

MOLECULES ORGANIQUES COORDINEES A UN METAL.

COMPLEXES OLEFINIQUES D' α -ENONES PAR LE MANGANESE(I)

MICHEL GIFFARD, ELIANE GENTRIC, DANIEL TOUCHARD et PIERRE DIXNEUF *

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

(Reçu le 8 octobre 1976)

Summary

Photochemical excitation of cyclopentadienyl- and methylcyclopentadienyl-tricarbonylmanganese in THF followed by addition of an α -enone produced monosubstitution and afforded olefinic enone complexes $\text{RCpMn}(\text{CO})_2(\text{enone})$. Complexes were isolated mainly with linear enones but also with cyclohexenone. With sorbic aldehyde coordination occurred only at the double bond adjacent to the carbonyl and therefore allowed the differentiation of the ethylenic double bonds. Ethylenic protons of complexed enones were shielded in NMR and crystallographic data gave evidence for rehybridation of coordinated carbones not being responsible for the shielding.

Résumé

L'excitation photochimique du cyclopentadienyl- et du méthylcyclopentadienyltricarbonylmanganèse dans le THF suivie de l'addition d'une α -énone conduit à une monosubstitution et aux complexes oléfiniques d'énone $\text{RCpMn}(\text{CO})_2(\text{énone})$. Ces complexes sont isolés principalement avec des énonés linéaires mais aussi avec la cyclohexénone. Avec l'aldéhyde sorbique la coordination se produit uniquement avec la liaison éthylénique voisine du carbonyle et ainsi permet la différenciation des doubles liaisons éthyléniques. Les protons éthyléniques des énonés complexées sont blindés en RMN et des données cristallographiques montrent que la rehybridation des carbones coordonnés n'est pas responsable du blindage.

Introduction

La complexation de type oléfinique ou hétérodiénique d'une α -énone peut modifier la réactivité du ligand organique ou la régiosélectivité des additions

nucleophiles et un complexe cationique de la buténone dérivé du fer s'est révélé très réactif vis à vis de condensations de type Michael [1].

Les α -énones se prêtent bien à la coordination hétérodiénique par le fertricarbonyle [2] et nous avons préparé récemment des dérivés oléfiniques (énone)Fe(CO)₃L où seule la liaison éthylénique est coordonnée au fer et pour lesquels la stabilité de la liaison énone—fer, ou la transformation en composé hétérodiénique, dépend grandement de la nature de L [3].

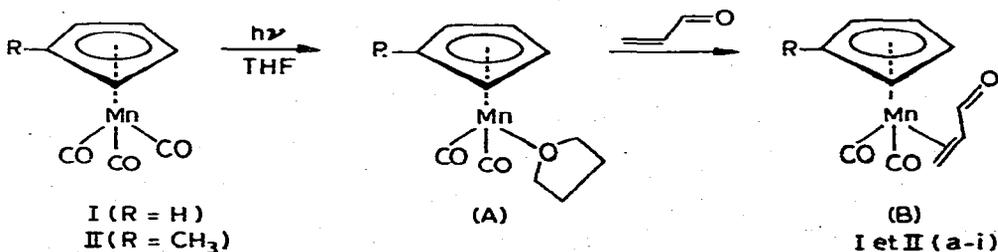
Nous décrivons maintenant la synthèse sélective de nouveaux complexes oléfiniques d'énones dérivés du cyclopentadiényltricarboxymanganèse (I) dont les propriétés chimiques seront illustrées ultérieurement. La substitution, initiée photochimiquement, d'un carbonyle des complexes I ou II par une oléfine se fait facilement, par contre le remplacement de deux ou des trois carbonyles par une molécule à liaisons éthyléniques conjuguées, demande des conditions beaucoup plus drastiques [4,5]. Pour fixer les énones sur le manganèse nous avons utilisé la substitution intermédiaire d'un seul carbonyle des dérivés I et II par le THF qui est déplacé ensuite par l'énone.

Préparation des complexes d' α -énones

Les dérivés du cyclopentadiényltricarboxymanganèse I (R = H) et II (R = CH₃) en solution dans le THF anhydre, soumis à une excitation photochimique, conduisent à une solution rouge qui correspond au produit de substitution A d'un carbonyle par le THF [4]. L'addition d'une α -énone entraîne le déplacement du THF à température ambiante, qui se traduit par un changement de coloration du rouge au jaune. Les produits de réaction sont chromatographiés sur couche épaisse ou colonne de Kieselgel. On récupère ainsi 35 à 40% du dérivé de départ et 25 à 35% d'un complexe d'énone B, cristallisé dans l'hexane.

Les caractéristiques des produits obtenus sont compatibles avec un produit de monosubstitution des dérivés I et II, par la présence de deux bandes d'absorption M—C=O en IR, et avec un complexe oléfinique, par le blindage des protons éthyléniques de 2 à 3 ppm et l'existence d'une bande d'absorption vers 1650—1700 cm⁻¹ due à un groupement cétonique non complexé.

SCHEMA 1



Nous avons ainsi isolé les complexes Ia—Ii et IIa—IIIi décrits dans le Tableau 1; nous en soulignons les aspects les plus saillants.

Le complexe Ia de la buténone qui a pu être formé par une autre voie [6] a fait l'objet d'une détermination de structure aux rayons X qui est compatible avec la formulation B [7].

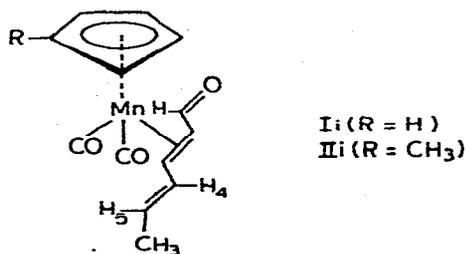
Nous avons également pu préparer un complexe d'énone B par voie thermique à partir de la chalcone qui est relativement stable. Après chauffage du dérivé I et de la chalcone dans le benzène au reflux nous avons isolé le composé Id avec un rendement de 10%.

Il ne nous avait pas été possible d'obtenir le complexe oléfinique de la cyclohexénone par le fer(0); l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ne se coordine pas de façon stable aux énonés à liaison éthylénique intracyclique [8]. Par contre l'obtention du dérivé IIf de la cyclohexénone se fait normalement et souligne l'avantage de l'utilisation comme agent complexant, de l'entité cyclopentadiényldicarbonylmanganèse pour préparer des complexes oléfiniques neutres d'énones.

Les dérivés isolés peu stables en solution exposée à l'air le sont en général à l'état solide. L'acroléine conduit à des complexes Ie et IIf encore plus stables que ceux des énonés. Par contre le dérivé IIh de l'acrylate de méthyle se décompose lentement à température ambiante et celui Ig de la fluoro-3 buténone-2 [9] n'a pu être caractérisé que par spectroscopie IR. Les énonés qui possèdent deux substituants sur le même carbone éthylénique, comme le méthylcinnamal-déhyde ou l'oxyde de mésityle, conduisent à des complexes décelés par chromatographie mais non isolables.

Le déplacement du THF des intermédiaires A par l'aldéhyde sorbique conduit à un seul dérivé (Ii ou IIf). La RMN (Tableau 2) montre que les protons méthyliques sont couplés avec un proton éthylénique non blindé H_5 (J 7.0 Hz), lui-même couplé avec un autre proton éthylénique en position *trans* H_4 (J 15.5 Hz). En conséquence la coordination par le manganèse qui entraîne un blindage des protons éthyléniques (δ 3.83–3.62 ppm) se fait sur la seule liaison éthylénique voisine du carbonyle aldéhydique et présente l'avantage de différencier fondamentalement les deux doubles liaisons conjuguées au carbonyle, alors qu'à partir du fer carbonyle et du même ligand seul le complexe diènefertricarbonyle a pu être obtenu [3b,10].

SCHEMA 2



Cette méthode de préparation s'est avérée préférable à une voie que nous avons signalée dans une note préliminaire [11] qui consistait à exciter photochimiquement dans l'hexane le dérivé I ou II en même temps que l'énone. Des complexes de type B ont récemment été préparés par irradiation directe d'une énoné dérivée du ferrocène et du composé I [12]. Le passage par l'intermédiaire du complexe du THF produit moins de décomposition et évite l'irradiation de l'énone, cependant l'utilisation de solutions peu concentrées dans le THF et des temps d'irradiation longs sont nécessaires.

Contrairement à ce qui a été précisé ailleurs [13] nous n'avons pas mis en évidence la formation de produits de disubstitution de type $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{énone})$ (C). Par analogie avec les dérivés diéniques et hétérodiéniques du fertricarbonyle [2,8], on peut prévoir qu'un complexe C serait moins stable que le complexe diénique correspondant $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)$ [4]. Cependant une disubstitution aurait pu conduire avec l'aldéhyde sorbique à un complexe diénique plus stable qui n'est pas observé.

Etude spectroscopique

1. Indications structurales relatives au complexe Ia

La structure RX du dérivé Ia étudiée par l'un de nous [7] permet de souligner les points essentiels relatifs à la modification de l'énone par complexation et utiles pour l'étude spectroscopique des complexes analogues.

Elle confirme que le carbonyle cétonique n'est pas coordonné au métal mais précise la conformation *s-cis* de l'énone complexée. Cette conformation unique *s-cis* n'est pas forcément l'indice de la plus grande stabilité car elle peut être maintenue dans le cristal par une interaction intermoléculaire qui fait également pivoter le groupement acétyle légèrement hors du plan de l'énone.

Par ailleurs le squelette carboné subit un allongement de la liaison complexée ainsi que de la liaison entre les deux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$, ce qui indique une diminution de la conjugaison dans l'énone.

2. IR (Tableau 1)

Fréquences d'absorption $\text{MC}=\text{O}$. La substitution d'un carbonyle des dérivés I ou II par une énone s'accompagne d'un glissement systématique vers les basses

TABLEAU 1
COMPLEXES PREPARES $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{ENONE})$: POINTS DE FUSION: DONNEES IR

α -Enone	R	No.	F. (°C)	IR (suspension dans le nujol)	
				$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) ^b
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	H	Ia	80 (jaune)	1985—1930	1660(1675)
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	CH_3	IIa	38 (jaune)	1990—1935	1670—1660
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	CH_3	IIb	27—28 (orangé)	1980—1925	1680—1650 ^f (1685)
$\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$	H	Ic	131 (orangé)	1965—1915	1665—1660 (1680)
$\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$	CH_3	IIc	90 (orangé)	1950—1895	1670 ^f —1665
$\text{PhCH}=\text{CHCOPh}$	H	Id	136 (jaune)	1965—1920	1630—1625 (1655)
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	H	Ie	170 (jaune)	1980—1900	1665—1660 (1690)
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	CH_3	IIe	99—100 (jaune)	1995—1925	1670
	CH_3	II ^f	77 (orangé)	1955—1880	1645 (1685)
$\text{CH}_2=\text{CFCOCH}_3$	H	Ig	(jaune)	1990—1945	1685
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	CH_3	IIh	(jaune)	1990—1935	1710(1725)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	H	II	104—105 (orangé)	1980—1915	1670 (1695—1660)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	CH_3	III	80—81 (orangé)	1970—1910	1675—1650 ^f

^a Pour comparaison $\nu(\text{C}=\text{O})$: I (2010—1950 cm^{-1}) et II (2005—1920 cm^{-1}). ^b $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'énone non complexée entre parenthèses. ^c f. bande faible.

fréquences des bandes d'absorption $C\equiv O$ pour tous ces complexes. La diminution correspondante de la constante de force résulte du renforcement de l'effet retour π du manganèse vers les carbonyles restants lorsque l'on remplace un carbonyle par un ligand énone moins attracteur π . Toutefois cet effet électronique reste suffisamment faible pour ne pas se répercuter d'une façon décelable sur la longueur des liaisons $Mn-C$ ou $C\equiv O$ [7].

Fréquences d'absorption $C=O$. Le spectre des complexes d'étones à l'état solide montre en général un dédoublement de la bande cétonique compatible avec l'existence de deux conformères *s-cis* et *s-trans*. D'ailleurs ce dédoublement n'est pas observé avec le complexe de la cyclohexénone III, pour lequel la forme *s-cis* est exclue, ni pour l'échantillon du dérivé Ia, objet d'une étude RX, qui possède la conformation *s-cis*. Ce dédoublement disparaît généralement pour des solutions de ces complexes dans l'hexane.

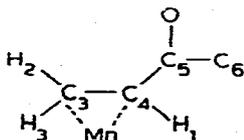
Un deuxième fait observable est l'abaissement général de la fréquence du carbonyle cétonique, lorsqu'on passe de l'énone à son complexe, qui correspond à un effet globalement donneur de l'entité $RCpMn(CO)_2$.

3. RMN (Tableau 2)

L'étude RMN montre que la complexation de l'énone s'accompagne d'un déplacement à champ fort important, de l'ordre de 3 ppm, de la résonance des protons éthyléniques de l'énone (Tableau 2). Ce blindage général est caractéristique de la coordination de la liaison éthylénique au métal.

Le blindage des protons éthyléniques s'explique par un transfert électronique prépondérant du métal vers les orbitales π^* de l'oléfine qui peut se traduire soit par une augmentation de la charge formelle négative sur le carbone éthylénique, sans rehybridation, soit par une diminution de la multiplicité de la liaison complexée accompagnée d'une augmentation du caractère sp^3 des carbones liés au métal, c'est à dire par une diminution de l'effet d'anisotropie de la liaison éthylénique responsable de la résonance à champ faible des protons éthyléniques.

Nous avons recherché dans la structure du complexe Ia de la buténone les arguments structuraux capables d'orienter un choix entre ces deux causes de blindage, en supposant que la géométrie au niveau de la double liaison complexée n'était pas très affectée par le passage de l'état solide à la solution.



(Ia)

La structure du complexe Ia [7] met en évidence un allongement de la liaison C_3-C_4 , par contre l'angle des liaisons $C_3-C_4-C_5$ de $121^\circ 89$ ($0^\circ 82$) ne subit pas la diminution que devrait provoquer la rehybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$. Cette diminution d'angle a été observée pour des composés voisins du fer(0). L'angle atteint 116° (1°) pour le complexe oléfinique $Fe(CO)_4(CH_2=CHCN)$ [14] et $116^\circ 32$ ($0^\circ 33$) pour le dérivé hétérodiénique $Fe(CO)_3(C_6H_5CH=CHCHO)$ [15]. L'affinement correspondant aux atomes d'hydrogène n'est pas suffisamment

TABLEAU 2



L	R ¹	No.	C ₅ H ₄ -	CH ₃	R ²	H-C ₁ =	(R ³)H ₃
CH ₂ =CHCOCH ₃	H	Ia	4,64		CH ₃ 2,13	H ₁ 3,45 J ₁₂ 11,5 Hz H ₂ 2,87 J ₁₃ 7,5 Hz	H ₃ 2,85
CH ₂ =CHCOCH ₃	CH ₃	Ila	4,45	2,03	CH ₃ 2,10	H ₁ 3,30 J ₁₂ 11,5 Hz H ₂ 2,70 J ₁₃ 7,5 Hz	H ₃ 2,67
CH ₃ CH=CHCOCH ₃	CH ₃	Ilb	4,57	2,13	CH ₃ 2,33	H ₁ 3,77 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 3,17 J ₁₂ 12 Hz	CH ₃ 1,78(d) J 6,5 Hz
PhCH=CHCOCH ₃	H	Ic	4,52		CH ₃ 2,42	H ₁ 4,01 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 4,75 J ₁₂ 12 Hz	Ph 7,30
PhCH=CHCOCH ₃	CH ₃	Ilc	4,67 4,50	2,07	CH ₃ 2,48	H ₁ 4,08 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 4,77 J ₁₂ 12 Hz	Ph 7,50
PhCH=CHCOPh	H	Id	4,50		Ph 2H 8,34 3H 7,66	H ₁ 4,64 J ₁₂ 13 Hz H ₂ 5,06 J ₁₂ 13 Hz	Ph 7,33
CH ₂ =CHCHO	H	Ie	4,90		H 8,50(d) J 7 Hz	H ₁ 3,60 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 2,43 J ₁₂ 12 Hz	H ₃ 3,20
CH ₂ =CHCHO	CH ₃	Ile	4,77	2,03	H 8,48(d) J 7,5 Hz	H ₁ 3,53 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 2,40 J ₁₃ 8 Hz	H ₃ 3,05
	CH ₃	IIf	4,73	2,01		H ₁ 3,95 J ₁₂ 8 Hz H ₂ 4,21 J ₁₂ 8 Hz	(CH ₂) ₃ 2,20-2,50(m)
CH ₃ CH=CHCH=CHCO ₂ Me	H	IIh	4,86		OCH ₃ 3,86	H ₁ 3,36 J ₁₂ 12 Hz H ₂ 2,86 J ₁₃ 7 Hz	H ₃ 2,93
CH ₃ CH=CHCH=CHCHO ^a	H	II	4,92		H 8,57(m)	H ₁ 3,83(m) H ₂	
CH ₃ CH=CHCH=CHCHO ^b	CH ₃	III	4,63 4,45	2,03	H 8,22(d) J 7,5 Hz	H ₁ 3,62(m) H ₂	

^a CH₃(6)-CH(5)=CH(4)-CH₃ 1,90(d) J_{5,6} 7 Hz; H₅ 6,38(d, q) J_{4,5} 15,5 Hz; H₄ 5,43(m) J_{4,5} 0,9 Hz, b CH₃ 1,88(d) J_{5,6} 7 Hz, H₅ 6,15(d, q) J_{4,5} 15,5 Hz, H₄ 5,45 (m)

satisfaisant pour que la détermination de leurs coordonnées soit très significative, mais le changement d'hybridation ne se reflète pas dans l'écart des hydrogènes H_1H_2 et H_3 au plan $C_3C_4C_5$, ni dans les angles $H_3C_3C_4$ [$124^\circ 36' (0^\circ 70')$] et $H_2C_3C_4$ [$119^\circ 76' (0^\circ 52')$]. En conséquence, sur la base de la structure dans le monocristal, le blindage des protons éthyléniques d'une énone complexée au manganèse(I) ne peut être expliqué par une rehybridation des carbones liés au métal. Seul l'allongement de la liaison éthylénique est significatif et l'augmentation de la densité électronique dans les orbitales antiliantes doit être responsable du blindage des protons éthyléniques.

Partie expérimentale

Les spectres IR des complexes préparés ont été enregistrés avec un appareil Beckman IR-33 pour des suspensions dans le nujol. Les déplacements chimiques des protons en RMN sont donnés en ppm (δ) par rapport au TMS et obtenus avec un appareil 60 MHz Varian EM 360.

Les pourcentages pondéraux du carbone et de l'hydrogène correspondent aux formulations proposées pour tous les complexes obtenus, à l'exception du complexe Ig qui n'a pu être analysé. Les complexes Ia, Id et IIc, analysés par spectrographie de masse, conduisent aux pics moléculaires et les fragmentations principales correspondent à la perte des carbonyles et de l'énone.

Mode opératoire type

Les réactions sont réalisées dans une cellule en verre, équipée d'un doigt réfrigérant et d'un barboteur pour azote, d'une contenance de 30 ml ou, pour les préparations quantitatives, de 200 ml. La cellule est introduite dans un appareil Rayonet 800 à irradiation externe équipé de lampes dont la bande d'émission est centrée sur 350 nm.

Une solution de 10^{-2} mol du dérivé du manganèse I ou II pour 200 ml de THF anhydre est irradiée pendant 4 heures. A la solution rouge sombre, l'énone (10^{-2} mol) est ajoutée pure ou en solution dans le THF avec une seringue. Le mélange est maintenu à température ambiante, hors irradiation, pendant 3–4 h. Les produits de réaction sont chromatographiés sur couche épaisse (éluant éther de pétrole/éther 80/20) ou sur colonne (éluant éther de pétrole puis éther de pétrole/éther) de Kieselgel. On récupère d'abord 35–40% des dérivés I ou II de départ, puis on obtient 25 à 35% du complexe d'énone recristallisé. Les recristallisations sont effectuées dans l'éther (Ie), dans le pentane (IIb, IIc), dans l'hexane (Ia, IIa, IIc, II, III) ou dans un mélange hexane/éther 4/1 (Ic, Id, IIe).

Remerciements

Nous remercions le Dr. C. Wakselman de nous avoir généreusement procuré un échantillon de fluoro-3 buténone et la Société Rhone-Progil pour son don de méthylcyclopentadiényltricarboxylmanganèse.

Bibliographie

- 1 A. Rosan et M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3621.
- 2 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329.

- 3 (a) A. Vessieres et P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1499; (b) A. Vessieres, D. Touchard et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 93.
- 4 E.O. Fischer et M. Herberhold, *Exper. Suppl. IX*, (1964) 259.
- 5 P.L. Pauson et J.A. Segal, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) C13; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 2387.
- 6 W.A. Hermann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 486.
- 7 G. Le Borgne, E. Gentric et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, B31 (1975) 2824.
- 8 A. Vessieres et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C5.
- 9 H. Molinés et C. Wakselman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 232.
- 10 J.E. Mahler et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3955.
- 11 M. Giffard et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) C26.
- 12 A.N. Nesmeyanov, G.B. Shul'pin, L.M. Korneva et M.I. Rybinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 217 (1974) 1092.
- 13 M.F. Lappert et T.A. Nile, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 543.
- 14 A.R. Luxmoore et M.R. Truter, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 1117.
- 15 A. De Cian et R. Weiss, *Acta Cryst.*, B, 28 (1972) 3273.