

*Journal of Organometallic Chemistry*, 132 (1977) 231–241  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METAUX ASYMETRIQUES

### IV \*. ETUDE DES COMPLEXES ARENIQUES DU CHROME(0) PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE: MODES DE LIAISON DU METAL AVEC DIVERS LIGANDS A DEUX ELECTRONS: PHOSPHINES, PHOSPHITES, CARBONYLE ET THIOCARBONYLE

G. SIMONNEAUX, G. JAOUEN \*, R. DABARD

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. no. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)*

et P. GUENOT

*Centre Régional de Mesures Physiques, Spectroscopie de Masse, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)*

(Reçu le 27 octobre 1976)

#### Summary

The mass spectra of a series of related arene chromium complexes ( $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$  ( $L = CO, CS, PPh_3, PMe_2Ph, P(OPh)_3, P(OEt)_3, P(OMe)_3$ ) and  $C_6H_5CO_2CH_3CrCOCSL'$  ( $L' = P(OEt)_3, P(OPh)_3$ )) have been examined. The qualitative and quantitative data of the fragmentation processes as well as the appearance potentials, provide an estimation of the relative strengths of the diverse metal–ligand bonds. Particularly, some of the experimental results have been interpreted unambiguously in terms of greater  $\sigma$  donor and  $\pi$  acceptor abilities of the thiocarbonyl group compared with those of the carbonyl group.

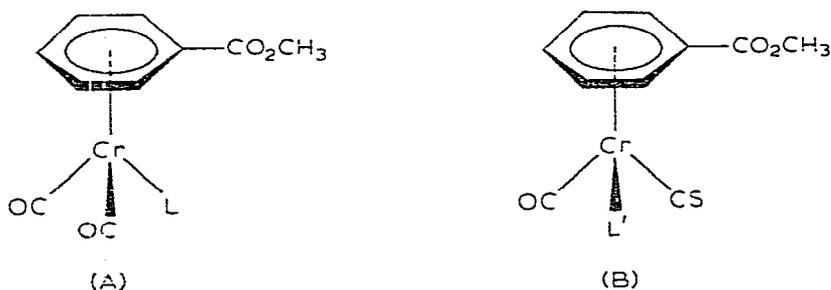
#### Résumé

Etude par spectroscopie de masse d'une série homogène de complexes aréniques du chrome ( $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$  ( $L = CO, CS, PPh_3, PMe_2Ph, P(OPh)_3, P(OEt)_3, P(OMe)_3$ ) et  $C_6H_5CO_2CH_3CrCOCSL'$  ( $L' = P(OEt)_3, P(OPh)_3$ )). L'analyse qualitative et quantitative des processus de fragmentation ainsi que la mesure des potentiels d'apparition donne une estimation de la force relative des diverses liaisons métal–ligand. L'interprétation des résultats expérimentaux permet notamment de mettre en évidence de façon non ambiguë une supériorité des effets  $\sigma$  et  $\pi$  du groupe thiocarbonyle sur ceux du carbonyle.

\* Pour la partie III voir la réf. 21.

L'étude des effets électroniques des ligands dans les complexes des métaux de bas degré d'oxydation se heurte à une difficulté majeure: le caractère illusoire, par suite de l'effet synergique [1], de toute dichotomie entre les composantes  $\sigma$  et  $\pi$ . On ne mesure généralement, par les méthodes spectroscopiques usuelles, que des effets globaux et l'on est souvent amené à minimiser la composante  $\sigma$  dans la liaison, bien qu'elle puisse parfois être prépondérante (cas des phosphines par exemple) [2]. Une élévation du degré d'oxydation du métal dans les complexes, sans changement de ligand, devrait se traduire par une exaltation du caractère  $\sigma$  de la liaison au détriment de l'effet de retour  $\pi$  métal—ligand. Cette différence permet de mieux cerner l'importance relative des différents facteurs dans les composés neutres précurseurs. Une étude en spectroscopie de masse a été entreprise sur une série de complexes aréniques carbonylés du chrome(0) ( $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$ ,  $L = CO, CS, P(OPh)_3, PPh_3, PMe_2Ph$  (Schéma 1, A) et  $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)(CS)L'$ ,  $L' = P(OEt)_3, P(OPh)_3$  (Schéma 1, B) afin de rendre compte du comportement de ligands variés à deux électrons, d'une part les dérivés du Groupe VB ( $PR_3$ ), d'autre part les groupements carbonyle et thiocarbonyle. Le mode de liaison de ce nouveau coordinat, CS, encore peu connu a déjà fait l'objet d'analyses contradictoires [3,4].

SCHEMA 1



De par la nature même de la méthode utilisée, les énergies de dissociation calculées sont toujours supérieures à la réalité [5,6]. Cette surévaluation indéterminée des résultats est imputable à l'énergie d'excitation électronique et à l'énergie cinétique des entités impliquées dans les divers processus. De ce fait les estimations discutées ici ne doivent pas être considérées en valeur absolue, mais ces mesures relatives restent exploitables pour des complexes analogues placés dans les mêmes conditions opératoires.

### Résultats et interprétation

La règle de Stevenson [7] indiquant que la charge positive reste sur l'entité possédant le potentiel d'ionisation le plus faible, permet d'expliquer la fragmentation des ions des complexes organométalliques.

Müller [8], à la suite de mesures de potentiel d'ionisation par bombardement électronique et de spectres de photoélectrons en déduit deux propriétés importantes pour de tels complexes:

— la fragmentation est largement contrôlée par l'atome métallique;

TABLEAU 1

POTENTIELS D'IONISATION ET POTENTIELS D'APPARITION DES DIFFERENTS IONS EN eV

Ions	PI	PA
I	$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2CS^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3CrCS^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3Cr^{+}$	7.8 9.2 11.3
II	$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_3^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3Cr^{+}$	7.1 <sup>a</sup> 7.7 9.1
III	$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2P(OPh)_3^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3Cr(POPh)_3^{+}$	6.8 7.2
IV	$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2P(OMe)_3^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3CrP(OMe)_3^{+}$	6.6 7.2
V	$C_6H_5CO_2CH_3CrCOCS P(OPh)_3^{+}$ $C_6H_5CO_2CH_3CrCSP(OPh)_3^{+}$	7.4 8.8 <sup>b</sup>
VI	$Cr(CO)_6^{+}$	8.2 <sup>c</sup>

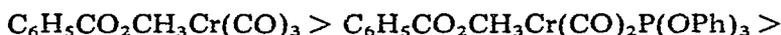
<sup>a</sup> Ref. [9]: 7.02 eV; ref. [11]: 7.41 eV. <sup>b</sup> Précision faible ( $\pm 0.3$  eV) due à la faible stabilité thermique du composé. <sup>c</sup> Valeur extraite de la littérature [8].

— la charge reste le plus souvent sur le fragment contenant le métal.

Ainsi, dans les complexes aréniques du chrome, la charge positive se trouve généralement située sur le chrome.

Ceci est étayé expérimentalement par la mesure des potentiels d'ionisation (PI) figurant dans le Tableau 1. Les résultats montrent que les divers PI des complexes sont beaucoup plus proches de la valeur obtenue avec le métal libre (6.76 eV) [8] que ceux des ligands libres (14.01 eV pour le carbonyle [8]; 9.35 eV pour le benzoate de méthyle [9]; 8.6 eV pour le triphénylphosphite [10].

De plus, une estimation du pouvoir donneur global des ligands peut être déduite des PI des différents complexes. Ainsi lorsque celui-ci croît, la densité électronique sur l'atome métallique augmente et les potentiels d'ionisation diminuent selon la séquence suivante:



confirmant notamment l'effet globalement attracteur du ligand carbonyle et plus encore du groupe thiocarbonyle par rapport aux dérivés phosphorés.

Du fait de l'évolution prévisible différente dans les processus de décomposition des complexes à ligands carbonés (CO et CS) et des coordinats phosphorés (possibilité par exemple de l'heptacoordination pour ces derniers [12]) toute comparaison entre les deux séries présente un caractère hasardeux, d'autant plus que les stabilités thermiques des représentants des deux séries sont également distinctes. Dès lors, dans un premier temps, nous étudierons séparément chaque type de composés.

TABLEAU 2

INTENSITE RELATIVE DES IONS ISSUS DE  $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$ 

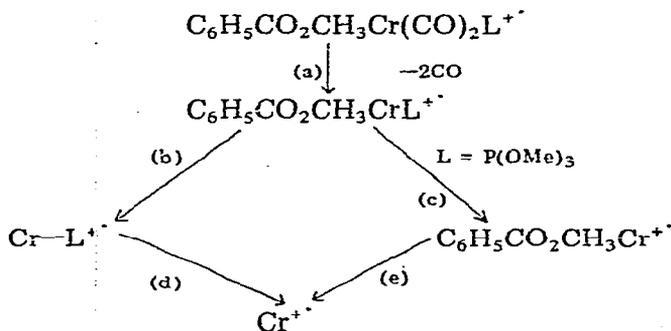
L	III P(OPh) <sub>3</sub>	IV P(OMe) <sub>3</sub>	VII P(OEt) <sub>3</sub>	VIII PPh <sub>3</sub>	IX PMe <sub>2</sub> Ph
$M^+$	6	28	21	9	15
$M^+ - CH_3O^-$	1	15	2		0.6
$M^+ - C_2H_5O^-$			10		
$C_6H_5CO_2CH_3CrL^+$	8	46	42	35	35
$CrL^+$	100	100	100	100	100
$C_6H_5CO_2CH_3Cr^+$	3	51	18	3	19
$Cr^+$	22	46	23	83	90
$L^+$	13	6	8	125	20

### Etude des complexes à ligands phosphorés

La décomposition des ions de complexes à ligands phosphorés peut être divisée en deux groupes: soit la rupture métal-ligand, soit la fragmentation simple de liaisons à l'intérieur du ligand\*.

Un schéma général de fragmentation, dont la filiation des ions est assurée par la décomposition d'ions métastables (méthode DADI [13]), illustre le premier cas (cf. Schéma 2, L = P(OMe)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph). L'intensité relative des différents ions caractéristiques figure au Tableau 2.

SCHEMA 2. FRAGMENTATIONS PRINCIPALES DANS LE SPECTRE DE MASSE DE  $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$  (L = P(OMe)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph)



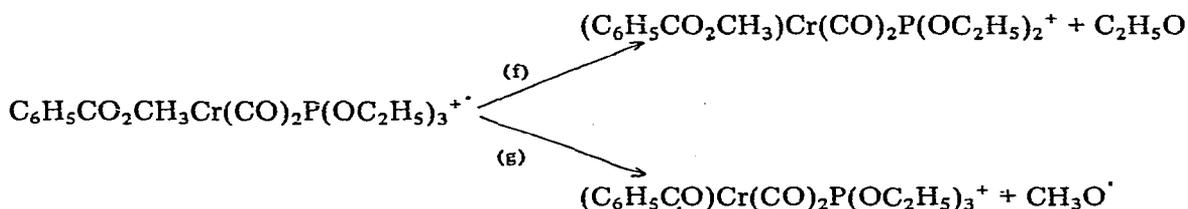
La perte simultanée (a) de deux carbonyles constitue la première étape. Elle se fait préférentiellement à une rupture métal-phosphore. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués dans une série isologue, l'atome métallique étant le manganèse [10].

Le caractère globalement attracteur du CO (fort retour  $\pi$  et faible  $\sigma$  donneur) explique la fragilité de la liaison lorsque ce ligand est complexé à un métal présentant une charge positive, le retour  $\pi$  métal-carbonyle étant de ce fait diminué. Au contraire, la liaison métal-phosphore a tendance à compenser cette charge sur le métal. Une rupture métal-phosphore n'est pratiquement jamais observée au départ de l'ion moléculaire. Ce fait, allié à l'intensité importante

\* Les fragmentations avec réarrangement ne seront pas considérées.

dans tous les cas, des ions présentant un ligand phosphoré (cf. Tableau 2) est en accord avec notre interprétation. Elle est d'ailleurs renforcée par le processus général (b). La transition métastable correspondante à la voie (c) n'est observée qu'avec le triméthylphosphite: dans ce cas particulier, la décomposition d'ions métastables révèle une rupture métal—phosphore avec un pourcentage de 30%, concurrente de celle métal—cycle (b). De plus, excepté pour ce ligand ( $L = P(OMe)_3$ ), les intensités de l'ion  $C_6H_5CO_2CH_3Cr^+$  restent inférieures à 20% (cf. Tableau 2).

SCHEMA 3



En certains cas cependant, avec les complexes de  $P(OC_2H_5)_3$  et  $P(OCH_3)_3$ , on note aussi deux fragmentations additionnelles portant sur le ligand phosphoré ou sur le cycle aromatique. Elles se manifestent avec des intensités inférieures à 15%. Ainsi le processus (f) (Schéma 2) illustre la fragmentation du triéthylphosphite complexé avec perte du radical  $C_2H_5O^{\cdot}$  au départ de l'ion moléculaire. Distefano et coll. [12] signalent un phénomène analogue dans une autre série  $Cr(CO)_5L$  et relient la plus faible probabilité de cette rupture à sa forte énergie d'activation comparée à la rupture métal—CO. De même, la fragmentation du groupe ester dans les deux complexes ( $L = P(OMe)_3$  et  $L = P(OEt)_3$ ) est aussi caractérisée par une élimination de radical. Un exemple est présenté par le processus (g) dans le Schéma 3. La réaction, observée également en série tricarbonylée, conduit à un ion dans lequel le ligand aromatique, en participant à la répartition de la charge positive, contribue à une relative stabilisation de la liaison métal—carbonyle [8].

On observe également que la différence d'énergie entre le potentiel d'ionisation des complexes et le potentiel d'apparition de l'ion  $C_6H_5CO_2CH_3CrL^+$  ( $\Delta = 0.4$  eV pour III et  $\Delta = 0.6$  eV pour IV, Tableau I) augmente avec l'effet  $\sigma$  donneur du ligand phosphoré ( $P(OMe)_3 > P(OPh)_3$ ). Cette compensation partielle de la charge positive se traduit par le maintien d'un résidu de contribution  $\pi$  dans la liaison  $Cr-C(O)$  et la renforce d'autant.

*Etude comparée du (benzoate de méthyle)-chrome tricarbonyle et -chrome dicarbonyle thiocarbonyle. Mise en évidence pour le ligand thiocarbonyle d'effets  $\sigma$  et  $\pi$  supérieurs à ceux du groupe carbonyle*

Les représentants des deux types de complexes discutés dans cette partie, à savoir: les (benzoate de méthyle)-chrome dicarbonyle thiocarbonyle (I) et -chrome tricarbonyle (II), offrent l'avantage de posséder des stabilités thermiques suffisantes et du même ordre. Ceci autorise, compte tenu de la réserve déjà faite sur son caractère relatif, l'analyse comparative des résultats. Un premier examen des spectres atteste d'une grande similitude dans les processus de dé-

TABLEAU 3

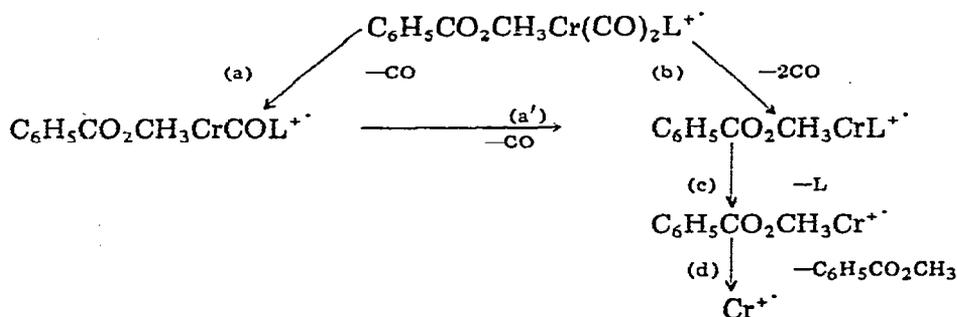
ABONDANCE RELATIVE <sup>a</sup> DES DIFFERENTS IONS CARACTERISTIQUES ISSUS DE I ET II

	I, L = CS	II, L = CO
$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L^+$	33	31
$(C_6H_5CO)Cr(CO)_2L^+$	3.5	2.3
$C_6H_5CO_2CH_3CrCOL^+$	3.5	0.4
$C_6H_5CO_2CH_3CrL^+$	63	6.4
$C_6H_5CO_2CH_3Cr^+$	72	81
$Cr-L^+$	24	3.5
$Cr^+$	100	160
$L^+$	20	28

<sup>a</sup> Bien que le cas de I le pic d'intensité maximum soit obtenu pour l'ion  $CO^+$  ( $m/e$  28), dans un souci de meilleure comparaison des deux séries, le fragment métallique  $Cr^+$  ( $m/e$  52) a été choisi comme référence unique.

composition de l'ion moléculaire. En particulier la perte directe de deux carbonyles au départ de l'ion moléculaire semble générale pour tous les composés étudiés y compris pour les dérivés phosphorés (Schémas 4 et 2): fragmentations étayées par la présence des transitions métastables correspondantes [13]. Une particularité apparaît immédiatement: absence de  $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2^+$  au départ de  $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2CS^+$ . En effet la fragmentation métal thiocarbonyle n'intervenant qu'après la perte de deux carbonyles traduit une rupture  $Cr-CO$  plus aisée que celle  $Cr-CS$ . On note encore, à l'appui d'une liaison  $Cr-CS$  renforcée, l'abondance relative plus grande de l'ion  $C_6H_5CO_2CH_3CrCS^+$  (Tableau 3) (63% vs. 6.4% pour  $C_6H_5CO_2CH_3CrCO^+$ ).

SCHEMA 4. FRAGMENTATIONS PRINCIPALES DES COMPLEXES I (L = CS) ET II (L = CO)



De l'examen du Tableau 1, on remarque que le potentiel d'ionisation du complexe thiocarbonylé I est supérieur à celui du dérivé tricarbonylé II (PI 7.8 eV vs. 7.1 eV). La même tendance, mais renforcée, apparaît pour les potentiels d'apparition des ions  $C_6H_5CO_2CH_3CrCS^+$  (PA 9.2 eV) et  $C_6H_5CO_2CH_3CrCO^+$  (PA 7.7 eV). L'énergie nécessaire  $\Delta = (PA - PI)$  pour rompre les liaisons des deux carbonyles au départ de l'ion moléculaire est plus grande pour le composé I (1.4 eV) que pour son isologue II (0.6 eV). Cette étude a été effectuée, car l'ion résultant de la perte d'un seul carbonyle présente une trop faible abondance, pour déterminer son potentiel d'apparition. Une évaluation moyenne de l'éner-

TABLEAU 4

Processus de fragmentation	Dissociation de liaison ionique	
	Type	Energie (eV)
$C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2CS^+ \rightarrow C_6H_5CO_2CH_3CrCS^+ + 2CO$	I	
	$D(Cr^+-CO)$	0.7
$C_6H_5CO_2CH_3CrCS^+ \rightarrow C_6H_5CO_2CH_3Cr^+$	$D(Cr^+-CS)$	2.1
$C_6H_5CO_2CH_3Cr(VO)_2^+ \rightarrow C_6H_5CO_2CH_3CrCO^+ + 2CO$	II	
	$D(Cr^+-CO)$	0.3
$C_6H_5CO_2CH_3CrCO^+ \rightarrow C_6H_5CO_2CH_3Cr^+$	$D(Cr^+-CO)$	1.4

gie de dissociation de la liaison d'un carbonyle  $|D(Cr^+-CO)|$  dans l'ion au cours de cette étape figure au Tableau 4; les énergies de dissociation  $D(Cr^+-CS)$  et  $D(Cr^+-CO)$  nécessaires au processus (c) (Schéma 4) y sont jointes.

Le complexe I est plus difficile à oxyder que son homologue tricarbonylé II. Il n'est cependant pas possible de trancher, d'après la seule différence du potentiel d'ionisation, entre le fait que le groupe CS est globalement plus attracteur que CO en raison du caractère  $\pi$  accru ou bien moins donneur par suite d'un effet  $\sigma$  affaibli. Cette ambiguïté est levée en considérant les énergies de dissociation des ions. En effet la rupture plus difficile des deux ligands CO dans le complexe ionique I, associée à une force de la liaison  $Cr^+-CS$  supérieure à son analogue  $Cr^+-CO$ , est compatible avec la possibilité d'un effet  $\sigma$  donneur du CS plus important. Ce dernier compense partiellement l'excès de charge positive sur l'atome métallique et diminue d'autant la labilité des deux carbonyles. Efraty\* justifie de la même façon, par un effet  $\sigma$  supérieur du groupe thiocarbonyle, ses résultats de potentiels d'apparition avec les couples du type  $CpMn(CO)_2CS$  [4]. Un raisonnement analogue a été adopté au paragraphe précédent rendant compte du comportement des ligands phosphorés incontestablement fort  $\sigma$  donneur.

La prédominance de l'effet  $\sigma$  donneur du thiocarbonyle par rapport au ligand CO trouve sa pleine signification si l'on se reporte aux résultats de potentiels d'ionisation du Tableau 1. Ces valeurs qui reflètent la sensibilité à l'oxydation des complexes s'interprètent alors par un effet de retour  $\pi$  également supérieur pour CS dans le dérivé neutre. On peut donc maintenant, grâce à l'apport expérimental de l'analyse en spectrographie de masse, décrire le ligand thiocarbonyle comme possédant à la fois des effets  $\sigma$  et  $\pi$  supérieurs à ceux du groupe CO.

D'autres méthodes avaient déjà permis d'approcher partiellement de cette conclusion. C'est ainsi que la détermination du  $pK_a$  de l'acide  $(C_6H_5CO_2H)Cr(CO)(CS)P(OEt)_3$  (5.20) inférieur à celui de  $(C_6H_5CO_2H)Cr(CO)_2P(OEt)_3$  (5.62) [14] et la comparaison des constantes de force en IR des liaisons métal-carbonyle ( $k$  15.25 m dyn/Å pour II et  $k$  15.45 m dyn/Å pour I) [15] révèlent un caractère globalement plus attracteur pour le CS. En outre, il a déjà été rapporté, dans la structure RX de I, une distance  $Cr-C(S)$  1.79 Å plus courte que la distance moyenne  $Cr-C(O)$  1.85 Å donc compatible avec un caractère  $\pi$  plus fort

\* Dans cette série, il a été trouvé que le potentiel d'ionisation du  $CpMn(CO)_3$  (8.06 eV) est supérieur à celui de  $CpMn(CO)_2CS$  (7.78 eV).

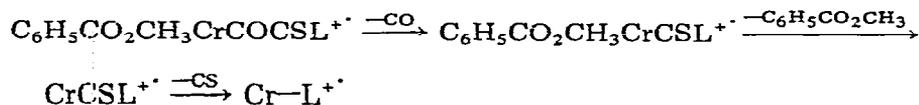
pour le coordinat thiocarbonylé [16]. D'ailleurs la réactivité chimique des complexes apparentés à I confirme la force accrue de la liaison Cr—CS. En effet cette propriété a été mise à profit dans la préparation des premiers complexes à chiralité centrée sur un atome de chrome(0). Il ne semble pas cependant que la mise en évidence à la fois des forts effets  $\sigma$  et  $\pi$  du CS ait été, à ce jour, réalisée expérimentalement.

Un travail théorique de Richards prédisait déjà un tel comportement de ce ligand [17]; Butler [18] a récemment été amené à avancer cette idée (controvertée par Efraty [4]) d'un effet  $\pi$  accepteur dans la liaison M—CS pour expliquer les basses intensités Raman et hautes intensités IR  $\nu(\text{CS})$  discernées dans les spectres. Cet auteur souligne la compatibilité de son modèle avec le caractère plus ionique ( $\text{C}^{\delta+}-\text{S}^{\delta-}$ ) du coordinat CS par rapport à CO.

*Comportement de complexes à chiralité centro-métallée, c'est à dire regroupant les différents types de ligands à deux électrons dans une même molécule*

Afin de mieux situer les uns par rapport aux autres les divers coordinats à deux électrons étudiés, l'analyse du comportement des molécules chirales ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ )-Cr(CO)(CS)P(OPh)<sub>3</sub> (V) et ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ )Cr(CO)(CS)P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (X) a été entreprise. Le Schéma 5 résume les principales fragmentations, confirmées par les décompositions d'ions métastables [13], observées à partir des complexes V (L = P(OPh)<sub>3</sub>) et X (L = P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

SCHEMA 5



Il apparaît clairement un ordre qualitatif de difficulté de rupture de la liaison métal—ligand des composés ioniques selon la séquence  $\text{CO} < \text{CS} < \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \approx \text{P}(\text{OPh})_3$ . Ce classement reflète un ordre de l'importance des effets  $\sigma$  des coordinats augmentant dans le même sens. Cet arrangement diffère de celui correspondant à l'effet électronique global ( $\sigma + \pi$  inclus) donneur de ces ligands (cf. potentiels d'ionisation, Tableau 1) qui croît selon la séquence:  $\text{CS} < \text{CO} < \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 < \text{P}(\text{OPh})_3$ .

Il est intéressant de noter une certaine additivité des effets des ligands au sein du complexe. Elle se reflète sur la possibilité d'oxydation de l'atome métal-

TABLEAU 5

ABONDANCE RELATIVE DES IONS CARACTERISTIQUES DE V ET X

Complexes	V, L = P(OPh) <sub>3</sub>	X, L = P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{CrCOCSL}^{+\cdot}$	3.5	3.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{CrCSL}^{+\cdot}$	1.2	1.2
$\text{CrCSL}^{+\cdot}$	5	18
$\text{CrL}^{+\cdot}$	8	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$	100	100

lique du complexe neutre. En effet la différence des potentiels d'ionisation entre I et II:  $\Delta = 0.7$  eV est du même ordre que celle observée entre V et III:  $\Delta = 0.6$  eV. L'influence globale du groupe CS est donc comparable dans ces deux types de molécule dans la mesure où elle se traduit de la même manière sur la densité de charge de l'atome métallique.

Cette étude est à relier au problème d'accès à des complexes à chiralité centro-métallée stables [20]. On sait en effet que l'une des principales questions qui se pose, à cet égard, concerne l'introduction successive et sélective de chacun des ligands différents entourant le métal. Les propriétés uniques, ici démontrées, du ligand CS, lui prédisent une place de choix dans l'arsenal des coordinats

TABLEAU 6

## SPECTRES DE MASSE DES DIFFERENTS COMPLEXES

Le premier nombre indique le rapport  $m/e$  et son intensité relative est donnée entre parenthèses

I:	288(1.8), 272(0.2), 260(0.2), 257(0.2), 232(3.5), 188(4), 173(0.5), 136(32), 135(2), 105(71), 96(1.3), 92(2.5), 91(2.2), 77(48), 76(8.2), 75(1.8), 74(1.9), 52(5.5), 51(14), 50(7), 44(1.1), 39(2.1), 28(100).
II:	272(31), 270(1.9), 268(0.7), 244(0.4), 241(2.3), 216(6.4), 214(0.7), 213(0.7), 188(81), 186(4.8), 185(0.9), 173(4), 158(2.2), 157(1.9), 136(3.1), 140(10), 129(10), 128(0.6), 127(0.6), 108(1.8), 105(16), 103(1.8), 101(0.7), 94(2.4), 82(5.6), 80(3.5), 78(2.5), 57(1), 52(100), 51(3.8), 50(6), 28(28).
III:	554(5.8), 524(0.8), 523(0.8), 498(8.2), 496(0.8), 462(0.9), 461(0.9), 405(1.3), 362(100), 360(6), 325(1.5), 310(13), 309(10), 285(2.7), 284(2.1), 281(1.8), 269(6.4), 268(3.3), 238(27), 236(2), 222(4.2), 217(51), 204(1.8), 199(11), 191(6.9), 188(3.1), 187(2.4), 175(5.1), 170(7.1), 153(13), 152(12), 145(18), 136(13), 105(42), 94(15), 77(58), 65(4.4), 52(22), 51(12), 32(7.3), 28(29).
IV:	368(28), 366(1.9), 337(15), 335(0.8), 312(46), 310(2.6), 297(2.4), 281(6.3), 266(2), 265(0.7), 254(3.7), 253(1.8), 251(1.9), 237(0.7), 223(0.7), 219(5), 206(2.4), 204(0.7), 188(51), 187(13), 186(2.7), 185(0.8), 176(100), 174(5.7), 173(2), 169(1.6)m, 161(20), 146(10), 136(9.8), 131(13), 130(7), 129(3.5), 124(6.3), 115(1.9), 109(7.3), 105(30), 101(3.2), 93(27), 77(26), 63(13), 52(46), 28(30).
V:	570(1.7), 542(0.5), 518(0.2), 406(2.3), 362(3.2), 310(52), 309(11), 238(0.7), 233(0.5), 232(0.5), 217(100), 216(1.4), 215(1.4), 199(11), 170(8.5), 169(0.8), 168(0.8), 153(22), 152(14), 151(2.4), 145(0.6), 140(2.6), 139(1.1), 136(25), 135(1.4), 127(1), 115(1), 105(47), 94(4.5), 77(82), 65(6.7), 52(1.5), 51(23), 39(6), 28(16).
VII:	410(21), 408(1.9), 379(2.1), 365(9.8), 354(42), 352(3), 326(2.1), 325(3), 323(1), 309(4), 296(2.6), 281(9.3), 280(3.6), 279(4), 265(1.5), 248(4.8), 246(1), 237(11), 235(1.5), 233(1.8), 231(2.1), 218(100), 216(6.1), 189(13), 188(18), 187(13), 174(29), 166(8.2), 159(13), 157(3.6), 145(19), 144(11), 139(10), 136(13), 130(2.9), 129(3.2), 121(8.8), 115(11), 111(10), 109(4.1), 105(46), 101(3.8), 96(4.7), 93(10), 83(10.5), 82(15), 81(6), 77(23), 65(25), 52(23), 28(46).
VIII:	506(7.2), 505(0.5), 504(0.5), 450(28), 448(2), 419(0.4), 392(0.7), 391(0.7), 345(0.5), 337(1.3), 314(80), 312(4.7), 277(1.5), 272(0.7), 262(100), 261(20), 236(6.5), 235(3), 225(3), 188(2.3), 183(76), 170(2.9), 160(1.5), 157(5.5), 152(10), 136(13), 108(41), 105(40), 77(28), 52(67), 28(45).
IX:	382(15), 380(0.9), 378(0.2), 367(0.2), 351(0.6), 326(35), 324(2.1), 311(1), 295(0.3), 267(1.2), 221(0.7), 190(100), 188(19), 187(2.8), 175(5.6), 174(4.9), 173(4.3), 163(2.6), 157(1.3), 143(4.8), 138(20), 136(8.5), 129(8.6), 123(16), 121(11.8), 105(26), 91(8), 77(21), 52(90), 28(22).
X:	426(3.5), 424(0.3), 410(0.9), 398(1.2), 382(0.7), 363(0.5), 354(1.3), 296(0.7), 294(0.3), 293(0.5), 290(0.5), 281(0.6), 262(18), 218(10), 188(2.8), 187(1.8), 174(3.4), 166(29), 149(5.4), 145(2.5), 139(41), 136(55), 122(16.5), 121(26), 111(53), 110(9), 109(14), 105(100), 93(31), 91(15), 83(49), 82(64), 81(32), 77(96), 52(3.5), 51(36), 50(14), 29(34), 28(68).

utilisables. De plus la mise en évidence de l'additivité des effets électroniques des ligands au sein du complexe laisse bien augurer de l'utilisation possible des composés chiraux tels que V en catalyse homogène. On sait en effet que les dérivés du type phényl chrome tricarbonyle II sont des catalyseurs d'hydrogénation et de polymérisation excellents et sélectifs. La possibilité de construire des structures chirales à densité de charge sur le métal identique à celles des espèces catalytiques efficaces est ainsi illustrée.

### Partie expérimentale

Tous les dérivés tricarbonyles [19] ainsi que les complexes résultant de l'échange d'un ou deux carbonyles sont synthétisés selon les modes opératoires généraux déjà décrits et sans modifications essentielles [14,20].

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse à double focalisation Varian Mat 311 \*. Les composés sont introduits dans la source, à une pression de  $8 \cdot 10^{-7}$  Torr environ, par introduction directe. Les conditions suivantes sont utilisées: énergie d'ionisation: 70 eV, courant d'ionisation: 300  $\mu$ A, tension d'accélération des ions: 3 kV, température de source comprise entre 120 et 160°C selon les composés, température du creuset d'introduction directe variant entre 25 et 140°C.

La filiation des ions est assurée par la méthode DADI [13] c'est à dire par observation directe des ions résultant d'ions métastables. Les masses précises (déterminées à  $10^{-6}$  près) sont en accord avec les structures ioniques proposées.

Les potentiels d'ionisation et les potentiels d'apparition ont été déterminés sur le même spectromètre par la méthode semi-logarithmique de Lossing, Tickner et Bryce [5] en utilisant l'argon comme étalon. La précision obtenue est de  $\pm 0.1$  eV.

Les spectres de masse des complexes I—X figurent dans le Tableau 6.

### Bibliographie

- 1 C.A. McAuliffe (Ed.), Transition Metal Complexes of Phosphorous, Arsenic and Antimony ligands, Mac Millan Press Ltd., 1973.
- 2 F.T. Delbeke et G.P. Van der Kelen, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 239.
- 3 I.S. Butler et A.E. Fenster, J. Organometal. Chem., 66 (1974) 161.
- 4 A. Efraty, M.A. Huang et G.A. Weston, Inorg. Chem., 14 (1975) 2796.
- 5 F.F. Lossing, A.V. Tickner et W.A. Bryce, J. Chem. Phys., 19 (1951) 1254.
- 6 D.H. Williams et I. Howe, Principles of Organic Mass Spectrometry, McGraw-Hill, 1972.
- 7 D.P. Stevenson, Disc. Faraday Soc., 10 (1951) 35.
- 8 J. Müller, Angew. Chem. Int. Ed., 11 (1972) 653.
- 9 J.R. Gilbert, W.P. Leach et J.R. Miller, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 219.
- 10 J. Müller et K. Ferderl, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 123.
- 11 J. Müller, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 321.
- 12 S. Tomroni, G. Innorta, A. Foffani et G. Distefano, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 209.
- 13 D.H. Smith, C. Djerassi, K.H. Maurer et U. Rapp, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3482.
- 14 G. Jaouen et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 377.
- 15 P. Calliet, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 281 (1975) 1057.
- 16 J.Y. Saillard, G. Le Borgne et D. Grandjean, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 409.
- 17 W.G. Richards, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 257.

\* Service de Spectroscopie de Masse du Centre Régional de Mesures Physiques pour la Chimie de l'Université de Rennes.

- 18 (a) C.F. Show, III, I.S. Butler et A. Garcia-Rodriguez, Abstracts, 168th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, NJ, no. INOR 14, 1974. (b) I.S. Butler et D.A. Johansson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 701.
- 19 B. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 20 G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron*, 31 (1975) 1889.
- 21 F. Le Moigne, R. Dabard et M. Le Plouzennec, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 365.