

CHIMIE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION AVEC DES HYDROCARBURES CYANES

III *. QUELQUES OBSERVATIONS SUR LA CONFORMATION ET LA REACTIVITE DE COMPLEXES DICYCLOPENTADIENYLES DU MOLYBDENE ET DU TUNGSTENE

L. GOMES DE LIMA, M. CARIOU, H. SCORDIA, R. KERGOAT*, M.M. KUBICKI et J.E. GUERCHAIS

U.A. Associée au CNRS (No. 322) (Chimie, Electrochimie et Photochimie Moléculaires), Equipe de Chimie Inorganique Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, 29287 Brest-Cedex (France)

(Reçu le 11 février 1985)

Summary

Substituted complexes of the type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}[\sigma\text{-C(R)=CHR}']$ (M = Mo or W; R = CF₃, R' = H or CF₃; R = CN, R' = H or CN; X = SMe, SH, SPh, SC(S)N(Et)₂, SP(S)(OEt)₂, Cl, O₂CCF₃) have been obtained and their electronic properties were studied by means of NMR spectroscopy. Some conclusions on the stereochemistry of this class of compounds are drawn. The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SCH}_3)[\sigma\text{-C(CF}_3\text{)=CH}_2]$ with HC≡CCF₃ gave the compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(CF}_3\text{)=CH}][\sigma\text{-C(CF}_3\text{)=CH}_2]$.

Résumé

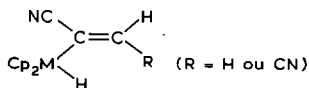
Des complexes substitués du type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}[\sigma\text{-C(R)=CHR}']$ (M = Mo ou W; R = CF₃, R' = H ou CF₃; R = CN, R' = H ou CN; X = SMe, SH, SPh, SC(S)N(Et)₂, SP(S)(OEt)₂, Cl, O₂CCF₃) ont été synthétisés et leurs propriétés électroniques ont été étudiées à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Des conclusions sur la stéréochimie de cette classe de composés ont pu être tirées. La réaction de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SCH}_3)[\sigma\text{-C(CF}_3\text{)=CH}_2]$ avec HC≡CCF₃ donne le complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(CF}_3\text{)=CH}][\sigma\text{-C(CF}_3\text{)=CH}_2]$.

Dans une publication antérieure [2], nous avons décrit l'insertion d'alcyne cyanés (NCC≡CR) (R = H: cyanoacétylène, R = CN: dicyanoacétylène) dans une ou dans

* Partie II, voir ref. 1.

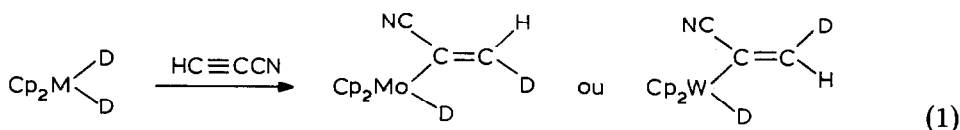
les deux liaisons M-H des dihydrures Cp_2MH_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Mo}$ ou W). Le faible encombrement stérique de ces alcynes, ainsi que leur fort pouvoir électroattracteur sont, semble-t-il, responsables de cette possibilité de double insertion, jamais observée auparavant avec les dihydrures de molybdène et de tungstène.

En fait peu de travaux ont été réalisés jusqu'à ce jour avec ces alcynes cyanés en présence de complexes de métaux de transition. Aussi nous sommes-nous intéressés à la réactivité de l'hydruire résiduel dans le cas des complexes monoinsérés

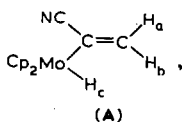


Par ailleurs compte-tenu de la mise en évidence de différents conformères avec le trifluoropropyne (tfp) et l'hexafluorobutyne (hfb), de formule générale $\text{Cp}_2\text{MoH}[\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CHR}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (tfp); $\text{R} = \text{CF}_3$ (hfb)) [3], nous avons cherché à établir dans la mesure du possible la configuration des différents complexes, ceci afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de ces composés.

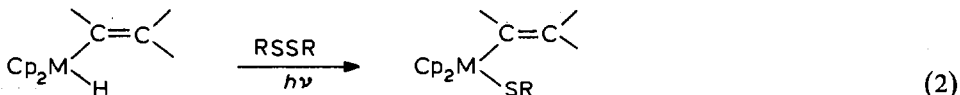
Tout d'abord, les expériences réalisées à partir de Cp_2MD_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W) montrent que la première insertion du cyanoacétylène se fait en "cis" dans le cas du molybdène, comme c'est le cas avec (tfp) [3], tandis qu'elle se fait en "trans" avec le tungstène (éq. 1). Avec ce métal le trifluoropropyne ne s'insère pas.



Par ailleurs l'insertion en "trans" du dicyanoacétylène dans la première liaison Mo-H pour donner le complexe $\text{Cp}_2\text{MoH}_c[(Z)\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_a(\text{CN})]$ est confirmée par irradiation sélective de l'hydruire résiduel H_c (H_a : doublet à 6.16 ppm (CDCl_3), $J(\text{H}_a\text{-H}_c)$ 1.1 Hz, dans A seul H_a est couplé avec H_c : $J(\text{H}_a\text{-H}_c)$ 1.1 Hz).



Les complexes monoinsérés précédents avec les alcynes cyanés ou fluorés réagissent sous rayonnement ultraviolet avec des disulfures RSSR ($\text{SR} = \text{SMe}$, SPh , S^tBu , $\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{Et})_2$ (dte), $\text{SP}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (dtp)) selon l'équation 2.



Dans une réaction type, à une solution de $\text{Cp}_2\text{MoH}[\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2]$ dans le toluène, préparée à partir de 2.1 g (9.2×10^{-3} mole) de Cp_2MoH_2 [4], on ajoute 2 ml de diméthylsulfure CH_3SSCH_3 . Le mélange est exposé aux rayons ultraviolets (lampe à vapeur de mercure Hanau TQ 150) durant deux jours sous agitation. La solution est concentrée à sec, le résidu est dissous dans CH_2Cl_2 et chromatographié

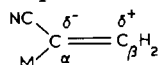
sur florisil (60–100 mesh) (CH_2Cl_2 /hexane, rapport volumétrique 3/1: $\text{Cp}_2\text{MoH}[\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2]$; CH_2Cl_2 /THF 95/5: $\text{Cp}_2\text{Mo}[\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2](\text{SCH}_3)$, composé I_6 , cristaux rouges, rendement 50%). Les autres coordinats soufrés, sauf SH (bullage de H_2S dans une solution de complexe monoinséré dans le toluène) sont également obtenus à partir des disulfures correspondants, tous commerciaux à l'exception de $(\text{OEt})_2(\text{S})\text{PSSP}(\text{S})(\text{OEt})_2$ (bullage de Cl_2 dans une solution de P_4S_{10} dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Le rendement de la réaction précédente (éq. 2) est fonction de l'encombrement stérique du groupement SR, $\text{S}^t\text{BuSSS}^t\text{Bu}$ ne donnant que de très faibles quantités de produit, ainsi que de l'encombrement du coordinat σ -éthylénique: les plus faibles rendements correspondent aux produits insérés par l'hexafluorobutyne.

La substitution de l'hydrure par le chlorure (I_1 , III_1 et V_1) (Tableau 1) se fait en laissant agiter le complexe monoinséré dans le chloroforme pendant quelques heures et chromatographie de la solution (florisil, CH_2Cl_2).

La réaction des complexes chlorés I_1 et III_1 en présence de AgO_2CCF_3 dans THF conduit aux composés I_2 et III_2 (chromatographie sur florisil, CH_2Cl_2 /THF 98/2).

D'après les données de RMN (^1H) et (^{13}C) (Tableau 1), on constate que si les positions des pics de résonance des cycles cyclopentadiényles sont comparables dans les complexes analogues du type $\text{Cp}_2\text{MX}[\sigma\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2]$ et $\text{Cp}_2\text{MX}[\sigma\text{-C}(\text{CN})=\text{CH}_2]$ ($\text{X} = \text{SR}$, Cl ou O_2CCF_3), par contre les protons H_a et H_b résonnent à champ plus fort avec (tfp) qu'avec le cyanoacétylène, en accord avec l'effet électroattracteur plus grand du groupement (CN) par rapport à (CF_3). L'intervention entre autres de l'effet mésomère et de l'effet inductif du groupement nitrile explique une polarisation assez importante de la double liaison dans le ligand oléfinique selon **B**.



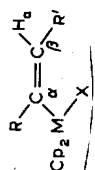
(B)

La RMN du carbone (^{13}C) n'indique pas une telle polarisation dans le cas des alcynes fluorés. L'effet de blindage du groupement (CN) sur le carbone qui le porte est facilement mis en évidence dans un certain nombre de composés: $\text{Cp}_2\text{MoX}[\sigma\text{-C}_\alpha(\text{CN})=\text{C}_\beta\text{H}_2]$ ($\text{X} = \text{SH}$ (III_4): $\delta(\text{C}_\alpha)$ 124.8 ppm, $\delta(\text{C}_\beta)$ 148.0 ppm; $\text{X} = \text{Cl}$ (III_1): $\delta(\text{C}_\alpha)$ 120.0 ppm, $\delta(\text{C}_\beta)$ 148.7 ppm), alors que le métal a un effet naturel de débblindage sur le carbone C_α ($\text{Cp}_2\text{MoH}[(\text{Z})\text{-C}_\alpha(\text{CN})=\text{C}_\beta\text{H}(\text{CN})]$: $\delta(\text{C}_\alpha)$ 158.4 ppm, $\delta(\text{C}_\beta)$ 128.5 ppm).

Les valeurs moyennes de $\frac{1}{2}\delta(\text{H}_a + \text{H}_b)$ dans les complexes substitués permettent de classer les différents coordinats X selon leur pouvoir attracteur qui suit la séquence suivante: $\text{Cl} > \text{SPh} > \text{SH} > \text{SMe}$. Dans le cas où $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$ (I_2 , III_2), alors que les résonances des cycles sont proches de celles des complexes I_1 et III_1 avec $\text{X} = \text{Cl}$, les pics des protons H_a et H_b sont pointés à champs plus forts à cause d'une interaction possible à travers l'espace soit avec l'oxygène, soit avec le groupement trifluorométhyle. Si une telle interaction existe effectivement, le ligand $\sigma\text{-C}(\text{R})=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{CN}$ ou CF_3) devrait avoir la conformation correspondante à la forme (a) de l'équation 3. Ce type de blindage à travers l'espace a déjà été signalé [3,5]. Les valeurs de $\frac{1}{2}\delta(\text{H}_a + \text{H}_b)$ placeraient les coordinats "dithio" (dtc) et (dtp) à proximité de SH dans la séquence précédente, alors que la valeur de $\delta(\text{Cp})$ est proche de celles des complexes avec $\text{X} = \text{Cl}$ et O_2CCF_3 comme le laisse attendre la fixation de ces coordinats sous forme monodente. Dans ce cas ils possèdent plutôt un caractère électroattracteur.

Alors que les composés $\text{Cp}_2\text{MoH}[(\text{Z})\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{CH}(\text{CF}_3)]$ et $\text{Cp}_2\text{MoH}[\sigma\text{-}$

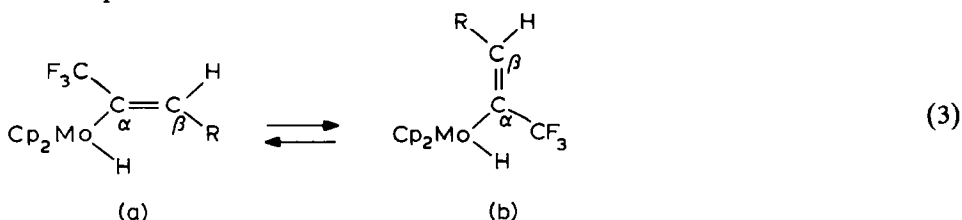
TABLEAU I

DONNEES RMN ¹H ET ¹³C, (δ(ppm)) POUR LES COMPLEXES Cp₂M'—

Complexe	M	R	R'	X	¹ H(Cp)	H _a ^c	H _b ^c	$\frac{1}{2}\delta(H_a + H_b)$	C _α	C _β	¹³ C(Cp)
I ₀	Mo	CF ₃	H _b	H	voir texte	6.66	6.46	6.56	147.6 ^a	136.3 ^a	
I ₁				Cl	5.29				139.1 q, (² J(FC) 25 Hz)	137.4 q, (² J(FC) 9.2 Hz)	96.2
I ₂		O ₂ CCF ₃			5.27	6.25	6.05	6.15	142.2	136.8	94.4
I ₃		SPh			5.12	6.55	6.15	6.35	(² J(FC) 25 Hz)	(² J(FC) 10 Hz)	
I ₄		dtc			5.28	6.53	5.93	6.23	143.7	136.0	96.0
I ₅		dtp			5.32	6.44	6.01	6.22	(² J(FC) 25 Hz)	(² J(FC) 10 Hz)	95.0
I ₆		SMe			5.05	6.44	5.90	6.17	140.0,	137.5,	
II	Mo	CF ₃	CF ₃	SMe	5.12	6.28q, (J(HF) 10.5 Hz)			(² J(FC) 25 Hz)	(² J(FC) 9 Hz)	
III ₀	Mo	CN	H _b	H	4.82	6.46	6.07		130.6 ^b	148.9 ^b	
III ₁				Cl	5.30	6.86	6.69	6.77	120.0	148.7	97.2
III ₂		O ₂ CCF ₃			5.35	6.53	6.42	6.47	126.5	145.9	97.8
III ₃		SPh			5.15	6.78	6.43	6.60	123.6	147.9	95.7
III ₄		SH ^d			5.14	6.67	6.37	6.52	124.8	148.0	95.7
III ₅		dtc			5.30	6.70	6.20	6.45	125.0	147.7	97.7
III ₆		SMe			5.07	6.55	6.12	6.33			
IV ₁	Mo	CN	CN	SPh	5.32	6.86					
IV ₂		SMe			5.32	6.85					
V ₁	W	CN	H _b	Cl	5.28	6.69	6.52	6.61			
V ₂		SPh			5.15	6.82	6.37	6.60	129.0	149.8	91.9
V ₃		dtc			5.21	6.71	6.16	6.43	129.5	149.8	93.4
V ₄		SMe			5.03	6.60	6.13	6.37	133.0	149.6	90.9

Solvant CDCl₃; ^a (I₀), Benzène; ^b (III₀): acétone; RMN ¹H et ¹³C ref. int. TMS, température ambiante, ^c Spectres non enregistrés, ^d δ(SH): -2.73 ppm, ^e Avec (tfp) et le cyanoacétylène les pics de H_a et H_b sont des doublets (J(HH) = 2.5 Hz). Les résultats d'analyses (centre du CNRS) correspondent aux formules indiquées.

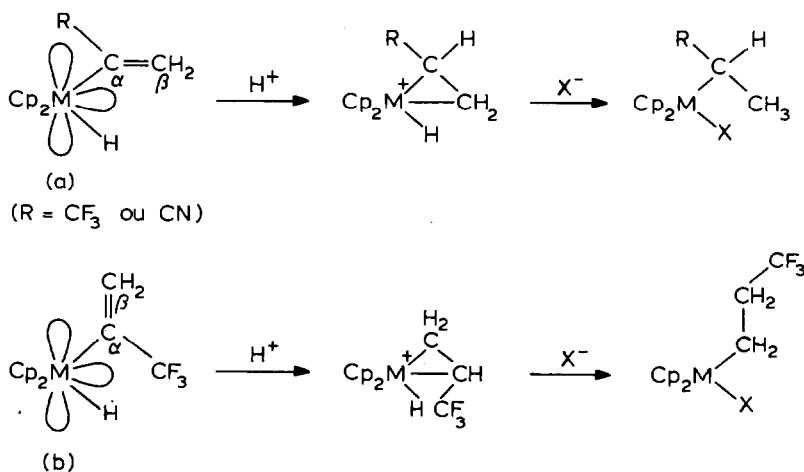
$C(CF_3)=CH_2$ * existent en solution sous forme de deux conformères en équilibre selon l'équation 3:



les études de RMN à température variable (-60 à $+80^\circ C$) du complexe I_0 avec (tfp), montrent que la substitution de l'hydrure par un groupement plus encombrant (dtc) (I_4) ne donne lieu qu'à l'une des deux formes possibles. On observe seulement la coalescence des pics des protons des deux groupements éthyles de (dtc). L'effet de l'encombrement du ligand X provoque également l'isomérisation du coordinat $\sigma-C(CF_3)=CH(CF_3)$. Les deux groupements CF_3 sont en position "trans" pour $X = H$ ($^5J(F-F)$ 2.0 Hz) tandis qu'ils sont en position "cis" l'un par rapport à l'autre avec $X = Sme$ ($^5J(F-F)$ 13.9 Hz) i.e. du même ordre de grandeur que dans $Cp(PPh_3)_2Ru[(E)-C(CF_3)=CH(CF_3)]$ (14.4 Hz) dans lequel les deux groupements CF_3 sont en position "cis" [6]. Par contre dans ce même domaine de température (-60 à $+80^\circ C$) les spectres de RMN 1H de $Cp_2MoH[\sigma-C(CN)=CH_2]$ et $Cp_2MoH[(Z)-C(CN)=CH(CN)]$ ne mettent en évidence qu'un seul jeu de signaux, suggérant la présence d'un seul conformère. Afin d'exclure l'existence d'une rotation autour de la liaison $M-C_\alpha$ et donc la présence de deux conformères aux basses températures, une étude à température variable a été effectuée avec les complexes $Cp_2Mo[\sigma-C(CN)=CH_2][(Z)-C(CN)=CH(CN)]$ [2] et $Cp_2Mo(dtc)[\sigma-C(CN)=CH_2]$ (III_5), complexes dans lesquels les mouvements intramoléculaires devraient être ralentis. On ne remarque pourtant, quelle que soit la température d'enregistrement, qu'un seul jeu de protons oléfiniques, et dans le cas du dernier composé cité (III_5) on observe, pour une température inférieure à $+20^\circ C$ le dédoublement des protons de (dtc) (solvant $CDCl_3$, $0^\circ C$: 4.10 et 4.15 ppm, quadruplets (CH_2); 1.25 et 1.29 ppm, triplets (CH_3), cette coalescence a lieu à $+11^\circ C$ pour le complexe équivalent avec (tfp) (I_4).

Des réactions d'hydrogénation des coordinats σ -oléfiniques en coordinats σ -alyles ont lieu avec certains acides comme HO_2CCF_3 dans les complexes $Cp_2MoH[\sigma-$

* En ce qui concerne le complexe $Cp_2MoH[\sigma-C(CF_3)=CH_aH_b]$, Nakamura et Otsuka [3] ont conclu à l'existence de deux conformères à partir de spectres de RMN 1H (solvant toluène), enregistrés apparemment à température ambiante. Nos expériences montrent qu'il existe bien deux conformères, mais la coalescence des pics correspondants a lieu vers $-30^\circ C$ (solvant toluène). Données en RMN à $-60^\circ C$: (1H), δ (ppm): 6.96 m, $H_a(A)$; 6.23 d, $H_b(A)$ ($J(H_a-H_b)$ 3.4 Hz); 6.84 m, $H_a(B)$; 5.48 d, $H_b(B)$ ($J(H_a-H_b)$ 2.7 Hz); 4.43 s, $Cp_2(A)$; 4.35 s, $Cp_2(B)$; -8.25 s, Mo-H(B); -8.36 s, Mo-H(A); (^{19}F), (ref. $CFCl_3$), δ (ppm): -53.245 s, (B); -53.646 s, (A). Données RMN à $+50^\circ C$: (1H): 6.67, 2 q, $H_a(A+B)$ ($J(H_a-H_b)$ 2.7 Hz; $J(H_a-F)$ 2 Hz); 5.32 d, $H_b(A+B)$ ($J(H_a-H_b)$ 2.7 Hz); 4.40 s, Cp_2 ; -8.23 s, Mo-H; (^{19}F): -53.428, large (s = singulet, d = doublet, q = quadruplet, m = multiplet). Rapport des conformères A/B: 1/3. L'attribution des structures (a) ou (b) (éq. 3) des deux conformères n'est pas établie. En fait Nakamura et Otsuka ont basé l'existence de deux conformères à partir de la présence de deux quartets pour H_a et d'un doublet pour H_b (cf. données à $+50^\circ C$). Ces pics correspondent simplement à des couplages H_a-H_b et H_a-F dans un équilibre rapide entre les deux conformères qui ne sont plus décelables par RMN.



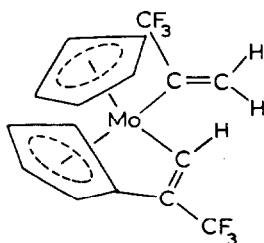
SCHEMA 1

C(CF₃)=CH₂] et Cp₂MoH[σ-C(CN)=CH₂] [6] pour conduire aux composés Cp₂Mo(O₂CCF₃)[σ-CH(CF₃)CH₃] et Cp₂Mo(O₂CCF₃)[σ-CH₂CH₂(CF₃)] d'une part, Cp₂Mo(O₂CCF₃)[σ-CH(CN)CH₃] d'autre part. Le mécanisme proposé pour cette réduction (Schéma 1) fait intervenir une attaque initiale du proton de l'acide HX sur l'orbitale non liante du métal, suivie de sa migration sur C_α du ligand éthylénique, avec formation d'une structure métallocyclopropane. L'ouverture de ce cycle s'effectue par la migration de l'hydrure sur le carbone voisin. Dans le cas des complexes contenant le ligand σ-C(CF₃)=CH₂, on observe la formation de deux isomères contenant le ligand σ-alkyle. Dans l'un CF₃ est porté par C_α, dans l'autre par C_β. Ceci témoigne de l'existence des deux conformères (a) et (b) du produit de départ. Le conformère (b) donne lieu à l'isomère alkylé dans lequel CF₃ est fixé sur C_β. Un seul isomère se forme avec R = CN. Le produit vinylique de départ existe seulement sous la forme (a). La détermination de la structure moléculaire de Cp₂Mo(dtc)[σ-C(CN)=CH₂] (III₅) par diffraction de rayons X indique un arrangement analogue à celui du conformère (a) pour le ligand σ-oléfinique [8].

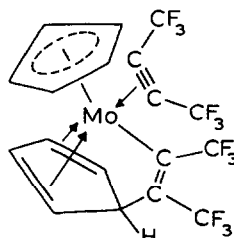
L'insertion d'alcynes dans les liaisons métal-thiolate est une réaction communément rencontrée. Dans le cas présent, l'action des alcynes cyanés sur les complexes thiolatés indiqués dans le Tableau 1 conduit à la polymérisation de ces alcynes. La réaction aux rayons UV (3 jours) de (tfp) sur Cp₂Mo(SCH₃)[σ-C(CF₃)=CH₂] (I₆) dans le toluène permet par chromatographie sur florisol (hexane/CH₂Cl₂ 9/1) d'isoler un produit jaune relativement instable pour lequel les données spectroscopiques permettent de proposer la formule CpMo[η⁵-C₅H₄C(CF₃)=CH][σ-C(CF₃)=CH₂] (VI) (rendement 10%) (principales caractéristiques: m/e 416 (théorique 416 avec ⁹⁸Mo); RMN ¹H (CDCl₃) δ(ppm): 5.08 s, Cp; 5.57 large, σ-C(CF₃)=CH_αH_β; 6.33 large, σ-C(CF₃)CH_αH_β; 6.98 q, Mo-CH (J(H-F) 2.4 Hz); 5.70 large, (1H), 5.48 m (1H), 5.04 m (2H), η⁵-C₅H₄; (¹⁹F) (ref. CFCl₃) δ (ppm): -55.72 s, σ-C(CF₃)=CH₂; -59.21 d, σ-CH=C(CF₃) (J(H-F) 2.4 Hz).

Ce produit VI pour lequel des monocristaux n'ont pas pu être obtenus, se forme par addition d'un alcyne sur un ligand Cp. Il est différent, mais peut néanmoins être comparé à celui trouvé par Davidson pour CpMo[η⁴-C₅H₅C(CF₃)=C(CF₃)]-

$[\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3]$ (VII) formé par addition de TlCp sur $\text{CpMoCl}(\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3)_2$ [9]. Dans le composé VI un proton d'un cycle Cp est substitué par (tfp), dans VII, par contre, l'un des coordinats Cp est transformé en cyclopentadiène.



(VI)



(VII)

Nous poursuivons l'étude de la réactivité de complexes biscyclopentadiényles du molybdène et du tungstène en essayant de trouver un lien entre les mécanismes réactionnels et la conformation des complexes.

Remerciements

Nous remercions le MRT (M.C.) et le CNPq (Brésil) (L.G.L.) pour leur aide financière.

Références

- 1 H. Scordia, R. Kergoat, M.M. Kubicki, J.E. Guerchais et P. L'Haridon, *Organometallics*, 2 (1983) 1681.
- 2 H. Scordia, R. Kergoat, M.M. Kubicki et J.E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 371.
- 3 A. Nakamura et S. Otsuka, *J. Molec. Catal.*, 1 (1975/76) 285.
- 4 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New-York, 1965, p. 79.
- 5 M.L.H. Green et W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2215.
- 6 T. Blackmore, M.I. Bruce, F.G.A. Stone, R.E. Davis et R. Garza, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1971) 852.
- 7 M. Cariou, M.M. Kubicki, R. Kergoat et J.E. Guerchais, *Inorg. Chim. Acta*, sous presse.
- 8 M.M. Kubicki, R. Kergoat, L.C. Gomes de Lima, M. Cariou, H. Scordia, J.E. Guerchais et P. L'Haridon, *Inorg. Chim. Acta*, sous presse.
- 9 J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone et A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 287.