

Etude de la réactivité des thiourées dans la sphère de coordination de complexes oligonucléaires de Ruthénium

Autor(en): **Bodensieck, Ulf / Stoeckli-Evans, Helen / Süss-Fink, Georg**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **116 (1993)**

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-89408>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES THIOURÉES DANS LA SPHÈRE DE COORDINATION DE COMPLEXES OLIGONUCLÉAIRES DE RUTHÉNIUM

par

ULF BODENSIECK, HELEN STOECKLI-EVANS ET GEORG SÜSS-FINK

AVEC 6 FIGURES

AVANT-PROPOS

Le présent article est un condensé de chapitres choisis de la thèse de doctorat de l'un des auteurs (BODENSIECK 1992). Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie des organométalliques et de catalyse homogène de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel.

INTRODUCTION

Les thiourées englobent une famille de composés qui dérivent par substitution des atomes d'hydrogène du composé de base $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Les thiourées présentent un effet anticorrosif et quelques-unes de ces substances peuvent être employées pour protéger des surfaces métalliques (OZA *et al.* 1985, AGRAWAL et NAMBOODHIRI 1990, FONDA et SKAWAGFEH 1991). L'inhibition de corrosion exercée par les thiourées a été attribuée à l'adsorption de ces molécules à la surface métallique, mais les modes d'interaction sont encore inconnus (OZA *et al.* 1985).

Dans le but d'étudier le mécanisme de coordination des thiourées à plusieurs atomes métalliques, nous avons choisi, en tant que modèle moléculaire d'une surface métallique, le dodécacarbonyltriruthénium. Les résultats d'une étude de réactivité des thiourées $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{SC}(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ^iPr , ^tBu) et $\text{SC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ vis-à-vis du complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et les modes de fragmentation de ces molécules dans la sphère de coordination multicentre sont présentés.

Activation N-H

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la thiourée et ses dérivés N,N'-diméthylrique et N,N'-diphénylique se déroule déjà à température ambiante: dans les clusters $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}\eta_2\text{-R}^1\text{NCSNHR}^2)$ (fig. 2, composé 1: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$,

fig. 2, composé **2**: $R^1=R^2=Me$, fig. 2, composé **3**: $R^1=R^2=Ph$) formés, un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$ -thiouréato ponté une ossature métallique triangulaire; l'atome de soufre lie deux atomes métalliques alors que l'un des deux atomes d'azote est coordonné d'une manière terminale au troisième atome de ruthénium. Un ligand hydrure, qui a été séparé de la thiourée par activation N-H, ponté les atomes métalliques coordonnés au soufre (BODENSIECK *et al.* 1990a).

Activation C-S

En faisant réagir le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec du $\text{SC}(\text{NH}Et)_2$ et du $\text{SC}(\text{NH}Pr)_2$, on n'obtient pas seulement le complexe trinuéculaire analogue $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{-}(\mu\text{-}\eta^2\text{-EtNCONH}Et)$ (fig. 2, composé **4**), mais aussi les clusters tétranucléaires (fig. 3) $\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NHR})_2]^2$ (**5**: $R=Et$, **7**: $R=iPr$) et $\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NH}Et)_2]$ (**6**: $R=Et$, **8**: $R=iPr$). De plus, le cluster hexanucléaire $\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNH}Et)(\mu\text{-}\eta^2\text{-EtNCSNH}Et)$ (**9**) est formé en petites quantités par la réaction avec la diéthylthiourée. Les atomes de soufre, comme des ligands dialkyldiamino-carbéniques, résultent d'une rupture de la liaison C-S de la thiourée employée.

Les clusters tétranucléaires **5-8** (fig. 3) ont une ossature métallique presque plan-carré, rattachée par deux ponts μ_4 -soufre. L'arrangement de ces ligands carbéniques dans **5** et **7** est étonnant: ils ne sont pas seulement coordonnés à des atomes de ruthénium voisins, mais ils sont aussi alignés dans la même direction. Pour **6** et **8** (fig. 3), un ligand carbénique est remplacé formellement par un ligand carbonyle (BODENSIECK *et al.* 1992b).

Dans le complexe **9**, les six atomes de ruthénium sont arrangés en forme de bateau: les deux arêtes opposées d'un trapèze presque plan formé par quatre atomes métalliques sont pontées par des atomes de ruthénium. Ces atomes sont alignés du même côté du trapèze. Les bords pontés de cette manière ont des distances métal-métal remarquablement longues [3.081(3) Å, 3.231(3) Å]. Du côté tourné vers les ponts de ruthénium, le trapèze est coiffé par un ligand de μ_4 -soufre. De l'autre côté, l'ossature métallique est pontée par un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$ -diéthylthiouréato et par un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2$ -diéthyldiaminocarbénique. L'atome de soufre du ligand thiourée lie une arête du trapèze sous forme de pont, alors qu'un atome d'azote est coordonné à l'atome de ruthénium qui recouvre ce bord. Le ligand diaminocarbénique est coordonné d'une manière semblable: un atome d'azote est μ_3 -ponté au bord opposé et l'atome de carbone du ligand carbénique est μ_2 -ponté au ruthénium restant (BODENSIECK *et al.* 1993).

La réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la tétraméthylthiourée dans le THF à reflux conduit aux complexes tétranucléaires $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2\text{-}[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (fig. 3, composé **10**) et $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ (**11**), analogues à **5-8** (BODENSIECK *et al.* 1992d).

Sous pression de méthane et en utilisant le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en excès, on obtient, par contre, le cluster pentanucléaire anionique $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}^5(\mu_2\text{-CO})_3\text{-}(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-S})]^-$ (fig. 4, composé **12**). L'anion est facilement précipité sous forme de sel de tétraméthylformamidinium dans une solution concentrée de dichlorométhane du mélange réactionnel. En essayant de cristalliser **12** en présence de $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$, le complexe se déprotone pour former le dia-

nion $[\text{Ru}_5(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-S})]^{2-}$ (**13**). Le composé neutre $(\mu_2\text{-H})_2\text{Ru}_5(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-S})$ (**14**) peut être obtenu par protonation: en ajoutant HBF_4 à une solution diluée de **12**, le cluster neutre **14** précipite quantitativement. Dans des solvants apolaires, la solubilité de **14** est faible. Dans des solvants polaires comme le THF, par contre, **14** est dissous en formant spontanément **12**. Tous les trois clusters possèdent la même ossature: L'analyse aux rayons X de **13** montre un arrangement pyramidal carré de cinq atomes de ruthénium. Le côté ouvert de la pyramide est coiffé par un atome de soufre, ce qui conduit ainsi à une géométrie pseudo-octaédrique (BODENSIECK *et al.* 1992a).

Si la réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ sous pression de méthane est exécutée en utilisant un excès de thiourée, elle ne conduit pas à **12**, mais à l'anion hexanucléaire $[(\mu_3\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-S})_3]^-$ (fig. 4, composé **15**). Comme **12**, l'anion **15** cristallise sous forme de sel de tétraméthylformamminium dans une solution concentrée de dichlorométhane. L'anion **15** comporte une ossature métallique hexanucléaire presque planaire formant un grand triangle. Celui-ci est composé de quatre petits triangles. Quant à eux, les trois triangles périphériques sont pontés par des ligands μ_3 -soufre, le triangle central est coiffé par un ligand $\mu_3\text{-H}$. Tous les trois atomes de soufre se trouvent du même côté du plan métallique, tandis que l'hydrure est coordonné de l'autre côté du cœur métallique (BODENSIECK *et al.* 1991).

Activation C-H

D'autres types de clusters sont formés dans la réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec la N,N'-ditertiobutylthiourée (fig. 5): dans les produits $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})$ (**16**) et $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})]$ (**17**) non seulement une rupture de la liaison C-S de la thiourée est observée, mais en plus, la liaison C-H d'un groupe tertio-butyle est additionnée de manière oxydante à un atome de ruthénium. Cette activation C-H a lieu dans l'obscurité et à température ambiante. L'ossature métallique de **16** consiste en un triangle de ruthénium qui lie les fragments de la thiourée employée: l'atome de soufre coiffe le triangle, pendant que l'atome de carbone du groupe carbénique et l'atome de carbone d'un groupe tertio-butyle sont coordonnés à un des atomes de ruthénium. Dans **17**, l'ossature du cluster consiste aussi en un triangle de ruthénium qui est coiffé par un atome de soufre. Contrairement à **16**, le ligand η^2 -diaminocarbénique est attaché à un quatrième atome de ruthénium coordonné au ligand soufre, qui est ainsi coordonné à quatre atomes de ruthénium de manière pseudo-tétraédrique (BODENSIECK *et al.* 1990b).

L'irradiation UV d'une solution de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ dans le THF à température ambiante conduit à la formation de $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (**18**). Le complexe **18** est un dérivé de **17** et contient un métallacycle à quatre atomes, $\text{Ru-CH}_2\text{-NMe-CNMe}_2$ (BODENSIECK *et al.* 1992d).

Dans les conditions thermiques modérées (THF, reflux), la réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec du $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ donne non seulement des traces de **18** mais aussi les complexes $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (**19**) et $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (**20**). Le complexe **19**, sensible

à la lumière, est un dérivé de 16; il est seulement isolé si la réaction est réalisée dans l'obscurité. Son isomère **20**, par contre, est stable à la lumière. Dans le cas de **20**, un ligand méthylènetriméthylidiaminocarbène relie deux atomes de ruthénium (BODENSIECK *et al.* 1992d).

Activation C-N

En augmentant la température à 140°C, la réaction du $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ produit les nouveaux clusters (fig. 6) $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}-(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (**21**), $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2-(\mu_4\text{-S})_2$ (**22**) et $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (**23**). Ces composés résultent entre autres de la rupture d'une liaison C-N de la thiourée employée.

L'ossature de **21** consiste en quatre atomes de ruthénium arrangés d'une manière «papillon». Les côtés ouverts de ce cluster sont pontés par deux atomes de μ_3 -soufre. La base de l'ossature du cluster porte un ligand diméthylaminocarbynique pontant. Comme dans **18**, un atome de ruthénium supplémentaire, portant un ligand $\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2$, est coordonné à l'un des deux atomes de soufre. Dans le composé **22**, cinq atomes de ruthénium constituent un squelette métallique qui est complété par deux ligands μ_3 -soufre pour donner une bipyramide pentagonale déformée. Deux arêtes de l'ossature métallique sont pontées par des ligands μ_2 -diméthylaminocarbynique. Dans le cas **23**, quatre atomes de ruthénium forment une ossature presque plan-carré, pontée des deux côtés par des ligands μ_4 -soufre. Contrairement aux autres clusters de ce type présentés jusqu'ici, un ligand dicarbénique bidenté est lié à un des atomes métalliques (BODENSIECK *et al.* 1992c).

CONCLUSION

La réaction d'une série de thiourées sur le dodécarbonyltriruthénium a conduit à une diversité déconcertante de produits, dont la caractérisation structurale n'a pas seulement révélé différents modes de fragmentation des thiourées sur une surface métallique, mais aussi de nouvelles structures de l'ossature métallique de complexes oligonucléaires. Notamment les nouveaux complexes hexanucléaires qui ont été synthétisés dans le cadre de cette étude séduisent par l'esthétique de leurs architectures moléculaires.

Résumé

La fragmentation des thiourées sous l'influence de plusieurs atomes métalliques a été démontrée. Réagissant avec le dodécarbonyltriruthénium, les molécules de thiourées se désintègrent par activation des liaisons N-H, C-S, C-H ou C-N; les fragments résultant sont fixés à des atomes de ruthénium, ce qui donne naissance à de nouveaux complexes oligonucléaires comprenant des cœurs métalliques intéressants.

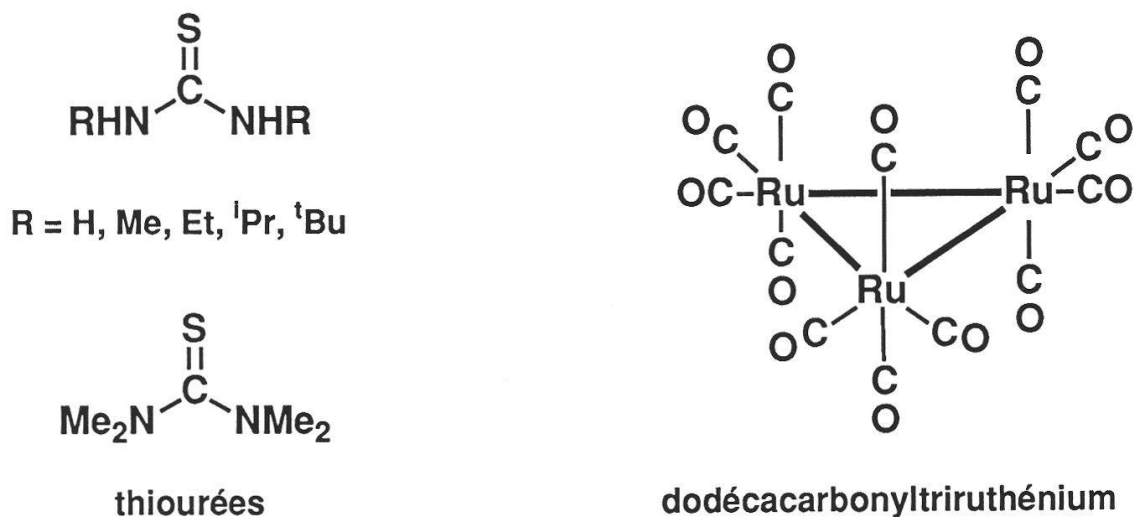


Fig. 1 — Système réactionnel de l'étude de réactivité des thiourées vis-à-vis d'un cluster métallique trinucéaire carbonylé



| R | Composé |
|----|---------|
| H | 1 |
| Me | 2 |
| Ph | 3 |
| Et | 4 |

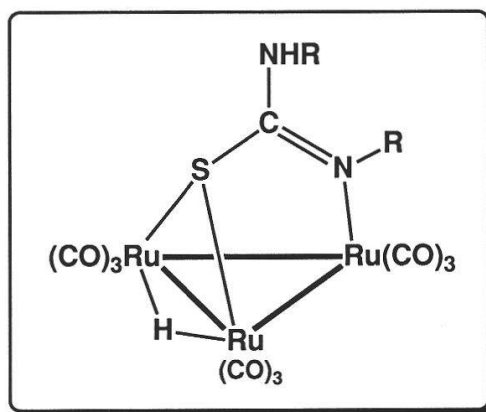
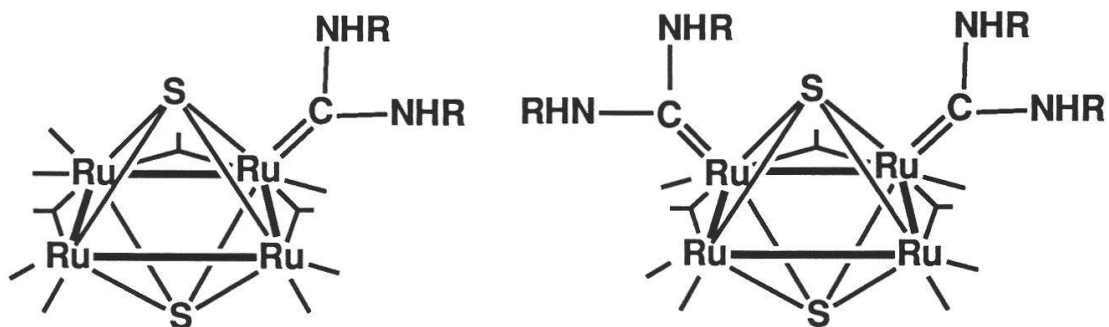
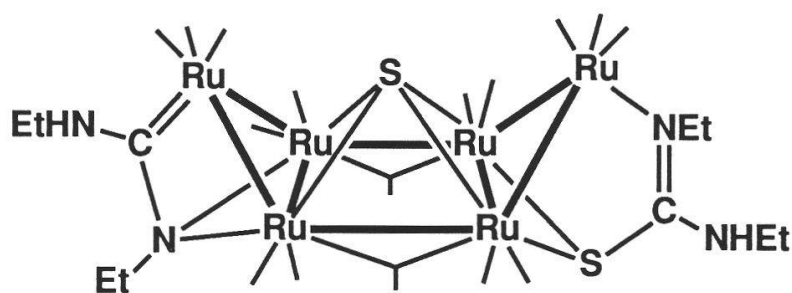


Fig. 2 — Activation N-H de la thiourée et des dérivés diméthylque, diphénylique et diéthylique sur le dodécacarbonyltriruthénium

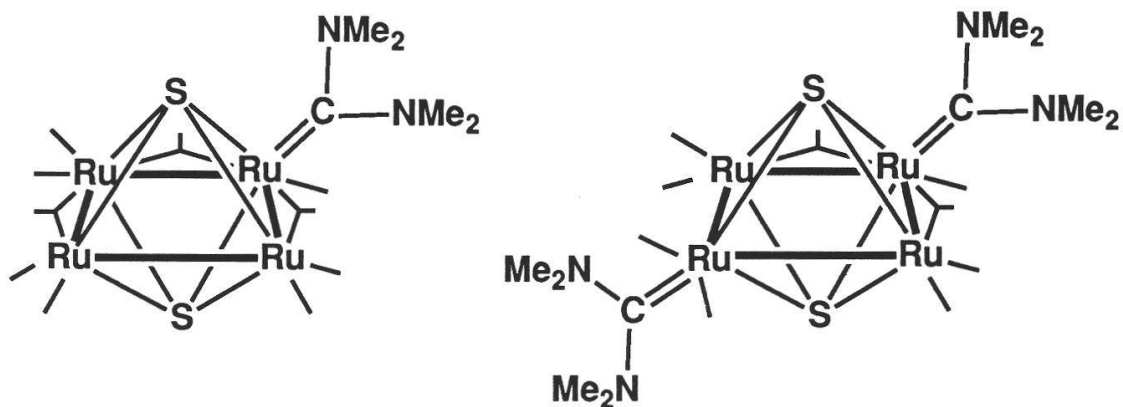


R = Et: 6, R = ⁱPr: 8

R = Et: 5, R = ⁱPr: 7



9



11

10

Fig. 3 — Produits d'activation C-S de la réaction des thiourées diéthylique, diisopropylique et tétraméthylque sur le dodécacarbonyltriruthénium

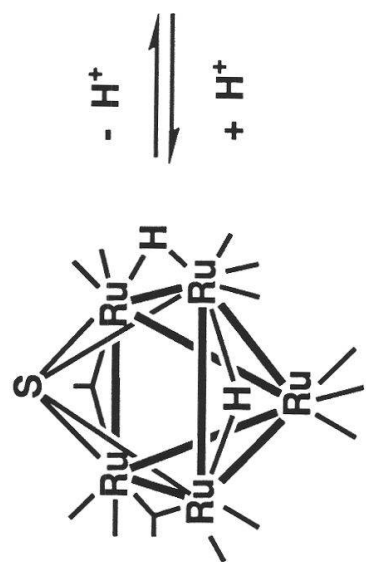
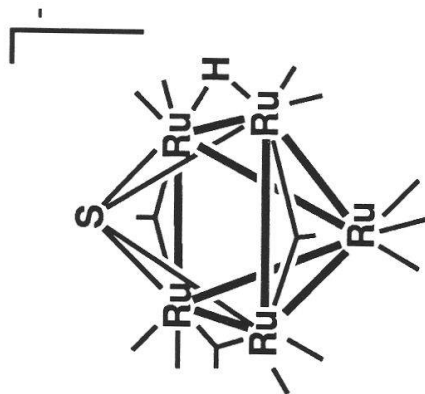
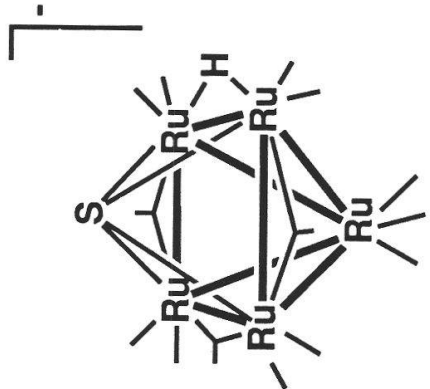
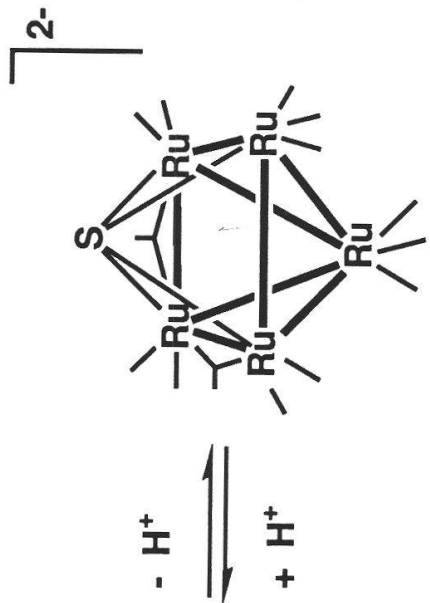
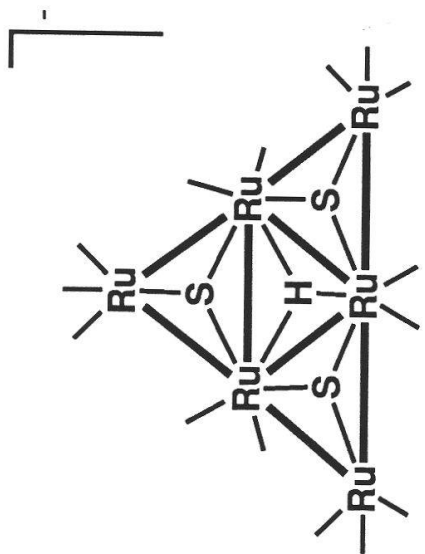


Fig. 4 — Composés isolés de la réaction d'activation C-S de la tétraméthylthiourée sur le dodécarbonyltriruthénium

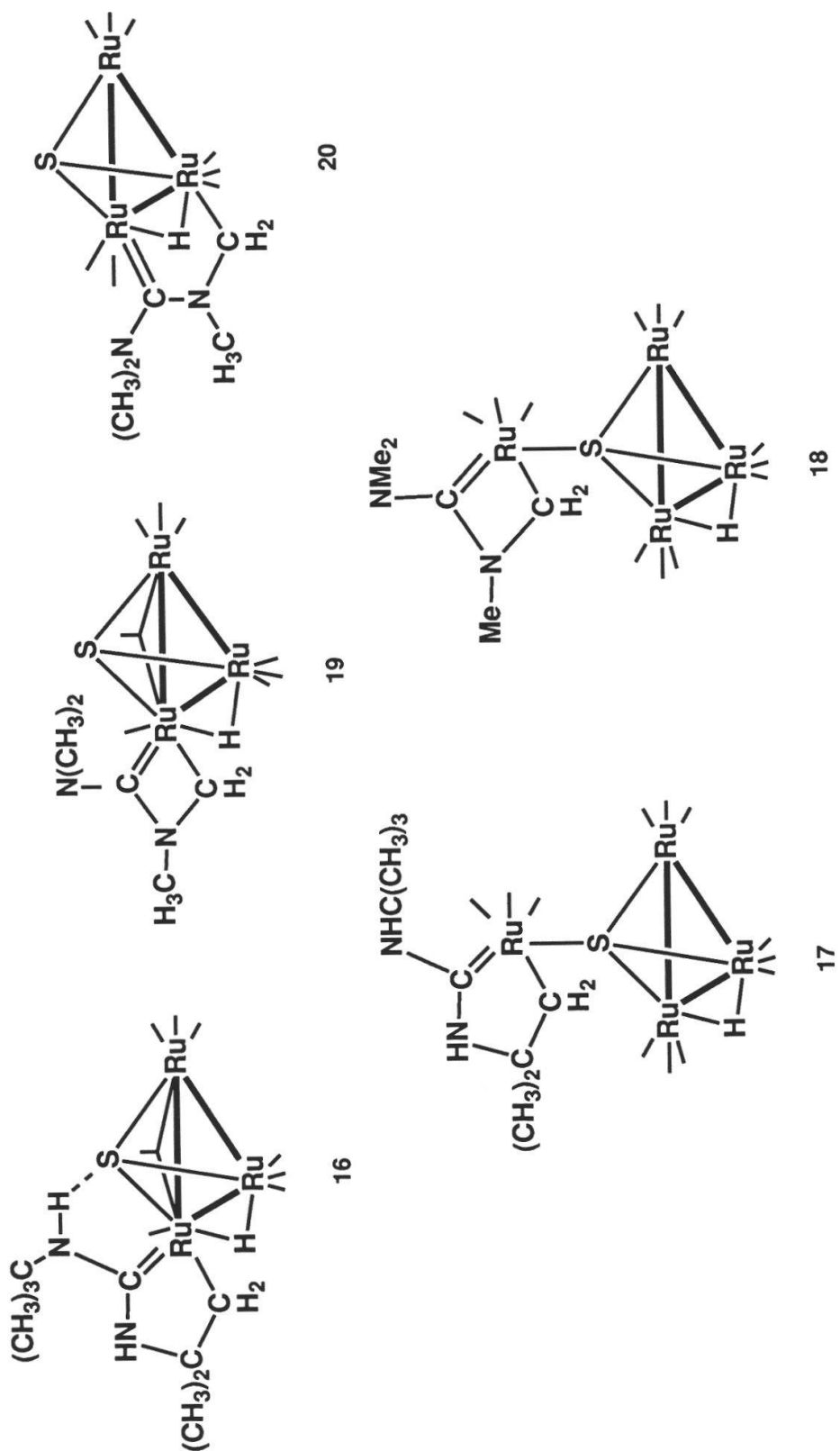


Fig. 5 – Produits isolés résultant de la réaction d'activation C-H des thiourées ditertiobutylique et tétraméthylque sur le dodécacarbonyltriruthénium

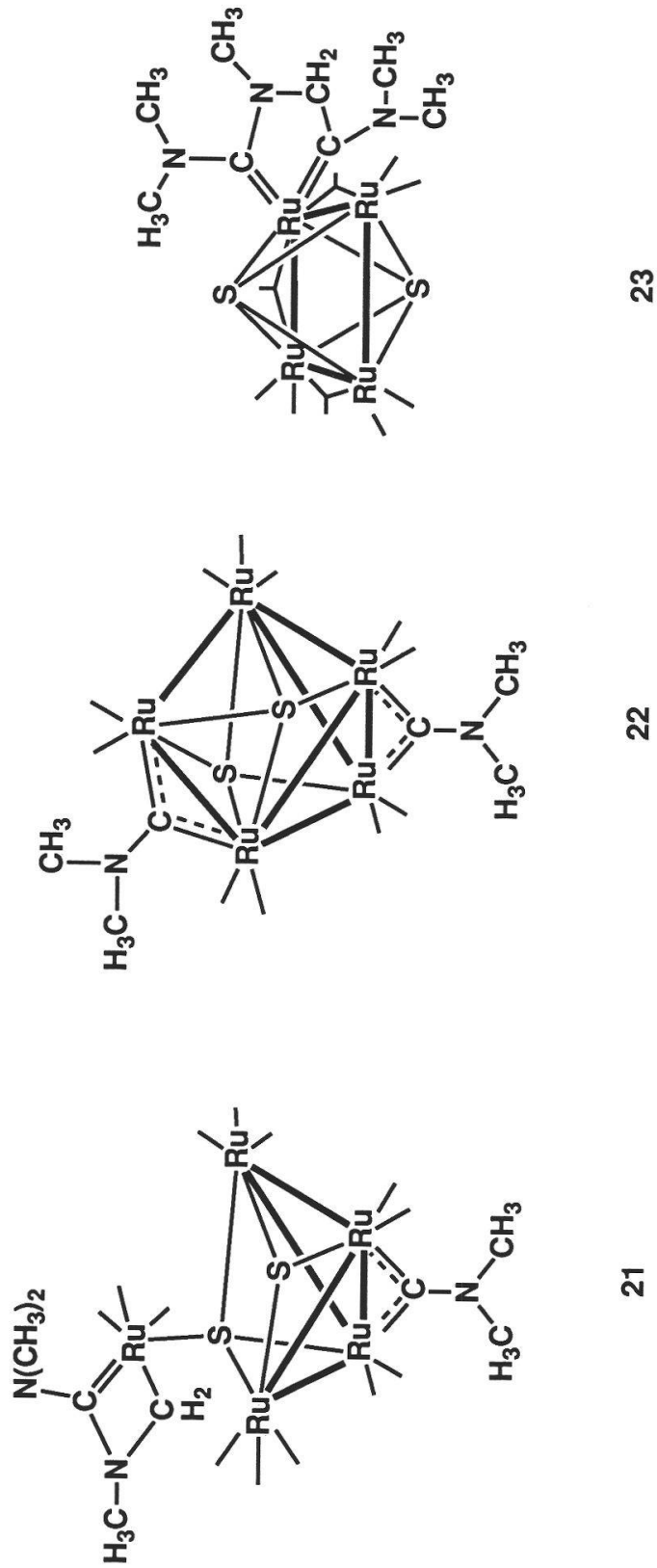


Fig. 6 — Produits isolés de la réaction d'activation C-N de la tétraméthylthiourée sur le dodécacarbonyltriruthénium

Summary

It has been shown that thioureas decompose in the reaction with dodecacarbonyl-triruthenium under the influence of several metal atoms. This fragmentation occurs under activation of N-H, C-S, C-H or C-N bonds; the resulting fragments are fixed to ruthenium atoms and give rise to the formation of novel oligonuclear complexes containing interesting metal cores.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass Thioharnstoffe bei der Umsetzung mit Triruthenium-dodecacarbonyl unter dem Einfluss mehrerer Metallatome in verschiedenartige Bruchstücke zerfallen. Diese Fragmentierung verläuft unter Aktivierung von N-H-, C-S-, C-H- oder C-N-Bindungen des Thioharnstoffmoleküls; die Bruchstücke werden an Rutheniumatomen fixiert und geben Anlass zur Bildung überraschend neuartiger Mehrkernkomplexe mit interessanten Metallgerüststrukturen.

BIBLIOGRAPHIE

- AGRAWAL, R. et NAMBOODHIRI, T. K. G. — (1990). *Corros. Sci.* 30: 37.
- BODENSIECK, U. — (1992). Beiträge zur Koordinationschemie von Thioharnstoffen: Reaktionen mit Carbonylkomplexen des Rutheniums sowie des Chroms und Wolframs. *Thèse doctorat sci. Inst. Chim. Univ. Neuchâtel.*
- BODENSIECK, U., HOFERKAMP, H., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1993). *J. Chem. Soc. Dalton Transact.*, 127.
- BODENSIECK, U., MEISTER, G., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1992a). *J. Chem. Soc. Dalton Transact.*, 2131.
- BODENSIECK, U., SANTIAGO, J., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1992b). *J. Chem. Soc. Dalton Transact.* 255.
- BODENSIECK, U., STOECKLI-EVANS, H., RHEINWALD, G. et SÜSS-FINK, G. — (1992c). *J. Organomet. Chem.* 433: 167.
- BODENSIECK, U., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1990a). *Chem. Ber.* 123: 1603.
- BODENSIECK, U., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1990b). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 267.
- BODENSIECK, U., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1991). *Angew. Chem.* 103: 1147, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30: 1126.
- BODENSIECK, U., STOECKLI-EVANS, H. et SÜSS-FINK, G. — (1992b). *J. Organomet. Chem.* 433: 149.
- FOUDA, A. S. et SKAWAGFEH, S. T. — (1991). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 127: 30.
- OZA, R. M., VADHER, P. C., PATEI, A. B. et VORA, J. C. — (1985). *J. Electrochem. Soc. India* 34: 143.

Adresse des auteurs:

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, avenue de Bellevaux 51,
CH-2000 Neuchâtel, Suisse.