

*Journal of Organometallic Chemistry*, 105 (1976) 97–100  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PHOTOLYSE DE LA LIAISON METAL—METAL DES COMPLEXES $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ET $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$

C. GIANNOTTI et G. MERLE

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., Gif sur Yvette 91190 (France)*

(Reçu le 5 juin 1975)

### Summary

Irradiation with visible light in solvents ( $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) containing  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  or  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  leads after the cleavage of the metal—metal bond to the corresponding halogenated monomer  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  or  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}$ . Irradiation of  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  in any solvent leads to the formation of ferrocene and ferrous chloride or bromide.

### Résumé

L'irradiation avec de la lumière visible dans des solvants ( $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) contenant  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  ou  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  conduit après coupure de la liaison métal—métal à la formation du monomère halogéné correspondant  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  ou  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}$ . L'irradiation de  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$  conduit à la formation du ferrocène ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Fe et du chlorure ou du bromure ferreux.

### Introduction

La photolyse de la liaison métal—métal dans des complexes de coordination a très peu été étudiée, les seuls travaux connus concernent les enchaînements Mn—Mn et Re—Re [1-3]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux liaisons Fe—Fe et Mo—Mo. L'irradiation par de la lumière visible dans des solvants halogénés des complexes suivants:  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (I) et  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  (II) conduit à la coupure de la liaison Fe—Fe et Mo—Mo.

### Photolyse du cyclopentadienyle fer dicarbonyle dimère $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (I)

Le composé I dissous dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou le bromoforme, est irradié par de la lumière visible. En suivant l'évolution de la réaction sur des couches minces nous avons noté, d'une part la disparition du

composé de départ de couleur violette et, d'autre part l'apparition de deux produits: le premier de couleur rouge et de  $R_f$  inférieur à celui du produit de départ, le second de couleur jaune et de  $R_f$  supérieur.

Ces composés se forment en l'absence de tout réactif, par la simple irradiation du  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  dans un solvant chloré, ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). L'analyse centésimale du produit rouge et l'étude de son spectre de masse nous a permis de lui attribuer la structure du monomère chloré  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (III). Ce composé peut être aussi obtenu par chauffage au reflux d'un mélange de  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  et d'acide chlorhydrique dans le chloroforme [4].

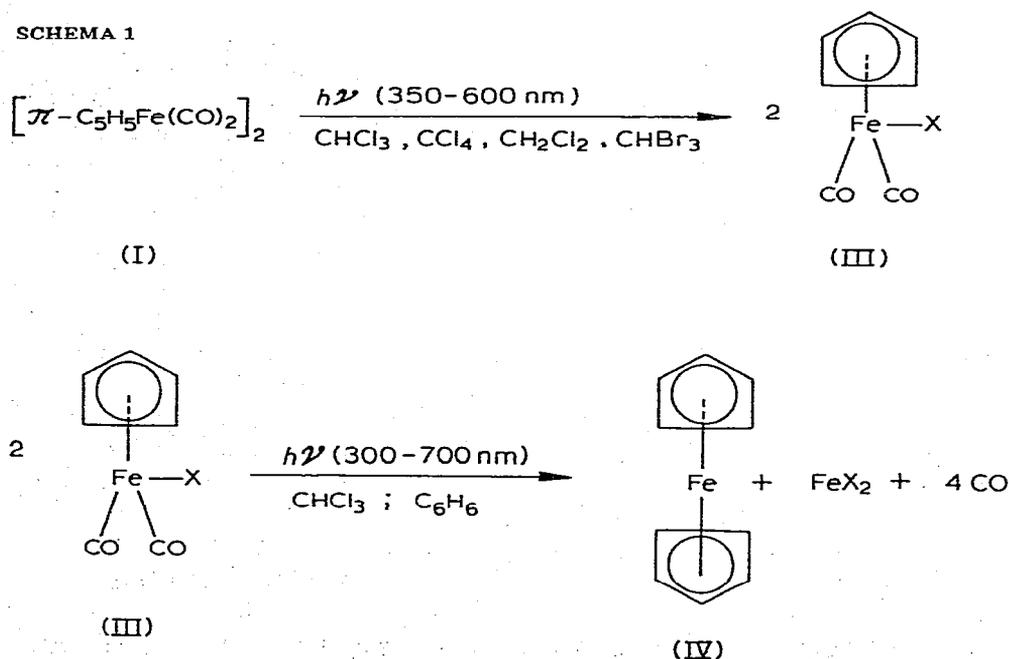
Dans le spectre IR du produit jaune, on note l'absence des bandes carbonyles vers  $2000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques du produit de départ. Son spectre de RMN, son analyse centésimale et la comparaison de son point de fusion avec celui d'un échantillon authentique ont permis de conclure qu'il s'agit bien du ferrocène IV. Il a été précédemment obtenu par pyrolyse à  $250^\circ\text{C}$  de I [4,5].

Nous avons remarqué que le composé III apparaît dès le début de la réaction tandis que le ferrocène ne se forme que plus tard. Nous avons donc pensé que le dérivé chloré pouvait être un intermédiaire entre I et le ferrocène IV. Pour le vérifier nous avons effectué les deux expériences suivantes:

Un échantillon de I irradié plusieurs heures dans le benzène, et sous azote, est récupéré inchangé.

Un échantillon de III pur est irradié dans les mêmes conditions. On constate, en suivant la réaction par chromatographie sur couche mince, que le chlorure III disparaît progressivement tandis que le ferrocène IV apparaît. Cette réaction a lieu quel que soit le solvant employé (chloroforme ou benzène). Toutefois,

SCHEMA 1



(X = Cl, Br)

elle n'est complète que dans le benzène. Dans le chloroforme un équilibre apparaît, il se forme un précipité. Si on filtre la solution, la réaction se poursuit pour aboutir à un nouvel équilibre.

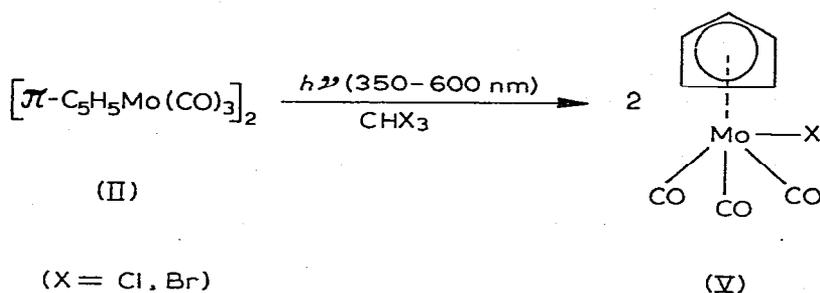
Le précipité est analysé. Les tests au nitrate d'argent spécifique des halogénures et celui de la phénanthroline pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont positifs. Il se forme donc du chlorure ferreux.

Nous avons ensuite fait une étude qualitative de la formation de ces composés en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

En utilisant des filtres sélectifs nous avons déterminé que le ferrocène se forme pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 700 nm (Schéma 1). (Pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm le produit est détruit.)

### Irradiation du cyclopentadienyle molybdène tricarbonyl dimère $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (II)

L'irradiation, sous azote du complexe II dans des solvants chlorés usuels ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) conduit uniquement au dérivé monochloré V analogue à celui obtenu avec I. Si l'irradiation est effectuée dans le bromoforme on obtient le dérivé bromé correspondant.



Au cours de l'irradiation du dérivé chloré V il n'a pas pu être mis en évidence d'analogue du ferrocène.

La coupure de la liaison métal—métal peut s'expliquer par la formation de radicaux centrés sur le métal [3] qui attaquent et décomposent le solvant.

### Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été mesurés en solution dans le chloroforme deutérié sur un spectromètre Varian T60, les déplacements chimiques des protons sont exprimés en ppm par rapport à la raie du tétraméthylsilane. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil AEI MS9.

La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour vérifier la pureté des produits ou pour les séparer, et pour suivre l'évolution des réactions. Nous avons utilisé le gel de silice G Merck déposé sur des plaques de verre ou des couches minces commerciales prêtes à l'emploi F 1500 LS 254 de Schleider et Schüll. Un mélange 2/1 chloroforme/éther de pétrole a été utilisé comme solvant d'élution.

*Photolyse type*

Dans un tube à irradiation en pyrex muni d'un dispositif pour disperser l'azote, on désoxygène 300 ml de solvant  $\text{CHCl}_3$  ou  $\text{CCl}_4$  puis on dissout 0.9 mmol du composé à irradier. La lumière provenant d'un arc xénon de 2500 W est filtrée par une solution de sulfate de cuivre. L'irradiation est poursuivie pendant une heure. La solution rouge foncée devient rose pâle. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur des couches minces. On obtient les composés suivants:

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . F. 85-86°C. Analyse: trouvé: C, 39.92; H, 2.83; Cl, 17.24; Fe, 25.12.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClFeO}_2$  calc.: C, 39.58; H, 2.77; Cl, 16.7; Fe, 26.31%.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ . F. 95-99°C. Analyse: trouvé: C, 33.31; H, 2.07; Br, 31.08.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrFeO}_2$  calc.: C, 32.69; H, 1.95; Br, 31.13%.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . F. 173-174°C. Analyse: trouvé: C, 64.24; H, 5.42; Fe, 30.09.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$  calc.: C, 64.51; H, 5.38; Fe, 30.10%.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ . Analyse: trouvé: C, 34.90; H, 1.85; Mo, 32.93; Cl, 13.11.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClMoO}_3$  calc.: C, 34.23; H, 1.79; Mo, 34.23; Cl, 12.64%.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$ . Analyse: trouvé: C, 30.75; Mo, 30.2; Br, 23.54.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrMoO}_3$  calc.: C, 29.53; Mo, 29.53; Br, 24.64%.

Les spectres de RMN de ces produits, peu caractéristiques montrent un singulet vers 4.5 ppm qui correspond aux protons du cyclopentadiényle.

*Analyse du spectre de masse du composé  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$* 

L'atome de molybdène possède sept isotopes, le chlore deux. La combinaison de ces neuf isotopes se traduit sur le spectre de masse par des groupes de pics qui correspondent à toutes les possibilités d'associations. Or, les valeurs de  $m/e$  pour le fragment  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  (192-202) et le fragment  $\text{Mo-Mo}$  (184, 200) sont sensiblement indentiques. Pour savoir s'il s'agit d'un monomère ou d'un dimère nous avons effectué le calcul théorique de l'aspect du spectre de masse pour les fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{Mo-Mo}$  et nous avons comparé les spectres obtenus à celui qui a été effectivement trouvé.

Des résultats obtenus, on peut conclure sans ambiguïté que l'on est en présence d'un monomère contenant le fragment  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ .

**Bibliographie**

- 1 M. Wrighton et D. Bredesen, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C35 et références incluses.
- 2 M.S. Wrighton et D.S. Ginley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2065.
- 3 A. Hudson, M.F. Lappert, P.W. Lednor et B.K. Micholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 965.
- 4 T.S. Piger, F.A. Cotton et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 5 B.F. Hallam et P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3030.