

Preliminary communication

Influence des ligands axiaux R et X sur la réaction de photoinsertion d'oxygène dans la liaison cobalt–carbone des alcoylcobaloximes

C. GIANNOTTI et B. SEPTE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 – Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 28 février 1973)

SUMMARY

The photoinsertion reaction of oxygen in the Co–C bond of alkylcobaloximes depends on the nature of axial R and X substituents; if R is able to form a stable free radical the reaction is easier, if X is a weak base the reaction is accelerated; we suggest that oxygen insertion is going through a pentacoordinated intermediate stage.

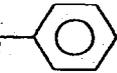
La nature du radical R et de la base X a une influence importante sur la réactivité de la liaison cobalt–carbone des alcoylcobaloximes vis-à-vis de la lumière et de l'oxygène^{1,2}

Étude de l'influence du radical alcoyle R

Nous avons repris l'étude systématique de la réaction de photoinsertion d'oxygène³ sur des alcoylcobaloximes* (A) possédant des radicaux R aussi variés que possible, la base X étant la pyridine.

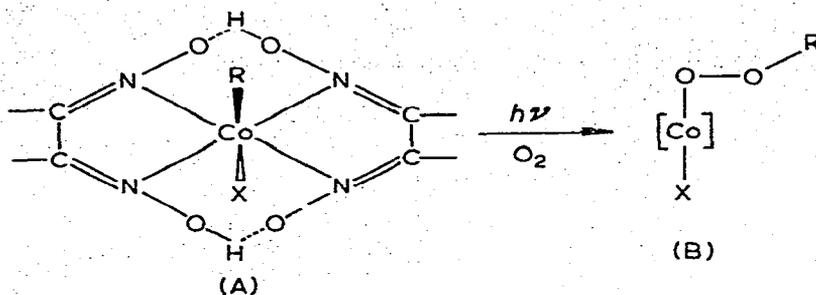
L'évolution de la réaction est suivie par RMN.

Les résultats obtenus (Fig. 1) montrent que la réaction d'insertion est lente et incomplète sur les méthylcobaloximes (A1g) tandis que pour les alcoylcobaloximes (A2g)–

(A8g) elle est plus rapide. Pour R = $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (A9g) et R = CH_2 – (A10g) la

réaction est complète respectivement au bout d'une heure et d'une demi-heure. Ainsi la vitesse d'insertion croît dans l'ordre (A1g) << (A2g)–(A6g) < (A7g) < (A8g) < (A9g),

*La lumière visible est produite par une lampe aux halogènes à filament de tungstène OSRAM 64571 de 800 Watts, le rayonnement (filtré) est focalisé sur l'échantillon d'alcoylcobaloxime (A) contenu dans un tube de RMN ($c = 0.15 \text{ mM/cc}$ dans le CDCl_3) et maintenu à -10° . Un dispositif spécial permet de saturer en permanence la solution en oxygène. Tous les composés (A) et (B) ont été caractérisés par leurs analyses centésimales, leurs spectres IR, UV et de RMN (exemple: Tableaux 1 et 2).



		pK_a
(1) R = CH ₃	(a) X = H ₂ O	0
(2) R = CH ₂ -CH ₃	(b) X = cyano-3-pyridine	1.39
(3) R = CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	(c) X = méthyl-2-pyrazine	1.45
(4) R = (CH ₂) ₃ -CH ₃	(d) X = cyano-4-pyridine	1.98
(5) R = (CH ₂) ₄ -CH ₃	(e) X = bromo-3-pyridine	2.99
(6) R = CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	(f) X = bromo-4-pyridine	3.78
(7) R =	(g) X = pyridine	5.25
(8) R =	(h) X = méthyl-4-pyridine	6.03
(9) R = CH-CH ₃ CH ₃	(i) X = morpholine	8.33
(10) R = CH ₂ -C ₆ H ₅	(j) X = pipéridine	11.12

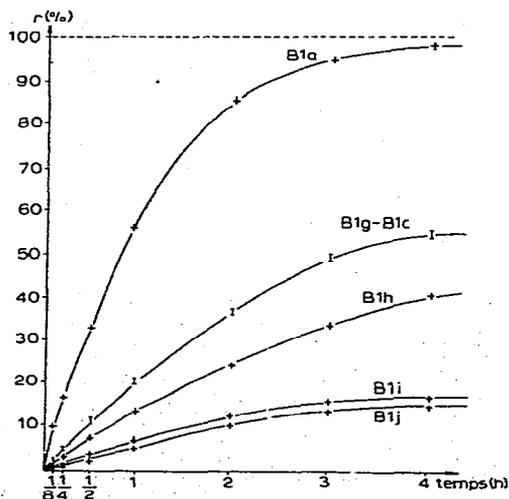
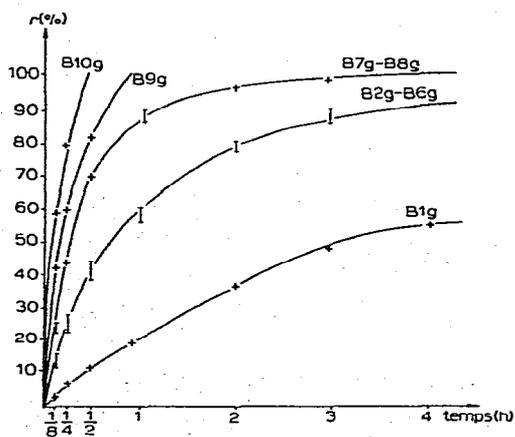


Fig. 1. Pourcentage (r) d'alkyldioxy(pyridinato)cobaloxime formée en fonction du temps.

Fig. 2. Pourcentage (r) de méthyldioxy cobaloxime formée en fonction du temps.

TABLEAU 1
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES MÉTHYLDIOXYCOBALOXIMES

Produits	>CH-O-O-[Co]-	CH_3 (DMG)	Protons de la base
B1a	3.00 s	2.45 s	
B1c	3.20 s	2.33 s	2.51 (3H)s; 8.25 (3H)m
B1d	3.20 s	2.33 s	7.42 (2H)m; 8.57 (2H)m
B1e	3.19 s	2.32 s	7.1 (1H)m; 7.80 (1H)m; 8.5 (2H)m
B1f	3.18 s	2.34 s	7.60 (2H)m; 8.25 (2H)m
B1g	3.22 s	2.30 s	7.25 (2H)m; 7.72 (1H)m; 8.37 (2H)m
B1h	3.11 s	2.26 s	2.26 (3H)s; 7.01 (2H)m; 8.26 (2H)m
B1i	3.15 s	2.41 s	2.55 (4H)m; 3.45 (4H)m; 1.6 (1H)m
B1j	3.12 s	2.45 s	1.20 (6H)m; 2.30 (4H)m

TABLEAU 2
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (en ppm) DES ÉTHYLDIOXYCOBALOXIMES

Produits	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-O-O-[Co]-}$	CH_3 (DMG)	Protons de la base
B2a	0.80 t	3.07 q	2.44 s	
B2b	0.87 t	3.29 q	2.32 s	7.55 (1H)m; 8.09 (1H)m; 8.7 (2H)m
B2c	0.86 t	3.29 q	2.31 s	2.49 (3H)s; 8.22 (2H)m; 8.35 (1H)m
B2d	0.90 t	3.32 q	2.33 s	7.39 (2H)m; 8.55 (2H)m
B2e	0.88 t	3.30 q	2.33 s	7.17 (1H)m; 7.84 (1H)m; 8.41 (2H)m
B2f	0.90 t	3.33 q	2.33 s	7.36 (2H)m; 8.17 (2H)m
B2g	0.88 t	3.35 q	2.33 s	7.28 (2H)m; 7.62 (1H)m; 8.40 (2H)m
B2h	0.89 t	3.34 q	2.24 s	2.25 (3H)s; 6.96 (2H)m; 8.17 (2H)m
B2i	0.82 t	3.30 q	2.42 s	2.50 (4H)m; 3.55 (4H)m; 1.7 (1H)m
B2j	0.81 t	3.19 q	2.41 s	1.38 (6H)m; 1.8 (4H)m

(A10g). Ces résultats sont en accord avec ceux de Schrauzer¹ qui suppose une rupture homolytique de la liaison Co-C et formation du Co^{II} et du radical R^\cdot , mais n'excluent pas une coupure de la liaison Co-C par polarisation.

Étude de l'influence de la base X

Des études physico-chimiques et spectroscopiques^{1,4} sur des alcoylbaloximes laissent prévoir que la base X doit avoir pour effet de modifier la longueur de la liaison Co-C et par suite de favoriser ou non l'insertion de l'oxygène dans cette liaison. Nous avons étudié la variation du rendement de la photoinsertion d'oxygène en fonction du pk_a de la base axiale X.

Les résultats obtenus (Fig. 2, 3) indiquent que pour $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, la réaction d'insertion de l'oxygène est totale sur toutes les alcoyl(aquo)cobaloximes (Aa). En ce qui concerne les autres bases, leur influence varie suivant la nature du radical R situé en position *trans*. Sur les méthylcobaloximes (A1) (Fig. 2) les bases ayant un pk_a faible ($1 > \text{pk}_a > 5$) ont très peu d'influence sur la vitesse d'insertion (courbe B1g-B1c, Fig. 2):

cette vitesse est pratiquement constante quand le pK_a de la base varie. Si la base possède un $pK_a > 5$ (courbe B1h, B1i, B1j, Fig. 2) la vitesse d'insertion diminue lorsque le pK_a de la base augmente.

Dans le cas des éthylcobaloximes (A2), (Fig. 3) et des cyclohexylcobaloximes (A7), la vitesse d'insertion de l'oxygène ne commence à diminuer que lorsque le pK_a de la base en position axiale est égal à 3 (éthylcobaloximes) ou à 2 (cyclohexylcobaloximes).

Dans le cas des isopropylcobaloximes (A9), la vitesse d'insertion de l'oxygène diminue quand le pK_a de la base augmente. La réaction s'effectue avec un rendement de 100 % quelle que soit la nature de la base.

Si nous portons les temps de demi-réaction en fonction du pK_a de la base, les points expérimentaux sont approximativement situés sur des droites, nous observons qu'elles coupent l'axe des temps en un même point (Fig. 4).

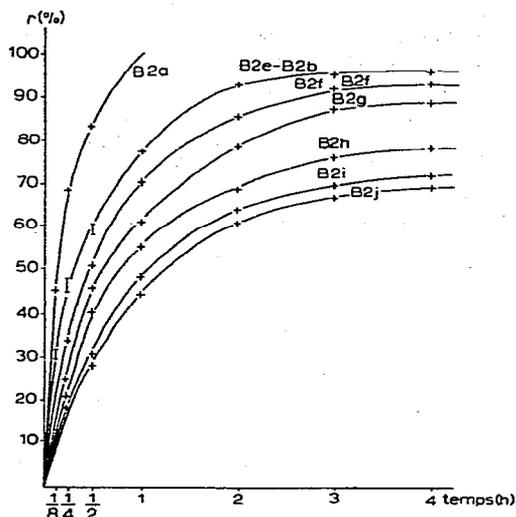


Fig. 3. Pourcentage (r) d'éthyldioxycobaloxime formée en fonction du temps.

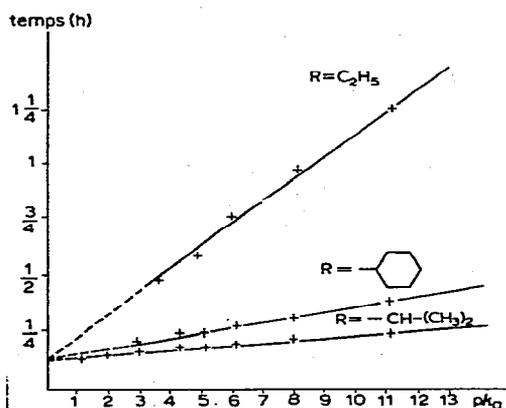
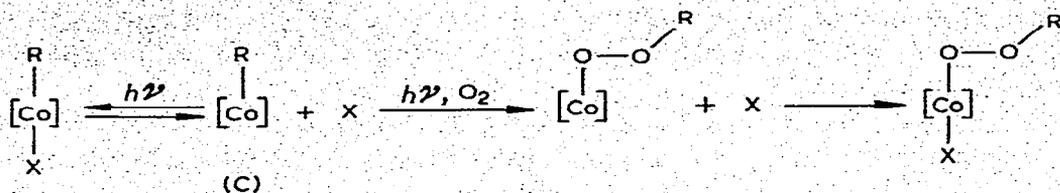


Fig. 4. Temps de demi-réaction en fonction du pK_a .

Donc en l'absence de base ou lorsque la base est l'eau, les temps de demi-réaction seraient les mêmes quelle que soit la nature du radical R en position axiale.

Expérimentalement, nous constatons que cela est approximativement exact sauf dans le cas de (A1). Il a été démontré que les composés (Aa) et (C) existent en équilibre⁵⁻⁸.

En fonction de ces résultats et de ceux que nous avons déjà obtenus^{2,9}, on peut proposer que l'insertion de l'oxygène dans la liaison Co-C des alcylcobaloximes (A) se fait par photoexpulsion de la base axiale X et passage par un intermédiaire pentacoordiné (C) suivant le schéma ci-dessous:



REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.N. Schrauzer, L.P. Lee et I.W. Sibert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2997.
- 2 C. Giannotti et B. Septe, *Abstr. Vth Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Moscou 16-22 Août 1971, Vol. 1 p. 377; C. Giannotti, B. Septe et D. Benlian, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C5.
- 3 C. Giannotti, *Abstr. 7th Intern. Symp. Chem. Nat. Prod.*, Riga, Juin 1970, p. 589; C. Fontaine, K.N.V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 4 C. Bied-Charreton, L. Alais et A. Gaudemer, *Bull. Soc. Chim. France*, 3 (1972) 861.
- 5 H.A.O. Hill, J.M. Pratt et R.J.P. Williams, *Discuss. Faraday Soc.*, 47 (1969) 165.
- 6 R.A. Firth, H.A.O. Hill, B.E. Mann, J.M. Pratt, R.G. Thorp et R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2419.
- 7 G. Costa, G. Mestroni, G. Tauzher, D.M. Goodall, M. Green et H.A.O. Hill, *Chem. Commun.*, (1970) 34.
- 8 B. Wrighton, G.S. Hammond et H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5224.
- 9 C. Giannotti et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, (sous presse).