

Preliminary communication

**π -Coordination de doubles liaisons azote–azote
 et carbone–azote sur les fragments Cp_2NbH et Cp_2TaH**

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

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

(Reçu le 27 décembre 1988)

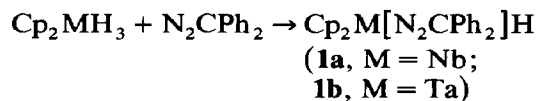
Abstract

The trihydrides Cp_2MH_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) react with diphenyl diazomethane giving $\text{Cp}_2\text{M}(\text{diazo})\text{H}$ complexes in which the diazo molecule is $\eta^2\text{-N,N}$ -bonded to the metal. When Cp_2TaH_3 is treated with the isonitrile $\text{CNCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$, the complex $\text{Cp}_2\text{Ta}[\text{CH}(\text{CN})\text{NR}]\text{H}$ ($\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3$) is obtained which contains an η^2 -coordinated $\text{C}=\text{N}$ bond.

Les trihydrures Cp_2MH_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) perdent facilement par chauffage une molécule de dihydrogène et lorsque cette réaction est réalisée en présence d'un ligand biélectronique L, il est possible d'isoler les complexes monohydruro $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})\text{H}$: un ensemble de dérivés carbonylés ($\text{L} = \text{CO}$) et phosphoré ($\text{L} = \text{PR}_3$ ou $\text{P}(\text{OR})_3$) a pu ainsi être préparé [1*].

Pour étendre cette possibilité synthétique à d'autres ligands biélectroniques, nous avons opposé les trihydrures Cp_2MH_3 à des diazoalcanes, précurseurs d'espèces carbéniques, et à des isonitriles. Nous rapportons dans cette note les premiers résultats obtenus à partir de ces deux types de réactifs.

Après réaction entre les trihydrures Cp_2MH_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) et le diphenyldiazométhane, on isole dans les deux cas avec de bons rendements des solides oranges, relativement stables à l'oxygène de l'air. Une suspension dans le Nujol du complexe du tantalé, exposée à l'air pendant plusieurs heures, ne subit aucune altération visible. Avec le niobium, par contre, l'analyse IR montre clairement la réapparition du ligand libre ($\nu(\text{NNC})$ 2040 cm^{-1}): l'hétérocumulène se trouve donc coordonné à l'élément métallique en conservant son intégrité fonctionnelle.



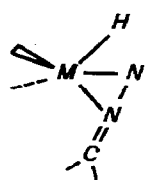
* Les numéros de référence marqués d'un astérisque indiquent des notes explicatives dans la liste bibliographique.

Tableau 1

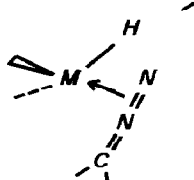
Caractéristiques IR et RMN ^1H des complexes $\text{Cp}_2\text{M}[\text{N}_2\text{CPh}_2]\text{H}$

	IR (cm^{-1} ; nujol)		RMN (δ ppm; C_6D_6)		
	$\nu(\text{M-H})$	$\nu(\text{NNC})$	Ph	Cp	M-H
M = Nb	1780	1428	7.0 m(10)	5.18 s(10)	3.57 s(1)
M = Ta	1858	1430	7.05 m(10)	5.14 d(10) (J 0.7 Hz)	3.79 m(1) (J 0.7 Hz)

L'ensemble des données spectroscopiques et analytiques confirment cette observation. La spectrométrie de masse laisse apparaître les pics moléculaires attendus (**1a** m/z : 418; **1b** m/z : 506) et les principales caractéristiques IR et RMN ^1H (Tableau 1) montrent clairement la présence d'un "hydrogène métallique" et la vibration du groupe hétéroallénique fortement abaissée ($\nu = 1430 \text{ cm}^{-1}$) par la complexation sur le métal. La structure des complexes **1a** et **1b**, qui fait intervenir les schémas limites **1A** et **1B**, est donc identique à celle précédemment décrite avec



1A



1B

le vanadocène [2] et le titanocène [3]. Ces deux nouveaux exemples témoignent d'une parenté réactionnelle évidente entre le fragment Cp_2MH et les fragments Cp_2V et Cp_2Ti , qui présentent par leurs caractéristiques électroniques un comportement de carbène organométallique.

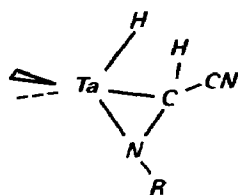
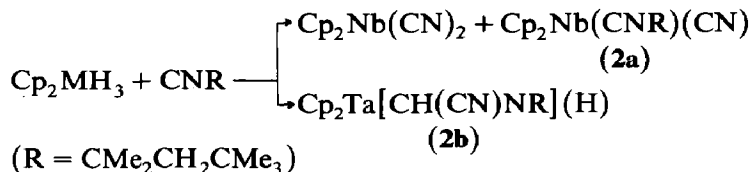
Les résultats obtenus avec le tétraméthyl-1,1,3,3 butylisonitrile [$\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{-CMe}_2\text{NC}$] diffèrent fondamentalement selon le trihydrure mis en jeu. Avec Cp_2NbH_3 , on isole un mélange du complexe paramagnétique $\text{Cp}_2\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_2$ et du dérivé $\text{Cp}_2\text{Nb}^{\text{III}}[\text{CNCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3](\text{CN})$ (**2a**); ce dernier est identifié sans ambiguïté par ses caractéristiques spectroscopiques IR et RMN et les différentes fragmentations observées dans son spectre de masse [4*]. La présence de groupes

Tableau 2

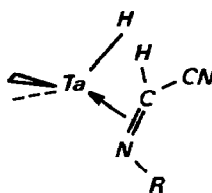
Caractéristiques IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et spectrométrie de masse (SM) du complexe $\text{Cp}_2\text{Ta}[\text{CH}(\text{CN})\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{CMe}_3]\text{H}$ (**2b**)

IR (KBr)	$\nu(\text{CN})$ 2164 cm^{-1} et $\nu(\text{TaH})$ 1845 cm^{-1}
RMN ^1H (C_6D_6)	Cp: 5.15 et 4.75(d,5; J 0.35 Hz); Ta-H: 3.50 (m,1); CH ₂ : 1.35(m,2); CH: 1.20(s,1); CH ₃ : 1.17 et 1.15 (s,3); C(CH ₃) ₃ : 1.03(s,9)
RMN ^{13}C (C_6D_6)	Cp: 101 et 97.8(d, J 176 Hz); C(CH ₃) ₂ : 59(s); CH ₂ : 55.5(t, J 120 Hz); (CH ₃) ₃ : 32.4(q, J 123 Hz); C(CH ₃) ₃ : 31.5(s); C(CH ₃) ₂ : 29.6 et 29.3(q, J 125 Hz) CH-0.1(d, J 172 Hz)
SM	478(M, 27); 452(M-CN, 3); 407(M-CH ₂ C(CH ₃) ₃ , 11); 365(M-R, 32); 339(M-R-CN, 82); 337(Cp ₂ TaCN, 50); 312(Cp ₂ TaH, 100); 311(Cp ₂ Ta, 100)

CN dans ces complexes provient vraisemblablement d'une coupure homolytique de la liaison RNC de l'isonitrile. Dans le cas du tantale, la structure **2b** est proposée à partir de l'ensemble des caractéristiques rassemblées dans le Tableau 2.



2 A



2 B

La présence d'un hydrogène lié au tantale est confirmée par IR et par RMN ¹H; l'absorption à 2164 cm⁻¹ pour un groupe CN exclut l'hypothèse d'une coordination sur l'élément métallique lui-même [4*]. La forte anisochronie des anneaux cyclopentadiéniques est la conséquence d'une asymétrie marquée sur le ligand organique; la RMN ¹³C confirme la présence de la chaîne carbonée C(Me₂)₂CH₂CMe₃, et indique surtout qu'un maillon CH est engagé dans un cycle de type cyclopropanique (δ -0.10 ppm, ¹J(CH) 172 Hz).

La structure limite **2B** fait apparaître une π coordination d'une "imine" qui pourrait être formée par addition in situ de HCN sur l'isonitrile RNC [5].

L'originalité de la complexation des ligands [N₂CPh₂] et [CH(CN)NR] sur le fragment [Cp₂MH] se traduit d'une manière significative par la position du signal de résonance de l'hydrogène métallique: ces signaux sont fortement déblindés (**1b** δ +3.8, **2b** δ +3.5) par rapport à ceux observés pour les complexes Cp₂M(L)H où L est un ligand biélectronique donneur "classique" (δ = -8 à -9 ppm) [6*]. Une forte contribution de la structure métallacyclique peut être à l'origine de ce fort déplacement vers les champs faibles, et suggère une diminution conséquente de la basicité de ces complexes d² monohydruro. La réactivité de ces dérivés vis-à-vis de réactifs électrophiles est actuellement à l'étude.

References

- 1 Ces mêmes complexes peuvent être préparés à partir des complexes borohydrure Cp₂M(BH₄): C.R. Lucas, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 107; A. Antinolo, M. Fajardo, M. Otero et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 269.
- 2 J. Martin et C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C57.
- 3 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1918.
- 4 Cp₂Nb(CN)₂: IR: ν(CN) 2100 cm⁻¹. Cp₂Nb[CNCMe₂CH₂CMe₃](CN) (**2a**): IR: ν(CN) 2097 cm⁻¹, ν(CNR) 1875 cm⁻¹. RMN ¹H (C₆D₆): 4.83s(10)Cp, 1.27s(6)CH₃, 1.24s(2)CH₂, 0.95s(9)CH₃. Masse m/z: 388(M), 361(M - HCN), 317(M - CH₂CMe₃), 249(Cp₂NbCN), 223(Cp₂Nb).
- 5 I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
- 6 RMN ¹H (C₆D₆) Cp₂Ta(L)H. δ(Ta-H) (ppm): -6.8(L = CO), -9.2(L = PMe₂Ph), -9.45(L = PEt₃), -8.95(L = P(OMe)₃), -9.02(L = P(OEt)₃).