

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) 61–80
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20861

Chimie organométallique du niobium. Etude de la réactivité des complexes vinyliques $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$; accès à des complexes carbéniques 1,3-dithiol-2-ylidene niobium, précurseurs organiques

Jacques Amaudrut,

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, UER des Sciences et Techniques,
 Université de Franche-Comté, 25030 Besançon-Cedex (France)*

Jean Sala-Pala, Jacques E. Guerchais

*Laboratoire de Chimie, d'Electrochimie et Photochimie Moléculaires, URA CNRS 322, Equipe de Chimie
 Inorganique Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, 29287 Brest-Cedex (France)*

et Rene Mercier

URA CNRS 436, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon-Cedex (France)

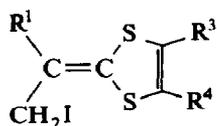
(Reçu le 18 janvier 1990)

Abstract

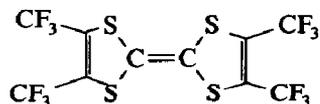
The σ -alkenyl carbonyl complexes **1** $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ react with carbon disulfide giving the corresponding $\eta^2\text{-CS}_2$ complexes **2** $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ [**2a**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$; **2b**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$; **2c**, $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **2d**, $\text{R}^1 = \text{CN}$, $\text{R}^2 = \text{H}$]. Various 1,3-dithiol-2-ylidene complexes **3** $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-}(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$ have been obtained from reactions of complexes **2** with a variety of activated alkynes $\text{R}^3\text{C}\equiv\text{CR}^4$ ($\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CF}_3$, CN , CO_2Me , CO_2Et ; $\text{R}^3 = \text{CN}$, CO_2Me , $\text{R}^4 = \text{H}$).

The crystal and molecular structure of **3a** [$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CF}_3$] has been determined by single-crystal X-ray diffraction. Crystal data are space group $P2_12_12_1$, a 18.783(5), b 13.634(4), c 8.256(4) Å, $Z = 4$. The dithioalkylidene ligand $[\text{Nb}-\text{C} = 2.06(4)$ Å] lies in a plane orthogonal to the plane of the alkenyl group; the later approximately bisects the Cp_2Nb moiety.

Decomplexation was achieved by reaction of complexes **3** $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-}(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$ with iodine. In all cases with $\text{R}^2 = \text{H}$, the resulting organic product **4** not only contains the carbene unit but also the vinyl group of **3**. Analytical and spectroscopic data clearly supported the following formula for **4**:



When $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CF_3$, the decomplexation reaction with iodine only affords the tetrathiofulvalene:



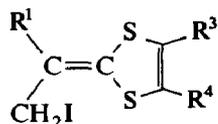
Other aspects of the chemistry of complexes $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)(CO)]$ (1) are also briefly described. 1 react with cyclooctasulfur, dioxygen, phosphine and phosphite to give, via substitution of the carbonyl group by a two-electron ligand, complexes of general formula $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)(Y)]$ with $Y = S_2^{2-}$, O^{2-} , PR_3 or $P(OR)_3$.

Résumé

Les complexes vinyliques $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CO)(CR^1=CHR^2)]$ (1) réagissent avec le disulfure de carbone pour conduire aux dérivés η^2-CS_2 correspondants $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(\eta^2-CS_2)(CR^1=CHR^2)]$ (2) [2a, $R^1 = R^2 = CF_3$; 2b, $R^1 = R^2 = CN$; 2c, $R^1 = CF_3$, $R^2 = H$; 2d, $R^1 = CN$, $R^2 = H$].

Plusieurs complexes 3 de formule générale $[(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)-Nb-\overline{CSC(R^3)=C(R^4)S}]$ ont été obtenus par réaction de 2 avec différents alcynes activés [$R^3 = R^4 = CF_3$, CN , CO_2Me , CO_2Et ; $R^3 = CN$, CO_2Me , $R^4 = H$]. La structure cristalline du dérivé 3a [$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CF_3$] a été déterminée par une étude par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques sont les suivantes: groupe spatial $P2_12_12_1$; a 18.783(5), b 13.634(4), c 8.256(4) Å, $Z = 4$. Le ligand soufré est fortement lié au métal [$Nb-C = 2,06(4)$ Å] et est situé dans un plan perpendiculaire au plan du groupement vinylique; ce dernier est proche du plan bissecteur de l'entité Cp_2Nb .

L'action de l'iode sur les complexes 3 conduit à des produits de décomplexation dont la nature dépend fortement du produit 3 utilisé: lorsque $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CF_3$, on obtient le tétrathiofulvalène correspondant; dans les cas où $R^2 = H$, le produit de décomplexation 4 contient non seulement le ligand soufré mais aussi le groupe vinylique de 3. L'analyse élémentaire et les données spectroscopiques permettent de proposer pour 4 la formule:



D'autres aspects de la réactivité des complexes 1 sont également brièvement présentés. Les composés 1 réagissent avec le cyclo-octasoufre, le dioxygène, les phosphines et les phosphites pour conduire, via la substitution du carbonyle, aux

dérivés $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Y}]$ avec respectivement $\text{Y} = \text{S}_2^{2-}$, O^{2-} , PR_3 et $\text{P}(\text{OR})_3$.

Introduction

L'intérêt soutenu porté ces dernières années aux complexes métalliques du disulfure de carbone s'explique en grande partie par l'aptitude de tels complexes à fournir une gamme variée de dérivés organiques soufrés par transformation de CS_2 dans la sphère de coordination du métal puis décomplexation [1,2]. Avec cet objectif, nous avons récemment réalisé deux études: la première est relative à la transformation du ligand CS_2 du complexe du niobium $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{Bu})]$ par alkylation puis réduction [3]; la seconde concerne le comportement du composé du molybdène $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$ vis-à-vis de différents alcynes portant des groupements électroattracteurs comme CF_3 , CN et CO_2Me [4]. Plusieurs types de dérivés ont été obtenus dans ce dernier travail: outre des produits d'addition de type 1:1 contenant un hétérométallocycle de type A $\overline{\text{MC}(\text{S})\text{SC}(\text{R})=\text{CR}}$ ou de type B $\overline{\text{MSC}(\text{S})\text{C}(\text{R})=\text{CR}}$ (voir Fig. 1), des composés plus complexes pour lesquels le rapport alcyne/métal est égal à 2 ou à 3 ont également été caractérisés sans ambiguïté [4]. On notera avec intérêt qu'à aucun moment dans cette étude l'existence de composés 1:1 de type métal-dithiocarbène $\text{M}=\overline{\text{CSC}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{S}}$ (type C, Fig. 1) n'a pu être décelée contrairement à ce qui se produit dans d'autres cas [1].

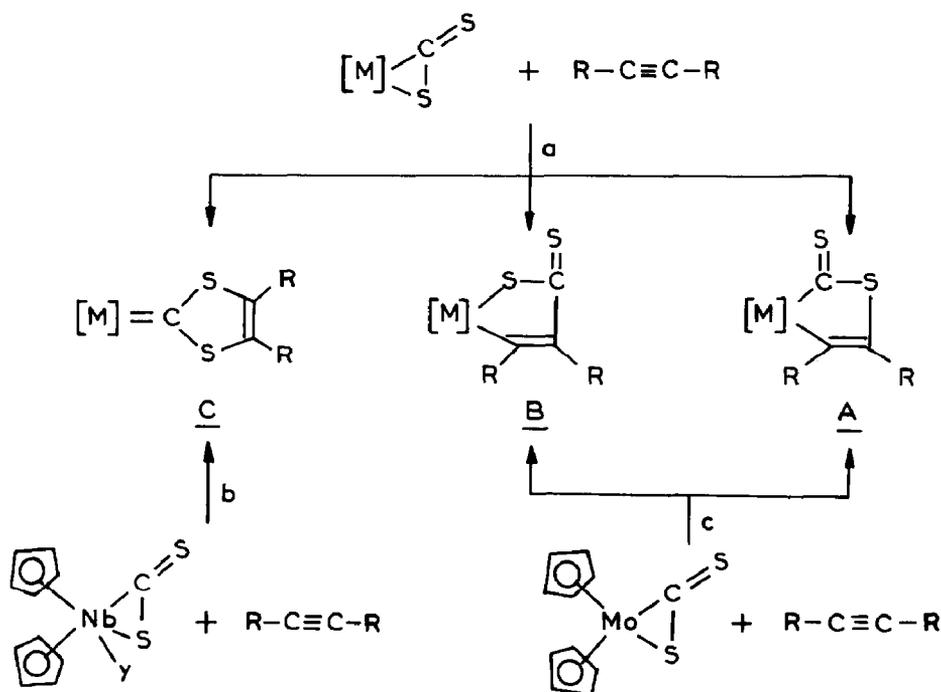


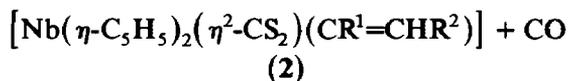
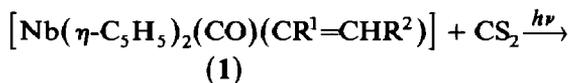
Fig. 1. Formation de complexes 1:1 par réaction d'alcynes sur les dérivés $\eta^2\text{-CS}_2$: (a) types de réaction déjà observés; (b) réactions observées avec les complexes du niobium $[\text{Y} = \text{CR}^1=\text{CHR}^2]$ (ce travail); (c) réactions observées avec le complexe du molybdène $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$ (cf. réf. 4).

Nous présentons ici divers aspects de la chimie des dérivés vinyliques du niobium de formule $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ (**1**), dérivés dont nous avons récemment décrit la synthèse (insertion de l'alcyne $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ dans la liaison Nb-H de l'hydrure $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\text{H}]$) et les propriétés spectroscopiques [5]. Nous analysons ici le comportement des complexes de type **1** vis-à-vis de divers réactifs: le dioxygène, le cyclo-octasoufre, les phosphines et phosphites et le disulfure de carbone. Ce dernier réactif nous a conduits aux dérivés $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)(\eta^2\text{-CS}_2)]$ (**2**). Ces dérivés **2**, comparables aux complexes $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$) que nous avons déjà décrits [6], peuvent être rapprochés, dans une certaine mesure, au composé $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$ déjà étudié [4] puisque l'entité $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$, comme l'entité Cp_2Mo , est une entité à 16 électrons. Il nous a semblé dès lors intéressant d'examiner avec attention la réactivité des complexes **2** avec différents alcynes. Nous montrons ici qu'à l'inverse du composé du molybdène les dérivés **2** du niobium réagissent pour donner les composés 1 : 1 de type C (Fig. 1) $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$ (**3**). Sont également décrites les réactions de **3** avec l'iode; lorsque $\text{R}^2 = \text{H}$, ces réactions conduisent à l'obtention de dérivés organiques originaux **4** constitués d'une entité carbénique $\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}$, d'un groupement vinylique $\text{R}^1\text{C}=\text{CHR}^2$ et d'un atome d'iode.

Résultats

1. Réactions des complexes $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ (**1**) avec CS_2

L'irradiation de solutions toluéniques des dérivés carbonyles **1** $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ [5] en présence d'un excès de disulfure de carbone conduit à la formation (60%) des dérivés $\eta^2\text{-CS}_2$ correspondants **2** selon la réaction:



(**2a**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$; **2b**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$;

2c, $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **2d**, $\text{R}^1 = \text{CN}$, $\text{R}^2 = \text{H}$)

La coordination η^2 du ligand CS_2 se déduit facilement de l'observation, sur les spectres RMN ^{13}C , d'un signal à champ faible (δ 303.0 ppm pour **2c**); le déplacement chimique de ce pic est comparable à celui observé dans $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)\text{Me}]$ (δ 318 ppm), dérivé pour lequel une étude par diffraction X avait mis en évidence l'existence d'une entité $\overline{\text{NbC}(\text{S})\text{S}}$ [6]. Il convient de noter que, des quatre dérivés de type **2**, seuls **2a** et **2b** existent sous deux formes isomères. Ce phénomène d'isomérisation se rencontre de façon similaire dans les dérivés de départ **1** [5]. Il y a été interprété non pas comme révélant une isomérisation autour de la liaison C=C [les constantes de couplage s'accordent dans tous les cas avec une entité $\text{Z}(\text{CR}=\text{CHR})$] mais comme traduisant l'existence de conformères provenant d'une gêne stérique empêchant la libre rotation du groupe vinylique autour de la liaison σ M-C [5].

2. Réaction des complexes $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(\eta^2-CS_2)(CR^1=CHR^2)]$ (2) avec des alcynes activés

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, et à de très rares exceptions près, les alcynes réagissent avec les dérivés η^2-CS_2 pour conduire à des dérivés d'addition 1 : 1 de structure de type A ou C (Fig. 1).

En solution dans le toluène et à 80 °C, les dérivés réagissent avec différents alcynes $R^3C\equiv CR^4$ portant un ou deux groupements électroattracteurs ($R^3 = R^4 = CF_3$, CN, CO_2Me , CO_2Et ; $R^3 = CN$, CO_2Me , $R^4 = H$) pour conduire, après purification, aux complexes 3, complexes pour lesquels l'analyse élémentaire est en accord avec une stoechiométrie de type 1 : 1. La présence dans chacun des complexes 3 d'une entité $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)]$ comparable à celle existant dans le produit de départ 2 correspondant est facilement déduite de l'analyse RMN. En définitive, après un examen attentif des diverses données spectroscopiques (cf. partie expérimentale), une structure de type C (Fig. 1), c'est-à-dire la formule $[(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)Nb=\overline{CSC(R^3)=C(R^4)S}]$ a été retenue pour les complexes 3. De l'ensemble des arguments utilisés, on notera, à titre d'exemple, le suivant: à température ambiante, le spectre RMN ^{19}F du complexe 3f obtenu par réaction de l'hexafluorobutyne-2 ($CF_3C\equiv CCF_3$) sur le dérivé $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(\eta^2-CS_2)-\{C(CF_3)=CH_2\}]$ présente seulement deux signaux, un doublet [δ 24.7 ppm, $J(HF)$ 2,0 Hz] attribué au groupe CF_3 du ligand vinylique, et un singulet fin (δ 21.6 ppm) deux fois plus intense, assignable aux deux groupes CF_3 provenant de l'alcyne; de plus, aucune indication de l'inéquivalence de ces deux groupes CF_3 n'a été décelée lors d'une expérience RMN ^{19}F à température variable (jusqu'à -55 °C).

Il est important de noter que cette équivalence indique que le ligand carbénique se situe non pas dans le plan bissecteur de l'entité $[Nb(\eta-C_5H_5)_2]$ mais perpendiculairement à ce plan. Cette conclusion a été confirmée par l'étude de la structure cristalline du dérivé 3a dont une représentation est donnée Fig. 2. Les coordonnées atomiques de 3a sont indiquées Table 1; les distances et les angles interatomiques

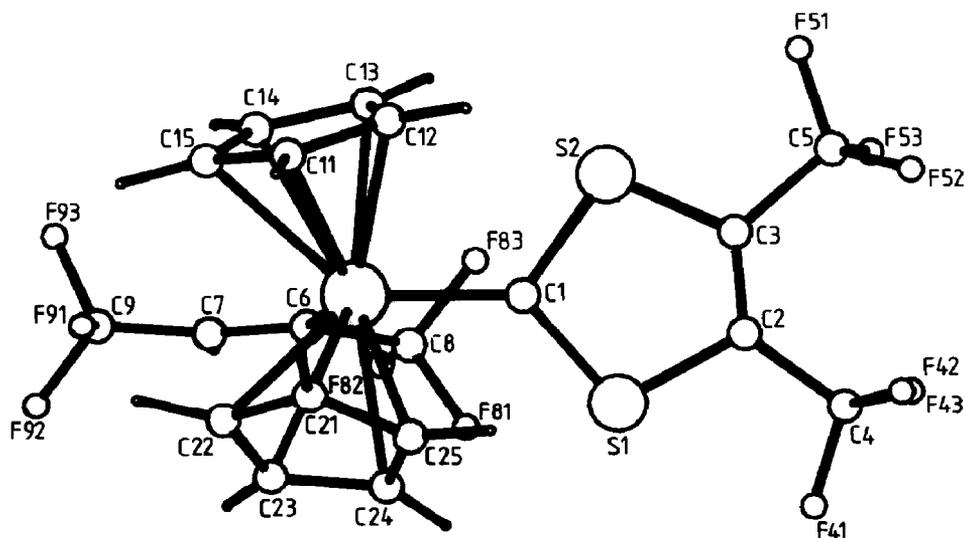


Fig. 2. Diagramme ORTEP du complexe 3a $[(\eta-C_5H_5)_2\{C(CF_3)=CH(CF_3)\}Nb=\overline{CSC(CF_3)=C(CF_3)S}]$ (éllipsoïde et sphères correspondant à une probabilité de 25%).

Table 1

Coordonnées atomiques fractionnées pour le complexe **3a** $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$
 $(\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CF}_3)$ (les déviations standards sont indiquées entre parenthèses)

Atome	x/a	y/b	z/c
Nb(1)	0.4883(2)	-0.0896(3)	0.5289(5)
S(1)	0.6094(8)	-0.1882(11)	0.2610(21)
S(2)	0.5954(8)	0.0195(11)	0.2351(21)
C(1)	0.5646(24)	-0.0879(42)	0.3489(57)
C(2)	0.6716(30)	-0.1273(43)	0.1388(76)
C(3)	0.6644(27)	-0.0346(45)	0.1287(70)
C(4)	0.7249(19)	-0.1925(26)	0.0527(50)
F(41)	0.7069(17)	-0.2833(24)	0.0769(41)
F(42)	0.7898(18)	-0.1852(25)	0.1060(41)
F(43)	0.7274(23)	-0.1728(30)	-0.1017(48)
C(5)	0.7093(20)	0.0408(29)	0.0310(45)
F(51)	0.7023(18)	0.1291(24)	0.0858(40)
F(52)	0.7764(17)	0.0179(24)	0.0390(47)
F(53)	0.6903(18)	0.0436(26)	-0.1199(39)
C(6)	0.3888(21)	-0.1090(27)	0.3485(45)
C(7)	0.3226(25)	-0.1080(36)	0.3819(62)
C(8)	0.4110(17)	-0.1216(24)	0.1685(44)
F(81)	0.4522(17)	-0.1977(23)	0.1538(43)
F(82)	0.3558(14)	-0.1336(19)	0.0746(37)
F(83)	0.4459(15)	-0.0467(20)	0.1112(40)
C(9)	0.2794(19)	-0.1044(30)	0.5266(45)
F(91)	0.3135(16)	-0.1119(25)	0.6627(40)
F(92)	0.2298(22)	-0.1716(28)	0.5312(58)
F(93)	0.2461(25)	-0.0207(28)	0.5252(66)
C(11)	0.5069(34)	0.0288(39)	0.7246(66)
C(12)	0.5414(24)	0.0665(36)	0.6029(64)
C(13)	0.4878(24)	0.0851(37)	0.4796(57)
C(14)	0.4220(23)	0.0634(33)	0.5555(60)
C(15)	0.4305(26)	0.0251(37)	0.7407(65)
C(21)	0.5268(22)	-0.1928(31)	0.7655(52)
C(22)	0.4528(32)	-0.2039(48)	0.7317(78)
C(23)	0.4402(24)	-0.2488(33)	0.5920(60)
C(24)	0.5059(25)	-0.2654(30)	0.5159(60)
C(25)	0.5651(28)	-0.2222(39)	0.6160(71)

les plus significatifs ainsi que certains renseignements concernant les plans moyens sont consignés dans la Table 2.

Il convient de souligner que le faible nombre de réflexions indépendantes enregistrées (549 avec $I > 2\sigma(I)$) par rapport au nombre de paramètres (34 atomes en plus des atomes d'hydrogène) se traduit par des déviations standards élevées, empêchant une discussion fine des valeurs trouvées. En dépit de cette faible précision, la détermination structurale confirme cependant sans aucune ambiguïté une structure de type C pour le complexe étudié dont les principales caractéristiques structurales sont les suivantes:

- (a) le ligand dithioalcyliène se situe dans un plan P(1) orthogonal au plan P(4) du groupe vinylique $[\text{P}(1)\text{-P}(4) = 90.4(2.6)^\circ]$; ce dernier plan bissecte approximativement l'entité Cp_2Nb ;

Table 2

Principales caractéristiques structurales du complexe **3a** $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CF}_3$): distances interatomiques (Å), angles interatomiques ($^\circ$), angles de torsion ($^\circ$), équation des plans moyens et angles interplanaires ($^\circ$)

<i>Distances interatomiques (Å)</i>					
Nb–C(1)	2.06(4)	Nb–C(6)	2.40(4)		
Nb–C(11)	2.31(5)	Nb–C(21)	2.51(4)		
Nb–C(12)	2.43(5)	Nb–C(22)	2.38(6)		
Nb–C(13)	2.42(5)	Nb–C(23)	2.41(4)		
Nb–C(14)	2.44(4)	Nb–C(24)	2.42(4)		
Nb–C(15)	2.58(5)	Nb–C(25)	2.42(5)		
C(1)–S(1)	1.76(5)	C(1)–S(2)	1.83(5)		
S(1)–C(2)	1.75(6)	S(2)–C(3)	1.73(6)		
C(2)–C(3)	1.27(8)	C(2)–C(4)	1.51(7)		
C(3)–C(5)	1.55(7)	C(6)–C(7)	1.27(6)		
C(6)–C(8)	1.55(5)	C(7)–C(9)	1.45(6)		
<i>Angles interatomiques ($^\circ$)</i>					
C(1)–Nb–C(6)	95.4(1.6)	C(1)–S(1)–C(2)	100.8(2.6)		
S(1)–C(1)–S(2)	105.0(2.5)	C(1)–S(2)–C(3)	99.0(2.6)		
S(1)–C(2)–C(3)	116.0(4.6)	C(2)–C(3)–S(2)	118.0(4.5)		
C(4)–C(2)–C(3)	128.4(5.2)	C(2)–C(3)–C(5)	129.2(5.2)		
Nb–C(6)–C(7)	128.6(3.2)	Nb–C(6)–C(8)	113.3(2.3)		
C(8)–C(6)–C(7)	118.1(3.8)	C(6)–C(7)–C(9)	136.7(4.4)		
<i>Angles de torsion ($^\circ$)</i>					
C(8)–C(6)–C(7)–C(9)		175.3(4.8)			
Nb–C(6)–C(7)–C(9)		–6.4(8.4)			
<i>Equations des plans moyens</i>					
Les équations sont données sous la forme $Ax + By + Cz + D = 0$					
où x, y, z (en Å) se réfèrent au système orthogonal a, b, c .					
Plan	Atomes définissant le plan	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
P(1)	Nb, C(1), S(1), S(2)	0.1092	0.1730	0.9788	–13.7215
P(2)	cinq atomes C(11) à C(15)	–0.0068	0.9337	0.3581	–1.9225
P(3)	cinq atomes C(21) à C(25)	0.0091	–0.9052	0.4249	–5.8829
P(4)	C(6), C(7), Nb	0.0039	–0.9913	0.1319	–2.1297
<i>Angles interplanaires</i>					
P(1)–P(2)	72.4(1.5)	P(1)–P(3)	76.3(1.4)	P(1)–P(4)	90.4(2.6)
P(2)–P(3)	134.7(1.7)	P(2)–P(4)	152.9(3.0)	P(3)–P(4)	18.4(2.9)

- (b) la liaison Nb–C(1) entre le métal et le ligand dithioalcyldène présente un caractère de multiplicité nettement marqué [2.06(4) Å]; à titre comparatif, la liaison Nb–C(6) entre le métal et le ligand vinylique possède une longueur de 2.40(4) Å;
- (c) bien que l'atome d'hydrogène situé sur l'atome de carbone C(7) n'ait pas été localisé, les deux groupes CF_3 du ligand vinylique apparaissent très clairement

occuper des positions *trans* en accord avec les résultats obtenus en RMN sur le produit carbonylé 1 de départ.

Les raisons pour lesquelles les alcynes réagissent avec 2 pour conduire à des complexes de type C et avec $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$ pour donner des dérivés de type A n'apparaissent pas évidentes. Il semble cependant clair que l'obtention d'un dérivé de niobium de type A, incluant la formation d'un hétérométallocycle dans le plan de symétrie de l'entité $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, soit défavorisée, pour des raisons d'ordre stérique, par la présence dans ce plan du groupement vinylique. Rappelons, comme nous l'avons déjà suggéré dans un travail précédent [5], qu'il est très vraisemblable que dans les deux cas — obtention d'un dérivé de type A ou de type C — la réaction fasse intervenir le même intermédiaire. Cet intermédiaire, qui provient de l'attaque électrophile de l'atome de soufre non coordonné par un des atomes de carbone de l'alcyne, se caractérise par un alcyne ballant ("dangling alkyne") pouvant tourner aisément autour de la liaison C-S et peut donc exister

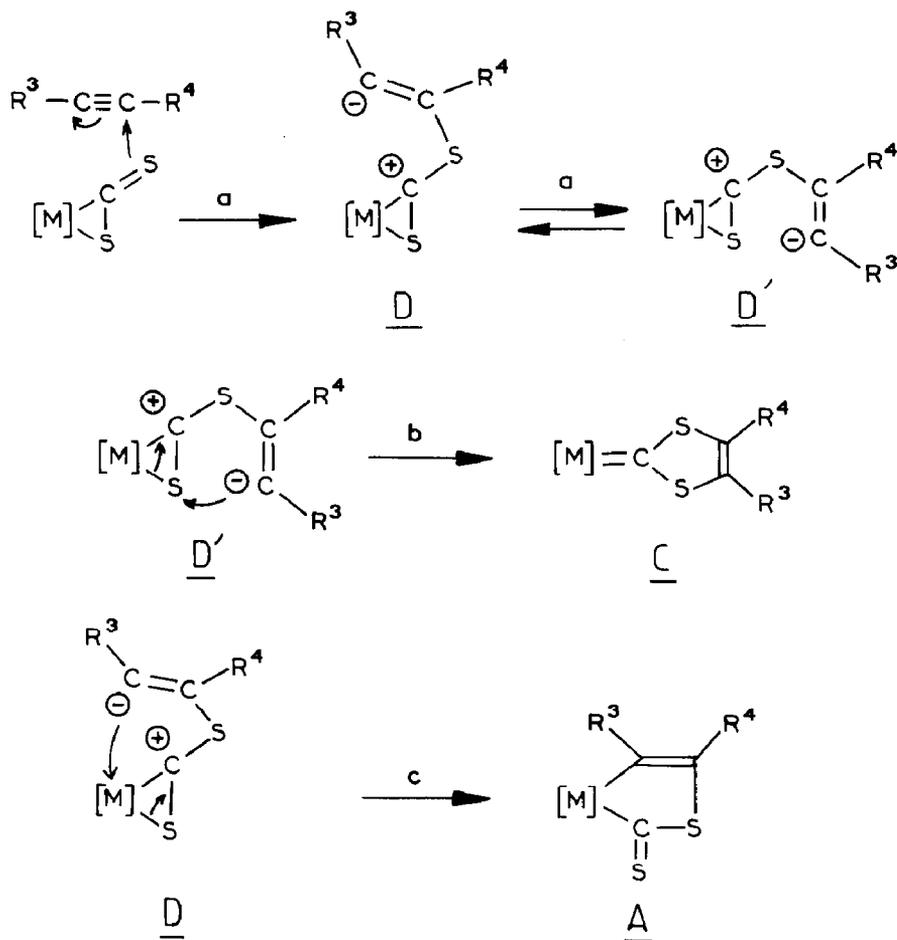
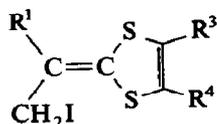


Fig. 3. Mécanisme de formation des complexes de type A et de type C lors de la réaction d'un alcyne avec un dérivé $\eta^2\text{-CS}_2$: (a) formation de l'espèce intermédiaire à alcyne ballant; (b) formation des dérivés de type C à partir de D' avec $[\text{M}] = [\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)]$ (ce travail); (c) formation des dérivés de type A à partir de D avec $[\text{M}] = [\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (cf. réf. 4).

sous les formes **D** ou **D'** (Fig. 3). La structure de type **C** des dérivés du niobium proviendrait alors de **D'** par une attaque nucléophile, par le second atome de carbone de l'alcyne, de l'atome de soufre coordiné au métal avec clivage de la liaison Nb-S; la structure de type **A**, trouvée pour les dérivés du molybdène, proviendrait, quant à elle, de **D** via l'attaque nucléophile, par ce même atome de carbone, du métal avec clivage de la liaison Mo-S (Fig. 3).

3. Réaction des complexes **3** $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CR}^1=\text{CHR}^2)\text{Nb}=\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}]$ avec l'iode

Les complexes **3** ont été traités, en solution dans le toluène et à température ambiante, par 2 équivalents d'iode I_2 . Dans tous les cas, à l'exception d'un seul (cf. ci-après), ceci conduit à la précipitation d'une poudre brune qui, sur la base des résultats de l'analyse élémentaire, s'est révélée être du dérivé iodé $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_3]$ pratiquement pur. Après concentration à sec du filtrat résultant, des extractions permettent, dans les cas où $\text{R}^2 = \text{H}$, d'accéder à un produit organique **4**. Les données analytiques de **4** indiquent clairement que celui-ci possède une stoechiométrie inattendue incluant un atome d'iode et chacun des deux ligands du complexe **3** de départ, c'est-à-dire le fragment vinylique $\text{CR}^1=\text{CHR}^2$ et l'entité carbénique $\overline{\text{CSC}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^4)\text{S}}$. Les données spectroscopiques sont en accord avec la formulation de **4** en tant que



On notera en particulier que la présence d'un groupe CH_2I se déduit facilement des études RMN [singulet dans le domaine 2.8–3.0 ppm en RMN ^1H ; singulet (ou triplet sur le spectre non découplé, $^1J(\text{CH}) = 155$ Hz) près du TMS en RMN ^{13}C]. Pour la plupart des dérivés **4**, deux absorptions assignables aux deux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ des deux doubles liaisons carbone-carbone de la molécule sont facilement repérables sur le spectre infrarouge dans le domaine 1500–1600 cm^{-1} . Enfin, lorsque R^3 et R^4 sont de natures différentes (cas de $4n$ $\text{R}^3 = \text{CN}$, $\text{R}^4 = \text{H}$), le spectre RMN ^1H laisse apparaître l'existence de deux isomères (rapport 3/2), en accord avec la possibilité d'isomérisation *E-Z* autour de la double liaison carbone-carbone.

Dans les cas où le groupe R^2 est différent de H, les études spectroscopiques indiquent que les produits **4** se forment également mais compte tenu de leur instabilité et des faibles quantités obtenues il ne nous a pas été possible de les purifier.

De toute évidence, la formation des dérivés **4** par action de l'iode sur les composés **3** est une réaction complexe. Cependant, la présence dans **4** des deux entités organiques greffées à l'entité $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ dans **3**, associée à l'absence comme produit de décomplexation de dérivés de type tétrathiofulvalène, suggère une réaction de couplage des deux fragments organiques dans la sphère de coordination du niobium. Une des formes résonnantes permettant la description correcte des complexes **3** est la forme cationique **E** à deux ligands carbéniques (Fig. 4); de tels dérivés de type dicarbénique ont déjà été caractérisés de façon nette [7]. L'attaque électrophile de I^+ conduirait alors au complexe cationique **F**, l'attaque nucléophile

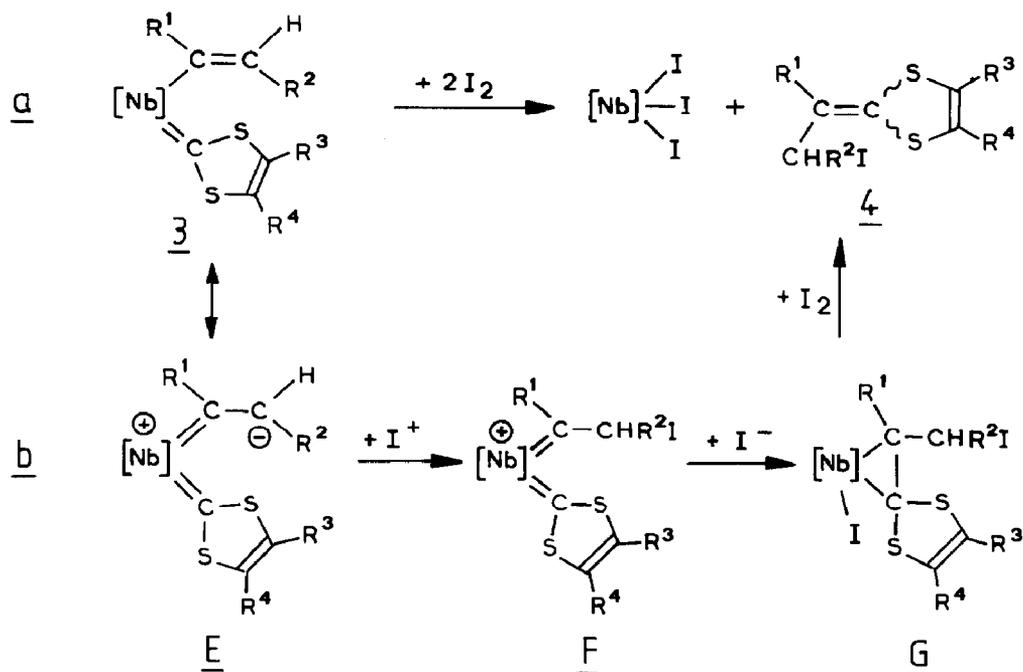


Fig. 4. Réaction des complexes 3 avec l'iode: (a) bilan global; (b) mécanisme proposé pour la réaction. $[Nb] = [Nb(\eta-C_5H_5)_2]$.

de I^- provoquant ultérieurement le couplage des deux entités carbéniques pour donner le complexe G. Le dérivé G, de type métallacyclopropane, réagirait ensuite avec la deuxième molécule d'iode pour conduire au dérivé $[Cp_2NbI_3]$ et au produit organique 4 (Fig. 4). A l'heure actuelle, les efforts réalisés pour caractériser l'espèce G sont demeurés vains.

Seule la réaction du complexe 3a $[(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)Nb-\overline{CSC(R^3)=C(R^4)S}]$ ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CF_3$) avec l'iode se déroule différemment de la façon décrite ci-dessus. On observe alors uniquement la formation du dérivé tétrathiofulvalène correspondant [8], provenant de la décomplexation, suivie de dimérisation, du ligand carbénique de 3, de façon analogue à ce qui a été observé dans d'autres cas [1,9,10].

Il est vraisemblable que le niobium se retrouve alors sous la forme $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)I_2]$; une confirmation non-ambigüe de cette hypothèse n'a pu être obtenue, même si la présence de l'entité $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)]$ dans le résidu se déduit aisément des données RMN et IR.

4. Autres aspects de la réactivité des complexes $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CO)(CR^1=CHR^2)]$ (1)

Afin de connaître de manière plus fine les propriétés chimiques des complexes 1, leur réactivité vis-à-vis de divers agents a été testée. Dans tous les cas étudiés (réactions avec le cyclo-octasoufre, le dioxygène, les phosphines et les phosphites), seule a été observée la réaction de substitution du groupe carbonyle par un autre ligand à deux électrons.

Ainsi, l'irradiation de solutions toluéniques contenant 1 et du cyclo-octasoufre, conduit, après purification, à l'obtention du dérivé correspondant $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(S-$

S)(CR¹=CHR²)] **5** dans lesquels la présence d'un ligand S₂²⁻ bidentate semble très probable compte tenu de l'existence sur le spectre infrarouge d'une bande fine et intense à 550 cm⁻¹, attribuable à la vibration ν(SS) [11].

Les complexes carbonyles **1** réagissent avec le dioxygène (irradiation de solution toluénique à température ambiante) pour donner les dérivés oxo [Nb(η-C₅H₅)₂O(CR¹=CHR²)] **6**. La position de la bande infrarouge attribuable à la vibration de valence ν(NbO) (945 cm⁻¹) semble exclure la possibilité de pont oxo et donc indiquer l'existence de **6** sous forme d'espèce mononucléaire [12].

Enfin, avec la diméthylphénylphosphine et le triméthylphosphite, le composé **1** [R¹ = CN, R² = H] réagit pour donner les dérivés correspondants [Nb(η-C₅H₅)₂(CR¹=CHR²)L] [**7**, L = PMe₂Ph; **8**, L = P(OMe)₃] par simple réaction de substitution du carbonyle par l'entité phosphorée.

Partie expérimentale

1. Procédure générale—mesures physiques

Toutes les réactions ont été réalisées en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Tous les solvants ont été distillés par les techniques classiques et soigneusement désoxygénés avant utilisation. Toutes les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison (France). La lampe utilisée pour les irradiations est une lampe Hanau TQ 150.

Les spectres RMN ¹H, ¹³C, ¹⁹F ont été enregistrés sur les appareils suivants: JEOL FX 100, Bruker AC 200 et Bruker AM 300. Pour les spectres ¹H et ¹³C, le TMS a été utilisé comme référence interne; pour les spectres ¹⁹F, CF₃CO₂H a été utilisé en tant que référence externe. Les spectres infrarouge ont été obtenus sur un spectromètre de type Perkin-Elmer modèle 577. Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian MAT 311.

Les produits de départ [Nb(η-C₅H₅)₂(CO)(CR¹=CHR²)] (**1**) (R¹ = R² = CF₃, CN; R¹ = CF₃, R² = H; R¹ = CN, R² = H) ont été synthétisés comme décrit précédemment [5].

Les alcynes cyanés HC≡CCN et NCC≡CCN ont été préparés juste avant utilisation par déshydratation en présence de P₄S₁₀ de l'amide et du diamide correspondant [13]; les autres alcynes sont des produits commerciaux.

2. Synthèse

Toutes les données analytiques et spectroscopiques sont rassemblées dans la Table 3.

a. Complexes de type **2** [Nb(η-C₅H₅)₂(η²-CS₂)(CR¹=CHR²)]

Complexe **2a**, R¹ = R² = CF₃. On irradie (60 h; 20 °C) une solution toluénique (80 ml) du complexe **1a** [Nb(η-C₅H₅)₂(CO)(CR¹=CHR²)] (3,6 mmol) en présence d'un large excès de disulfure de carbone (20 ml). La solution obtenue est chromatographiée sur colonne de Florisil. L'élution au benzène permet, après concentration sous pression réduite, d'accéder au complexe **2a** avec un rendement de l'ordre de 60%.

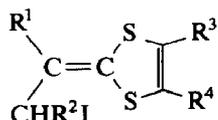
Les composés **2b**, **2c** et **2d** sont obtenus selon des modes opératoires comparables, les chromatographies étant effectuées sur florisil pour **2c** et sur alumine pour **2b** et **2d**. Les rendements sont d'environ 60%.

b. Complexes de type 3 $[(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)Nb=\overline{CSC(R^3)=C(R^4)S}]$

Complexe 3a, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CF_3$. A une solution toluénique de 2a (3,2 mmol dans 60 ml), on ajoute l'alcyne $R^3C\equiv CR^4$ (4,8 mmol). On porte ensuite à $80^\circ C$ pendant 5 heures. Le résidu solide obtenu par évaporation à sec du solvant sous pression réduite est recristallisé (toluène-pentane). Rendement de l'ordre de 80%.

Les complexes 3b à 3o ont été obtenus en suivant un mode opératoire et avec un rendement comparables à ce qui est indiqué ci-dessus pour le complexe 3a.

c. Composés de type 4



Composé 4j, $R^1 = CN$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = CF_3$. A une solution toluénique (40 ml) du complexe 3j (2.5 mmol) est ajoutée une solution toluénique d'iode (5 mmol dans 20 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant quelques minutes. Le précipité brun-noir qui apparaît rapidement est filtré, lavé au toluène et séché sous vide. [Analyse (%): C 20.4; H 1.2; I 60.4. Calculé pour Cp_2NbI_3 : C 19.9; H 1.6; I 63.0]. Le filtrat est évaporé à sec. L'extraction du résidu par du pentane conduit à une solution qui après concentration au demi laisse précipiter à $-80^\circ C$ le dérivé organique 4j avec un rendement de 20%.

Pour les autres composés 4 les modes opératoires sont comparables à celui décrit ci-dessus. Composés 4f et 4g: recristallisation dans du pentane, rendement 10%. Composés 4k, 4l et 4n: recristallisation dans des mélanges 90% pentane-10% toluène; rendement 15%.

Les produits 4 les plus stables d'un point de vue thermique correspondent à $R^1 = CN$ et $R^2 = H$; ils ont été étudiés par RMN et IR et aussi par micro-analyse. Alors que les données spectroscopiques sont nettes, les résultats analytiques de 4l et 4n sont de qualité moyenne car l'analyse centésimale n'a pu être réalisée sur des échantillons conservés dans des conditions favorables. Les dérivés 4 correspondant à $R^1 = CF_3$ et $R^2 = H$ sont nettement moins stables: si 4g ($R^3 = R^4 = CO_2Me$) a néanmoins pu être soumis à l'analyse, 4f ($R^3 = R^4 = CF_3$) a été seulement caractérisé spectroscopiquement. Dans les autres cas (R^2 différent de H), les spectres RMN et IR montrent que les produits de type 4 se forment également; ils sont cependant très impurs, obtenus en faible quantité et peu stables de telle sorte que leur purification n'a pas été réalisée.

d. Réactions de 3a avec I_2

On réalise comme précédemment une solution toluénique (50 ml) contenant 3a (2.5 mmol) et I_2 (quantités variables allant de 5 à 12.5 mmol). Le précipité qui se forme est le même quelles que soient les proportions I_2/Nb . Il est filtré et lavé au toluène. Son spectre IR révèle la présence d'une entité $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)]$. Le filtrat est évaporé à sec. L'extraction au pentane conduit à l'obtention du dérivé TTF correspondant [8] avec un rendement de l'ordre de 20%.

e. Composés de type 5 [$Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)(S_2)$]

Composé **5a**, $R^1 = CN$, $R^2 = H$. On irradie (10 h; 20 °C) une solution toluénique (80 ml) de **1a** (2 mmol) en présence de soufre en excès (3 mmol). Après filtration, le filtrat est chromatographié sur alumine. L'élution au dichlorométhane conduit au complexe **5a** avec un rendement de l'ordre de 30%.

Le composé **5b** est obtenu avec un rendement de 25% en suivant un mode opératoire comparable mais avec chromatographie sur Florisil et élution au benzène.

f. Composés de type 6 [$NbO(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)$]

Composé **6a**, $R^1 = CN$, $R^2 = H$. On irradie (10 h; 20 °C) sous courant d'oxygène (environ 50 cm³/min) une solution toluénique (60 ml) de **1a** (2 mmol). Après concentration et filtration, le filtrat est chromatographié sur alumine; l'élution au dichlorométhane permet d'obtenir **6a** avec un rendement de l'ordre de 20%.

Le composé **6b** est obtenu avec un rendement comparable en suivant un processus identique (chromatographie sur Florisil; élution au benzène).

g. Composés 7 et 8 [$Nb(\eta-C_5H_5)_2(CR^1=CHR^2)L$]; $R^1 = CN$, $R^2 = H$; **7**, $L = PMe_2Ph$; **8**, $L = P(OMe)_3$

On irradie (10 h; 20 °C) une solution toluénique (60 ml) contenant le complexe **1d** (2 mmol) et du ligand (2,5 mmol). Après concentration et filtration, le filtrat est chromatographié sur alumine, l'élution au dichlorométhane conduit au composé **7** ou **8** avec un rendement de l'ordre de 20%.

3. Etude cristallographique de [$(\eta-C_5H_5)_2\{C(CF_3)=CHCF_3\}Nb=\overline{CS(CF_3)=C(CF_3)S}$]

a. Enregistrement des données

Des cristaux rouge-brun, légèrement instables à l'air, ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'un mélange dichlorométhane-hexane.

Données cristallographiques: $NbC_{19}H_{11}F_{12}S_2$, $M = 624.3$, orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$, a 18.783(5), b 13.634(4), c 8.256(4) Å, V 2114.3(1.3) Å³, $Z = 4$, $d_{calc} = 1.96$ g cm⁻³, radiation Mo- K_α , $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu[Mo-K_\alpha] = 8.4$ cm⁻¹, $T = 293$ K.

Le cristal sélectionné pour l'enregistrement avait approximativement les dimensions suivantes: 0,3 × 0,1 × 0,02 mm. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Enraf-Nonius CAD-4 (Centre de diffraction automatique de Lyon, France) muni d'une anticathode au molybdène et d'un monochromateur en graphite ($\lambda = 0.71069$ Å). Les dimensions de la maille et l'orientation du cristal ont été déterminées par un affinement par moindres carrés des angles de diffraction de 25 réflexions indépendantes pour lesquelles $10 < \theta < 15^\circ$.

Le groupe spatial a été déterminé sans ambiguïté à partir des extinctions systématiques.

b. Détermination de la structure—affinement

Les intensités de 2942 réflexions indépendantes ($2 < \theta < 28^\circ$ et $0 \leq h \leq 24$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 10$) ont été mesurées par la méthode $\omega-2\theta$. Une réflexion standard (351), contrôlée toutes les 100 réflexions, a été utilisée pour placer les intensités à la même échelle; aucune variation systématique de ce standard n'a été décelée en cours d'enregistrement. Les intensités mesurées ont été corrigées des effets de Lorentz et

Table 3

Données analytiques et spectroscopiques relatives aux complexes 2 à 8 étudiés dans ce travail

Composé	Analyse ^a (%)					Données RMN ^b		Données IR (cm ⁻¹)		
	No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C	H		S	X
<i>a. Complexes 2</i> [Nb(η-C ₅ H ₅) ₂ (η ² -CS ₂)(CR ¹ =CHR ²)]										
2a	CF ₃	CF ₃	CF ₃	39.9 (39.0)	2.3 (2.4)	11.8 (13.9)	24.6 ^c (24.6)		¹ H ^d : isomère I (89%): 4.91, s(10), Cp; 7.25, m(1), CH; isomère II (11%): 4.71, s(10), Cp; 7.25, m(1), CH. ¹⁹ F ^e : isomère I: 20.6, m(3), CF ₃ ; 21.4, m(3), CF ₃ ; isomère II: 15.5, m(3), CF ₃ ; 19.3, M(3), CF ₃ .	685 ν(CS), 1170 1215 et 1280 ν(CF) 1180 ν(C=S) 1597 ν(C=C)
2b	CN	CN		48.6 (47.9)	2.8 (2.9)	14.7 (17.0)	7.5 ^f (7.4)		¹ H ^d : isomère I (82%): 4.84, s(10), Cp; 6.33, s(1), CH, isomère II (18%): 4.68, s(10), Cp; 6.47, s(1), CH. ¹³ C ^d : 108.3, Cp; 108.5, Cp.	670 ν(CS), 1170 ν(C=S) 2180 et 2215 ν(CN)
2c	CF ₃	H		42.6 (42.7)	2.8 (3.1)	14.8 (16.2)	14.0 ^{g,h} (14.4)		¹ H ^{d,i} : 4.91, s(10), Cp; 6.62, d(1, J(HH) = 0.8), H _i ; 7.02, m(1, J(HF) = 2.0; J(HH) = 0.8), H _e . ¹⁹ F ^e : 25.2, d (J(FH) = 2.0), CF ₃ . ¹³ C ^d : 108.1, s, Cp; 138.6, qu (J(CF) = 10.0), CH ₂ ; 303.0, s, CS ₂ .	690 ν(CS), 1150 ν(C=S) 1070, 1100, 1140 et 1222 ν(CF) 1572 ν(C=C)
2d	CN	H		47.2 (47.9)	3.5 (3.4)	17.7 (18.2)	3.8 ^j (4.0)		¹ H ^{d,i} : 4.89, s(10), Cp; 6.71, d(1, J(HH) = 2.5), H _i ; 6.92, d(1, J(HH) = 2.5), H _e . ¹³ C ^d : 109.0, s, Cp; 146.5, s, CH ₂ .	680 ν(CS), 1160 ν(C=S), 1550 ν(C=C), 2165 ν(CN)
<i>b. Complexes 3</i> [(η-C ₅ H ₅) ₂ (CR ¹ =CHR ²)Nb = CSC(R ³)=C(R ⁴)S]										
3a	CF ₃	CF ₃	CF ₃	37.4 (36.6)	2.0 (1.6)	9.6 (10.3)	35.2 ^k (36.6)		¹ H ^d : 5.57, s(10), Cp. ¹⁹ F ^e : 18.5, d(3, J(HF) = 9.0), CHCF ₃ 18.9, s(3), NbCCF ₃ ; 21.6, s(6), SCCF ₃ .	1595 ν(C=C) ^{carb} / 1120, 1175, 1215, 1260 et 1280 ν(CF)
3b	CF ₃	CF ₃	CO ₂ - Me	42.0 (41.7)	3.1 (2.8)	10.3 (10.6)	18.6 ^m (18.9)		¹ H ^d : 3.32, s(6), CH ₃ ; 4.92, s(10), Cp. ¹⁹ F ^d : 18.9, d(3, J(HF) = 9.0), CHCF ₃ ; 19.4, s(3), NbCCF ₃ .	1115, 1135, 1215 et 1250 ν(CF); 1565 ν(C=C) ^{carb} / 1595 ν(C=C) ^{alc} / 1710-1725 ν(C=O)

3c	CF ₃	CF ₃	CO ₂ Et	CO ₂ Et	44.2 (43.7)	3.2 (3.3)	8.7 (10.1)	18.3 (18.0)	¹ H ^d : 0.91, t(6, J(HH) = 7.1), CH ₃ ; 3.98, qu(4, J(HH) = 7.1), CH ₂ ; 4.90, s(10), Cp; 6.98, m(1), H. ¹⁹ F ^d : 18.9, dq(3, J(HF) = 9.5, J(FF) = 2.4), CHCF ₃ ; 19.4, s(3), NbCCF ₃ .	1100–1250 ν(CF) 1567 ν(C=C) ^{carb} 1595 ν(C=C) ^{alc} 1705–1725 ν(C=O)
3d	CN	CN	CN	CN	51.5 (50.5)	2.8 (2.5)	14.1 (14.2)	11.7 ^g (12.4)	¹ H ^d : 5.74, s(10), Cp; 6.73, s(1), CH.	2020, 2030, 2160 et 2202 ν(CN)
3e	CN	CN	CO ₂ Et	CO ₂ Et	51.0 (50.5)	3.9 (3.8)	10.7 (11.7)	5.1 ⁿ (5.1)	¹ H ^d : isomère I (83%): 0.9, t(6, J(HH) = 7.1), CH ₃ ; 3.96, qu(4, J(HH) = 7.1), CH ₂ ; 4.91, s(10), Cp; 6.13, s(1), CH, isomère II (17%): 0.9, t(6, J(HH) = 7.1), CH ₃ ; 3.96, qu(4, J(HH) = 7.1), CH ₂ ; 4.79, s(10), Cp; 5.42, s(1), CH	1565 ν(C=C) ^{carb} 1705, 1725 ν(CO) 2160, 2180 et 2200 ν(CN)
3f	CF ₃	H	CF ₃	CF ₃	39.9 (39.0)	2.4 (2.2)	10.8 ^p (11.5)		¹ H ^{d,i} : 4.89, s(10), Cp; 6.10, d(1, J(HH) = 2.4), H _i ; 6.60, (1, J(HH) = 2.4, J(HF) = 2.0), H _e . ¹⁹ F ^d : 21.6, s(6), SCCF ₃ ; 24.7, d(3, J(HF) = 2.0), NbCCF ₃ .	1595 ν(C=C) ^{carb} 1134 et 1242 ν(CF) 1583 ν(C=C) ^{carb} 1716 et 1740 ν(CO)
3g	CF ₃	H	CO ₂ - Me	CO ₂ - Me	44.5 (44.8)	3.4 (3.4)	11.3 (11.9)	10.5 (10.6)	¹ H ^{d,i} : 3.35, s(6), CH ₃ ; 5.00, s(10), Cp; 6.36, d(1, J(HH) = 3.0), H _i ; 6.72, m(1, J(HH) = 3.0, J(HF) = 2.5), H _e . ¹⁹ F ^d : 24.8, s, CF ₃ .	1110–1230 ν(CF) 1480 ν(C=C) ^{alc} 1560 ν(C=C) ^{carb} 1700 ν(CO)
3h	CF ₃	H	CO ₂ Et	CO ₂ Et	48.1 (46.8)	4.1 (3.9)	10.1 (11.3)	9.0 ^m (10.1)	¹ H ^{d,i} : 0.94, t(6, J(HH) = 7.1), CH ₃ ; 4.00, qu(2, J(HH) = 7.1) CH ₂ ; 4.01, qu(2, J(HH) = 7.1), CH ₂ ; 4.99, s(10), Cp; 6.33, d(1, J(HH) = 2.6), H _i ; 6.67, m(1, J(HH) = 2.6; J(HF) = 2.3), H _e . ¹⁹ F ^d : 24.9, s, CF ₃ .	1130–1230 ν(CF) 1527 ν(C=C) ^{carb} 1565 ν(C=C) ^{alc} 2215 ν(CN)
3i	CF ₃	H	CN	H	46.5 (45.8)	2.8 (2.9)	13.0 (14.4)	3.5 ^q (3.1)	¹ H ^{d,i} : 4.91, s(5), Cp; 4.95, s(5), Cp; 6.04, d(1, J(HH) = 2.6), H _i ; 6.20, s(1), SCH; 6.64, m(1), H _e . ¹⁹ F ^d : 24.7, d(3, J(HF) = 1.9), CF ₃	1160–1270 ν(CF) 1592 ν(C=C) ^{carb} 2160 ν(CN)
3j	CN	H	CF ₃	CF ₃					¹ H ^d : 4.86, s(10), Cp; 6.18, d(1, J(HH) = 3.9) H _i ; 6.58, d(1, J(HH) = 3.9), H _e . ¹⁹ F ^d : 21.6, s, CF ₃ .	1160–1270 ν(CF) 1592 ν(C=C) ^{carb} 2160 ν(CN)
3k	CN	H	CN	CN	51.2 (50.6)	2.8 (2.8)	14.5 (15.0)	9.6 ⁿ (9.8)	¹ H ^{d,i} : 5.70, s(10), Cp; 6.23, d(1, J(HH) = 3.4) H _i ; 6.58, d(1, J(HH) = 3.4), H _e	2167, 2181, 2210 2221 ν(CN)
3l	CN	H	CO ₂ - Me	CO ₂ - Me	49.6 (48.7)	36.6 (3.7)	13.6 (13.0)	2.7 ⁿ (2.8)	¹ H ^{d,i} : 3.34, s(6), CH ₃ ; 4.95, s(10), Cp; 6.35, d(1, J(HH) = 4.1) H _i ; 6.67, d(1, J(HH) = 4.1), H _e . ¹³ C ^d : 52.5, CH ₃ ; 104.4, Cp; 111.7, CN; 145.5, CH ₂ ; 160.0, CO.	1565 ν(C=C) ^{carb} 1720 ν(CO) 2170 ν(CN)

4j	CN	H	CF ₃	CF ₃	23.0 (22.9)	0.7 (0.5)	14.7 (15.3)	¹ H ^d : 2.89, s(2), CH ₂ ; ¹⁹ F ^d : 22.2, s, CF ₃ ; ¹³ C ^d : 0.2, t(J(CH) = 150), CH ₂ ; 94.6, t(J(CH) = 4), CH ₂ C; 115.0, t(J(CH) = 7), CH ₂ CCN; 118.5, qu(J(CF) = 276), CF ₃ ; 151.4, s, SCS.	1170-1280 ν(CF) 1520 ν(C=C)(2) 1600 ν(C=C)(1) 2200 ν(CN)
4k	CN	H	CN	CN	29.2 (29.0)	0.7 (0.6)	17.8 (19.3)	¹ H ^d : 2.80, s, CH ₂ ; ¹³ C ^d : -1.7, t(J(CH) = 150), CH ₂ ; 97.7, t(J(CH) = 4), CH ₂ C; 107.6, s et 107.7, s, SSCN; 114.6, t(J(CH) = 7), CH ₂ CCN; 119.2, s, SCS; 152.0, s, SCS.	1500 ν(C=C)(2) 1539 ν(C=C)(1) 2202 et 2225 ν(CN)
4l	CN	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	31.3 ^s (30.2)	2.3 (2.0)	18.6 (16.1)	¹ H ^d : 3.10, s(2), CH ₂ ; 3.16, s(3), CH ₃ ; 3.19, s(3), CH ₃ ; ¹³ C ^d : 2.2, CH ₂ ; 53.0, CH ₃ ; 158.9, CO ₂ .	1507 ν(C=C)(2) 1576 ν(C=C)(1) 1720-1740 ν(CO) 2207 ν(CN)
4n	CN	H	CN	H	29.2 ^s (27.5)	1.3 (1.0)	20.5 (20.9)	¹ H ^d : isomère I (60%): 2.99, s(2), CH ₂ ; 5.20, s(1), SCH; isomère II (40%): 3.00, s(2) CH ₂ ; 5.25, s(1), SCH.	1500 ν(C=C)(2) 1545 ν(C=C)(1) 2185 et 2215 ν(CN)
<i>d. Complexes 5 [Nb(η-C₅H₅)₂(CR¹=CHR²)(S-S)]</i>									
5a	CN	H			46.2 (46.0)	3.4 (3.6)	18.4 (18.9)	¹ H ^e : 5.76, s(10), Cp; 6.50, d(1), H _i ; 7.00, d(1), H _e .	550 ν(SS) 1555 ν(C=C) 2170 ν(CN)
5b	CF ₃	H			40.9 (40.8)	3.2 (3.2)	16.1 (16.8)	¹ H ^e : 5.69, s(10), Cp; 6.26, s(1), H _i ; 6.81, qu(1), H _e ; ¹⁹ F ^e : 26.4, d(J(HF) = 1.6), CF ₃ .	550 ν(SS) 1060, 1095, 1220 ν(CF) 1570 ν(C=C)
<i>e. Complexes 6 [NbO(η-C₅H₅)₂(CR¹=CHR²)]</i>									
6a	CN	H			52.4 (53.6)	4.1 (4.2)	4.3 ⁿ (4.8)	¹ H ^e : 6.01, s(10), Cp; 6.37, d(1, J(HH) = 1.9), H _i ; 6.79, d(1, J(HH) = 1.9), H _e .	950 ν(NbO) 1565 ν(C=C) 2175 ν(CN)
6b	CF ₃	H			45.4 (46.7)	3.4 (3.6)	17.8 ^m (17.1)	¹ H ^e : 5.97, s(10), Cp; 6.18, s(1), H _i ; 6.56, qu(1), H _e ; ¹⁹ F ^e : 25.2, s, CF ₃ .	943 ν(NbO) 1575 ν(C=C)

Table 3 (continued)

Composé		Analyse ^a (%)				Données RMN ^b				Données IR (cm ⁻¹)
No.	R ¹	R ²	L	C	H	S	X			
<i>f. Complexes 7 et 8 [(Nb(η-C₅H₅)₂(CR¹=CHR²)]</i>										
7	CN	H	PMe ₂ Ph	60.6 (61.0)	5.5 (5.6)			3.2 ⁿ (3.4)	¹ H ^ε : 1.12, d(6, J(HP) = 13.0), CH ₃ ; 5.64, s(10), Cp; 6.25, d(1, J(HH) = 4.0), H ₁ ; 6.56, d(1, J(HH) = 4.0), H _c . ^β , P ^ε : 28.6, s.	2155 ν(CN)
8	CN	H	P(OMe) ₃	47.8 (48.1)	5.2 (5.3)			3.3 ⁿ (3.5)	¹ H ^d : 3.11, d(9, J(HP) = 11.0), OCH ₃ ; 4.70, d(10, J(HP) = 2.0), Cp; 6.10, d(1, J(HH) = 5.0), H ₁ ; 6.84, d(1, J(HH) = 5.0), H _c .	1530 ν(C=C) 2160 ν(CN)

^a Valeurs expérimentales avec entre parenthèses les valeurs calculées. ^b Sous la forme suivante: déplacement chimique δ, multiplicité (intensité relative, constante de couplage en Hz), assignement (s, d, t, qu, m). ^c X = F; autre donnée analytique Nb 20.6 (20.1). ^d Solvant: C₆D₆. ^e Solvant: CDCl₃. ^f X = N; autre donnée analytique Nb 24.2 (24.7). ^g X = F; autre donnée analytique Nb 22.6 (23.5). ^h Pic le plus haut observé sur le spectre de masse haute résolution à m/e 317.993 (P⁺-CS₂ calculé 317.995). ⁱ H₁ = H en position *trans* du groupe R¹; H_c = H en position *cis* du groupe R¹. ^j X = N, autre donnée analytique Nb 25.4 (26.4). ^k X = F, autre donnée analytique Nb 15.2 (14.9). ^l ν(C=C)_{carb} pour le fragment carbénique; ν(C=C)_{alc} pour le fragment alcényl. ^m X = F. ⁿ X = N. ^p Pic parent sur le spectre de masse haute résolution observé à m/e 555.931 (calculé 555.930). ^q X = N, autre donnée analytique F 12.4 (12.8). ^r Pas soumis à l'analyse car trop instable thermiquement. ^s Résultats analytiques de qualité médiocre car produit peu stable thermiquement n'ayant pu être soumis à l'analyse, par suite de contraintes matérielles, qu'après plusieurs jours à la température ambiante. Les données spectroscopiques, obtenues immédiatement après préparation du produit, indiquent sans ambiguïté l'obtention d'un produit pur.

de polarisation mais aucune correction d'absorption n'a été réalisée compte-tenu de la taille du cristal et de la valeur du facteur μ .

Le très faible volume du cristal utilisé (de l'ordre de 6×10^{-4} mm³) nous a empêchés d'obtenir un nombre élevé de pics ayant une intensité significativement plus grande que celle du bruit de fond. Seulement 549 réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées lors de la détermination structurale. Les atomes de niobium ont été localisés à l'aide d'une série de Patterson tridimensionnelle; exceptés les atomes d'hydrogène, tous les autres atomes (S, C, F) ont été successivement placés ensuite à l'aide de cycles incluant séries de Fourier différence et affinement.

Ces 34 atomes ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique isotrope à l'exception du niobium pour lequel un facteur d'agitation anisotrope a été utilisé. L'affinement final réalisé à l'aide du programme SHELX 76 [14] sur 142 paramètres a convergé à $R = 0.075$. La densité électronique résiduelle était comprise entre -0.72 et $+0.83$ e Å⁻³. Aucun essai pour placer les atomes d'hydrogène n'a été réalisé compte-tenu de la faible valeur du rapport nombre de paramètres/nombre de réflexions.

Les facteurs de diffusion utilisés correspondent aux atomes neutres [15].

Les coordonnées atomiques fractionnées et leur déviation standard sont regroupées dans la Table 1.

Remerciements

Nous remercions le Dr. S.A.R. Knox (Bristol) pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 Pour une mise au point récente voir, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli et M. Sabat, in: I. Bernal (Ed.), *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 1, 1986, pp. 146-254 et références citées.
- 2 Cl. Moinet, H. le Bozec et P.H. Dixneuf, *Organometallics*, 8 (1989) 1493 et références citées.
- 3 J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 53.
- 4 F. Conan, J.E. Guerschais, R. Mercier, J. Sala-Pala et L. Toupet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 345; F. Conan, J. Sala-Pala, J.E. Guerschais, J. Li, R. Hoffmann, C. Mealli, R. Mercier et L. Toupet, *Organometallics*, 8 (1989) 1929; F. Conan, J. Sala-Pala, J.E. Guerschais et L. Toupet, *Organometallics*, 9 (1990) 59.
- 5 J. Amaudrut, J.C. Leblanc, Cl. Moise et J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 167.
- 6 J. Amaudrut, J.E. Guerschais et J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C10; R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *Acta Cryst.*, B36 (1980) 2986; J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J.E. Guerschais, R. Mercier et J. Douglade, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 301.
- 7 Voir par exemple K. Ofele et M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 739; C.G. Kreiter, K. Ofele et G. Wiesner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1749; R.D. Rieke, H. Kojima et K. Ofele, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6735; R.D. Rieke, H. Kojima et K. Ofele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 538.
- 8 H.D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4379.
- 9 A.J. Carty, P.H. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec et N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3929; H. le Bozec et P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1462.
- 10 C. Bianchini et A. Meli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1309; C. Bianchini, A. Meli et G. Scapacci, *Organometallics*, 4 (1985) 264.
- 11 P.M. Treichel et G.P. Werber, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1573; J.L. Migot, J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 427.

- 12 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 347. J. Sala-Pala, J. Roue et J.E. Guerschais, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 141.
- 13 C. Moureu et J.C. Bongrand, *Ann. Chim.*, 9 (1920) 14.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, Cambridge, 1976.
- 15 *International Tables for Crystallography*, Kynoch, Birmingham, England, 1974, Vol. 4.