

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METAUX ASYMETRIQUES

V *. SUBSTITUTION PHOTOCHEMIQUE DES CARBONYLES DU GREFFON $Mn(CO)_3$ DANS DES COMPLEXES CYMANTRENIQUES; INCIDENCE SUR LA FORCE DES LIAISONS METAL—LIGAND, DIASTEREOTOPIE ET DIASTEREOISOMERIE INHERENTES A LA CHIRALITE DU MANGANESE ETUDE RMN

MARYVONNE LE PLOUZENNEC *, FRANCOIS LE MOIGNE et RENE DABARD

Laboratoire de Chimie des Organometalliques ERA CNRS 477 Universite de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 19 novembre 1976)

Summary

Various studies by pK_a measurements, $\bar{\nu}(CO)$ frequencies and NMR data on the photochemical replacement of CO by various phosphines or phosphites provide information on the metal—ligand bond strength in the derivatives of cymantrene. For pseudo-tetrahedral complexes with an asymmetric manganese atom, the chirality at the metal atom and the consequent diastereotopy are shown by NMR. Several general NMR data bearing relation to ^{31}P are also discussed.

Résumé

Diverses études relatives aux pK_a des acides, aux vibrations carbonyle observées en IR et aux caractéristiques RMN révèlent l'incidence de la substitution photochimique du greffon $Mn(CO)_3$ par des phosphines et phosphites sur la force des liaisons métal—ligand des dérivés cymantréniques. Pour les composés pseudo-tétraédriques à atome de manganèse asymétrique, la chiralité du métal et la diastéréotopie consécutive à cette chiralité sont mises en évidence par RMN. Pour tous les composés, la présence d'atomes de phosphore se manifeste dans certaines caractéristiques RMN qui sont analysées.

* Precedent memore de cette sene voir ref. 25

Introduction

La possibilité de substitution photochimique, par des ligands σ ou π donateurs, des carbonyles du greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$ dans des dérivés cymantréniques a été, depuis sa mise en évidence par Strohmeier et Gerlach [1] largement exploitée. De nombreux complexes, dérivés du cymantrène par mono- ou disubstitution, ont été isolés [2-4]. Toutefois, aucune étude d'ensemble de la modification de la molécule, engendrée par cette substitution, n'a été réalisée. Or cette modification se manifeste dès les premiers essais de substitution ultérieure que nous avons tentés sur des complexes monosubstitués, dans un contexte général d'accès à des molécules à manganèse chiral, optiquement actives [5]. La possibilité de disubstitution de molécules monosubstituées et la stabilité des complexes révèlent l'incidence de ces substitutions sur la force des liaisons métal-ligand qu'illustre la variation des fréquences de vibration observées en IR ainsi que celle des valeurs de pK_a ou celle des caractéristiques RMN. Outre celles consécutives à la substitution des carbonyles, l'asymétrie du manganèse induit des modifications des caractéristiques RMN révélatrices de la diastéréotopie et de la diastéréoisométrie engendrées, modifications que nous nous sommes attachés à préciser.

Résultats et discussion

I Substitution photochimique des carbonyles du greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$ et force des liaisons métal-ligand

La liaison métal-ligand dans les composés $\approx (\text{RR}'\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$ est la superposition de deux liaisons : une liaison σ , pour laquelle le ligand est le donneur et le métal l'accepteur, et une liaison π , désignée sous le nom d'effet retour, dans laquelle le métal joue le rôle de donneur pour le ligand, à condition que celui-ci possède des orbitales antiliantes de niveau énergétique favorable à leur recouvrement par les orbitales occupées du métal. L'intensité du phénomène d'effet retour est évidemment plus forte pour un CO fortement attracteur que pour les phosphines ou phosphites d'effet global donneur, ainsi qu'il ressort d'études de protonation, réalisées en séries benchrotrénique [6] ou cymantrénique [7] et de celles de substitution électrophile des hydrogènes cyclopentadiényles [8]. La liaison $\text{M} \rightleftharpoons \text{L}$ présente ainsi un caractère de double liaison bien plus marqué pour $\text{L} = \text{CO}$ que pour $\text{L} = \text{PR}_3$. Plus ce caractère de double liaison est important pour $\text{L} = \text{CO}$ et plus la liaison $\text{M} \rightleftharpoons \text{CO}$ est forte. En effet il s'agit dans ce cas d'une interaction $d_{\pi}(\text{Mn}) - p_{\pi}^*(\text{CO})$ et la force de l'effet retour détermine celle de la liaison $\text{M} \rightleftharpoons \text{L}$ [9]. Tout accroissement de la densité électronique sur le métal, en accentuant l'effet retour, favorise la forme II au détriment de la forme I et renforce ainsi la liaison $\text{M} \rightleftharpoons \text{CO}$ (éq. 1)



Inversement, la force de la liaison $\text{M} \rightleftharpoons \text{PR}_3$, qui correspond à une interaction

* Co désigne le cycle cyclopentadiényle substitué ou non

$d_{\pi}(\text{Mn})-d_{\pi^*}(\text{P})$ peu importante est régie par celle de la liaison σ [9b,10] Une augmentation de la densité électronique sur le métal affaiblit donc la liaison $\text{M} \rightarrow \text{PR}_3$. La connaissance du sens des modifications apportées à la charge du métal permet donc de prévoir les variations de la force de la liaison métal-ligand. Or les substitutions photochimiques réalisées à l'aide de phosphites et phosphines mettent en évidence, ainsi que nous l'avons montré dans un mémoire précédent [5] — et en accord avec des essais de protonation par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [7] ou d'interaction avec les acides de Lewis tels que SnCl_4 [11], négatifs pour le cymantène mais positifs pour son dérivé substitué par PPh_3 avec comme site d'attaque le métal [12] — l'accroissement de la densité électronique sur le manganèse lors du remplacement d'un carbonyle globalement accepteur par ces ligands à caractère donneur prédominant. Diverses propriétés de la molécule doivent s'en trouver modifiées et nous nous sommes proposés de mettre en évidence ce phénomène par ses incidences sur les valeurs de $\text{p}K_{\alpha}$ d'acides cymantrénoïques substitués, précédemment synthétisés [5] et les caractéristiques IR et RMN de dérivés cymantrénoïques également substitués [5].

1 Etude de l'évolution du $\text{p}K_{\alpha}$ des acides cymantrénoïques substitués en fonction des ligands L^1 et L^2

La perméabilité électronique de la molécule $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ a été démontrée [8]. Il y a transmission des effets électroniques d'un ligand aux autres ligands, ce transfert s'effectuant à travers le métal via un mécanisme inductif [13]. L'accroissement de la densité électronique sur le métal accentuant la rétro-coordination métal-ligand, si l'on considère le ligand cycle cyclopentadiényle pour lequel des essais de substitution électrophile des hydrogènes ont révélé un renforcement de la densité électronique sur la liaison C—H après substitution d'un carbonyle du greffon par PPh_3 [14,15], la force des acides $(\text{CpCO}_2\text{H})\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$ doit refléter l'effet plus ou moins fortement donneur des phosphites et phosphines substituant le greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3$. En série cymantrénoïque, aucune recherche n'ayant été entreprise dans ce sens, nous avons réalisé une étude d'ensemble des $\text{p}K_{\alpha}$ des acides des types I et II dérivés des acides cymantrénoïques par substitution du greffon [5] (voir figure au-dessous).

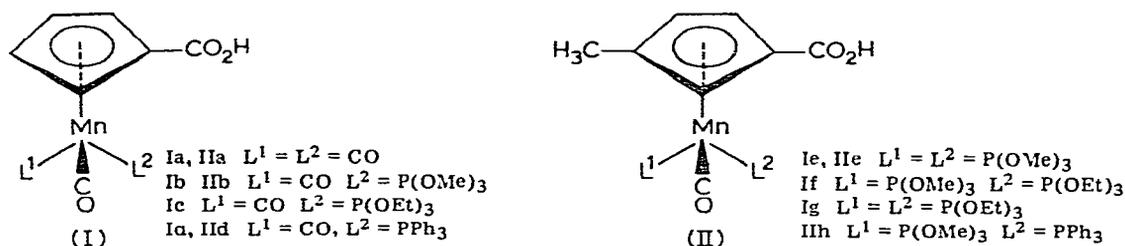


TABLEAU 1

$\text{p}K_{\alpha}$ DES ACIDES Ia—IIh

	Ia	IIa	Ib	IIb	Ic	Id
$\text{p}K_{\alpha}$	5 55	5 60	6 05	6 10	6 15	7 00
	IId	Ie	IIe	If	Ig	IIh
$\text{p}K_{\alpha}$	7 15	6 85	7 05	6 95	7 10	7 50

Les valeurs des pK_a , retranscrites dans le Tableau 1, sont représentatives de l'incidence du remplacement d'un ou plusieurs carbonyles par des ligands phosphorés sur la densité électronique du cycle cyclopentadiényle. Elles mettent en évidence que cette augmentation est fonction des forces relatives des donneurs et du nombre de substitutions effectuées sur le manganèse

On constate pour les acidités des composés monosubstitués l'ordre décroissant $P(OMe)_3 > P(OEt)_3 \gg PPh_3$, séquence identique à celle des dérivés benchtrotréniques isologues [16] et valable également pour les acidités des acides disubstitués, symétriquement ou dissymétriquement. Le caractère nettement plus donneur de la phosphine comparée aux phosphites, déjà mis en évidence [17], se trouve à nouveau démontré.

Ces valeurs confirment la classification qui découle de façon qualitative des observations relatives à la saponification des esters. Seule est possible à froid, par la potasse méthanolique, la saponification des esters I'a et II'a. Pour tous les autres composés, il est nécessaire de chauffer à reflux, le temps requis étant fonction de la force de l'acide, complète en quelques heures pour les dérivés monosubstitués par $P(OMe)_3$ et $P(OEt)_3$, la saponification est incomplète dans les mêmes conditions pour le dérivé monosubstitué par la triphénylphosphine ou les dérivés disubstitués, celle de l'ester II h n'étant encore que partielle au bout de 16 heures d'ébullition.

2 Mise en évidence par étude des vibrations carbonyle de l'accroissement de la rétrocoordination

Renforcement de la liaison Mn—CO Tout accroissement de la densité électronique sur le manganèse induit celui de la rétrocoordination métal—ligand. Si le ligand considéré est un groupe carbonyle appartenant au trépied, la prédominance de la forme II (voir éq. 1) doit entraîner un abaissement de la fréquence observée en IR pour la vibration carbonyle. Cette manifestation de l'accroissement de la rétrocoordination a été mise en évidence pour quelques dérivés monosubstitués $CpMn(CO)_2L$ [8,18]. Les composés, dérivés du cymantène, que nous avons synthétisés [5] représentent un éventail assez ouvert des différentes sources de modification de la densité électronique sur le métal, nous avons relevé pour les vibrations carbonyle relatives au greffon les fréquences IR reportées dans le Tableau 2.

Leur analyse critique permet de conclure au caractère général du transfert électronique du métal vers le carbonyle, et par là-même, au renforcement de la liaison $Mn \rightleftharpoons CO$. Les spectres des composés monosubstitués présentent deux bandes de vibration, correspondant l'une, A' , au mode symétrique, l'autre, A'' , au mode antisymétrique dans une symétrie locale C_2 . On constate un abaissement de la fréquence lorsque la basicité du ligand phosphoré augmente. Il en est de même pour les dérivés disubstitués.

La comparaison des trois séries ($R = CH_3$, $R = CO_2CH_3$ et $R = CO(CH_2)_2CO_2CH_3$) permet en outre de voir l'incidence de l'effet donneur ou attracteur du substituant R du cycle, et de son intensité, sur la densité électronique du manganèse.

Vibrations carbonyle des substituants acylés du cycle cyclopentadiényle

L'abaissement de la fréquence $\bar{\nu}(CO)$ dans les composés $(CpCOR)Mn(CO)L^1L^2$ doit constituer une des manifestations de l'incidence du remplacement d'un ou deux carbonyles par les phosphites et phosphines.

L'ensemble des valeurs observées pour les fréquences des vibrations carbonyle

TABLEAU 2

FREQUENCES IR DES CARBONYLES (cm^{-1}) DU TREPIED DES COMPOSES $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$

$R = \text{CH}_3$						
L^1	CO	CO	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	
L^2	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	PPh_3	$\text{P}(\text{OMe})_3$	PPh_3	
$\bar{\nu}_1$	1936	1930	1925	1845	1832	
$\bar{\nu}_2$	1869	1865	1860			
$R = \text{CO}_2\text{CH}_3$						
L^1	CO	CO	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$
L^2	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	PPh_3	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$
$\bar{\nu}_1$	1946	1943	1920	1883	1873	1862
$\bar{\nu}_2$	1887	1872	1869			
$R = \text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$						
L^1	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$		
L^2	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	PPh_3		
$\bar{\nu}_1$	1942	1872	1867	1839		
$\bar{\nu}_2$	1881					

dans les séries $(\text{CpCO}_2\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$ et $[\text{CpCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3]\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$ (Tableau 3) apporte ainsi la preuve du transfert électronique du métal vers le cycle cyclopentadiényle

Le caractère fortement donneur de la phosphine PPh_3 apparaît ici encore nettement, et est très supérieur à celui des phosphites $\text{P}(\text{OMe})_3$ et $\text{P}(\text{OEt})_3$

3 Mise en évidence, par étude des caractéristiques RMN, du transfert électronique métal \rightarrow cycle

Les glissements chimiques des protons appartenant soit au cycle cyclopentadiényle, H_a et H_b (Fig 1), soit à ses substituants tels que le groupement méthyle pour les dérivés du méthylcymantène constituent une caractéristique de la molécule dont les variations sont conditionnées par celles de la densité électronique sur les liaisons C—H ou C— CH_3

Leur étude révèle que, comparativement à ceux des protons équivalents des dérivés cymanténiques, les signaux des protons cyclopentadiényliques ou méthyliques sont déplacés, de façon générale, vers les champs forts et ce, d'autant plus

TABLEAU 3

FREQUENCES IR DES CARBONYLES (cm^{-1}) DES COMPOSES $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$

$R = \overset{*}{\text{C}}\text{OOCH}_3$							
L^1	CO	CO	CO	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$
L^2	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	PPh_3	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$
$\bar{\nu}(\text{CO})^*$	1734	1726	1724	1714 1709 ^a	1721	1720	1718
$R = \overset{**}{\text{C}}\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{**}{\text{C}}\text{OOCH}_3$							
L^1	CO	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$		
L^2	CO	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OEt})_3$	PPh_3		
$\bar{\nu}(\overset{**}{\text{C}}\text{O})$	1741	1738	1736	17351	1721		
$\bar{\nu}(\overset{**}{\text{C}}\text{O})$	1689	1681	1668	1666	1653		

^a Pour CpCH_3

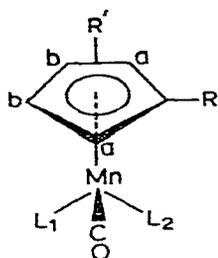


Fig 1

que l'effet donneur des ligands est important C'est ainsi que pour le composé $(\text{CpCOCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$, le signal relatif aux protons H_a passe de δ 5.39 ppm (pour $\text{L}^1\text{L}^2 = \text{CO}$) à 5.21 ppm (pour $\text{L}^1 = \text{CO}$, $\text{L}^2 = \text{P}(\text{OMe})_3$) et à 4.95 ppm (pour $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{P}(\text{OMe})_3$)

Le grand nombre de composés testés permet de conclure au caractère général de cette propriété, déjà révélée pour quelques composés [19] Ainsi le remplacement d'un ou deux carbonyles par les phosphites et phosphines induit un blindage des protons du cycle dont l'intensité correspond encore à la séquence $\text{PPh}_3 \gg \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(\text{OMe})_3$ Ce phénomène met parfaitement en évidence l'accroissement de la rétrocoordination métal—cycle

II Incidence de l'asymétrie du manganèse créée par substitution photochimique sur les caractéristiques RMN des composés $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2$ Diastéréotopie Diastéréoisométrie

1 Mise en évidence de protons ou groupements diastéréotopes

La création d'une asymétrie sur le manganèse induit une diastéréotopie dans la molécule La non-équivalence magnétique des groupements méthyles a ainsi été mise en évidence pour $\text{L}^2 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, avec $\text{L}^1 = \text{NO}$ [20] Nous nous sommes attachés à montrer qu'un tel phénomène était observable au niveau du cycle cyclopentadiényle En effet, aucune étude de RMN n'avait révélé l'incidence de la chiralité du manganèse sur la non équivalence des protons H_a et H'_a ou H_b et H'_b , or celle-ci avait été observée pour des composés cyantréniques pour lesquels le substituant R du cycle est porteur d'un carbone C_α asymétrique [21] De plus, certains travaux la laissaient pressentir [22]

L'étude que nous avons réalisée révèle l'importance des deux substituants L^1 et L^2 . Ceux-ci doivent être suffisamment différents pour que la diastéréotopie des protons H_a et H'_a ou H_b et H'_b se manifeste nettement C'est ainsi que, pour $\text{L}^1 = \text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{L}^2 = \text{P}(\text{OEt})_3$ avec $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ou $\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, la non équivalence des protons H_a et H'_a ou H_b et H'_b ne se révèle que par la complexité nouvelle des signaux relatifs à ces protons pour lesquels, en absence d'asymétrie centro-métallée, on observe des triplets (Tableau 4). Par contre, pour $\text{L}^1 = \text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{L}^2 = \text{PPh}_3$ (avec $\text{R} = \text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) le phénomène est pour la première fois parfaitement illustré: le spectre de ce composé présente quatre multiplets complexes, à δ 4.96 et 4.76 ppm pour les H_b , et à δ 4.01 et 3.76 ppm pour les H_a . Ce résultat est particulièrement intéressant car pour un exemple

récent de diastéréotopie, seuls les protons H_a du composé $(CpC_2H_5)Mn(CO)(NO)(PPh_3)^+PF_6^-$ apparaissent diastéréotopes [23]

La mise en évidence de la diastéréotopie des protons cyclopentadiényles devient ainsi une méthode élégante de détection de la chiralité du manganèse. Une disubstitution symétrique sur le cycle peut, inversement, être révélée par ce même phénomène, ainsi, les deux groupes méthyles du (diméthyl-1,3 cyclopentadiényle) manganèse carbonyle triphénylphosphine triméthylphosphite deviennent magnétiquement non équivalents (δ_1 1.86 ppm, δ_2 1.93 ppm)

2. Détection de la diastéréoisométrie par étude des caractéristiques RMN

Lorsqu'à la chiralité du métal vient se superposer l'asymétrie planaire du cycle cyclopentadiényle dissymétriquement substitué, il y a création de diastéréoisométrie. La mise en évidence par RMN de ce phénomène repose sur la différenciation de certains groupements dans les formes diastéréoisomères. L'étude des spectres RMN des composés révèle immédiatement la diastéréoisométrie apparue. Dans le spectre très complexe du "brut" obtenu par substitution photochimique par la triphénylphosphine d'un des deux ligands $P(OMe)_3$ du composé $[(CH_3-3)CpCO_2CH_3]Mn(CO)[P(OMe)_3]_2$ on relève deux signaux pour chaque proton H_a ou H_b ainsi que pour chaque groupement méthyle présent dans la molécule, les différences $\Delta\delta$, calculées d'après les caractéristiques des produits isolés, étant significatives ($\Delta\delta(CH_3)$ 0.3 ppm)

L'analyse des spectres RMN permet donc de détecter la présence de couples de diastéréoisomères sans qu'il soit nécessaire de procéder à leur séparation préalable.

III Manifestation de la présence du phosphore dans la molécule par son incidence sur les caractéristiques RMN

Au cours des études exposées ci-dessus, diverses caractéristiques apparaissent comme révélatrices de l'influence du phosphore.

Aux protons cyclopentadiényles correspondent des signaux dédoublés par couplage avec le phosphore ($J(^{31}P-HCp) \approx 1.3-2$ Hz). Cette valeur qui correspond à un couplage lointain est en accord avec les constantes connues [19c]. Ce couplage est particulièrement évident dans certains composés comme le (méthylcyclopentadiényle) manganèse dicarbonyle triméthylphosphite pour les protons cyclopentadiényles duquel on observe un doublet d'intensité 4, situé à 4.40 ppm (J 2 Hz).

Pour le dérivé correspondant, monosubstitué par la triphénylphosphine, on note une particularité très intéressante. Le signal des protons cyclopentadiényles est constitué de deux triplets d'intensité 2 chacun, dédoublés par le couplage avec le phosphore qui apparaît donc encore ($J \approx 1.3$ Hz) mais une propriété tout à fait remarquable s'en dégage, la différenciation des protons H_a des protons H_b , inexistante dans les dérivés du méthylcymantène. Il en est de même en série de l'éthylcymantène substitué par PPh_3 , $P(CH_2Ph)_3$ ou $P(OPh)_3$ [19c]. Des considérations de différences de population des diverses conformations du greffon permettent de rendre compte de ce phénomène.

Si le couplage des protons cyclopentadiényles avec le phosphore possède un caractère général pour tous les dérivés cymanténiques substitués envisagés, celui

des méthyles substituant le cycle n'apparaît que pour le composé $[\text{Cp}(\text{CH}_3\text{-3})\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ ($J(\text{CH}_3\text{-P}) \approx 1$ Hz).

Avant de conclure cette étude des principales caractéristiques en relation avec la substitution du greffon par des phosphites et phosphines qui différencient les spectres des composés substitués de leurs précurseurs cymantraniques, il faut signaler la possibilité de détection d'un dérivé disubstitué par la triméthylphosphite. Alors que les spectres des dérivés dissymétriquement substitués $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})\text{LP}(\text{OMe})_3$ ou des composés monosubstitués $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ présentent tous un doublet d'intensité 9 résultant du couplage des protons méthyliques avec le phosphore ($J \approx 11$ Hz) le signal relatif aux groupements méthyles des dérivés symétriquement disubstitués par $\text{P}(\text{OMe})_3$, $(\text{CpR})\text{Mn}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ est un triplet 1/2/1, d'intensité 18. Ce triplet a été analysé comme un cas spécial d'un système $X_9AA'X'_9$ dans lequel la constante $J(\text{P-P})$ est forte [24]. La constante $J(\text{P-H})$ est en première approximation égale à la séparation des deux pics extérieurs soit 11 Hz équivalente donc à la constante relevée pour les composés nomosubstitués. La présence d'un tel triplet, à environ δ 3.60 ppm, permet donc de conclure immédiatement à la disubstitution symétrique du greffon par le triméthylphosphite. L'incidence du phosphore sur les caractéristiques RMN offre ainsi, outre les particularités intéressantes signalées, la possibilité de préciser certains facteurs de structure.

Partie expérimentale

Détermination des pK_a

Elle a été effectuée sur des solutions d'acides 25×10^{-4} M dans du diglyme aqueux à 50%, l'éthanol ayant été éliminé pour des raisons de solubilité. Les solutions, préparées immédiatement avant dosage, ont été titrées par de la soude 0.05 N au moyen d'un pH mètre Beckman H3, l'électrode de mesure étant en verre, celle de référence au calomel saturé. L'échelle des pH sur le titrateur a été vérifiée à l'aide des tampons pH 4.00 (acide phtalique) et pH 6.50 (Radiometer S 1001).

Divers essais ont prouvé la reproductibilité des déterminations des pK_a à 0.05 unité près. Les variations de ces valeurs en fonction de la dilution sont sensiblement du même ordre de grandeur. Ainsi, pour les composés $[(\text{CH}_3\text{-3})\text{CpCO}_2\text{H}]\text{-Mn}(\text{CO})_3$ et $(\text{CpCO}_2\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$, les pK_a passent respectivement de 5.60 et 6.05 pour des solutions 25×10^{-4} M à 5.55 et 5.95 pour des solutions 5×10^{-3} M.

Spectrophotométrie infra-rouge

Les relevés des fréquences des vibrations carbonyle ont été faits sur spectrographes Beckman, double faisceau, modèle IR 5A et Perkin-Elmer 221, à prisme LiF , avec des cellules de 1 mm d'épaisseur en NaCl . Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone Merck.

Spectrométrie RMN

Les spectres ont été enregistrés à 38°C, pour des solutions de composés dans le deutérochloroforme, à l'aide d'un appareil VARIAN 60A, 60 Mc. Le tétraméthylsilane (TMS) a été pris comme référence interne, les déplacements chimiques, δ , sont exprimés en ppm et les constantes de couplage J en Hz.

Bibliographie

- 1 W Strohmeier et K.L Gerlach Z Naturforsch B, 15 (1960) 675.
- 2 R Dabard et M Le Plouzennec Bull Soc Chim Fr, (1972) 3594
- 3 A N Nesmeyanov D N Kursanov, V N Setkina, V D Vil'chevskaya, N K Baranetskaya A I Krylova et L A Glushenko, Dokl Akad Nauk SSSR 199 (1971) 1336
- 4 T H Kruck et V Krause, Z Naturforsch B, 27 (1972) 302
- 5 F Le Moigne, R Dabard et M Le Plouzennec, J Organometal Chem, 122 (1976) 365
- 6 B V Lokshin, V I Zdanovich, N D Baranetskaya V N Setkina et D N Kursanov J Organometal Chem 37 (1972) 331
- 7 B V Lokshin A G Ginzburg V N Setkina, D N Kursanov et I B Nemurovskaya, J Organometal Chem, 37 (1972) 347
- 8 D N Kursanov, V N Setkina, A G Ginzburg et A E Yudkevich, Izv Akad Nauk SSR Ser Khim (1969) 2842
- 9 (a) V Strohmeier et H Hellmann, Chem Ber 98 (1965) 1598 (b) W Strohmeier J F Guttenberger et G Popp Chem. Ber 98 (1965) 2248
- 10 W. Strohmeier et H Hellmann Chem Ber 96 (1964) 2859
- 11 A G Ginzburg B V Lokshin, V N Setkina et D N Kursanov, J Organometal Chem 55 (1973) 357
- 12 (a) A G Ginzburg, L A Fedorov P V Petrovskii, E J Fedin, V N Setkina, D N Kursanov J Organometal Chem 73 (1974) 77 (b) A G Ginzburg P O Okulevich V N Setkina G A Panosyan et D N Kursanov, J Organometal Chem 81 (1974) 201
- 13 A G Ginzburg V N Setkina et D N Kursanov Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim (1971) 177
- 14 A G Ginzburg I B Nemurovskaya V N Setkina et D N Kursanov Dokl Akad Nauk SSSR, (1973) 1353
- 15 V N Setkina A G Ginzburg N V Kislyakova D N Kursanov Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1971 434
- 16 G. Jaouen et R Dabard J Organometal Chem 72 (1974) 377
- 17 F G Cotton et G Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3e ed, Interscience New-York 1972 p 7-9
- 18 M Herberhold et H Brabetz Chem Ber 103 (1970) 3909
- 19 (a) R B King Inorg Chim. Acta 2 (1968) 451 (b) M Herberhold et C R Jablonski, Chem Ber 102 (1969) 778, (c) A G Ginzburg, B V Lokshin, V N Setkina et D O Okulevich Zh Obsch Khim, 42 (1972) 514
- 20 H Brunner H D Schundler E Schmidt M Vogel, J Organometal Chem 24 (1970) 515
- 21 (a) D N Kursanov Z N Parnes, N M Loim N E Kolobova I B Zlotina P V Petrovskii et E I Fedin J Organometal Chem 44 (1972) C15, (b) N M Loim, D N Kursanov, Z N Parnes N N Sul'dwa et E I Fedin, J Organometal Chem 52 (1973) C33 (c, N M Loim L A Malutschenko Z N Parnes et D N Kursanov J Organometal Chem 108 (1976) 363
- 22 T A James et J A McCleverty J Chem Soc A (1970) 850
- 23 A G Ginzburg V N Setkina P V Petrovskii, V.I Robas et D N Kursanov Koord Khim, 1 (1975) 1542
- 24 (a) N J Coville et I S Butler, J Organometal Chem, 64 (1974) 101 (b) R K Harris, Can J Chem 42 (1964) 2275
- 25 G Simonneaux G Jaouen R Dabard et P Guenot J Organometal Chem 132 (1977) 231