

*Journal of Organometallic Chemistry*, 202 (1980) 23–37  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REACTIVITE D'ALCYNES FLUORES VIS-A-VIS DE METHYLTHIOLATES [[ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>M(SMe)(CO)<sub>3</sub>] ET D'HYDRURES [[ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>MH(CO)<sub>3</sub>] DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE

F.Y. PETILLON, F. LE FLOCH-PERENNOU, J.E. GUERCHAI

*Laboratoire de chimie inorganique moléculaire (ERA CNRS 822), Faculté des Sciences et  
Techniques, 6 avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cedex (France)*

D.W.A. SHARP, Lj. MANOJLOVIC-MUIR et K.W. MUIR

*Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow, G12 8QQ (Great-Britain)*

(Reçu le 20 mai 1980)

### Summary

The electron deficient acetylene, hexafluorobut-2-yne, reacts with molybdenum and tungsten methanethiolate derivatives (prepared in situ) to give vinyl and three-, five-, or six-membered heterocyclic derivatives:  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Mo}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$ ,  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$ ,  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$ ,  $[\text{CpW}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{SMe})\text{OC}(\text{O})\text{-}(\text{CO})_2\}]$ . These reactions contrast with those of trifluoropropyne where no organometallic species are obtained. On heating or irradiation with  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$   $[\text{CpMH}(\text{CO})_3]$  gives known bridged species and in the presence of dimethyl disulphide the vinyl derivative  $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{H}]$  and an isomer of undetermined structure.

### Résumé

L'addition d'un alcyne électrophile, l'hexafluorobutyne, sur des thiolates de molybdène ou de tungstène  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$ , préparés in situ, donne des métallocycles mononucléaires ainsi que des dérivés vinyliques. Aucun complexe fluoré n'est isolé si on utilise des acétylènes moins électrophiles. La réaction de  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  avec les hydrures  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}(\text{CO})_3]$  (M = Mo ou W) permet d'isoler des composés d'insertion de l'alcyne dans la liaison métal-hydrogène.

### Introduction

Les réactions d'alcyne fluorés avec des thiolato-complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR}^1)(\text{CO})_3]$  (M = Mo, W; R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ont été décrites récemment [1]. Ces réactions se font par un déplacement du carbonyle pour donner des composés

acétyléniques  $\pi$  liés, à 16 électrons  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SR}^1)(\text{CO})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$ . Avec des substituants  $\text{R}^1$  moins électro-attracteurs ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}$ ), Davidson et al. [2] et nous-mêmes [3] avons, indépendamment, montré une migration et non un départ du carbonyle, conduisant à des espèces organométalliques à 18 électrons possédant de nouveaux ligands diversement liés au métal central. Nous décrivons ici l'ensemble des réactions, dans le tétrahydrofurane, des thiolato-complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) (préparés in situ) avec les acétylènes électrophiles  $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$  ( $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CF}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  et  $\text{R}^3 = \text{H}$ ). L'influence du solvant et les conditions expérimentales seraient à l'origine des différences appréciables notées avec les résultats de Davidson [2].

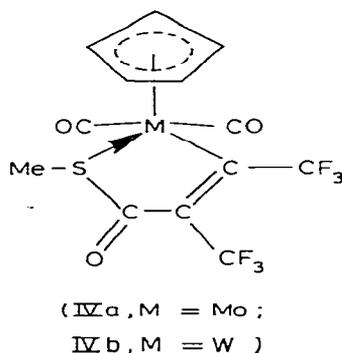
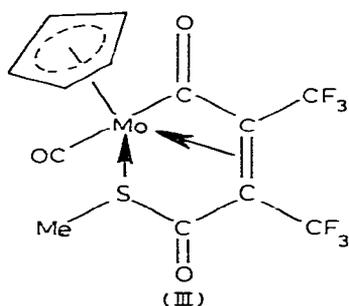
L'activité catalytique des monohydrures organométalliques est bien connue [4]. Par suite de leur instabilité, il est cependant difficile de mettre en évidence les différentes espèces organométalliques intermédiaires dans les réactions catalytiques d'hydrogénation des oléfines par exemple. Nous avons pu, ici, identifier quelques unes de ces phases en étudiant la réactivité des hydrures  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), en présence ou en l'absence de diméthylsulfure, vis-à-vis d'alcynes fluorés.

## Résultats et discussion

### 1. Réaction de l'hexafluorobutyne avec $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$ (I, $\text{M} = \text{Mo}$ ; II, $\text{M} = \text{W}$ )

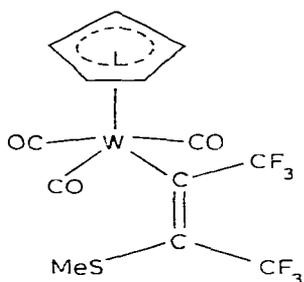
Par chromatographie du mélange réactionnel, provenant soit du chauffage ( $\sim 323 \text{ K}$ ; W) soit de l'irradiation (Mo) d'une solution, dans le tétrahydrofurane, de thiolato-complexes de molybdène ou de tungstène (préparés in situ) avec un excès d'hexafluorobutyne, on obtient les composés cristallisés III et IVa pour le molybdène et IVb, V et VI pour le tungstène. Les structures de ces complexes ont été établies d'après leurs analyses pondérales et spectrales.

$[\text{Cp}(\text{OC})\text{MoC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$  (III) a été isolé précédemment comme produit principal de la réaction photoiytique dans le pentane, du dimère  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ , en présence de diméthylsulfure, avec l'hexafluorobutyne; sa structure déterminée par rayons X, a déjà été brièvement décrite [3]. Sur le spectre de masse de III en plus du pic moléculaire ont été notés les pics intenses correspondant à la perte successive de trois carbonyles, ce résultat montre la facilité de migration des CO dans ce composé. En modifiant les conditions expérimentales, utilisation en particulier d'un solvant plus polaire, le tétrahydrofurane, en plus de III un nouveau complexes  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{SMe})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$  (IVa) est obtenu.

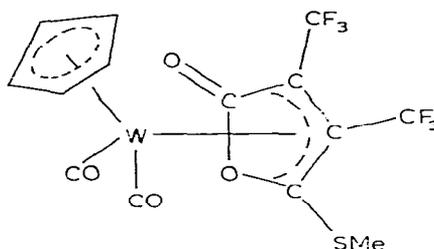


IVa et IVb possèdent des spectres infrarouges et RMN très voisins (voir Tableaux 1 et 3), c'est pourquoi nous suggérons une structure identique pour ces deux composés. IVb, produit majeur obtenu dans la réaction avec le tungstène, et déjà signalé par Davidson [2], semble être le seul composé commun avec cet auteur. IVa et IVb possèdent sur leurs spectres infrarouges, en plus des deux bandes caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , deux pics assez intenses vers  $1730$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$  que nous assignons respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Les spectres RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ ) sont compatibles avec la structure proposée, en particulier sur le diagramme du carbone 13 du composé du tungstène, on peut différencier les carbonyles terminaux ( $234.9$  et  $231.3$  ppm/TMS) du carbonyle cétonique, le déplacement chimique observé pour ce dernier vers les champs forts ( $192.7$  ppm/TMS) exclut d'ailleurs une géométrie acylée du type  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MC}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$ .

Dans la réaction avec le tungstène, en plus de IVb deux complexes  $[\text{CpW}(\text{CO})_n(\text{SMe})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$  (V,  $n = 3$ ; VI,  $n = 4$ ) ont été isolés.

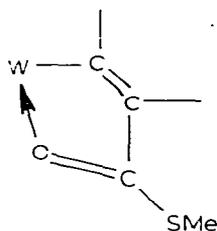


(V)



(VI)

V possède sur son spectre infrarouge, dans la région des carbonyles, trois pics assignables à une vibration  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  (voir Fig. 1). L'existence, dans cette région spectrale, de trois bandes (symétrie  $C_s : 2a' + a''$ ) exclut une structure où l'un des carbonyles ferait partie du métallocycle



Nous pensons donc que le pic, d'intensité moyenne, noté à  $1475\text{ cm}^{-1}$ , est dû à une vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)]$  plutôt qu'à une vibration  $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{M})$ . En accord avec une disposition *cis* des groupements  $\text{CF}_3$  par rapport à l'axe carbone-carbone, deux quadruplets, possédant une constante de couplage de  $14\text{ Hz}$ , sont observés sur le spectre RMN du fluor. Une structure dimère, semblable à celle observée pour les composés du fer  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}\{\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}\}_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]$  [5], initialement formulée  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{FeC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$

TABLEAU 1  
 ATTRIBUTION DES BANDES INFRAROUGES DANS LA REGION SPECTRALE  $^a$  1400-2100  $\text{cm}^{-1}$

Composé	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)$
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MoC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$ (IVa)	1990(F) <sup>b</sup> 1910(F)	1735(MF) <sup>b</sup>	1520(MF) <sup>c</sup>	1430(Mf) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{SMe}]$ (IVb)	1975(F) 1890(F)	1725(F)	1525(Mf)	1430(f) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$ (V)	2060(f) 2000(F) 1925(F)		1475(Mf) <sup>c</sup>	1425(f) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$ (X)	2060(f) <sup>b</sup> 1995(MF) 1930(M)		1490(M) <sup>c</sup>	1425(f) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{SMe})\text{OC}(\text{O})\}]$ (VI)	2060(F) <sup>d</sup> 2010(F)	1775(F) <sup>d</sup>	1410(MF) <sup>d</sup>	1430(M) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{H}]$ (VIIa)	2055(M) <sup>b</sup> 2000(F) 1955(F)		1610(f) <sup>c</sup>	1430(f) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{H}]$ (VIIb)	2050(M) 1975(F) 1945(F)		1605(f)	1430(M) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}\{\text{C}(\text{O})(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{CF}_3\}(\text{H})]$ (IXa)	2045(MF) <sup>b</sup> 1995(F)	1800(MF) <sup>b</sup>	1440(M) <sup>c</sup>	1425(f) <sup>c</sup>
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}\{\text{C}(\text{O})(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{CF}_3\}(\text{H})]$ (IXb)	2055(F) 2000(F)	1765(F)	1430(F) <sup>c</sup>	1425ep <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Spectre dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sauf indication contraire. <sup>b</sup> Dans  $\text{CCl}_4$ . <sup>c</sup> Dans  $\text{KBr}$ . <sup>d</sup> Dans  $\text{CDCl}_3$ .  
 F: forte, M: moyenne, MF: moyenne forte, f: faible, Mf: moyenne faible.

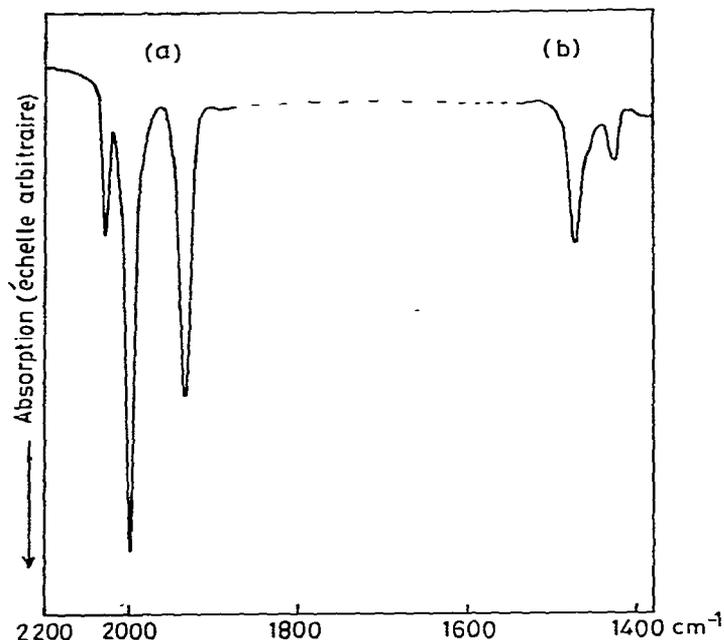


Fig. 1. Spectre infrarouge du complexe V  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{SMe}]$ ; (a) en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (b) en dispersion dans KBr.

[6], est à éliminer puisqu'une configuration stable à 18 électrons est obtenue avec la structure monomère.

La structure du complexe VI a été établie par une analyse aux rayons X et sera décrite plus en détail ultérieurement. Sur son spectre de masse, en plus du pic correspondant à l'ion moléculaire, sont notés quatre pics de masses  $M - 1 \text{ CO}$ ,  $M - 2 \text{ CO}$ ,  $M - 3 \text{ CO}$  et  $M - 4 \text{ CO}$ , ce résultat met, une fois de plus, en évidence la mobilité des carbonyles dans ce type de composés. Le diagramme RMN du fluor ( $25^\circ\text{C}$ ) est caractérisé par un seul pic, par contre sur le spectre du carbone-13 (à  $25^\circ\text{C}$ ) deux quadruplets correspondant aux groupements  $\text{CF}_3$  sont observés à 126.9 et 124.2 ppm/TMS ( $J(\text{F-F})$  274 Hz).

Ces différents résultats nous suggèrent plusieurs remarques: (i) Dans la réaction avec le tungstène, nous n'avons pas mis en évidence les espèces, plus ou moins stables, signalées par Davidson [2] qui lui-même n'a pas isolé, à l'exception de IVb, celles que nous avons caractérisées. Cette diversité dans les résultats serait imputable à la différence de polarité des solvants réactionnels utilisés et de conditions expérimentales.

(ii) Seule la structure de type IV est commune au molybdène et au tungstène; cependant dans une autre réaction, que nous décrivons plus loin dans ce mémoire, le composé du molybdène correspondant à V a pu être caractérisé.

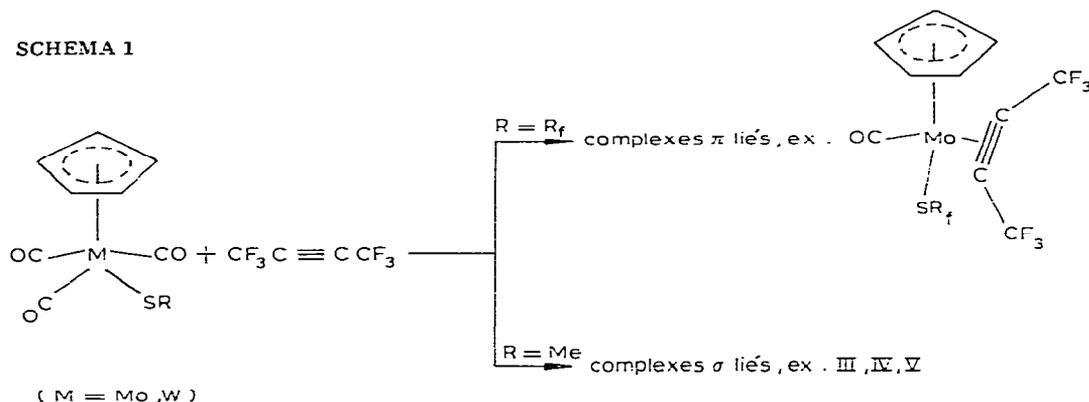
(iii) Dans ces réactions, le mécanisme de formation des complexes est obscur. Néanmoins, l'espèce de type IV peut être un intermédiaire du composé du type V. IVb est stable à l'air, à l'état solide et en solution, pendant quelques heures à température ordinaire; IVa l'est nettement moins que son homologue du tungstène.

V résulte d'une mono-insertion d'un alcyne dans la liaison métal-soufre, et, le ligand résultant, bien connu dans la chimie du fer [7], est cependant nouveau dans celle du molybdène et du tungstène. Pour les composés IV, une détermination structurale aux rayons X d'un complexe du même type vient d'être faite par Muir [8].

Le complexe VI possède une structure de même type que celle déterminée par Green et al. [9] pour le composé du molybdène  $[\text{CpMo}\{\eta^3\text{-C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{Me})\text{OC}(\text{O})\}(\text{CNBu-t})]$ . VI résulte probablement de la réaction d'une molécule de CO avec IVb.

(iv) Les résultats décrits ici illustrent l'influence que peut avoir le substituant R du groupement SR sur la réactivité des organothiolo-complexes vis-à-vis des alcynes fluorés. Globalement on pourrait schématiser cette influence de la manière suivante: lorsque le substituant R est électro-attracteur,  $\text{R} = \text{R}_f = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , la réaction de l'alcyne avec le thiolato-composé  $[\text{M}]\text{SR}$  ( $[\text{M}] = \text{CpMo}(\text{CO})_3$  ou  $\text{CpW}(\text{CO})_3$ ) conduit à des complexes où l'alcyne non saturé est  $\pi$  lié au métal [1], et lorsque R est moins ou pas électro-attracteur (ex.  $\text{R} = \text{Me}$ ), des complexes où l'alcyne est  $\sigma$ -coordiné sont obtenus.

SCHEMA 1



Ces résultats peuvent être interprétés selon le raisonnement suivant: quand le substituant R est électro-attracteur, la liaison  $\pi$ -retour métal-soufre est importante, ce qui va affaiblir la liaison métal-carbonyle. Il en résulte que le chauffage ou l'irradiation photochimique peut provoquer la perte d'un carbonyle, et la réaction de l'alcyne donne alors lieu à un complexe  $\pi$  lié.

Par contre lorsque le groupement SR possède un substituant non électro-attracteur, comme le méthyle, la liaison  $\pi$ -retour métal-soufre est faible, et, au contraire, la liaison métal-carbonyle se trouve renforcée. Ceci donne un groupement carbonyle riche électroniquement, susceptible d'être attaqué par l'alcyne ou même par le groupement SMe avant de l'être par l'alcyne ce qui explique l'existence de composés  $\sigma$  liés dans ce cas.

Un raisonnement identique peut être fait pour les réactions des thiolato-complexes du fer avec les alcynes fluorés [6].

## 2. Réaction du trifluoropropyne avec $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$ (I, M = Mo; II, M = W)

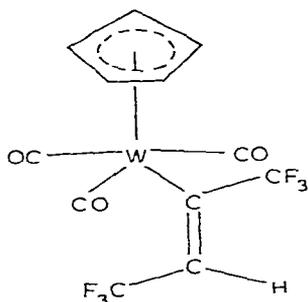
La réaction photolytique ou thermique d'un alcyne moins électrophile que

l'hexafluorobutyne, le trifluoropropyne par exemple, sur les thiolato-complexes I et II, formés in situ [10], donne lieu essentiellement à la formation du dimère  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{SMe}]_2$  (VII). Dans le cas du molybdène, des complexes fluorés ont été, cependant, mis en évidence par spectroscopie infrarouge, mais instables ils n'ont jamais pu être isolés purs, ni caractérisés. Le mécanisme de la formation des complexes VII n'est pas évident; ils peuvent résulter soit d'une décomposition de complexes fluorés intermédiaires auquel cas la réaction serait catalytique, soit d'une simple dimérisation du monomère  $[\text{CpM}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$  sous l'action de la chaleur ou d'une irradiation UV.

Une structure dimère a été proposée pour les complexes VII sur la base de leurs analyses pondérales et spectrales et par comparaison avec les travaux de Watkins et de Havlin [11].

### 3. Réaction de l'hexafluorobutyne avec les hydrures $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}(\text{CO})_3]$ ( $M = \text{Mo}$ ou $\text{W}$ )

(a) En présence de diméthylsulfure. Dans le cas du tungstène, le chauffage ( $\sim 323$  K) ou photolyse de solutions, dans le tétrahydrofurane, d'hydruire de tungstène, de  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  et de diméthylsulfure conduit à la formation de deux nouveaux complexes isomères VIIIb et IXb  $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{H})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$ , en plus, bien sûr, des composés IVb, V et VI. VIIIb et IXb sont isolés avec des rendements appréciables.



(VIII a,  $M = \text{Mo}$  ;

VIII b,  $M = \text{W}$  )

La réaction (thermique) correspondante avec le molybdène permet d'obtenir un mélange de deux isomères VIIIa et IXa et un nouveau complexe  $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{-Mo}(\text{SMe})(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$  (X).

Les structures des composés VIII—X ont été établies d'après leurs analyses pondérales et spectrales. VIIIb et IXb possèdent une même analyse pondérale et un même pic moléculaire sur leurs spectres de masse. Leurs diagrammes infrarouges sont différenciés, en particulier, par l'existence de deux bandes pour VIIIb au lieu de deux pour IXb dans la région des vibrations  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , et, par l'apparition d'un pic intense, caractéristique d'une vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , à  $1760\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de IXb (Tableau 1). VIIIb résulte de l'insertion d'une molécule d'alcyne dans la liaison métal—hydrogène et ceci est en accord avec ses spectres RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ). Les essais de cristallisation du composé IXb ont toujours conduit à l'obtention de cristaux de taille insuffisante pour une détermi-

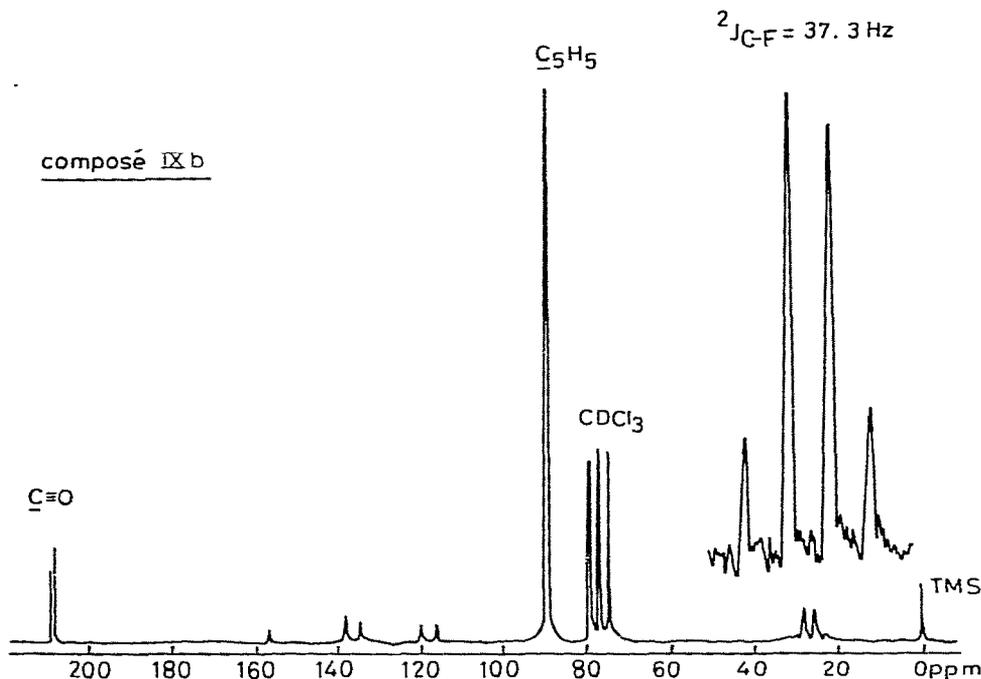
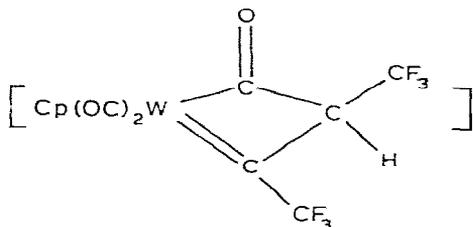


Fig. 2. Spectre RMN ( $^{13}\text{C}$ ) du complexe IXb en solution dans  $\text{CDCl}_3$  (découplage du proton).

nation structurale aux rayons X, aussi une proposition unique de structure ne sera pas faite à partir des seules données pondérales et spectrales. L'hypothèse d'une géométrie acylée  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{H})]$  serait accréditée par l'existence d'un équilibre entre les espèces alkylée VIIIb et acylée IXb. Une telle structure serait d'ailleurs compatible avec la majorité des données RMN, en particulier une coordination  $\pi$  du groupement  $\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{H}$  au métal expliquerait l'existence d'un carbone de type  $sp^3$  sur le spectre RMN du carbone-13 ( $\delta$  26.8 ppm/TMS,  $^2J(\text{F}-\text{C})$  36.3 Hz) (voir Fig. 2). Une structure carbénique-acylée de type



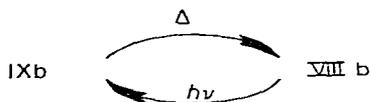
pourrait également rendre compte du même déplacement chimique à 26.8 ppm d'un des carbones de l'hexafluorobutyne coordonné. Cependant le caractère acylé de ces deux structures est contredit sur le spectre RMN du carbone-13 par l'absence, vers les champs faibles, d'un pic caractéristique d'un carbone d'un groupement acylé [6], ainsi que sur le spectre infrarouge par l'absorption  $\nu(\text{CO})$  à une fréquence élevée pour un groupement acylé.

Les stéréochimies des complexes VIIIa et IXa ont été déterminées par comparaison de leurs données spectrales avec celles des composés correspondants du tungstène.

Bien que X n'ait pu être isolé à l'état pur, il a pu être identifié par ses spectres infrarouge et RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ), il possède une structure analogue à celle du complexe du tungstène V.

L'entité  $[\text{M}]-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)$ , observée dans VIII, n'est pas nouvelle, elle a déjà été signalée dans de nombreux complexes ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$  et  $\text{Au}$ ) [12] y compris dans ceux du molybdène et du tungstène par Otsuka [13] dans  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\{\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)\}]$ ; cependant, à notre connaissance, les complexes du type  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}\{\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)\}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) sont nouveaux. La réaction des hydrures métalliques  $[\text{M}]\text{H}$  avec les alcynes conduit le plus souvent à des complexes *cis*, cependant, avec les éléments situés le plus à gauche de la classification périodique, la configuration *trans* peut être obtenue, et c'est d'ailleurs la stéréochimie que nous observons ici. L'insertion *trans* se fait, selon toute probabilité, suivant un mécanisme non concerté. L'utilisation d'acétylènes électrophiles a favorisé l'obtention de composés  $\sigma$ -alkylés aux dépens de complexes  $\pi$ . L'analyse des spectres RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) de VIII exclut l'existence de conformères, l'énergie de la barrière de rotation autour de l'axe métal—ligand étant peu élevée.

IXb est instable à partir de 303 K, et, un léger chauffage le transforme, de manière irréversible en VIIIb.



Ce complexe (VIIIb), en solution dans le tétrahydrofurane, évolue par contre photochimiquement pour donner essentiellement IXb. Les isomères VIIIa et IXa du molybdène sont en équilibre dans le domaine de température 293—333 K.



L'enthalpie libre du système est peu élevée, à 313 K, par exemple,  $\Delta G^0$  (VIIIa, IXa) est égale à  $0.20 \text{ kcal mol}^{-1}$  (déterminée par RMN). A basse température, l'isomère IXa est prépondérant. La mobilité de l'un des carbonyles est grande dans ces complexes VIIIa et IXa, comme le laisse supposer la valeur de l'enthalpie du système (a).

(b) *En l'absence de diméthylsulfure*. Il semblait logique que le diméthylsulfure, utilisé comme réactif dans les réactions décrites dans le paragraphe précédent 3a, n'intervenait nullement dans le mécanisme de formation des complexes VIII et IX. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait réagir l'hexafluorobutyne sur l'hydruire  $[\text{M}]\text{H}$  en l'absence, cette fois-ci, de  $(\text{CH}_3\text{S})_2$  et dans des conditions expérimentales similaires. Or, assez curieusement, VIII n'a pas été obtenu et IX n'a été isolé qu'à l'état de trace ou en faible quantité. Le produit majoritaire de la réaction est un complexe dimère  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\}_2\text{-}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)]$  (XIa,  $\text{M} = \text{Mo}$ ; XIb,  $\text{M} = \text{W}$ ). Ce résultat suggère que les complexes VIII et IX, décrits dans le paragraphe précédent, résultent de thiolato-composés  $[\text{M}]\text{-SMe}$  intermédiaires.



tane du dimère de molybdène  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ , en présence de diméthyl-disulfure, permettait d'obtenir le complexe III avec un rendement important; aucune réactivité n'est observée, dans les mêmes conditions expérimentales, avec le complexe correspondant du tungstène. De même, la photolyse, dans le pentane, du dimère du molybdène et du trifluoropropyne en présence de  $(\text{CH}_3\text{S})_2$  ne donne aucune réaction. Par contre, le chauffage, dans le tétrahydrofuranne, du dimère  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  avec l'hexafluorobutyne et  $(\text{CH}_3\text{S})_2$  permet d'isoler le complexe III, comme par photolyse [3a], et un composé supplémentaire XIa, avec un rendement appréciable. De plus un isomère de XIa a été mis en évidence; il a une même analyse pondérale, des spectres RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) identiques, mais un spectre infrarouge totalement différent entre 1400 et  $2100\text{ cm}^{-1}$  (pics à 1980 F, 1900 F, 1590 F et 1480 F).

Ces résultats sont, somme toute, conformes aux prévisions; d'une part, les composés du tungstène sont, en général, moins réactifs que ceux du molybdène, et, d'autre part les réactions étudiées ici nécessitent des alcynes très électrophiles. Ces résultats confirment également le rôle important du solvant, l'utilisation du tétrahydrofuranne polaire, au lieu du pentane, semble augmenter la réactivité.

## Partie expérimentale

Les techniques expérimentales ont été décrites précédemment [6]. Les produits de départ commerciaux utilisés sont le molybdène et le tungstène hexacarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Les hydrures  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) ont été préparés selon une méthode décrite dans la littérature [17]. Les thiolates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$  ont été obtenus par réaction photolytique ou thermique dans le tétrahydrofuranne de l'hydruire correspondant avec du diméthyl-disulfure; la pureté des produits a été vérifiée par analyse spectrale [10] et pondérale (pour le complexe du tungstène).

### 1. Réactions du thiolate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

(a) Avec l'hexafluorobutyne. A une solution, dans le tétrahydrofuranne, de thiolate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_3]$  ( $\approx 5 \times 10^{-3}$  mol) on ajoute un excès d'hexafluorobutyne ( $\approx 10 \times 10^{-3}$  mol). Le mélange est soit photolysé, soit légèrement chauffé (310–320 K) pendant deux à trois jours. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu repris dans du dichlorométhane pour être chromatographié sur "florisil". Dans le cas du tungstène, les complexes V, IVb et VI sont ainsi obtenus, avec les éluants respectifs: dichlorométhane/hexane (1/3), dichlorométhane/hexane (1/1), dichlorométhane/tétrahydrofuranne (4/1). Dans le cas du molybdène, IVa est séparé de III en utilisant comme éluant le mélange de dichlorométhane/hexane (1/2).

Ces composés sont ensuite recristallisés dans un mélange hexane/dichlorométhane, et ils sont obtenus avec des rendements qui varient avec le type de réaction, thermique ou photolytique, et le temps de la réaction. Pour IVa, ces rendements sont de 5 à 30%, pour III de 19 à 35%, et pour la série du tungstène: 7–14% (V), 25–40% (IVb) et 7–18% (VI).

IVa est un produit rouge sombre, de masse moléculaire 454 (déterminée par spectrographie de masse). F  $97^\circ\text{C}$ . Analyse. Trouvé: Mo, 21.1; C, 34.6; H, 1.98;

TABLEAU 3  
 RESULTATS RMN (1H ET 19F) DES COMPLEXES (DANS CCl<sub>4</sub>)

Composé	δ(H) <sup>a</sup>	δ(Cp)	δ(CH <sub>3</sub> )	δ(CF <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>	J(F-H) <sup>c</sup>	J(F-F)
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> MoC(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )C(O)SMe] (IVa)		5,58(s.)	2,68(s.)	59,4(qu.) 51,6(qu.)		14,1
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> W(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )C(O)SMe] (IVb)		5,73(s.)	2,80(s.)	58,8(qu.) 51,3(qu.)		15,4
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> WC(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )SMe] (V)		5,58(s.)	2,50(s.)	54,2(qu.) 51,3(qu.)		14,0
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>3</sub> MoC(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )SMe] (X)		5,48(s.)	2,50(s.)	54,1(qu.) 51,4(qu.)		13,4
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> W {η <sup>3</sup> -C(CF <sub>3</sub> )C(CF <sub>3</sub> )C(SMe)OC(O)}] (VI)	6,75(m)	5,65(s.)	2,35(s.)	56,5(m)		
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>3</sub> MoC(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )H] (VIIIa)		5,58(s.)		59,3(m.) 58,0(d.qu.)	7,75	
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>3</sub> WC(CF <sub>3</sub> )=C(CF <sub>3</sub> )H] (VIIIb)	6,82(qu.qu.)	5,66(s.)		59,1(d.qu.) 56,8(d.qu.)	1,9 8,4	1,9
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> Mo {C(O)(CF <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> } (II)] (IXa)	3,70(qu.)	5,38(s.)		62,2(s.) 56,6(d.)	7,4	
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> W {C(O)(CF <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> } (II)] (IXb)	3,62(qu.)	5,40(s.)		63,0(s.) 57,4(d.)	7,5	
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> Mo {C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )}] (XIa)		5,42(s.)		47,0(s.)		
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(OC) <sub>2</sub> W {C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> W(CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )}] (XIb)		5,50(s.)		47,0(qu.)		2,0

<sup>a</sup> Déplacement chimique par rapport au TMS. <sup>b</sup> Déplacement chimique par rapport au CCl<sub>4</sub>F. <sup>c</sup> Constante de couplage en Hz. (s: singulet, qu: quartet, d, qu: doublet de quartets, m: multiplet).

F, 24.8; S, 7.4.  $\text{MoC}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$  calc.: Mo, 21.13; C, 34.38; H, 1.77; F, 25.09; S, 7.06%.

IVb est un produit cristallisé rouge-foncé, de masse moléculaire 542. F 107°C. Analyse. Trouvé: C, 28.8; H, 1.60; F, 21.1; S, 5.9.  $\text{WC}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$  calc.: C, 28.80; H, 1.48; F, 21.03; S, 5.91%.

V est un composé rouge vif de masse moléculaire 542. F 120°C. Analyse. Trouvé: C, 28.1; H, 1.54; F, 21.5; S, 5.8.  $\text{WC}_{13}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$  calc.: C, 28.10; H, 1.48; F, 21.03; S, 5.91%.

VI est un composé jaune-verdâtre, de masse moléculaire 570. F 154°C. Analyse. Trouvé: C, 29.7; H, 1.48; F, 20.4; S, 5.4.  $\text{WC}_{14}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4\text{S}$  calc.: C, 29.49; H, 1.41; F, 20.00; S, 5.62%.

(b) Avec le trifluoropropyne. Les réactions sont effectuées selon le processus décrit dans le paragraphe précédent pour l'hexafluorobutyne. Les seuls produits purs isolés ont été identifiés aux complexes dimères  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{SMe})(\text{CO})_2]_2$ , déjà décrits dans la littérature [10,11].

## 2. Réaction de l'hexafluorobutyne avec l'hydrure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}(\text{CO})_3]$ ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ )

(a) En présence de diméthylsulfure. Les trois réactifs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}(\text{CO})_3]$ ,  $(\text{CH}_3\text{S})_2$  et l'alcyne  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$  sont introduits en même temps dans le tube à réaction et solubilisés dans le tétrahydrofurane. Le mélange est ensuite soit chauffé (320 K) soit photolysé pendant deux à trois jours.

La chromatographie des produits de réaction, sur "florisil", donne cinq bandes dans le cas du tungstène: jaune-serin correspondant au complexe VIIIb (dichlorométhane/hexane 1/3), rouge-vif pour V (ibid), rouge-foncé pour IVb (dichlorométhane/hexane 1/1), jaune-foncé pour IXb (dichlorométhane) et jaune-brun pour VI (dichlorométhane/tétrahydrofurane 4/1). Ces différents composés, recristallisés, sont obtenus avec des rendements variables selon que l'on opère par voie photolytique (0–30% VIIIb, 4–13% V, 5–17% IVb, 25–30% IXb et 0–8%VI ou thermique (45–54% VIIIb, 3–4% V, 6% IVb, 6–20% IXb et 1–9% VI).

VIIIb sont des cristaux jaunes, de masse moléculaire 496. F 88°C. Analyse. Trouvé: C, 29.2; H, 1.31; F, 23.2.  $\text{WC}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_3$  calc.: C, 29.05; H, 1.22; F, 22.98%.

IXb sont des cristaux jaune-foncé, de masse moléculaire 496. F 77°C. Analyse. Trouvé: C, 29.3; H, 1.47; F, 22.5.  $\text{WC}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_3$  calc.: C, 29.05; H, 1.22; F, 22.98%.

Dans le cas du molybdène, la chromatographie permet d'isoler les complexes IVa, VIIIa, IXa et X, VIIIa et IXa n'ont pu être séparés, et X n'a pu être purifié suffisamment pour avoir une analyse pondérale satisfaisante. Dans cette expérience, les rendements sont faibles, ceci par suite des pertes importantes dues à de multiples purifications: 10% (IVa), 15% (VIIIa et IXa) et environ 10% (X).

VIIIa et IXa sont des solides jaunes. Analyse. Trouvé: Mo, 23.4; C, 35.4; H, 1.62; F, 27.9.  $\text{MoC}_{12}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_3$  calc.: Mo, 23.51; C, 35.31; H, 1.48; F, 27.93%.

(b) En l'absence de diméthylsulfure. L'hexafluorobutyne ( $2 \times 10^{-3}$  mol) est additionnée à l'hydrure métallique ( $2 \times 10^{-3}$  mol) solubilisé dans du tétrahydrofurane. Le mélange est photolysé ou chauffé. La chromatographie permet de séparer les dimères rouges XIa ou XIb (éluant: hexane/dichlorométh-

ane 1/1), obtenus avec des rendements quantitatifs, des composés jaunes IXa ou IXb isolés en faible quantité (Rdt. <10%).

XIa solide rouge, de masse moléculaire 596. F: se décompose à 170°C. Analyse. Trouvé: Mo, 31.6; C, 36.2; H, 1.72; F, 20.1.  $\text{Mo}_2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4$  calc.: Mo, 32.18; C, 36.26; H, 1.69; F, 19.12%.

XIb est un solide rouge. F: se décompose vers 185°C. Analyse. Trouvé: C, 28.3; H, 1.52; F, 13.7.  $\text{W}_2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4$  calc.: C, 28.00; H, 1.30; F, 14.76%.

### 3. Réaction de l'hexafluorobutyne ou du trifluoropropyne sur le dimère $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) en présence de diméthylsulfure

La photolyse du dimère  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ , pendant 60 h dans du pentane, avec de l'hexafluorobutyne en excès et du diméthylsulfure ne donne lieu à aucune réaction. Il en est de même pour le composé correspondant du molybdène avec le trifluoropropyne.

Par contre le chauffage, dans le tétrahydrofurane, de  $10^{-3}$  mol de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  avec un large excès d'hexafluorobutyne ( $6 \times 10^{-3}$  mol) et de diméthylsulfure permet l'obtention du complexe XIa avec un rendement de 22% et III avec un rendement de 10%.

### Remerciements

Nous remercions la D.G.R.S.T. (contrat No. 76-7-0623) et l'O.T.A.N. (No. 032-80) pour une aide financière, et J.Y. Le Gall pour l'enregistrement des spectres R.M.N.

### Références

- 1 P.S. Braterman, J.L. Davidson et D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 241.
- 2 (a) J.L. Davidson, M. Shiralian, Lj. Manojlović-Muir et K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 30; (b) J.L. Davidson, *ibid.*, (1979) 597.
- 3 (a) F. Pétillon et D.W.A. Sharp, *J. Fluorine Chem.*, 8 (1976) 323; (b) J.E. Guerschais, F. Le Floch-Pérennou, F. Pétillon, A. Keith, Lj. Manojlović-Muir, K.W. Muir et D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 410.
- 4 A. Nakamura et S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1886 et réf. citées.
- 5 Résultats non publiés.
- 6 F.Y. Pétillon, F. Le Floch-Pérennou, J.E. Guerschais et D.W.A. Sharp, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 89.
- 7 J.L. Davidson et D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2283.
- 8 Lj. Manojlović-Muir et K.W. Muir, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 403.
- 9 M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1067.
- 10 F.Y. Pétillon, J.L. Le Quéré, J. Roué, J.E. Guerschais et D.W.A. Sharp, résultats à paraître.
- 11 D.D. Watkins Jr. et T.A. George, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 71; R. Havlin et G.R. Knox, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1108.
- 12 P.M. Treichel, E. Pitcher et F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 511; J.B. Wilford et F.G.A. Stone, *ibid.*, 4 (1965) 93; J.P. Williams et A. Wojcicki, *ibid.*, 16 (1977) 3116; R.E. Bichler, M.R. Booth et H.C. Clark, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 145; J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone et A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 286; M. Cooke, M. Green et T.A. Kuc, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1200; H.C. Clark et C.R. Milne, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) 51; H.C. Clark et W.S. Tsang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 533; A. Johnson et R. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 980.
- 13 S. Otsuka, A. Nakamura et H. Minamida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1148; A. Nakamura et S. Otsuka, *J. Mol. Catalysis*, 1 (1975/1976) 285 et réf. citées.
- 14 J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone et A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 2044; S.R. Finnimore, S.A.R. Knox et G.E. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 411.

- 15 W.I. Bailey Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton et L.A. Rankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5764; W.I. Bailey Jr., D.M. Collins et F.A. Cotton, *J. Organometal. Chem.*, **135** (1977) C53.
- 16 R.J. Kingler, W. Butler et M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3535; A. Nakamura et H. Hagi-hara, *Nippon Kagaku Zasshi*, (1963) 344; D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, B. Fischer, D.L. Tipton et R. Bau, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) 41; R.M. Laine et P.C. Ford, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) 29.
- 17 R.B. King et F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, **7** (1963) 107.