

Journal of Organometallic Chemistry, 132 (1977) 395-407
 © Elsevier Sequoia S A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**METATHÈSE DES OLEFINES AVEC LES PRECURSEURS ZEROVALENTS
 DU TUNGSTENE ($W(CO)_5L$, $L = CO, PPh_3, P(OPh)_3, P(n-C_4H_9)_3$)
 ASSOCIES A $C_2H_5AlCl_2$ ET O_2 . UNE ETUDE INFRAROUGE**

J L BILHOU et J M BASSET *

*Institut de Recherches sur la catalyse, 79, boulevard du 11 Novembre 1918, 69626 -
 Villeurbanne - Cédex (France)*

(Reçu le 24 novembre 1976)

Summary

$W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(OPh)_3, P(n-C_4H_9)_3$) associated with $C_2H_5AlCl_2$ and molecular oxygen is a highly active metathesis catalyst for acyclic olefins. An infrared investigation of the interaction between the catalytic components indicates first an acid-base interaction leading to a 1/1 adduct $L(CO)_4WCO \rightarrow Al \leftarrow$ identified with $L \neq CO$ which is not stable and gives rise to dissociation of the ligand L and formation of the unsaturated zerovalent species $W(CO)_5$. Oxidation to $W(CO)_4Cl_2$ then occurs according to a stoichiometry which remains unknown. Mass equilibrium indicates also the formation of non-carbonyl complexes of tungsten, which might be highly unsaturated zerovalent tungsten or highly oxidized tungsten, such as $WOCl_2$ or WCl_4 .

Résumé

$W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(OPh)_3, P(n-C_4H_9)_3$) associé à $C_2H_5AlCl_2$ et à l'oxygène moléculaire est un catalyseur de métathèse des oléfines acycliques hautement actif. Une étude infrarouge des interactions entre les composants de ce système catalytique indique la formation fugace d'un composé d'addition 1/1 $L(CO)_4WCO \rightarrow Al \leftarrow$ (identifié lorsque $L \neq CO$) qui n'est pas stable et conduit à une dissociation du ligand L avec formation de l'espèce $W(CO)_5$ coordinativement insaturée. L'oxydation de $W(CO)_5$ en $W(CO)_4Cl_2$ a lieu quel que soit L selon une stoechiométrie non encore définie. Un bilan de matière suggère également la formation d'espèce non carbonyle qui pourrait être soit un tungstène zérovalent fortement insaturé soit un tungstène tétravalent du type WCl_4 ou $WOCl_2$.

Introduction

Depuis la découverte de Calderon et coll [1] du premier système catalytique homogène de métathèse des oléfines acycliques, un très grand nombre de

complexes précurseurs associés à une grande variété de co-catalyseurs ont été signalés dans la littérature [2]. Cependant, si le mécanisme d'échange mono-carbénique [3] semble maintenant communément admis, la nature de la sphère de coordination du métal du groupe VI n'est pas connue. Tout au plus, peut-on penser sur la base de résultats stéréochimiques [4] que pour un métal de transition donné cette sphère de coordination est la même quelque soit le complexe précurseur et les co-catalyseurs qui lui sont associés. Aussi, nous avons donc entrepris de suivre l'évolution d'un complexe précurseur depuis son état initial jusqu'à sa forme active, évolution résultant de l'interaction de ce précurseur avec les systèmes co-catalytiques nécessaires à la réaction de métathèse. Au cours de ce travail nous reportons les résultats spectroscopiques obtenus lors de l'interaction de $W(CO)_5L$ ($L = CO, PPh_3, P(OPh)_3, P(n-C_4H_9)_3$) avec $C_2H_5AlCl_2 + O_2$. Nous avons déjà souligné la forte activité et sélectivité en métathèse de tels systèmes [5] pour lesquels la présence d'oxygène moléculaire présente un effet promoteur très marqué.

Partie expérimentale

Les complexes du type $W(CO)_5L$ ont été préparés selon les méthodes décrites par Angelici et coll [6], Poilblanc et coll [7] ou Magee et coll [8]. Leur purification a été réalisée par recristallisation dans le mélange chloroforme/éthanol pour $L = PPh_3, P(OPh)_3$. Dans le cas de $L = P(n-C_4H_9)_3$, la purification a été obtenue selon le procédé décrit par Angelici et coll [7]. La pureté des produits a été vérifiée par micro-analyse et spectroscopie infrarouge.

Le composé $C_2H_5AlCl_2$ a été fourni par la firme Ethyl-Co. Il a été purifié par distillation sous vide, dilué dans le chlorobenzène anhydre et stocké sous argon.

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 421 ou 125 selon les cas. La cellule infra-rouge est reliée au réacteur par l'intermédiaire d'une pompe vibrante type ASTI fournie par Piolabo. Une cellule contenant le solvant est placée dans le faisceau de référence de façon à éliminer les bandes du chlorobenzène dans la région $2000-1600\text{ cm}^{-1}$.

Le mode opératoire généralement utilisé a été le suivant. $0,5 \times 10^{-3}$ mol de $W(CO)_5L$ sont introduits dans un réacteur catalytique, puis 100 ml de chlorobenzène, et un volume donné d'oxygène sec. La pression finale dans le réacteur (400 torr) est ajustée par introduction d'argon. Le composant du système catalytique ($C_2H_5AlCl_2$) est introduit en dernier après prise du spectre infrarouge du complexe précurseur.

Résultats

$L = PPh_3$

Le complexe $W(CO)_5PPh_3$, de symétrie C_{4v} , présente 2 bandes d'absorption dans le domaine des vibrations $\nu(C=O)$, l'une à 1937 cm^{-1} (modes $A_1 + E$) et l'autre à 2068 cm^{-1} (mode A_2) [7] (Fig. 1).

L'introduction de quantités croissantes de $C_2H_5AlCl_2$ n'entraîne aucune modification du spectre infrarouge du composé de départ et ce jusqu'à des rapports $Al/W = 40$. Il en est de même si l'oxygène est mis seul en présence de $W(CO)_5L$. Par contre, si l'interaction de $W(CO)_5PPh_3$ avec $C_2H_5AlCl_2$ est effectuée en

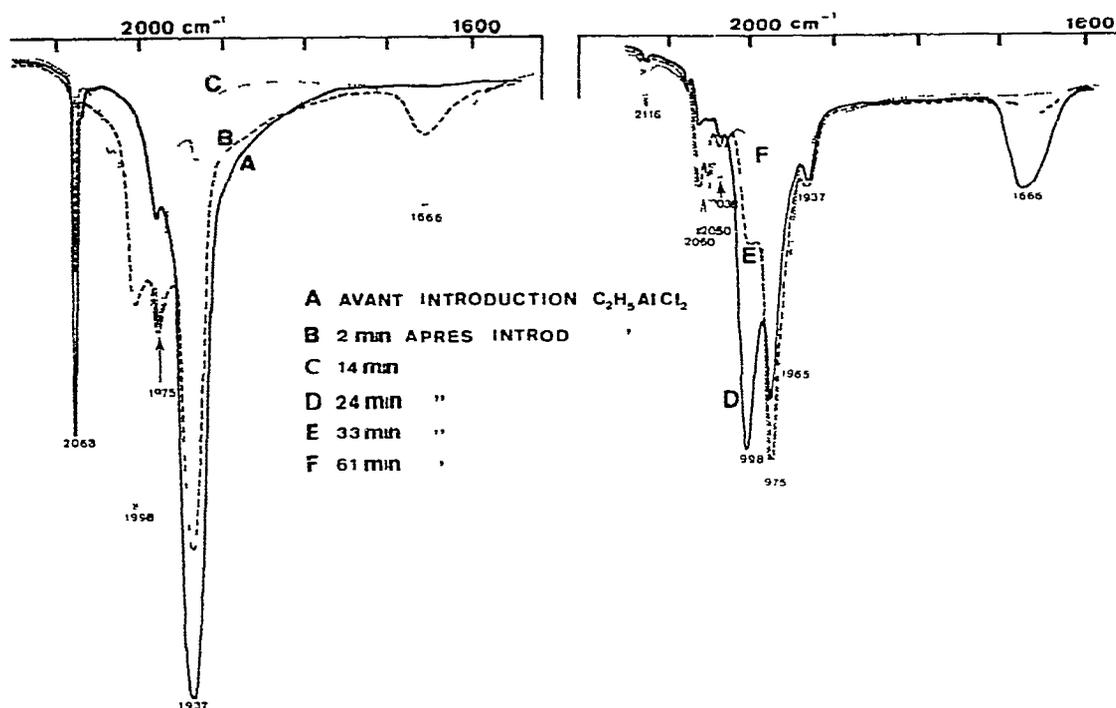


Fig 1 Evolution du système $W(CO)_5PPh_3/EtAlCl_2 + O_2$ Conditions initiales $[W(CO)_5PPh_3] = 0.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ $Al/W = 8$ $O_2/Al = 16$

présence d'oxygène moléculaire, on observe un changement instantané du spectre IR de $W(CO)_5PPh_3$ dans le domaine des vibrations $\nu(C=O)$ (Fig 1) et ce quels que soient les rapports $Al/W \geq 6$ et $O_2/Al \geq 1$. Les bandes à 1937 et 2068 cm^{-1} du composé de départ diminuent rapidement d'intensité alors qu'apparaît une bande intense à 1998 cm^{-1} associée à une bande large à 1666 cm^{-1} . Ces 2 bandes intenses d'absorption qui caractérisent une nouvelle espèce (II) sont elles-mêmes fugitives: elles évoluent au cours du temps en diminuant d'intensité au détriment d'une bande stable au cours du temps à 1975 cm^{-1} (espèce III). Simultanément apparaissent des bandes de plus faible intensité à 2116, 2060, 2050, 2038 et 1965 cm^{-1} .

Les variations de concentration au cours du temps de ces différentes espèces ont pu être déduites des spectres infrarouge après attribution des différentes bandes observées et après calcul des coefficients d'extinction molaire correspondants. Ces variations, données sur la Fig 2 sont représentatives d'une série de réactions du type $I \rightarrow II \rightarrow III$.

Par ailleurs il a pu être montré que la vitesse de formation du composé II ($\nu(CO)$ 1998 et 1666 cm^{-1}) est d'autant plus élevée que la quantité d'oxygène introduite est importante (Fig 3).

$L = P(n-Bu)_3$

L'interaction de $W(CO)_5P(n-Bu)_3$ avec $EtAlCl_2$ ou O_2 en solvant chlorobenzénique ne conduit à aucune modification décelable du spectre infrarouge

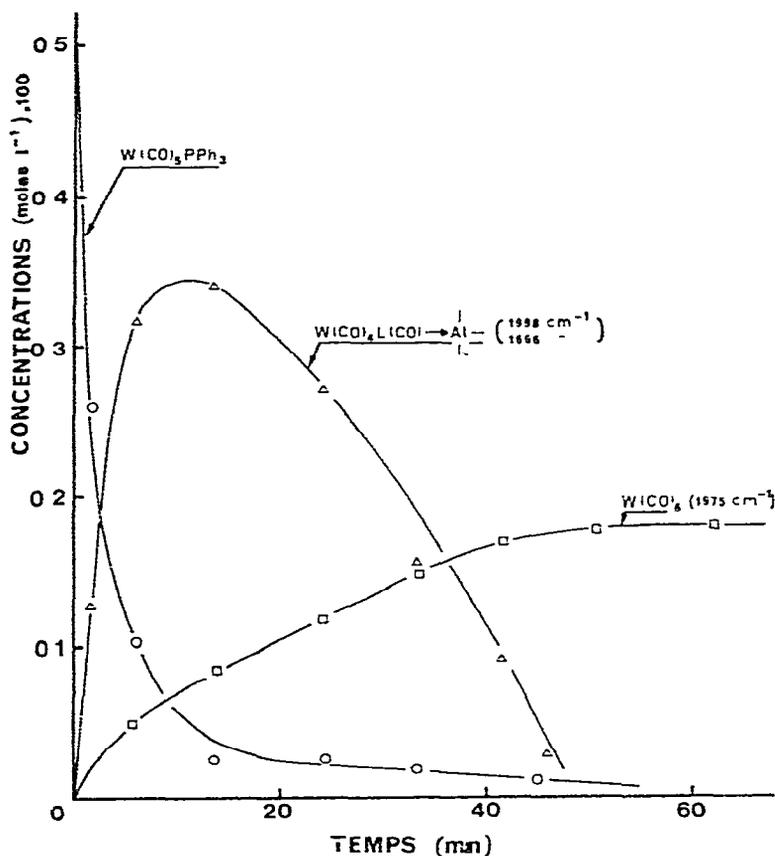


Fig 2 Evolution au cours du temps des espèces carbonyles résultant de l'interaction de $W(CO)_5PPh_3$ avec $EtAlCl_2 + O_2$. Conditions identiques à celles données Fig 1

du complexe de départ dans le domaine des vibrations $\nu(C=O)$

Par contre, si l'interaction est effectuée entre $W(CO)_5P(n-Bu)_3$, $EtAlCl_2$ et O_2 , il y a modification instantanée du spectre IR du complexe précurseur (Fig 4). Les bandes $\nu(C=O)$ du composé de départ situées à 1930 ($E + A_1^1$), 1975 (pseudo B_1) et 2064 cm^{-1} (A_1^2) diminuent progressivement d'intensité, il se forme un nouveau composé (II) du même type que précédemment, mais dont les bandes se situent dans ce cas à 1993 et 1666 cm^{-1} ; en outre coexiste une bande de très faible intensité à 2098 cm^{-1} . Cet intermédiaire carbonyle disparaît à son tour, il apparaît alors des bandes de vibration $\nu(C=O)$ à 1975, 2116, 2050, 2038 et 1952 cm^{-1} .

$L = P(OPh)_3$

Comme dans le cas où $L = PPh_3$, $L = P(n-Bu)_3$, il n'y a pas d'interaction décelable au niveau des vibrations $\nu(C=O)$ entre $W(CO)_5P(OPh)_3$ et $EtAlCl_2$ en l'absence d'oxygène moléculaire, ni même entre $W(CO)_5P(OPh)_3$ et O_2 . Par contre, en présence de $EtAlCl_2 + O_2$ les bandes de vibration du composé de départ à 2079, 1990 et 1952 cm^{-1} diminuent d'intensité. Il y a apparition d'un

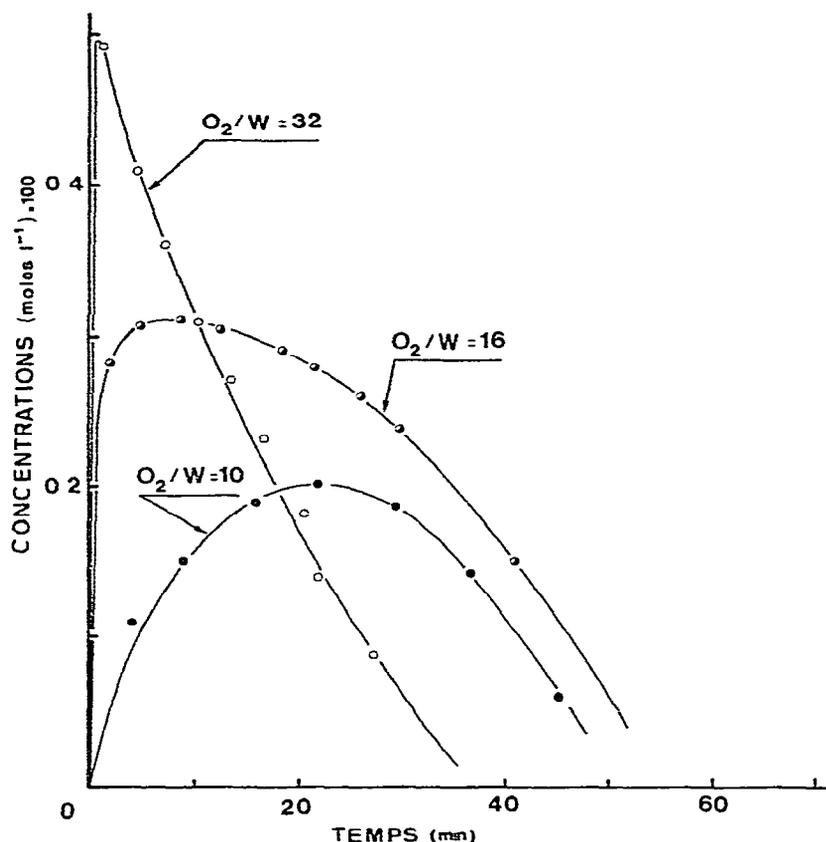


Fig 3 Influence de la quantité d'oxygène sur la vitesse de formation du composé d'addition II (bandes à 1998 et 1666 cm^{-1}) Conditions initiales $[W] = 0,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ $A1/W = 16$

composé carbonyle présentant deux bandes à 2011 et 1655 cm^{-1} qui lui-même se décompose lentement pour donner une bande à 1975 cm^{-1} identifiée comme étant due à $W(\text{CO})_6$, ainsi que des bandes de faible intensité à 2116, 2074, 2038 et 1944 cm^{-1}

$L = \text{CO}$

L'absence de réactivité de $W(\text{CO})_6$ vis-à-vis de EtAlCl_2 en l'absence d'oxygène moléculaire est en tous points comparable à ce qui est observé dans les cas précédents

En présence de $\text{EtAlCl}_2 + \text{O}_2$, la réactivité de $W(\text{CO})_6$ est très faible toutes choses égales par ailleurs. Le composé carbonyle intermédiaire (II) obtenu dans tous les autres cas n'est pas décelé avec $W(\text{CO})_6$. Nous n'observons pas la disparition totale de la bande à 1975 cm^{-1} du composé de départ (mode T_{1u}). On obtient seulement au bout de 2 heures une faible diminution d'intensité de cette bande, correspondant à la consommation de 5% environ de $W(\text{CO})_6$. Par contre, comme dans les cas où $L = \text{PPh}_3, \text{P}(n\text{-Bu})_3, \text{P}(\text{OPh})_3$, deux bandes de faible intensité apparaissent respectivement à 2116 et 2038 cm^{-1} (Fig 5)

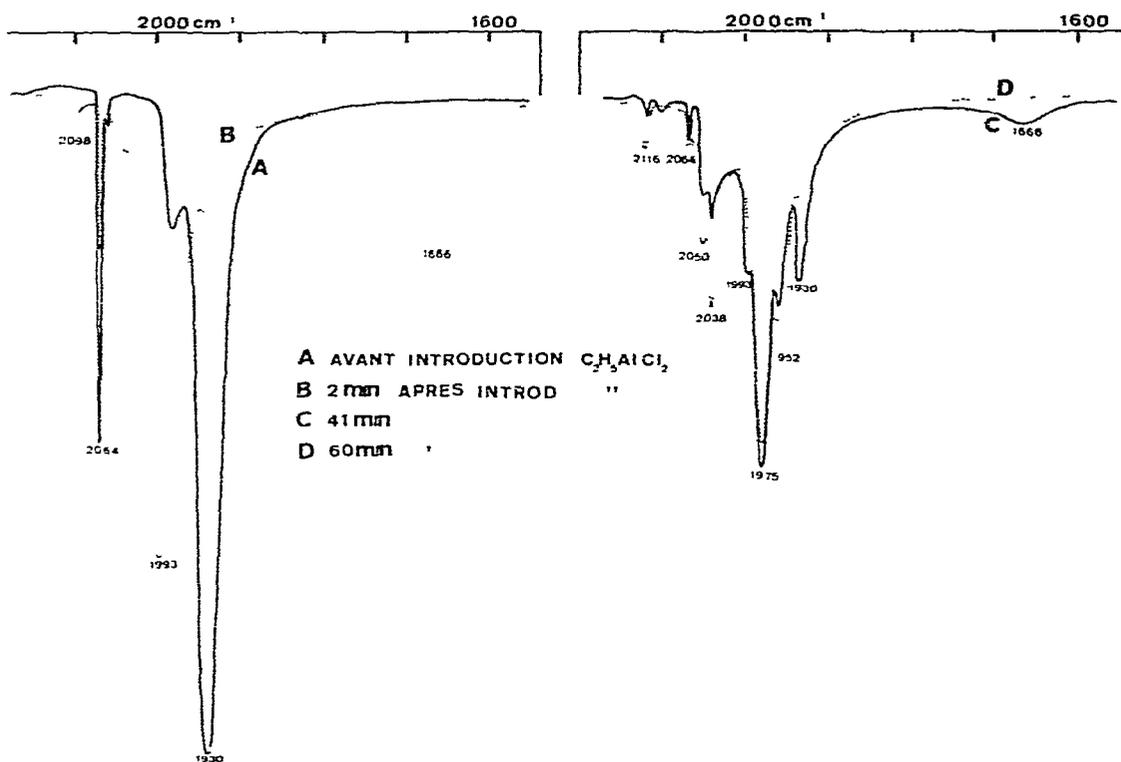


Fig 4 Evolution du système $W(CO)_5P(n-Bu)_3/EtAlCl_2 + O_2$ Conditions initiales identiques à celles données Fig 1

Interprétation des spectres infra-rouge obtenus et caractérisation des espèces carbonyles produites au cours des différentes interactions

Stade initial de l'interaction

En ce qui concerne le comportement général des systèmes $W(CO)_5L$, il est nécessaire de dissocier le cas $L = CO$ des cas $L = PPh_3$, $P(OPh)_3$ ou $P(n-Bu)_3$

Dans ces derniers cas nous observons toujours dès le début de l'interaction de $W(CO)_5L$ avec $EtAlCl_2 + O_2$, la formation d'un composé fugace (II) caractérisé par une bande $\nu(C=O)$ basse fréquence associée à une bande haute fréquence

Cependant, comme l'indique le Tableau 1, la position de la vibration $\nu(C=O)$ correspondant à la bande haute fréquence dépend de la nature du ligand L ; un déplacement de $61 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ du mode E vers les hauts nombres d'onde est observé, tandis que la bande basse fréquence subit un déplacement d'environ 280 cm^{-1} de ce même mode vers les bas nombres d'onde.

Afin de préciser la nature de l'espèce (II) nous avons introduit du butanol dans le milieu lorsque la concentration de l'espèce responsable des bandes $\nu(C=O)$ à 1998 et 1666 cm^{-1} (cas où $L = PPh_3$) était maximale (Fig. 6)

Le composé II disparaît rapidement pour redonner de façon "quasi quantitative" le composé de départ $W(CO)_5PPh_3$. Par contre, aucune modification sensible de la bande à 1975 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_6$ n'a été observée

L'ensemble des résultats relatifs au composé II semble donc montrer qu'il

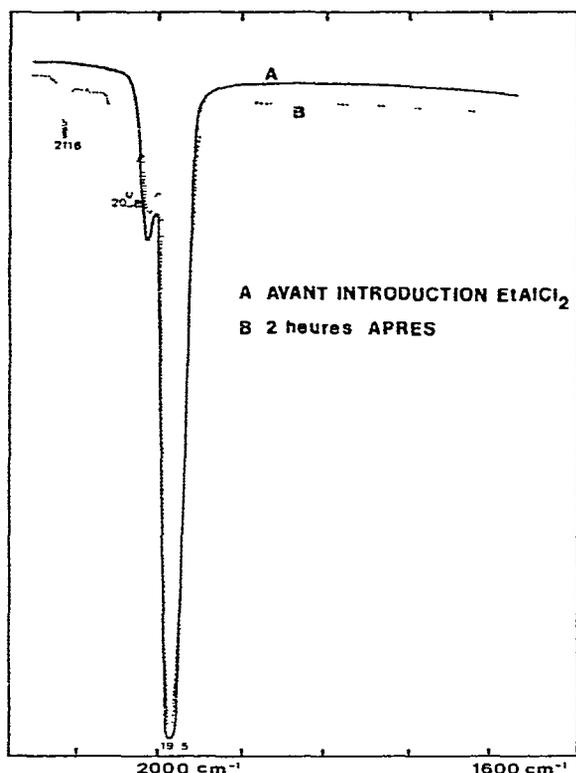


Fig 5 Evolution du système $W(CO)_6/EtAlCl_2 + O_2$ Conditions initiales identiques a celles données Fig 1

s'agit d'un composé d'addition entre $W(CO)_5L$ et un acide de Lewis. Dans ce composé d'addition de type 1/1, l'aluminium est probablement lié à l'oxygène terminal du groupe CO en position *trans* par rapport au ligand L (Fig 7) Il résulte de cette complexation acide-base un accroissement de la rétrodonation ($d_\pi-p_\pi$) des électrons d_π du tungstène sur l'orbitale π^* du ligand CO complexé à l'aluminium ($\nu(CO)$ à 1666 cm^{-1}) La diminution de densité électronique sur le tungstène se traduit par une diminution de la rétrodonation ($d_\pi-p_\pi$) et ($d_\pi-p_\pi$) pour respectivement les carbonyles du plan carré (déplacement de 61 cm^{-1}

TABLEAU 1

POSITION DES BANDES $\nu(C=O)$ DU COMPOSE II EN FONCTION DU LIGAND L DU COMPLEXE $W(CO)_5L$

Ligand L du composé de départ	$\nu(C=O)$ du mode E pour le composé de départ (cm^{-1})	Composé II obtenu initialement	
		bande haute fréquence (cm^{-1})	bande basse fréquence (cm^{-1})
$P(n-Bu)_3$	1930	1993	1666
PPh_3	1937	1998	1666
$P(OPh)_3$	1952	2011	1655

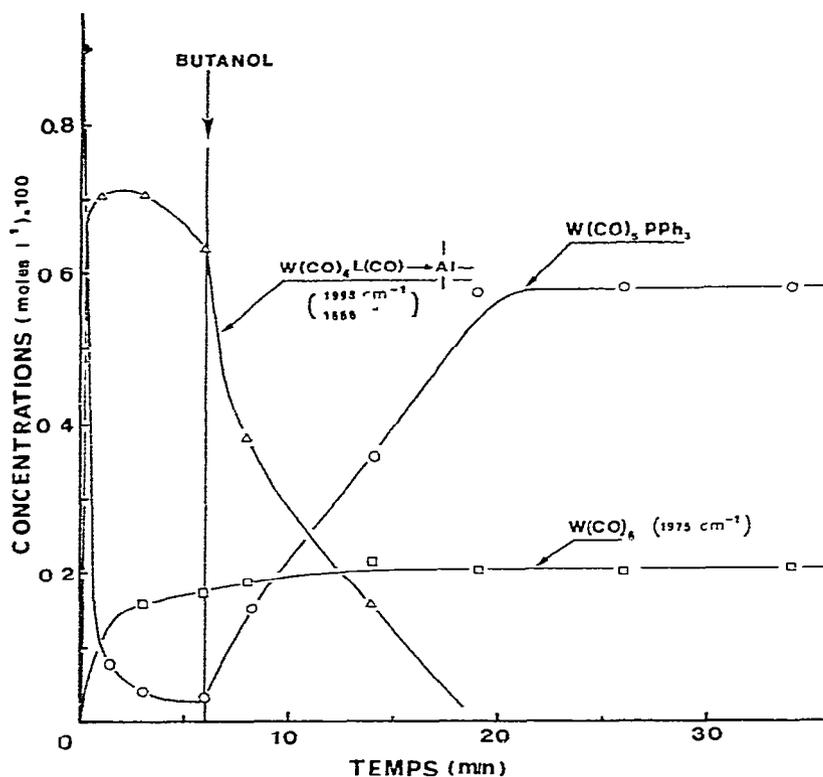


Fig 6 Evolution des espèces consecutive a l'introduction de butanol au cours de l'interaction de $W(CO)_5-PPh_3$ avec $EtAlCl_2 + O_2$ Conditions initiales $[W] = 0.9 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ $Al/W = 16$ $O_2/W = 24$

du mode E vers les hauts nombres d'onde) et le ligand L.

Un tel composé de symétrie C_{3v} devrait posséder, outre la bande correspondant au CO coordonné à l'aluminium, 2 bandes actives en infra-rouge pour les carbonyles du plan carré les modes E et A_1^2 , en fait s'il existe toujours une bande intense aux alentours de 2000 cm^{-1} , il n'y a que dans le cas où $L = P(n-Bu)_3$ qu'une bande de faible intensité susceptible de correspondre au mode A_1^2 est observée à 2098 cm^{-1} . Il est probable que la coordination d'un composé aluminique sur le CO en position trans fait que la symétrie d'un tel complexe se rapproche du groupe D_{4h} pour lequel aucun mode A de vibration n'existe en infra-rouge.

Il est également important de souligner que ces composés d'addition ne sont

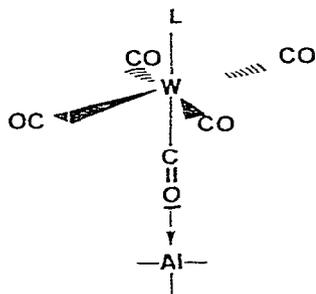


Fig 7

pas observés dans le cas où $L = CO$. Ce fait n'est pas surprenant si l'on considère le fort pouvoir π accepteur de CO qui rend $W(CO)_6$ sensiblement moins basique que les composés du type $W(CO)_5L$.

Stade final de l'interaction

Si l'on exclut la bande à 1975 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_6$ isolé et caractérisé par micro-analyse, deux espèces carbonyles différentes sont produites l'une caractérisée par deux bandes à 2116 et 2038 cm^{-1} quel que soit le ligand de départ; l'autre caractérisée par trois bandes à 2060 , 2050 et 1965 cm^{-1} dans le cas où $L = PPh_3$ et dont les positions dépendent du ligand de départ.

Afin d'identifier les espèces carbonyles responsables de ces bandes, nous avons introduit du butanol sur le système $W(CO)_5PPh_3/EtAlCl_2/O_2$ en fin d'interaction. La bande à 1975 cm^{-1} correspondant à $W(CO)_6$ reste inchangée tandis que les autres bandes disparaissent au profit de 3 nouvelles bandes à 2010 , 1926 et 1889 cm^{-1} caractéristiques de $W(CO)_3Cl_2[(PPh_3)_2]$ [9] identifiées par micro-analyse. Il est important de souligner que les espèces $W(CO)_3Cl_2L_2$ ($L = PPh_3$, $P(n-C_4H_9)_3$) ont été également obtenues par introduction de L dans le milieu réactionnel $W(CO)_6$, $EtAlCl_2$, O_2 en fin d'interaction.

Compte tenu de ces résultats, il est possible d'attribuer les deux bandes à 2116 et 2038 cm^{-1} à l'espèce $W(CO)_4Cl_2$ déjà préparée par Colton. Il a déjà été montré que $W(CO)_4Cl_2$ réagit avec PPh_3 pour donner le complexe heptacoordiné $W(CO)_3Cl_2(PPh_3)_2$ [9], $W(CO)_4Cl_2$ est donc produit en quantité non négligeable avec tous les précurseurs zérovalents utilisés dans les conditions de la métathèse ($L = CO$, PPh_3 , $P(OPh)_3$, $P(n-Bu)_3$). Il s'est avéré plus difficile d'attribuer avec certitude les bandes situées à 2060 , 2050 et 1965 cm^{-1} obtenues dans le cas où $L = PPh_3$. En effet au vu de la position et des intensités relatives de ces bandes, nous sommes conduits à admettre qu'il ne s'agit ni de complexes anioniques du tungstène(0) ou II du type $[W(CO)_5X]^-$ [10,11] ou $[W(CO)_4X_3]^-$ [12], ni de composés du type $W(CO)_2X_2L_2$ [9,13]. Certains résultats nous incitent à penser qu'il s'agit de l'espèce $W(CO)_3PPh_3Cl_2$ en effet, ces bandes n'apparaissent pas dans le cas où $L = CO$, leur position dépend de la nature du ligand L présent sur le composé de départ et le traitement de l'espèce responsable de ces bandes par PPh_3 engendre l'espèce $W(CO)_3Cl_2(PPh_3)_2$.

Etude du dégagement de CO

Afin de préciser la présence éventuelle de dérivés non carbonyles du tungstène en fin d'interaction, nous avons étudié le dégagement de monoxyde de carbone résultant de l'interaction de $W(CO)_5L$ ($L = PPh_3$, CO) avec $EtAlCl_2 + O_2$. Les résultats obtenus dépendent fortement de L (Fig. 8).

Dans le cas où $L = PPh_3$, on obtient un dégagement final de 2 moles de CO par mole de complexe précurseur.

Compte tenu de la méconnaissance des coefficients d'extinction molaire des bandes $\nu(C=O)$ correspondant à $W(CO)_4Cl_2$ et $W(CO)_3PPh_3Cl_2$, il n'est pas possible d'effectuer un "bilan matière" précis, nous obtenons à ce moment-là la formation de 30 à 40% de $W(CO)_6$ par rapport au $W(CO)_5L$ de départ, de ce fait il est probable qu'il y ait formation de tungstène dépourvu de carbonyles.

Le complexe $W(CO)_6$ perd très difficilement ses carbonyles puisqu'on atteint un palier correspondant à 0,1 CO/W libéré (Fig. 8).

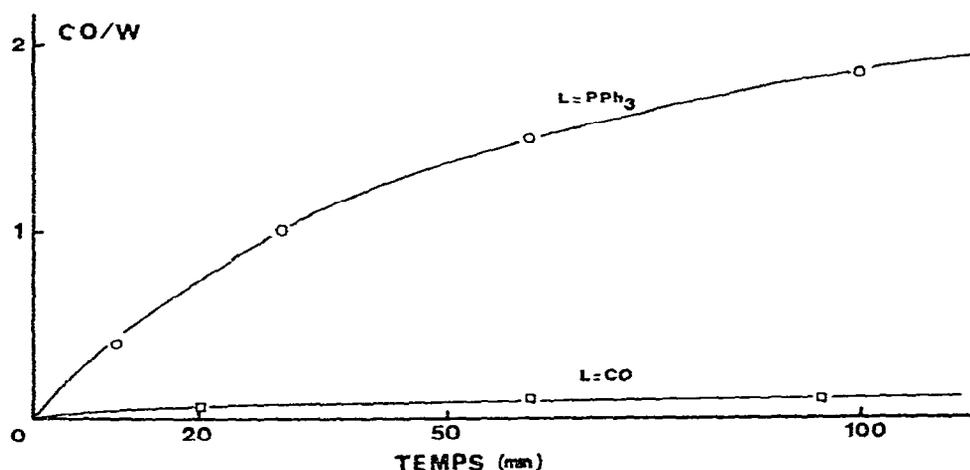
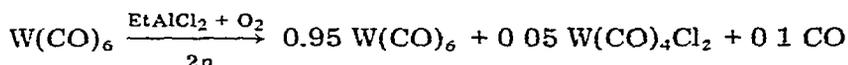


Fig 8 Dégagement de CO au cours de l'interaction de $W(CO)_5L$ avec $EtAlCl_2 + O_2$ Conditions initiales $[W] = 0.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ $Al/W = 8$ $O_2/Al = 12$

En considérant que les 5% de $W(CO)_6$ qui ont disparu ont formé le composé $W(CO)_4Cl_2$, nous réalisons dans ce cas la stœchiométrie suivante



Mécanisme proposé

L'ensemble des résultats acquis nous a permis de proposer un mécanisme d'activation de nos complexes précurseurs dont le schéma est donné Fig. 9. Comme cela a déjà été suggéré [14], le rôle de l'oxygène semble être celui d'un promoteur ayant pour effet d'accroître pendant un bref instant l'acidité de Lewis de $EtAlCl_2$. La nature de l'espèce responsable de l'acidité exaltée du composé organoaluminique n'est cependant pas connue. Il peut s'agir de $AlCl_3$ naissant comme d'un intermédiaire dans le processus d'oxydation de $EtAlCl_2$ qui conduit à $EtOAlCl_2$ ($EtAlCl_2$ monomère, $EtOOAlCl_2$, etc). Cet acide de Lewis serait responsable, par une réaction équilibrée de type acido-basique, de la complexation sur un groupe carbonyle du composé $W(CO)_5L$ de départ. Ce type de complexation est relativement bien décrit dans la littérature dans le cas de composés carbonyles possédant des groupes CO pontants [15,17], mais beaucoup moins dans le cas des groupes CO linéaires. Alch et coll. [17] observent la formation d'un composé du type $Mo(phen)(PPh_3)(CO)_2 \cdot 2 AlR_3$ où le complexe utilisé au départ possède des carbonyles linéaires fortement basiques.

De même Kotz [18] en partant d'un composé triphenylphosphoniumcyclopentadiényle molybdène tricarbonyle rapporte la formation d'un composé d'addition avec $Al(Me)_3$.

Dans quelques cas la structure des composés d'addition a été confirmée par rayons X [19].

Tout récemment, Lokshin et coll [20] rapportent la formation de composés

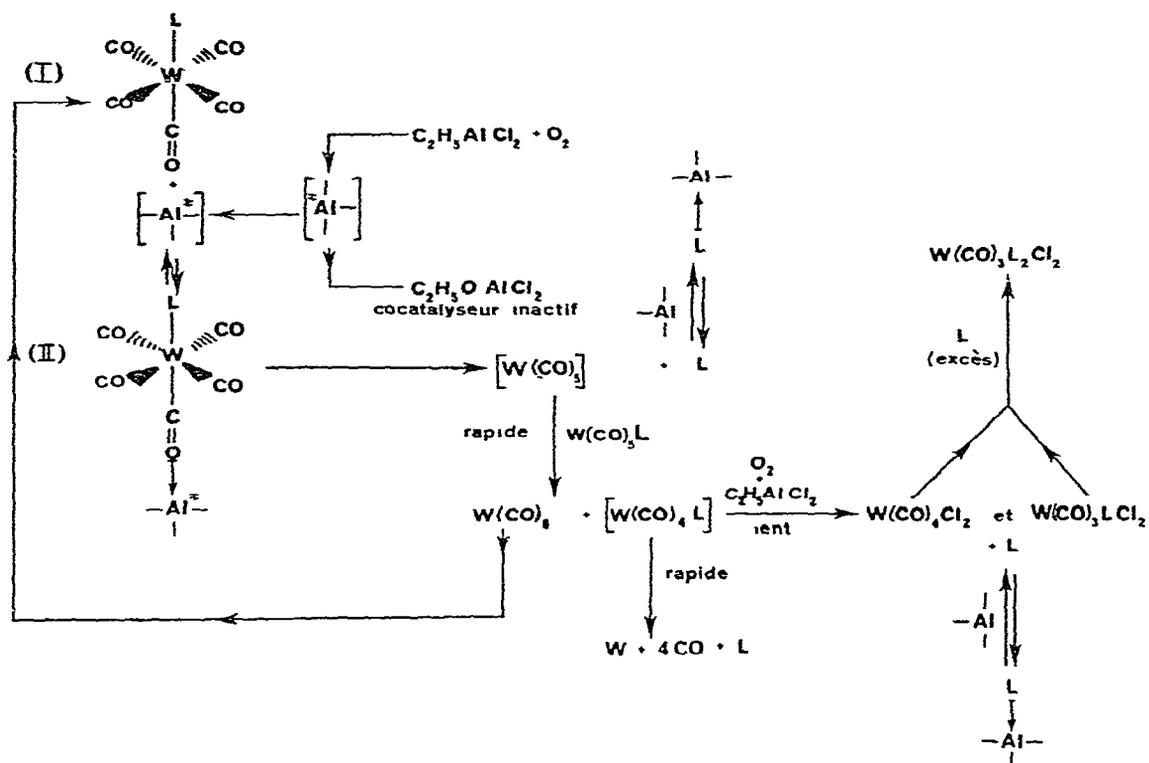


Fig 9 Mécanisme d'activation de complexes du type $W(CO)_5L$ par le système $EtAlCl_2 + O_2$

d'addition entre $AlCl_3$ et des complexes arènes carbonyles des métaux de transition, ces auteurs notent un déplacement de 220 cm^{-1} vers les basses fréquences pour le CO lié à l'aluminium (280 cm^{-1} dans notre cas) alors que les vibrations des autres carbonyles subissent un déplacement de 62 cm^{-1} vers les hautes fréquences (61 cm^{-1} dans notre cas). Toutefois, dans certains cas, ces auteurs rapportent la coordination directe de $AlCl_3$ sur l'atome métallique du complexe de départ, jusqu'à maintenant l'interaction directe métal de transition-acide de Lewis avait été observée par Kotz [21] pour la coordination de BF_3 sur Mo et très peu de cas ont été rapportés avec l'aluminium [23-27]. La caractéristique de ce phénomène est alors une augmentation vers les hautes fréquences de toutes les bandes $\nu(CO)$ du complexe de départ.

Dans les composés d'addition (II) que nous observons, la densité électronique du métal se trouve diminuée par la complexation de l'aluminium sur le carbonyle en position trans par rapport à L. D'après les concepts formulés par Cotton et Kraihanzel [22], on peut penser que la rétrodonation $d_{\pi}-d_{\pi}$ du métal sur L sera plus affaiblie que celle de type $d_{\pi}-p_{\pi}$ du métal vers les carbonyles du plan carré. Le coordinaat L pourrait donc être plus facilement dissocié, rendant de ce fait le tungstène plus pauvre en électrons et permettant alors la décomplexation de l'aluminium.

Le composé $W(CO)_5L_2Cl_2$ serait donc un intermédiaire dans la décomposition du

composé d'addition (II), stable seulement en matrice inerte à 20 K [28], ce composé de très courte durée de vie n'est pas visible en infra-rouge dans nos conditions expérimentales

La formation de $W(CO)_6$ peut se faire par un processus bimoléculaire entre 2 composés carbonyles du tungstène, des mécanismes similaires ont été proposés par Darenbourg [29] et Angelici [30] pour la décomposition thermique de complexes du type $Mo(CO)_5$ (amine), qui conduisent à la formation de $Mo(CO)_6$ et de composés non définis du molybdène

Quand la concentration en $W(CO)_6$ est maximale et égale à 30–40% de celle du composé de départ, approximativement 2 molécules de CO par tungstène utilisé au départ sont dégagées. Cela suggère la formation en quantité relativement importante de tungstène ne présentant plus de ligand carbonyle. Il peut s'agir d'espèce zérovalentes coordinativement très insaturées ou d'espèces diamagnétiques du type $WOCl_2$, WCl_4 non détectables dans nos conditions expérimentales.

Il est également probable que la formation de $W(CO)_4Cl_2$ et de $W(CO)_3LCL_2$ résulte de l'interaction d'une espèce coordinativement insaturée du tungstène ($W(CO)_5$ ou $W(CO)_4L$) avec un organo-aluminium. La présence d'oxygène moléculaire permettrait de catalyser le transfert d'halogène de l'aluminium au tungstène selon une stoechiométrie qu'il reste à déterminer.

Conclusions

Plusieurs points ont été mis à jour dans l'étude de l'interaction de complexes du type $W(CO)_5L$ avec le système $EtAlCl_2 + O_2$

(a) L'oxygène a initialement pour rôle d'accroître l'acidité de Lewis du composé organoaluminium

(b) Seules les espèces fortement acides ainsi produites interagissent avec un groupe carbonyle du composé de départ pour former un composé d'addition 1/1

(c) Le composé ainsi formé perd son ligand L et conduit à des espèces carbonyles coordinativement insaturées qui peuvent réagir entre elles et donner lieu à des redistributions de ligands (formation de $W(CO)_6$), s'oxyder en tungstène divalent par coordination de deux ligands chlore, et éventuellement s'oxyder en tungstène tétravalent avec perte de tous les ligands carbonyles.

Des études sont en cours pour préconiser à quel niveau de cette décomposition s'effectue la coordination de l'oléfine conduisant au premier métallo-carbène

Bibliographie

- 1 N Calderon H Y Cen et K W Scott *Tetrahedron Lett* (1967) 3327
- 2 N. Calderon *Acc Chem Res* 5 (1972) 127 W B Hughes *Organometal Chem Synt* 1 (1972) 341
L Hocks *Bull Soc Chim. Fr* 7 (1975) 1893. R L Banks *Top Cor Chem* 25 (1972) 39 J C Mol
et J A Moulton *Advan Cat* 24 (1975)
- 3 J L Herisson et Y Chauvin *Makromol Chem* 141 (1970) 161 T J Katz et J McGinnis, *J Amer
Chem Soc* 97 (1975) 1592 R H. Grubbs P L Burk et D D Carr *ibid* 97 (1975) 3265, C P Casey
et T J Burkhard *ibid* 95 (1973) 5833 C P Casey et T J Burkhard, *ibid* 96 (1974) 7808
- 4 J M Basset J L Bilhou R Mutin et A Theolier, *J Amer Chem Soc* 97 (1975) 7376
- 5 J M Basset Y Ben Taant J L Bilhou J Bousquet R Mutin et A Theolier *Proc VIth Int Congr
Cat* 1976
- 6 R J Angelici et M D Malone *Inorg Chem* 6 (1967) 31
- 7 R Poulhanc et M Bigorne *Bull. Soc Chim Fr* (1962) 1301
- 8 T A Magee, C B Matthews S Wang et H J. Wonz *J Amer Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200

- 9 M W Anker, R Colton et I B Tomkms Aust. J Chem, 20 (1967) 9
- 10 B Moore et G Wilkinson, Chem Ind (1960) 442
- 11 E W Abel et I S Butler, Trans Faraday Soc, 63 (1967) 45
- 12 M C Ganorkar et M H B Studdard J Chem Soc (1965) 3494
- 13 R Colton, G R Scollary et I B Tomkms, Aust J Chem, 21 (1968) 15
- 14 J M Basset, G Coudurier, R Mutin, H Prahoud et Y Trambouze J Organometal Chem, 74 (1974) 167
- 15 A. Ahch, H J Nelson D Strope D F Shriver Inorg Chem, 11 (1972) 2976
- 16 D F Shriver J Organometal Chem 94 (1975) 259
- 17 A Ahch, These, Northwestern Univ 1972
- 18 J C Kotz et C D Turnipseed, Chem Commun (1970) 41
- 19 N E Kim, N J Nelson et D F Shriver Inorg Chim Acta 7 (1973) 393
- 20 B V Lokshin E B Rusach Z P Valuena, A G GinzburI et N E Kolobova J Organometal Chem 102 (1975) 535
- 21 J C Kotz et D G Pedrotty Organometal Chem Rev 4 (1969) 479
- 22 F A Cotton et C S Krahanzel J Amer Chem Soc 84 (1962) 4432
- 23 P C Wailes et H Weigold J Organometal Chem 24 (1970) 713
- 24 H Brunner, P C Wailes et H D Kaesz, Inorg Nucl Chem Lett, 1 (1965) 125
- 25 M P Johnson et D F Shriver, J Amer Chem Soc 88 (1966) 301
- 26 W R Kroll et G B McVicker Chem Commun (1971) 591
- 27 R R Shricke et J D Smith J Organometal Chem, 31 (1971) C46
- 28 M A Graham A J Rest et J J Turner J Organometal Chem, 24 (1970) C54
- 29 D J Darensbourg et R J Dennenberg, Inorg Chem, 11 (1972) 72
- 30 C M Ingemanson et R J Angelici Inorg Chem 7 (1968) 2646