

COMPLEXES DE L'IRIDIUM AVEC LE CYCLOOCTADIÈNE-1,5

VII. CORRÉLATIONS ENTRE PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES DANS LA FAMILLE DES COMPOSÉS β -DICÉTONATO η -CYCLOOCTADIÈNE-1,5 IRIDIUM

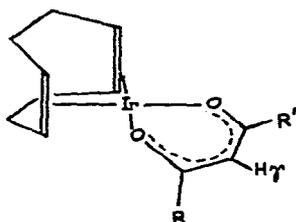
G. PANNETIER, R. BONNAIRE*, P. FOUGEROUX, L. DAVIGNON et N. PLATZER**

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, E.R.A. au C.N.R.S. no 24, 1 rue Guy de la Brosse, 75230 Paris, Cedex 05 (France)

(Reçu le 25 septembre 1972)

SUMMARY

The preparation and the properties of compounds:

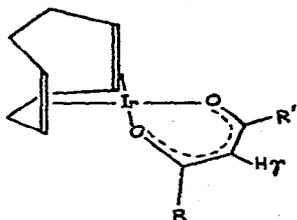


- $R=R'=CF_3$
- $R=CF_3, R'=CH_3$
- $R=R'=CH_3$
- $R=R'=C(CH_3)_3$
- $R=CH_3, R'=Ph$
- $R=R'=Ph$
- $R=CF_3, R'=Ph$
- $R=CF_3, R'=C_4H_9S$

are reported. NMR spectra show a regular variation of the chemical shifts of the olefinic protons of 1,5-cyclooctadiene (Cod) with the electronic properties of the β -diketones. These displacements are well correlated with Hammett's constants of the radicals R and R'. Better results are obtained using separate field and resonance terms. Analogous results are obtained for the infrared frequency ν (Ir-Cod).

RÉSUMÉ

La préparation et les propriétés des complexes:



- $R=R'=CF_3$
- $R=CF_3, R'=CH_3$
- $R=R'=CH_3$
- $R=R'=C(CH_3)_3$
- $R=CH_3, R'=Ph$
- $R=R'=Ph$
- $R=CF_3, R'=Ph$
- $R=CF_3, R'=C_4H_9S$

* Ce mémoire fait partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques que R. Bonnaire soutiendra prochainement devant l'Université de Paris VI.

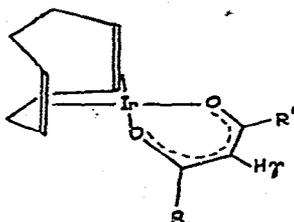
** Laboratoire de Chimie Organique Structurale, 8 rue Cuvier 75230 Paris, Cedex 05 (France).

sont décrites. L'étude des spectres de RMN montre une variation régulière du déplacement chimique des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 avec les propriétés électroniques des β -dicétones. Une corrélation est établie avec les constantes de Hammett caractérisant les radicaux des coordinats β -dicétoniques. De meilleurs résultats sont obtenus en séparant les effets de champ et de résonance. Une corrélation analogue pour la fréquence infrarouge $\nu(\text{Ir-Cod})$ est présentée.

INTRODUCTION

Au cours de notre étude sur les complexes de l'iridium comportant un coordi- nat cyclooctadiène-1,5, nous avons constaté des variations régulières des propriétés physicochimiques, en fonction du pouvoir donneur ou attracteur d'électrons des autres coordinats fixés au métal. Ceci se traduit d'une façon particulièrement nette dans les spectres de résonance magnétique protonique, au niveau des signaux des protons oléfiniques du diène.

Nous avons cherché à préciser ces phénomènes dans la famille des composés β -dicétonato η -cyclooctadiène-1,5 iridium, $(\text{CodIr-}\beta\text{-Dicet})(\text{Cod}=\text{cyclooctadiène-1,5}; \beta\text{-Dicet}=\text{anion } \beta\text{-dicétonato})$, notre étude a porté sur les huit complexes présentés dans la figure 1.



Complexe	R	R'	β -dicétone
(I) CodIrHfa	CF ₃	CF ₃	hexafluoroacétylacétone, hexafluoro-1,1,1,5,5,5 pentanedione-2,4
(II) CodIrTfa	CF ₃	CH ₃	trifluoroacétylacétone, trifluoro-1,1,1, pentanedione-2,4
(III) CodIrAcac	CH ₃	CH ₃	acétylacétone, pentanedione-2,4
(IV) CodIrDpm	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	dipivaloylméthane, tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5
(V) CodIrBa	CH ₃	Ph	benzoylacétone, phényl-1 butanedione-1,3
(VI) CodIrDbm	Ph	Ph	dibenzoylméthane, diphényl-1,3 propanedione-1,3
(VII) CodIrBta	CF ₃	Ph	benzoyltrifluoroacétone, phényl-1 trifluoro-4,4,4 butanedione-1,3
(VIII) CodIrTta	CF ₃	C ₄ H ₃ S	thénoyltrifluoroacétone, trifluoro-4,4,4 (thiényl-2)-1 butanedione-1,3

Fig. 1. Abréviations et nomenclature.

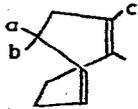
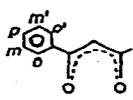
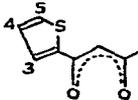
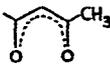
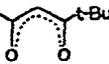
ÉTUDE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE PROTONIQUE

Les spectres de résonance magnétique protonique des divers complexes ont

TABLEAU I

SPECTRES DE RMN DES COMPLEXES (CodIr- β -Dicet)

Déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS et attribution des différents signaux. (*, massif centré à...)

	Coordinat Cod			Coordinat β -dicétonique					
									
	H_a et H_b	H_c	$H_{0,0'}$	$H_{m,m',p}$	H_3 et H_5	H_4			
	*	*	*	*	*	*	*	*	
CodIrHfa	2.2	1.8	4.33			6.35			
CodIrTfa	2.2	1.7	4.15			5.95	2.15		
CodIrAcac	2.2	1.7	3.98			5.50	2.00		
CodIrDpm	2.2	1.5	3.97			5.85		1.1	
CodIrBa	2.3	1.7	4.08	7.8	7.4	6.15	2.10		
CodIrDbm	2.3	1.7	4.21	7.9	7.4	6.85			
CodIrBta	2.3	1.7	4.20	7.9	7.5	6.55			
CodIrTta	2.3	1.8	4.18			7.7	7.2	6.45	

été enregistrés en milieu $CDCl_3$ à l'aide d'un spectromètre Varian A60 en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Par suite de la faible solubilité des complexes, les spectres présentent un bruit de fond important. Nous estimons à 0.05 ppm (3 Hz) la précision maximum de nos pointés. Les valeurs que nous donnons n'ont pas été corrigées des termes d'anisotropie des liaisons. En effet nous ne disposons de données structurales que pour des complexes assez différents: $(Cod RhCl)_2^1$ et $M(Acac)_3^2$ ce qui nous permet seulement d'avoir une idée approximative de la géométrie des composés (CodIr- β -Dicet). Il semble cependant que, vu la distance entre les protons oléfiniques et les radicaux R et R', ces corrections seraient très faibles. C'est ainsi que, si l'on cherche à estimer la correction due à la circulation des électrons π des groupements phényle de (V), (VI) et (VII), la distance des protons oléfiniques au centre du noyau benzénique étant d'environ 5 Å, les diagrammes de Johnson et Bovey³ donnent une valeur nettement inférieure à 0.1 ppm (environ 0.05 ppm).

Nous avons rassemblé les résultats obtenus dans le Tableau 1. Nous notons que lorsque les radicaux R et R' de la β -dicétonone sont donneurs d'électrons, le signal caractéristique des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 coordonné (observé vers 4 ppm) se trouve à champ plus fort que dans le cas où les radicaux sont électro-attracteurs.

Si nous reprenons le modèle de la liaison oléfine-métal, proposé par Dewar⁴, Chatt et Duncanson⁵, dans le cas où l'oléfine est l'éthylène, nous voyons que les modifications apportées à la double liaison carbone-carbone et, par voie de conséquence, à la liaison carbone-hydrogène, résultent de deux phénomènes: (a) le recouvrement de l'orbitale pleine π de l'éthylène avec une orbitale vacante du métal, de type dsp^2 dans le cas d'un complexe plan carré; (b) le recouvrement de l'orbitale vacante π^* de l'éthylène avec une orbitale pleine du métal, de type d ou mieux dp (rétrocoordination).

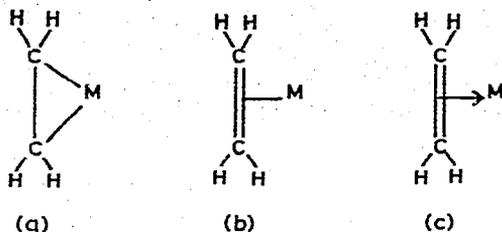


Fig. 2. Divers schémas représentatifs de la liaison métal-éthylène.

Si les autres coordinats sont électrodonneurs, cela va se traduire par une augmentation notable de la densité électronique au niveau du métal. Il sera alors peu apte⁶ à accepter les électrons π de l'oléfine, mais cherchera au contraire à céder une partie de ses électrons à l'orbitale π^* . Le modèle se rapprochera donc de celui proposé par Babushkin et coll.⁷ (Fig. 2a), de type oxirane. La liaison aura alors une symétrie de type π par rapport à l'axe métal oléfine. Entre autres conséquences les atomes d'hydrogène se comporteront plutôt comme des protons de groupements CH_2 aliphatiques et leur signal de RMN devra être observé vers les champs relativement forts.

Au contraire, si les autres coordinats sont peu enclins, du fait de leur structure, à céder leurs électrons, le métal va accepter facilement les électrons π de l'éthylène pour compenser sa charge positive, mais il évitera de céder ses propres électrons pour assurer la rétrocoordination. Le modèle se rapprochera alors d'une liaison de symétrie σ par rapport à l'axe métal-oléfine (Fig. 2b). Les atomes d'hydrogène auront un comportement de protons de type oléfinique, donc donneront un signal RMN situé vers les champs relativement faibles. Ces considérations très qualitatives sont transposables au cas de la liaison iridium-cyclooctadiène-1,5. Elles montrent que la liaison métal-oléfine est complexe et ne peut pas être décrite par une représentation

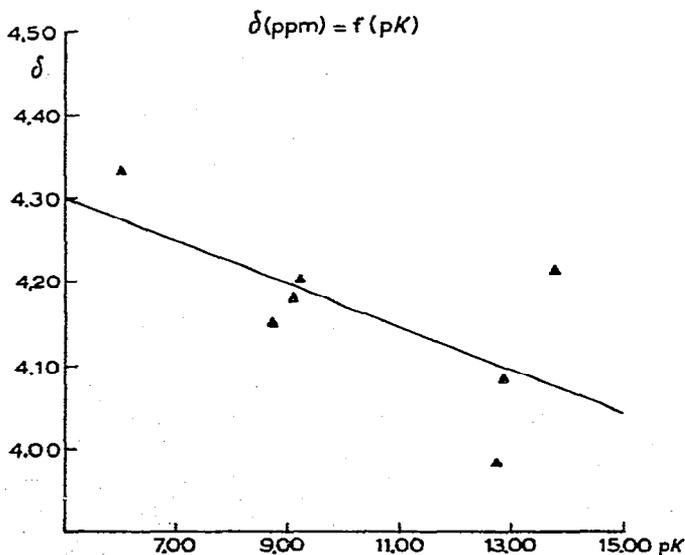


Fig. 3. Corrélation $\delta = A + BpK_a$.

TABLEAU 2

pK_a DES β -DICÉTONES ET RÉSULTATS DES CORRÉLATIONS: $\delta = A + B pK_a$ ET $\nu = A + B pK_a$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses. N : nombre de points expérimentaux.

β -dicétones	pK_a	β -dicétones	pK_a
HHfa	6.0	HBa	12.85
HTfa	8.7	HDbm	13.75
HAcac	12.70	HBta	9.2
HDpm	—	HTta	9.1

$$\delta(\text{ppm}) = A + B pK_a$$

N	A	B	Ecart type sur δ	R	F_R
7	4.43(0.14)	-0.03(0.01)	0.09	0.5824	1.02

$$\nu(\text{Ir-Cod}) = A + B pK_a$$

N	A	B	Ecart type sur ν	R	F_R
7	406(1.7)	0.64(0.16)	1.1	0.8530	5.34

unique. Il faut attribuer au schéma habituel (Fig. 2c), uniquement une valeur de symbole.

Nous avons cherché à préciser d'une manière plus quantitative ces déplacements du signal RMN, en caractérisant le pouvoir donneur ou attracteur d'électrons des coordinats. L'électronégativité de groupe serait une bonne mesure des phénomènes électroniques qui interviennent, mais la complexité des molécules rend son utilisation impossible. Nous avons alors effectué un premier essai en utilisant les pK_a des β -dicétones⁸ comme paramètres représentatifs de l'aptitude des anions à céder des électrons. Les résultats sont assez satisfaisants (Fig. 3, Tableau 2), mais en plus du fait qu'il est difficile de trouver dans la bibliographie une échelle unique, cohérente, de pK_a pour ces composés, cette propriété n'est pas représentative des seuls facteurs électroniques.

Il nous a paru alors préférable de chercher à caractériser non plus les effets électroniques de l'ensemble du coordinaat β -dicétonique, mais seulement ceux des radicaux R et R' qui sont à l'origine des variations. Nous supposons une relation de type Hammett: $\delta = A + B\Sigma\sigma$ où δ représente le déplacement chimique des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 par rapport au TMS, exprimé en ppm et $\Sigma\sigma$ la somme des constantes caractéristiques des radicaux R et R'. Les échelles de constantes σ ont été souvent utilisées pour l'interprétation de propriétés physiques, en particulier des spectres infrarouges⁹⁻¹² et de RMN¹³.

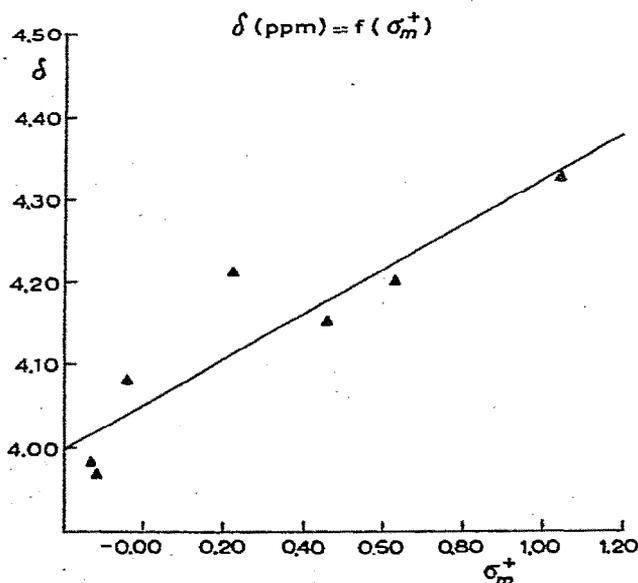
Nous nous proposons de les appliquer dans des conditions très différentes de celles pour lesquelles elles ont été définies. Dans un premier temps nous avons donc testé systématiquement (Tableau 3) les échelles σ_m et σ_p de Hammett¹⁴, σ_m^+ et σ_p^+ de

TABLEAU 3

RÉSULTATS DES CORRÉLATIONS $\delta = A + B\Sigma\sigma$ ET $\delta = A + B\Sigma\sigma^C + C\Sigma\sigma^R$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses. N , nombre de points expérimentaux; R , coefficient de corrélation; F_R , test F sur le coefficient de corrélation.

	N	A	B	C	Écart type sur δ	R	F_R
σ_m	7	4.06 (0.03)	0.31 (0.06)		0.06	0.9009	8.62
σ_m	4	4.032 (0.004)	0.343 (0.009)		0.007	0.9991	277.4
σ_p	7	4.10 (0.03)	0.22 (0.05)		0.06	0.8836	7.12
σ_p	4	4.064 (0.002)	0.245 (0.003)		0.004	0.9997	832.9
σ_m^+	7	4.05 (0.03)	0.27 (0.05)		0.06	0.8992	8.45
σ_m^+	4	4.013 (0.004)	0.304 (0.007)		0.007	0.9991	277.4
σ_p^+	7	4.13 (0.03)	0.16 (0.05)		0.08	0.8118	3.87
σ_m^+	4	4.020 (0.003)	0.331 (0.007)		0.006	0.9994	416.3
σ_p^+	4	4.045 (0.002)	0.267 (0.003)		0.004	0.9998	1249.6
$\sigma_p^+ Y$	4	4.15 (0.02)	0.58 (0.09)		0.03	0.9636	6.5
σ^*	7	4.03 (0.03)	0.05 (0.01)		0.06	0.8704	6.25
S et L	7	3.83 (0.09)	0.65 (0.18)	-0.9 (0.4)	0.04	0.9549	20.7
T et E	6	3.92 (0.06)	0.68 (0.14)	-0.6 (0.3)	0.03	0.9609	18.1
F et M	7	3.82 (0.13)	0.67 (0.26)	-0.23 (0.12)	0.05	0.9355	14.4
F' et M'	7	4.36 (0.06)	-0.56 (0.15)	0.28 (0.06)	0.04	0.9604	23.8

Fig. 4. Corrélation $\delta = A + B\Sigma\sigma_m^+$.

Brown¹⁵ (qui incluent un effet de résonance d'un groupe attracteur), les échelles "normales" σ_m^n et σ_p^n (définies pour ne tenir compte que des effets inductifs)¹⁶, l'échelle $\sigma_p^o Y$ de Yukawa¹⁷ (elle aussi libre de toute intervention de la résonance) et l'échelle σ^* de Taft¹⁸ (qui caractérise les effets polaires en série aliphatique).

Opérant sur des nombres de points expérimentaux variables d'une échelle

à l'autre et, ainsi que nous le verrons par la suite, avec une ou deux variables, les résultats ne peuvent être comparés qu'en utilisant des tests statistiques. Les tables¹⁹ fournissent les valeurs de F calculées, correspondant à une probabilité de 1% ou 5% de les observer à partir d'une population de données prises au hasard, en fonction du nombre de points N et du nombre de variables n . F_R teste la validité de la corrélation et F_x permet de déterminer si l'addition d'un terme supplémentaire apporte une amélioration. Dans les deux cas, une valeur supérieure à celles des tables est indicatrice d'un résultat valable.

Les résultats obtenus appellent trois remarques :

(a) sur sept points, les échelles pour lesquelles nous obtenons les meilleurs résultats sont σ_m et σ_m^+ ;

(b) les composés à radicaux phényles sont ceux qui présentent le plus grand écart à la linéarité (Fig. 4). Si l'on néglige ces complexes la corrélation est très nettement améliorée. Dans le cas de σ_m^+ le coefficient de corrélation passe de $R=0.8992$ à $R=0.9991$. Les tests F_R montrent que cette amélioration est significative, malgré le nombre plus réduit de points (Tableau 3). Par contre, il n'y pas de variation importante des constantes A et B de la relation linéaire :

sur sept points pour σ_m^+ : $A=4.05$ et $B=0.27$,

sur quatre points (donc sans les composés à radicaux aromatiques) : $A=4.013$ et $B=0.304$;

(c) pour toutes les échelles, sauf $\sigma_p^o Y$ (qui ne tient compte que de l'effet inductif des radicaux aromatiques) les corrélations avec quatre points sont excellentes.

Ces résultats ne sont pas surprenants si on les examine à la lumière de la définition des échelles de constantes :

(a) les échelles σ^* , σ^n et σ^o caractérisent des effets électroniques de champ. Or dans les composés que nous étudions, ceux possédant des radicaux phényles peuvent être le siège d'une conjugaison avec le cycle pseudoaromatique du chélate ;

(b) par contre l'échelle de Hammett σ_m englobe les phénomènes de résonance, quant à σ_m^+ elle comporte une part d'attraction par résonance.

Notons également que ces deux dernières échelles correspondent à la présence sur un cycle benzénique, d'un substituant en position *méta* par rapport au site dont la réactivité est étudiée. Ceci est assez analogue au cas des complexes β -dicétoniques qui comportent un cycle pseudo-aromatique où les substituants R et R' occupent une position "*méta*" par rapport à l'iridium "portant la fonction" cyclooctadiène-1,5.

Puisqu'il semble bien qu'interviennent simultanément des effets de champ et de résonance, nous avons cherché à tenir compte séparément de ces effets. Nous utilisons alors une équation à deux variables : $\delta = A + B\Sigma\sigma^C + C\Sigma\sigma^R$ où $\Sigma\sigma^C$ représente la somme des constantes caractérisant le phénomène inductif pour R et R' , et $\Sigma\sigma^R$ l'équivalent pour la résonance. Les échelles tenant compte de cette séparation sont assez peu nombreuses et toutes ne comportent pas les valeurs relatives aux radicaux R et R' qui nous intéressent. Celles proposées par Taft-Ehrenson (T et E)²⁰, Swain et Lupton (S et L)²¹ et Dewar (F et M , F' et M')²² sont les plus complètes. Les résultats ont été obtenus grâce à un programme de moindres carrés²³ qui permet de traiter dans des conditions identiques les corrélations à une ou deux variables. Ils montrent (Tableau 3) une amélioration de la corrélation : les tests F_R croissent. Dans le cas des échelles de Swain et Lupton, et F' et M' de Dewar, les valeurs de ce test indiquent que la probabilité d'obtenir les mêmes résultats à partir de données prises au hasard est

inférieure à 1% ce qui est une bonne indication de la validité de la corrélation. La valeur de l'écart type sur δ est d'ailleurs en accord avec la précision de nos mesures. De plus le calcul des tests F_z comparant les résultats obtenus avec les relations à une ou deux variables, permet de vérifier que l'introduction d'une variable supplémentaire apporte une amélioration significative. On remarque que cette amélioration est plus faible pour σ_m^+ , ce qui confirme bien que c'est la meilleure échelle à une variable.

Un résultat intéressant apparaît: les coefficients des termes de champ (B) et de résonance (C) sont de signes contraires. Bien qu'ils soient déterminés avec une mauvaise précision du fait du peu de points expérimentaux employés, cette différence de signe est significative. Si l'on examine les contributions de R et R' à l'effet de champ et à l'effet de résonance dans les divers complexes, il apparaît que le terme de résonance des phényles est positif, ils agissent donc comme attracteurs par résonance, ce qui confirme nos premières observations.

Nous n'avons pas pu inclure dans ces corrélations le complexe (VIII), car nous ne disposons dans aucune échelle des constantes du groupement thiényl-2. La position du signal RMN indique que ce dernier se comporte, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, comme un radical phényle.

ÉTUDE EN SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE

Les résultats obtenus dans l'étude en résonance magnétique protonique nous ont incités à rechercher des corrélations analogues pour d'autres propriétés physiques. En particulier la fréquence $\nu(\text{C}=\text{C})$ devrait être particulièrement sensible aux effets électroniques. Malheureusement il est difficile d'en préciser exactement la position^{24,25,26} et, de plus, apparaissant en dessous de 1500 cm^{-1} , elle est couplée avec d'autres fréquences, propres au reste du squelette organique. Nous avons préféré examiner la fréquence $\nu(\text{Ir}-\text{Cod})$ située vers $410-420\text{ cm}^{-1}$ et qui, d'après le raisonnement qualitatif que nous avons exposé, doit également être influencée par les effets

TABLEAU 4

RÉSULTATS DES CORRÉLATIONS $\nu = A + B\Sigma\sigma$ ET $\nu = A + B\Sigma\sigma^C + C\Sigma\sigma^R$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses. N , nombre de points expérimentaux; R , coefficient de corrélation; F_R , test F sur le coefficient de corrélation.

	N	A	B	C	Ecart type sur ν	R	F_R
σ_m	7	414.9 (0.5)	-7.0 (1.2)		1.1	0.9207	11.1
σ_{pp}	7	414.2 (0.5)	-4.9 (0.9)		1.2	0.9108	9.7
σ_{m^+}	7	415.2 (0.6)	-5.9 (1.2)		1.3	0.8934	7.9
σ_{pp^+}	7	413.4 (0.6)	-3.7 (0.9)		1.5	0.8482	5.1
$\sigma_{m^+}^+$	4	415.4 (1.0)	-7.1 (2.0)		1.7	0.8975	2.1
$\sigma_{pp^+}^+$	4	414.9 (0.9)	-5.8 (1.5)		1.7	0.9039	2.2
$\sigma_{pp}^{\text{O}^+ \text{Y}}$	4	413.7 (0.9)	-9.2 (3.9)		1.3	0.7758	0.8
σ^*	7	415.7 (0.6)	-1.0 (0.2)		1.1	0.9206	11.1
S et L	7	418.3 (2.5)	-10.7 (4.7)	12.1 (10)	1.0	0.9358	14.1
T et E	6	413.8 (1.3)	-4.3 (3.3)	-4.0 (6)	0.8	0.9380	11
F et M	7	418.2 (3)	-10.5 (6.2)	3.0 (3)	1.1	0.9232	11.5
F' et M'	7	412.0 (2.3)	2.6 (6)	-2.4 (2)	1.4	0.8681	6.1

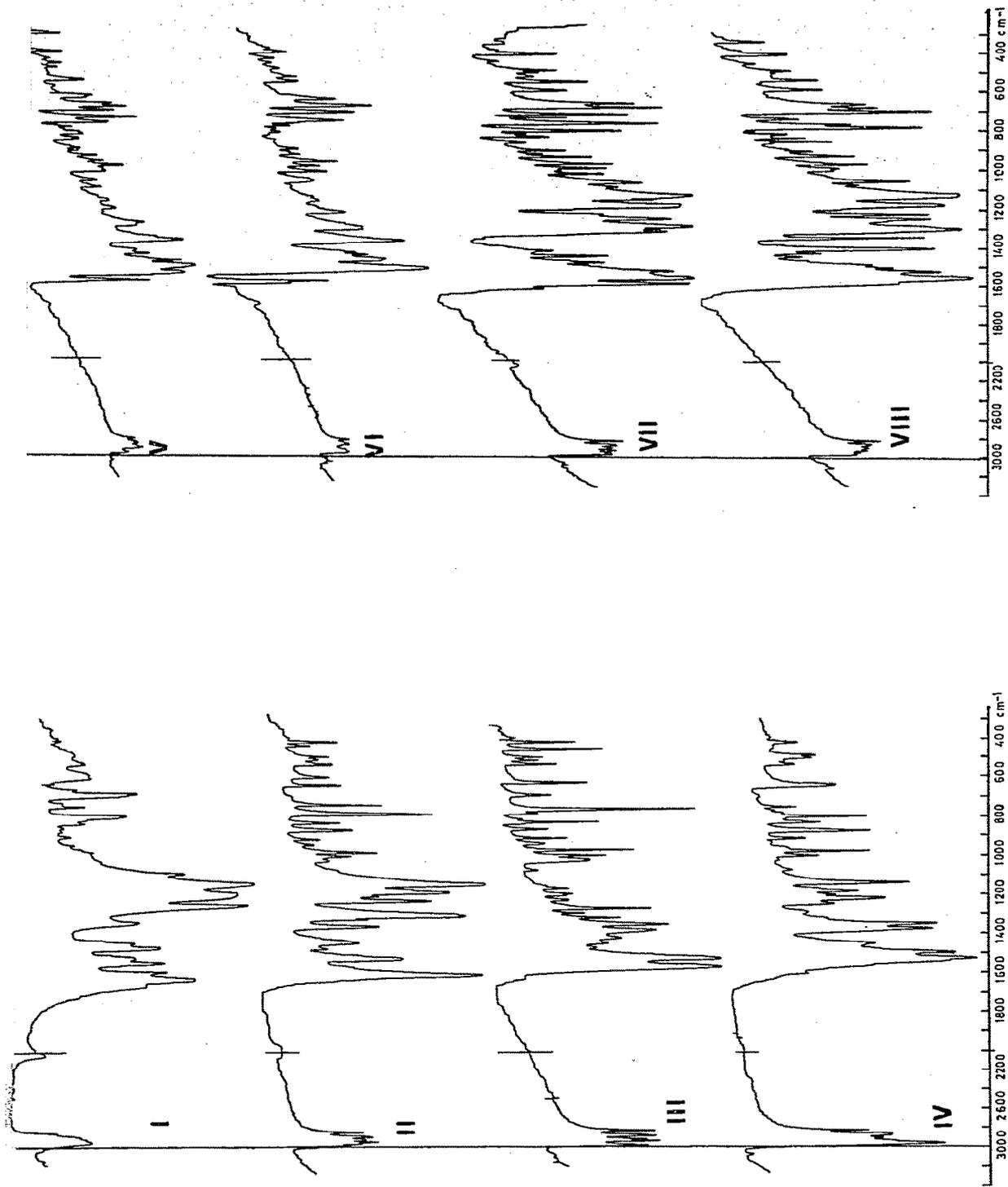


Fig. 5. Spectres infrarouges des complexes (I)-(VIII).

électroniques du coordinat β -dicétonique. Les variations sont faibles, ce qui nous a conduit à faire nos mesures par rapport à deux bandes du spectre de l'indène liquide, utilisé comme référence externe (590.8 et 381.4 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, en expansion d'abscisses, les complexes sont dispersés dans du bromure de potassium et pastillés sous pression.

Les résultats des corrélations (Tableau 4) sont moins nets, on n'observe pas en particulier, de différences marquées entre les échelles incluant les effets de résonance et celles comportant exclusivement un effet de champ. Nous noterons que le signe du coefficient de $\Sigma \sigma$ est négatif ainsi qu'on devait l'attendre : si les substituants sont électroattracteurs (constantes σ positives) on a une liaison de symétrie σ proche d'une liaison simple et la constante de force est plus faible que dans le cas où la liaison a un caractère multiple marqué.

Nous avons rapporté dans la Fig. 5 les spectres entre 4000 et 250 cm^{-1} .

CONCLUSION

Du fait de leur grande variété, les coordinats β -dicétonato permettent de modifier dans une notable mesure la densité électronique sur l'atome central. Ceci a conduit à de nombreuses études essentiellement qualitatives sur les acétylacétonates^{27,28} ou sur les carbonyles acétylacétonates¹², ainsi que sur les β -dicétones²⁹ elles mêmes, pour ne citer que quelques exemples. Il ressort de l'étude quantitative que nous avons entreprise que les complexes β -dicétonato η -cyclooctadiène-1,5 iridium présentent un système électronique très sensible aux effets polaires, et que ceux-ci sont facilement transmis par l'atome central d'iridium. L'utilisation de constantes de Hammett permet d'obtenir une relation directe entre les propriétés électroniques des radicaux R et R' et les propriétés physiques, en particulier celles caractéristiques de la partie oléfinique.

On met ainsi en évidence le rôle spécial joué par les radicaux aromatiques qui interviennent comme attracteurs d'électrons. Ceci pose le problème de la conjugaison avec le cycle pseudo-aromatique du chélate et de la coplanarité de la molécule de coordinat β -dicétonato. Burdett et coll.³⁰, étudiant la tautomérie cétoénolique des β -dicétones trouvent également un effet attracteur des phényles, dans le dibenzoylméthane, la benzoylacétone et la thénoyltrifluoroacétone. Mais ils rejettent toute hypothèse de résonance du fait des contraintes stériques entre les groupements phényles et l'hydrogène γ (Fig. 1) du cycle du chélate. Bien que les données cristallographiques précises sur les chélates de β -dicétones à radicaux aromatiques soient rares, nous avons relevé que, pour le complexe $(\text{CuDbm}_2)^{31}$ les groupements phényles font un angle faible (9.3 et 4.6°) avec le plan de la molécule. Bien que la conjugaison n'ait pas pu être prouvée par des modifications de longueurs de liaisons, elle reste envisageable.

Dans notre cas, la séparation des effets de champ et de résonance semble indiquer l'existence d'une attraction des électrons par résonance. L'obtention de données cristallographiques précises sur les composés que nous avons étudiés serait nécessaire pour résoudre ce problème.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse des composés (Cod- β -Dicet) peut être effectuée selon le mode opératoire décrit par Robinson et Shaw³² pour (CodIrAcac). Il est dans certains cas

TABLEAU 5

ANALYSES ÉLÉMENTAIRES (trouvé (calc.))

	Ir(%) ^a	C(%)	H(%)	O(%) ^b	F(%) ^c	S(%)
CodIrHfa (I)	36.33 (37.87)	30.49 (30.76)	2.73 (2.58)	(6.30)	(22.46)	
CodIrTfa (II)	41.02 (42.38)	34.20 (34.43)	3.45 (3.55)	(7.05)	(12.56)	
CodIrAcac (III)	47.68 (48.11)	39.15 (39.08)	4.64 (4.79)	8.53 (8.01)		
CodIrDpm (IV)	38.93 (39.74)	47.45 (47.18)	6.47 (6.46)	7.15 (6.61)		
CodIrBa (V)	40.32 (41.64)	47.08 (46.84)	4.69 (4.59)	7.91 (6.93)		
CodIrDbm (VI)	36.19 (36.70)	53.00 (52.75)	4.60 (4.42)	6.21 (6.11)		
CodIrBta (VII)	36.94 (37.28)	41.85 (41.93)	3.64 (3.51)	(6.20)	(11.05)	
CodIrTta (VIII)	35.06 (36.85)	36.60 (36.85)	3.22 (3.09)	(6.14)	(10.93)	6.32 (6.15)

^a La teneur en iridium est déduite des expériences de thermogravimétrie en atmosphère d'hydrogène.

^b Valeur obtenue par différence.

^c Élément non dosé.

préférable d'employer la modification que nous avons décrite³³, en particulier pour (I) et (II). Il est également possible d'utiliser (Cod IrCl)₂ comme matière première à la place de (Cod IrOCH₃)₂, en opérant en présence de carbonate de sodium. Néanmoins, le mode opératoire qui donne les meilleurs résultats consiste à faire réagir, dans le pentane, la β -dicétone sur le di- μ -méthoxy di- η -cyclooctadiène-1,5 diiridium. La réaction, rapide, est conduite au voisinage de la température ambiante et achevée à la température d'ébullition du pentane. Le produit est isolé en déplaçant à chaud le pentane par l'éthanol à 95°, dans lequel les complexes sont peu solubles en général. Cette méthode conduit dans la majorité des cas à des composés cristallisés, avec un bon rendement. Elle est particulièrement bien adaptée à la synthèse de (IV), (V), (VI), (VII) et (VIII). De gros cristaux peuvent être obtenus par recristallisation dans un microextracteur de type Kumagawa, avec de l'acétone par exemple. Cette technique nous a permis d'obtenir des cristaux bien formés, de plusieurs millimètres de (Cod Ir Dbm).

Les produits ainsi préparés sont identifiés par leurs analyses élémentaires (Tableau 5), leurs spectres infrarouges et de RMN confirment leurs formules.

Tous ces composés sont stables à l'état solide. Ils s'oxydent assez rapidement en solution et conduisent à des produits non définis. Notons que les solutions ont tendance à donner des "laques" par évaporation, même en atmosphère d'azote. Ils sont solubles dans les solvants chlorés, modérément solubles dans l'acétone et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, peu solubles dans les alcools et insolubles dans l'eau. Par barbotage d'oxyde de carbone dans une solution de ces complexes dans le chlorure de méthylène, on obtient facilement les β -dicétonato dicarbonyle iridium de Bonati et Ugo¹², le cyclooctadiène-1,5 étant facilement déplacé :



REMERCIEMENTS

Les paramètres des diverses corrélations ont été déterminés à l'aide d'une calculatrice C.I.I. 10070 de l'Atelier d'Informatique de l'Université de Paris VI (Mr. le Professeur Feautrier) que nous remercions ici.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service de Microanalyse (Mr. E. Dorme) du Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse de l'Université de Paris VI, à qui nous adressons nos remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. A. Ibers et R. G. Snyder, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962) 923.
- 2 E. C. Lingafelter et R. L. Braun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2952; R. B. Roof Jr., *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 781.
- 3 C. F. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 4 M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1951) C 71.
- 5 J. Chatt et L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 6 L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, (1960) p. 172.
- 7 A. A. Babushkin, L. A. Gribov et A. D. Gelman, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4 (1959) 695.
- 8 R. Lintvedt et H. F. Holtzclaw Jr., *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 239; L. G. Van Uitert, *Thèse*, Pennsylvania State College, 1952.
- 9 C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Ann. Chimie*, 5 (1970) 163.
- 10 C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3124, 3833.
- 11 C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3870, 3874.
- 12 F. Bonati et R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 341.
- 13 P. Demerseman, N. Platzer, J. P. Bachellet, A. Cheutin et P. Royer, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 201.
- 14 L. P. Hammett, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 156.
- 15 C. Brown et Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4979.
- 16 H. Van Bekkum, P. E. Verkade et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78 (1959) 815.
- 17 Y. Yukawa, Y. Tsuno et M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 2274.
- 18 R. W. Taft, *Steric effects in organic chemistry*, Cornell University Press, New-York, 1953.
- 19 P. R. Bevington, *Data reduction and error analysis for the physical science*, McGraw-Hill, 1969.
- 20 S. Ehrenson, *Tetrahedron Letters*, 7 (1964) 351.
- 21 C. G. Swain et E. C. Lupton Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4328.
- 22 M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3350.
- 23 S. Unger et C. G. Swain, *Linear multiple correlation by least squares, Version 2*, ADI Auxiliary Publication Project, Document no 9970.
- 24 D. B. Powell et T. J. Leedham, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 337.
- 25 J. Hiraishi, D. Finseth et F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 1657.
- 26 J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 749.
- 27 R. D. Hancock et D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 4 (1969) 361.
- 28 R. D. Hancock et D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 4 (1969) 377.
- 29 R. L. Lintvedt et H. F. Holtzclaw Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- 30 J. L. Burdett et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2105.
- 31 M. Blackstone, J. Van Thuijl et C. Romers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 557.
- 32 S. D. Robinson et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4997.
- 33 L. Davignon, A. Dereigne, R. Bonnaire et J. M. Manoli, *J. Less-Common Metals*, 25 (1971) 75.