

Preliminary communication

**DERIVES HETERODINUCLEAIRES PONTES PAR LE SULFURE DE CARBONE FeCS₂ Mn ET FeCS₂ Mo.
 UTILISATION DE COMPLEXES η^2 -CS₂-Fer COMME LIGANDS**

U. OEHMICHEN, T.G. SOUTHERN, H. LE BOZEC et P. DIXNEUF*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA 477, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 29 mai 1978)

Summary

Heterodinuclear complexes containing a CS₂ bridge were formed by displacement of a weakly bonded ligand to manganese(I) and molybdenum(0) by Fe(η^2 -CS₂)(CC)₂L₂ derivatives. It is shown that carbon disulphide is η^2 -bonded to iron and σ -bonded to manganese by ¹³C NMR spectroscopy and that the CS₂ bridge allows electron transfer from iron to manganese.

Les complexes du sulfure de carbone de type I sont l'objet d'un transfert électronique important du fer vers le coordinat CS₂ accru par des ligands L donneurs [1]. Ce transfert se traduit par une exaltation de la nucléophilie du soufre non coordonné (S₂) qui provoque la substitution nucléophile des halogénures d'alkyle; l'alkylation du soufre S₂ se produit sans labilisation de la liaison entre le fer et le ligand dithioester formé [2].

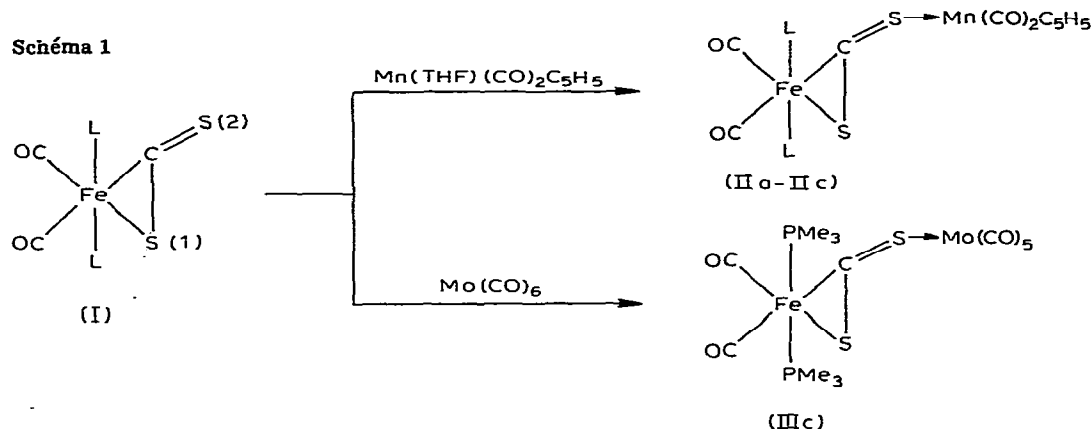
Le but de cette note est de montrer que le soufre nucléophile non coordonné des complexes I peut aussi déplacer un ligand labile d'un autre complexe donnant accès à des complexes hétérodinucléaires stables, avec un pont CS₂ reliant deux métaux différents.

Les dérivés Ia, Ib et Ic réagissent rapidement, à 25–40°C sous atmosphère inerte, avec Mn(THF)(CO)₂(C₅H₅) [3], composé dont le THF est facilement déplacé par des ligands peu basiques. Les dérivés IIa, IIb et IIc qui résultent de la substitution du THF par le soufre non coordonné au fer sont respectivement isolés et purifiés par chromatographie (II (Rdt: *F*(°C); *M*⁺): IIa (43% 105–106°C; Trouvé 612, calc. 612); IIb (56%; 149°C; Trouvé 639.955, calc. 639.956) et IIc (68%; 136–137°C; Trouvé 515.922, calc. 515.924)).

La substitution d'un ligand carbonyle de Mo(CO)₆ par action du dérivé Ic peut également se produire par chauffage dans le cyclohexane et le composé hétérodinucléaire formé IIIc a été isolé par chromatographie (43%; 123°C; *M*⁺ trouvé 577.837, calc. 577.837).

Dans chaque cas on récupère le produit de départ I qui n'a pas réagi et il faut noter que la coordination du soufre au manganèse(I) ou au molybdène(0) n'entraîne pas, au moins de façon significative, la rupture de la liaison fer-CS₂ ni la désulfuration des complexes I.

Schéma 1



(a, L = P(OMe)₃ ; b, L = PMe₂Ph ; c, L = PMe₃)

La géométrie des complexes IIa, IIb, IIc et IIIc indiquée dans le Schéma 1 est établie sur la base d'analyses pondérales exactes, du spectre de masse et des caractéristiques spectroscopiques IR et RMN. La nature du pont CS₂ entre deux atomes métalliques différents, entre le fer(0) et le manganèse(I) ou entre le fer(0) et le molybdène(0), correspond à celle déjà proposée par Herberhold et coll. pour un pont CS₂ reliant deux atomes identiques de manganèse [4] ou de chrome [5], sur la base de la fluxionalité des complexes. Un arrangement similaire vient d'être proposé pour un pont sulfure de carbone entre un complexe du cobalt(I) et un dérivé du chrome(0) [6].

La comparaison de données IR (Tableau 1) des dérivés II et IIIc, avec celles des précurseurs correspondants I, précise le comportement des complexes hétérobinucléaires préparés. Alors que les fréquences des carbonyles liés au fer ne sont pas modifiées de façon significative par coordination du soufre (S₂) celles des carbonyles fixés au manganèse sont abaissées au-dessous de 1925 et 1860 cm⁻¹, fréquences obtenues pour le dérivé Mn(PMe₃)(CO)₂(C₅H₅) [7]. Ceci indique que les complexes I se comportent comme des

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES IR^a

L	$\nu(\text{C=O})$ (cm ⁻¹) ^b	$\nu(\text{C=O})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C=S})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C=S})$ (cm ⁻¹)
P(OMe) ₃	IIa <u>2019</u> , <u>1951</u> , 1910, 1860	Ia <u>2020-1950</u>	IIa 1162	Ia 1157
PMe ₂ Ph	IIb <u>1984-1932</u> , 1914, 1853	Ib <u>1987-1928</u>	IIa 1159	Ib 1137
PMe ₃	IIc <u>1996-1918</u> , 1903, 1850	Ic <u>1985-1924</u>	IIc 1143	Ic 1128
	IIIc <u>2082</u> , <u>2023</u> , <u>1987</u> <u>1945</u> , <u>1928</u> , <u>1908</u> , <u>1873</u>		IIIc 1118-1132	

^aEn suspension dans le Nujol. ^bLes bandes attribuées aux carbonyles liés au fer sont soulignées.

ligands très donneurs. Il est surtout remarquable que l'abaissement des fréquences des carbonyles liés au manganèse est favorisé par l'effet donneur des ligands L: $\text{PMe}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{P(OMe)}_3$ liés au fer ce qui montre clairement que le pont CS_2 est capable de transmettre les effets électroniques d'un métal vers l'autre.

La fixation du manganèse au soufre entraîne une légère augmentation de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{S})$ ce qui correspond en fait à une diminution de la constante de force de cette liaison en raison du couplage mécanique dans le système FeCS_2Mn . Cependant l'accroissement de l'effet donneur de L sur le fer se traduit par une diminution de cette fréquence $\nu(\text{C}=\text{S})$ aussi bien pour les complexes II que pour leur précurseur I, cette diminution dans les complexes II est compatible avec un transfert électronique plus grand vers le manganèse en fonction de l'effet donneur de L.

Plusieurs caractéristiques RMN des dérivés décrits II et III sont significatives. Le couplage virtuel des protons méthyliques des ligands phosphorés et l'équivalence des noyaux ^{31}P (IIa (91.1 ppm); IIc (16.3 ppm)) sont compatibles avec la conservation de la position *trans* des ligands L sur le fer.

Plus révélatrices sont les données de RMN (^{13}C) qui montrent la résonance à champ faible du $^{13}\text{CS}_2$ ($\delta(^{13}\text{CS}_2)$ (ppm); $^2J(\text{P}-\text{C})$ (Hz): IIc (283.0; 14.0); IIIc (301.9; 17.3); Ic (288.0; 15.6)). Le déblindage du $^{13}\text{CS}_2$ du dérivé Ic est peu modifié par coordination du soufre dans les dérivés IIc et IIIc. Le déblindage dans ces trois cas, comparé à celui de $\text{Mn}(\text{CS}_2)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ (δ 252.7 ppm) [4], doit résulter du transfert électronique important du fer vers le ligand ou le pont CS_2 .

Le second point d'intérêt concerne l'échange des carbonyles dans le dérivé IIc à 309 K, alors qu'ils sont non équivalents dans le dérivé Ic à la même température. A plus basse température (216 K) seuls les carbonyles liés au fer apparaissent non équivalents. Ces résultats (Tableau 2) indiquent (a) que la coordination du manganèse au soufre (S_2) facilite la rotation du ligand CS_2 entre le fer et le manganèse ou bien que les types de coordination du CS_2 (π ou σ) s'échangent [4] entre le fer et le manganèse et (b) qu'à basse température la coordination $\eta^2\text{-CS}_2$ est plus stable avec le fer qu'avec le manganèse, ce qui établit la structure proposée pour les dérivés II et IIIc. Pour préciser davantage la nature de l'entité FeCS_2Mn une structure est en cours de détermination par diffraction X.

Les auteurs remercient M. Bigorgne pour l'aide qu'il a bien voulu leur apporter lors de la discussion de ces résultats.

TABLEAU 2

	Temperature	$\delta(\text{CO}(\text{Fe}))$ (ppm)/ $^2J(\text{P}-\text{C})$ (Hz)	$\delta(\text{CO}(\text{Mn}))$ (ppm)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)
Ic	309 K	215.4 (t)/28.6 213.8 (t)/21.3	—	—
IIc	309 K	—	—	82.17
IIIc	216 K	216.4 (t)/27.2 214.6 (t)/23.1	235.7 (s)	82.75

Bibliographie

- 1 H. le Bozec, P. Dixneuf, N.J. Taylor et A.J. Carty, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) C29; *Inorg. Chem.* (1978) à paraître.
- 2 D. Touchard, H. le Bozec et P. Dixneuf, à paraître.
- 3 E.O. Fischer et M. Herberhold, *Experientia Suppl.*, IX (1964) 259.
- 4 M. Herberhold, M. Suss-Fink et C.G. Kreiter, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 16 (1977) 193.
- 5 M. Herberhold et M. Suss-Fink, *Chem. Ber.*, sous presse.
- 6 H. Werner, K. Leonhard et Ch. Burschka, communication personnelle.
- 7 M. Herberhold, K. Leonhard et A. Geier, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3279.