

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE DU NIOBIUM

VIII*. ETUDE DÉTAILLÉE DE LA RÉACTION D'ACÉTYLÉNIQUES PÉRFLUORÉS AVEC $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$: MISE EN ÉVIDENCE DE LA COUPURE DE LIAISON C—F, DE LA FORMATION DE LIAISON Nb—F ET DE LA RÉDUCTION DU NIOBIUM. STRUCTURE CRISTALLINE D'UN DÉRIVÉ NIOBIACYCLOPENTADIÈNE

JEAN SALA-PALA, JACQUES AMAUDRUT, JACQUES E. GUERCHAIS,

*Laboratoire de chimie inorganique moléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS,
 No. 822, Faculté des Sciences et Techniques, 6, Avenue V. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cedex
 (France)*

RÉNÉ MERCIER, JACQUES DOUGLADE,

*Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 25030 Besançon-
 Cedex (France)*

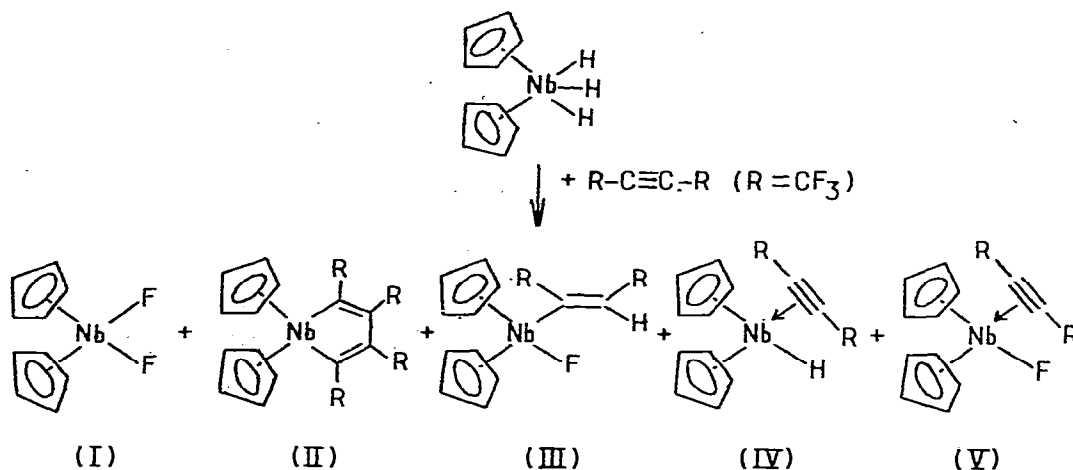
et JEAN GÉRARD THEOBALD

*Laboratoire d'électronique, Faculté des Sciences et des Techniques, 25030 Besançon-Cedex
 (France)*

(Reçu le 26 juin 1980)

Summary

Hexafluorobutyne ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3 = \text{hfb}$) reacts with Cp_2NbH_3 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) affording five new complexes I–V, whose structures have been studied by mass,



* Pour partie VII voir réf. 13.

IR, ESR and NMR spectroscopy. The X-ray study of II shows the presence of a planar NbC₄ ring Nb—C(1): 2.25(5); C(1)—C(2): 1.31(7); C(2)—C(3): 1.53(8); C(3)—C(4): 1.34(7); C(4)—Nb: 2.23(5) Å. With trifluoropropyne (CF₃C≡CH = tfp), only the analog of III, i.e. Cp₂NbF(tfpH), has been isolated.

Résumé

L'hexafluorobutyne (hfb = CF₃C≡CCF₃) réagit avec Cp₂NbH₃ (Cp = η⁵-C₅H₅) pour donner cinq nouveaux complexes I à V, qui ont été étudiés par différentes techniques (spectrographie de masse, IR, RPE et RMN). L'étude par diffraction X de II montre la présence d'un cycle NbC₄ plan (Nb—C(1): 2.25(5); C(1)—C(2) 1.31(7); C(2)—C(3): 1.53(8); C(3)—C(4): 1.34(7); C(4)—Nb: 2.23(5) Å). Avec le trifluoropropyne (tfp = CF₃C≡CH), seul le complexe Cp₂NbF(tfpH), analogue du dérivé III, a pu être isolé.

Introduction

La recherche d'une meilleure compréhension des phénomènes de catalyse par les dérivés métalliques a entraîné la parution, durant les dernières années, de nombreux travaux relatifs à l'interaction de molécules organiques avec les complexes des métaux de transition. Compte tenu de l'importance industrielle de l'hydrogénation catalytique des dérivés organiques insaturés, la réaction d'oléfines et d'acétyléniques avec des hydrures métalliques a été l'objet d'une attention particulière. Parmi les nombreux articles consacrés à ce sujet [1], nous relèverons une étude très détaillée de la réactivité de divers acétyléniques R¹C≡CR² vis-à-vis des hydrures Cp₂MoH₂ et Cp₂WH₂ (Cp = η⁵-C₅H₅) [2]. Nakamura et Otsuka ont montré que cette réactivité dépendait fortement de la nature des substituants R¹ et R². Avec des substituants électro-attracteurs se produit une insertion dans une liaison M—H, ce qui conduit à un dérivé σ-alkylénylie de type Cp₂MH(R¹C=CR²H). C'est notamment le cas lorsque R¹=R²=CF₃ où le dérivé obtenu correspond à une insertion *trans* et lorsque R¹=R²=CH₃CO₂ où on observe par contre une insertion *cis*. Dans le cas de substituants peu ou pas électro-attracteurs, l'acétylénique réagit pour donner, par une réaction de substitution, le composé Cp₂M(R¹C≡CR²); une deuxième molécule d'acétylénique, récupérant les deux hydrogènes initialement fixés sur le métal, est alors transformée en l'oléfine correspondante.

Dans le cas du niobium, voisin du molybdène dans la classification périodique, l'hydrure, qui admet pour formule Cp₂NbH₃ [3], conduit, par réaction avec les acétyléniques, aux dérivés A de type [Cp₂NbX(R¹C≡CR²)] (X = H; R¹ = R² = Me, n-Pr; R¹ = Me; R² = i-Pr, n-Pr) (Voir formule IV) pour lesquels deux isomères ont été mis en évidence par RMN ¹H lorsque les groupes R¹ et R² sont de natures différentes [4]. Ces complexes se transforment en leurs analogues iodés A' (X = I) lors de la réaction avec l'iodure de méthyle alors que par action de CO on obtient les composés Cp₂Nb(CO)(R¹C=CR²H) par suite de l'insertion de l'acétylénique dans la liaison Nb—H. Quant aux analogues chlorés A'' (X = Cl), ils ont été récemment synthétisés par réaction des acétyléniques sur Cp₂NbCl₂ en présence d'amalgame de sodium [5].

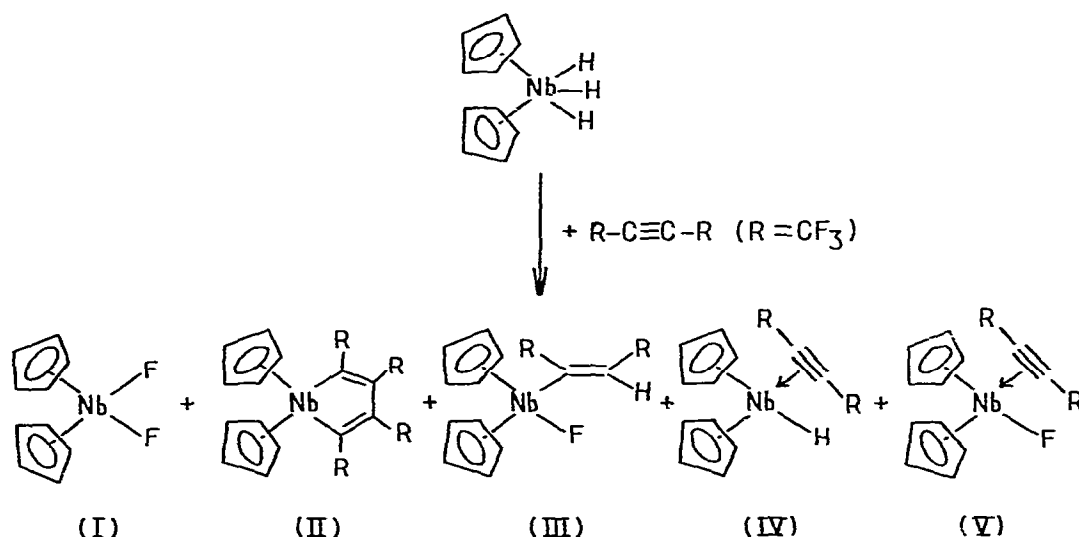
Afin d'avoir une idée plus précise sur le phénomène d'isomérisie signalé ci-dessus, nous avons étudié la réaction de Cp_2NbH_3 avec divers acétyléniques fluorés, la présence de fluor sur le groupement organique devant permettre, par l'intermédiaire de la RMN ^{19}F , l'obtention de renseignements supplémentaires susceptibles de conduire à une meilleure compréhension du phénomène.

Les expériences réalisées avec l'hexafluorobutyne ($\text{hfb} = \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$) et le trifluoropropyne ($\text{tfp} = \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$), qui font l'objet de ce travail, ne nous ont pas permis de résoudre le problème de l'isomérisie mais ont conduit à l'obtention de complexes originaux que nous décrivons ci-dessous.

Résultats

1. Avec l'hexafluorobutyne

En solution dans le benzène ou le toluène, l'hexafluorobutyne et Cp_2NbH_3 réagissent dans des conditions expérimentales variées (réaction à température ambiante, réaction thermique, réaction photochimique) pour donner cinq complexes:



Le complexe I qui précipite lors de la réaction, a été identifié comme étant le dérivé difluoré Cp_2NbF_2 sur la base des résultats analytiques, de son spectre infrarouge (avec notamment la présence sur le spectre d'absorptions attribuables à $\nu(\text{Nb}-\text{F})$ vers 500 cm^{-1} [6]) et de son spectre RPE. Sur ce dernier apparaissent dix raies principales (par suite de l'interaction de l'électron célibataire avec le noyau ^{93}Nb : $I = 9/2$; abondance naturelle 100%), chacune de ces dix raies existant en fait sous forme de triplet par suite d'un couplage superhyperfine avec les deux fluors ^{19}F ($I = 1/2$; abondance naturelle 100%).

Les dérivés II à V sont des complexes métalliques contenant l'hexafluorobutyne. Ils sont isolés par chromatographie du filtrat obtenu après filtration du précipité I.

Les résultats analytiques du composé II correspondent à la présence de deux molécules de hfb et de deux groupes Cp par atome de niobium. L'obtention



Fig. 1. Spectre RPE du complexe $\text{Cp}_2\text{NbF}(\text{hfbH})$ (III) (solvant: toluène, température ~ 300 K). Les structures hyperfine et superhyperfine proviennent de l'interaction de l'électron célibataire avec les noyaux ^{93}Nb ($I = 9/2$) et ^{19}F ($I = 1/2$).

d'un spectre RPE (dix raies) montre le paramagnétisme du complexe et la réduction du niobium par rapport au produit de départ. Plusieurs hypothèses de structure pouvant alors être envisagées (dérivé di- σ -alkylényle par suite d'une insertion de hfb dans deux liaisons Nb—H; dérivé de type η^2 -cyclobutadiène [7], dérivé niobiacyclopentadiène [8]), ce dérivé a été étudié par diffraction X (voir ci-dessous).

Aux complexes III, IV et V correspond, d'après l'analyse, un rapport hfb/ Cp_2Nb égal à 1.

Le dérivé III, de couleur violette, est un complexe du niobium(IV): il présente un spectre RPE sur lequel on observe une structure superhyperfine due à une interaction supplémentaire avec un atome X de spin $\frac{1}{2}$ (Fig. 1). Ce résultat, associé à la présence sur le spectre infrarouge, d'une bande à 1602 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{C}=\text{C})$, amène à attribuer à III une formule de type $\text{Cp}_2\text{NbX}(\text{hfbH})$ correspondant à l'insertion de l'hexafluorobutyne dans une liaison Nb—H. Les résultats analytiques, l'examen du spectre de masse et du spectre infrarouge (bandes $\nu(\text{Nb}-\text{F})$) indiquent clairement que X est non pas un atome d'hydrogène mais un atome de fluor et que III admet donc pour formule $\text{Cp}_2\text{NbF}(\text{hfbH})$. On peut constater que la constante de couplage superhyperfine notée en RPE (28 G) laissait présager un tel résultat, cette valeur étant analogue à celle relevée dans Cp_2NbF_2 et nettement supérieure à celles trouvées (11 G) dans des dérivés à liaison Nb—H comme Cp_2NbH_2 et $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{t-Bu})$ [9]. D'autre part, la constante de couplage $J(\text{FF})$ (~ 11 Hz) observée en RMN ^{19}F semble indiquer plutôt une insertion *cis* ($J(\text{FF})$ habituel: 8–15 Hz) qu'une insertion *trans* ($J(\text{FF}) < 5$ Hz) [10].

La finesse des pics observés en RMN ^1H et ^{19}F indique que le complexe IV est diamagnétique. Ce fait, ainsi que l'existence sur le spectre infrarouge d'une bande intense à 1785 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ *, permettent de proposer pour (IV) une formule de type $\text{Cp}_2\text{NbX}(\text{hfb})$. Compte tenu de l'analyse centésimale et de l'absence sur le spectre infrarouge de bandes attribuables à $\nu(\text{Nb}-\text{F})$, la formule $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{hfb})$ a été retenue. On peut noter cependant que l'existence d'une liaison Nb—H n'a pas été mise en évidence de manière indiscutable: en RMN ^1H , aucun pic attribuable à un proton lié au niobium n'a été décelé malgré un examen attentif du domaine 0 à -15 ppm (TMS) mais cela peut être dû à un élargissement quadripolaire attribuable au niobium; en infrarouge, il est très

* Cette bande est pointée à 1790 cm^{-1} dans le complexe $\text{Cp}_2\text{NbCl}(\text{hfb})$ [5].

TABLEAU 1

COMPARAISON DES DISTANCES (Å) ET DES ANGLES (°) DANS CINQ COMPLEXES CONTENANT UN METALLOCYCLE DE TYPE $[M]C(R)=C(R)C(R)=C(R)$ (a) ce travail ($R = CF_3$), (b) voir réf. 8a ($R = CF_3$), (c) voir réf. 8b ($R = CF_3$), (d) voir réf. 16 ($R = C_6H_5$)

[M]	Cp_2Nb^a	$RhCl(Sb\phi_3)_2^b$	$RhCl(H_2O)/Cp_2Ti^d$ ($AsMe_3$) $_2^c$	Cp_2Hf^d	
M—C(1)	2.25(5)	2.000(10)	2.047(16)	2.172(5)	2.22(2)
M—C(4)	2.23(5)	1.964(11)	1.998(16)	2.141(5)	2.18(2)
C(1)—C(2)	1.31(7)	1.330(16)	1.311(24)	1.369(6)	1.39(3)
C(2)—C(3)	1.53(8)	1.388(14)	1.433(26)	1.495(6)	1.51(3)
C(3)—C(4)	1.34(7)	1.367(15)	1.346(23)	1.370(6)	1.36(2)
C(1)—M—C(4)	75(3)	77.2(4)	80.2(6)	80.3(2)	78.7(8)
M—C(1)—C(2)	116(4)	116.4(7)	114.3(12)	111.0(3)	114.1(8)
C(1)—C(2)—C(3)	116(5)	116.1(9)	114.9(15)	118.5(4)	114(2)
C(2)—C(3)—C(4)	118(5)	111.4(10)	117.4(15)	117.4(4)	120(2)
C(3)—C(4)—M	115(4)	118.8(7)	113.2(12)	112.5(3)	113.1(8)

cycles C_5H_5 , symétriques par rapport à ce plan, sont donc en positions exactement éclipsées (voir Fig. 2).

Malgré un facteur de reliabilité de qualité moyenne (0.107) par suite d'une forte agitation thermique notamment au niveau des atomes de fluor, cette détermination structurale révèle donc sans ambiguïté la présence d'un métallocycle plan de type NbC_4 (voir Fig. 2 et Tableau 1). Ce cycle est constitué par deux liaisons Nb—C quasiment identiques (Nb—C(1): 2.25(5) Å; Nb—C(4): 2.23(5) Å) faisant entre elles un angle de 75° (3). Les deux liaisons suivantes C=C (C(1)—C(2): 1.31(7) Å; C(3)—C(4): 1.34(7) Å) sont également équivalentes aux incertitudes près et ont des longueurs normales pour des doubles liaisons (valeurs habituelles aux environs de 1.33 Å). Ce métallocyclopentadiène est bouclé par la liaison C(2)—C(3) dont la longueur (1.53(8) Å) est caractéristique d'une simple liaison. Le problème de la délocalisation du système d'électrons π de dérivés métallocyclopentadiènes a été récemment abordé par Thorn et Hoffmann [12]. Les distances trouvées dans le dérivé II confirment les résultats de ces auteurs à savoir un système π demeurant essentiellement localisé entre C(1), C(2) d'une part, C(3), C(4) d'autre part.

La géométrie de l'entité Cp_2Nb est comparable à celle déjà mise en évidence dans d'autres complexes [13—15]: les dix liaisons Nb—C ont une longueur moyenne de 2.38 Å (valeurs extrêmes: 2.34(6) Å et 2.41(6) Å); les liaisons C—C des cycles ont des longueurs allant de 1.21 à 1.48 Å avec des écarts-types de 0.08 Å qui expliquent cette distribution étendue; leur moyenne est de l'ordre de 1.35 Å.

Discussion

Alors que les divers acétyléniques étudiés par Labinger et Schwartz [4] réagissent avec Cp_2NbH_3 pour conduire aux seuls dérivés $Cp_2NbH(R^1C\equiv CR^2)$, l'hexafluorobutyne donne, outre le produit IV de même type que ci-dessus, quatre autres composés qui ont été isolés et identifiés (I, II, III, V). Avec le trifluoropropyne, la réaction ne provoque pas la formation du complexe Cp_2NbF_2 , et

seul a pu être isolé le composé VI, $\text{Cp}_2\text{NbF}(\text{tfpH})$, analogue du dérivé III, les autres produits formés n'ayant pu être caractérisés.

L'obtention de ces divers composés indique clairement que la réaction entre Cp_2NbH_3 et les acétyléniques fluorés est particulièrement complexe puisque peuvent se produire concomitamment la coupure de liaison C—F, la formation de liaison Nb—F et la réduction du niobium.

Le clivage de liaison C—F de l'hexafluorobutyne, quoique rare, a déjà été observé par d'autres auteurs. Ainsi en faisant réagir hfb sur des anions carbonyles $[\text{M}]^- = [\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, Goodfellow et coll. [17] obtiennent des dérivés alléniques de type $[\text{M}]-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}=\text{CF}_2$, un produit dinucléaire de type $[\text{M}]-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-[\text{M}]$ étant également isolé avec le rhénium. Quant à Treichel et coll. [18], ils ont caractérisé par diffraction X, un complexe dinucléaire du chrome où la molécule d'hexafluorobutyne de départ a perdu quatre de ses six atomes de fluor.

La formation de liaison Nb—F à partir de composés à liaisons C—F n'avait semble-t-il jamais été mise en évidence. De nombreux composés fluorés sont connus dans la chimie de coordination du niobium mais les fluors y sont introduits soit à partir d'acide fluorhydrique, soit à partir de fluorures métalliques [19]. En chimie organométallique, l'affinité du fluor pour le niobium n'avait pas été signalée jusqu'à présent. Par contre, avec le tantale, autre métal du groupe V, Schrock et Fellmann [11] viennent de décrire un dérivé fluoré à liaisons $\sigma\text{-Ta}-\text{C}$, $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{F}_2$, préparé à partir de $\text{HBF}_4\cdot\text{OME}_2$ ou $\text{TIBF}_4\cdot\text{OEt}_2$.

Le dérivé Cp_2NbF_2 est un dérivé original alors que son homologue du titane, préparé à partir de Cp_2TiCl_2 par action de HF, NaF ou AgSCF_3 est particulièrement bien connu [20]. Des essais comparables (action sur Cp_2NbCl_2 de HF et de AgF) ne nous ont pas permis pour l'instant d'accéder à Cp_2NbF_2 .

Ce complexe est très instable à l'air. Cette sensibilité à l'oxygène semble être une caractéristique des divers composés à liaison Nb—F signalés dans ce travail puisqu'elle est également très nette pour les dérivés III, V et VI. Ceux-ci réagissent rapidement à l'air comme le montre l'analyse attentive des spectres de masse (ainsi pour Cp_2NbF_2 , le pic parent correspondant à Cp_2NbOF existe, de même les métastables de ce deuxième complexe) et comme l'indique aussi la spectroscopie infrarouge (apparition sur les spectres après quelques minutes à l'air de bandes larges vers 600 cm^{-1} attribuables à la présence d'atomes d'oxygène en pont entre des atomes de niobium).

Ce comportement à l'air contraste fortement avec celui du composé niobiacyclopentadiène (II), ce dernier ne semblant subir aucune dégradation après plusieurs mois à l'air. La stabilité de II différencie nettement ce composé d'autres dérivés présentant comme lui deux liaisons $\sigma\text{-Nb}-\text{C}$; ainsi Cp_2NbBu_2 réagit sous une atmosphère d'argon contenant des traces d'oxygène (0.1%) pour donner le dérivé $(\text{Cp}_2\text{NbBu})_2\text{O}_2\text{N}_2$ [21]. Elle trouve son origine dans deux faits: d'une part l'existence d'un cycle [22], d'autre part, la présence de groupements fluorés qui assurent une stabilité nettement supérieure à celle des groupements hydrogénés correspondants [23].

Le complexe II est le second dérivé niobiacyclopentadiène décrit, le premier ayant été obtenu en 1978 par Lemenovskii et coll. [24] par la réaction suivante:



Ce complexe n'avait pas été étudié par diffraction X et les valeurs des longueurs et angles de liaison du composé II sont les premières à être rapportées pour ce type de dérivé.

Compte tenu de la complexité de la réaction, il n'est évidemment pas possible de proposer un mécanisme. Il est vraisemblable cependant que la formation des complexes à 17 électrons I, II et III, dans lesquels le niobium existe au degré d'oxydation +IV, fasse intervenir comme intermédiaire le niobiocène "Cp₂Nb". Cette espèce à 15 électrons, facilement accessible à partir du trihydrure Cp₂NbH₃ [3], réagit avec de nombreux substrats [25] alors qu'en absence d'autres réactifs elle se dimérise pour donner un nouveau composé à 18 électrons [26]. La formation du dérivé métallocyclopentadiène correspond vraisemblablement à un couplage oxydant à partir du dérivé intermédiaire Cp₂Nb(hfb), non isolé dans ce travail.

Partie expérimentale

1. Produits et appareillage

Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte à l'aide de rampes vide-azote et de tubes de Schlenk. Avant usage, les solvants ont été distillés à l'aide des techniques habituelles et soigneusement désoxygénés. L'hexafluorobutyne et le trifluoropropyne (Fluorochem Limited) ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Cp₂NbH₃ a été préparé à partir de Cp₂NbCl₂ [27] comme décrit par Labinger et Schwartz [4].

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Pye-Unicam (domaine: 200–4000 cm⁻¹; Nujol entre lames de CsI). Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre du laboratoire d'électronique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon ainsi que sur un appareil JEOL FX3. Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre JEOL FX 100 (Tous les déplacements sont comptés positivement vers les champs faibles). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian Mat 311 (GRMPCO-Rennes). Les analyses ont été réalisées par le "Service Central de Microanalyses du CNRS, Lyon".

2. Synthèse et étude des divers produits obtenus avec l'hexafluorobutyne (hfb = CF₃C≡CCF₃)

Les produits signalés ci-dessous ont été obtenus par réaction de l'hexafluorobutyne CF₃C≡CCF₃ sur le bis(cyclopentadiényl)niobium trihydrure Cp₂NbH₃. Plusieurs essais correspondant à des conditions expérimentales différentes (par les choix du solvant, du rapport hfb/Nb, du temps de chauffage ou d'irradiation) ont été réalisés selon le processus général suivant: On agite, dans du benzène ou du toluène, un mélange de Cp₂NbH₃ et de hfb (dans le rapport hfb/Nb = x) en opérant soit à température ambiante, soit en chauffant (~60°C), soit en irradiant. Le précipité P qui apparaît est filtré puis le filtrat F est chromatographié sur florisil après concentration sous pression réduite.

(a) *Complexe I: (C₅H₅)₂NbF₂*. Ce complexe se forme dans toutes les expériences réalisées; il apparaît dans le précipité P d'avant chromatographie. Il est obtenu à l'état pur dans les expériences réalisées à la température ambiante et

sans irradiation. Le chauffage, ou l'irradiation, provoque la précipitation, à côté de Cp_2NbF_2 , d'autres substances qui peuvent être extraites par THF. Ces substances, mal cristallisées, présentent en infrarouge les bandes caractéristiques de liaison C—F (vers 1100 cm^{-1}) et Nb—O—Nb (vers 550 cm^{-1}). Le rendement peut atteindre 30%. Analyse. Trouvé: C, 44.5; H, 3.7; F, 14.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Nb}$ calc.: C, 45.9; H, 3.8; F, 14.5%.

Propriétés physiques. Ce produit, de couleur gris-violet, est très sensible à l'air au contact duquel il donne quasi-instantanément des polymères avec des ponts oxygène. Il est très peu soluble dans les solvants organiques. Spectre de masse haute résolution: pic parent: trouvé 260.9820; calculé $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Nb}$ 260.9814; autres pics: 242 (Cp_2NbF^+); 196 (CpNbF_2^+); 177 (CpNbF^+). Spectre infrarouge (cm^{-1}): 292m, 340f, 372m, 474F ($\nu(\text{NbF})$), 518TF ($\nu(\text{NbF})$), 816TF et 825ep. ($\gamma(\text{CH})$), 870f, 1008m et 1018m ($\delta(\text{CH})$), 1120f. Spectres RPE: enregistrés en solution dans le dichlorométhane à 300 et 77 K.

A température ambiante spectre de 30 raies provenant du couplage de l'électron célibataire avec un noyau ^{93}Nb ($I = 9/2$; abondance naturelle 100%) et deux noyaux ^{19}F ($I = 1/2$; abondance naturelle 100%). $g_{\text{iso}} = 2.01$. $A_{\text{iso}}(\text{Nb})$ 115 G; $A_{\parallel}(\text{Nb})$ 160 G; $A_{\perp}(\text{Nb})$ 92 G; $a_{\text{iso}}(\text{F})$ 28 G.

(b) *Complexe II*: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)$. Ce produit se forme dans toutes les expériences où le rapport x est supérieur à 1. Il est obtenu par chromatographie (élution au benzène) à partir du filtrat F et est quelquefois souillé de la substance IV. On l'obtient alors pur par lavage de ce mélange au chloroforme (IV se dissout facilement).

Le meilleur rendement (~25%) a été obtenu lorsque la réaction était effectuée dans le toluène en irradiant pendant un temps t d'environ 100 h. Analyse Trouvé: C, 39.5; H, 1.7; F, 41.2; Nb, 16.8. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{Nb}$ calc.: C, 39.5; H, 1.8; F, 41.7; Nb, 17.0%.

Propriétés physiques. Ce produit, de couleur verte, est très stable à l'air au contact duquel il peut être gardé plusieurs mois sans subir d'altération notable. Il est très soluble dans le benzène et THF et pratiquement insoluble dans le chloroforme. Spectre de masse haute résolution: pic parent: trouvé 506.9654, calculé $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{Nb}$ 506.9654; autres pics: 260.9808 ($\text{Cp}_2\text{NbF}_2^+$ calc. 260.9814), 241.9821 (Cp_2NbF^+ calc. 241.9836), 214.9415 (CpNbF_3^+ calc. 214.9407), 195.9425 (CpNbF_2^+ calc. 195.9423). Spectre infrarouge: 260tf, 302tf, 352tf, 381tf, 451tf, 502tf, 510tf, 631tf, 722F, 828F et 840m ($\gamma(\text{CH})$), 860m, 920f, 968f, 1010m et 1018m ($\delta(\text{CH})$), 1055ep., 1102m, 1150TF, 1190F, 1225TF et 1250ep. ($\nu(\text{CF})$), 1311F, 1534m et 1575 ($\nu(\text{C}=\text{C})$). Spectres RPE: enregistrés en solution dans le toluène à 300 et 128 K. A température ambiante, spectre de 10 raies dues au couplage avec un noyau ^{93}Nb . $g_{\text{iso}} = 1.994$; $g_{\parallel} = 1.986$; $g_{\perp} = 1.998$; $A_{\text{iso}}(\text{Nb})$ 68 G; $A_{\parallel}(\text{Nb})$ 112 G; $A_{\perp}(\text{Nb})$ 46 G.

(c) *Complexe III*: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbF}[\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)]$. Ce produit se forme dans toutes les expériences réalisées même lorsque l'on opère avec un excès d'hexafluorobutyne ($x = 3$). Il est isolé par chromatographie du filtrat F (élution au mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 9/1 en volume après élution du complexe II au benzène). Il est souvent obtenu impur en mélange avec le complexe IV et une deuxième chromatographie est alors nécessaire pour sa purification. Le rendement est de l'ordre de 10%. Analyse Trouvé: C, 41.8; H, 2.8; F, 31.6; Nb, 22.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{Nb}$ calc.: C, 41.5; H, 2.7; F, 32.8; Nb, 22.9%.

Propriétés physiques. Ce produit, violet, est très sensible à l'air et soluble dans certains solvants organiques comme benzène, toluène, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF. Spectre de masse haute résolution. pic parent: trouvé 404.9815; calculé $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{Nb}$ 404.9813; autres pics: 242 (Cp_2NbF^+), 215 (CpNbF_3^+), 196 (CpNbF_2^+) 177 (CpNbF^+). Spectre infrarouge. 260tf, 292tf, 302tf, 320tf, 340m, 368m, 375ep., 380ep., 492M et 510F ($\nu(\text{NbF})$), 615f, 636m, 815TF, 825TF et 839ep. ($\gamma(\text{CH})$), 859m, 1010m, 1020ep., 1068ep., 1100ep., 1125TF ($\nu(\text{CF})$), 1205F, 1230m, 1250F et 1260F ($\nu(\text{CF})$), 1602m ($\nu(\text{C}=\text{C})$). Spectres RPE: enregistrés en solution dans le toluène à 300 et 128 K. A température ambiante, spectre de 20 raies provenant du couplage avec un noyau ^{93}Nb ($I = 9/2$) et un noyau ^{19}F ($I = 1/2$) (voir Fig. 1). $g_{\text{iso}} = 1.979$; $g_{\parallel} = 1.953$; $g_{\perp} = 1.992$; $A_{\text{iso}}(\text{Nb})$ 111 G; $A_{\parallel}(\text{Nb})$ 165 G; $A_{\perp}(\text{Nb})$ 83 G; $a_{\text{iso}}(\text{F})$ 28 G. Spectre RMN ^{19}F (solvant: CDCl_3). Spectre de qualité médiocre (par suite du paramagnétisme) même lorsque l'enregistrement est effectué à basse température: un quadruplet à 26 ppm ($/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; $J(\text{FF})$ 11 ± 1 Hz) et un multiplet à 17 mm (par suite du couplage avec les atomes de fluor et l'atome d'hydrogène).

(d) *Complexe IV*: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$. Ce produit n'a pu être isolé que dans les expériences où le rapport x est voisin de un. Son obtention par chromatographie à partir du filtrat F est délicate. Ce produit sort en général dans la zone qui contient le complexe III, plutôt en tête, et est alors séparé par une seconde chromatographie. Dans quelques expériences, il sortait dans la zone benzénique correspondant au produit vert II duquel il était extrait par du chloroforme. Dans tous les cas, la présence de IV dans ces mélanges est facilement repérable par spectroscopie infrarouge (bande intense à 1785 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ et par RMN ^{19}F . Le rendement est, dans tous les cas, inférieur à 5%. Analyse Trouvé: C, 43.2; H, 2.8; F, 29.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{Nb}$ calc.: C, 43.5; H, 2.9; F, 29.5%.

Propriétés physiques. Cette substance, de couleur blanche, n'est pas très sensible à l'oxygène. Elle est soluble dans des solvants comme le benzène et THF. Spectre infrarouge. 250ep., 265F, 375m, 490f, 600F, 645m, 670m, 722F, 740ep., 810ep. et 830F ($\gamma(\text{CH})$), 918ep., 928m, 1010f, 1025f, 1120TF et 1140ep. ($\nu(\text{CF})$), 1230F et 1260F ($\nu(\text{CF})$), 1785TF ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$). Spectres RMN (solvant: C_6D_6). RMN ^1H pic C_5H_5 à δ 5.8 ppm. Le pic correspondant à l'hydrure n'a pu être mis en évidence. RMN ^{19}F . Spectre de bonne qualité laissant apparaître deux quadruplets à $\delta = 22$ et 23 ppm par rapport à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($J(\text{FF})$ 4 Hz).

(e) *Complexe V*: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbF}(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)$. Ce produit se forme dans toutes les expériences mais en quantité très faible (rendement toujours inférieur à 5%). Il est obtenu par chromatographie du filtrat F par élution à THF pur (après l'élution au mélange CH_2Cl_2 THF 9/1 donnant les complexes III et IV). Analyse Trouvé: C, 41.9; H, 2.5; F, 32.0. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{Nb}$ calc.: C, 41.5; H, 2.7; F, 32.8%. Propriétés physiques. Ce produit, de couleur bleue grisâtre, est très sensible à l'air. Il est facilement soluble dans le chloroforme. Spectre infrarouge. 230f, 262f, 335m, 369m, 485F et 495F ($\nu(\text{NbF})$), 525m, 540f, 610f, 622f, 639m, 648m, 678m, 755f, 822F et 835F ($\gamma(\text{CH})$), 855m, 870m, 890f, 920m, 932m, 1012m et 1020ep. ($\delta(\text{CH})$), 1120F large et 1222F ($\nu(\text{CF})$), 1256F, 1295m, 1775F ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$). Spectres RMN (solvant: CDCl_3). RMN ^1H pic Cp apparaissant sous forme d'un doublet centré à 6.01 ppm par suite d'un couplage avec le fluor ($J(\text{H}-\text{F})$ 1.9 Hz). RMN ^{13}C pic Cp apparaissant sous forme d'un doublet centré

à 110.7 ppm par suite d'un couplage avec le fluor ($J(\text{C}-\text{F})$ 4.5 Hz). RMN ^{19}F deux quadruplets à 21.7 et 22.4 ppm ($/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot J(\text{FF})$ 4.6 Hz).

3. Synthèse et étude du produit obtenu avec le trifluoropropyne (tfp = $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) (complexe VI)

Comme dans le cas de hfb, la réaction entre Cp_2NbH_3 et tfp a été étudiée dans des conditions expérimentales variées (par le choix du solvant, le rapport tfp/Nb, la nature de la réaction: thermique ou photochimique). Par un processus expérimental analogue à celui décrit avec hfb (chromatographie sur florisol) a été obtenue par élution au mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (4/1 en volume), une substance violette notée VI. Le meilleur rendement (45%) a été obtenu lors d'une réaction photochimique (temps d'irradiation 130 h) dans le toluène avec un rapport $x = \text{tfp}/\text{Nb} = 3$. Deux autres substances se forment en quantités minimales et n'ont pu être identifiées: une phase jaune (élution au benzène) et une phase bleue (élution à THF) (les spectres infrarouges de ces deux produits laissent apparaître des bandes $\nu(\text{CF})$; celui du produit bleu révèle également la présence de liaison Nb—F).

Complexe VI: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbF}(\text{tfpH})$. Analyse. Trouvé: C, 46.6; H, 3.8; F, 20.5; Nb, 27.1. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{Nb}$ calc.: C, 46.3; H, 3.6; F, 22.5; Nb, 27.5%. Propriétés physiques. Cette substance, de couleur violette, est soluble dans les solvants organiques usuels. Elle est très sensible à l'oxygène. Spectre de masse haute résolution. pic parent: trouvé 336.9942; calc. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{Nb}$ 336.9939; autres pics: 261 ($\text{Cp}_2\text{NbF}_2^+$), 242 (Cp_2NbF^+), 215 (CpNbF_3^+). Spectre infrarouge. 260tf, 291tf, 335m, 360ep., 372m, 450m, 500F ($\nu(\text{NbF})$), 570f, 600f, 665m, 812F et 820F ($\gamma(\text{CH})$), 860m, 955m, 1005m et 1025m ($\delta(\text{CH})$), 1072F et 1098F ($\nu(\text{CF})$), 1131F et 1231TF ($\nu(\text{CF})$), 1260m, 1310m, 3100F ($\nu(\text{CH})$). Spectres RPE enregistrés en solution dans THF à 300 et 128 K; spectres tout à fait comparables à ceux présentés par le complexe III dans des conditions d'enregistrement voisines. $g_{\text{iso}} = 1.980$; $g_{\parallel} = 1.955$; $g_{\perp} = 1.993$. $A_{\text{iso}}(\text{Nb})$ 110 G; $A_{\parallel}(\text{Nb})$ 168 G; $A_{\perp}(\text{Nb})$ 81 G. $a_{\text{iso}}(\text{F})$ 28 G. Spectres RMN. RMN ^1H : pic très large même à basse température par suite du paramagnétisme. RMN ^{19}F : pas de signal observé.

4. Détermination de la structure cristalline du complexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)$ (II)

L'étude préliminaire des cristaux, réalisée sur des chambres de Weissenberg et de Buerger, indique que le système cristallin est monoclinique, les seules extinctions systématiques correspondant à $0k0$: $k = 2n + 1$. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon, muni d'une anticathode au molybdène ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 0.7107 Å) et d'un monochromateur à lame de quartz. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir des coordonnées de 25 réflexions indépendantes.

Paramètres cristallins $\text{C}_{18}\text{F}_{12}\text{H}_{10}\text{Nb}$. Pd. mol 506.96; monoclinique; a 9.452(3); b 10.521(4); c 9.450(4) Å. β 92.80(3)°. V 938.7 Å³. $d_{\text{exp}} = 1.90$ g cm⁻³; $Z = 2$; $d_{\text{th}} 1.93$ g cm⁻³.

Les réflexions ont été mesurées dans un quart de sphère de l'espace réciproque pour des valeurs de θ inférieures à 32°; après élimination des réflexions faibles

TABLEAU 2

COORDONNÉES ATOMIQUES RÉDUITES ($\times 10^4$) ET ÉCARTS-TYPES DES ATOMES DU COMPLEXE $\text{Cp}_2\text{NbC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)$

Atome	position de Wyckoff	x	y	z
Nb	2e	2141(4)	2500(0)	2862(4)
C(1)	2e	4499(43)	2500(0)	2631(42)
C(2)	2e	4925(51)	2500(0)	1328(50)
C(3)	2e	3755(33)	2500(0)	156(35)
C(4)	2e	2409(43)	2500(0)	531(40)
C(5)	2e	5385(61)	2500(0)	3951(67)
C(6)	2e	6490(69)	2500(0)	948(58)
C(7)	2e	4048(64)	2500(0)	-1443(79)
C(8)	2e	1069(64)	2500(0)	-483(59)
C(11)	4f	1718(38)	311(32)	2297(38)
C(12)	4f	2644(35)	335(30)	3230(35)
C(13)	4f	2080(36)	824(31)	4564(33)
C(14)	4f	834(39)	1031(32)	4125(41)
C(15)	4f	406(34)	826(34)	2760(39)
F(51)	2e	4814(47)	2500(0)	4978(40)
F(52)	4f	6311(29)	1547(24)	3833(26)
F(61)	2e	7247(43)	2500(0)	1928(52)
F(62)	4f	6805(27)	1509(29)	255(30)
F(71)	2e	3144(48)	2500(0)	-2286(36)
F(72)	4f	4998(33)	1521(30)	-1585(28)
F(81)	2e	-8(45)	2500(0)	-43(43)
F(82)	4f	1159(27)	1550(25)	-1328(33)

($I < 2,5\sigma(I)$), 721 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination structurale. Seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, la correction d'absorption ($\mu 10 \text{ cm}^{-1}$) a été négligée. L'analyse de la fonction de Patterson met en évidence que les plans miroirs ($y = 1/4$ et $y = 3/4$) existent dans la maille et que les deux atomes lourds Nb sont situés sur ces plans. Ceci permet de retenir, parmi les deux groupes possibles $P2_1$ et $P2_1/m$, le groupe centrosymétrique $P2_1/m$.

Un calcul des facteurs de structure à partir des coordonnées de l'atome de niobium ($x, 1/4, z$) donne, après trois cycles d'affinement, un facteur d'accord de 0.32. Une synthèse de Fourier consécutive à cet affinement permet de localiser les atomes de carbone et de fluor. Les coordonnées des 22 atomes géométriquement indépendants (si l'on ne tient pas compte des atomes d'hydrogène) ont d'abord été affinées en bloquant la valeur du coefficient d'agitation thermique puis en libérant celle-ci. Le facteur d'accord R obtenu en agitation isotrope est égal à 0.17. L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotropes de la forme: $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$ conduit, après affinement des coordonnées et des facteurs β , à un coefficient de fiabilité final R ($R = |\Sigma F_0 - |F_c||/\Sigma F_0$) de 0.107.

Compte tenu de cette valeur moyenne du facteur R , nous n'avons pas cherché à préciser les coordonnées des atomes d'hydrogène. Les coordonnées atomiques réduites ainsi que les écarts-types correspondant sont indiqués dans le Tableau 2.

Bibliographie

- 1 S. Otsuka et A. Nakamura, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 2 (a) A. Nakamura et S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1886; (b) 95 (1973) 5091; (c) 95 (1973) 7202; (d) *Tetrahedron Lett.*, 45 (1973) 4529; (e) *J. Molec. Catal.*, 1 (1975-76) 285.
- 3 F.N. Tebbe et G.W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3793.
- 4 J.A. Labinger et J.F. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1596.
- 5 S. Fredericks et J.L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 350.
- 6 Voir par exemple J. Sala-Pala, J.Y. Calves et J.E. Guerschais, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1294.
- 7 Voir par exemple (a) A. Sanders et W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5247; (b) 97 (1975) 919.
- 8 Voir par exemple (a) J.T. Mague, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1610; (b) 12 (1973) 2649.
- 9 I.H. Elson et J.H. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7374.
- 10 (a) J.B. Wilford et F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 93; (b) W.R. Cullen, D.S. Dawson et E.G. Styan, *Canad. J. Chem.*, 43 (1965) 3392; (c) H.C. Clark et W.S. Tsang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 533.
- 11 R.R. Schrock et J.D. Fellmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3359.
- 12 D.L. Thorn et R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 39.
- 13 R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *Acta cryst.*, (sous presse).
- 14 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, D. Benton et G.V. Rees, *Acta cryst.*, B, 30 (1974) 2290.
- 15 I. Bkouche-Waksman, C. Bois, J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 307.
- 16 J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Alt et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2464.
- 17 R.J. Goodfellow, M. Green, N. Mayne, A.J. Rest et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 177.
- 18 P.M. Treichel, W.K. Kong et J.C. Calabrese, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) C20.
- 19 F. Fairbrother, *The chemistry of niobium and tantalum*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- 20 (a) G. Wilkinson et J.M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281; (b) P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding, R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, (A), (1969) 2106; (c) R.B. King et N. Welcman, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2540.
- 21 D.A. Lemenovskii, T.V. Baukova, E.G. Perevalova et A.N. Nesmeyanov, *Izv., Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 10 (1976) 2404.
- 22 J.X. McDermott, M.E. Wilson et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529.
- 23 R.G. Gastinger, M.D. Rausch, D.A. Sullivan et G.J. Palenic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1978) 719.
- 24 D.A. Lemenovskii, T.V. Baukova, G. Zyzik, V.A. Knizhnikov, V.P. Fedin et E.G. Perevalova, *Koord. Khim.*, 4 (1978) 1033.
- 25 D.A. Lemenovskii et V.P. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) C11.
- 26 L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 294.
- 27 C.R. Lucas, *Inorganic Syntheses*, Vol. 16, p. 107, Mc Graw-Hill, Book Company, New-York, 1976.