

Journal of Organometallic Chemistry, 193 (1980) 321–327
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**REACTIONS D'INSERTION DU MONOXYDE DE CARBONE ET DU
 CYCLOHEXYLISONITRILE DANS LES LIAISONS Ti-ALKYLE ET
 Ti-ARYLE. PREMIER EXEMPLE DE REACTION D'INSERTION
 DANS UNE LIAISON METAL DE TRANSITION-LIGAND
 PERFLUOROARYLE**

A. DORMOND et A. DAHCHOUR

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (L.A. 33), Faculté des
 Sciences Gabriel, 6 Boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 30 octobre 1979)

Summary

Carbon monoxide inserts exclusively into the Ti-CH₃ bond of Cp₂Ti(C₆F₅)-CH₃ while cyclohexyl isocyanide inserts only into the Ti-C₆F₅ bond, giving Cp₂Ti[CN(C₆H₁₁)C₆F₅]CH₃. The latter reaction is the first example of insertion into a transition metal-fluorocarbon ligand bond.

Starting from Cp₂Ti(C₆H₅)CH₃, only Cp₂Ti[CN(C₆H₁₁)C₆H₅]CH₃ is obtained.

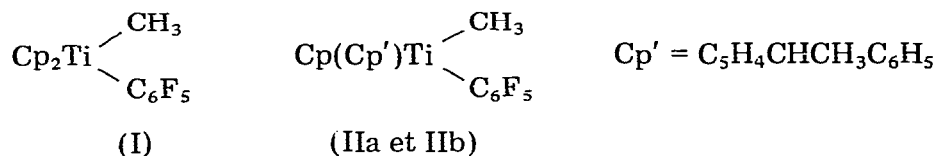
Résumé

Le monoxyde de carbone s'insère sélectivement dans la liaison Ti-CH₃ de Cp₂Ti(C₆F₅)CH₃ tandis que le cyclohexylisonitrile donne uniquement le composé d'insertion dans la liaison Ti-C₆F₅: Cp₂Ti[CN(C₆H₁₁)C₆F₅]CH₃. Ceci est le premier exemple d'insertion dans une liaison métal de transition-ligand fluorocarboné.

A partir de Cp₂Ti(C₆H₅)CH₃, on isole Cp₂Ti[CN(C₆H₁₁)C₆H₅]CH₃.

Les insertions de monoxyde de carbone [1–3] ou d'isonitriles [4–6] dans les liaisons métal-carbone des métaux de transition du Groupe IVA (Ti, Zr, Hf) procèdent probablement selon un mécanisme analogue à celui proposé pour la réaction d'insertion de dioxyde de soufre dans ces liaisons. Ce mécanisme entraîne une rétention de configuration au niveau de l'atome métallique [7].

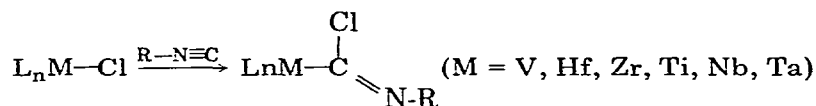
L'étude de la stéréochimie dynamique de ces réactions d'insertion dans les liaisons Ti-alkyle semblait donc accessible au départ des complexes du dicyclopentadiényltitane I et II utilisés pour établir la stéréochimie de l'insertion de dioxyde de soufre [8].



Ces structures présentent a priori un double avantage: elles sont stéréostables et portent des repères stéréochimiques aisément identifiables en spectroscopie de RMN. Le composé I permet une recherche préalable de la régiosélectivité de la réaction d'insertion tandis que les diastéréoisomères IIa et IIb pourront constituer les substrats de départ d'une étude stéréochimique.

Vis-à-vis de l'insertion de monoxyde de carbone, ces structures apparaissent particulièrement bien adaptées. La régiosélectivité de l'insertion dans la liaison Ti—CH₃ sera favorisée par la présence du groupe C₆F₅; il semblait en effet établi que les liaisons métal de transition—ligand fluorocarboné étaient inertes vis-à-vis des réactions d'insertion [9].

Bien qu'il existe une grande similitude de propriétés entre le monoxyde de carbone et les isonitriles, due à leur structure électronique très voisine, ces deux molécules peuvent donner lieu à des réactions d'insertion ou de coordination différentes. Les isonitriles sont en effet des coordinats meilleurs σ -donneurs et moins bons π -accepteurs que CO [10,11]. En particulier, seuls les isonitriles réagissent sur les liaisons métal—halogène pour conduire à des composés d'insertion [12,13].



Une analogie de comportement des liaisons Ti—C₆F₅ et Ti—Cl, due à la forte électronégativité des deux ligands ne permet pas d'exclure a priori la possibilité de réactions d'insertion concurrentes dans les liaisons Ti—CH₃ et Ti—C₆F₅.

Ce mémoire décrit des résultats obtenus à partir du composé I et de son analogue Cp₂Ti(C₆H₅)CH₃ (III). L'insertion de monoxyde de carbone a lieu normalement dans la liaison Ti—CH₃ de I tandis que le cyclohexylisonitrile s'insère exclusivement dans les liaisons Ti—C₆F₅ et Ti—C₆H₅.

Résultats et discussion

Insertion de CO

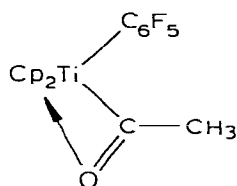
Le composé I dissous dans le toluène est agité sous pression de CO, après traitement, on obtient quantitativement des cristaux jaunes d'un composé IV dont l'analyse centésimale correspond à la formule brute Cp₂Ti(C₆F₅)COCH₃,

L'identité de IV est établie par analyse spectroscopique. Une bande IR intense à 1620 cm⁻¹ est caractéristique de groupement TiC(=O)aryle. Le spectre de masse révèle la présence du pic moléculaire et un fragment intense correspondant à [M — COCH₃]⁺.

La présence d'un seul singulet, en spectrométrie de RMN ¹H pour les protons CH₃, traduit l'absence de couplage entre ces protons et les deux atomes de fluor en *ortho* du reste C₆F₅ (triplet ⁵J(H—F) 4 Hz pour le composé I) consécutif à l'éloignement de ces deux groupes après l'insertion [14]. La persistance

du signal triplet ($J(\text{H}-\text{F})$ 0.45 Hz) pour les protons des deux cycles cyclopentadiényles, est la preuve de la stabilité du squelette $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5$.

L'insertion de monoxyde de carbone dans IV a donc lieu exclusivement dans la liaison $\text{Ti}-\text{alkyle}$ et, comme déjà remarqué par ailleurs [15], la basse fréquence de vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ traduit vraisemblablement une coordination de l'oxygène à l'atome métallique.



Insertion de cyclohexylisonitrile ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$)

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_3$ (I) ou $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ (III) dissous dans le mélange toluène/heptane, sont agités à -20°C avec 1, 2 ou 3 équivalents de ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$). Après traitement, on isole dans chacun des cas une seule espèce cristalline.

L'analyse centésimale de ces composés correspond à la formule brute $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{R})(\text{CH}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$: V, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; VI, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Leur structure est établie sans ambiguïté par leurs caractéristiques spectroscopiques.

L'absence de la bande $\text{C}=\text{N}$ vers 2000 cm^{-1} dans leur spectre IR exclut la possibilité de coordination du groupe isonitrile à l'atome de titane [16]. Par contre, la bande intense vers 1650 cm^{-1} correspond à la vibration $\text{C}=\text{N}$ d'un composé d'insertion [4,16].

Le spectre de masse de V ne présente pas le pic moléculaire, mais les fragments principaux $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ et $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ tandis que les fragments $[\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5]^+$ et $[\text{Cp}_2\text{TiF}]^+$, caractéristiques du squelette $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5$ sont absents [17].

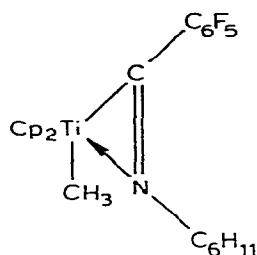
Pour le composé VI, on relève la présence du pic moléculaire et d'un fragment principal $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

La présence de deux singulets étroits pour les protons Cp et CH_3 , dans le spectre de RMN de V, montre l'absence de couplage entre ces protons et les deux atomes de fluor *ortho* du reste C_6F_5 . Cette absence de couplage est la conséquence d'une modification structurale de la molécule, soit au seul niveau de la liaison $\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_5$, soit simultanément au niveau des liaisons $\text{Ti}-\text{Cp}$ et $\text{Ti}-\text{CH}_3$.

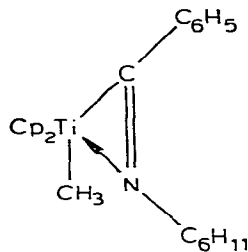
Pour V et VI, le glissement chimique du singulet des protons CH_3 est caractéristique d'une liaison inaltérée $\text{Ti}-\text{CH}_3$. En effet, dans le composé d'insertion du cyclohexylisonitrile sur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$: $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_{11})\text{CH}_3]\text{CH}_3$, le signal du groupe méthyle lié au titane apparaît à δ 0.69 ppm tandis que le groupe méthyle lié au carbone résonne à δ 2.02 ppm dans C_6D_6 [4]. Il n'est pas possible de relever le spectre de ce composé dans CDCl_3 car une réaction rapide conduit à la rupture de la liaison $\text{Ti}-\text{CH}_3$ et à la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_{11})-\text{CH}_3]\text{Cl}$ [18].

La présence d'un seul singulet pour les protons des deux cycles cyclopentadiényles exclut évidemment la modification d'une des liaisons $\text{Ti}-\text{Cp}$. L'insertion de cyclohexylisonitrile ne peut donc avoir lieu que dans la liaison $\text{Ti}-\text{C}_6\text{F}_5$ pour I ou $\text{Ti}-\text{C}_6\text{H}_5$ pour III.

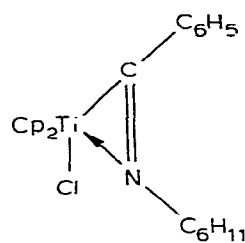
La basse fréquence de vibration C=N et le déplacement vers les champs faibles de la fréquence de résonance en RMN ^{13}C du carbone doublement lié à l'atome d'azote, suggèrent pour V et VI une structure η^2 -iminoacyle [15,16,19].



(V)



(VI)



(VII)

Le composé VI, soumis à l'action de CCl_4 (ou de tout autre solvant chloré) et à la température ambiante, est lentement et quantitativement transformé en VII résultant de la rupture de la liaison $\text{Ti}-\text{CH}_3$. Le composé VII est identifié par spectrométrie de masse (pic moléculaire, fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{Cl}]^+$ et spectrométrie IR et RMN) (cf. Tableau 1).

L'action de HCl gazeux dissous dans le benzène sur V, VI et VII conduit exclusivement à Cp_2TiCl_2 tandis que I, dans les mêmes conditions donne quantitativement $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$.

Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques des composés décrits ci-dessus.

Ces réactions d'insertion apparaissent totalement régiospécifiques et nous n'avons pu détecter un composé résultant d'une insertion de $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ dans la liaison $\text{Ti}-\text{CH}_3$ ou d'une simple coordination au métal du ligand isonitrile. Il ne paraît également pas possible de coordiner au métal ou d'insérer dans la liaison $\text{Ti}-\text{CH}_3$ une seconde molécule d'isonitrile. L'entrée d'un premier groupe isonitrile dans une molécule ne permet en effet une seconde insertion que dans des structures stériquement moins encombrées [7].

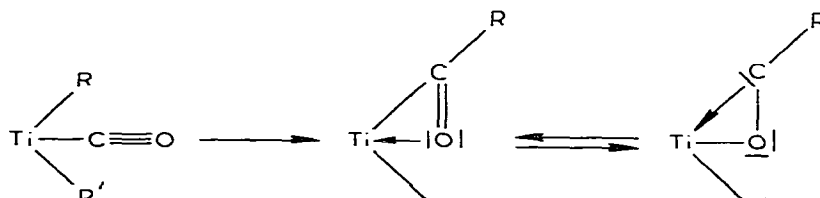
L'action du cyclohexylisonitrile sur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_3$ représente à notre connaissance le premier exemple de réaction d'insertion dans une liaison métal de transition—ligand fluorocarboné.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme évoluant par une coordination préalable au métal de l'isonitrile [16], la forte contribution de la forme résonante (A) plutôt que (B) pour les isonitriles coordonnés au métal de transition [20]:



peut être une raison de l'insertion préférentielle de ceux-ci dans les liaisons $\text{Ti}-\text{aryle}$.

Inversement, l'insertion de CO dans une liaison $\text{Ti}-\text{alkyle}$ peut être favorisée par une forme résonante carbénoïde du composé d'insertion [21,22]:



La régiosélectivité de ces réactions d'insertion autorisait une tentative d'approche stéréochimique du mécanisme de la réaction d'insertion au départ des diastéréoisomères Ia et Ib. Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons pu isoler à l'issue des tentatives d'insertion de CO ou de cyclohexylisonitrile dans ces composés, ainsi que dans les diastéréoisomères $C_5H_5-C_5H_4(CHCH_3C_6H_5)Ti(CH_3)Cl$ et sur la structure $C_5H_5C_5H_4CH(CH_3)_2Ti(C_6F_5)CH_3$ de produits d'insertion définis. Dans chaque cas, on assiste à une rupture de la molécule avec départ du ligand cyclopentadiényle non substitué.

Un tel comportement interdit évidemment tout espoir d'information stéréochimique à partir de ces composés.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon. Les spectres IR ont été relevés sur des échantillons à 0.2% dans KBr ou en suspension dans le Nujol sur un appareil Beckman Acculab. Les spectres de RMN 1H et ^{13}C ont été relevés sur un spectromètre JEOL FX100, la référence interne est le tétraméthylsilane.

Les spectres de masse ont été tracés sur un spectromètre Finnigan 3200 avec ionisation électronique 70 eV.

$Cp_2TiC_6F_5(COCH_3)$ (IV)

1 g de $Cp_2Ti(C_6F_5)CH_3$ ($5.4 \times 10^{-3} M$) dissous dans 20 ml de toluène et introduit dans un autoclave est agité 12 h sous pression de CO: 45 bars, à température ambiante. Après évaporation de la solution jaune, le solide obtenu est recristallisé dans l'éther. On isole 1.02 g de IV, cristaux jaune pâle F. $160^\circ C$. (Rdt. 94%). Trouvé C, 55.12; H, 3.94; F, 24.09; Ti, 12.25. $C_{18}H_{13}F_5OTi$ calc.: C, 55.67; H, 3.35; F, 24.48; Ti, 12.37%. Spectre de masse: m/e 338 (M^+ , int. rel. 4%); 345 ($[M - COCH_3]^+$, 16); 325 ($[M - COCH_3 - HF]^+$, 5); 197 ($[Cp_2TiF]^+$, 91); 132 ($[CpTiF]^+$, 100).

$Cp_2Ti(C(NC_6H_{11})C_6F_5)CH_3$ (V)

1 g de I ($5.4 \times 10^{-3} M$) dissous dans 20 ml de mélange heptane/toluène (1/1) sont refroidis à $-30^\circ C$. On ajoute goutte à goutte 0.66 cm^3 ($5.4 \times 10^{-3} M$) de cyclohexylisonitrile dilué avec 10 ml d'heptane. Après 1 h d'agitation, on laisse la température remonter à $0^\circ C$, agite 2 h et évapore le solvant à $0^\circ C$. Après cristallisation dans le pentane, on obtient 0.83 g de V, cristaux jaune pâle F. $126^\circ C$ (Rdt. 64%). Trouvé: C, 61.33; H, 5.45; F, 19.82; N, 2.80; Ti, 10.03. $C_{24}H_{24}F_5NTi$ calc.: C, 61.41; H, 5.11; F, 20.26; N, 2.98; Ti, 10.23%. Spectre de masse m/e : 454 ($[M - CH_3]^+$, int. rel. 20%); 178 ($[Cp_2Ti]^+$ 100); 113 ($[CpTi]^+$ 13).

RMN ^{19}F ; C_6F_5 ; *ortho*, m, -139.6 , *para*, t, -154.9 ; *mé*ta, m, -160.8 .

Des essais analogues avec 2 et 3 équivalents de cyclohexylisonitrile conduisent exclusivement à IV avec des rendements voisins.

Action de HCl sur V

100 mg de V, dissous dans 5 ml de toluène, sont refroidis à $0^\circ C$ et on ajoute lentement une solution saturée de HCl dans le benzène. La réaction est suivie

par CCM. Il se forme immédiatement Cp_2TiCl_2 . On ne décèle ni produit intermédiaire ni $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{F}_5\text{Cl}$.

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ (VI)

0.8 g (2.9×10^{-3} M) de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ (III) sont dissous dans 20 ml de toluène et refroidis à -30°C . On ajoute goutte à goutte 0.47 g (4.3×10^{-3} M) de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}\equiv\text{C}$ dilués dans 10 ml de toluène. Après 2 h d'agitation, on revient à température ambiante, agite 1 h et évapore le solvant. Après extraction au pentane et cristallisation à -80°C , on isole 0.84 g de VI, cristaux jaunes. (Rdt. 76%). Trouvé: C, 75.23; H, 7.12; N, 3.74; Ti, 12.39. $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{TiN}$. calc.: C, 75.59; H, 7.61; N, 3.67; Ti, 12.60%. Spectre de masse: 381 (M^+ int. rel. 2%); 364 ($[M - 15]^+$, 26); 193 ($[\text{Cp}_2\text{TiCH}_3]^+$, 32); 178 ($[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$, 100).

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{NC}_2\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ (VII)

0.2 g de VI sont dissous dans 10 ml de CCl_4 et agités 48 h à température ambiante et à l'abri de la lumière. Après évaporation du solvant, on obtient 0.2 g de poudre rouge brun. Spectre de masse: 399 (M^+ , int. rel., 5%); 364 ($[M - \text{Cl}]^+$, 7); 363 ($[M - \text{HCl}]^+$, 13); 213 ($[\text{Cp}_2\text{TiCl}]^+$, 48); 178 ($[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$, 55); 148 ($[\text{CpTiCl}]^+$, 100).

Bibliographie

- 1 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 2297.
- 2 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 1946.
- 3 J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 4 R.J.H. Clark, J.A. Stockwell et J.K. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 120.
- 5 F. van Bolhuis, F.J.M. De Boer et J.H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 299.
- 6 M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi et C.R.C. Milne, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C35.
- 7 A. Dormond, C. Moise, A. Dahchour, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 191.
- 8 A. Dormond, C. Moise, A. Dahchour et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 181.
- 9 P.M. Treichel, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 21.
- 10 Y. Yamamoto, H. Yamazaki et N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 189.
- 11 R.C. Caulton, R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1273.
- 12 B. Crociani et R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 127.
- 13 B. Crociani, M. Nicolini et R.L. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C1.
- 14 J.C. Leblanc et C. Moise, *Org. Magn. Res.*, à paraître.
- 15 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C5.
- 16 E.J.M. de Boer et J.H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 195.
- 17 J.C. Leblanc, Thèse, Dijon, 1978.
- 18 A. Dormond, Résultats inédits.
- 19 R.D. Adams et D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 41.
- 20 Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 717.
- 21 J.M. Manriquez, D.R. Mac Alister, R.D. Sanner et J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 22 P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel et J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 218.