

DECOMPOSITION THERMIQUE DU BIS (η -CYCLOPENTADIENYLE DICARBONYLE FER)

P. BRAUNSTEIN, J. DEHAND, M. GROSS*, P. LEMOINE*

*Laboratoire de Chimie de Coordination,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg*
* *Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg*

(Reçu le 7 Mars, 1974)

The thermal decomposition of bis(η -cyclopentadienyl dicarbonyl iron) in an inert atmosphere at 165° leads to the intermediate cluster (η -C₅H₅)₄ Fe₃(CO)₄ which is decomposed above 210° into ferrocene. The cluster (η -C₅H₅)₄ Fe₃(CO)₄ has been identified by its infrared spectra and its X-ray diffraction pattern compared with the already published data.

Les métaux carbonyles monomères ou dimères des éléments de transition sont connus [1] pour se condenser en molécules plus lourdes par photolyse ou pyrolyse, avec élimination de monoxyde de carbone. Les nouvelles molécules qui en résultent se présentent sous forme de chaînes métalliques ouvertes ou fermées. Dans ce dernier cas, les composés obtenus sont dénommés "cluster" dès lors qu'existent une ou plusieurs liaisons métal-métal. Les exemples connus jusqu'ici sont nombreux: Fe(CO)₅ forme par pyrolyse Fe₂(CO)₉ et Fe₃(CO)₁₂ [3]. D'autres métaux carbonyles tels que ceux du Co [4], Ru [6], Os [7], Rh [8], Ir [9] présentent un comportement thermique analogue.

Le comportement thermique ou photochimique des composés π -cyclopentadiényles carbonyles des métaux de transition semble analogue dans les quelques exemples connus jusqu'ici [2]. Ainsi la pyrolyse de [$(\eta$ -C₅H₅) Ni(CO)₂] produit le composé (η -C₅H₅)₃ Ni₃(CO)₂ [5], tandis que la photolyse de (η -C₅H₅) Rh(CO)₂ donne (η -C₅H₅)₂ Rh₂(CO)₃ [10], et que la thermolyse contrôlée de [$(\eta$ -C₅H₅) Ru(CO)₂]₂ conduit à l'obtention de [$(\eta$ -C₅H₅) Ru(CO)]₄ [15]. Ces nouveaux composés comportent souvent des groupements carbonyles liés à trois atomes métalliques, ce qui se traduit en spectroscopie d'absorption infrarouge par des fréquences de vibration de ces groupements particulièrement basses, aux environs de 1600 cm⁻¹.

Position de l'étude

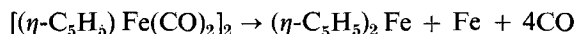
En étudiant le comportement thermique des composés carbonyles à liaison métal-métal, nous avons mis en évidence un changement réversible d'organisation affectant à 68° le diamanganèse décacarbonyle [11] et à 98° le dirhénium décacarbonyle [12]. Des calculs d'entropie effectués à partir des enthalpies de transformation, mesurées sur les deux composés par calorimétrie à chute, montrent que cette trans-

formation correspond dans les deux composés à un même phénomène [25]. L'existence d'autres composés carbonyles symétriques où une liaison métal-métal relie les deux moitiés de la molécule, nous a incités à étendre ces études. C'est le cas en particulier du bis(η -cyclopentadiényle dicarbonyle fer) [13, 14] et du bis(η -cyclopentadiényle tricarbonyle molybdène) [16, 17].

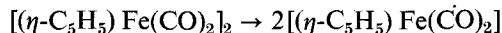
Cependant, la structure cristallographique du premier indique qu'outre la liaison Fe-Fe, deux groupements carbonyles sont pontés entre les atomes métalliques, alors que les deux autres groupements carbonyles sont terminaux.

$[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ est un solide stable à l'air et à la lumière, mais dont les solutions se décomposent lentement par action de ces agents [13, 14]. Les études RMN menées en solution sur ce composé ont été publiées récemment: les auteurs [19, 21] ont montré que la rotation de la molécule autour de la liaison métal-métal permettait d'expliquer l'équilibre dynamique existant entre l'isomère *cis* et l'isomère *trans*, après ouverture des ponts carbonyles. A l'état solide un chauffage à 210° entraîne la formation de ferrocène ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ avec un rendement d'environ 75%, dans des conditions précisées par ailleurs [14].

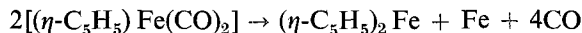
La première étude sur le comportement thermique de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ montre [22] que le composé se décompose à 300° pour former quantitativement du fer, du ferrocène et du monoxyde de carbone. L'analyse thermique différentielle situe le point de fusion de composé à 175° dans les conditions de l'expérience, et le début de la décomposition à 235°. Les auteurs ne précisent pas les conditions de travail. Cette décomposition est représentée par les équations suivantes:



avec les étapes intermédiaires:



et



Les auteurs [22] considèrent que la première étape de la décomposition thermique est la rupture homolytique de la liaison métal-métal, avec formation de deux radicaux responsables des réactions ultérieures représentées ci-dessus. A notre connaissance aucun autre produit intermédiaire n'a été signalé lors de la décomposition thermique, bien que le mécanisme de celle-ci paraisse en réalité plus complexe. C'est pourquoi nous avons repris l'examen du comportement thermique de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ à l'état solide, l'étude de ce comportement en solution étant déjà connue [23]. Selon King [23] le chauffage prolongé, sous reflux, de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ dans du xylène conduit à l'obtention de cristaux verts foncés identifiés comme $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$. Ce nouveau produit, stable à l'air à l'état solide est décomposé par chauffage à 220° en ferrocène. Ce nouveau "cluster" du fer possède une bande d'absorption caractéristique dans l'infra-rouge, à 1620 cm^{-1} . King en conclut que chaque groupement carbonyle était ponté entre trois atomes de fer. Une analyse structurale par diffraction des rayons-X [24] a confirmé cette hypothèse: les quatre atomes de fer du "cluster" sont disposés au sommet

d'un tétraèdre. Le composé $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ cristallise dans le système orthorhombique avec pour paramètres de maille: $a = 9.58$, $b = 15.118$ et $c = 28.635$ Å.

L'objet du présent travail est de montrer que $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ est également obtenu comme produit intermédiaire de la décomposition thermique de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ à l'état solide et en atmosphère inerte (Azote U). Son existence n'a jusqu'ici été mise en évidence que lors de la décomposition thermique de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ en solution dans le xylène. De plus, une étude par TG, ATD et TGD permet de constater que la décomposition du solide s'effectue en plusieurs étapes.

Partie expérimentale

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ était un produit commercial Alfa Ventron Inorganics utilisé tel quel après contrôle par spectroscopie d'absorption infra-rouge, diffraction des rayons X et dosage effectué par microanalyse élémentaire.

Les clichés de diffraction de rayons X en fonction de la température ont été obtenus à l'aide d'une chambre de diffraction de Guinier-Lenne Nonius capable d'enregistrer un cliché de Debye - Scherrer de l'échantillon sur un film photosensible se déplaçant à la vitesse de 1 mm/heure. L'échantillon, pressé entre deux feuilles d'aluminium utilisées comme support, était placé sous atmosphère contrôlée par balayage de la chambre de diffraction par un courant d'azote "U".* Un thermocouple platine-platine rhodié permettait de mesurer la température de la chambre que l'on faisait croître linéairement selon un programme préétabli.

Les études par thermogravimétrie directe et dérivée et par analyse thermique différentielle ont été effectuées sur un appareillage Setaram-Ugine-Eyraud permettant d'effectuer les trois enregistrements sur le même échantillon. Celui-ci était placé en atmosphère contrôlée par balayage de gaz inerte (Azote U) pendant les manipulations, selon les techniques décrites par ailleurs [26].

Les spectres infrarouges, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann IR 12, sur un échantillon solide en pastilles KBr.

Résultats de la thermolyse du bis(η -cyclopentadiényle dicarbonyle fer)

a) *Chauffage en chambre de température sous Azote U, et diffraction des rayons X (Clichés Debye - Scherrer)*

Le film photosensible défilant à 1 mm/heure devant une fenêtre de 3 mm, la vitesse de chauffe étant de 7°/heure, on observe l'apparition de raies de diffraction nouvelles vers 140°, qui ne correspondent ni à celles du ferrocène, ni à celles de l'échantillon de départ, et s'ajoutent aux raies de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (tableau 1).

* La qualité "U" de l'azote correspond à une teneur en eau et en oxygène, inférieure ou égale à 5 ppm.

Le chauffage de l'échantillon étant poursuivi dans ces conditions, on note sur le cliché résultant, une disparition de toutes les raies de diffraction au-delà de 180° : le produit de la décomposition se sublime et on retrouve effectivement des traces de ferrocène dans la chambre elle-même.

Tableau 1
Distances interréticulaires expérimentales de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$

d, Å	6.74	6.49	6.23	5.91	5.46	4.82	4.57
I/I ₀	90	80	90	50	100	80	40
d, Å	3.37	3.34	3.24	2.95	2.92	2.83	2.80
I/I ₀	20	20	40	30	50	20	30
	3.79	3.70	3.64	3.58	3.53	3.42	
	20	60	50	10	70	40	
	2.77	2.73	2.69	2.60	2.54	2.51	2.47
	20	20	50	60	60	20	40
							2.44
							50

Nous avons donc examiné le produit obtenu dans ces conditions entre 140° et 165° , bien qu'il soit mélangé à $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Ce produit est vert foncé, stable à l'air à température ordinaire et sa formation à partir de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ est irréversible. Nous avons mesuré les distances interréticulaires à partir des nouvelles raies de diffraction et nous les avons regroupées au tableau 2, les comparant à celles calculées sur la base des données structurales existant sur $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_2$ [24]. La correspondance entre les d_{hkl} calculés et les d_{hkl} expérimentaux est bonne: elle nous permet de penser que le produit intermédiaire ainsi isolé est $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$. Son spectre infrarouge est en très bon accord avec celui publié [23]. De plus, ce "cluster" se décompose effectivement au-delà de 180° [23] en ferrocène. La sensibilité d'environ 5% des analyses aux RX ne permet pas la détermination fine de traces, ce qui explique que nous n'obtenions pas, à des températures plus élevées, les raies caractéristiques du fer. La technique d'échantillonnage en est également responsable, les produits volatils pouvant se sublimer dans la chambre.

b) Résultats du chauffage de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ dans un four Adamel sous courant d'azote U

L'échantillon de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ étant chauffé dans ces conditions jusqu'à 165° à $10^\circ/\text{mn}$, nous avons identifié, après refroidissement, les produits obtenus à cette température par leur diagramme de diffraction des rayons X et par leur

spectre d'absorption dans l'infrarouge. On retrouve sur les clichés de rayons X toutes les premières raies de diffraction possibles du $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$, sauf la première (tableau 2).

Tableau 2

Distances interréticulaires de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ observées sur un échantillon de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ chauffé à 165° sous azote U et comparées à celles de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ calculées à partir des données bibliographiques [24]

d'expérimental Å	—	7.98	7.80	7.56	7.32	7.16	7.06
I/I ₀ expérimental	0	80	30	40	60	70	100
dcalculées	14.3	7.96	7.78	7.55	7.30	7.16	7.04
h k l correspondant	002	102	111	020	021	004	112

D'autre part, le spectre d'absorption dans l'infrarouge du produit de cette décomposition présente la vibration située à 1623 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle triplement lié de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ (tableau 3).

Tableau 3

Spectres infrarouges de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ et $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$

$[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	Attributions	$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$
1956 F	$\nu(\text{CO})$ terminaux	
1932 TF		
1905 f		
1770 ép	$\nu(\text{CO})$ pontés entre 2 atomes Fe	
1755 TF		
1730 f		
	$\nu(\text{CO})$ pontés entre 3 atomes Fe	1623 TF

TF = très forte, F = forte, f = faible, ép = épaulement

Les autres valeurs des fréquences d'absorption obtenues sont en excellent accord avec celles publiées par King [23] et ne feront pas l'objet d'autres commentaires.

$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ chauffé au-delà de 210° conduit à du ferrocène. Si l'on poursuit le chauffage jusqu'à 300° , le dispositif expérimental se recouvre d'un miroir de fer (identifié par ses raies de diffraction, en accord avec les travaux soviétiques [22]).

c) *Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle*

Les courbes obtenues par thermogravimétrie directe et dérivée et celles d'analyse thermique différentielle (figure 1) montrent que le mécanisme de la décomposition thermique de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ est complexe. A 137° , on note sur la courbe ATD un pic exothermique de faible amplitude, pour une perte de poids nulle

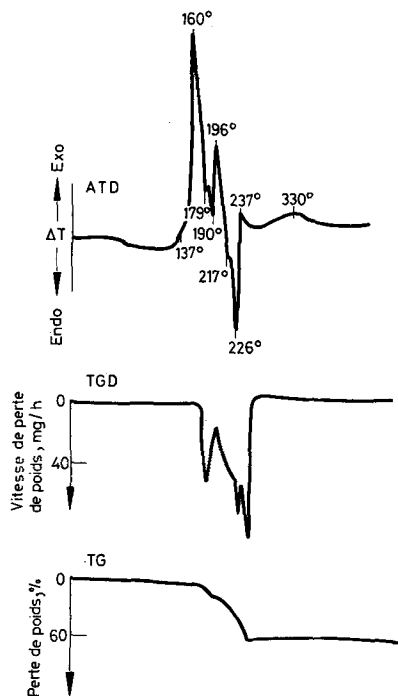


Fig. 1. Courbes ATD, TG et TGD obtenues par chauffage de 58 mg de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ à 150/heure sous azote "U"

(courbes TG et TGD). Ce pic peut correspondre à la rupture des ponts carbonyles entre les atomes de fer. A 160° , la courbe ATD présente un pic exothermique irréversible très important correspondant à la décomposition de $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Dès cette température, s'amorce une perte de poids importante jusqu'à 240° . Mais la vitesse de perte de poids n'est pas uniforme et on note sur la courbe TGD l'existence d'au moins quatre régimes différents de vitesse de perte de poids. Dès 160° , il se forme du ferrocène gazeux. Ce composé cristallise ensuite sur les parties froides de la canne de mesure TG, ce qui exclut ici une interprétation quantitative de la courbe TG. La perte globale de poids enregistrée sur le courbe TG entre 160 et 240° correspond à 60% de la masse du produit de départ (départ de CO et

sublimation du ferrocène). D'autres pics TG se succèdent entre 160° et 237°, notamment à 183°, 196°, 217°, 237° (partie exothermique) et 179°, 190°, 226° (partie endothermique). Le nombre des produits jusqu'ici recensés: $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, leurs réactions de décomposition, et le nombre possible de changements d'état (fusion, sublimation) montrent que le mécanisme de la décomposition à l'état solide est plus complexe que ne l'avaient d'abord observé d'autres auteurs [22]. D'autre part, la température de décomposition de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ est plus basse que celle annoncée [22] (à la pression atmosphérique).

Conclusion

Nous avons mis en évidence la formation, dès 160°, du composé $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ lors de la décomposition thermique de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ en atmosphère inerte. Cependant, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$ n'est qu'un intermédiaire dans la réaction de décomposition thermique de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$, puisqu'il se décompose à son tour en ferrocène dès 210°. Il est remarquable de constater qu'à l'état solide comme en solution, on observe la présence, aux mêmes températures, de $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$. La cinétique de réaction semble plus lente en solution qu'à l'état solide. D'autres études de décomposition thermique de composés cyclopentadiényles carbonyles de métaux de transition sont actuellement entreprises pour caractériser de nouveaux composés hétéronucléaires.

Bibliographie

1. R. B. KING, *Progress in Inorganic Chemistry*, 15 (1972) 299.
P. CHINI, *Inorganica Chimica Acta Reviews*, (1968) 31.
2. R. D. JOHNSTON, *Inorg. Chem. and Radiochem.*, 13 (1970) 471.
3. J. DEWAR and H. O. JONES, *Proc. Roy. Soc., London*, 76 (1905) 564.
E. SPEYER and H. WOLF, *Ber.*, 60 (1927) 1424.
H. G. CUTFORTH and P. W. ELWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2414.
4. L. MOND, H. HIRTZ and M. D. COWAP, *J. Chem. Soc.*, 97 (1910) 798.
5. E. O. FISCHER and C. PALM, *Ber.*, 91 (1958) 1725.
6. M. MANCHOT and W. J. MANCHOT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 226 (1936) 385.
7. W. HIEBER and H. STALLMAN, *Z. Electrochem.*, 49 (1943) 288.
8. W. HIEBER and H. LAGALLY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 251 (1943) 96.
9. W. HIEBER and H. LAGALLY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 245 (1940) 321.
10. E. O. FISCHER and K. BITTLER, *Z. Naturforsch.*, 16 (1961) 835.
11. M. GROSS et P. LEMOINE, *Bull. Soc. Chim. France* 12 (1972) 4461.
12. P. LEMOINE, M. GROSS and J. BOISSIER, *J. Chem. Soc., Dalton*, 15 (1972) 1626.
13. B. F. HALLAM, O. S. MILLS and P. L. PAUSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 313.
14. T. S. PIPER, F. A. COTTON and G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
15. T. BLACKMORE, J. D. COTTON, M. I. BRUCE and F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, (1968) 2931.
16. C. F. WILSON and D. P. SHOEMAKER, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
17. R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.
E. SCHUMAKER and R. TAUBENEST, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1447.

18. O. S. MILLS, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 620.
- P. F. EILAND and R. PEPINSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4971.
19. F. A. COTTON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9–10 (1973) 2587.
20. J. G. BULLITT, F. A. COTTON and T. J. MARKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2155.
Inorg. Chem., (1968) 1319.
21. O. A. GANSON, A. R. BURKE and W. D. VERNON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 255.
 R. D. ADAMS and F. A. COTTON, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 153.
22. G. G. PETUKHOV, V. I. ERMOLAEV and R. V. KAPLINA, *Zh. Ob. Khim.*, 38–3 (1968) 465.
23. R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2227.
24. M. A. NEUMANN, TRINH-TOAN and L. F. DAHL, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3383.
25. M. GROSS, P. LEMOINE, J. BOUSQUET, J. M. LETOFFE and M. DIOT, *J. Chem. Thermodyn.*
(In press).
26. P. LEMOINE and M. GROSS, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 159.

RÉSUMÉ — La décomposition thermique du bis(η -cyclopentadiényle dicarbonyle fer) dans une atmosphère inerte à 165° conduit à la formation du composé intermédiaire (η -C₅H₅)₄ Fe₄(CO)₄ qui est décomposé en ferrocène au-dessus de 210°. Le composé (η -C₅H₅)₄ Fe₄(CO)₄ a été identifié par son spectre infrarouge et par son diagramme de diffraction des rayons X, par comparaison avec des résultats connus.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung von Bis(η -Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Eisen) in einer inerten Atmosphäre bei 165° führt zur Bildung der Intermediärverbindung (η -C₅H₅)₄ Fe₄(CO)₄, welche bei Temperaturen oberhalb von 210° zu Ferrocen abgebaut wird. Das Zwischenprodukt wurde an Hand seines IR-Spektrums identifiziert und das erhaltene Röntgendiffraktionsdiagramm mit den bereits veröffentlichten Angaben verglichen.

Резюме — Термическое разложение бис(η -циклопентадиенилдикарбонилжелеза) в инертной атмосфере при 165° приводит к промежуточному кластеру (η -C₅H₅)₄ Fe₄(CO)₄, который при температуре выше 210° разлагается до ферроцена. Образующийся кластер был идентифицирован с помощью инфракрасных спектров, а его рентгенограмма была сопоставлена с уже опубликованными данными.