

Preliminary communication

π COORDINATION DE DIAZOALCANES SUR LE DICYCLOPENTADIENYLVANADIUM (II)

J. MARTIN et C. MOISE*

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

(Reçu le 25 avril 1980)

Summary

Diazoalcanes R_2CN_2 ($R_2C = CHCO_2Et$, $CH(C_6H_5)_2$, fluorenylidene) react with Cp_2V ; chemical and spectroscopic investigations suggest a side on coordination of the ligand in these complexes.

Dans leur action sur les métaux de transition, les diazoalcanes peuvent se comporter soit comme des précurseurs de carbènes qui conduisent à des complexes carbéniques ou π -méthyléniques soit comme les hétérocumulènes qui se coordinent au métal. Une analyse de l'ensemble de leurs propriétés a été publiée récemment (1). A priori, ces deux comportements doivent pouvoir être observés avec Cp_2V puisque celui-ci non seulement s'associe facilement à des ligands π -acides tels que CO (2) ou CNR (3) mais donne aussi des additions oxydantes en présence de systèmes insaturés carbonés (4) ou azotés (5). Nous rapportons dans la présente note certains résultats préliminaires concernant l'action de diazoalcanes sur ce complexe électroniquement riche du groupe Va.

L'addition mole à mole de R_2CN_2 ($R_2C = CHCO_2Et$, $C(C_6H_5)_2$, fluorenylidène) à une solution dans l'heptane ou le toluène de Cp_2V provoque, sans dégagement gazeux observable, la formation immédiate d'un précipité rouge foncé (I), thermiquement instable, qui se décompose immédiatement en présence d'oxygène. I est très soluble dans le THF et moins dans les hydrocarbures aromatiques. L'analyse par spectrométrie de masse ne montre, comme fragmentations caractéristiques, que celles de Cp_2V et celles du motif R_2C , ce qui suggère une décomposition immédiate dès l'introduction dans le spectromètre.

L'action de l'acide chlorhydrique, en l'absence d'oxygène, libère quantitativement le dichlorure de vanadocène Cp_2VCl_2 : le métal possède donc formellement un degré d'oxydation IV dans le complexe initial. De plus, la détermination de la masse du dichlorure obtenu à partir d'une quantité connue de I permet d'établir que le fragment organométallique et le fragment organique y sont présents, en proportions égales. Enfin, la coupure chlorhydrique fournit également un mélange de R_2CHCl et du dimère $(R_2CH)_2$.

Les spectres IR (nujol) révèlent les absorptions caractéristiques des anneaux cyclopentadiényles π liés (3100, 1020 et 800 cm^{-1}) ainsi que quelques bandes spécifiques autour de 1500 cm^{-1} et dans le domaine $600\text{--}300\text{ cm}^{-1}$:
 $R_2C = CHCO_2Et$ 1410, 440, 395 cm^{-1} ; $R_2C = C(C_6H_5)_2$ 1415, 465, 380 cm^{-1} ;
 $R_2C = \text{fluorenylidène}$ 1510, 465, 420 cm^{-1} . Si l'échantillon est exposé à l'air, ces bandes disparaissent et l'on retrouve le spectre du ligand libre avec notamment, vers 2050 cm^{-1} , la bande caractéristique du groupe diazo. Ce résultat montre que le diazoalcane est resté inaltéré au cours de sa complexation et suggère, comme dans le cas du Nickel (0) et du Palladium (0) (6), une π coordination du ligand sur l'atome de vanadium. Cette π coordination provoque un abaissement considérable de la fréquence du groupe N_2C ($\Delta\nu \approx 600\text{ cm}^{-1}$). Les deux bandes observées à moins de 600 cm^{-1} traduisent l'existence de deux liaisons vanadium-azote différentes. Cette différence n'est pas simplement structurale mais découle aussi d'une différence entre les pouvoirs accepteurs de deux atomes d'azote, l'atome d'azote terminal -électroniquement plus riche- étant moins bon accepteur. A titre de comparaison, nous avons observé une seule bande à 420 cm^{-1} pour le complexe $Cp_2V(C_6H_5N = NC_6H_5)$ dans lequel le groupe azo est symétriquement fixé au métal.

Les trois complexes isolés sont paramagnétiques et présentent, à température ordinaire, le spectre RPE classique d'un complexe d^1 du vanadium ($^{51}V\ I = 7/2$) :

Paramètres RPE des complexes $Cp_2V(N_2R_2)$

	g	$A_V(G)$
$Cp_2V(N_2CHCO_2Et)$	1,9942	41
$Cp_2V(N_2C(C_6H_5)_2)$	1,9918	23
$Cp_2V(N_2\text{ fluorenylène})$	1,9953	41

Le couplage observé ici est sensiblement plus faible que celui habituellement rencontré pour d'autres complexes du vanadium (IV) ($A_V = 70\text{ G}$). Il traduit une délocalisation importante de l'électron dans le ligand ; cette

délocalisation est nettement plus marquée dans le cas du diphényldiazométhane qui possède un caractère π acide prononcé.

La réactivité du ligand coordonné dans ces complexes vis-à-vis de systèmes carbonés insaturés sera précisée ultérieurement ainsi que le comportement de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ vis-à-vis de ces diazoalcanes.

Références

1. W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 800.
2. F. Calderazzo, G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3695.
3. C. Moïse, N. El Murr, M. Riveccié et J. Tirouflet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, sér. C, 287 (1978) 329.
4. H. J. de Liefde Meijer et F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 651.
5. G. Fachinetti, G. Fochi et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C51.
6. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama et Y. Tatsuno, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 626.