

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) C1–C5
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21360PC

Preliminary communication

**Complexes hétérobinucléaires
 diphenylphosphinocyclopentadiényluranium-métal
 de transition: $(C_5H_4PPh_2)_nU(NEt_2)_{4-n}M(CO)_4$ ($n = 2, 4$;
 $M = Cr, Mo$)**

A. Dormond, P. Hepiègne, A. Hafid et C. Moise

*Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométallique associé au CNRS (URA 33), 6 Bd Gabriel,
 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 17 septembre 1990)

Abstract

The reaction of $U(NEt_2)_4$ with 1, 2, 3 or 4 equivalents of diphenylphosphinocyclopentadiene affords the corresponding diphenylphosphinocyclopentadiényluranium: $(C_5H_4PPh_2)_nU(NEt_2)_{4-n}$ with $n = 1, 2, 3$ or 4. Bis- and tetra(diphenylphosphinocyclopentadiényl)uranium ($n = 2$ and $n = 4$) react with $M(CO)_4(C_7H_8)$ to give heterobinuclear uranium-transition metal compounds: $((C_5H_4PPh_2)M(CO)_4)U(NEt_2)_2$ ($M = Mo$) and $((C_5H_4PPh_2)_2M(CO)_4)U(C_5H_4PPh_2)_2$ ($M = Mo, Cr$)

L'association, dans une même molécule, au moyen de ligands bifonctionnels d'un métal de transition électroniquement riche "carbophile" et d'un métal f "oxophile", lanthanide ou actinide, sans possibilité de liaison directe métal-métal, doit conserver les propriétés spécifiques de chacun des centres métalliques tout en conférant à l'ensemble une réactivité originale due à un effet de coopération des deux métaux.

Si les ligands cyclopentadiénylphosphino $CpPPh_2$ [1–3] et $C_5Me_4PPh_2$ [4] ont été largement utilisés pour réaliser des assemblages hétérobinucléaires contenant un métal de transition oxophile du Groupe 4 lié à deux anneaux cyclopentadiényles et un métal de transition électroniquement riche coordonné aux deux atomes de phosphore du ligand chélatant bidentate ainsi créée, aucun exemple de ce type n'est connu en série des actinides et un seul en série des lanthanides [5]. Cette note décrit la synthèse des précurseurs cyclopentadiényldiphénylphosphinouranium et l'accès à des composés hétérobinucléaires uranium-molybdène et uranium-chrome.

Le tétrakis(diéthylamido)uranium fraîchement préparé [6] réagit in situ avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents de diphenylphosphinocyclopentadiène [7] pour conduire aux complexes diphenylphosphinocyclopentadiényluranium 1 à 4



(1: $n = 1$; 2: $n = 2$; 3: $n = 3$; 4: $n = 4$)

Tableau 1

Caractéristiques RMN ^1H et ^{31}P des composés 1 à 3

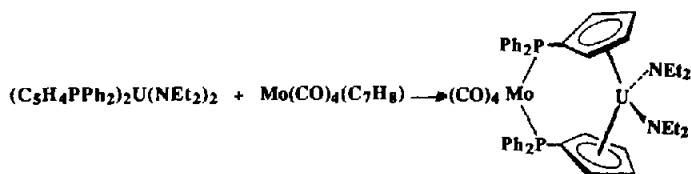
Composé	RMN ^1H			RMN ^{31}P
	Cp	NEt ₂	C ₆ H ₅	
1	3,00 m (2)	9,51 q (12)	+ 7,0 m (10)	-197,0
	-11,35 m (2)	-0,75 t (18)		
2	-13,50 m (2)	12,61 q (4)	+ 6,90 m (10)	-141,7
	-15,09 m (2)	2,14 t (6)		
3	-10,32 m (6)	13,45 q (4)	<i>o, m</i> : 7,2 m (24)	-134,0
	-16,11 m (6)	3,79 t (6)	<i>p</i> : 7,44 t (6)	
4	7,95 m (2)	-	<i>o</i> : 5,08 dd (4)	-131,8
	-6,29 m (2)	-	<i>m</i> : 6,22 t (4) <i>p</i> : 6,64 t (2)	
5	13,09 m (2)	16,6 q (4)	<i>o</i> : 9,8 dd (4)	-68,6
	-22,86 m (2)	3,3 t (6)	<i>m</i> : 7,79 t (4) <i>p</i> : 6,80 (2)	

Le composé 1 n'a pu être isolé pur, même à basse température et en défaut de cyclopentadiène, il se forme toujours 10 à 20% de 2, il est uniquement caractérisé en RMN.

Les composés 2 et 3 sont facilement isolés avec d'excellents rendements après réaction à température ambiante, dans l'éther diéthylique, respectivement avec 2 et 3 équivalents de cyclopentadiène et évaporation totale du solvant. Le tétrakis(diphénylphosphinocyclopentadiényl)-uranium 4 est obtenu après 48 heures de réaction à température ambiante avec un excès de diphénylphosphinocyclopentadiène. Après évaporation du solvant, séchage et rinçage au pentane froid, on isole une poudre rouge. Ce composé paraît aussi facile d'accès que son analogue tétracyclopentadiényle [8]; la présence des substituants diphénylphosphino ne paraît donc pas apporter de contrainte stérique significative.

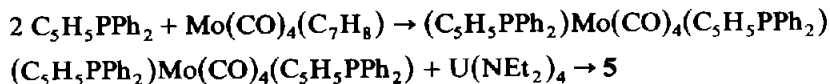
Tous ces composés sont très solubles dans les solvants organiques. Par refroidissement, les solutions dans le pentane ou le toluène abandonnent des huiles qui se solidifient après séchage prolongé sous vide. Leurs caractéristiques en RMN ^1H et ^{31}P sont rassemblées dans le Tableau 1.

La réaction de 2 avec un équivalent de $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_8)$ (désigné par MoL_2) dans le pentane, conduit instantanément et quantitativement au composé binucléaire 5 obtenu sous forme de poudre microcristalline brun clair par refroidissement à -80°C du mélange réactionnel.



Le spectre IR de ce composé est en accord avec une chélation *cis* du molybdène par les deux groupes diphénylphosphinocyclopentadiényle ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ à 2017, 1984 et 1897 cm^{-1}). Ses caractéristiques en RMN ^1H et ^{31}P sont données dans le Tableau 1. Le déblindage important (-73 ppm) observé pour le signal du phosphore, après coordination au molybdène, est à comparer avec les valeurs relevées pour des composés analogues diamagnétiques (40 à 50 ppm) [1–4]. Dans les mêmes conditions, ou après 48 heures à reflux dans le benzène, l'analogue $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_8)$ (désigné par CrL_2) ne donne pas de réaction.

La synthèse de **5** a été effectuée en réalisant dans une première étape l'assemblage du reste $\text{Mo}(\text{CO})_4$ avec deux ligands cyclopentadiénylphosphine puis en condensant le nouveau métalloligand biscyclopentadiényle ponté sur $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$



Le ligand bis(diphénylphosphinocyclopentadiène)molybdénététracarbonyle est préparé *in situ* par action de deux équivalents de $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$ sur MoL_2 , en solution dans le pentane. Il peut être isolé par évaporation du solvant mais sa formation quantitative permet de l'utiliser dans la solution. (IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2017, 1925, 1897 cm^{-1} ; RMN ^1H , CDCl_3 : 7,00 m (10); 6,53 m (1); 6,07 m (1); 5,09 m (1); 2,96 m (2).)

La réaction sur $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ en solution dans le pentane est immédiate et le composé **5** est obtenu après évaporation de la solution et séchage. L'analyse en RMN du produit brut montre la présence de signaux dûs à des espèces paramagnétiques résultant vraisemblablement de réactions de condensation intermoléculaire du ligand biscyclopentadiényle dans une proportion n'excédant pas 10%.

L'assemblage de deux ligands cyclopentadiényles par un pont métallique ne confère pas à l'ensemble une rigidité structurale suffisante pour maintenir la cohésion de l'édifice après la substitution des deux groupes diéthylamino par des restes alkoxy ou aryloxy. La réaction de substitution est suivie d'une redistribution des ligands cyclopentadiényles. De même, la réaction avec deux équivalents d'acétylacétone conduit au tétrakisdiacétylacétonatouranium $\text{U}(\text{acac})_4$ comme seul produit identifiable.

Tableau 2

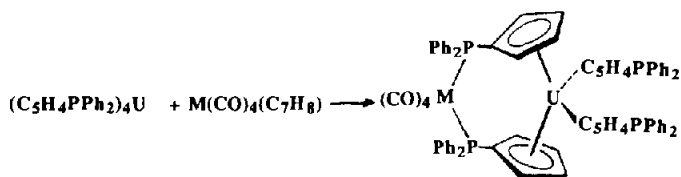
Caractéristiques RMN ^1H et ^{31}P des composés **6a** et **6b**

Composé	RMN ^1H			RMN ^{31}P
	Cp		C_6H_5	
6a	24,65 m (2)	<i>o</i> : 11,69 dd (4)	<i>o'</i> : 8,70 dd (4)	- 94 - 138
	-11,55 m (2)	<i>m</i> : 9,40 t (4)	<i>m'</i> : 7,30 t (4)	
	10,52 m (2)	<i>p</i> : 8,97 t (2)	<i>p'</i> : 7,25 t (2)	
	31,41 m (2)			
6b	-27,55 m (2)	<i>o</i> : 12,07 dd (4)	<i>o'</i> : 8,62 dd (4)	
	-9,76 m (2)	<i>m</i> : 9,60 t (4)	<i>m'</i> : <i>a</i>	
	10,79 m (2)	<i>p</i> : 9,15 t (4)	<i>p'</i> : <i>a</i>	
	35,11 m (2)			

^a Signaux confondus avec ceux de **5** restant en solution.

Le composé triscyclopentadiényle **3** réagit également avec 1 ou 1,5 équivalent de MoL_2 , mais les réactions conduisent à de nombreux composés polymétalliques. L'analyse en RMN des bruts réactionnels montre la présence de 10 signaux attribués aux protons cyclopentadiényles entre -5 et -20 ppm.

En revanche, le composé tétracyclopentadiényle **4** réagit en 30 minutes environ avec un équivalent de MoL_2 en solution dans le toluène pour donner exclusivement le composé **6a**. Après concentration de la solution, addition d'hexane et refroidissement on obtient des cristaux bruns, mais malgré un séchage prolongé, il n'a pas été possible d'éliminer la totalité du solvant. La structure de **6a** est établie par son analyse spectroscopique IR, RMN ^1H et ^{31}P (Tableau 2).



6a : M=Mo ; **6b** : M=Cr

Le spectre IR de **6a**, en solution dans le THF montre trois bandes de vibration carbonyle à 2018, 1917 et 1900 cm^{-1} en accord avec la *cis*-coordination des atomes de phosphore sur le molybdène.

La coordination du molybdène entraîne de profondes modifications du spectre de RMN protonique. Les protons cyclopentadiényles apparaissent en deux ensembles de deux signaux, l'un vers les champs forts et l'autre vers les champs faibles tandis que les protons des groupes phényle anisochrones résonnent en deux ensembles bien définis de trois signaux.

De même, les atomes de phosphore résonnent en deux signaux, par analogie avec les valeurs relevées pour les déplacements chimiques des atomes de phosphore libres et coordonnés de **4** et **5**, le signal plus déblindé est attribué aux phosphores coordonnés au molybdène.

Après addition d'un second équivalent de MoL_2 , à la solution benzénique de **6a**, aucune réaction n'est observée à température ambiante. A 60°C , une réaction lente ne conduit pas au composé trinucléaire attendu, mais à un mélange complexe résultant d'une coordination intermoléculaire du second reste $\text{Mo}(\text{CO})_4$. La réaction suivie en RMN ^1H montre l'apparition de 10 nouveaux signaux cyclopentadiényle dans les plages -10 , -40 et 20 , 40 ppm.

Dans des conditions opératoires identiques, on n'observe aucune réaction avec CrL_2 à température ambiante. Si la réaction a lieu à 60°C , il se forme en 12 heures, environ 30% du composé **6b**, analogue de **6a**, mais la réaction de formation du composé mononucléaire est concurrencée par la formation de composés polynucléaires et il n'a pas été possible de l'isoler. Cependant, ses caractéristiques en RMN ^1H , très voisines de celles de **6a** permettent de l'identifier sans ambiguïté (cf Tableau 2).

Bibliographie

- 1 W. Tikkanen, Y. Fujita et J.L. Petersen, *Organometallics*, 5 (1986) 888.
- 2 G.K. Anderson et M. Liu, *Organometallics*, 7 (1988) 2285.

- 3 D. Morcos et W. Tikkanen, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 15.
- 4 J. Szymoniak, M.M. Kubicki, J. Besançon et C. Molse, *Inorg. Chim. Acta*, à paraître.
- 5 G.B. Deacon, A. Dietrich, C.M. Forsyth et H. Schumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1370.
- 6 A.L. Arduini, N.M. Edelstein, J.D. Jamerson, J.G. Reynolds, K. Schmid et J. Takats, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2470.
- 7 F. Mathey et J.P. Lampin, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2685.
- 8 F. Ossola, G. Rossetto, P. Zanella, G. Paolucci et R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 55.
- 9 H. Gäckelein et J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) 389.