

Complexes bi- et polymétalliques à base de cobalt dérivés du titanocène et du vanadocène

J. Martin, M. Fauconet et C. Moïse

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

(Reçu le 24 janvier 1989)

Abstract

The bimetallic complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**3**) and $\text{Cp}_2\text{V}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) are obtained from the reaction of Cp_2MCl ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) with $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ or from the reaction of Cp_2V with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. The IR data of **3** are indicative of a bridging carbonyl ligand between the two metallic moieties whereas a stretching frequency in the IR spectrum of **5** suggests a direct vanadium–cobalt bond. A fast evolution of these complexes is observed leading to the oxymethylidyne-cobalt nonacarbonyl derivatives $\text{Cp}_2\text{M}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$. With substituted cyclopentadienyl complexes, the bimetallic complexes are not isolated and only cobalt cluster derivatives are obtained.

Résumé

Les complexes bimétalliques $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**3**) et $\text{Cp}_2\text{V}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) sont obtenus en partant de Cp_2MCl ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) et de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ou de Cp_2V et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Les données IR de **3** indiquent la présence d'un pont isocarbonyle entre les deux fragments métalliques alors que dans **5**, les fréquences IR suggèrent une liaison directe vanadium–cobalt. Une rapide évolution de ces complexes est observée conduisant aux dérivés de l'oxyméthylidyne-cobalt nonacarbonyle $\text{Cp}_2\text{M}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$. Avec des dérivés cyclopentadiéniques substitués, les complexes bimétalliques ne sont pas isolés et seuls les dérivés des clusters au cobalt sont accessibles.

Introduction

L'association dans une même structure moléculaire de deux éléments métalliques différents présente plusieurs centres d'intérêt: un intérêt fondamental, tout d'abord, qui concerne l'étude des interactions entre les métaux et un intérêt synthétique, ensuite, puisque de telles structures peuvent donner des possibilités réactionnelles

nouvelles et originales. Une combinaison "métal électroniquement pauvre-métal électroniquement riche" s'avère de ce double point de vue privilégiée et c'est la raison pour laquelle elle suscite un intérêt permanent [1]. Dans le cas où, dans le composé bimétallique, une association directe entre les métaux est recherchée, deux stratégies de synthèse peuvent être envisagées: une réaction entre un anion métallate et un halogénure métallique ou une réaction de couplage entre deux fragments radicalaires insaturés. Les complexes biscyclopentadiéniques du titane et du vanadium offrent a priori ces deux possibilités synthétiques et, dans une première approche, nous avons décrit brièvement un exemple d'association entre le vanadocène et le dicobaltoctacarbonyle [2]. Dans ce mémoire, nous rassemblons et comparons un ensemble de résultats obtenus avec les dérivés du titane et du vanadium opposés soit à l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, soit au dimère $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et nous montrons, en particulier, que la présence de substituants alkylés sur les anneaux cyclopentadiéniques influent très sensiblement sur la nature et la structure des complexes polymétalliques formés.

Résultats et discussion

Dérivés cyclopentadiéniques du titane

L'ensemble des transformations réalisées à partir des dérivés du titane est représenté dans le Schéma 1.

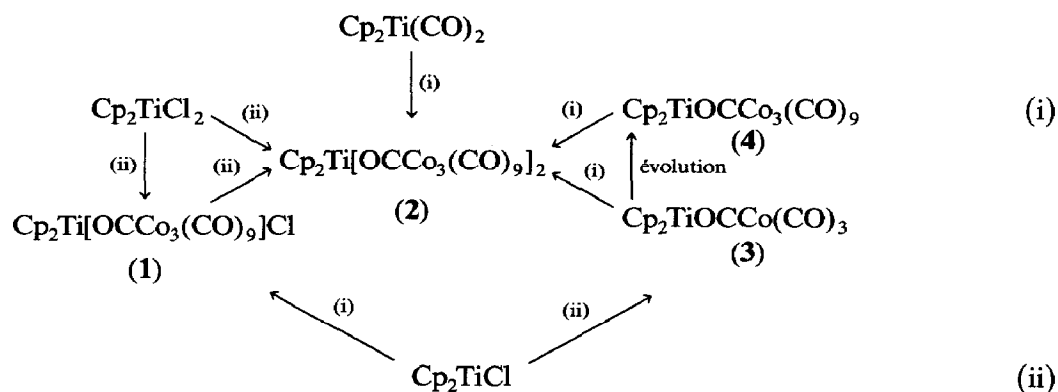


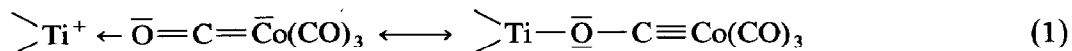
Schéma 1. i: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; ii: $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Le complexe 1 est obtenu selon deux voies: la première utilise le monochlorure de titanocène qui, opposé à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ subit une addition oxydante monoélectronique; il est vraisemblable que le complexe 1 est formé à partir de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Cl}$ mais l'analyse infrarouge du milieu réactionnel n'a pas permis la mise en évidence de cet intermédiaire: la condensation de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sur le dichlorure de titanocène conduit à ce même complexe 1; compte-tenu de ce qui précède, une réaction redox préliminaire entre les deux partenaires est très certainement à l'origine de cette transformation. Opposé à $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, le dérivé monochloré 1 conduit au complexe disubstitué 2 qui est, par ailleurs, accessible directement à partir de Cp_2TiCl_2 et d'un excès d'anion tetracarbonyle cobaltate. Une autre possibilité d'accès à ce dérivé disubstitué 2 met en jeu le "titanocène stabilisé" $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et le dicobaltoctacarbonyle. Là encore, il est raisonnable de postuler la formation transitoire, après

addition oxydante biélectronique, d'une espèce du type $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, mais aucune donnée expérimentale ne peut confirmer cette hypothèse. Les deux complexes polymétalliques **1** et **2** peuvent, en outre, être préparés par une mono- ou une di-substitution réalisée sur Cp_2TiCl_2 par l'anion $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ selon Schmidt et col. [3].

L'analyse des spectres IR permet d'identifier les deux structures sans ambiguïté. A l'état solide, la fréquence IR du carbonyle de type μ_3 présent dans le cluster au cobalt apparaît à 1401 cm^{-1} pour le complexe **1**; dans le dérivé disubstitué **2**, deux absorptions sont observées à 1405 et 1338 cm^{-1} ; dans la Fig. 1, sont représentés les massifs d'absorption des carbonyles terminaux de ces deux complexes. Ces massifs se différencient nettement et permettent de les identifier avec certitude.

Quand le dérivé monochloré Cp_2TiCl est opposé dans le toluène à une quantité stoechiométrique d'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, on peut isoler après recristallisation dans un mélange THF/heptane un solide vert très sensible à l'oxygène et à la chaleur. Le produit est paramagnétique; il présente en IR (solution toluénique) trois fortes absorptions à 2024 , 1925 et 1752 cm^{-1} ; dans le THF, seule la bande caractéristique de l'ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est visible et témoigne d'une dissociation totale du complexe. L'ensemble de ces caractéristiques associé aux données analytiques suggère que le complexe **3** est une structure bimétallique qui contient un pont isocarbonyle et pour laquelle les deux formes limites montrées dans l'éq. 1 peuvent être proposées.

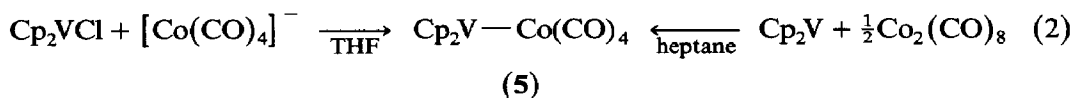


Ce mode d'interaction est naturellement une conséquence du caractère oxophile prononcé qui caractérise les métaux des premiers groupes: il a été mis en évidence récemment dans une structure titane-molybdène [4] et dans une combinaison ytterbium-cobalt [5].

Le complexe **3** évolue en fonction du temps. Après deux jours en solution dans le toluène, on isole un nouveau complexe paramagnétique **4** dont le spectre IR, représenté sur la Fig. 1, est caractéristique de la présence du motif $\text{OCCo}_3(\text{CO})_9$; **4** est instable et réagit rapidement avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour donner le dérivé disubstitué **2** précédemment décrit.

Dérivés cyclopentadiéniques du vanadium

Les deux transformations schématisées dans l'éq. 2 conduisent au même complexe binucléaire **5**.



La structure **5** diffère fondamentalement de celle proposée dans le cas du titane: en effet, bien que le spectre IR dans le THF montre, comme précédemment, l'absorption caractéristique de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, dans un solvant non dissociant comme l'heptane ou le toluène, il apparaît par contre trois bandes à 2040 , 1970 et 1900 cm^{-1} , situées dans un domaine de fréquence caractéristique de carbonyles terminaux. Les deux fragments métalliques sont associés par une liaison qui implique cette fois les métaux eux-mêmes et l'on retrouve ici un comportement semblable à celui du niobium et du tantale [5]: les éléments du groupe 5 apparaissent donc moins oxophiles que leurs voisins du groupe 4.

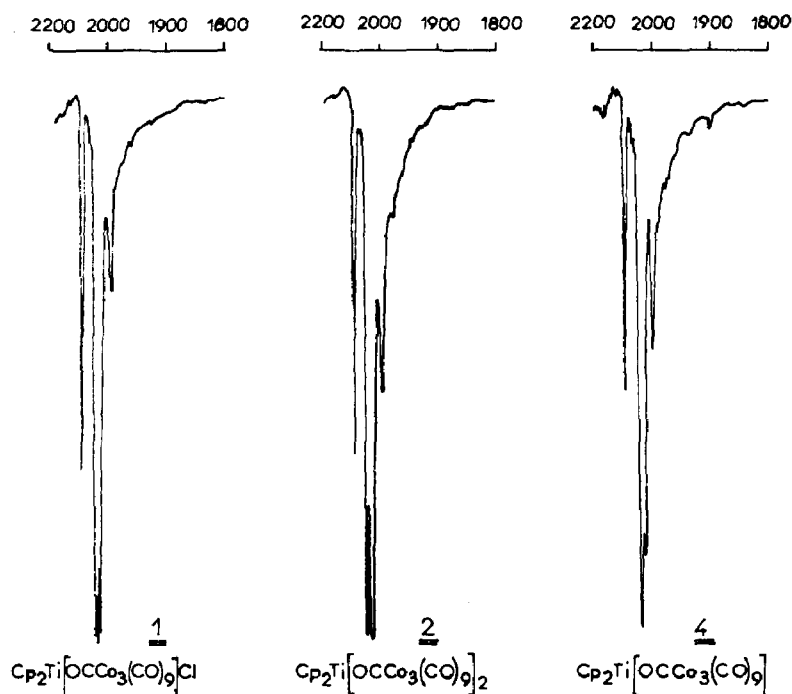
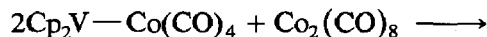
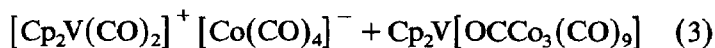


Fig. 1. Spectre IR des complexes 1, 2 et 4 (solvant: heptane).

En solution dans le toluène et en présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, le binucléaire 5 évolue très rapidement selon l'éq. 3.



(5)

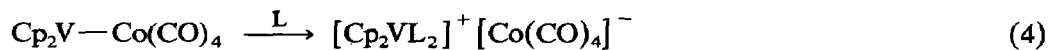


(6)

(7)

Le sel 6 précipite du milieu réactionnel: il est identifié par l'ensemble de ses caractéristiques spectroscopiques (IR: $\nu(\text{CO})$ 2050, 1990 et 1875 cm^{-1} ; RMN ^1H $\delta(\text{Cp})$ 5.85 ppm); le cation $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2^+$ peut être préparé en plaçant Cp_2VCl sous atmosphère de CO selon Floriani et col. [7]. Le cluster 7 est identifié sans ambiguïté en particulier par examen de son spectre IR qui présente une étroite similitude avec celui du dérivé du titane 4 (cf. Fig. 1).

Le complexe cationique dicarbonylé 6 est obtenu quantitativement lorsque le bimétallique 5 est placé sous atmosphère de monoxyde de carbone: cette observation explique donc sa présence au cours de la formation du cluster 7. D'autres sels peuvent être obtenus selon une démarche identique, avec le triméthylphosphite par exemple (eq. 4).



(5)

(6)

(L = CO; L = $\text{P}(\text{OMe}_3)_3$)

Tableau 1

Principales caractéristiques spectroscopiques de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$, $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$ et $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

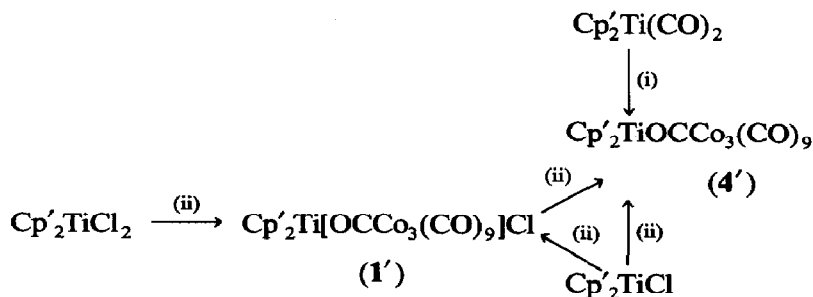
Cp'	Cp ₂ 'TiCl ₂			UV ^a (nm)	Cp ₂ 'TiCl RPE ^a g _{iso}	Cp ₂ 'Ti(CO) ₂			IR ^b ν(CO) (cm ⁻¹)
	RMN ¹ H					RMN ¹ H			
	CDCl ₃	C ₆ D ₆	m/i			CDCl ₃	C ₆ D ₆	m/i	
C ₅ H ₄ CMe ₃	1.31	1.30	s/9	264	1.962	1.14	1.05	s/9	1966
	6.43	5.83	t/2			4.93	4.71	m/4	1887
	6.53	6.14	t/2						
C ₅ H ₄ CMe ₂ Ph	1.77	1.79	s/6	266	1.960	1.47	1.35	s/6	1968
	6.08	5.65	t/2			4.84	4.61	m/4	1881
	6.47	6.13	t/2			7.25	7.10	m/5	
	7.23	7.06	m/5						
C ₅ H ₄ SiMe ₃	0.29	0.33	s/9	263	1.963	0.14	0.17	s/9	1971
	6.56	5.32	t/2			5.03	4.75	m/4	1894
	6.79	6.46	t/2						
C ₅ H ₄ CO ₂ Me	3.90	3.43	s/3	273	1.979	3.74	3.43	s/3	2000
	6.56	5.92	t/2			4.98	4.24	t/2	1939
	7.17	6.85	t/2			5.70	5.52	t/2	1725

^a Solvant: CHCl_3 , ^b Solvant: heptane.*Dérivés cyclopentadiéniques substitués du titane*

Une série de complexes du type $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$, $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$ et $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ porteurs de substituants électrodonneurs ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2\text{Ph}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ou électroattracteurs ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$) a été préparée. L'ensemble de leurs caractéristiques spectroscopiques est rassemblé dans le Tableau 1.

Les dérivés dichlorés sont préparés à partir des anions cyclopentadiéniques correspondants et de TiCl_4 : la réduction des dichlorures est réalisée selon la procédure habituelle par l'aluminium activé par le chlorure mercurique. Ces dérivés du titane(III) donnent, dans le THF, une coloration bleue intense contrairement au dimère $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ lui-même qui, dans les mêmes conditions, est vert. Cette caractéristique peut être attribuée à une impossibilité pour les complexes substitués de se dimériser par pont chlore par suite des encombrements stériques importants [8]: les motifs monomères seraient alors sous forme $\text{Cp}'_2\text{TiCl}(\text{THF})$. La réduction des dichlorures par l'aluminium sous atmosphère de CO apporte normalement les dérivés dicarbonylés correspondants.

Les transformations réalisées en série substituée sont montrées dans le Schéma 2.

Schéma 2. i: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ii: $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Il apparait des différences de réactivité importantes avec les dérivés non substitués: les dérivés carbonylés $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ conduisent uniquement aux complexes du titane(III) **4'**; l'addition oxydante reste donc monoélectronique; les dérivés monochlorés donnent ces mêmes complexes mais dans tous les cas, aucun dérivé bimétallique de type **3** n'est isolé ou même détecté: enfin, à partir des complexes **1'**, il s'avère impossible de réaliser la substitution de l'atome de chlore puisque seuls les "monoclusters" **4'** sont formés par réaction d'oxydo-réduction. Les principales caractéristiques spectroscopiques des composés isolés en série substituée sont rassemblées dans le Tableau 2.

Avec cette famille, il apparait donc impossible d'accéder à des structures du type $\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]_2$. Cette particularité est très certainement due, là encore, aux contraintes stériques apportées par les ligands Cp' qui rendent impossibles pour un deuxième motif $[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ d'accéder à la sphère de coordination du titane.

Dérivés cyclopentadiéniques substitués du vanadium

Avec le vanadium, seuls les composés $\text{Cp}'_2\text{V}$ avec $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$ et $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ ont été utilisés et opposés au dicobaltoctacarbonyle. Dans les deux cas, les complexes bimétalliques **5'** n'ont pu être isolés mais leur présence dans le milieu réactionnel est décelée par analyse IR. Cet échec résulte de leur grande solubilité dans le milieu: dès leur formation, le $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ présent les transforme rapidement en clusters **7'**; cette transformation s'accompagne, comme en série non substituée, de la formation des sels **6'** (eq. 5).

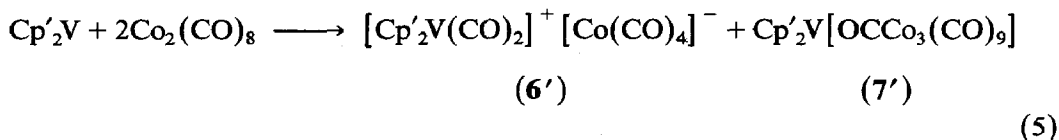


Tableau 2

Caractéristiques spectroscopiques des composés **1'** et **4'**

Cp'	$\text{Cp}'_2[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$ (1')					$\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ (4')		
	IR (cm^{-1})		RMN ^c (δ , ppm)			IR (cm^{-1})		RPE
	$\nu(\text{CO})$ ^a	$\nu(\text{OC})$ ^b	Cp'	Me	Ph	$\nu(\text{CO})$ ^a	$\nu(\text{OC})$ ^b	g_{iso}
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$ ^a	2087–2040		5.73(m/l)			2088–2032		
	2033–2022	1370	5.93(m/l)	1.09(s/9)			1417	1.978
	1992		6.17(m/l)			2023–1999		
			6.43(m/l)					
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph}$ ^b	2032–2022	1365	5.78(m/2)	1.40(s/3)		2087–2032		
	1991		6.08(m/l)		7.02(m/5)		1399	1.979
			6.40(m/l)	1.58(s/3)		2022–1998		
$\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ^c	2089–2041		6.18(m/l)			2089–2032		
	2035–2024	1384	6.29(m/l)	0.16(s/9)			1413	1.979
	1992		6.41(m/l)			2024–1999		
			6.62(m/l)					
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ ^d	2091–2045		6.02(m/2)			2092–2040		
		1355	6.92(m/l)	3.41(s/3)			^a	1.981
	2028–1998		7.07(m/l)			2028–2007		

^a Dans l'heptane. ^b Dans le nujol. ^c Dans C_6D_6 . ^d Complexe non isolé à l'état solide.

Tableau 3

Caractéristiques spectroscopiques des complexes 5', 6' et 7'

Cp'	Cp' ₂ VCo(CO) ₄ (5') IR ^a (cm ⁻¹)	[Cp' ₂ V(CO) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (6')		Cp' ₂ VOCO ₃ (CO) ₉ (7') IR ^d (cm ⁻¹)
		IR ^b (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^c (δ, ppm)	
C ₅ H ₄ CMe ₃ ^a	2040–1960–1895 (heptane)	2032–1980 1888	6.05m(2) 5.88m(2) 1.32s(9)	2081–2022–2011 1987
C ₅ H ₄ CO ₂ Me ^d	2040–1934–1910 1728 (toluène)	2030–1970 1890–1720	6.6t(2) 6.1t(2) 3.9s(3)	2084–2029–2016 1994–1728

^a Fréquences relevées dans le milieu réactionnel. ^b Dans le THF. ^c Dans CD₃COCD₃. ^d Dans l'heptane.

Les caractéristiques IR et RMN de ces complexes sont données dans le Tableau 3.

Stabilité et réactivité des clusters au cobalt

Les complexes porteurs du groupe [OCCo₃(CO)₉] subissent une décomposition sous l'action de la chaleur ou de la lumière. Cette instabilité thermique et photochimique est particulièrement marquée avec les complexes issus du titane(III). Parmi les produits de décomposition, on trouve Co₄(CO)₁₂ et les dérivés du cobalt CpCo(CO)₂ ou Cp'Co(CO)₂. Ces complexes sont donc formés par un transfert de ligand cyclopentadiényle (Cp ou Cp') sur un fragment qui provient de la destruction du cluster au cobalt. On retrouve un comportement analogue en spectrométrie de masse puisque les principales fragmentations observées correspondent à Co₄(CO)₁₂ et à CpCo(CO)₂ ou à Cp'Co(CO)₂.

Les caractéristiques IR et RMN de ces complexes sont résumées dans le Tableau 4.

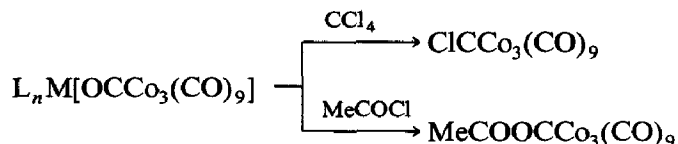
La réactivité de la liaison titane– ou vanadium–oxygène dans les complexes

Tableau 4

Données IR et RMN ¹H des complexes CpCo(CO)₂ et Cp'Co(CO)₂

Cp'	IR ν(CO) (cm ⁻¹ , heptane)	RMN ¹ H (ppm, C ₆ D ₆) (m/l)
C ₅ H ₅	2030–1971	4.12(s/5)
C ₅ H ₄ CMe ₃	2026–1966	0.99(s/9) 4.41(m/4) 1.40(s/6)
C ₅ H ₅ CMe ₂ Ph	2026–1966	4.37(m/4) 7.15(m/5) 0.10(s/9)
C ₅ H ₄ SiMe ₃	2027–1969	4.43(m/2) 4.69(m/2) 3.32(s/3)
C ₅ H ₄ CO ₂ Me	2040–1983–1730	4.36(m/2) 5.07(m/2)

porteurs du motif $[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ a été testée vis-à-vis de CCl_4 ou du chlorure d'acétyle. Dans le premier cas, on isole le dérivé chloré $\text{ClCCo}_3(\text{CO})_9$, bien connu [9] accompagné du dihalogénure de titanocène ou de vanadocène correspondant.



Avec le chlorure d'acétyle, on isole sous forme de fines aiguilles rouges ($F\ 122^\circ\text{C}$) l'acétate de l'alcool $\text{HOCCo}_3(\text{CO})_9$. Cet ester est stable contrairement à l'alcool libéré qui, à température ordinaire, se décompose spontanément avec formation de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ et de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ [10].

En conclusion, il s'avère possible d'isoler et de caractériser des complexes bimétalliques à base de titane ou de vanadium et de cobalt. Toutefois, ces complexes évoluent très facilement vers la formation de motifs plus élaborés puisque dans tous les cas on retrouve le fragment $[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$. La stabilité de cet édifice au cobalt est bien connue [11] et constitue très certainement la force motrice de la transformation: le mécanisme reste, par contre, à préciser et, dans ce but, il apparaît nécessaire de synthétiser et d'utiliser des complexes précurseurs adaptés par leur structure et leurs caractéristiques électroniques. Des dérivés peralkylés semblent, de ce point de vue, appropriés.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques de Schlenk avec des solvants purifiés et distillés avant usage. Les spectres de RMN ^1H ont été tracés sur un appareil JEOL FX 100; les spectres RPE ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil VARIAN E4 (référence DPPH); les spectres UV-Visible ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer 559 et les spectres IR avec un appareil Perkin-Elmer 580B. Les analyses ont été effectuées par le Laboratoire Dornis et Kolbe (RFA) et le Service Central d'Analyse du CNRS. Tous les complexes bi- et polymétalliques ont donné des analyses satisfaisantes.

Les anions cyclopentadiényles substitués Cp'^- ont été préparés selon les données de la littérature: $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$ et $\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph}$ [12] $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ [13] et $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ [14] le vanadocène Cp_2V a été obtenu selon [15] et le dichlorure de titanocène Cp_2TiCl_2 selon [16]).

Complexes $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$

Ils sont préparés selon le mode opératoire général suivant.

A une solution de 80 ml de THF, on ajoute à 0°C TiCl_4 (1 M), qui précipite sous forme d'un complexe jaune pâle, puis goutte à goutte, l'anion cyclopentadiényle dissous dans le THF (2 M). On observe la formation d'un précipité rouge. Après retour lent à température ambiante, on laisse sous agitation pendant 2 h puis on ajoute 100 ml d'heptane et on filtre le précipité à l'air. Après recristallisation du produit (et de ses eaux-mères) dans le chloroforme, on obtient le composé pur, stable à l'air.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{TiCl}_2$. A partir de 9.0 g (70.31 mM) de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)^- \text{Li}^+$ et de

6.65 g (35.02 mM) de TiCl_4 , on obtient 4.3 g (8.86 mM, Rdt. 25%) de paillettes marron.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph})_2\text{TiCl}_2$. A partir de 12.0 g (63.12 mM) de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph})^- \text{Li}^+$ et de 6.0 g (31.60 mM) de TiCl_4 , on obtient 4.3 g (8.86 mM, Rdt. 28%) de paillettes marron.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$. A partir de 10.0 g (69.44 mM) de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)^- \text{Li}^+$ et de 6.6 g (34.75 mM) de TiCl_4 , on obtient 4.8 g (12.21 mM, Rdt. 37%) de paillettes brun-rouge.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{TiCl}_2$. A une solution de 70 ml de THF, on ajoute à 0°C 5.2 g (27.38 mM) de TiCl_4 qui précipite sous forme du complexe jaune $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, puis lentement une suspension de 8.0 g (54.79 mM) de l'anion $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})^- \text{Na}^+$ dans 30 ml de THF. On laisse revenir à température ambiante et après 2 h d'agitation, le précipité rouge formé est filtré, lavé par 20 ml de THF froid, puis extrait au chlorure de méthylène. On obtient 5.0 g (13.74 mM, Rdt. 50%) de solide rouge.

Complexes $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$

Les complexes dérivés du Ti^{III} sont préparés par réduction des dichlorures de Ti^{IV} correspondants en solution dans le THF par l'aluminium en présence d'une petite quantité de chlorure mercurique selon [17].

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2$. La solution devient bleue. Le chlorure d'aluminium est éliminé par précipitation à -70°C dans une solution de toluène, puis le produit pur est obtenu par recristallisation dans un mélange de toluène/pentane à -70°C . On obtient un solide brun avec un rendement de 80 à 85%. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{TiCl}$ est obtenu après réduction par le magnésium.

Complexes $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

Les complexes dicarbonylés, dérivés du Ti^{II} , sont préparés par réduction des dichlorures de Ti^{IV} correspondants en solution dans le THF, par l'aluminium (ou le magnésium pour $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ en présence de chlorure mercurique et sous atmosphère de monoxyde de carbone selon [18]. Après 4 h à 5 h de réaction, le mélange devient brun. Lorsque le milieu réactionnel n'absorbe plus de CO, celui-ci est évaporé, repris par l'heptane (ou le toluène dans le cas de $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$). La purification est réalisée par chromatographie sur alumine neutre en utilisant l'heptane comme éluant (toluène dans le cas du substituant ester). Après évaporation de la fraction d'élution, le résidu est recristallisé dans l'heptane (ou dans le mélange toluène/heptane pour l'ester). On obtient des solides brun-rouge avec les rendements ci-après: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, 59%; $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, 62%; $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, 57%; $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, 35%.

Synthèse de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$ (I)

A partir de Cp_2TiCl et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. A une solution de 0.45 g (2.11 mM) de Cp_2TiCl dans 25 ml de toluène, on ajoute à température ambiante une solution de 1.0 g (3.16 mM) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en solution dans 20 ml de toluène. Le milieu réactionnel initialement vert devenu marron-rouge est agité pendant 24 h à température ambiante. On filtre, et après addition d'heptane puis refroidissement à -70°C , on peut isoler par filtration 0.75 g (1.12 mM; Rdt. 53%) de produit pur sous forme d'un solide noir.

A partir de Cp_2TiCl_2 et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$. L'addition d'une suspension de 0.4 g (2.06 mM) d'anion dans 20 ml de toluène à une solution rouge de 0.5 g (2.0 mM) de Cp_2TiCl_2 dans 50 ml de toluène à température ambiante conduit à une coloration marron-rouge du milieu réactionnel. Après 2 h d'agitation, le mélange est traité selon le même mode opératoire que précédemment et on isole 0.65 g (0.97 mM; Rdt. 48%) de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$.

Synthèse de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (3)

A une solution verte de 1.1 g (5.15 mM) de Cp_2TiCl dans 60 ml de toluène, on ajoute lentement, par petites fractions successives et à température ambiante, une suspension de 1.0 g (5.15 mM) de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ dans 20 ml de toluène. Le milieu réactionnel devient vert foncé. Après 2 h d'agitation, on filtre, on évapore et on lave plusieurs fois à l'heptane. Le solide vert kaki obtenu est ensuite repris par du THF, et par addition d'heptane, puis refroidissement à -70°C , on isole par filtration 0.8 g (1.9 mM; Rdt. 37%) de paillettes vert émeraude.

Evolution de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ en $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ (4)

Le bimétallique, repris dans le toluène et agité à température ambiante pendant 2 jours, évolue avec changement de la coloration du vert au rouge foncé en un dérivé $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ caractérisé par son spectre infra-rouge en solution.

Synthèse de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]_2$ (2)

A partir de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. A une solution de 0.4 g (1.71 mM) dans 20 ml d'heptane, on ajoute à température ambiante 1.8 g (5.26 mM) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en solution dans 30 ml d'heptane: on observe la formation d'un précipité noir. Après 14 h d'agitation, le précipité est filtré, lavé au pentane froid, et on obtient après recristallisation dans un mélange toluène/heptane 1.0 g (0.92 mM, Rdt. 54%) de cristaux noirs dont les caractéristiques spectroscopiques sont identiques à celles de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]_2$ préparé selon [3].

A partir de Cp_2TiCl_2 ou de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$. L'addition d'une suspension de l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{Na}^+$ dans le toluène sur une solution toluénique de Cp_2TiCl_2 à raison de 6 moles d'anion pour 1 mole de dichlorure de titanocène ou de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$ avec un rapport molaire de 3/1 conduit au même complexe $[\text{Cp}_2\text{TiOCCo}_3(\text{CO})_9]_2$ isolé après filtration, lavage au pentane froid, puis recristallisation dans un mélange toluène/heptane.

A partir de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ou de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$. L'addition d'une solution toluénique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur le bimétallique $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (THF) (à raison de 2.5 moles pour 1 mole) ou sur $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ (avec un rapport de 1.5 mole/1 mole) en solution dans le toluène conduit au même complexe $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]_2$ isolé par recristallisation dans un mélange de toluène/heptane.

Synthèse de $\text{Cp}_2\text{V}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (5)

A partir du vanadocène et du dicobaltoctacarbonyl. On ajoute goutte à goutte à -20°C une solution marron de 0.65 g (1.9 mM) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans 20 ml d'heptane sur une solution violette de 0.7 g (3.8 mM) de vanadocène dans 20 ml d'heptane. Dès le début de l'addition, on observe la formation d'un précipité noir. Après une demi-heure d'agitation à -20°C , le précipité est filtré, lavé à l'heptane puis séché sous vide: p 1.2 g (Rdt. 89%).

Par condensation de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ sur Cp_2VCl . A une solution bleue de 0.5 g (2.3 mM) de Cp_2VCl dans 25 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -20°C une solution de 0.45 g (2.3 mM) d'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ dans 10 ml de THF. Après addition, on laisse remonter doucement la température et l'on agite 2 h. Le bimétallique est précipité par addition de pentane à froid. Par filtration, on isole 0.5 g (Rdt. 60%) de complexe 5.

Synthèse de $\text{Cp}_2\text{V}-\text{OCCo}_3(\text{CO})_9$ (7)

A une solution violette de 0.6 g (3.3 mM) de vanadocène dans 25 ml de toluène, on ajoute à température ambiante un excès de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dissous dans 40 ml de toluène. Le milieu réactionnel devient rouge et on observe la formation d'un précipité. Après 3 h d'agitation à température ambiante, le précipité est filtré, lavé au toluène, séché et on isole ainsi 0.65 g du complexe 6 $[(\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2)^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-]$. Le filtrat précédent est évaporé et le résidu solide est sublimé (10^{-1} torr, 30°C) pour éliminer l'excès de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Le résidu noir est alors recristallisé dans un mélange toluène/heptane et on isole 0.9 g de cristaux noirs.

Réactivité de $\text{Cp}_2\text{V}-\text{Co}(\text{CO})_4$

Avec le monoxyde de carbone. Une solution de 0.4 g de $\text{Cp}_2\text{V}-\text{Co}(\text{CO})_4$ dans 30 ml de toluène est placée sous atmosphère de CO. On observe alors une absorption immédiate avec formation d'un précipité jaune. Lorsque l'absorption a cessé le précipité est filtré, lavé au toluène et séché sous vide. On isole ainsi 0.4 g (Rdt. 86%) de $[(\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2)^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-]$. RMN (CD_3COCD_3): δ 5.9 (10 H: s).

Avec $\text{P}(\text{OMe})_3$. A une solution de 0.15 g de $\text{Cp}_2\text{V}-\text{Co}(\text{CO})_4$ dans 15 ml de toluène, on ajoute à -20°C 0.1 ml de triméthylphosphite. On observe immédiatement la formation d'un précipité rouge. Après une heure d'agitation, à température ambiante, ce précipité est filtré, lavé au toluène, puis séché sous vide. On obtient ainsi 0.15 g (Rdt. 59%) du complexe anionique $\text{Cp}_2\text{V}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. RMN (CD_3COCD_3): δ 5.2: 10 H: t (J 2.5 Hz); δ 3.8: 18H: d (J 8 Hz).

Synthèse des complexes $\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$ (1')

A partir de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$. A une solution de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$ dans 30 ml de toluène, on ajoute à température ambiante $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dissous dans 20 ml de toluène. La disparition du dimère de cobalt est suivie par infra-rouge. Après addition d'heptane et refroidissement à -70°C , le complexe attendu est isolé après. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$ (1'a): temps de réaction: 16 h. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph}$ (1'b): temps de réaction: 18 h. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (1'c): temps de réaction: 16 h. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ (1'd): temps de réaction: 48 h.

A partir de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$. A une solution de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ dans 30 ml de toluène, on ajoute à température ambiante une suspension en quantité stoechiométrique de l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{Na}^+$ dans 15 ml de toluène. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 h. Après filtration, addition d'heptane et refroidissement à -70°C , on isole le même complexe $\text{Cp}'_2\text{TiCl}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$, avec des rendements légèrement plus faibles que dans la méthode précédente.

Synthèse des complexes $\text{Cp}'_2\text{TiOCCo}_3(\text{CO})_9$ (4')

A partir de $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. A une solution de $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ dans 20 ml d'heptane, on ajoute à température ambiante une solution de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans 20 ml d'heptane.

Le milieu réactionnel devient rouge foncé. Après 16 h d'agitation à l'abri de la lumière puis refroidissement à -70°C , le solide est filtré puis recristallisé (sans chauffer) dans le mélange toluène/heptane. On obtient par filtration, suivie d'un lavage au pentane froid, des cristaux violet-noir de $\text{Cp}'_2\text{TiOCCo}_3(\text{CO})_9$. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$ (**4'a**). Rdt. 62%. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph}$ (**4'b**). Rdt. 49%. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (**4'c**). Rdt. 53%. $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ (**4'd**). Le complexe après recristallisation dans un mélange de toluène/heptane est toujours accompagné de traces de $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ et de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

A partir de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$. A une solution de $\text{Cp}'_2\text{TiCl}$ dans le toluène, on ajoute à température ambiante une suspension de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ dans le toluène. Après 24 h d'agitation à température ambiante et à l'abri de la lumière, le milieu réactionnel est filtré, évaporé, lavé au pentane froid et recristallisé dans le mélange toluène/heptane.

A partir de $\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$. L'addition d'une suspension dans le toluène de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ sur le dérivé polymétallique $\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]\text{Cl}$ en solution dans le toluène conduit au complexe $\text{Cp}'_2\text{Ti}[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]$ caractérisé par spectroscopie IR.

Complexes **5'**, **6'** et **7'**

Les vanadocènes substitués $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{V}$ et $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})_2\text{V}$ sont préparés par condensation des anions correspondants sur $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{THF}$.

A une solution de $\text{Cp}'_2\text{V}$ (1 M) dans l'heptane est ajoutée, à -20°C , une solution de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.5 M) dans l'heptane. Le complexe **6'** précipite et est isolé par filtration. Les eaux mères contiennent un mélange des complexes **5'** et **7'**. L'addition d'un excès de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ conduit à la formation exclusive du cluster **7'**.

Complexes $\text{Cp}'\text{Co}(\text{CO})_2$

Ces complexes sont des huiles dont les caractéristiques spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau 4.

$\text{CH}_3\text{COOCCo}_3(\text{CO})_9$

Purifié par chromatographie sur silice (éluant hexane). Recristallisation dans l'hexane. $F = 122^{\circ}\text{C}$.

References

- 1 D.A. Roberts et G.L. Geoffroy, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, (Eds) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Vol. 6, Chapitre 40; G.S. White et W.S. Douglas, *Organometallics*, 7 (1988) 903 et ref. citées; R.M. Bullock et C.P. Casey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 167 et ref. citées.
- 2 J. Martin et C. Moïse, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C55.
- 3 B. Stutte, U. Batzel, R. Boese et G. Schmid, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1603.
- 4 J.S. Merola, R.A. Gentile, G.B. Ansell, M.A. Modrick et S. Zentz, *Organometallics*, 1 (1982) 1731.
- 5 T.D. Tilley et R.A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 985.
- 6 J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, *N.J. Chimie*, 10 (1986) 93.
- 7 G. Fachinetti, S. Delnaro et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1046.
- 8 I.F. Urazowski, V.F. Ponomaryov, O. Gellert, I.E. Nifant'ev et D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 181.
- 9 D. Seyferth, J.E. Hallgren et P.L.K. Hung, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 265.
- 10 G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979) 397.

- 11 D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1972) 98.
- 12 J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *N.J. Chimie*, (1977) 211.
- 13 E.W. Abel et M.O. Dunsier, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 161.
- 14 W.P. Hart, D.W. Macomber et M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.
- 15 F.H. Kohler et W. Prossdorf, *Z. Naturforsch, B*, 32 (1977) 1026.
- 16 J.J. Eisch et R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, p. 75.
- 17 R.S.P. Coutts, P.C. Wailes et R.L. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 375.
- 18 B. Derseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) C24.