

Preliminary communication

NOUVEAUX COMPLEXES DE DOUBLES LIAISONS CONJUGUÉES AVEC UN CARBONYLE. DERIVÉS DU CYCLOPENTADIENYL MANGANESE TRICARBONYLE

MICHEL GIFFARD et PIERRE DIXNEUF

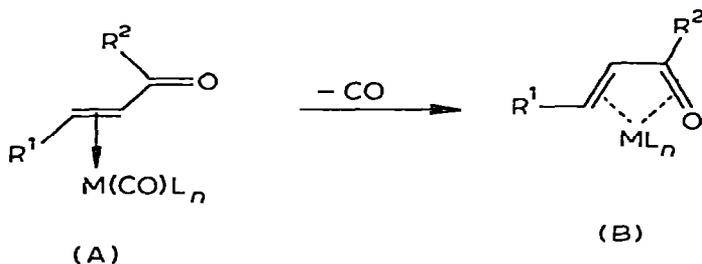
*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. no. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 19 septembre 1974)

Summary

Complexes of methyl vinyl ketone, benzylidene acetone and cyclohexenone were synthesized by photochemical substitution of one carbonyl group of cyclopentadienyl- and methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl. Only the olefinic double bond is coordinated to the metal.

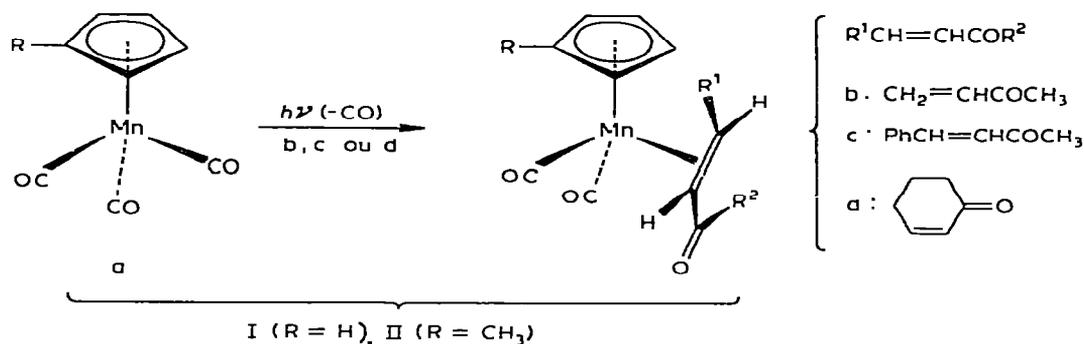
Des molécules à double liaison conjuguée avec un carbonyle ont été complexées par action de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  et les dérivés de type A d'abord obtenus sont facilement transformés, par voie thermique, en complexes hétérobutadiéniques B [1, 2]. Il faut remplacer un carbonyle lié au fer par un ligand nucléophile pour isoler des complexes A stables où seule la liaison éthylénique reste coordonnée au métal [3]. Cette note rend compte de la synthèse de nouveaux complexes de type A, dérivés du manganèse (I).



Nous les avons préparés à partir du cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle, en mettant à profit le processus photochimique déjà utilisé pour substituer un ou deux carbonyles liés au manganèse par l'éthylène [4] ou des ligands donneurs, dérivés des éléments du Groupe VA [5, 6].

Les dérivés Ia et IIa ont été irradiés à 350 nm pendant une heure, sous

atmosphère d'azote, dans l'hexane avec un excès de cétone insaturée (b, c ou d) ou bien dans le THF avant addition du ligand organique. Après chromatographie couche épaisse du mélange réactionnel, nous avons isolé, à côté des réactifs de départ, environ 30% des complexes Ib, Ic, Iib, Iic et Iid (Schéma 1). Nous n'avons pas noté la présence de produits de substitution de deux carbonyles, dans les conditions utilisées.



L'analyse élémentaire (C et H) de ces complexes concorde avec le déplacement d'un seul carbonyle. Ceci est confirmé par spectrographie de masse pour le dérivé Ib.

Les études spectroscopiques des complexes isolés indiquent la présence de deux carbonyles liés au métal et la coordination du ligand organique par la seule liaison éthylénique.

Les spectres IR montrent deux bandes de vibration de carbonyles liés au métal et une bande vers  $1690\text{ cm}^{-1}$  (hexane) caractéristique d'un carbonyle cétonique non coordonné à un métal [2]. Cette dernière bande est dédoublée (nujol) pour les complexes des ligands b et c, seuls capables de conduire à des isomères *s-cis* et *s-trans*. (Iib (hexane)  $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$  1995, 1935;  $\nu(>\text{C}=\text{O})$   $1690\text{ cm}^{-1}$ . Iic (hexane)  $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$  1998, 1945;  $\nu(>\text{C}=\text{O})$   $1693\text{ cm}^{-1}$ . Iid (hexane)  $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$  1965, 1890;  $\nu(>\text{C}=\text{O})$   $1680\text{ cm}^{-1}$ .)

En RMN, le blindage des protons éthyléniques H(1) et H(2), de près de 3 ppm, indique la complexation de la double liaison au métal. La différence des fréquences de résonance de ces protons (44.5 Hz pour Ic) est trop faible pour qu'il s'agisse d'un complexe hétérobutadiénique, elle est de 175 Hz lorsque le ligand c est ainsi complexé par  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  [2]. Le blindage des protons éthyléniques est légèrement plus fort que dans les complexes analogues de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  ou  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  [3]; c'est peut-être l'indice d'un transfert plus important de densité électronique du métal vers la double liaison. (Ligand c ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55 (H(1)), 6.74 (H(2)) ppm;  $J$  16 Hz. Ic ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.75 (H(1)), 4.01 (H(2)) ppm;  $J$  12 Hz. Iic ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.62 (H(1)), 3.95 (H(2)) ppm;  $J$  12 Hz.)

La substitution sur le manganèse d'un carbonyle, par une liaison éthylénique conjuguée avec un carbonyle, entraîne également un transfert de la densité électronique sur le métal vers les carbonyles restants et le noyau cyclopentadiénique. Cela se traduit en infrarouge par une diminution des fréquences carbonyles et en RMN par le blindage des protons cyclopentadiéniques. (Ia ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5$ ):  $\delta$  4.77 ppm. Ib ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5$ ):  $\delta$  4.64 ppm, Ic ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5$ ):  $\delta$  4.52 ppm.)

Ce transfert peut rendre difficile le déplacement d'un second carbonyle sur le manganèse. Alors que des complexes hétérobutadiéniques tris(méthylvinyl-cétone) métal sont connus [7], nous n'avons pas observé à partir du dérivé IIb, par irradiation prolongée à 350 nm ou reflux dans le benzène, la coordination du carbonyle cétonique comme cela peut se produire pour les complexes du fer carbonyle. Il faut aussi souligner que les essais de complexation de la cyclohexénone par action de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  sont négatifs tandis que nous avons pu isoler le dérivé du manganèse II d correspondant au même ligand cyclique.

Ces quelques résultats distinguent ces complexes de doubles liaisons conjuguées que nous avons synthétisés de ceux déjà connus en série du fer carbonyle. Ils montrent, comme la coordination récente d'un cétène [8], que les dérivés du manganèse Ia et IIa sont de bons précurseurs pour la complexation de molécules organiques. Nous nous intéressons actuellement à la réactivité de l'entité organique de ces complexes.

## Bibliographie

- 1 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster et H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 2 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329.
- 3 A. Vessieres et P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1499.
- 4 N.P. Kögler et E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1961) 676.
- 5 W. Sirohmeier et C. Barbeau, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 848.
- 6 F. Le Moigne et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C14.
- 7 R.B. King, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 139.
- 8 W.A. Hermann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13 (1974) 335.