

Received: March 20, 1976

REACTION D'UN THIOLATE DE MOLYBDENE SUR L'HEXAFLUOROBUTYNE

F.Y. PETILLON (a) et D.W.A. SHARP* (b)

(a) Laboratoire de chimie inorganique moléculaire de l'Université de Bretagne Occidentale, 6, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST-Cedex, France

(b) Department of Chemistry, University of Glasgow, GLASGOW G12 8QQ

RESUME

La réaction photolytique du complexe $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2$ en présence de disulfure $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$ avec l'hexafluorobutyne $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ a été étudiée. Plusieurs complexes se forment, mais seule l'espèce à dix huit électrons, heptacoordinée, $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3)\}$ est obtenue quantitativement.

SUMMARY

Bis(methyl)disulphide and the organometallic compound $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2$ in low oxidation state under photolysis give especially with the hexafluorobut-2 yne a 18-electron olefin complexe $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3)\}$. The new compounds are reported and the reaction discussed.

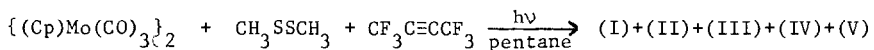
INTRODUCTION

Plusieurs études [1] ont déjà été consacrées à l'action de complexes carbonylés du molybdène et du tungstène de type $\{(\text{Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}\}$ (Cp = cyclopentadiényl) (X = Cl, Br, I ou SR' avec R' = CF_3 ou C_6F_5) sur des acétylènes $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CF}_3, \text{CH}_3$ ou Ph et $\text{R}_1 = \text{CF}_3, \text{R}_2 = \text{H}$). De stoechiométries diverses $\{(\text{Cp})\text{M}(\text{RC}_2\text{R})_2\text{X}\}$ (R = Me ou CF_3 , X = Cl, Br ou I), $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{RC}_2\text{R})(\text{SR}')\}$ (R' = $\text{SCF}_3, \text{SC}_6\text{F}_5$) et $\{(\text{Cp})\text{Mo}\{(\text{CF}_3\text{C}_2\text{H})_2\text{CO}\}(\text{SCF}_3)\}$, les composés isolés possèdent également des structures très variées [2]. Essentiellement deux facteurs affectent la nature de la liaison métal-acétylène et déterminent l'orientation de l'axe carbone-carbone de l'acétylène ainsi que la réactivité des complexes résultants : les substituants R électro-attracteurs de l'acétylène et les autres coordinats

liés au métal. Afin d'élucider l'importance de ces divers facteurs nous avons fait varier la nature des substituants R de l'acétylène et celle de R' du thiolate-SR' [1]. Dans ce travail nous avons étudié l'action du complexe organo-métallique $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)\}$ sur l'hexafluorobutyne; plusieurs composés ont été isolés et l'un d'entre eux a été identifié plus particulièrement.

RESULTATS ET DISCUSSION

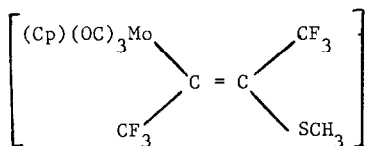
Les réactions sont généralement effectuées thermiquement vers 30°C en additionnant au complexe, solubilisé dans du pentane, l'acétylène [1]. Dans le cas présent (R' = CH₃ dans -SR') ce processus réactionnel n'est pas possible par suite de l'instabilité thermique de $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)\}$ qui se décompose dès 20°C pour donner le complexe binucléaire $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{SCH}_3)\}_2$ peu réactif [3]. Pour pallier à cette difficulté, nous avons procédé de la manière suivante : le composé organo-métallique $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2$ et le disulfure sont introduits dans du pentane, et dans le même tube à réaction l'acétylène est condensé. Le mélange est ensuite irradié pendant plusieurs heures. Au fur et à mesure de sa formation $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)\}$ réagit avec l'hexafluorobutyne pour donner, en particulier, un mélange de solides (I), (II) et (III), insolubles dans le pentane. Ceux-ci sont séparés sous vide de la solution, qui évaporée, pour éliminer le solvant et le disulfure qui n'a pas réagi, donne, en très faible quantité, un mélange ; celui-ci est sublimé, sous vide, à 45°C et donne une huile rouge (IV) et un résidu noir (V). La réaction peut être résumée selon le schéma suivant :



(II), (IV) et surtout (III) et (V) sont obtenus en faible quantité, et seul (I) a pu être isolé en quantité appréciable.

Le composé (I) est, d'après son analyse élémentaire (% théor. C:34,38; H:1,77; Mo:21,12; F:25,09; S:7,06 - % trouvés C:34,3; H:1,77; Mo:20,7; F:25,0; S:7,0), de stoechiométrie $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}$. Les résultats spectroscopiques sont en accord avec une structure dans laquelle l'acétylène s'est inséré dans la liaison Mo-SCH₃ du complexe intermédiaire $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SCH}_3)\}$. Cette réaction d'insertion conduit à

une espèce à 18 électrons où le molybdène, heptacoordiné, a le degré d'oxydation formel + II.



(I)

Un pic correspondant à un ion moléculaire $\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}^+$ a été noté sur le spectre de masse du produit; d'autre part les ions suivants ont été, plus particulièrement, caractérisés : $\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}^+$, $\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}^+$, $\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}^+$, $\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\}^+$, $\{\text{MoCF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3\}^+$, $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{SCH}_3\}^+$, $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}^+$.

Deux pics (+ 51,75 et + 59,85 ppm/ CCl_3F), d'intensités 1:1, sont pointés sur les spectres R.M.N. (^{19}F) de ce composé (I) solubilisé soit dans CH_2Cl_2 soit dans CDCl_3 . Le diagramme n'est pas modifié par suite d'une variation de la température (-56°C à +56°C). L'absence de couplage F-F suggère une disposition *trans* des groupements CF_3 non équivalents [4]. A toutes températures, un seul pic caractéristique du groupement $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ apparaît ($\tau = 4,58$) sur le spectre R.M.N. du proton, ce qui confirme la présence d'un seul isomère. Quant au pic du groupement méthyle ($\tau = 7,7$ à 25°C), il se dédouble à basse température (-54°C).

Les spectres infrarouges du composé (I) dissous dans CH_2Cl_2 ou CDCl_3 sont identiques à celui tracé à l'état solide. L'absorption, très intense, notée à 2030 cm^{-1} et les deux épaules qui l'accompagnent à 2055 et 1978 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations $\nu\text{C}=\text{O}$. L'attribution de la vibration $\nu\text{C}=\text{C}$ est assez délicate, cependant la bande de faible intensité notée vers 1580 cm^{-1} pourrait être due à l'oléfine. Les pics intenses situés à 1280, 1240, 1170 et 1115 cm^{-1} sont typiques des vibrations $\nu\text{C}-\text{F}$ [5].

La remarque précédente concernant l'identité des spectres infrarouges du complexe (I) à l'état solide et en solution dans CH_2Cl_2 et CDCl_3 laisse supposer que la structure de ce produit ne varie pas par dissolution dans ces solvants. Dans l'acétonitrile ou l'acétonitrile deutérié une nouvelle espèce se forme. Son spectre infrarouge ne présente qu'une seule bande à 1985 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu\text{C}=\text{O}$; entre 1500 et 1800 cm^{-1} sont notées deux absorptions à 1745 cm^{-1} (F) et 1630 cm^{-1} (f), l'une ou

l'autre de ces bandes peut être due à la vibration ν_{CC} soit de l'acétylène soit de l'oléfine. Deux quadruplets centrés à + 54,8 et 56,6 ppm apparaissent sur le spectre R.M.N. (^{19}F), la constante de couplage F-F, $J = 8,2$ Hz, laisserait présager une disposition *cis* des groupements CF_3 | 4

La stéréochimie exacte du composé (II) n'a pu être précisée. Cependant son spectre de masse met en évidence des ions moléculaires dimères du molybdène du type $\{\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)(\text{SCH}_3)_2\}^+$, $\{\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)(\text{SCH}_3)\}^+$, $\{\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}_2\}^+$, $\{\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)(\text{SCH}_3)\text{S}\}^+$, $\{\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}_2\}^+$, $\{\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)\text{S}\}^+$. La structure correspondant à l'ion dimère de masse la plus élevée n'a pu être confirmée par R.M.N. (^{19}F et ^1H). Ce composé est essentiellement caractérisé par la présence simultanée des groupements SCH_3 et $\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3$ qui seraient ici additionnés au métal.

Les composés (III), (IV) et (V), obtenus en trop faible quantité, n'ont été caractérisés que par leurs spectres infrarouges et n'ont pu être identifiés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les expériences ont été effectuées sous atmosphère contrôlée. Les produits de départ sont des produits commerciaux.

Les spectres infrarouges, en solution ou en suspension dans le nujol, ont été effectués sur des spectrophotomètres PERKIN-ELMER 225 ou 457. Les spectres de masse ont été déterminés à 70 e.v. sur un spectromètre A.E.I. M.S. 12. Les spectres R.M.N. ^1H à 60 MHz et ^{19}F à 56,45 MHz ont été réalisés avec un appareil JEOL C60 HL. Les produits ont été analysés au Centre de Microanalyse du C.N.R.S. de Thiais.

Dans le tube à réaction sont introduits 1,5g de $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2$ un excès de disulfure $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$, soit 2g; et 70 ml de pentane, puis on y condense 3g d'hexafluorobutyne. Le solvant a été purifié, déshydraté et tous les réactifs ont été désoxygénés au préalable. Ces différents composés sont introduits dans le tube à réaction sous un vide poussé. Le mélange est irradié par une lampe à arc de mercure Hanovia (pression moyenne) pendant plusieurs heures. Il se forme un mélange de solides insolubles dans le pentane. Ceux-ci sont solubilisés dans le chlorure de méthylène,

chromatographiés sur Florisil sous atmosphère d'azote et élués par du chlorure de méthylène puis de l'hexane, quatre bandes apparaissent : (a) rouge, due à une très faible quantité de $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2$ qui n'a pas réagi; (b) orangée correspondant au complexe (I) $\{(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\}(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3\text{SCH}_3)$ (1,0g); (c) violette, qui est celle du composé (II) (0,1g); (d) rouge-clair, donnant une quantité négligeable d'un composé visqueux qui n'a été caractérisé que par son spectre infrarouge. Les produits sont récupérés par évaporation des solvants et le complexe (I) est recristallisé dans du CH_2Cl_2 .

REMERCIEMENTS

F.P. remercie très vivement la ROYAL SOCIETY et le C.N.R.S. pour une aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.L. DAVIDSON et D.W.A. SHARP, J.C.S.Dalton(1975)2531; P.S. BRATERMAN, J.L. DAVIDSON et D.W.A. SHARP, J.C.S.Dalton(1976)241; J.L. DAVIDSON, thèse, Glasgow, (1973).
2. J.L. DAVIDSON, M. GREEN, D.W.A. SHARP, F.G.A. STONE et A.J. WELCH, J.C.S.Chem.Comm., (1974)706; J.A.K. HOWARD, R.F.D. STANSFIELD et P. WOODWARD, J.C.S.Dalton(1976)246.
3. R. HAVLIN et G.R. KNOX, Zeit.Naturforsch., 21b(1966)1108.
4. J.B. WILFORD et F.G.A. STONE, Inorg.Chem., 4(1965)93; W.R. CULLEN, D.S. DAWSON et G.E. STYAN, Canad.J.Chem., 43(1965)3392.
5. H.C. CLARK et W.S. TSANG, J.Amer.Chem.Soc., 89(1967)533.