

## INSERTION PHOTOINDUITE DE SOUFRE DANS LE CYCLOPENTADIENE FER-DICARBONYLE-DIMERE ET DERIVES

H. CHANAUD, A.M. DUCOURANT et C. GIANNOTTI \*

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

(Reçu le 19 septembre 1979)

### Summary

In this paper octacyclic sulfur-(S<sub>8</sub>)-photoinduced insertion in  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{RFe}(\text{CO})_2]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>) is described. This reaction gives a series of new binuclear iron-sulfur complexes. They can be deduced one from the other by successive loss of bridged and then terminal carbonyl groups. A crystalline green compound  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{CO}]$  (R = H, CH<sub>3</sub>) is obtained, whose structure has been determined by X-ray crystallographic technique. Its structure in solution has also been studied. Infrared studies in various solvents show that the bands of the terminal carbonyl group are very dependent on the polarity of the solvent. In solvents of low polarity and at low temperature (−20°C) the *trans* form predominates. An orange oily product of general formula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{S}_5$  (R = H, CH<sub>3</sub>) and two isomeric brown compounds without any carbonyl group of general formula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{FeS}_2]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>) are also described based on their spectroscopic data.

Photoinduced insertion of octacyclic sulfur into a binuclear iron complex containing two bridged, one terminal carbonyl group and an isocyanide substituent is also reported.

### Résumé

Dans cet article nous décrivons l'insertion photoinduite du soufre octacyclique (S<sub>8</sub>) dans le  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{RFe}(\text{CO})_2]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>). Cette réaction donne une série de complexes fer-soufre binucléaires. Ils peuvent être déduits les uns des autres par la perte successive des groupements carbonyles pontés et puis terminaux. Nous avons pu obtenir un composé vert cristallisé  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Fe}_2\text{S}_4\text{CO}]$  (R = H, CH<sub>3</sub>). Sa structure a été déterminée en utilisant la technique de radiocristallographie aux rayons X. Sa structure en solution a été étudiée. L'étude infra-rouge dans différents solvants montre que l'intensité de la bande correspondant au groupement carbonyle terminal dépend de la polarité du solvant. Dans des solvants à faible polarité et à des températures basses (−20°C)

la forme *trans* prédomine. Nous décrivons aussi en fonction de leurs données spectroscopiques, un produit huileux de formule générale  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_5]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) et deux composés bruns ne contenant aucun groupement carbonyle  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{FeS}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ).

L'insertion photoinduite de soufre ( $\text{S}_8$ ) est aussi étudiée sur un complexe binucléaire du fer contenant d'une part, trois groupements carbonylés dont deux sont pontés et un est en position terminale et d'autre part, un groupement isocyanure terminal.

## Introduction

Il a été montré par Yang et Huennekens [1] qu'un complexe préparé à partir de  $\text{FeCl}_3$  et de mercaptoéthanol possédait des caractéristiques spectrales (UV et RPE) identiques aux protéines fer-soufre. Des synthèses de ce type ont été réalisées avec des dithiols [2] ou avec des peptides cystéiniques [3] pour donner un complexe  $2 \text{Fe}-2 \text{S}$ .

C'est toutefois, un complexe du type  $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}_4)^{2-}$ , préparé par Holm et coll. [4] en 1973 aussi à partir de  $\text{FeCl}_3$  et de thiol, qui s'est révélé être un bon modèle du centre actif des protéines fer-soufre. Il présente des propriétés redox et des caractéristiques RPE analogues à ces dernières.

Des liaisons métal-soufre ont pu être créés à partir de métaux carbonyles ou cyclopentadiényles métaux carbonyles. C'est ainsi que des composés comme  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{SCH}_3)\text{CO}]_2$  [5],  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$  [6] ou comme  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$  [7] ont pu être synthétisés. D'autres travaux ont porté sur l'insertion d'anhydride sulfureux dans des liaisons métal-carbone et en particulier sur des complexes de l'iridium  $\text{Ir}[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{Cl}$  [8] et du fer du type  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$  [9-10].

L'utilisation de soufre minéral octacyclique ( $\text{S}_8$ ) pour des réactions semblables avec les complexes métalliques a été moins largement développée. L'insertion de soufre a pu être réalisée thermiquement sur des complexes de l'iridium [11] et sur  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  par Schunn et coll. [12] pour donner  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeS}]_4$  qui ne contient plus de groupement carbonyle.

Des réactions de ce type ont pu être photoinduites sur des liaisons métal-carbone comme dans le cas de complexes du titane [13] ou du cobalt [14,15].

L'insertion photoinduite de soufre minéral ( $\text{S}_8$ ) dans des complexes de métaux de transition a été jusqu'ici peu employée pour la préparation d'analogues structuraux des centres actifs des protéines fer-soufre. Nous avons ainsi été amenés à réaliser un ensemble de complexes fer-soufre binucléaires possédant un enchaînement fer-soufre-fer nouveau. La création photoinduite de cet enchaînement se fait par réaction de soufre  $\text{S}_8$  sur du cyclopentadiène fer-carbonyle dimère.

## Résultats

Le complexe cyclopentadiényle fer dicarbonyle dimère (I)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) de couleur rouge présente dans son spectre UV-visible deux bandes d'absorption à 350 et 520 nm (Fig. 1). Par analogie avec d'autres complexes binucléaires [16] on peut dire que l'absorption dans le proche UV

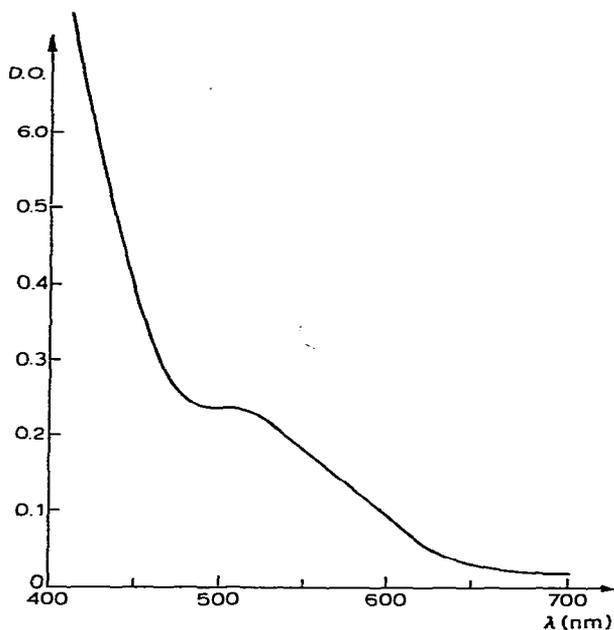


Fig. 1. Spectre visible de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , Ib) solvant MeOH;  $c = 1 \text{ g/l}$ .

(bande située à 350 nm) du complexe I correspond à une transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ; tandis que celle située dans la région du visible (bande située à 520 nm) est attribuable à une transition  $\pi\text{-}d \rightarrow \pi^*$ . Récemment dans une étude spectroscopique et photochimique Wrighton et al. [17] proposent que la bande correspondant aux transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  de la forme pontée du complexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (Fig. 2) devrait se situer autour de 350 nm, tandis que la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  de

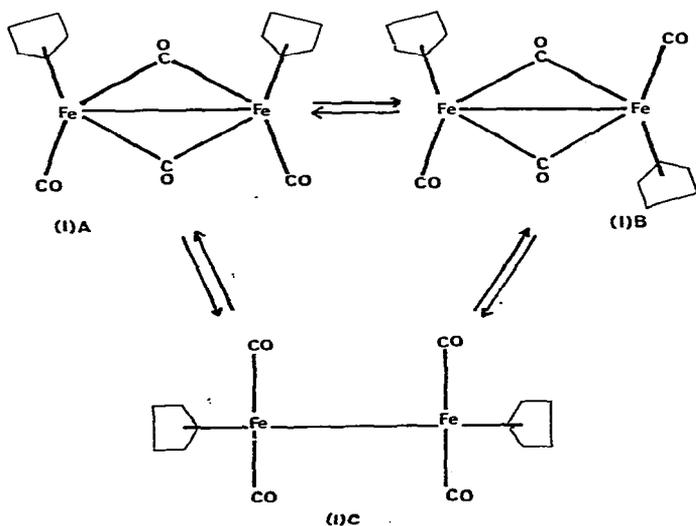
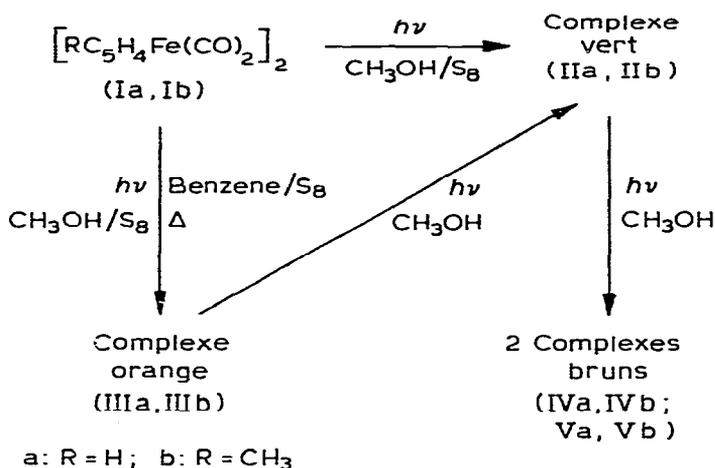


Fig. 2. Structure non rigide de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ .

SCHEMA 1. Différents produits d'irradiation obtenus à partir de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  par insertion de soufre.



la forme non pontée devrait se trouver au voisinage de 420 nm, mais cette forme est peu abondante en solution.

L'irradiation d'un tel complexe, par une lumière de longueur d'onde supérieure à 360 nm, dans un solvant halogéné conduit à la rupture homolytique de la liaison métal-métal [17,18]. On assiste à la formation et à la stabilisation des radicaux mononucléaires par fixation d'atomes d'halogène provenant du solvant. L'insertion de soufre a été réalisée en irradiant le complexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (R = H, CH<sub>3</sub>) (Fig. 2) dans une solution méthanolique désoxygénée et saturée en soufre octacyclique (S<sub>8</sub>) avec la lumière visible d'un arc au xénon. Après 1 h 30 d'irradiation on obtient un produit vert II séparable par chromatographie sur couche mince.

Le composé vert (II) constitue le produit d'irradiation principal, mais comme nous le voyons dans le Schéma 1 il se forme plusieurs autres produits.

#### a. Structure du composé II

La photolyse de courte durée (0.5 h), de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}_2(\text{CO})_2]_2$  (I), en présence de soufre (S<sub>8</sub>), permet d'isoler un complexe intermédiaire (III) de couleur orange et d'aspect huileux qui peut être également obtenu par voie thermique, par reflux dans le benzène ou le cyclohexane. Ce produit est différent du complexe de Schunn [12] obtenu à partir de I par reflux dans le toluène pendant 16 h; par reflux dans le benzène, on ne met pas en évidence le complexe de Schunn. Le composé orange III irradié à son tour dans le méthanol, conduit à II. Enfin, l'irradiation de II conduit à deux complexes de couleur brune dont les  $R_f$ , en chromatographie sur couche mince, sont très différents (Schéma 1).

L'étude IR comparée des composées I et II dans la région 1700–2000 cm<sup>-1</sup> correspondant aux fonctions carbonyles terminaux et pontés permet de remarquer d'une part, un dédoublement des bandes dans le composé II analogue à celui observé sur le produit de départ I [19] (Fig. 3) et d'autre part, qu'au cours de la photolyse, les groupements CO pontés ont été substitués. De plus, on observe que les bandes  $\nu(\text{CO})$  terminaux du complexe II sont déplacées vers

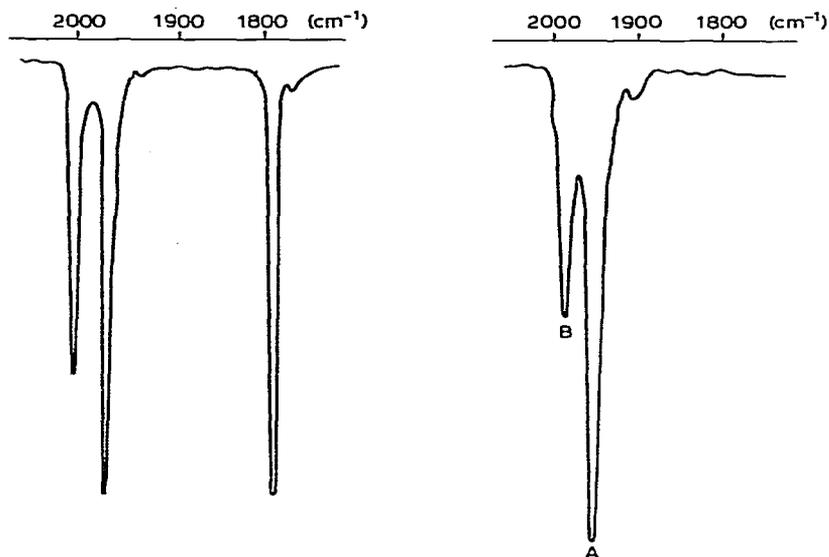


Fig. 3. Spectres IR de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  et du complexe vert (region 1700–2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

les basses fréquences (d'environ  $35 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à celles du complexe I (Fig. 3).

L'observation des spectres RMN du proton (Fig. 4) des complexes II et III permet de discuter sur la symétrie des ligands cyclopentadiènes; les protons de ce cycle résonnant sous la forme d'un singulet pour le produit IIIa et de deux pics IIa; nous pouvons donc proposer une dissymétrie de structure pour ce dernier. Sur les spectres RMN des produits IIIb et IIb possédant les cyclopentadiènes substitués par un groupement méthyle, on observe, encore, aussi bien la non équivalence des protons cyclopentadiényles que celle des protons méthyles: un singulet pour les méthyles de IIIb à 2.15 ppm contre deux pics pour chaque méthyle du produit IIb (Fig. 4).

L'existence d'un substituant méthyle sur chaque cyclopentadiène donne lieu pour le complexe vert correspondant (Me-Vert IIb) à une plus grande stabilité. Ceci nous a permis de le cristalliser à partir d'une solution chloroforme/méthanol. Il cristallise dans un système orthorhombique et les cristaux obtenus étaient convenables pour une étude par la radiocristallographie. La structure obtenue par cette méthode [20] est représentée sur la Fig. 5. Elle permet de conclure que les deux atomes de fer sont dans un environnement différent en raison de la disparition d'un groupe carbonyle et de la répartition dissymétrique des atomes de soufre; que la distance fer-fer ( $3.397 \text{ \AA}$ ) est trop grande pour permettre l'existence d'une liaison entre ces deux atomes de fer [21] et que les six distances fer-soufre sont équivalentes. Elles ont une valeur moyenne de  $2.266 \text{ \AA}$ . En conclusion cette structure aux rayons X démontre la non équivalence de l'environnement des deux cycles cyclopentadiényles et que le groupement carbonyle est unique.

Il a été signalé que le complexe de départ (I) présentait une structure non rigide qui donne lieu à un équilibre de formes tautomères [19,22,24]. Il a été montré que cet équilibre est fortement dépendant de la constante diélectrique

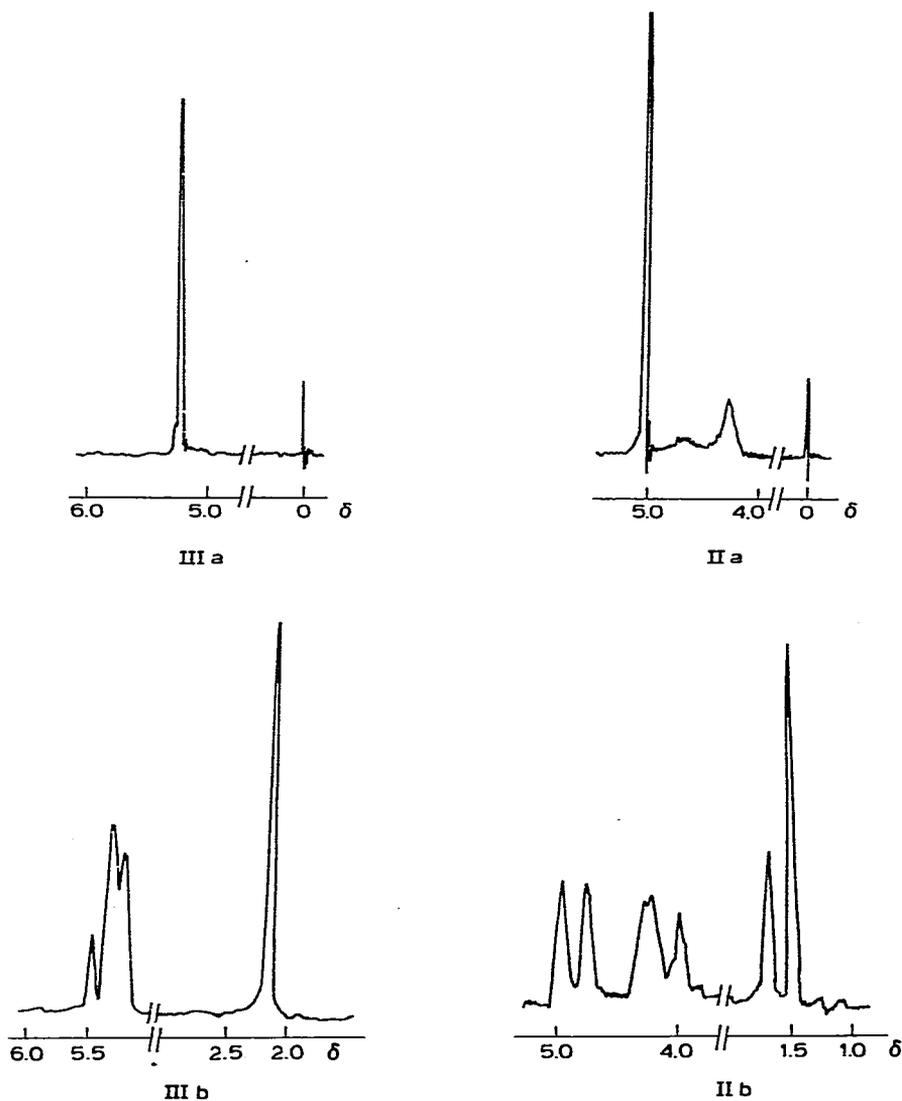


Fig. 4. Spectres RMN du proton (60 MHz) des différents complexes IIa, b, IIIa, b dans le  $\text{CHCl}_3$  (déplacements chimiques en ppm).

du solvant et de la température. Les moyens privilégiés de l'étude de cet équilibre sont donc l'infrarouge, pour observer l'influence de la polarité du solvant sur la fonction carbonyle liée, et la RMN du proton, à basse température, pour observer les signaux correspondants aux protons des cyclopentadiènes.

Comme on le voit sur le Tableau 1 et la Fig. 6, le spectre IR, dans la région  $1700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ , est en relation avec la polarité du solvant. Ainsi, dans le sulfure de carbone, le benzène, le toluène ou le cyclohexane qui sont peu polaires, la bande B  $\nu(\text{CO})$  à  $1970\text{ cm}^{-1}$  est faible tandis que la bande A  $\nu(\text{CO})$  à  $1940\text{ cm}^{-1}$  est forte; par contre avec des solvants plus polaires comme le nitrobenzène, le diméthylsulfoxyde ou la pyridine, la proportion est inversée. Enfin,

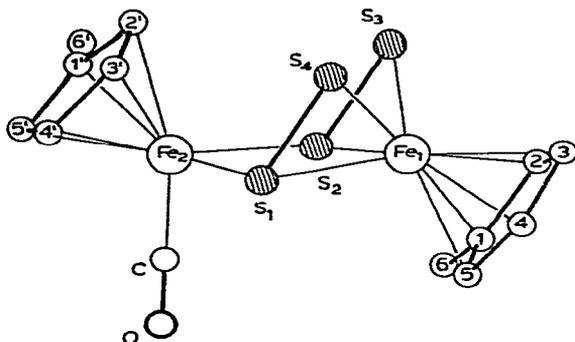


Fig. 5. Structure du complexe Me-Vert (IIb): Longueur des liaisons (en angströms; Fe...Fe: atomes non liés): Fe(1)...Fe(2) 3.397(4); Fe(1)—S(1) 2.273(6); Fe(1)—S(2) 2.257(6); Fe(1)—S(3) 2.280(6); Fe(1)—S(4) 2.293(6); Fe(2)—S(1) 2.260(6); Fe(2)—S(2) 2.230(6); S(1)...S(2) 2.953(8); S(1)—S(4) 1.980(8); S(2)—S(3) 2.006(8); S(3)...S(4) 3.183(8).

le spectre IR sur pastille de KBr du complexe vert cristallisé ne laisse apparaître qu'une seule bande large à  $1920\text{ cm}^{-1}$ . Comme la forme cristallisée correspond à la forme *trans*, d'après la structure obtenue par les rayons X [20] on peut en déduire que la bande A, de plus faible fréquence, correspond à cette forme: la bande B correspond donc à la forme *cis*. Cette observation est en accord avec le fait que la forme *trans* (bande A) est majoritaire dans le méthanol, solvant dans lequel est effectuée la cristallisation.

L'étude par RMN de proton, à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans le toluène deutérié (Fig. 7), du complexe vert IIa montre l'apparition de deux signaux latéraux, phénomène qui ne se retrouve pas pour les méthyles du produit IIb. Un abaissement plus important de la température, jusqu'à  $-75^{\circ}\text{C}$ , ne modifie pas sensiblement l'allure et l'intensité du spectre enregistré à  $-20^{\circ}\text{C}$ . La non rigidité attendue ne peut

TABEAU 1

SPECTRE IR DU COMPLEXE VERT (IIb) DANS LE DOMAINE  $1800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  (Influence du solvant sur les intensités relatives des bandes A et B entre parenthèses)

	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	A	B
Chloroforme	Bande large	
Sulfure de carbone	1945 (10)	1975 (5,2)
Benzène	1940 (10)	1970 (9,1)
Cyclohexane	1950 (10)	1985 (3,2)
Tétrachlorure de carbone	1945 (10)	1980 (3,6)
Dichlorométhane	1940 (10)	1960 (9,6)
Toluène	1935 (10)	1975 (5,7)
Xylène	1935 (10)	1975 (5,6)
Diméthylsulfoxyde	1940 (10)	1935 (12,6)
Diméthylformamide	Bande large	
Pyridine	1935 (10)	1965 (11,6)
Nitrobenzène	1940 (10)	1960 (10,3)
Méthanol	1940 (10)	1965 (9,0)
Pastille de bromure de potassium	Bande unique à $1920\text{ cm}^{-1}$	

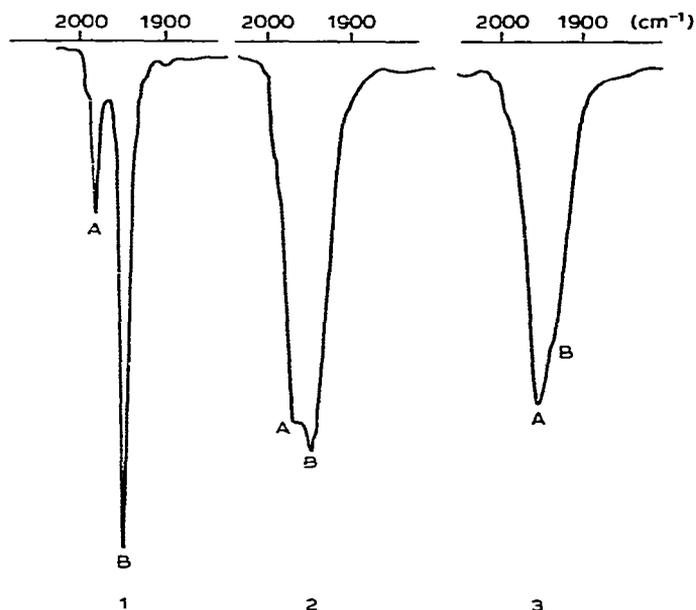


Fig. 6. Influence du solvant sur le spectre IR du complexe vert IIb dans la région 1800–2000  $\text{cm}^{-1}$ . (Intensités relatives des bandes A et B; 1: cyclohexane; 2: dichlorométhane; 3: diméthylsulfoxyde).

être du type de celle qui existe et qui a été décrite pour le complexe I; en effet, nous savons que, dans ce cas, le passage de la forme *cis* à la forme *trans* s'effectue par l'intermédiaire d'une forme ouverte qui présente une libre rotation autour de la liaison fer—fer. L'homologue de cette liaison est, pour le complexe II, le plan  $\text{Fe}_1\text{S}_1\text{Fe}_2\text{S}_2$  qui est, par nature, rigide; on peut donc envisager une isomérisie *cis*—*trans* des cyclopentadiènes par rapport à ce plan. Dans cette hypothèse, seul le cyclopentadiène lié au fer 1 changerait de position, en association avec

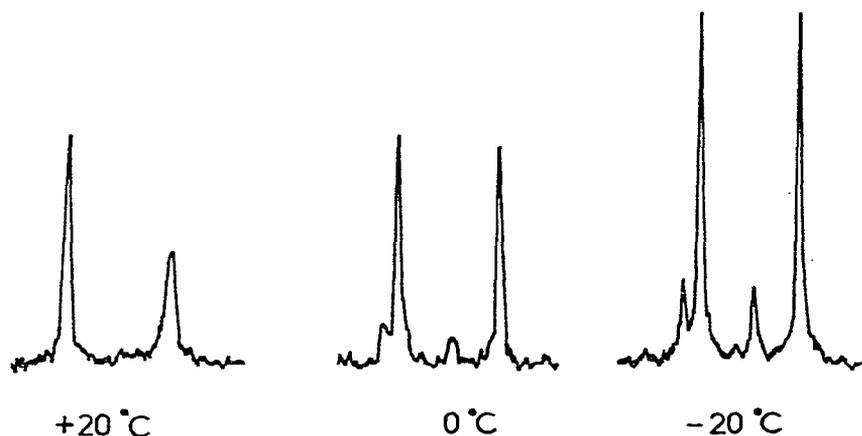


Fig. 7. Influence de la température sur le spectre RMN du proton (60 MHz) du complexe vert (IIa) (pics des protons des cyclopentadiènes; solvant: toluène deutériée).

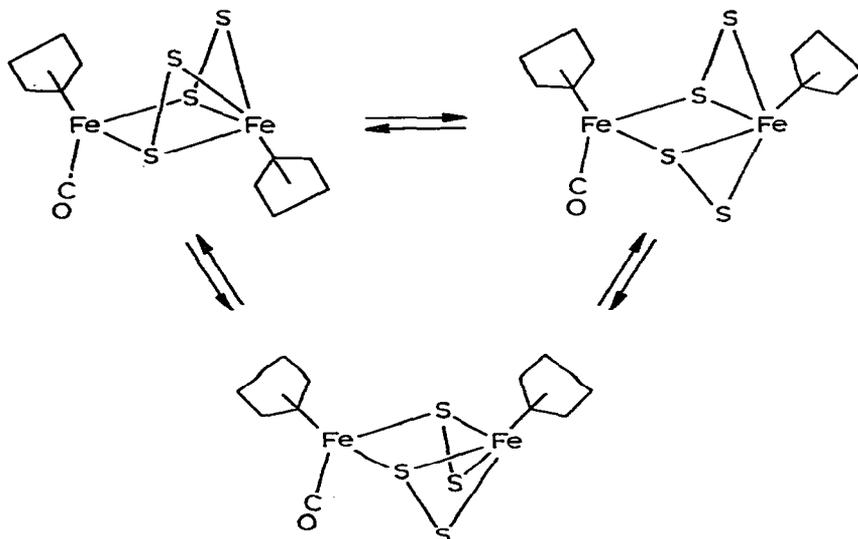


Fig. 8. Equilibre en solution du complexe IIa.

les soufres  $S_4$  et  $S_3$ , ou un seul des deux, qui tournent autour de la liaison  $Fe(1)-S$  correspondante (Fig. 8). Les 2 pics, à  $-20^\circ C$ , seraient les pics moyens des formes *cis* et *trans* ainsi définies; à température plus basse, nous observons un dédoublement de chaque pic correspondant à chaque forme, mais la forme *trans* étant majoritaire, seule cette dernière apparaît (d'où seulement deux pics latéraux).

Nous pouvons remarquer, sur le spectre RMN de IIa, que le pic de l'un des cyclopentadiènes est large; nous l'attribuons au cyclopentadiène lié au fer 1 qui rencontre une gêne stérique avec les soufres  $S_3$  et  $S_4$  dans la position *cis*. Par abaissement de la température, ce pic s'affine car l'échange entre les formes isomères se fait préférentiellement en faveur de l'une et on observe une augmentation du pic correspondant à la forme *trans*.

### b. Structure du composé III

Ce complexe, qui a un  $R_f$  sur couche mince un peu inférieur à celui du complexe vert II (0.64 contre 0.7 respectivement dans le chloroforme), ne possède pas de carbonyle ponté; en effet, son spectre IR se réduit, dans la région des carbonyles, à deux bandes  $\nu(CO)$  terminaux à 1980 et 2010  $cm^{-1}$ . Les intensités sensiblement égales de ces bandes sont peu affectées par la polarité du solvant comme nous le voyons sur le Tableau 2.

La seule indication fournie par la RMN du proton est que nous avons une structure symétrique car un singulet dû au cyclopentadiène du complexe orange IIIa apparaît à 5.2 ppm: de même, pour le complexe méthylé IIIb, nous avons un singulet à 2.2 ppm pour les deux méthyles. Les groupements carbonyles apparaissent sous la forme d'un seul pic en RMN du carbone-13. La structure de ce complexe doit donc être symétrique par rapport à un plan perpendiculaire au segment  $Fe(1)\cdots Fe(2)$  et passant par le milieu de celui-ci.

Nous avons vu que l'irradiation du complexe orange III dans le méthanol

TABLEAU 2

SPECTRE IR DU COMPLEXE ORANGE IIIb DANS LE DOMAINE 1800—2100  $\text{cm}^{-1}$  (Intensités relatives entre parenthèses)

Soivant	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Chloroforme	2015 (10)	1990 (8,9)
Cyclohexane	2015 (10)	1990 (10)
Tétrachlorure $\delta$ -carbone	2015 (10)	1990 (10,3)
Toluène	2010 (10)	1980 (10,1)
Diméthylformamide	2010 (10)	1975 (10)
Pastille de bromure de potassium	2010 (10)	1970 (9,8)

conduit au composé II, ayant un seul carbonyle, puis à deux complexes bruns IV et V qui n'en possèdent aucun. Cette irradiation s'accompagne d'une dégagement de gaz. Nous avons identifié ce gaz, par spectrométrie de masse, comme étant du monoxyde de carbone; aucun gaz soufré ( $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{COS}$ ) n'a été détecté. La molécule étant symétrique, nous ne pouvons avoir qu'un nombre pair de groupements CO; la quantité de CO dégagé par irradiation complète du produit orange ( $\text{III} \rightarrow \text{IV} + \text{V}$ ) correspond stoechiométriquement à quatre ligands CO par molécule.

Le spectre de masse du Me-orange IIIb comporte un pic parent  $M^+$  542, puis des pics à  $m/e$  510, 454, 398, 366 qui correspondent à la perte respective des atomes ou des groupements suivants: un soufre, deux carbonyles, deux carbonyles, un soufre. Une masse de 542 correspond à la formule  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{-Fe}_2(\text{CO})_4\text{S}_5]$ . Cette formule est en accord avec les données recueillies; l'aspect huileux de ce produit nous interdisait toute analyse par rayons X; nous pouvons enfin observer que l'insertion d'une chaîne soufrée à cinq éléments a déjà été rencontrée sur un complexe du titane [13].

### c. Structure des composés IV et V

L'irradiation du complexe II fait perdre le groupe carbonyle unique de ce produit pour donner deux complexes bruns IV et V dont le spectre infra-rouge dans la région 1700—2000  $\text{cm}^{-1}$  ne présente aucune bande. Les spectres RMN des deux produits sont similaires (voir Tableau 3) bien que ces produits présentent des  $R_f$  très différents (IV: 0.88; V: 0.49). Les complexes bruns sans méthyle possèdent en spectrométrie de masse un pic parent  $M^+$  370, puis d'autres pics à  $m/e$  306, 241, 176 correspondant à la perte successive de deux atomes de soufre, puis de deux groupements cyclopentadiènes. L'interprétation de ces

TABLEAU 3

DEPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS DES COMPLEXES IV ET V EN ppm

Complexe	Cp	Méthyles
Brun IVa	5.05	
Brun Va	5.75	
Me-Brun IVb	4.6—5.0	1.2—1.8
Me-Brun Vb	4.2—4.6	1.2—1.7

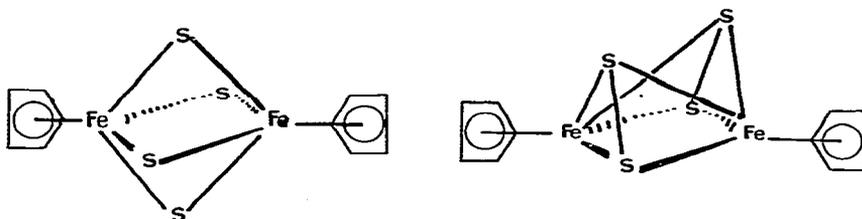


Fig. 9. Structure proposée pour les complexes IV et V.

spectres permet de proposer une formule  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeS}_2]_2$  pour ces deux composés. Injecté vers  $230^\circ\text{C}$  dans le spectromètre de masse, le produit se dimérise et nous observons alors, un pic parent à  $m/e$  740 correspondant au dimère.

Nous sommes donc en présence de deux produits qui ont la même formule brute. Ceux-ci sont moins stables à l'air que les complexes II et III; de plus V se transforme lentement en IV. Les microanalyses sont en accord avec la formule  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeS}_2]_2$ . La différence de polarité des deux produits ne peut s'expliquer que par un arrangement différent des quatre atomes de soufre entre les deux atomes de fer. Les cristaux de ces complexes se sont révélés trop petits pour faire l'objet d'une étude par rayons X. Nous pouvons néanmoins proposer des structures du type suivant la Fig. 9.

#### d. Synthèse d'autres complexes cyclopentadiényles fer dimère

En vue de préciser la structure à l'état solide et en solution, nous avons essayé de synthétiser d'autres complexes fer-soufre, homologues de ceux décrits plus haut mais différemment substitués. Cotton en 1974 [25,26] a étendu l'étude de la non rigidité des complexes  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  à des complexes isocyanures. Il a montré, en particulier, que la substitution de groupements carbonyles pontés ou terminaux par un ou plusieurs ligands isocyanures ne modifiait pas de façon significative la structure du composé. Nous avons donc essayé de réaliser l'insertion photochimique ou thermique de soufre sur  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)]$  afin d'obtenir les complexes II et III, porteurs de ligands isonitriles. D'autre part, nous avons tenté cette insertion de soufre sur  $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  en vue d'obtenir des complexes soufrés plus stables, et, en particulier, pour cristalliser III. Dans les deux cas, l'insertion de soufre n'a malheureusement pas fourni les renseignements espérés. Nous en rapportons ici toutefois les modalités.

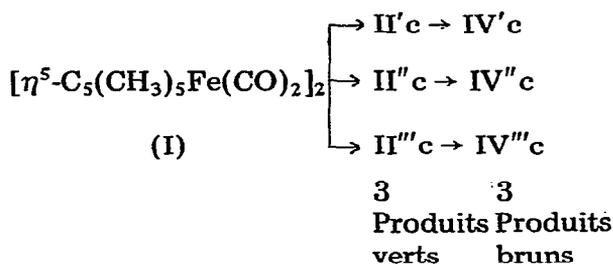
(1) *Complexe isocyanures*  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{CNCH}_3)_n$ . Adams et Cotton décrivent [27] la synthèse des complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{CNCH}_3)_n$  (VI) avec  $n = 0-3$ , par substitution directe du ligand carbonyle par le méthyle isonitrile sur  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ . Nous nous sommes proposés de réaliser l'insertion de soufre sur un produit ainsi substitué afin d'obtenir un composé II, porteur d'un ligand isocyanure à la place du groupement carbonyle. Ce composé nous aurait permis de préciser la structure en solution, en étudiant, par RMN, l'évolution du pic du groupement méthyle en fonction de la température.

Le composé VI, monosubstitué ( $n = 1$ ), est obtenu, par reflux dans le tétrahydrofurane (THF), par réaction de  $\text{CH}_3\text{NC}$  sur le complexe I. Le produit VI est porteur de bandes à 1990, 1950, 1780 et  $1728\text{ cm}^{-1}$ , les deux premières étant attribuées aux groupements carbonyles pontés, le troisième aux carbonyles

terminaux et la dernière au ligand isocyanure ponté. L'insertion thermique de soufre sur le composé monosubstitué, par reflux dans le benzène, conduit à un produit orange qui ne présente pas de bande de ligand isocyanure lié (à  $2140\text{ cm}^{-1}$ ) ou ponté; l'insertion de soufre aurait dû faire migrer le ligand de la position pontée à la position terminale comme c'est le cas pour les carbonyles pontés de I lors de la formation de III. On en conclut que cela est dû au fait que le ligand isocyanure est moins solidement lié au métal que les groupements carbonyles. Nous avons alors essayé de réaliser l'insertion de soufre sur le pentaméthyle cyclopentadiényle fer dicarbonyle dimère.

(2) *Complexe pentaméthyle cyclopentadiényle fer dicarbonyle dimère.* La synthèse de ce composé a été décrite par King [28] qui fait réagir le fer pentacarbonyle,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , avec l'acétyl-5-pentaméthyle-1,2,3,4,5-cyclopentadiène. On isole un produit violet que l'on recristallise dans le mélange chloroforme/méthanol et qui présente les caractéristiques spectrales publiées [29].

L'insertion de soufre sur ce complexe, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, conduit à un mélange dont l'analyse montre que, outre le produit de départ, se sont formés trois complexes verts: II'c, II''c, III'''c dont les  $R_f$  sont différents en chromatographie sur couche mince.



Dans ces trois complexes, la bande  $\nu(\text{CO})$  à  $1690\text{ cm}^{-1}$  des carbonyles pontés a disparu mais les bandes des carbonyles terminaux vers  $2000\text{ cm}^{-1}$ , sont différentes pour les trois complexes: bande simple à  $2010\text{ cm}^{-1}$  (complexe II'c) ou bien bande dédoublée à  $2010$  et  $1975\text{ cm}^{-1}$  (II''c).

L'irradiation des produits IIc donne, pour chacun, un produit brun IVc; ces produits sont tous dépourvus de carbonyle et présentent seulement, en IR, les bandes de vibration C—CH<sub>3</sub> vers  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Mais IV''c présente, en RMN, deux pics à 1.95 et 1.5 ppm tandis que IV'''c ne possède qu'un seul pic à 1.65 ppm. De la même manière que nous avons trois complexes verts de structure différente, nous avons trois complexes bruns.

L'existence des trois complexes IIc et des trois composés IVc peut s'interpréter par la stabilisation de différentes formes isomères en raison de l'encombrement des ligands cyclopentadiènes. Mais cette stabilisation n'a pas permis de cristalliser le complexe II ou d'obtenir des cristaux de IV assez importants pour la cristallographie.

#### e. Etude RPE des complexes fer—soufre synthétisés

Des complexes fer—soufre présentant des propriétés spectrales voisines de celles des ferrédoxines [30] ont fait l'objet de plusieurs travaux; des complexes dithiol—fer—soufre [2] possèdent des spectres d'absorption UV identi-

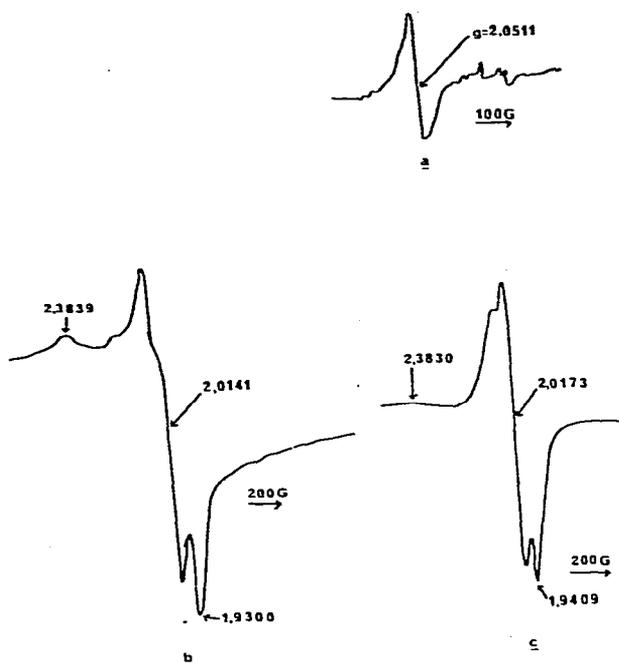


Fig. 10. Spectres RPE des différents complexes fer—soufre. a: Produit II: toluène 300 K; Fréquence: 9263.6 Hz. Intensité de modulation: 1.256 G; Puissance amplificateur:  $4 \times 10^5$ ; Puissance klystron: 83 mW. b: Produit IV: acétonitrile 10 K, Fréquence: 9339.6 Hz; Intensité de modulation: 1.66 G; Puissance amplificateur:  $2 \times 10^5$ ; Puissance klystron: 125 mW. c: Produit V: acétonitrile 10 K; Fréquence: 9340,6 Hz; Intensité de modulation: 1.66 G; Puissance amplificateur:  $8 \times 10^4$ ; Puissance klystron: 100 mW.

ques à ceux des protéines fer—soufre. D'autres complexes soufrés, comme  $[N(n-C_3H_7)_4]_3[Fe\{S_2C_2(CN)_2\}_3]$  [31],  $[(\eta^5-C_5H_5Fe(CO)SCH_3)_2]^+ SbF_6^-$  [32] ou  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-}$  [33] fournissent des spectres RPE ayant les mêmes caractéristiques que ceux des ferrédoxines, c'est-à-dire un signal de facteur  $g = 1.94$  et un facteur moyen inférieur à 2.

Les complexes fer—soufre II, III, IV et V que nous avons synthétisés, ont fait l'objet d'une étude RPE dans le toluène et l'acétonitrile, à température ambiante ou à basse température (300 K ou 10 K). Les spectres des composés II, III et IV sont représentés sur la Fig. 10 respectivement en a, b, et c.

Les complexes IV et V présentent, à 10 K, des signaux RPE très sensibles (ce qui constitue un élément de plus en faveur de la similitude de leur structure), avec des facteurs  $g$  tels que  $g_x = 2.3830$  et  $2.3830$ ,  $g_y = 2.0141$  et  $2.0172$  et  $g_z = 1.9300$  et  $1.9409$ , ce qui correspond à un facteur  $g$  moyen supérieur à 2.

A température ambiante, le spectre du complexe V est différent: il présente deux pics à  $g = 1.9869$  et  $1.9770$  qui apparaissent aussi sur celui du complexe II lorsqu'il est irradié. Avant irradiation et toujours à température ambiante, le produit II ne possède sur son spectre qu'un seul pic à  $g$  élevé (2.1224); par irradiation, outre les deux signaux du complexe V, il apparaît un autre pic, à  $g = 2.0218$ , attribuable à III. Lors de cette irradiation, l'intensité du signal II décroît. L'enregistrement,

à 10 K, des spectres de II et III n'a pas fourni de signaux mieux résolus.

Nous avons effectué la mesure de la densité de spin sur une solution du complexe IIB (solvent: toluène) de concentration 0.0142 mol/l en prenant comme référence une solution de DPPH (diphényle-1,1 picrylhydrazyle-2). La concentration de l'espèce paramagnétique figurant dans la solution de IIB est évaluée à  $5.96 \times 10^{-7}$  mol/l; cette valeur représente 0.0042% de la quantité totale de complexe vert. Ce pourcentage est attribuable à la présence d'un composé paramagnétique dont nous n'avons pas poursuivi l'étude. Cette observation confirme le diamagnétisme du produit II que laissent prévoir la structure aux rayons X et la RMN. Nous avons obtenu des concentrations de densité de spin analogue pour les composés III-V.

## Partie expérimentale

### I. Méthodes analytiques

Les spectres RMN ont été mesurés en solution dans le chloroforme deutérié à 60 MHz, avec des spectromètres Varian T60 et EM360. Les déplacements chimiques des protons sont exprimés en ppm à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence interne. Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans le chloroforme pour spectroscopie ou à l'état solide sur des pastilles de bromure de potassium. Les enregistrements ont été faits sur un appareil Perkin-Elmer IR 257. Les spectres UV ont été mesurés sur des appareils Cary 14 et Jobin Yvon Duospac 203. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil MS9.

La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour séparer et purifier les produits en employant les gels de silice GF254 (Type 60) et G (Type 60) Merck. L'évolution des réactions était suivie à l'aide des couches minces commerciales F1500 LS254 de Schleicher et Schüll.

Les analyses centésimales ont été effectuées à Gif-sur-Yvette par le service de microanalyse du C.N.R.S.

Les manipulations sous atmosphère inerte ont été réalisées à l'aide d'une rampe à vide.

### II. Etude par RPE

Les solutions des différents complexes (concentration  $10^{-3}$  M) étaient soigneusement dégazées sous argon et introduites soit dans des tubes RPE en quartz de 4 mm de diamètre (pour les basses températures) soit dans une microcellule en quartz B-ER 400 X-FZ) (T).

Les échantillons étaient, ensuite, introduits dans la cavité ER-400X-RL d'un spectromètre Bruker ER 420 équipé des accessoires B-ST 100/700 (azote), B-ER 400X (hélium), B-MN12 et B-A6, respectivement, pour la température variable (azote et hélium), la mesure du champ magnétique et le fréquence-mètre. L'irradiation dans la cavité de l'appareil a été faite grâce à un arc xénon-mercure de 1000 W Hanovia 977B-0090 placé dans une enceinte métallique LH15 1H Schoeffel. Le faisceau lumineux était filtré par un filtre à eau de 15 cm et un filtre Corning 3.73 ( $\lambda > 420$  nm).

### III. Préparation des complexes fer-soufre

Le complexe orange III peut être préparé par la voie thermique ou photo-

chimique à partir du même complexe fer cyclopentadiényle dicarbonyle dimère.

*a. Voie thermique.* On dissout 1 g de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  et 0.2 g de soufre minéral dans 40 ml de benzène (ou de cyclohexane) préalablement désoxygénés par bullage d'azote. Le mélange est mis à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, ce mélange est filtré puis évaporé. Le produit orange est séparé par chromatographie sur plaque (gel de silice G60), avec, comme éluant, un mélange chloroforme/hexane 80/20.

*b. Voie photochimique.* L'insertion photochimique de soufre est réalisée dans des solutions méthanoliques saturées en soufre  $\text{S}_8$ , préparées en dissolvant du soufre broyé dans le méthanol puis en agitant pendant 24 h au moins. La solution est filtrée avant utilisation puis versée dans un tube à irradiation possédant à sa base un dispositif en verre fritté permettant le dégazage de la solution par bullage d'azote.

On dissout 1 g de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  dans 2 l de méthanol; la solution est désoxygénée pendant 0.5 h. L'irradiation est effectuée au moyen d'un arc haute pression au xénon de 2500 W dont le rayonnement est filtré ( $\lambda > 360$  nm) au moyen d'une cuve de 5 cm d'épaisseur contenant une solution de sulfate de cuivre. Afin d'éviter tout échauffement de la solution, un filtre à eau est disposé entre l'arc et le filtre au sulfate de cuivre; le tube à irradiation est plongé dans un vase Dewar en verre rempli d'alcool maintenu à  $10^\circ\text{C}$ . La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Par irradiation de courte durée (0.5 h), le complexe orange III est obtenu majoritairement; l'irradiation plus poussée (1.5 h) conduit au complexe vert II; les complexes bruns IV et V sont obtenus avec de meilleurs rendements si le produit II est irradié (0.5 h) après avoir été séparé et purifié. Rendement moyen par rapport au produit I: Produit II et III: 35%, produit IV et V: 15%.

*Complexe orange IIIa:*  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  5.2 (s).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  86.27. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1600, 1995, 2040.

*Complexe Me-orange IIIb:*  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\text{CH}_3$  2.15 (s);  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  5.25 (m). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1200, 1480, 1990, 2030, 2920, 2980. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 275, 385 ( $\epsilon = 9200$ ). Spectre de masse:  $M^+$  540;  $m/e$  510, 454, 398, 366, 334.

*Complexe vert IIa:*  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  3.8 (s), 4.4 (s). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 184, 203, 244, 314, 370, 830, 1025, 1940, 1970. Spectre de masse:  $M^+$  398;  $m/e$  370, 306, 241, 176. Analyse élémentaire: Trouvé: C, 33.22; H, 2.54; S, 30.13.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}$  calc.: C, 33.16; H, 2.51; S, 32.16%.

*Complexe Me-vert IIb:*  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\text{CH}_3$  1.6 (m);  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  2 multiplets centrés à 4.2.  $^{13}\text{C}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\text{CH}_3$  12.081 (s);  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  86.45, 86.75, 87.24 (m). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 260, 315, 340, 408 ( $\epsilon = 3840$ ). Analyse élémentaire: Trouvé: C, 36.78; H, 2.51; S, 28.37.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}$  calc.: C, 36.62; H, 3.28; S, 30.04%.

*Complexe bruns IVa et Va:* IVa:  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  5.05 (s). Va:  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  4.75 (s). Spectre de masse:  $M^+$  370;  $m/e$  306, 241, 176. Analyse élémentaire: IVa Trouvé: C, 31.91; H, 2.82; S, 31.33. Va: C, 33.13; H, 2.96; S, 33.47.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{S}_4$  calc.: C, 32.43; H, 2.70; S, 34.59%.

*Complexes Me-bruns IVb et Vb:* IVb:  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\text{CH}_3$  1.20 (s); 1.85 (s);  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  4.6 (m); 5.0 (m). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 308, 415, 506. Vb:  $^1\text{H}$  RMN  $\delta$  (ppm):  $\text{CH}_3$  1.21 (s), 1.71 (s);  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  4.23 (m), 4.61 (m).

#### IV. Irradiation du complexe orange en solution méthanolique. Analyse du gaz

Le gaz produit lors de cette irradiation a été analysé par CPV et par spectrométrie de masse. L'étude en CPV a été réalisée sur un appareil Intersmat IGC 15 équipé d'une colonne de 3 m et 1/8 de pouce remplie à l'aide de tamis moléculaire 13X. L'injection était faite grâce à une vanne (capacité 0.3 ml), la température de la colonne étant de 100°C.

162.6 mg de complexe IIIb ( $0.301 \times 10^{-3}$  mol pour une masse molaire  $M = 540.14$  correspondant à la formule brute  $C_{16}H_{14}O_4Fe_2S_5$ ) sont dissous dans 150 ml de méthanol dégazés à l'azote. L'obtention des complexes bruns doit conduire à la libération de 4 mol de CO par mol de complexe IIIb, soit  $1.204 \times 10^{-3}$  mol. Le volume gazeux correspondant, ramené à la température ambiante, est:  $22.4 \times 1.204 \times 10^{-3} \times 293/273$ , soit  $28.9 \times 10^{-3}$  litre. Le volume observé ( $32 \text{ cm}^3$ ) correspond à cette valeur.

#### Remerciements

Les auteurs remercient M.E. Samuel pour d'intéressantes discussions et la D.G.R.S.T. pour des subventions.

#### Bibliographie

- 1 C.S. Yang et F.M. Huennekens, *Biochemistry*, 9 (1970) 2127.
- 2 Y. Sugiura, M. Kunishima et H. Tanaka, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48 (1972) 1400.
- 3 G. Christou, B. Ridge, H.N. Rydon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 908.
- 4 B.A. Averill, T. Herskovitz, R.H. Holm et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3523.
- 5 R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2460.
- 6 R.B. King, P.M. Treichel et F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3600.
- 7 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 326.
- 8 J.P. Collman et W. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 181.
- 9 J.P. Bibler et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4862.
- 10 S.E. Jacobson et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6962.
- 11 A.P. Ginsberg et W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 232.
- 12 R.A. Schunn, C.J. Fritchle et C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 892.
- 13 E. Samuel et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C17.
- 14 C. Giannotti, C. Fontaine, B. Septe et D. Doue, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C74.
- 15 C. Giannotti et G. Merle, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 45.
- 16 H.B. Abrahamson et M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1003 et réf. incluses.
- 17 H.B. Abrahamson, M.C. Palazzotto, C.L. Reichel et M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4123.
- 18 C. Giannotti et G. Merle, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 97.
- 19 R.D. Adams et F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6589.
- 20 C. Giannotti, A.M. Ducourant, H. Chanaud, A. Chiaroni et C. Riche, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 289.
- 21 R.F. Bryan et P.T. Greene, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3064.
- 22 A.R. Manning, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1319.
- 23 P.A. McArdle et A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1498.
- 24 J.G. Bullitt, F.A. Cotton et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2155.
- 25 R.D. Adams, F.A. Cotton et J.M. Troud, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 257.
- 26 F.A. Cotton et B.A. Frenz, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 253.
- 27 R.D. Adams et F.A. Cotton, *Syn. React. Inorg. Metal Org. Chem.*, 4 (1974) 477.
- 28 R.B. King, A. Efraty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3773.
- 29 R.B. King et M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 30 L.E. Mortenson, W.G. Zumft, T.C. Huang et G. Palmer, *Biochem. Soc. Trans.*, (1973) 35.
- 31 F.A. Cotton, J.F. Gibson, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 803.
- 32 M. Clare et H.A.O. Hill, *Chem. Commun.*, (1970) 1376.
- 33 R.B. Frankel, T. Herskovitz, B.A. Averill, R.H. Holm, P.J. Krusic et W.D. Phillips, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 58 (1974) 974.