

Nous avons cherché à étendre ces possibilités réactionnelles à des dérivés du vanadocène porteurs de substituants électrodonneurs et électroaccepteurs sur les deux anneaux cyclopentadiényles. Ces modifications structurales répondent à un double objectif: un examen de la stabilité de la liaison vanadium-cobalt en fonction de la richesse électronique au niveau du vanadium lui-même et une tentative d'appréhension du mécanisme responsable de la formation du cluster au cobalt.

Les complexes du vanadocène utilisés ( $\eta^5\text{-Cp}'$ )<sub>2</sub>V (Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>3</sub> (Ia), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me (Ib), C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> (Ic) et C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et (Id)) sont préparés au départ des anions correspondants [3,4,5] et de VCl<sub>2</sub>, 2 THF. Ils se présentent sous forme de solides pourpre ou rouge, sensibles à l'oxygène, solubles dans les hydrocarbures et les solvants aromatiques: le composé Ib est, toutefois, insoluble dans l'heptane.

Il s'avère impossible d'isoler du milieu réactionnel le bimétallique IIa formé au départ du vanadocène Ia et de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>: une analyse IR réalisée, après introduction des deux réactifs, révèle deux massifs d'absorption situés respectivement à 2081(f), 2022(F), 2011(F), 1987(f) cm<sup>-1</sup>, d'une part, et à 2040(F), 1960(F) et 1895(F) cm<sup>-1</sup>, d'autre part. Ces trois dernières absorptions disparaissent progressivement en fonction du temps et, après deux heures de contact, seul le premier ensemble subsiste. On isole alors le complexe IVa accompagné du sel IIIa qui, insoluble, précipite du milieu réactionnel. Le comportement observé dans cette série s'explique aisément par référence à la série non substituée. La présence de groupes t-butyles augmente ici très sensiblement la solubilité du binucléaire attendu qui, dès sa formation, reste en contact avec le dicobaltoctacarbonyle présent et évolue rapidement selon un schéma analogue à l'équation 2.

On observe un comportement analogue avec le composé Ib. Son insolubilité dans l'heptane nécessite l'utilisation du toluène comme solvant pour la condensation avec Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Dans ces conditions, le complexe bimétallique attendu IIb est effectivement formé mais, comme l'indiquent les spectres IR de prélèvements du milieu réactionnel, il y a présence simultanée du complexe IVb. Ce complexe est isolé en fin de réaction, ainsi que le sel IIIb qui l'accompagne. On observe, dans cette série, un effet déstabilisant des groupes CO<sub>2</sub>Me puisque le cluster IVb se décompose au cours du temps avec production de Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>. On remarquera, en outre, à partir des données IR répertoriées dans le Tableau 1, que ces groupes esters appauvrissent la densité électronique de l'atome de vanadium puisque les fréquences carbonyles observées pour les complexes IIb, IIIb et IVb sont plus élevées que dans les trois autres séries étudiées.

Par contre, l'addition de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> sur les dérivés peralkylés Ic et Id, en solution dans l'heptane, conduit à la formation immédiate des bimétalliques recherchés IIc et IId. Ces complexes sont en effet peu solubles dans le solvant

TABLEAU 1

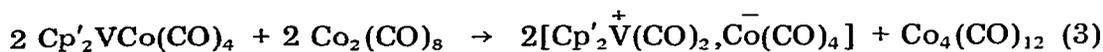
CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES  $Cp'_2VCo(CO)_4$  (II),  $Cp'_2V(CO)_2Co(CO)_4$  (III),  $Cp'_2VOCCO_3(CO)_9$  (IV);  $Cp' = C_5H_5CMe_3$  (a);  $C_5H_5CO_2Me$  (b);  $C_5Me_5$  (c);  $C_5Me_4Et$  (d)

II	III	IV
IR <sup>a</sup>		
a; 2040(F); 1960(F); 1895(F)	2032(F), 1980(F), 1888(TF)	2081(f), 2022(F), 2011(F), 1987(f)
b; 2040(F), 1970(F), 1910(F) 1728(F)	2030(F), 1970(F), 1890(TF) 1720(F)	2084(f), 2029(F), 2016(F), 1994(f), 1728(F)
c; 2024(F), 1934(F), 1755(F)	2000(F), 1947(F), 1887(TF)	—
d; 2024(F), 1932(F), 1755(F)	2000(F), 1948(F), 1888(TF)	—
RMN <sup>b</sup> <sup>1</sup> H		
a;	6.05(m), 5.88(m), 1.32(s)	
b;	6.6(t), 6.1(t), 3.9(s)	—
c;	2(s)	
d;	2.38(q), 2.1(s), 1.22(t)	

<sup>a</sup> En solution: II dans l'heptane sauf IIb dans toluène; III dans THF; IV dans heptane; (f) faible, (F) forte, (TF) très forte. <sup>b</sup>  $\delta$  (ppm) dans  $CD_3COCD_3$ ; (s) singulet, (t) triplet, (q) quadruplet, (m) multiplet. Les complexes II et IV sont paramagnétiques.

réactionnel et peuvent être isolés avec des rendements voisins de 70%. Leurs spectres infrarouges (Tableau 1), en accord avec la symétrie  $C_{3v}$  autour du cobalt, font apparaître une caractéristique remarquable puisque l'on observe dans les deux cas une absorption centrée à  $1755\text{ cm}^{-1}$ . Une fréquence aussi basse ne peut raisonnablement résulter des seuls apports électroniques des ligands cyclopentadiényles pentasubstitués; en outre, l'existence d'un carbonyle ponté entre les deux sites métalliques bien que raisonnable pour le vanadium lui-même ne permet pas, pour le cobalt, d'atteindre son environnement électronique habituel. L'origine de ce comportement ne pourra être précisée définitivement qu'après analyse cristallographique de la structure: toutefois, deux hypothèses peuvent être avancées qui envisagent soit une  $\pi$  coordination sur le vanadium comme nous l'avons récemment observé pour des bimétalliques issus du titane(III) [1], soit une interaction de type "semi pontée" induite par la richesse électronique de l'atome de vanadium [6].

Les complexes IIc et II d présentent de plus une réactivité spécifique vis-à-vis du dicobaltoctacarbonyle. En effet, contrairement à la série du vanadocène lui-même, ou à la série disubstituée issue de IIa et de IIb, on n'observe pas de transformation en cluster de type IV. Placés dans les conditions de l'équation 2, ces binucléaires donnent en effet les complexes cationiques correspondants IIIc et III d et du  $Co_4(CO)_{12}$ . La détermination quantitative des produits formés répond à l'équation 3.



En conclusion, il apparaît de l'ensemble des résultats précédents que la nature des substituants introduits au niveau des ligands cyclopentadiényles n'a pas une influence déterminante sur la formation de la liaison vanadium-cobalt. Par contre, la possibilité d'évolution des structures II en complexes de type IV semble étroitement dépendante de la présence d'atomes d'hydrogène sur les anneaux cyclopentadiényles car des considérations d'ordre purement stérique

sont insuffisantes pour rendre compte des différences de réactivité observées. Cette observation confirme l'hypothèse précédemment proposée en série non substituée [2] qui postule une dissociation de la liaison vanadium--cobalt avec formation de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  qui, par addition sur  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , donne le cluster trinucéaire de cobalt [7].

**Remerciements.** Nous remercions Mme Danièle Perrey pour sa collaboration technique et le Dr. Pierre Braunstein pour de fructueuses discussions.

## Références

- 1 J. Martin, C. Moise et P. Braunstein, *Angew. Chem.*, sous presse.
- 2 J. Martin et C. Moise, *Angew. Chem.*, sous presse.
- 3 J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *Nouveau Journal de Chimie*, (1977) 211.
- 4 W.P. Hart, D.W. Macomber et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.
- 5 R.S. Threlkel et J.E. Bercaw, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 6 F.A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 21.
- 7 G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco et M. Venturini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 204.