

COMPLEXES PARAMAGNETIQUES HETEROBIMETALLIQUES DU VANADIUM PONTES PAR LE COORDINAT η^2 -CS₂

C. MOISE

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences, 6, Boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)

(Reçu le 5 décembre 1982)

Summary

The complex $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\eta^2\text{-CS}_2)$ is able to coordinate to Lewis acid organometallic species through the basic exocyclic sulfur atom. Paramagnetic heterobimetallic complexes $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{MLn}]$ are obtained with $\text{MLn} = [\text{Co}(\text{CO})_4]^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ and $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Their IR and EPR data are reported.

Résumé

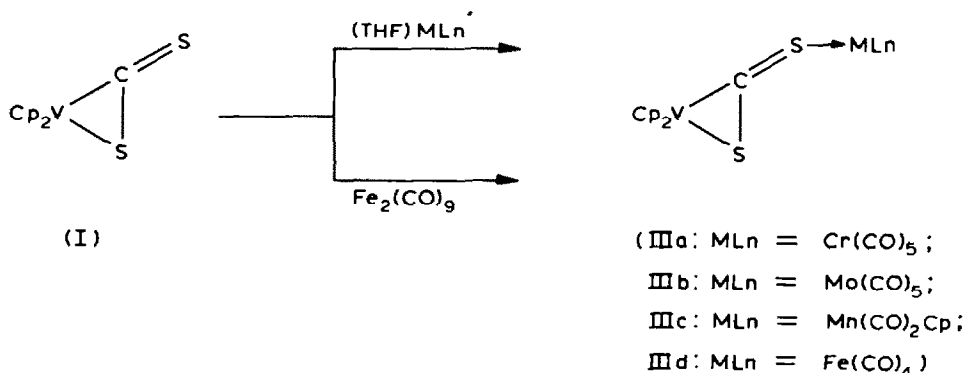
Le complexe $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\eta^2\text{-CS}_2)$ est capable de se coordiner à des espèces organométalliques à propriétés acides de Lewis par l'intermédiaire de l'atome de soufre exocyclique basique. Des complexes hétérobimétalliques paramagnétiques $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{MLn}]$ sont obtenus: $\text{MLn} = [\text{Co}(\text{CO})_4]^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Leurs données IR et RPE sont rapportées.

Il est possible de distinguer, d'une manière générale, deux types de complexes bimétalliques selon que les métaux sont directement liés l'un à l'autre ou maintenus dans l'édifice par l'intermédiaire d'un ligand bidenté. Cette dernière caractéristique a, par exemple, été récemment illustrée au départ de ligands bifonctionnels assembleurs tels que $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2$ [1] ou $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ [2]. L'association de deux éléments métalliques par pontage sur un groupe CS₂ est une autre possibilité qui a été utilisée principalement au départ de métaux du groupe VIII comme le fer [3], le cobalt [4], le rhodium [5], le platine et le palladium [6] et, très récemment, au départ d'un métal du groupe Va le niobium [7]. Dans tous les cas, l'assemblage de la molécule est réalisé en deux étapes par une π coordination du disulfure de carbone sur un premier élément métallique puis par fixation de l'atome de soufre nucléophile sur un second fragment coordinativement insaturé ou porteur d'un ligand labile. Le complexe dicyclopentadiényle dérivé du vanadium(IV) $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\text{CS}_2)$ offre de ce point de vue des possibilités intéressantes: il est, en effet, facilement accessible au

départ du vanadocène et de CS_2 [8] et le soufre non coordonné donne aisément une réaction de substitution nucléophile avec les halogénures d'alkyles [9]; nous avons donc cherché à utiliser ce complexe d^1 du vanadium comme coordinat d'espèces métalliques "acides de Lewis" et à examiner les perturbations électroniques qui en résultent éventuellement pour ce qui concerne notamment la délocalisation de l'électron célibataire.

Résultats et discussion

Un mélange équimoléculaire de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{V}(\text{CS}_2)$ (I) et de dicobaltoctacarbonyle dans le toluène conduit à la formation immédiate d'un précipité rouge pour lequel l'ensemble des données analytiques et spectroscopiques est en accord avec la structure ionique $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{CS}_2)\text{Co}(\text{CO})_4]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (II). On assiste donc ici à une réaction classique de dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sous l'influence d'une base et cette possibilité illustre de nouveau le caractère nucléophile de l'atome de soufre exocyclique dans le complexe précurseur. Les complexes IIIa, IIIb, IIIc sont préparés à partir des dérivés carbonylés correspondants, respectivement $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{Mn}(\text{CO})_5$, préalablement irradiés dans le tétrahydrofurane; la structure III d est obtenue au départ de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, lui-même qui, après dissolution dans le THF, libère $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et l'espèce $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{THF})$.



Tous ces complexes se présentent sous forme de solides bruns rouges d'aspect métallique après recristallisation dans un mélange tétrahydrofurane/heptane. Ils sont sensibles à l'oxygène et plus particulièrement lorsqu'ils sont en solution.

Les caractéristiques IR principales sont rapportées dans le Tableau 1. On note que la vibration $\nu(\text{C}=\text{S})$ n'est pas affectée de manière très significative après complexation puisque les valeurs observées dans ces dérivés bimétalliques restent très voisines de celles du précurseur $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CS}_2)$ (I). Seul le complexe III d fait apparaître une légère augmentation ($\Delta\nu \approx 16 \text{ cm}^{-1}$) qui ne peut toutefois être raisonnablement interprétée par une originalité structurale. Les vibrations des groupes carbonyles des structures III présentent des fréquences très comparables avec celles obtenues à partir de métaux électroniquement riches comme le fer [3], le cobalt [4] ou le rhodium [5]: $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CS}_2)$ possède donc lui aussi les propriétés d'un coordinat très donneur. On observe quatre absorptions infrarouges pour les complexes à base de chrome ou de molybdène (respectivement 2054m, 1972ép, 1932F, 1900m pour IIIa et 2065m, 1975ép, 1938F et 1899m pour IIIb): on assiste par

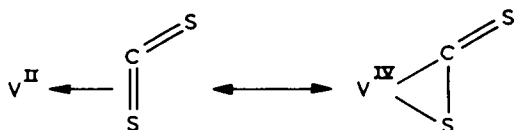
TABLEAU I
DONNÉES IR ET RPE DES COMPLEXES II ET III

	IR		RPE	
	$\nu(\text{C-S})^a$	$\nu(\text{CO})^b$	g	$A_{\text{iso}} \text{ (G)}$
Cp_2VCS_2 I	1114		2.001	44.6
II	1104	2047m, 1999F, 1985ép, 1886F	2.000	45.3
IIIa	1117	2054m, 1972ép, 1932F, 1900m	1.999	45
IIIb	1114	2065m, 1972ép, 1938F, 1899m	2.000	44.6
IIIc	1124(ép), 1114	1921F, 1860F	2.000	45
IIId	1130	2032F, 1948ép, 1933F	1.999	45

^a En suspension dans le Nujol. ^b Dans le THF.

conséquent dans ces deux cas à une distorsion de la symétrie C_{4v} autour du chrome ou du molybdène qui donne généralement trois bandes dans les dérivés de type $\text{LM}(\text{CO})_5$.

Tous les complexes isolés sont paramagnétiques. Leurs principaux paramètres RPE sont résumés dans le Tableau I. Dans le complexe de départ I, la valeur de couplage A_{iso} (44.6 G) est nettement plus faible que celle habituellement observée chez les complexes du vanadium(IV) de type Cp_2VX_2 (70 G) [10]. Elle est par contre du même ordre de grandeur que les constantes obtenues avec des structures de type métallocyclopropénique obtenus par addition oxydante d'acétyléniques sur le vanadocène [11]; il y a donc transfert électronique du vanadium(II) sur le coordinaat $\eta^2\text{-CS}_2$ et le complexe I peut être considéré comme un intermédiaire entre les deux formes structurales limites:



Ce transfert électronique n'est pas modifié sensiblement après complexation sur un site métallique puisque les valeurs A_{iso} restent pratiquement inchangées: il en est de même pour le facteur g qui reste invariant dans toute la série des complexes envisagés. Dans toutes ces études, la spectrométrie RPE ne décèle l'existence que d'une seule espèce: ce résultat ne peut cependant à lui seul exclure avec certitude une possibilité d'échange du mode de coordination de CS_2 entre les deux métaux, notamment dans le cas des structures vanadium-fer et vanadium-manganèse: on a en effet suggéré récemment, pour rendre compte de données RMN ^{13}C à basse température, que les deux types d'enchaînement $[\text{Fe}(\pi\text{-CS}_2)]\text{-}\sigma\text{-Mn}$ et $[\text{Mn}(\pi\text{-CS}_2)]\text{-}\sigma\text{-Fe}$ pouvaient s'échanger et coexister dans le milieu [3]. Un tel équilibre apparaît toutefois difficilement concevable pour les complexes qui nous intéressent ici car il conduit à envisager pour l'une des deux espèces un vanadium(II), électroniquement riche, coordiné à un atome de soufre lui-même fortement donneur.

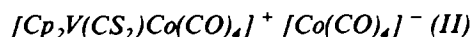
En conclusion, la réactivité du coordinaat CS_2 vis-à-vis de fragments organométalliques insaturés semble indépendante de la nature du métal auquel il est primitive-

ment fixé: on retrouve en effet avec le vanadium un comportement identique à celui observé avec le niobium et avec les métaux du groupe VIII. Nous poursuivrons cette étude comparative plus particulièrement en envisageant l'action d'acétyléniques activés qui pourraient, comme Dixneuf et coll l'ont montré dans le cas du fer [12], conduire à des complexes carbéniques du vanadium(II).

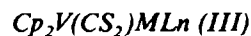
Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère inerte. Les solvants sont purifiés selon les méthodes usuelles. Les spectres IR sont relevés sur un appareil Perkin-Elmer 580 B; les spectres RPE sont enregistrés sur un spectromètre Varian type E 4 (la référence utilisée est le DPPH). Les spectres de masse sont obtenus par ionisation électronique (70 eV) sur un appareil Finnigan 3300. Les irradiations sont réalisées avec une lampe Hanovia moyenne pression.

Le complexe $Cp_2V(CS_2)$ (I) est préparé au départ de Cp_2V et de CS_2 [8] et recristallisé dans le toluène.



On mélange dans le toluène des quantités équimoléculaires de $Cp_2V(CS_2)$ et de $Co_2(CO)_8$ (15 mM). On agite à température ordinaire et il se dépose progressivement une huile marron-rouge. La solution est décantée, et le résidu huileux est lavé à l'heptane. Il est recristallisé dans un mélange THF/heptane. Rdt. 40%.



Les complexes $(THF)Cr(CO)_5$, $THFMo(CO)_5$ et $(THF)(CO)_2MnCp$ sont préparés par irradiation dans le THF de $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $(CO)_3MnCp$. Après 3 h d'irradiation, l'équivalent d'une mole de CO est libéré: les données IR font apparaître les absorptions caractéristiques des espèces $(THF)MLn$ soit: 2073f, 1937F, 1895F cm^{-1} pour $(THF)Cr(CO)_5$; 2077f, 1941F, 1895F cm^{-1} pour $(THF)Mo(CO)_5$; 1927F, 1851F cm^{-1} pour $(THF)(CO)_2MnCp$.

IIIa: une solution de $(THF)Cr(CO)_5$ (2.5 mM) est additionnée à 2.5 mM de $Cp_2V(CS_2)$ dissout dans le THF. La solution devient immédiatement brun rouge. Après 1 h d'agitation à température ordinaire, le solvant est évaporé, le résidu, lavé à l'heptane, est recristallisé dans un mélange THF/heptane. On obtient 0.75 g de cristaux marrons foncés brillants (Rdt > 65%). Spectrométrie de masse: 449 [M^+], 309 [$M - 5CO$] $^+$, 181 [Cp_2V] $^+$.

IIIb: selon le mode opératoire précédent, à partir de $(THF)Mo(CO)_5$ (0.7 mM), IIIb est obtenu avec un rendement de 40%. Spectrométrie de masse: 493 [M^+], 351 [$M - 5CO$] $^+$, 181 [Cp_2V] $^+$.

IIIc: à partir de 1.1 mM de $(THF)(CO)_2MnCp$, comme précédemment: rendement 40%. Spectrométrie de masse: 433 [M^+], 377 [$M - 2CO$] $^+$, 181 [Cp_2V] $^+$, 120 [$CpMn$] $^+$.

IIId: après mélange dans le THF de 0.78 mM de $Fe_2(CO)_9$ et de 0.78 mM de $Cp_2V(CS_2)$. L'addition est maintenue 10 h. Le solvant est évaporé et lavé par l'heptane. Le résidu est recristallisé dans un mélange toluène/heptane (Rdt. 45%). Spectrométrie de masse: 425 [M^+], 313 [$M - 4CO$] $^+$, 181 [Cp_2V] $^+$.

Remerciements

Nous remercions Mme Danièle Perrey pour sa collaboration technique.

References

- 1 B. Demerseman et P.H. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C20.
- 2 J.C. Leblanc, C. Moise, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier et F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) C43.
- 3 U. Oehmichen, T.G. Southern, H. Le Bozec et P.H. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) C29; T.G. Pouthern, D. Oehmichen, J.Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean et P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2976.
- 4 H. Werner, K. Leonard et Ch. Burschka, *J. Organometal. Chem.* 160 (1978) 291.
- 5 H. Werner, O. Kolb, R. Feser et U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 283; H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 6 W.P. Fehlhammer et H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L151.
- 7 J. Amaudrut, J. Sala Pala, J.E. Guerchais, R. Mercier et J. Douglade, *J. Organometal. Chem.*, 235 (1982) 301.
- 8 G. Fachinetti, S. Del Nero et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1046.
- 9 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1612; C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) C23.
- 10 G.A. Razuvaev, P. Ya. Baydshkin, V.K. Cherkasov, E.N. Gladyshev et A.P. Phokeev, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L103.
- 11 J.L. Petersen et L. Griffith, *Inorg. Chem.*, 9 (1980) 1852.
- 12 H. Le Bozec, A. Gorgues et P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2486.