

CpFe(CO)₂(η¹-CH₂SCH₃): comportement photochimique et utilisation pour l'accès à des structures bimétalliques CpFe(CO)₂[η¹-CH₂S(CH₃)MLn] avec M = Cr, Mo, W, Mn

A. Leboeuf, J.C. Leblanc et C. Moise

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33), 6 bd Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 27 février 1989)

Abstract

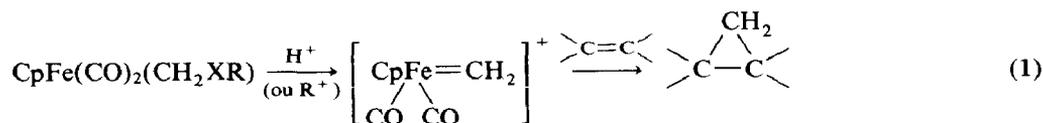
Under irradiation at -78°C , CpFe(CO)₂(η¹-CH₂SCH₃) gives CpFe(CO)(η²-CH₂SCH₃); in the presence of PPh₃ the irradiation gives the expected, substituted derivative CpFe(CO)(PPh₃)(η¹-CH₂SCH₃). The bimetallic complexes CpFe(CO)₂[(η¹-CH₂S(CH₃)MLn] are obtained after the coordination of unsaturated fragments (Cr(CO)₅, Mo(CO)₅, W(CO)₅ and (η⁵-C₅H₄CH₃)Mn(CO)₂) to the sulfur atom.

Résumé

Le complexe CpFe(CO)₂(η¹-CH₂SCH₃) conduit par irradiation à -78°C à CpFe(CO)(η²-CH₂SCH₃): l'irradiation réalisée en présence de PPh₃ donne le dérivé substitué attendu CpFe(CO)(PPh₃)(η¹-CH₂SCH₃). Des complexes bimétalliques CpFe(CO)₂[(η¹-CH₂S(CH₃)MLn] sont obtenus par coordination d'un fragment métallique insaturé (Cr(CO)₅, Mo(CO)₅, W(CO)₅, (η⁵-C₅H₄CH₃)Mn(CO)₂) sur l'atome de soufre.

Introduction

La réaction de cyclopropanation qui utilise les intermédiaires métal-carbène engendrés in situ par protonation des complexes dérivés du cyclopentadiénylferdicarbonyle en présence d'oléfine a été largement exploitée [1] depuis le travail original de Jolly et Pettit [2] effectué à partir du complexe 1:



(1, XR = OCH₃;
 2, XR = SR)

Cette réaction a pu être étendue au complexe analogue soufré **2** [3], à un dérivé phosphoré $[(C_5Me_5)Fe(CO)_2(CH_2PPh_3)]^+$ [4] et récemment à des complexes précurseurs d'ions carbénium secondaires [5]. Enfin, des systèmes optiquement actifs ont été synthétisés [5a,6] pour l'intérêt évident qu'ils présentent dans la recherche d'une méthode générale de synthèse énantiosélective de dérivés cyclopropaniques.

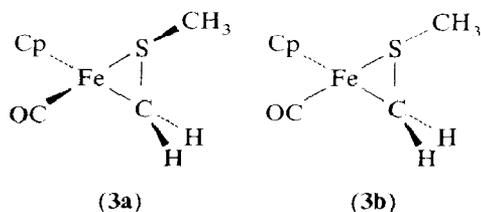
Nous rapportons ici la synthèse de nouveaux systèmes dérivés du complexe $CpFe(CO)_2(CH_2SCH_3)$ (**2'**) qui résultent de modifications structurales apportées soit au niveau de l'atome métallique lui-même, soit au niveau du ligand thioalkylé.

Résultats et discussion

Les modifications que l'on peut apporter au niveau de l'atome de fer du complexe **2'** résultent de la substitution du groupement carbonyle par processus photochimique. Deux types de complexes peuvent être alors envisagés selon le mode de réaction: en absence de phosphine $CpFe(CO)(\eta^2-CH_2SCH_3)$ (**3**) et en présence de phosphine $CpFe(CO)(PR_3)(\eta^1-CH_2SCH_3)$ (**4**).

Plusieurs complexes carbonylés contenant le ligand $(\eta^1-CH_2SCH_3)$ ont été préparés par King et Bisnette [7] par réaction entre différents anions métalliques et $ClCH_2SCH_3$. Si les dérivés tricarbonylés $CpM(CO)_3(\eta^1-CH_2SCH_3)$ du molybdène et du tungstène ont donné, thermiquement ou photochimiquement, le complexe $CpM(CO)_2(\eta^2-CH_2SCH_3)$ correspondant, ces auteurs n'ont pu réaliser cette même réaction à partir du complexe du fer **2'**.

Nous avons constaté que cette réaction conduit à un produit de décarbonylation stable à condition d'effectuer l'irradiation, non pas à 25°C, mais à basse température (-78°C) dans le THF. L'analyse IR du milieu réactionnel montre la disparition rapide des bandes à 2013 et 1957 cm^{-1} (complexe **2'**) et l'apparition d'une bande centrée à 1910 cm^{-1} . Le spectre RMN 1H du produit brut obtenu indique clairement la présence de 2 espèces chimiques dans des proportions relatives de 85/15; la diastéréotopie des hydrogènes du groupe CH_2 pour chaque espèce milite en faveur des structures diastéréoisomères **3a** et **3b** à ligand $(\eta^2-CH_2SCH_3)$ qui présentent des atomes de fer et de soufre asymétriques,



Le mode de coordination du ligand CH_2SCH_3 est analogue à celui signalé pour des complexes du Co [8] ou du Pd [9] mais les auteurs ne fournissent pas de renseignements d'ordre stéréochimique. Dans le cas de $CpMo(CO)_2(\eta^2-CH_2SCH_3)$, une étude cristallographique [10] montre que les groupes CH_3 et Cp occupent des positions "trans" par rapport au cycle [Mo,C,S]; il paraît donc raisonnable de proposer une stéréochimie relative "trans" également pour l'isomère majoritaire **3a**.

La sphère de coordination de l'atome métallique peut être modifiée après substitution d'un ligand carbonyle par une phosphine. Toutefois, lorsqu'on oppose les complexes **3a** + **3b** à la triphénylphosphine, on n'observe aucune réaction; pour

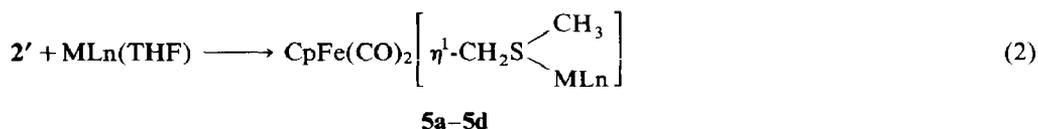
Tableau 1
Caractéristiques spectroscopiques des complexes **2'**, **3a**, **3b** et **4**

Complexes	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^b		
		Cp	CH ₂	CH ₃
CpFe(CO) ₂ (η^1 -CH ₂ SCH ₃) (2')	2013 1957	4.17s	2.35s	2.1s
CpFe(CO)(η^2 -CH ₂ SCH ₃) (3a , 3b)	1910	4.18s	2.82d(<i>J</i> 4.5 Hz) 1.59d(<i>J</i> 4.5 Hz)	0.97s
CpFe(η^1 -CH ₂ SCH ₃) CO \ PPh ₃ (4)	1921	4.20s 4.33d (<i>J</i> 1.2 Hz)	2.40d(<i>J</i> 4.5 Hz) 2.05d(<i>J</i> 4.5 Hz) 2.36dd (<i>J</i> (HH) 6.3 Hz) (<i>J</i> (PH) 8.8 Hz) 2.01dd (<i>J</i> (HH) 6.3 Hz) (<i>J</i> (PH) 4.4 Hz)	0.79 2.0s

^a Solvant THF. ^b Solvant C₆D₆; δ (ppm) par rapport au TMS.

accéder au dérivé **4**, CpFe(CO)(PPh₃)(η^1 -CH₂SCH₃), il faut réaliser l'irradiation photochimique de **2'** à basse température, en présence de PPh₃. Le produit pur est obtenu sous la forme de cristaux bruns dont le spectre RMN traduit l'asymétrie créée sur l'atome de fer: les protons du groupe méthylénique sont anisochrones et apparaissent, par suite du couplage avec l'atome de phosphore, sous la forme de double-doublets. Les données IR et RMN ¹H des complexes **2'**, **3a**, **3b** et **4** sont regroupées dans le Tableau 1.

Le complexe **2'** peut être utilisé également comme précurseur d'espèces bimétalliques dans lesquelles les métaux, sans être liés directement, sont maintenus dans l'édifice par l'intermédiaire d'un ligand bidenté. Parmi les nombreux exemples de ligands assembleurs à base de soufre connus à ce jour, le groupe CS₂ a été largement utilisé [11]; il permet une π coordination sur un premier centre métallique et une fixation de l'atome de soufre nucléophile sur un second fragment métallique insaturé. Le groupe thioalkyle CH₂SCH₃ présent dans le complexe **2'** peut jouer également le rôle de ligand bidenté et offre ainsi des possibilités réactionnelles intéressantes. En effet, l'action de fragments insaturés ML_n(THF) sur **2'** conduit avec de bons rendement aux dérivés bimétalliques selon l'éq. 2.



(ML_n (a) Cr(CO)₅; (b) Mo(CO)₅; (c) W(CO)₅; (d) (CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂)

On observe après complexation une légère augmentation des fréquences d'absorption des carbonyles liés au fer (Tableau 2). Ce faible déplacement est en accord avec un effet électroattracteur accru du ligand thioalkylé. Les données RMN ¹H apparaissent plus inattendues: on observe, en effet, que la complexation s'accompagne d'un léger déplacement vers les champs forts pour les protons cyclopentadiéniques et méthyliques. On remarquera, de plus, que les protons

Tableau 2

Caractéristiques spectroscopiques des complexes **5a–5d**

CpFe(CO) ₂ $\left[\eta^1\text{-CH}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{MLn} \end{array} \right]$	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^b			
		Cp	CH ₂	CH ₃	
Composé	MLn				
5a	Cr(CO) ₅	<u>2063(M)</u> – <u>2015(F)</u> <u>1962(F)</u> – <u>1936(TF)</u> 1912(F)	3.83s	2.34s	1.85s
5b	Mo(CO) ₅	<u>2072(M)</u> – <u>2015(F)</u> <u>1960(F)</u> – <u>1942(TF)</u> 1911(F)	3.87s	2.45s	1.95s
5c	W(CO) ₅	<u>2071(M)</u> – <u>2016(F)</u> <u>1963(F)</u> – <u>1933(TF)</u> 1908(F)	3.83s	2.52s	2.1s
5d	(MeC ₅ H ₄)Mn(CO) ₂	<u>2012(F)</u> – <u>1957(F)</u>	3.98(s, 5)	2.32(s, 2)	2.02(s, 3)
		1921(F)–1855(F)	4.21(t, 2)		1.75(s, 3)
			4.06(t, 2)		

^a Solvant THF. Les fréquences soulignées correspondent à Fe(CO)₂; TF (très forte), F (forte), M (moyenne). ^b Solvant C₆D₆; δ (ppm) par rapport au TMS.

méthyléniques subissent, quant à eux, un faible déblindage. Il semble que ces observations ne peuvent s'expliquer par de simples considérations d'effets inductifs mais résultent de phénomènes d'anisotropie induits par une nouvelle géométrie moléculaire.

La réactivité de ces complexes comme agents de cyclopropanation potentiels ainsi que leurs possibilités de conduire, par processus photochimique, à des réarrangements structuraux est actuellement en cours d'étude. Il semble, dans ce dernier domaine, que des structures homonucléaires à base de fer soient particulièrement bien adaptées pour conduire, après extrusion de CO, à des enchaînements bimétalliques inédits.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon dans des solvants désoxygénés. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin–Elmer 580B. Les spectres RMN ¹H ont été relevés sur un appareil Jeol FX100 à 25 °C. Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Finnigan type 3300 par ionisation électronique.

Le complexe CpFe(CO)₂(CH₂SCH₃) (**2'**) a été préparé selon la réf. 7. Les dérivés carbonylés MLn(THF) ont été obtenus selon les méthodes décrites dans la littérature [11a,12] par irradiation photochimique (lampe Hanau TQ 150) d'une solution dans 100 ml de THF de 3 mmol de M(CO)₆ ou (MeCp)Mn(CO)₃, en contrôlant par IR l'avancement de la réaction.

Préparation de CpFe(CO)(η^2 -CH₂SCH₃) (**3a** + **3b**)

Une solution de 2 mmol du complexe **2'** dans 100 ml de THF est irradiée à –78 °C. L'évolution de la réaction est suivie par IR; après 2 h d'irradiation, on constate la disparition totale du complexe **2'**. Après évaporation du solvant, on

obtient le mélange d'isomères **3a** et **3b** sous la forme d'une huile brun-foncé. Spectre de masse: 210 $[M]^+$; 182 $[M - CO]^+$; 167 $[\text{Cp}_2\text{FeCH}_2\text{S}]^+$; 121 $[\text{CpFe}]^+$.

*Préparation de $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{SCH}_3)$ (**4**)*

Un mélange équimoléculaire (1 mmol) de complexe **2'** et PPh_3 dans 100 ml de THF est irradié à -78°C pendant 1 h. Le mélange réactionnel est devenu alors brun-foncé. Après évaporation du solvant, le produit brut obtenu est chromatographié à -40°C sur silice (éluant: hexane/THF: 2/1). Un échantillon pur de **4** peut être obtenu, après recristallisation dans l'heptane, sous forme de cristaux bruns (rendement 45%). Spectre de masse: 444 $[M - CO]^+$; 383 $[\text{CpFePPh}_3]$; 262 $[\text{PPh}_3]^+$; 183 $[\text{PPh}_2 - \text{H}_2]^+$; 182 $[\text{CpFeCH}_2\text{SCH}_3]$.

*Préparation des complexes **5a–5c***

D'une manière générale, on oppose 3 mmol de complexe **2'** dissous dans le THF (20 ml) à un léger excès (10%) de dérivé carbonylé $\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})$ fraîchement préparé ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 5 h, puis le solvant est évaporé. Le mélange brut est chromatographié sur silice (éluant: benzène/heptane 4/1) afin d'éliminer une petite quantité de complexe **2'** qui n'a pas réagi. Un échantillon analytiquement pur est obtenu par recristallisation dans le mélange benzène/heptane 1/2.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2[\eta^1\text{-CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**5a**) (Rdt. produit pur 28%). Spectre de masse: 430 $[M]^+$; 318 $[M - 4\text{CO}]^+$; 290 $[M - 5\text{CO}]^+$; 182 $[\text{CpFe}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 121 $[\text{CpFe}]^+$. Trouvé: C, 39.04; H, 2.20; Cr, 11.95; Fe, 12.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrFeO}_7\text{S}$ calc.: C, 39.09; H, 2.34; Cr, 12.09; Fe, 12.98%.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2[\eta^1\text{-CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**5b**) (Rdt. produit pur 45%). Spectre de masse: 474 $[M]^+$; 210 $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 182 $[\text{CpFe}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 121 $[\text{CpFe}]^+$. Trouvé: C, 35.45; H, 2.23; Fe, 11.16. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeMoO}_7\text{S}$ calc.: C, 35.47; H, 2.12; Fe, 11.78%.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2[\eta^1\text{-CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5c**) (Rdt. produit pur 31%). Spectre de masse: 562 $[M]^+$; 210 $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 182 $[\text{CpFe}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 121 $[\text{CpFe}]^+$. Trouvé: C, 30.16; H, 1.64; Fe, 9.87; W, 32.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeO}_7\text{SW}$ calc.: C, 29.92; H, 1.79; Fe, 9.94; W, 32.71%.

*$\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)]$ (**5d**)*

Une solution de 3 mmol de **2'** dans 20 ml de THF est agitée avec un léger excès (10%) de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ pendant 5 h à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est chromatographié sur silice (éluant: benzène/heptane 3/1) pour éliminer un excès de méthylcymanthrène. Un échantillon pur est obtenu après recristallisation dans le pentane (Rdt. 40%). Spectre de masse: 428 $[M]^+$; 372 $[M - 2\text{CO}]^+$; 316 $[M - 4\text{CO}]^+$; 182 $[\text{CpFe}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)]^+$; 121 $[\text{CpFe}]^+$.

Remerciements

Les auteurs remercient Mme D. Perrey pour le relevé des spectres de masse.

References

- 1 M. Brookhart et W.B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 411.
- 2 P.W. Jolly et R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5044.
- 3 S. Brandt et P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6473.
- 4 V. Guerschais et D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 835.
- 5 (a) M. Brookhart, D. Timmers, J.R. Trucker, G.D. Williams, G.R. Hush, H. Brunner et B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6721; (b) C.P. Casey et W.H. Miles, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 333; (c) R.S. Iyer, G.H. Kuo et P. Helquist, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 5898; (d) K.A.M. Kremer et P. Helquist, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 231.
- 6 B. Bosnich et M.D. Fryzuk, *Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry*, 1981, vol. 12, p. 119; J. Wiley, New-York.
- 7 R.B. King et M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 486.
- 8 L. Hofmann et H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 9 G. Yoshida, H. Kurosawa et R. Okawara, *Chem. Lett.*, (1977) 1387.
- 10 E.R. de Gil et L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3751.
- 11 (a) H. Werner, K. Leonhard et C. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291; (b) U. Oehmichen, T.G. Southern, H. Le Bozec et P.H. Dixneuf, *ibid.*, 156 (1978) C29; (c) T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean et P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2976; (d) C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 27.
- 12 W. Strohmeier et F.J. Mueller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.