucléophiles [12–17]. Les travaux en cours vont dans ce sens.

4. Partie expérimentale

Les spectres RMN ¹H 60 MHz ont été tracés sur un spectromètre Varian EM 360A; les spectres RMN ¹H 300 MHz et ¹³C 75 MHz ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker AH 300. Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Nicolet type 205 FT-IR.

Les polarogrammes ont été tracés en utilisant un potentiostat PAR modèle 362 équipé d'une table XY.

Sauf indications contraires, les diverses expériences ont été conduites à température ambiante et à l'abri de la lumière pour éviter la décomposition de certains complexes photosensibles.

4.1. Electrolyses en cellule à circulation

Les électrolyses ont été effectuées, sous azote, dans une cellule à circulation à deux électrodes poreuses de polarités opposées (Fig. 8) dont le principe a été décrit précédemment [6] et appliqué récemment à la synthèse de cations (CpFe nitrosobenzènes)⁺ et du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺ [5]. Les électrodes en feutre de graphite ont un diamètre de 5,2 cm et des épaisseurs respectives de 1,2 cm et 0,6 cm pour la cathode et d'anode. La solution à électrolyser percole la cathode puis l'anode avec un débit généralement compris entre 5 cm³ mn⁻¹ et 7 cm³ mn⁻¹. L'intensité des courants d'électrolyse est déduite de la loi de Faraday; la répartition des intensités *i*₁ (en amont) et *i*₂ (en aval) est telle que le courant de réduction *i*_{red} sur la cathode est la somme *i*₁ + *i*₂ et le courant d'oxydation *i*_{ox} sur l'anode est *i*₂.

4.2. Suivis polarographiques

Deux protocoles opératoires différents ont été mis en oeuvre pour effectuer les analyses polarographiques

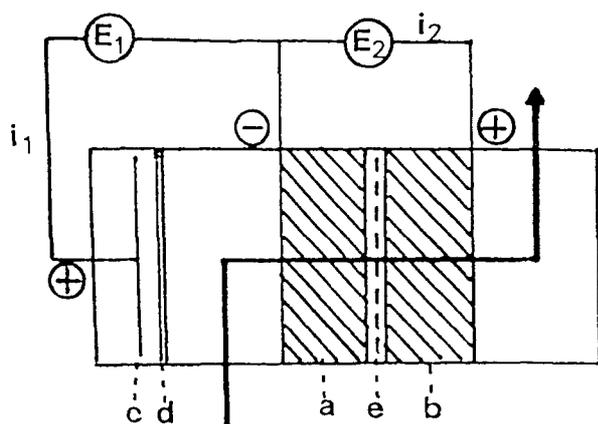


Fig. 8. Schéma de principe d'une cellule "redox" à circulation à deux électrodes poreuses: (a) et (b) cathode et anode poreuses; (c) contre-électrode; (d) membrane; (e) isolant poreux; E_1 , E_2 -alimentations stabilisées; i_1 , i_2 -intensités des courants; \rightarrow sens de circulation de l'électrolyte.

relatives au suivi des réactions de condensation en azobenzènes cationiques. Toutes les mesures ont été effectuées sous azote.

Pour les condensations réalisées en milieu acide acétique pur (réaction entre un cation aniline et un nitrosobenzène—§ 2.1.1.—ou entre un cation nitrosobenzène et une aniline—§ 2.2.2.—) ou en milieu THF (réaction d'un nitrosobenzène sur un cation aniline en présence de $^t\text{BuOK}$ —§ 2.1.2.—), les mesures polarographiques mettent en oeuvre des solutions préparées par addition de 200 μl du milieu réactionnel à 20 cm^3 ou 25 cm^3 du mélange tampon acétique—solvant organique (acétone ou méthanol).

Les suivis polarographiques relatifs à la condensation d'une aniline avec un cation nitrosobenzène dans le milieu d'électrolyse sont effectués directement sur ce milieu (tampon acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2,5 M + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 2,5 M) + méthanol (1–4 en volume)). Nous avons adopté le mode opératoire décrit ci-dessous pour suivre la condensation de la *m*-toluidine sur le cation (CpFe nitrosobenzène) $^+$ I_c . Un premier polarogramme est réalisé sur 20 cm^3 d'une solution de (CpFe nitrosobenzène) $^+$ I_c ($2,07 \cdot 10^{-4}$ mole) recueillie en sortie de cellule redox (la vague présente un maximum avant le palier de diffusion (Fig. 4)). Puis, après addition de *m*-toluidine (22,5 μl , $2,07 \cdot 10^{-4}$ mole) à la solution du complexe nitroso, différents polarogrammes sont tracés jusqu'à réaction complète.

4.3. Préparation du cation (CpFe *p*-éthylaniline) $^+$ V_a

Le cation (CpFe éthylaniline) $^+$ V_a résulte de l'échange de ligande entre le ferrocène (7,4 g, 40 mmol) et la *p*-éthylaniline (4,84 g, 40 mmol) en présence de AlCl_3 (21,4 g, 160 mmol) et de poudre d'aluminium (1,1 g, 40 mmol) dans 60 cm^3 de décaline portée à 130–140°C pendant 3 h, selon le protocole

habituellement suivi pour la préparation des cations (CpFe anilines) $^+$ [3,4]. Le mélange réactionnel est versé sur 300 cm^3 d'un mélange glace-eau avant d'être filtré. Le filtrat est extrait plusieurs fois par de l'éther. L'addition d'une solution aqueuse concentrée de NH_4PF_6 à la phase aqueuse provoque la précipitation de (CpFe^+ *p*-éthylaniline) $^+$ PF_6^- . Après filtration et séchage, le solide jaune est dissous dans le minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. Rendement 9,3 g (60%).

RMN ^1H (60 MHz) (δ ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3): 1,3 (t, 3H, CH_3); 2,8 (q, 2H, CH_2); 4,9 (s, 5H, Cp); 5,3–6,5 (m, 4H, C_6H_4); 5,8 (s, 2H échangeables par D_2O , NH_2).

4.4. Préparation des cations (CpFe nitrobenzène) $^+$ I_b , (CpFe nitrotoluènes) $^+$ II_b – IV_b et (CpFe *p*-nitroéthylbenzène) $^+$ V_b

Les divers cations nitrobenzènes utilisés ont été préparés selon la méthode décrite par Lee et al. [7], mais légèrement modifiée pour accroître les rendements et éviter l'oxydation à chaud de la chaîne éthyle sur le cation (CpFe *p*-nitroéthylbenzène) $^+$ [18]. Nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous pour le complexe nitroéthylbenzène V_b .

Une solution constituée du mélange H_2O_2 à 30% + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1–1 en volume) contenant 3,2 g (8,3 mmol) de (CpFe *p*-éthylaniline) $^+$ PF_6^- V_b est maintenue sous agitation, à température ambiante, pendant 2 h 30 min. L'addition de 25 cm^3 d'eau au milieu réactionnel est suivie de plusieurs extractions par le mélange CH_3NO_2 + CH_2Cl_2 (1–4 en volume). La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. L'huile obtenue est additionnée de quelques gouttes d'acétone puis versée sur 15 cm^3 d'eau. L'addition d'une solution aqueuse concentrée de NH_4PF_6 à la phase aqueuse entraîne la précipitation d'un solide jaune qui est filtré, puis séché avant d'être dissous dans le minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. Rendement 2,85 g (83%).

RMN ^1H (60 MHz) (δ ppm) (réf. TMS) (CD_3COCD_3): 1,4 (t, 3H, CH_3); 3,0 (q, 2H, CH_2); 5,4 (s, 5H, Cp); 6,6–7,7 (m, 4H, C_6H_4).

IR (cm^{-1}) KBr; $\nu_{(\text{NO}_2)}$: 1567, 1351.

Les rendements en cations (CpFe nitrobenzène) $^+$ I_b et (CpFe nitrotoluènes) $^+$ II_b – IV_b préparés selon ce protocole, à température ambiante, sont nettement supérieurs à ceux obtenus à chaud [7]: I_b : 74%, II_b : 84%, III_b : 59%, IV_b : 74%.

4.5. Préparation du cation (CpFe azobenzène) $^+$ I_{d1} par addition du nitrosobenzène et de $^t\text{BuOK}$ au cation (CpFe aniline) $^+$ I_a

0,32 g (2,8 mmol) de $^t\text{BuOK}$ et 0,2 g (1,9 mmol) de nitrosobenzène sont additionnés à 1 g (2,8 mmol) du

cation (CpFe aniline)⁺PF₆⁻ **I_a** en suspension dans 20 cm³ de THF sec. Au mélange réactionnel maintenu 10 mn sous agitation, on ajoute à nouveau les mêmes quantités de ^tBuOK et de nitrosobenzène. La solution est alors maintenue 10 mn sous agitation avant d'être additionnée de 20 cm³ d'eau et de quelques gouttes de HPF₆ à 60%. Après évaporation du THF sous pression réduite, le précipité formé est filtré avant d'être dissous dans le minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. On isole 0,41 g (35%) de (CpFe azobenzène)⁺PF₆⁻ **I_{dt}**.

4.6. Préparation de cations (CpFe azobenzènes)⁺ par condensation d'anilines sur des cations (CpFe nitrosobenzènes)⁺ dans le milieu d'électrolyse

Pour la synthèse des complexes azobenzènes nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous pour la préparation du complexe (CpFeC₆H₅N=NC₆H₄OCH₃.o)⁺PF₆⁻ **I_{ds}**. L'électrolyse met en oeuvre 1 g (2,6 mmol) de (CpFe nitrosobenzène)⁺PF₆⁻ **I_b** en solution dans 250 cm³ du mélange méthanol + tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) (4–1 en volume). La solution électrolysée est recueillie, en sortie de cellule, sur 0,32 g (2,6 mmol) d'*o*-anisidine; le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sous azote pendant toute l'électrolyse. Après réaction complète, contrôlée par polarographie, et addition d'une solution concentrée de NH₄PF₆, le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le solide orange obtenu est isolé par filtration puis dissous dans un minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. Rendement 0,8 g (65%) du complexe (CpFeC₆H₅N=NC₆H₄OCH₃.o)⁺PF₆⁻. Anal. trouvé (calculé) C 44,76 (45,10); H, 3,54 (3,58); N 5,70 (5,86); Fe 11,12 (11,68)%.

4.7. Préparation du complexe dicationique (di-CpFe azobenzène)²⁺ **VI_b**

Une solution constituée de 500 cm³ du mélange tampon acétique (CH₃CO₂H 2,5 M + CH₃CO₂Na 2,5 M) + méthanol (1–4 en volume) contenant 2 g (2,8 mmol) du dication (di-CpFe azoxybenzène)²⁺, 2 PF₆⁻

VI_a [5] percole une cathode poreuse puis une anode poreuse avec un débit de 5 cm³ mn⁻¹. Les intensités des courants à la cathode (176 mA) et à l'anode (88 mA) sont imposées pour correspondre à une réduction à 4 moles d'électrons par mole du composé azoxy et à une oxydation à 2 moles d'électrons par mole de l'espèce hydrazo formée intermédiairement. Après électrolyse, la solution est additionnée d'une solution concentrée de NH₄PF₆. Le solide de couleur orange isolé par filtration, après évaporation du méthanol sous pression réduite, est dissous dans le minimum d'acétone et reprécipité à l'éther. On isole 1,5 g (80%) du composé (di-CpFe azobenzène)²⁺, 2 PF₆⁻ **VI_b**.

Bibliographie

- [1] K.H. Schündehütte, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) band X/3 Stickstoff Verbindungen I, Teil 3*, Georg Thieme, Stuttgart, 1965, p. 213.
- [2] C. Mills, *J. Chem. Soc.*, 67 (1895) 928.
- [3] J.F. Helling et W.A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979), 87.
- [4] C.C. Lee, U.S. Gill et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 89.
- [5] N. Guennec et C. Moinet, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 233.
- [6] C. Lamoureux et C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1988) 59.
- [7] C.C. Lee, U.S. Gill, M. Iqbal, C.I. Azogu et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 151.
- [8] C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 245.
- [9] J.F. Helling et U.S. Gill, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 353.
- [10] C.H. Zhang, A. Piorko, C.C. Lee et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) 295.
- [11] A. Darchen, C. Moinet et D. Goullian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 812.
- [12] J.C. Boutonnet et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 157.
- [13] R.G. Sutherland, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 379.
- [14] R.G. Sutherland, C.H. Zhang, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 367.
- [15] R.G. Sutherland, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 4618.
- [16] C.H. Zhang, R.L. Chowdhury, A. Piorko et C.C. Lee et R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 67.
- [17] R.G. Sutherland, C.H. Zhang, A. Piorko et C.C. Lee, *Can. J. Chem.*, 67 (1989) 137.
- [18] N. Guennec Thèse Rennes (1994).