

## Insertion d'hétérocumulènes dans la liaison M–H des complexes $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})\text{H}$ ( $\text{M} = \text{Nb}$ et $\text{Ta}$ ; $\text{L} = \text{CO}$ et $\text{PMe}_2\text{Ph}$ )

J.-F. Leboeuf, J.-C. Leblanc et C. Moïse

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33),  
 Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 25 avril 1987)

### Abstract

Various heterocumulenes  $\text{RN}=\text{C}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ ) insert readily into the M–H bond of  $d^2$  complexes  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})\text{H}]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  and  $\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_2\text{Ph}$ ) to give the *O*-, *S*- or *N*-metallated derivatives  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\eta^1\text{-XCH}=\text{NR})]$ . These products are photosensitive and by irradiation give quantitatively the heterometallacyclic compounds  $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^3\text{-XCH}=\text{NR})$  by internal substitution of the L ligand.

### Résumé

Des hétérocumulènes  $\text{RN}=\text{C}=\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ ) s'insèrent facilement dans la liaison M–H des complexes  $d^2$   $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})\text{H}]$  (avec  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  et  $\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_2\text{Ph}$ ) et conduisent aux dérivés *O*-, *S*- ou *N*-métallés  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\eta^1\text{-XCH}=\text{MR})]$ . Ces dérivés sont photosensibles et par irradiation ils conduisent à des composés hétérométallacycliques  $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^3\text{-XCH}=\text{NR})$  par substitution interne du ligand L.

### Introduction

Dans la chimie des molécules en  $\text{C}_1$ , l'activation et la transformation du dioxyde de carbone constituent un objectif particulièrement important: les hydrures métalliques présentent, de ce point de vue, un intérêt fondamental puisqu'ils peuvent être à l'origine d'une réaction de réduction de  $\text{CO}_2$ , soit par transfert d'ion hydrure, soit par simple insertion dans la liaison M–H [1]. Dans ce domaine d'étude, les cumulènes et les hétérocumulènes sont des réactifs modèles fréquemment utilisés [2]. Nous avons décrit récemment les possibilités d'insertion des molécules organiques dans la liaison M–H des complexes  $d^2$   $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ) [3]: nous avons donc examiné si cette possibilité pouvait être transposée à des systèmes insaturés de type cumulène et plus particulièrement à différents enchaînements hétéronucléaires tels que les isocyanates, les isothiocyanates et les carbodiimides.



Tableau 1

Fréquence  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ; toluène) des composés d'insertion 1-4

	$\begin{array}{c} \text{XCH=NAr} \\ \diagdown \\ \text{Cp}_2\text{M} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{SCH=S} \\ \diagdown \\ \text{Cp}_2\text{M} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$
	<b>4</b> (X = N-Ar)	<b>2</b> (X = O)	<b>3</b> (X = S)	<b>(1)</b>
M = Nb; <b>a</b>	1911	1916	1924	1931
M = Ta; <b>b</b>	1895	1900	1908	1916

la base des données IR (Tableau 1), de RMN  $^1\text{H}$  et de spectre de masse (voir partie expérimentale). Avec la *p*-tolylcarbodiimide, nous proposons, sur la base des caractéristiques spectroscopiques, la même régiosélectivité que précédemment qui conduit à la structure I.

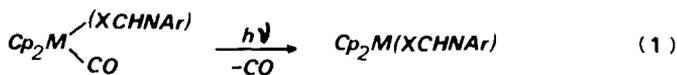
Les fréquences d'absorption IR varient en fonction de la nature de l'hétéroatome relié à l'élément métallique: pour des enchaînements comparables c'est-à-dire du type  $\text{MXCH=NAr}$ , on remarquera que la fréquence  $\nu(\text{CO})$  est la plus faible lorsque  $\text{X} = \text{N}$ ; elle augmente avec l'oxygène et présente la valeur la plus élevée avec le soufre.

Les complexes d'insertion obtenus dans la série du niobium et du tantale manifestent tous une photosensibilité marquée. Nous avons observé qu'après quelques heures à la lumière naturelle ou quelques minutes sous irradiation, ils étaient transformés quantitativement après perte du ligand carbonyle selon la réaction I.

Le Tableau 2 regroupe les valeurs de  $\delta(\text{CH})$  observées en RMN  $^1\text{H}$  pour les différents complexes isolés.

En outre, l'examen des spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe de départ **4a** (ou **4b**) et du produit décarbonylé **7a** (ou **7b**) dans le cas de la *para*-tolylcarbodiimide ( $\text{X} = \text{NAr}$ ) indique une symétrisation du produit final qui se traduit par une simplification des signaux aromatiques et des substituants méthyles.

La structure réelle des dérivés issus de la réaction de décarbonylation photochimique est incertaine en l'absence de données cristallographiques. En effet, s'il est évident que le ligand apporte dans sa globalité trois électrons au fragment  $[\text{Cp}_2\text{M}]$ , on peut envisager a priori que le donneur biélectronique est soit la double liaison  $\text{C=N}$  par son doublet  $\pi$ , soit l'atome d'azote par son doublet  $n$ .



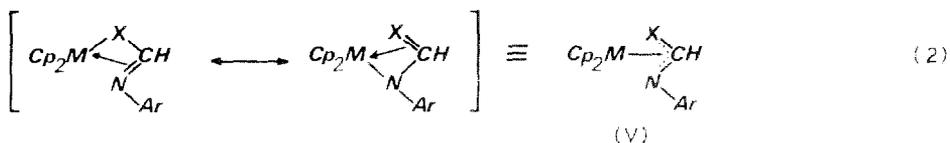
M \ X	O	S	NAr
Nb	5a	6a	7a
Ta	5b	6b	7b

Tableau 2

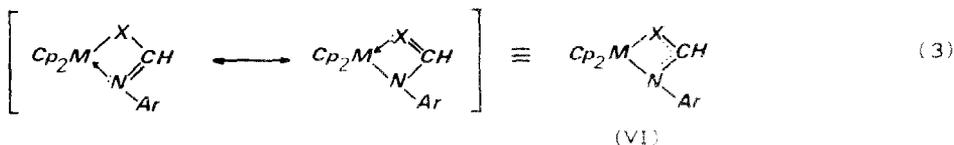
RMN  $^1\text{H}$ ;  $\delta(\text{CH})$  (ppm) pour les complexes **1** à **7** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; TMS)

$\text{Cp}_2\text{M} \begin{matrix} (\eta^1\text{-SCHS}) \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\text{Cp}_2\text{M} \begin{matrix} (\eta^1\text{-XCH=NAr}) \\ \text{CO} \end{matrix}$	$\text{Cp}_2\text{M}(\eta^3\text{-XCH=NAr})$
<b>1a</b> 12.17	<b>2a</b> 8.24	<b>5a</b> 8.43
<b>1b</b> 12.02	<b>2b</b> 7.99	<b>5b</b> 8.92
	<b>3a</b> 8.98	<b>6a</b> 7.95
	<b>3b</b> 8.82	
	<b>4a</b> 7.66	<b>7a</b> 8.85
	<b>4b</b> 7.56	<b>7b</b> 9.31

La première hypothèse conduit à une structure de type  $\eta^3$ -allylique V (éq. 2) avec le métal en position latérale par rapport au plan du ligand.



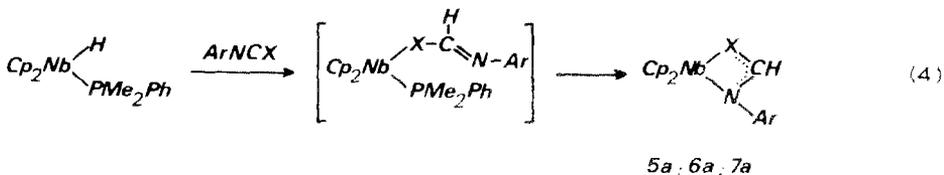
La deuxième possibilité conduit à une répartition électronique dans le coordinaat différente du cas précédent selon VI (éq. 3) avec le métal dans le plan du ligand.



Cette deuxième possibilité apparaît la plus probable compte tenu de la nature hétéroatomique des ligands concernés et des résultats observés par Floriani et coll. [5] pour l'insertion de ces mêmes hétérocumulènes dans une liaison zirconium-carbone.

Dans le cas des complexes obtenus avec  $\text{CS}_2$ , la réaction de décarbonylation est réalisable mais nous n'avons pu caractériser les espèces qui résultent de l'élimination du monoxyde de carbone.

La réaction d'insertion d'hétérocumulène peut être également envisagée à partir de substrats monohydrure porteurs d'un ligand phosphine tel que  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PR}_3)\text{H}$ . Dans le cas du niobium, le complexe  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{H}$  a été soumis à l'action du phénylisocyanate, du phénylthiocyanate et de la *para*-tolylcarbodiimide. Dans les trois cas, et quelles que soient les conditions expérimentales, en particulier en l'absence rigoureuse de lumière, seuls les produits qui résultent du départ du groupe phosphoré ont été isolés (éq. 4). La présence d'intermédiaires semblables aux complexes carbonylés n'a pas été décelée bien que leur formation transitoire soit très probable.



## Conclusion

On retrouve donc avec les cumulènes les propriétés d'insertion déjà observées avec les dérivés acétyléniques porteurs de groupes électroattracteurs comme  $\text{CF}_3$  ou  $\text{CN}$  [3]; dans le cas présent, le groupe inséré possède de plus une caractéristique structurale qui le rend apte à une coordination intramoléculaire après expulsion d'un ligand CO ou phosphine.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon dans des solvants désoxygénés. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été relevés sur un appareil JEOL FX 100 ou sur un appareil BRUKER WM 400. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B. Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Finnigan type 3300 par ionisation électronique.

Les complexes  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  [6],  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  [7] et  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{PMc}_2\text{Ph})\text{H}$  [8] ont été préparés selon les protocoles décrits dans la littérature.

### Préparation de $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})(\text{SCHS})$ (**1a**, $M = \text{Nb}$ ; **1b**, $M = \text{Ta}$ )

A une solution de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$  (1.32 mmol) dans le toluène (40 ml), on ajoute un léger excès de disulfure de carbone (1.5 mmol). Après quelques instants, le milieu réactionnel initialement mauve, brunit. On agite pendant 2 h à température ambiante. Le solvant est éliminé sous pression réduite; on récupère alors un solide brique qui est lavé au pentane (2 fois 20 ml) et séché sous vide.

$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{SCHS})$  (**1a**): solide rose sombre obtenu après recristallisation dans le toluène (rendement 58%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1918  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CS})$  1010  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 12.17 s/1 (CH); 4.65 s/10 (Cp).

$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})(\text{SCHS})$  (**1b**): solide brique obtenu après recristallisation dans un mélange toluène/pentane (rendement 55%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1900  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CS})$  1004  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 12.02 s/1 (CH); 4.56 s/10 (Cp). Masse:  $m/e$  388 ( $M - \text{CO}$ , 74); 344 ( $\text{Cp}_2\text{TaSH}$ , 17); 343 ( $\text{Cp}_2\text{TaS}$ , 32); 312 ( $\text{Cp}_2\text{TaH}$ , 100); 311 ( $\text{Cp}_2\text{Ta}$ , 23).

### Préparation de $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})(\text{OCH}=\text{NPh})$ (**2a**, $M = \text{Nb}$ ; **2b**, $M = \text{Ta}$ )

A une solution de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$  (1.32 mmol) dans le toluène (40 ml), on ajoute un léger excès de phénylisocyanate (1.5 mmol). On agite pendant 2 h à température ambiante ( $M = \text{Nb}$ ) ou à 40 °C ( $M = \text{Ta}$ ). Le milieu réactionnel initialement mauve vire au brun foncé. Le solvant est éliminé sous pression réduite, le produit obtenu est alors lavé au pentane (3 fois 15 ml) puis séché sous vide. Le produit brut est purifié par recristallisation dans un mélange toluène-pentane.

$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{OCH}=\text{NPh})$  (**2a**): solide noir (rendement 45%). IR (toluène):  $\nu(\text{CO})$  1916  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN})$  1624  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8.24 s/1 (CH); 7.20 t/2 6.97 t/1 6.73 d/2 (Ph); 4.83 s/10 (Cp). Masse:  $m/e$  343 ( $M - \text{CO}$ , 58); 240 ( $\text{Cp}_2\text{NbOH}$ , 75); 224 ( $\text{Cp}_2\text{NbH}$ , 76); 223 ( $\text{Cp}_2\text{Nb}$ , 52); 174 ( $\text{CpNbO}$ , 53); 119 (PhNCO, 100).

$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})(\text{OCH}=\text{NPh})$  (**2b**): solide brun foncé (rendement 45%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1901  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN})$  1687  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.99 s/1 (CH); 7.20 t/2 7.05 t/1 6.66 d/2 (Ph); 4.70 s/10 (Cp). Masse:  $m/e$  431 ( $M - \text{CO}$ , 42); 356 ( $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{OH}$ , 2); 328 ( $\text{Cp}_2\text{TaOH}$ , 100); 312 ( $\text{Cp}_2\text{TaH}$ , 42); 311 ( $\text{Cp}_2\text{Ta}$ , 12).

*Préparation de Cp<sub>2</sub>M(CO)(SCH=NPh) (3a, M = Nb; 3b, M = Ta)*

Une solution de phénylthiocyanate (1.50 mmol) dans le toluène (20 ml) est ajoutée à Cp<sub>2</sub>M(CO)H (1.32 mmol) dissolu dans le toluène (20 ml). La solution, initialement mauve, devient rapidement brun rouge. On agite pendant 1 h à température ambiante. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on récupère un produit pâteux qui, lavé au pentane (2 fois 20 ml), puis séché, conduit à un solide gris foncé. Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange toluène/pentane.

Cp<sub>2</sub>Nb(CO)(SCH=NPh) (**3a**): solide gris (rendement 45%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1878 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN})$  1529 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8.98 s/1 (CH); 7.20 t/2 7.00 t/1 6.95 d/2 (Ph); 4.82 s/10 (Cp). Masse: *m/e* 359 (*M* - CO, 53); 256 (Cp<sub>2</sub>NbSH, 100); 224 (Cp<sub>2</sub>NbH, 21); 223 (Cp<sub>2</sub>Nb, 32); 190 (CpNbS, 46).

Cp<sub>2</sub>Ta(CO)(SCH=NPh) (**3b**): solide gris clair (rendement 43%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1868 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN})$  1532 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8.82 s/1 (CH); 7.21 t/2 7.11 t/1 6.94 d/2 (Ph); 4.73 s/10 (Cp). Masse: *m/e* 447 (*M* - CO, 11); 372 (Cp<sub>2</sub>Ta(CO)SH, 3); 344 (Cp<sub>2</sub>TaSH, 41); 312 (Cp<sub>2</sub>TaH, 7); 311 (Cp<sub>2</sub>Ta, 4); 135 (PhNCS, 100).

*Préparation de Cp<sub>2</sub>M(CO)[N(p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH=N(p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (4a, M = Nb; 4b, M = Ta)*

Une solution de *p*-tolylcarbodiimide (0.9 mmol) dans le toluène (10 ml) est ajoutée à Cp<sub>2</sub>M(CO)II (0.88 mmol) dissous dans le toluène (30 ml). A température ambiante, le milieu réactionnel, initialement mauve, prend une coloration vert sombre. Après 2 h d'agitation, le solvant est éliminé sous pression réduite; on récupère un produit pâteux qui est alors lavé au pentane (3 fois 10 ml) puis séché sous vide. Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange toluène/pentane.

Cp<sub>2</sub>Nb(CO)[N(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH=N(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (**4a**): solide vert pâle (rendement 75%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1935 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.66 s/1 (CH); 7.11 d/2 7.07 d/2 6.91 d/2 et 6.75 d/2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 4.91 s/10 (Cp); 2.28 s/3 et 2.24 s/3 (CH<sub>3</sub>). Masse, *m/e*: 446 (*M* - CO, 80); 223 (Cp<sub>2</sub>Nb, 100).

Cp<sub>2</sub>Ta(CO)[N(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH=N(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (**4b**): solide gris vert (rendement 70%). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1885 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN})$  1561 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7.56 s/1 (CH); 7.12 d/2 7.09 d/2 6.92 d/2 et 6.72 d/2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 4.81 s/10 (Cp); 2.28 s/3 et 2.25 s/3 (CH<sub>3</sub>). Masse: *m/e* 534 (*M* - CO, 100); 312 (Cp<sub>2</sub>TaH, 34); 311 (Cp<sub>2</sub>Ta, 12).

*Préparation des complexes Cp<sub>2</sub>M(XCHNAr) (5a: X = O, M = Nb; 5b: X = O, M = Ta; 6a: X = S, M = Nb; 7a: X = NAr, M = Nb; 7b, X = NAr, M = Ta)*

Une solution toluénique de complexe carbonylé est irradiée photochimiquement (lampe Hanau TQ 150); l'avancement de la réaction est contrôlé par spectroscopie infra-rouge. Le temps d'irradiation est en moyenne de l'ordre de 5 minutes.

Le solvant est éliminé sous pression réduite et le complexe décarbonylé est isolé avec un rendement pratiquement quantitatif. (Dans le cas du complexe **3b**, l'irradiation conduit à une décarbonylation totale mais s'accompagne d'une dégradation importante).

Cp<sub>2</sub>Nb(OCHNPh) (**5a**): solide beige foncé. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8.43 s/1 (CH); 7.01 t/2 6.87 t/1 et 6.43 d/2 (Ph); 5.04 s/10 (Cp).

Cp<sub>2</sub>Ta(OCHNPh) (**5b**): solide brun brique. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 8.92 s/1 (CH); 7.05 t/2 6.87 t/1 et 6.34 d/2 (Ph); 5.00 s/10 (Cp).

$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{SCHNPh})$  (**6a**): solide mauve foncé. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.95 s/1 (CH); 7.06 t/2 6.90 t/1 et 6.77 d/2 (Ph); 4.83 s/10 (Cp).

$\text{Cp}_2\text{Nb}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$  (**7a**): solide vert. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8.85 s/1 (CH); 6.98 d/4 et 6.64 d/4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.92 s/10 (Cp); 2.22 s/6 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{Cp}_2\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CHN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$  (**7b**): solide bleu noir. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 9.31 s/1 (CH); 7.00 d/4 et 6.79 d/4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.84 s/10 (Cp); 2.23 s/6 ( $\text{CH}_3$ ).

### Bibliographie

- 1 D.J. Darensbourg et R.A. Kukarowski, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 129.
- 2 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1612; S. Gambarotta; M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173; J.D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 269; *ibid.*, 80 (1974) 349; C. Bianchini, D. Hasi, C. Mealli, A. Meli et M. Sabat, *Organometallics*, (1985) 1014.
- 3 J. Amaudrut, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 167.
- 4 N.I. Kirillova, A.I. Gusev, A.A. Pasyanskii et Yu.T. Struchkov, *J. Struct. Chem.*, 14 (1974) 812.
- 5 S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 654.
- 6 J.A. Labinger, *Adv. Chem. Ser.*, 167 (1978) 149.
- 7 M.L.H. Green et B. Jousseau, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 339.
- 8 C.R. Lucas et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 1005.