

RÉACTIONS D'INSERTION DU CYANOACÉTYLÈNE ET DU DICYANOACÉTYLÈNE DANS LES DEUX LIAISONS MÉTAL-HYDROGÈNE DES DIHYDRURES $[(C_5H_5)_2MH_2]$ ($M = Mo$ OU W)

HENRI SCORDIA, RENE KERGOAT, MAREK M. KUBICKI et JACQUES E. GUERCHAIS

Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire (Laboratoire de Recherche Associé au CNRS, No. 322), Université de Bretagne Occidentale, 6 Av. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cedex (France)

(Reçu le 21 décembre 1982)

Summary

Only alkyne or alkene insertion reactions into one M–H bond of $[(C_5H_5)_2MH_2]$ ($M = Mo$ or W) have been reported up to now. The insertion of alkynes with low steric hindrance, cyanoacetylene ($HC\equiv CCN$) and dicyanoacetylene ($NCC\equiv CCN$) into both M–H of $[(C_5H_5)_2MH_2]$ bonds are described in this paper. The first, as well as the second insertion of the same alkyne (either $HC\equiv CCN$ or $NCC\equiv CCN$) is stereoselective. The $(C_5H_5)_2M(H)AAH$ or $(C_5H_5)_2M(AAH)_2$ complexes are formed.

In the case of mixed diinsertion complexes, $[(C_5H_5)_2M(\sigma-C_3H_2N)(\sigma-C_4HN_2)]$ containing both cyanoacetylene and dicyanoacetylene, the geometry of the final products depends on the order of addition of the reactants. Thus, the insertion of ($HC\equiv CCN$) into $[(C_5H_5)_2MH(\sigma-trans-C(CN)=CHCN)]$ is stereoselective, while in the reaction of ($NCC\equiv CCN$) with $[(C_5H_5)_2MH(\sigma-C(CN)=CH_2)]$ two stereoisomers $[(C_5H_5)_2M(\sigma-trans- and -cis-C(CN)=CHCN)(\sigma-C(CN)=CH_2)]$ are formed.

Insertions of cyanoacetylene and dicyanoacetylene into a M–H bond of $(C_5H_5)_2M(H)AAH$ complexes ($AA = HC\equiv CCF_3$, $CH_3O_2CC\equiv CCO_2CH_3$, $NCCH=CHCN$, $CH_3O_2CCH=CHCO_2CH_3$) are also reported.

The stereochemistry of the various complexes is proposed on the basis of 1H and ^{13}C NMR spectra, and the mechanisms of the various insertion reactions are discussed.

Résumé

Alors que jusqu'à présent seules avaient été signalées les réactions d'insertion d'alcyne ou d'alcène dans une seule des liaisons M–H des dihydrures $[(C_5H_5)_2MH_2]$ ($M = Mo$ ou W) on a pu, en présence d'alcyne à faible encombrement stérique, le cyanoacétylène ($HC\equiv CCN$) et le dicyanoacétylène ($NCC\equiv CCN$), réaliser des insertions dans les deux liaisons M–H. La première et la deuxième insertion du même alcyne (soit $HC\equiv CCN$, soit $NCC\equiv CCN$) conduisant respectivement aux complexes du type $(C_5H_5)_2M(H)AAH$ et $(C_5H_5)_2M(AAH)_2$ sont stéréosélectives.

Dans le cas des complexes de diinsertion mixtes contenant à la fois le cyanoacétylène et le dicyanoacétylène, de formule générale $[(C_5H_5)_2M(\sigma-C_3H_2N)-(\sigma-C_4HN_2)]$ l'ordre d'addition des réactifs influence la géométrie des produits finaux. Ainsi l'insertion de $(HC\equiv CCN)$ dans $[(C_5H_5)_2MH(\sigma-trans-C(CN)=CHCN)]$ est stéréosélective et conduit au complexe $[(C_5H_5)_2M(\sigma-cis-CH=CHCN)(\sigma-trans-C(CN)=CHCN)]$, tandis que l'action de $(NCC\equiv CCN)$ sur $[(C_5H_5)_2MH(\sigma-C(CN)=CH_2)]$ produit deux stéréoisomères $[(C_5H_5)_2M(\sigma-trans- ou -cis-C(CN)=CHCN)(\sigma-C(CN)=CH_2)]$.

Les insertions des acétylènes cyanés dans des complexes $(C_5H_5)_2M(H)AAH$ ($AA = HC\equiv CCF_3$, $CH_3O_2CC\equiv CCO_2CH_3$, $NCCH=CHCN$, $CH_3O_2CCH=CHCO_2CH_3$) ont été également étudiées.

La stéréochimie des différents complexes est proposée à partir des spectres de RMN (H^1) et (C^{13}), et les mécanismes des différents modes d'insertion sont discutés.

Introduction

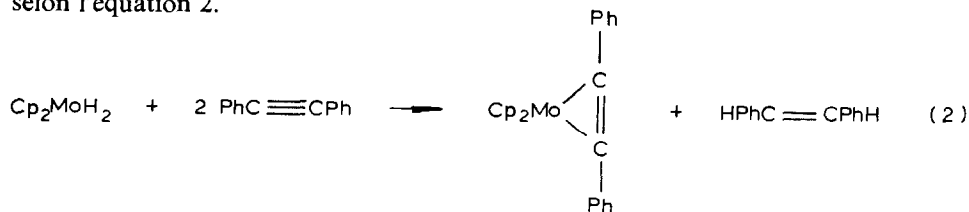
Les hydrures organométalliques interviennent dans divers cycles catalytiques dont l'oligomérisation, l'hydroformylation et l'hydrogénation de substrats organiques insaturés. L'addition de la molécule organométallique sur le site insaturé constitue une étape importante de ces processus catalytiques. De cette réaction élémentaire, dépendent en grande partie la structure et la stéréochimie des composés organiques formés. Ces raisons expliquent l'intérêt porté à l'étude de la réactivité des hydrures organométalliques vis-à-vis des oléfines et des alcynes et aux divers aspects de la stéréochimie (régiosélectivité, stéréosélectivité) en découlant. Ainsi Nakamura et Otsuka ont examiné le comportement des dihydrures $[Cp_2MH_2]$ (Cp est l'abréviation du coordinat $\pi-C_5H_5$; $M = Mo, W$) vis-à-vis de divers alcynes et oléfines activés ($CH_3O_2CC\equiv CCO_2CH_3$, $F_3CC\equiv CCF_3$, $F_3CC\equiv CH$, $CH_2=CHCN$, $trans-CH(CN)=CHCN$, $trans-CH(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_3$) possédant des groupements électroattracteurs [1-3].

Les réactions qui en découlent consistent d'une manière générale en une monoinsertion de l'oléfine ou de l'alcyne dans une liaison $M-H$ selon l'équation 1. (AA) est



une molécule organique insaturée. La stabilité des composés obtenus est très variable et dépend de la nature des substituants portés par la molécule insaturée. De plus, ces réactions sont stéréosélectives et conduisent exclusivement à un seul isomère stéréochimique.

Les réactions précédentes peuvent conduire aussi dans certains cas (avec le diphenylacétylène ($PhC\equiv CPh$) par exemple [1]) à la formation d'un complexe π -coordiné, après transfert des deux coordinats "hydruro" sur un second alcyne selon l'équation 2.



Compte tenu des caractéristiques spectroscopiques des complexes monoinsérés obtenus selon l'éq. 1, le coordinat "H" fixé au métal conserve un caractère hydrure. L'insertion d'un second coordinat insaturé dans la deuxième liaison M-H est alors envisageable selon l'équation 3.



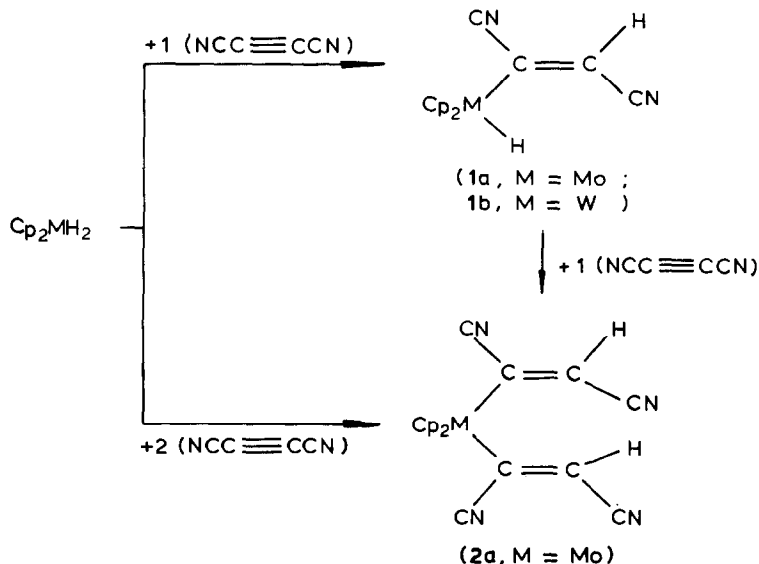
En fait une telle réaction n'a jamais été observée jusqu'à présent. L'action de l'hexafluorobutyne sur $[(\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)]$ conduit par exemple au complexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\pi\text{-CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$ [3].

Dans ce travail, nous avons poursuivi cette étude des dihydrides de molybdène et de tungstène en l'étendant à l'examen de leur réactivité vis-à-vis du cyanoacétylène ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$) et du dicyanoacétylène ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) peu utilisés jusqu'à présent en chimie organométallique.

Résultats

(a) Réactions de $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$ ($M = \text{Mo}$ ou W) avec ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) ou ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$)

Le dicyanoacétylène ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) réagit immédiatement avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ en solution dans THF, même à basse température (-80°C). On obtient deux complexes de solubilité différente (partie expérimentale). Dans le cas de $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$, un seul composé se forme. Les données analytiques (partie expérimentale) et spectroscopiques (Tableau 1) permettent de leur attribuer les structures indiquées dans le Schéma 1.

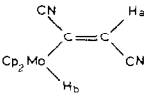
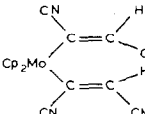
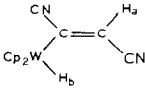
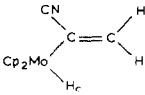
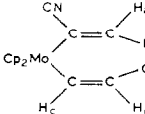
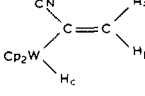
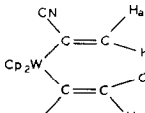
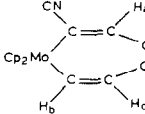
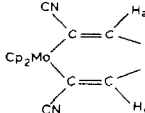
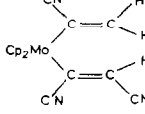


SCHEMA 1

Les complexes **1** résultent de l'insertion d'une molécule de dicyanoacétylène dans une liaison M-H. La comparaison du déplacement chimique du proton (H^1) porté par le ligand σ vinylique dans le composé **1a** avec ceux des hydrogènes éthyléniques d'autres complexes (Tableau 1) et discutés plus loin, indique que l'insertion de

TABLEAU 1

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES EN RMN (H^1) (δ en ppm, J en Hz, solutions dans $CDCl_3$, réf. int. TMS) DES COMPLEXES DU TYPE $Cp_2MH(\sigma-RH)$ ET $Cp_2M(\sigma-RH)(\sigma-R'H)$ ($M = Mo$ ou W ; R et $R' = HC\equiv CCN$ ET $NCC\equiv CCN$)

Complexes		Complexes	
 <p>(1 a)</p>	4.95 (s) (C_5H_5) ₂ 6.48 (s) H_a -8.20 (s) H_b	 <p>(2 a)^F</p>	5.55 (s) (C_5H_5) ₂ 5.64 (s) (C_5H_5) 6.12 (s) H_b 6.70 (s) H_a
 <p>(1 b)</p>	4.87 (s) (C_5H_5) ₂ 6.53 (s) H_a -11.50 (s) H_b	 <p>(3 a)</p>	4.82 (s) (C_5H_5) ₂ 6.07 (d) ($J(H_a-H_b)$ 3) H_b 6.46 (d) " H_a -8.33 (s) " H_c
 <p>(4 a)</p>	5.02 (s) (C_5H_5) ₂ 6.06 (d) ($J(H_a-H_b)$ 2.3) H_b 6.80 (d) " H_a 6.25 (d) ($J(H_c-H_d)$ 1.4) H_d 8.35 (d) " H_c	 <p>(3 b)</p>	4.70 (s) (C_5H_5) ₂ 6.00 (d) ($J(H_a-H_b)$ 3.7) H_b 6.64 (d) " H_a -7.98 (s) ($J(W-H)$ 75) H_c
 <p>(4 b)</p>	5.0 (s) (C_5H_5) ₂ 5.8 massif 6.5 massif	 <p>(6 a)</p>	5.47 (s) (C_5H_5) ₂ 6.12 (d) ($J(H_b-H_c)$ 13.5) H_c 8.50 (d) " H_b 6.77 (s) " H_a
 <p>(6 b)</p>	5.34 (s) (C_5H_5) ₂ 5.93 (d) ($J(H_a-H_b)$ 1.8) H_b 6.74 (d) " H_a 6.80 (s) " H_c	 <p>(6 c)</p>	5.20 (s) (C_5H_5) ₂ 5.85 (d) ($J(H_a-H_b)$ 2) H_b 6.78 (d) " H_a 5.96 (s) " H_c

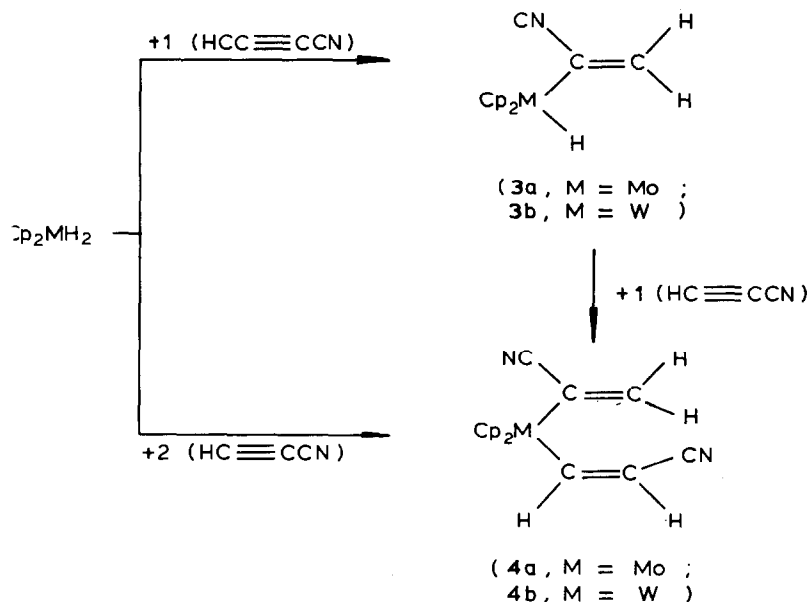
^F Solution dans l'acétone; s, singulet; d, doublet.

($NCC\equiv CCN$) se fait en *trans* dans la liaison $Mo-H$. Cette même configuration a déjà été observée pour le même coordinat dans le cas de $[Ir(CO)(PPh_3)_2(\sigma-C(CN)=CHCN)(\pi-NCC\equiv CCN)]$ [4] et pour l'hexafluorobutyne dans le cas de $[Cp_2MoH(\sigma-C(CF_3)=CHCF_3)]$ [3]. L'insertion d'un alcyne dans les deux liaisons métal-hydrogène conduit à la formation de **2a**. Sur son spectre de RMN (H^1) on observe deux pics d'égale intensité à 6.12 et 6.70 ppm attribuables respectivement à un proton en position *cis* et à un deuxième en position *trans* par rapport au métal. Cependant vu

la mauvaise qualité des cristaux obtenus avec ce complexe, la stéréochimie des insertions n'a pas pu être confirmée par diffraction de rayons X.

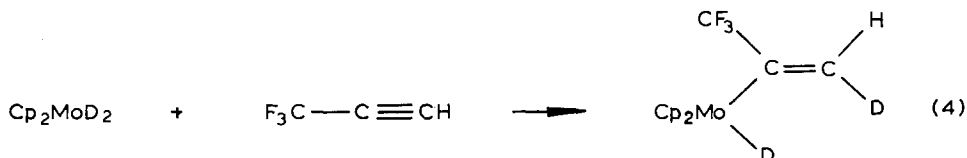
Le cyanoacétylène ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$) a déjà été utilisé par Nakamura et Otsuka en présence de $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ [3]. Ces auteurs observent la formation d'un complexe pour lequel ils proposent la formulation $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CN})_2]$, mais sans autre précision sur sa structure. Cette réaction, reprise avec un excès beaucoup plus faible d'alcyne par rapport à $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ ($(\text{HC}\equiv\text{CCN})/[\text{Cp}_2\text{MoH}_2] = 1.5 \text{ à } 2$) nous a permis après chromatographie d'isoler deux complexes. L'un, le complexe **4a** (Schéma 2), obtenu avec un bon rendement sous forme de cristaux rouges, est stable à l'air, tandis que l'autre, le complexe **3a**, de couleur jaune, est très peu stable.

Les réactions de ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$) avec $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ conduisent également à la formation de deux complexes. Les structures proposées pour les différents produits sont indiquées dans le Schéma 2.



SCHEMA 2

La structure des complexes **3** est déduite de la valeur de la constante de couplage ($J(\text{H}_a-\text{H}_b)$ 3 Hz) des deux doublets pointés à 6.07 et 6.46 ppm, significative de deux protons en position géminée (Tableau 1). Ces résultats ne permettent pas d'indiquer la stéréochimie de l'addition de ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$) sur $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$. Toutefois par action de ($\text{HC}\equiv\text{CCF}_3$) sur $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$, il se forme un complexe **5** de structure analogue à **3a**: $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)]$. L'utilisation de l'analogue deutérié $[\text{Cp}_2\text{MoD}_2]$ [3], a permis de mettre en évidence une insertion de l'alcyne en *cis* selon l'équation 4.

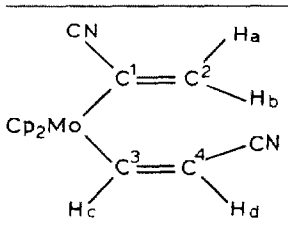


Compte tenu de l'analogie de structure entre **3a** et **5**, il est probable que le complexe

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN RMN (C^{13}) POUR LE COMPLEXE $[Cp_2Mo(\sigma-C(CN)=CH_2)(\sigma-CH=CHCN)]$ (solvant $CDCl_3$, réf.int. TMS, δ en ppm; J en Hz).

(d, doublet; dd, doublet dédoublé)

Complexe	C^1	C^2	C^3	C^4	CN	C_p
 <p>(4a)</p>	126.8	146.9 (dd) $^1J(H-C)$ 157.2 $^1J(H-C)$ 161.0	188.8 (dd) $^1J(H-C^3)$ 139.6 $^2J(H_d-C^3)$ 5.4	114.2 (d) $^1J(H-C)$ 169.3	129 120.8	92.5

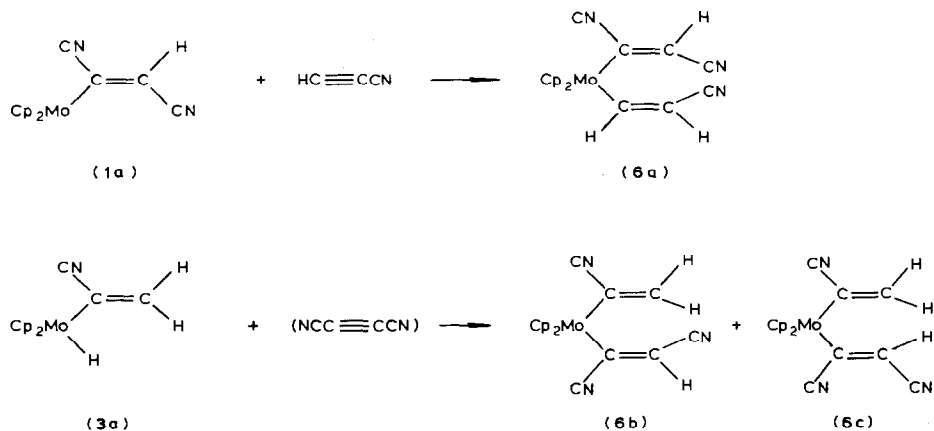
3a résulte également d'une insertion en *cis* du cyanoacétylène dans la liaison M–H.

Les complexes **4** correspondent à l'insertion d'une molécule de cyanoacétylène dans chacune des liaisons M–H. Les deux doublets supplémentaires pointés à 8.35 et 6.25 ppm ($J(H-H)$ 14 Hz) sur le spectre RMN du proton de **4a** par rapport à celui de **3a** (Tableau 1) correspondent à deux protons en position *cis* l'un par rapport à l'autre. Une constante de couplage du même ordre de grandeur ($J(H-H)$ 14 Hz pour $[Re(CO)_5(\sigma-CH=CHCF_3)]$ [5,6]; 13 Hz pour $[As(CH_3)_2(\sigma-CH=CHCF_3)]$ [7]; 12.5 Hz pour $[Sn(C_2H_5)_3(\sigma-CH=CHCO_2C_2H_5)]$ [8]; 12 Hz pour $[Mn(CO)_5(\sigma-CH=CHCO_2CH_3)]$ [9]) a été trouvée pour des complexes possédant un coordinat σ -éthylénique de configuration "cis". La configuration des deux entités σ -vinyliques est confirmée par le spectre RMN du carbone (C^{13}), qui, enregistré sans découplage, comporte un doublet dédoublé à 146.9 ppm caractéristique d'un carbone méthylénique, et deux doublets à 114.1 ppm et 188.8 ppm correspondant à deux atomes de carbone porteurs chacun d'un hydrogène (Tableau 2). L'insertion de la deuxième molécule d'alcyne se fait donc en *trans*. Cependant chacune des deux insertions est stéréosélective car on isole un seul isomère du complexe **4a**. Une étude par RMN du proton (H^1) montre que les deux insertions se font successivement.

(b) Complexes mixtes contenant à la fois du cyanoacétylène et du dicyanoacétylène

L'addition de $(HC\equiv CCN)$ sur le complexe **1a** donne le seul composé **6a** pour lequel les deux protons oléfiniques H_b et H_c présentent une constante de couplage $J(H-H)$ 13.5 Hz. Par contre, l'action du dicyanoacétylène sur le complexe **3a** permet d'obtenir les deux composés **6b** et **6c** (Tableau 1). Les spectres RMN (H^1) de ces deux derniers isomères qui montrent deux doublets ($J(H_a-H_b)$ 2 Hz) caractéristiques de la position géminée des protons H_a et H_b , se différencient essentiellement par le déplacement chimique du proton H_c de l'entité dicyanovinyle (6.8 ppm pour **6b** et 5.96 pour **6c**).

L'ordre d'addition des deux alcynes induit donc sélectivement la formation des complexes **6a** ou **6b** et **6c**. En outre, si l'addition de **1a** sur le cyanoacétylène est stéréosélective, par contre l'action du dicyanoacétylène sur **3a** conduit à un mélange de deux isomères.

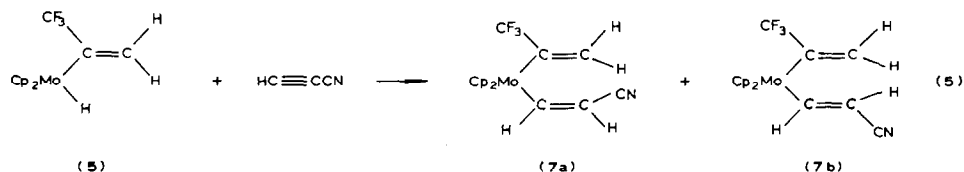


SCHEMA 3

L'attribution des signaux dus aux protons H_c de l'entité σ-dicyanovinyle des complexes **6b** et **6c** a été faite par analogie avec les résultats obtenus avec [Cp₂MoH(σ-C(CF₃)=CH₂)] pour lequel le proton vinylique en *trans* du métal est celui qui résonne à champ le plus faible [3]. Par ailleurs, la comparaison des déplacements des protons H_a de **6a** et H_c des isomères **6b** et **6c** avec celui du proton vinylique de **1a** semble confirmer l'insertion en *trans* du dicyanoacétylène dans le composé **1a**. Les différences enregistrées δ(H_a) 6.77 ppm pour **6a** et δ(H_c) 6.8 ppm pour **6b** contre 6.48 ppm pour **1a** s'expliquent par la présence sur les complexes **6a** et **6b** du second ligand vinylique à groupement électroattracteur qui déblindé le proton porté par le dicyanoacétylène inséré. Une insertion en *cis* du dicyanoacétylène aurait donné lieu à un signal du proton de l'entité éthylénique à champ plus fort que 5.96 ppm, déplacement constaté dans **6c**.

(c) Réactions de (HC≡CCN) et de (NCC≡CCN) avec [Cp₂MoH(σ-C(CF₃)=CH₂)] et [Cp₂MoH(σ-C(CO₂CH₃)=CHCO₂CH₃)]

La réaction de (HC≡CCN) avec [Cp₂MoH(σ-C(CF₃)=CH₂)] (complexe **5**) dans le THF ou le toluène conduit à la formation d'un complexe **7** de double insertion selon l'équation 5.



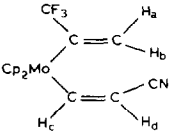
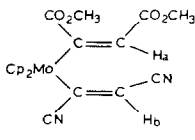
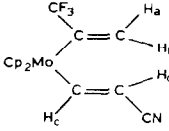
Les produits obtenus lors de la réaction de **5** avec (NCC≡CCN) n'ont pas pu être suffisamment purifiés pour permettre une bonne caractérisation.

Sur le spectre de RMN (H¹) du complexe **7**, outre les signaux dus aux hydrogènes de l'entité (F₃CC=CH₂) apparaissent deux systèmes AB, attribuables compte tenu des constantes de couplage, l'un à des protons oléfiniques en position *cis* (*J*(H-H) 13.46 Hz), l'autre à des protons oléfiniques en position *trans* (*J*(H-H) 18.6 Hz) (Tableau 3). Le composé formé est en fait un mélange de deux stéréoisomères **7a** et

TABLEAU 3

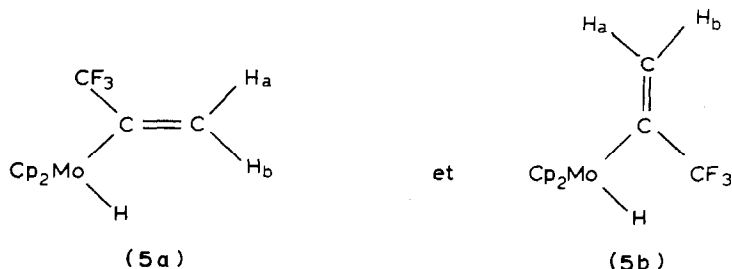
PRINCIPALES CARACTERISTIQUES EN RMN (H^1) (δ en ppm, J en Hz, solution dans $CDCl_3$, réf.int. TMS) DES COMPLEXES $[Cp_2Mo(\sigma-C(CF_3)=CH_2)(\sigma-CH=CHCN)]$ ET $[Cp_2Mo(\sigma-C(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_3)(\sigma-C(CN)=CHCN)]$

(s, singulet; d, doublet; q, quadruplet. Le complexe **9** est un mélange de deux stéréoisomères **9a** et **9b** qui probablement se différencient par la position relative "cis" ou "trans" des deux groupements (CN). Il n'est pas possible d'attribuer les différents pics de résonance à l'une ou l'autre des deux structures. Leurs intensités permettent seulement de les grouper en **9a** et **9b**.)

Complexes		Complexes	
 <p>(7a)</p>	4.98 (s) (C_5H_5) ₂ 8.48 (d) ($J(H_c-H_d)$ 13.5) H_c 6.17 (d) " H_d 6.39 (q) H_a 5.58 (s) H_b	 <p>(9a, 9b)</p>	9a : 5.34 (s) (C_5H_5) ₂ 6.71 (s) H_a ou H_b 6.43 (s) H_a ou H_b 3.71 (s) OCH ₃ 3.63 (s) OCH ₃ 9b : 5.23 (s) (C_5H_5) ₂ 6.60 (s) H_a ou H_b 5.82 (s) H_a ou H_b 3.66 (s) (OCH ₃) ₂
 <p>(7b)</p>	4.90 (s) (C_5H_5) ₂ 9.24 (d) ($J(H_c-H_d)$ 18.3) H_c 5.28 (d) " H_d 6.29 (q) H_a 5.54 (s) H_b		

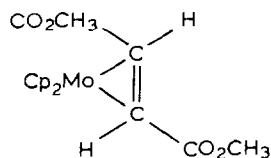
7b obtenus respectivement avec des rendements de 30–35% et 10–15%.

On a pu mettre en évidence, par RMN, mais seulement à basse température (inférieure à $-30^\circ C$ dans le toluène) l'existence de deux conformations pour le complexe **5** [10]. Il est possible que ces conformations illustrées (**5a** et **5b**) [3]



induisent différemment l'insertion du cyanoacétylène dans la deuxième liaison M–H expliquant ainsi la non-stéréospécificité globale de la réaction.

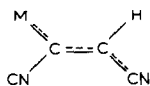
Pour éviter que le composé $[Cp_2MoH(\sigma-C(CO_2CH_3)=CHCO_2CH_2)]$ (complexe



8), instable ne se transforme en complexe π -coordiné [1] la réaction avec le

dicyanoacétylène a été réalisée sur l'espèce monoinsérée préparée in situ (voir partie expérimentale). Elle aboutit à la formation d'un complexe **9** de double insertion également. Il n'y a pas de réaction entre **8** et (HC≡CCN). Le composé **9** est également un mélange de deux isomères **9a** et **9b**. Dans ce cas, l'absence de couplages en RMN du proton rend difficile l'attribution exacte des signaux correspondant aux protons oléfiniques. Ceux-ci restent inchangés entre -50 et $+50^\circ\text{C}$, ce qui permet d'exclure une isomérisation d'origine conformationnelle. Par contre le signal dû aux groupements cyclopentadiényles de l'isomère **9a** se dédouble vers -7°C en deux pics d'égale intensité. Celui du complexe **9b** présente le même comportement à des températures plus basses. Cette non-équivalence des coordinats Cp, déjà observée dans des complexes analogues tels que [Cp₂Ta(CHPh)(CH₂Ph)] [11], peut être imputée à la rotation de l'une ou des deux entités vinyliques autour de la liaison métal-carbone. Cette rotation peut être entravée à basse température, induisant la différenciation des deux cycles Cp.

L'équation d'Eyring $k = (K_B T/h) e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$ donnant la constante de vitesse d'échange k , permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie libre d'activation ($\Delta G_c^\ddagger = 50.8$ kJ mol⁻¹ à la coalescence). L'énergie d'activation E_a , calculée à partir de l'équation d'Arrhénius $k = A e^{-E_a/RT}$ est de l'ordre de 21 kJ mole⁻¹. Dans le cas de [Cp₂Ta(CHPh)(CH₂Ph)] [11] la coalescence est observée à 118°C et l'enthalpie libre correspondante est $\Delta G_c^\ddagger = 80.2$ kJ mol⁻¹. Les auteurs suggèrent que la rotation du ligand carbénique (CHPh) autour de la liaison Ta-C est gênée par les interactions des orbitales π du ligand et du métal. Dans le complexe **9a**, pour lequel la coalescence est observée à -7°C , cette rotation est donc plus facile, mais l'observation de deux pics Cp à basse température, outre l'encombrement stérique, peut être significative d'une délocalisation de la densité électronique sur l'ensemble de l'entité métal-ligand selon



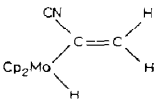
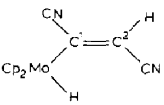
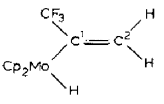
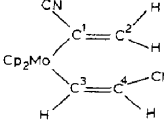
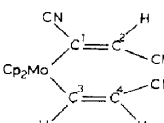
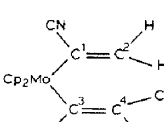
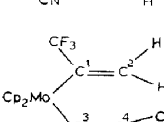
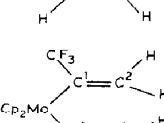
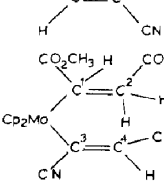
Cette délocalisation tient certainement à l'effet fortement électroattracteur du groupement nitrile porté par le carbone en β du métal. La polarisation ainsi induite peut avoir comme conséquence la participation du doublet libre du molybdène dans les liaisons avec les ligands σ -vinyliques. Ces liaisons M-C possèderaient alors un caractère double.

Les résultats de la RMN du carbone (C^{13}) d'autres complexes, présentés dans le Tableau 4 semblent confirmer cette hypothèse. On observe pour les composés **1a** et **6a** contenant tous deux le coordinaat σ -dicyanovinyle un important déblindage du carbone lié au métal par rapport à celui portant l'hydrogène (dans **1a** $\delta(C^1)$ 158.4 ppm, $\delta(C^2)$ 128.5 ppm; dans **6a** $\delta(C^1)$ 161.1 ppm, $\delta(C^2)$ 128.6 ppm). Cette différence de déplacements chimiques est encore plus importante entre les carbones C^3 et C^4 des complexes dans lesquels la deuxième insertion est réalisée par (HC≡CCN) (complexes **4a**, **6a**, **7a**, **7b**, Tableau 4). On peut donc suggérer que les carbones α dans les complexes étudiés présentent une certaine analogie avec les carbones carbéniques pour lesquels toutefois, les résonances en RMN sont généralement observées vers les champs plus faibles que 200 ppm [12-14].

Le départ de la densité électronique des cycles Cp, manifesté par le déblindage des noyaux (H^1) et (C^{13}) (Tableau 4) va dans le sens de cette hypothèse. Un autre

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (δ en ppm) DES NOYAUX (H^1) ET (C^{13}) DES CYCLES Cp, ET (C^{13}) DES COORDINATS OLEFINIQUES ET ALKYLES (solvant $CDCl_3$, réf.int. TMS)

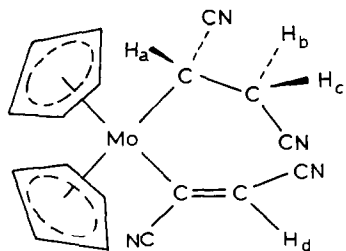
Complexes	$\delta(H^1)_{Cp}$	$\delta(C^{13})$				
		Cp	C ¹	C ²	C ³	C ⁴
Cp_2MoH_2	4.68					
	4.82 ^a					
 (1a)	4.95	84.9	158.4	128.5		
 (5)	4.60 ^b					
 (4a)	5.09	92.5	126.8	146.9	188.8	114.1
 (6a)	5.27	93.3	161.1	128.6	182.8	115.6
 (6b)	5.32	95.1	n.o.	150.7	n.o.	129.2
 (7a)	4.98	91.6	n.o.	145.0	200.1	103.6
 (7b)	4.90	92.8	n.o.	136.0	191.2	111.1
 (13)	5.3 5.24	94.9 94.2	40.3	11.0	166.5	127.2

^a Ce complexe n'est pas assez stable pour enregistrer le spectre du carbone (C^{13}). ^b Dans C_6D_6 ; n.o., non observé.

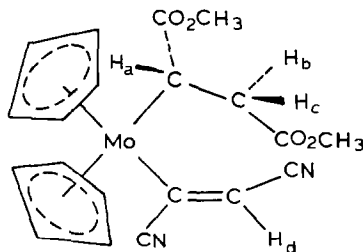
argument est apporté par la comparaison de $\delta(H^1)$ des cycles Cp dans les complexes **1a** (4.95 ppm) et **4a** (5.09 ppm), contenant chacun deux groupements (CN) mais un nombre différent de liaisons M–C. Les cycles sont en fait plus déblindés dans le complexe **4a** pour lequel deux molécules de (HC≡CCN) sont insérées.

(d) Réactions d'insertion d'une oléfine suivie de celle d'un alcyne

Le dicyanoacétylène réagit à température ambiante avec $[Cp_2MoH(\sigma-CH(CN)CH_2CN)]$ (complexe **10**) [1] et $[Cp_2MoH(\sigma-CH(CO_2CH_3)CH_2CO_2CH_3)]$ (complexe **11**) [2] en s'insérant dans la liaison métal–hydrogène résiduelle pour donner les complexes **12** et **13**, stables à l'air. La réaction avec le cyanoacétylène n'a pas lieu.



(12)



(13)

Les principales caractéristiques spectroscopiques du complexe **13** sont inscrites dans le Tableau 5. Les spectres de RMN du composé **12** sont moins bien résolus à cause de sa faible solubilité dans les solvants usuels (2.6–2.8 ppm: H_a , H_b , H_c , multiplet; 5.48 ppm: Cp, doublet; 6.8 ppm: H_d , singulet, dans l'acétone).

Le spectre de RMN (H^1) de **13** comporte à champ fort un système ABC attribuable aux protons du groupement σ -alkyle. Les constantes de couplage $J(H-H)$ sont toutefois plus faibles que celles déterminées pour d'autres complexes contenant un coordinaat σ -succinate de méthyle à savoir $[Co(CN)_5(\sigma-CH(CO_2CH_3)CH_2CO_2CH_3)]$ [15] et $[Cp_2MoH(\sigma-CH(CO_2CH_3)CH_2CO_2CH_3)]$ [2]; les valeurs des constantes relevées sur les spectres du proton de ces deux derniers composés suggèrent l'existence d'une conformation privilégiée dans laquelle le métal et le groupement (CO_2CH_3) porté par le carbone β sont en position relative antipériplanaira.

En utilisant les courbes de Karplus [16,17], reliant les valeurs des constantes de couplage $J(H-H)$ aux angles dièdres de l'entité alkylée, on trouve respectivement les valeurs 0° pour $H_a-C-C-H_b$ et $40-50^\circ$ pour $H_a-C-C-H_c$ dans le complexe **13**, au lieu de 60 et 180° approximativement pour les complexes cités ci-dessus attendus de manière théorique. Ceci semble indiquer que le radical σ -dicyanovinilyque impose une conformation différente au groupement σ -alkyle dans le complexe **13**, de celle adoptée dans les composés monoinsérés contenant un coordinaat σ -succinate de méthyle, mais difficile à préciser sans détermination de la structure moléculaire.

Mécanismes des insertions

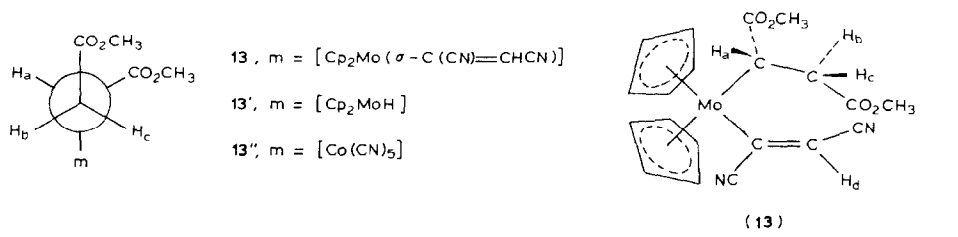
(a) Monoinsertion dans une liaison M–H de $[Cp_2MH_2]$

(a.1) Insertion de (HC≡CCN). Nous avons montré que le complexe **3a** résulte d'une insertion en *cis* de l'alcyne dans la liaison Mo–H. Un mécanisme consistant en

TABLEAU 5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (δ en ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGE ($J(\text{H}-\text{H})$ en Hz) DES PROTONS H_a , H_b , H_c DES COMPLEXES $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (**13**), $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)]$ (**13'**) ET $[\text{Co}(\text{CN})_5(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)]$ (**13''**) (solvant CDCl_3 , réf. int. TMS).

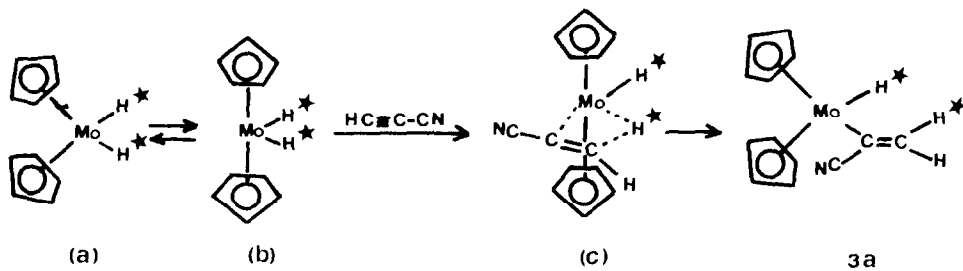
(s, singulet; d, doublet; dd, doublet dédoublé)



	13	13'	13''
H_a	2.36	2.69	2.78
H_b	2.45	2.51	2.46
H_c	3.12	2.94	2.82
$J(\text{H}_a-\text{H}_b)$	0	5.5	3.9
$J(\text{H}_b-\text{H}_c)$	11.25	17.0	17.0
$J(\text{H}_a-\text{H}_c)$	3.75	10.5	12.5

Résonances supplémentaires pour le complexe **13**: 5.27(d) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; 6.79(s) H_d ; 3.58, 3.62(s) (OCH_3) ; 2.36(dd) H_a ; 2.45(d); H_b 3.12(dd) H_c .

une attaque nucléophile du centre métallique sur l'alcyne, rencontrée dans certains cas [7] ne semble pas convenir ici, car il conduirait à des arrangements dans lesquels le groupement (CN) serait porté par le carbone en β par rapport au métal. La réaction de $[\text{Cp}_2\text{MoD}_2]$ avec le trifluoropropyne (voir Schéma 4), qui conduit à la formation d'un seul isomère de configuration écarte l'hypothèse d'une attaque anionique de l'hydruure sur l'alcyne, car dans cette éventualité un mélange d'isomères devrait être obtenu [3]. Par contre, l'addition concertée en *cis* de l'alcyne via une espèce intermédiaire à 20 électrons permet une interprétation correcte de la formation de **3a** selon de Schéma réactionnel 4.

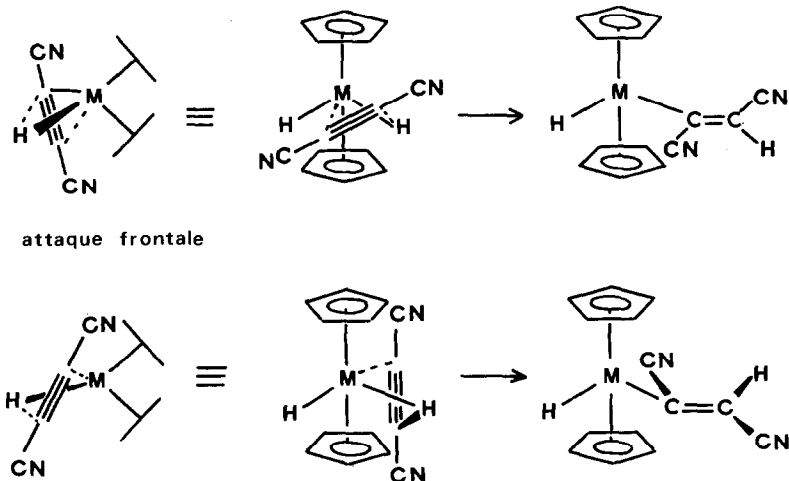


SCHEMA 4

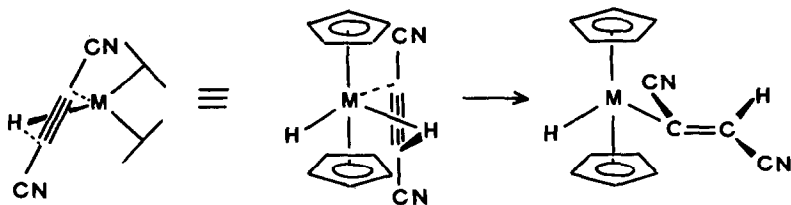
Il est peut-être nécessaire que l'espèce (a) réagisse dans un état excité (b) pour lequel l'angle (CpMoCp) est plus grand (Otsuka propose même que les groupements Cp sont parallèles [3]). Ce mécanisme rend compte de la régiosélectivité de la

réaction; toutefois l'espèce intermédiaire (c) à 20 électrons n'a pas été mise en évidence. Comme dans le cas de $(F_3CC\equiv CH)$ la présence du groupement électroattracteur (CN) sur le carbone α s'expliquerait par sa densité électronique plus forte à cause de la polarisation de l'alcyne.

(a.2) *Insertion de $(NCC\equiv CCN)$* Si l'on considère que le dicyanoacétylène s'insère en "trans", le schéma réactionnel le plus plausible consiste en une addition concertée du dihydruure $[Cp_2MH_2]$ sur l'alcyne. Ce mécanisme proposé par Nakamura et Otsuka dans le cas de l'hexafluorobutyne [3] peut être illustré selon le Schéma 5 pour le dicyanoacétylène. L'approche de la molécule organique est frontale (à l'intérieur de l'angle (HMH)) ou latérale (à l'extérieur de l'angle (HMH)).



attaque frontale



attaque latérale

SCHEMA 5

Ce mécanisme fait intervenir également un intermédiaire à 20 électrons avec une liaison en π du dicyanoacétylène, un des modes de liaison mis en évidence pour le même alcyne dans $[Ir(CO)(PPh_3)_2(\sigma-C(CN)=CHCN)(\pi=CNC\equiv CCN)]$ [4].

(b) *Insertion dans la deuxième liaison M-H de complexes du type $[Cp_2MH(\sigma-AAH)]$* ($M = Mo$ ou W ; $AA = >C=C<, -C\equiv C-$)

Les mécanismes mentionnés plus haut ne semblent pas pouvoir être appliqués à l'insertion d'une seconde molécule acétylénique dans la liaison métal-hydrogène des complexes du type $[Cp_2MoH(\sigma-AAH)]$. Ainsi $(HC\equiv CCN)$ s'insère en "trans" dans cette dernière liaison et non plus en "cis" comme dans le complexe 3a. Dans un cas même la réaction n'est pas stéréosélective puisque l'action de $(HC\equiv CCN)$ sur $[Cp_2MoH(\sigma-C(CF_3)=CH_2)]$ conduit à la formation du mélange des isomères 7a et 7b. De plus, dans ces complexes de double insertion le groupement (CN) est porté par le carbone β . De même, l'addition de $(NCC\equiv CCN)$ sur les composés du type $[Cp_2MH(\sigma-AAH)]$ n'est pas stéréosélective; dans la majorité des expériences il se forme deux isomères de configuration 9a et 9b par exemple. La question se pose alors de savoir quelles sont les raisons qui induisent une stéréo et une régiosélectivité différentes pour chacune des deux insertions.

La réaction d'un alcyne activé par des groupements électroattracteurs (CF_3 ,

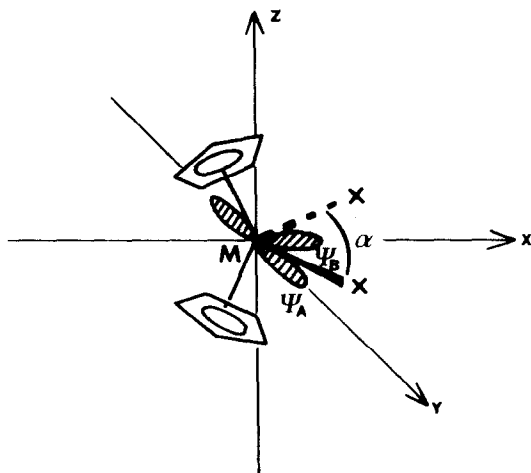


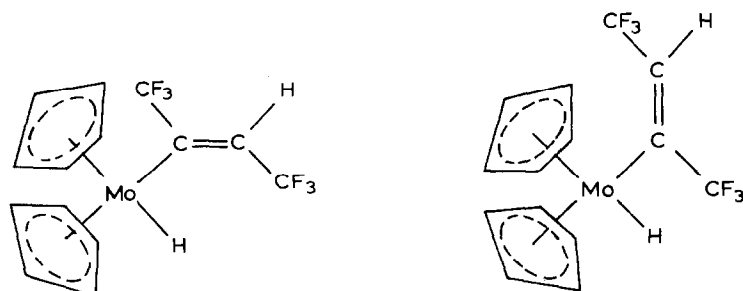
Fig. 1.

CN...) avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ dans lequel existe un doublet électronique libre, peut être considérée comme l'action d'un acide- π sur une base. Ceci permet d'ailleurs d'interpréter la formation des espèces intermédiaires à 20 électrons citées précédemment. Ce doublet électronique se partage plus ou moins entre les deux orbitales Ψ_A et Ψ_B situées respectivement à l'extérieur et à l'intérieur de l'angle XMoX , un angle α (XMoX) grand permettant une plus grande occupation de l'orbitale Ψ_B [18,19] (Fig. 1).

Par ailleurs, des études s'appuyant sur des données cristallographiques et la RMN du carbone et du proton [20], montrent que la valeur de cet angle α est liée à l'électronégativité des coordinats X: la valeur de l'angle α s'accroît avec l'électronégativité des coordinats, alors que l'angle (CpMoCp) diminue. Parallèlement, les coordinats X très électronégatifs déplacent les signaux des atomes de carbone et d'hydrogène des cycles Cp vers les champs faibles. Les résultats consignés dans le Tableau 4, montrent que la fixation de $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ et $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$ sur $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ permet d'observer un tel déblindage et ce phénomène déjà sensible à l'issue de la première insertion (4.68 ppm pour $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$, 4.95 ppm pour **1a**), est encore accentué après la deuxième insertion (5.27 ppm pour **6a**). Les changements structuraux qui en découlent devraient modifier les conditions d'approche des substrats insaturés. Comme on l'a vu précédemment (Schéma 4) une attaque latérale de l'alcyne, suivie d'une addition concertée en "cis" est un mécanisme qui explique le mieux la réaction de $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$. Dans ce mécanisme, le dihydruure est supposé passer par une espèce intermédiaire excitée dans laquelle l'angle (CpMoCp) devrait augmenter. Or, comme le suggère la corrélation citée plus haut [20], l'insertion d'une première molécule d'alcyne à groupements électroattracteurs tend à diminuer cet angle, ce qui nécessiterait pour la réalisation de la réaction par le mécanisme précédent une augmentation de l'énergie d'activation. Par contre, une attaque frontale, du fait de l'augmentation alors attendue de l'angle (XMoX) après la première insertion est alors envisageable.

La non-stéréosélectivité de la réaction de $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-CH}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)]$ (éq. 5) vient à l'appui de cette dernière hypothèse. L'équilibre conformationnel montré précédemment dans le cas de **5a** et **5b** (avec le trifluoropropyne)

influe davantage sur une attaque frontale que sur une attaque latérale de l'alcyne pour la formation des complexes **7a** et **7b**. Par ailleurs, s'il a été possible d'activer la liaison M-H de **5**, on n'a pas pu additionner un second alcyne sur le complexe $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CHCF}_3)]$ qui existe également sous forme de deux isomères conformationnels [3].



Ainsi dans chacune de ces formes, la présence de deux groupements (CF_3) peut entraver sérieusement une approche frontale de l'acétylène et expliquer l'absence de réaction de double insertion dans ce cas. Une attaque latérale par contre semblerait possible, mais n'a pas lieu.

Ce dernier point met d'ailleurs en évidence l'importance des facteurs stériques lors de la réaction de seconde insertion. Les contraintes stériques dues à la présence du premier ligand σ -alkyle ou σ -vinylique sont certainement à l'origine de la modification de la régiosélectivité de cette réaction et notamment de la présence du groupement CN sur le carbone β du second alcyne inséré des complexes **4a**, **6a**, **7a** et **7b**. Ces mêmes raisons d'ordre stérique peuvent être aussi l'une des causes de la non-stéréosélectivité de l'addition de $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$ sur les composés du type $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-AAH})]$. De plus, la réalisation d'une insertion dans la seconde liaison métal-hydrogène ne semble possible qu'en utilisant $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ et $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$, deux alcynes qui à leurs propriétés électroniques particulières allient un faible encombrement stérique.

Les expériences menées avec d'autres molécules telles que le trifluoropropyne, l'hexafluorobutyne, l'acétylène dicarboxylate de diméthyle, pourtant tous porteurs de groupements électroattracteurs, mais plus encombrants, se sont soldées par des échecs.

Partie expérimentale

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote, en utilisant une rampe vide-azote et la technique des tubes de Schlenk. Les solvants, fraîchement distillés, ont été dégazés avant utilisation.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au centre de microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PYE-UNICAM SP 2000 de 4000 à 200 cm^{-1} , en utilisant soit des suspensions dans le Nujol, soit des solutions dans un solvant organique.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil JEOL-JNM-FX 100 opérant à 99.60 MHz pour (H^1), 25.05 MHz pour (C^{13}) et 93.70 MHz pour (F^{19}).

Les spectres de masse ont été enregistrés à 70 eV sur un appareil VARIAN MAT 8M par le service de spectroscopie de masse de l'Université de Rennes.

Synthèses

Le cyanoacétylène ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$) et le dicyanoacétylène ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) ont été synthétisés suivant la méthode décrite par Moureu et Bongrand [21] respectivement à partir du propiolate de méthyle et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, tous deux produits commerciaux.

Les dihydrures de molybdène et de tungstène [Cp_2MoH_2] et [Cp_2WH_2] ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature [22]. La synthèse des complexes [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CHCF}_3)$], [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)$] [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)$], [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)$] et [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CN})$] est celle décrite par Nakamura et Otsuka [3], mais en utilisant des excès d'alcyne moindres [($\text{RC}\equiv\text{CR}'$)/[Cp_2MH_2] \approx 2].

Réactions des dihydrures [Cp_2MH_2] avec le cyanoacétylène et le dicyanoacétylène

Dans une réaction type [Cp_2MoH_2] avec ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$), on dissout 1.2 g (5.35×10^{-3} mol) de [Cp_2MoH_2] dans 70 ml de THF, les réactions peuvent être réalisées dans les mêmes conditions en utilisant le toluène, cette solution est filtrée afin d'éliminer les éventuelles impuretés, et refroidie à -50°C . On y piège alors un excès de dicyanoacétylène fraîchement préparé. Il se produit immédiatement un changement de coloration de la solution qui évolue du jaune clair vers le rouge pourpre, et un précipité se forme. Le mélange est agité pendant 10 à 12 h. Par filtration, on sépare le précipité correspondant au complexe de diinsertion [$\text{Cp}_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})_2$] (complexe **2a**). Le filtrat est concentré à sec, repris dans du dichlorométhane et chromatographié sur florisil.

En éluant avec un mélange dichlorométhane/hexane (9/1), on recueille une phase rouge-violette qui par évaporation donne 750 mg de [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})$] (complexe **1a**) (rendement 65%).

[$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})$] (complexe **1a**). P.M. 304.21; T_f 117°C . Analyses: Trouvé: C, 55.1; H, 4.0; N, 8.5; Mo, 30.5. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{MoN}_2$ calc.: C, 55.26; H, 3.98; N, 9.21; Mo, 31.54%. Infrarouge (ν cm^{-1}): 2210, 2175 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1885 $\nu(\text{Mo}-\text{H})$, 1590 $\nu(\text{C}=\text{C})$.

[$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})_2$] (complexe **2a**). P.M. 380.27; T_f $> 260^\circ\text{C}$. Analyses: Trouvé: C, 56.4; H, 3.0; N, 14.4; Mo, 24.5. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{MoN}_4$ calc.: C, 56.84; H, 3.18; N, 14.74; Mo, 25.23%. Infrarouge (ν cm^{-1}): 2210, 2185 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1500 $\nu(\text{C}=\text{C})$.

La réaction entre [Cp_2WH_2] et ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$) ne fournit que le complexe de monoinsertion **1b**.

Pour la réaction entre [Cp_2MoH_2] et ($\text{HC}\equiv\text{CCN}$), l'éluion par le mélange CH_2Cl_2 /hexane (9/1) permet de séparer [$\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)$] (complexe **3a** peu stable).

[$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})$]. Le composé **4a** de double insertion est élué au dichlorométhane pur. P.M. 330.25; déc. 105°C . Analyses: Trouvé: C, 58.3; H, 4.1; N, 8.5; Mo, 29.0. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{MoN}_2$ calc.: C, 58.20; H, 4.27; N, 8.48; Mo, 29.05%. Rdt. 57% par rapport à [Cp_2MoH_2]. Infrarouge (ν cm^{-1}): 2215, 2185 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1560, 1530 $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Pour la réaction entre $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ et $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$, l'élution au dichlorométhane pur permet de recueillir $[\text{Cp}_2\text{WH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)]$; avec un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (10/1) $[\text{Cp}_2\text{W}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})]$ est obtenu. Les rendements varient avec les concentrations relatives des produits de départ.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)]$ (complexe **3b**). P.M. 367.10. Analyses: Trouvé: C, 42.0; H, 3.5; N, 3.5; W, 48.7. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NW}$ calc.: C, 42.53; H, 3.57; N, 3.82; W, 50.08%. Infrarouge ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 2185 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1955 $\nu(\text{W}-\text{H})$, 1560 $\nu(\text{C}=\text{C})$.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})]$ (complexe **4b**). P.M. 418.15. Analyses: Trouvé: C, 46.5; H, 3.2; N, 8.5; W, 43.4. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{W}$ calc.: C, 45.96; H, 3.37; N, 6.70; W, 43.97%. Infrarouge ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 2210, 2185 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1580, 1510 $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Synthèse d'isomères de configuration de formule $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}_4\text{N}_2\text{H})(\sigma\text{-C}_3\text{NH}_2)]$

Pour la synthèse de $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})]$ on ajoute $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ à une solution de $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (complexe **1a**) dans le toluène à température ambiante. Le mélange est agité pendant deux jours. Par évaporation de la solution on obtient le complexe **6a**.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})]$ (complexe **6a**). P.M. 355.26; $T_f > 260^\circ\text{C}$. Rdt. 60–70%. Analyses: Trouvé: C, 57.8; H, 3.7; N, 11.8; Mo, 27.0. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{MoN}_3$ calc.: C, 57.47; H, 3.69; N, 11.83; Mo, 27.01%.

Les isomères **6b** et **6c** sont obtenus par réaction de $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$ sur le complexe **3a** $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)]$ préparé "in situ" par action de $(\text{HC}\equiv\text{CN})$ sur $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ dissous dans un minimum de benzène, (l'excès de cyanoacétylène est évaporé immédiatement après le mélange). Au résidu repris dans THF, on ajoute $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$. La couleur de la solution passe du jaune au rouge. Après évaporation la chromatographie est effectuée à l'aide d'un mélange dichlorométhane/hexane (9/1). On obtient une phase rouge qui contient les deux isomères **6b** et **6c**.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2)(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (complexes **6b** + **6c**). P.M. 355.26. Rdt. 60–70%. Analyses: Trouvé: C, 56.5; H, 3.9; N, 11.3; Mo, 25.6. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Mo}$ calc.: C, 57.47; H, 3.69; N, 11.83; Mo, 27.01%.

Réaction de $(\text{HC}\equiv\text{CCN})$ avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)]$

Une solution contenant 550 mg (1.7×10^{-3} mol) de $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)]$ et un excès de cyanoacétylène dans le toluène est agitée pendant 20 h environ. La purification des produits se fait comme précédemment. L'élution au dichlorométhane pur fournit une phase rouge orangé contenant les deux isomères **7a** et **7b**.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2)(\sigma\text{-CH}=\text{CHCN})]$ (complexes **7a** + **7b**). P.M. 373.25; T_f 153°C ; Rdt. 30–35% (**7a**), 10–15% (**7b**). Analyses: Trouvé: C, 51.7; H, 3.9; F, 15.2; N, 3.7. Mo, 25.7. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{MoN}$ calc.: C, 51.49; H, 3.78; F, 15.28; N, 3.75; Mo, 25.71%. Infrarouge ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 2180 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1577, 1543 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1090 $\nu(\text{C}-\text{F})$.

Réaction de $(\text{NCC}\equiv\text{CCN})$ avec $[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)]$

$[\text{Cp}_2\text{MoH}(\sigma\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)]$ est préparé "in situ". A une solution de 1 g (4.3×10^{-3} mol) de $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ dans du THF, refroidie vers -10°C , on ajoute un excès de $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)$. Le mélange est agité pendant une heure à une température inférieure à 0°C . La solution prend une coloration rouge foncé. On ajoute alors du dicyanoacétylène fraîchement préparé. La réaction est immédiate et se traduit par une accentuation de la coloration et par la formation d'un précipité.

Après 12 h d'agitation, la solution est filtrée, concentrée à sec. Le résidu est chromatographié sur florisil, après avoir été repris dans CH_2Cl_2 . L'élution à l'aide d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (95/5) permet d'isoler les complexes **9a** et **9b**.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3)(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (complexes **9a** + **9b**). P.M. 446.33; Rdt. 40% par rapport à $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$. Analyses: Trouvé: C, 54.1; H, 4.1; N, 6.3; Mo, 20.5. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_4$ calc.: C, 53.81; H, 4.06; N, 6.27; Mo, 21.50%.

Synthèse de $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-CHCN-CH}_2\text{CN})(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$

A une suspension de $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}(\sigma\text{-CHCNCH}_2\text{CN})]$ dans du toluène on ajoute ($\text{NCC}\equiv\text{CCN}$). Après 10 h d'agitation un précipité rouge apparaît; il est repris dans un mélange dichlorométhane/acétone (95/5). La solution ainsi obtenue est filtrée, concentrée au maximum et chromatographiée. L'élution avec un mélange dichlorométhane/acétone (90/10) donne une phase jaune (produit de départ), puis une phase rouge (complexe **12**).

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-CHCNCH}_2\text{CN})(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (complexe **12**). P.M. 382.29; $T_f > 250^\circ\text{C}$, Rdt. 30%. Analyses: Trouvé: C, 56.6; H, 4.1; N, 13.6; Mo, 23.0. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{MoN}_4$ calc.: C, 56.54; H, 3.69; N, 14.66; Mo, 25.10%.

Synthèse de $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$

A une solution de 1.5 g (6.5×10^{-3} mol) de $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ dans THF, on ajoute 1.1 g (7.6×10^{-3} mol) de fumarate de diméthyle [*trans*- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$] à la température ambiante. Le mélange est agité pendant environ 40 min, puis refroidi à une température inférieure à 0°C . Le dicyanoacétylène fraîchement préparé et dissous dans THF est ajouté à la solution. La coloration passe du jaune orangé au rouge vif. Après 12 h d'agitation, la solution est évaporée à sec. Le résidu est repris dans CH_2Cl_2 puis chromatographié. A l'aide d'un mélange dichlorométhane/tétrahydrofurane/acétone (95/5/ε) on élue lentement une phase rouge qui après évaporation des solvants permet d'obtenir 1.6 g du complexe **13**.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\sigma\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)(\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CHCN})]$ (complexe **13**). P.M. 448.35; T_f 139°C ; Rdt. 55%. Analyses: Trouvé: C, 53.4; H, 4.5; N, 5.8; Mo, 21.7. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_4$ calc.: C, 53.57; H, 4.50; N, 6.25; Mo, 21.40%.

References

- 1 A. Nakamura et S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 1886.
- 2 A. Nakamura et S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 7262.
- 3 A. Nakamura et S. Otsuka, J. Molec. Catal., 1 (1975/76) 285.
- 4 R.M. Kirchner et J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1095.
- 5 D.A. Harbourne et F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 1765.
- 6 M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh et F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1967) 895.
- 7 W.R. Cullen, D.S. Dawson et G.G. Styan, Canad. J. Chem., 43 (1965) 3392.
- 8 A.J. Lesink, J.W. Marsman, H.A. Budding, J.G. Noltes et G.J.M. Van der Kerk, Rec. Trav. Chim., 84 (1965) 567.
- 9 B.L. Booth et R.G. Hargreaves, J. Chem. Soc. A, (1969) 2766.
- 10 Travaux en cours.
- 11 R.R. Schrock, L.W. Messerle, C.L. Wood et J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3793.
- 12 F.B. Mc Cormick et R.J. Angelici, Inorg. Chem., 20 (1981) 1111.
- 13 R.A. Pickering et R.J. Angelici, Inorg. Chem., 20 (1981) 2977.
- 14 H. Le Bozec, A. Gorgues et P. Dixneuf, Inorg. Chem., 20 (1981) 2486.
- 15 L.M. Jackman, J.A. Hamilton et J.M. Lawlor, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1914.

- 16 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 17 M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2870.
- 18 J.G. Green, M.L.H. Green et C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972 (421).
- 19 J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 20 M.M. Kubicki, R. Kergoat, J.E. Guerschais, I. Bkouche-Waksman, C. Bois et P. L'Haridon, *J. Organometal. Chem.*, 219 (1981) 329 et les réf. citées.
- 21 C. Moureu et J.C. Bongrand, *Ann. Chim., Paris*, 9 (1920) 14.
- 22 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New-York, 1965, p. 79.