

INSERTION D'ALLENES

III *. EQUILIBRES CONFORMATIONNELS DE COMPLEXES η^3 -ALLYL-CYCLOPENTENONES DU MOLYBDENE

J.L. ROUSTAN **, J.Y. MEROUR ***, C. CHARRIER ‡, J. BENAÏM †† et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, ERA 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 - Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

η^3 -Allylcyclopentenone complexes of molybdenum and tungsten are obtained by treating homoallynic bromides with η^5 -cyclopentadienyl-molybdenum or -tungsten tricarbonyl anions. Conformational equilibria were observed and studied by NMR. The results can be explained by assuming that the dominant factor is a steric interaction between the cyclopentadienyl ring and the substituents on the η^3 -allyl ligand. According to the NMR data one of the compounds was in a B *exo* conformation. This conclusion was asserted by an independent study using X-ray diffraction techniques.

Résumé

Les complexes η^3 -allylcyclopentenones du molybdène et du tungstène sont obtenus par réaction de bromures homoalléniques avec les anions η^5 -cyclopentadienyl molybdène (ou tungstène) tricarbonyl. Un équilibre conformationnel a été observé et étudié par RMN. Les résultats sont facilement rationalisés en faisant l'hypothèse que le facteur dominant est une interaction stérique entre le cycle du cyclopentadiène et les substituants du ligand η^3 -allyle. En accord avec les valeurs de RMN un des composés a été admis être en conformation B *exo*. Cette conclusion a été confirmée par une étude indépendante par diffraction des rayons X.

* Pour partie II voir réf. 1.

** Adresse actuelle: Université d'Ottawa, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Chimie, Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada).

*** Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie-IV, U.E.R. Sciences, Université d'Orléans, 45045 Orleans Cédex (France).

‡ Equipe IRCHA-CNRS, Laboratoire du C.N.R.S., 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France).

†† Centre Universitaire de Toulon, U.E.R. Sciences et Techniques, 83130 La Garde (France).

Introduction

La réaction de cyclisation d'halogénures homoalléniques en ligand η^3 -allylcyclopenténone [1] a été étendue aux complexes du molybdène et du tungstène.

Un des aspects les plus intéressants des complexes η^3 -allyliques de ces métaux est qu'ils sont souvent le siège d'équilibres conformationnels.

Le complexe I, le premier membre de cette classe est constitué de deux conformères en équilibre. Une isomérie de type *cis-trans* avait été initialement considérée [2]. Cette hypothèse avait été jugée par la suite peu vraisemblable [3].

Le modèle qui accommode le mieux tous les résultats consiste à admettre un équilibre entre les conformères IA et IB (Fig. 1) [3,4] qui diffèrent par l'orientation du ligand *trihapto* allylique vis à vis du reste de la molécule.

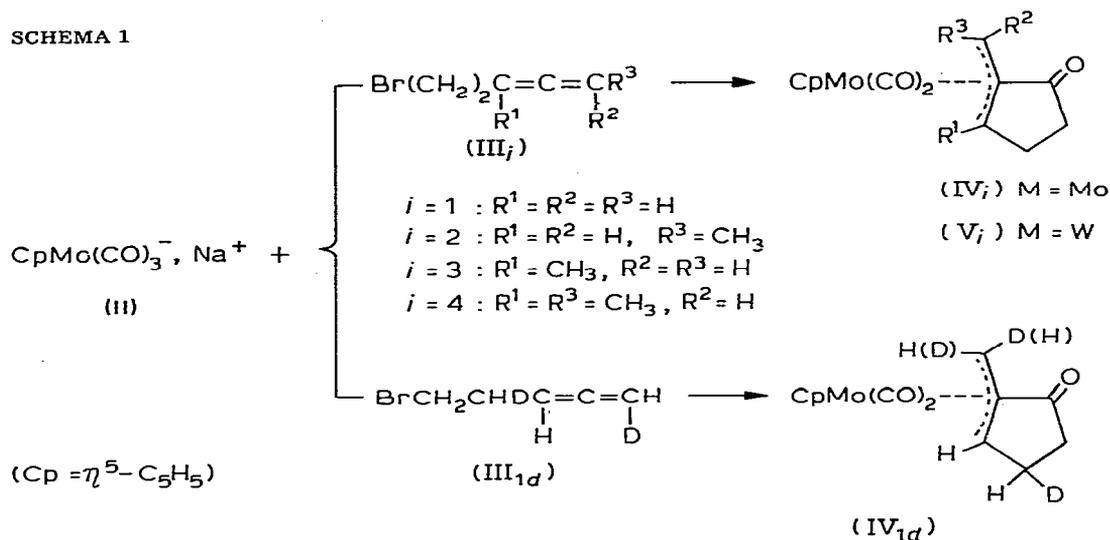
Ce modèle rationalise correctement les déplacements de l'équilibre résultant de l'introduction de substituants sur les carbones du η^3 -allyle, en admettant comme facteur prépondérant une interaction stérique avec le ligand cyclopentadiényle [4]. Une méthode très simple d'identification des conformères a été établie en mettant à profit la variation des déplacements chimiques en RMN des protons allyliques sous l'influence des effets d'anisotropie résultant du remplacement du ligand η^5 -Cp par le ligand η^5 -indényle.

Cette méthode conduit à placer le ligand η^3 -benzylique dans la conformation A [5], ce qui est effectivement observé à l'état solide [6].

Résultats

Alors que la réaction de l'anion $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$ avec les halogénures homoalléniques III_i était rapide à température ambiante [1], la réaction avec l'anion du molybdène II est lente (3–4 jours) à 50°C. Les complexes η^3 -allylcyclopenténones IV_i sont les seuls composés organométalliques à être détectés et isolés du milieu réactionnel (Schéma 1).

SCHEMA 1



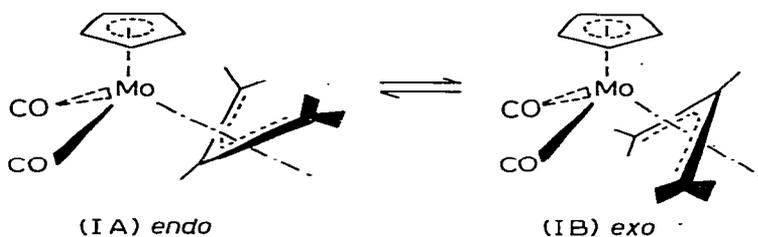


Fig. 1. Les deux conformères A et B.

Ces complexes sont facilement purifiés et séparés du dimère métallique $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ par chromatographie sur colonne d'alumine.

Le cours de la réaction conduisant aux produits de cyclisation IV_i doit être analogue à celui démontré dans le cas des complexes du fer [1]. Cependant, du fait de la plus faible nucléophilie de l'anion du molybdène [7,8], la réaction d'alkylation du métal se produit à une température à laquelle la fermeture du cycle doit être rapide [1] et il n'est pas surprenant qu'aucun intermédiaire réactionnel ne soit détecté.

L'anion du fer, plus réactif, permet donc une étude de la séquence réactionnelle [1] en permettant une métallation de l'halogénure homoallénique à une température où la vitesse de cyclisation est lente.

La structure aux rayons X du complexe IV_2 a été déterminée par Surcouf et Herpin [9]. Le ligand η^3 -allylcyclopenténone est présent dans la conformation B. Le groupe méthyle est en position *anti*.

Les résultats des études spectrographiques de RMN et IR sont présentés Tableaux 1 et 2.

Les spectres de RMN des composés IV_i ($i = 2-4$) sont bien résolus à température ambiante. Par contre, pour les composés IV_1 , IV_{1d} et V_1 , on note un phénomène de coalescence des signaux très marqué (Fig. 2 et 3). Le spectre limite à basse température est obtenu à -40°C dans le chloroforme- d_1 . Il apparaît dans chaque cas deux singulets fins dans la région habituelle de résonance des hydrogènes des ligands *pentahapto* cyclopentadiényles.

D'après ce qui précède, il est désormais définitivement établi qu'un ligand η^3 -allylique peut adopter l'une ou l'autre des conformations A ou B. Il est donc raisonnable de supposer que les équilibres impliquant IV_1 , IV_{1d} et V_1 sont du même type que celui représenté sur la Fig. 1.

Analyse détaillée des spectres du composé IV_1

Dans C_2Cl_4 un des conformères (identifié par la suite comme étant A) devient très minoritaire et les raies de résonance des protons allyliques qui lui sont associés ne sont plus détectables. Les protons appartenant aux formes A et B sont ainsi facilement localisés.

Pour chaque conformère dans CDCl_3 , les positions des protons *gem syn* et *anti* (H^2 et H^3) sont différenciées de celle du troisième proton allylique nécessairement *anti* (H^1) par une monodeutériation sélective du carbone allénique terminal (halogénure III_{1d} , complexe IV_{1d}) (Fig. 3). Outre la modification des raies de résonance, pour certains d'entre eux leurs intégrations sont réduites de moitié comparées à celles obtenues pour IV_1 . Simultanément, puisque la méthode de préparation de l'halogénure III_{1d} implique une monodeutériation du carbone

TABLEAU 1
 ETUDE EN RMN ¹H DES COMPLEXES η^3 -ALLYLCYCLOPENTENONES IV ET V ^a (VOIR AUSSI SCHEMA 1)

Composé	RMN ¹ H (δ , ppm)			Conformère B						$J(R^2-R^3)$ (Hz)		
	R ¹	R ²	R ³	Conformère A			Conformère B					
				Cp	R ¹	R ²	R ³	Cp	R ¹		R ²	R ³
IV ₁ ^b	H	H	H	5.30(s)	4.40 ^f	3.44 ^g	2.24 ^g	5.10(s)	3.60 ^f	3.01(d)	1.28(d)	$J(H^2-H^3)$ (B)
IV ₁ ^d	H	H	H	5.20(s)				5.10(s)	3.48 ^f	3.01(d)	1.23(d)	3
IV ₂ ^c	H	H	CH ₃					5.10(s)	3.84 ^h	3.84(q)	1.15(d)	6.5
IV ₃ ^c	CH ₃	H	H					5.05(s)	1.45(s)	3.05(d)	1.40(d)	3
IV _{4aa} ^e	CH ₃	H	CH ₃					5.0(s)	1.8(s)	4.1(q)	1.55(d)	7
IV _{4as} ^e	CH ₃	CH ₃	H					5.10(s)	1.3(s)	2.1(s)	2.1(s)	
V ₁	H	H	H	5.40(s)	4.05 ^h	3.34(d)	2.10(d)	5.20(s)	3.65 ^h	2.80(d)	1.27(d)	B: $J(H^2-H^3)$ 3 A: $J(H^2-H^3)$ 1.5

^a Varian A60. TMS référence interne. s, singulet; d, doublet, q, quadruplet. Les CH₂ du cycle résonnent en un massif complexe centré vers δ 2.5 ppm. ^b Solvant CDCl₃ à -40 C. ^c Solvant CDCl₃ à 37 C. ^d Solvant C₂Cl₄ à -10 C. ^e Solvant C₂Cl₄ à 100 C. ^f Pseudodoublet large, séparation des pics: 3.5 Hz pour H₁ (A) et 4 Hz pour H₁ (B). ^g Singulet large, largeur à mi-hauteur 4 Hz. ^h Pseudodoublet large, séparation des pics de 4.5 Hz.

TABLEAU 2
 ETUDE PAR IR DES COMPLEXES η^3 -ALLYLCYCLOPENTÉNONES ^a

Composés	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
IV ₁	1965, 1900 (diss.)	1690
IV ₁ ^b	1982, 1911 conformère B 1965, 1884 conformère A	1700
IV ₂	1950, 1880	1690
IV ₃	1950, 1880	1690
IV _{4as}	1945, 1870	1690
V ₁	1960, 1880	1700

^a Perkin—Elmer 457; ν en cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ très fortes; $\nu(\text{C}=\text{O})$ fortes. diss. = dissymétrique. Solvant CHCl_3 .

^b Solvant C_2Cl_4 dans lequel B est fortement majoritaire.

méthylénique en α du système allénique [13,14], la figure de résonance du troisième proton H_1 est aussi modifiée, ce qui permet de le localiser. On constate que ce proton n'est couplé de façon appréciable qu'avec l'un des protons du CH_2 en α .

L'attribution des protons de la forme B peut être effectuée de plusieurs façons équivalentes. Il est préférable d'utiliser les résultats de l'étude structurale du composé IV₂. Sont attribués à la forme B les protons dont les déplacements chimiques sont les plus voisins de ceux du composé IV₂. La résonance de Cp (B), Cp (A), H^1 (B), H^1 (A) (couples de coalescence) est directement déterminée et celles de H^2 (B), H^3 (B) (et donc de H^2 (A) et H^3 (A)) localisées.

Pour compléter l'attribution on a supposé, ce qui est jusqu'à présent la règle générale [5], que pour chaque conformère les hydrogènes *anti* résonnent à champ plus fort que les hydrogènes *syn géminés*.

On peut vérifier aisément que cette attribution est en parfait accord avec les résultats obtenus par ailleurs [5].

On constate que seuls les hydrogènes allyliques *geminés* de la forme B sont couplés entre eux d'une manière significative. Cette observation corrobore les études antérieures ayant porté sur un grand nombre de complexes de ce type dans lesquels les carbones du ligand *trihapto* allylique sont liés à des atomes d'hydrogène ou de carbone.

L'examen des couplages de IV₃ permet de lui attribuer la conformation B. A partir de cette attribution, on déduit que l'isomère A de IV₁ est fortement déstabilisé dans C_2Cl_4 (Tableau 1), ce qui nous apporte une deuxième confirmation de la validité de ces attributions. On constate qu'en infra-rouge (Tableau 2) les fréquences $\nu(\text{CO})$ de l'isomère minoritaire A sont plus hautes que celles de l'isomère majoritaire B, ce qui est exactement la séquence attendue [5].

La comparaison des données relatives à IV₁ (B) et IV₂ montre que la substitution du proton *anti* H^3 par un groupe méthyle déplace de 0.8 ppm vers les champs faibles la résonance du proton *geminé syn* H^2 ce qui est du même ordre de grandeur que le déplacement observé avec des complexes η^3 -crotyliques [10] *. Une dernière particularité du composé IV₁ doit être mentionnée. L'écart entre

* Le remplacement du ligand Cp par un ligand indényle s'accompagne des effets attendus [5]. Les résonances des protons (du complexe A) *anti* H^3 et H^1 sont fortement déplacés vers les champs forts alors que H^2 subit un déplacement vers les champs faibles [11].

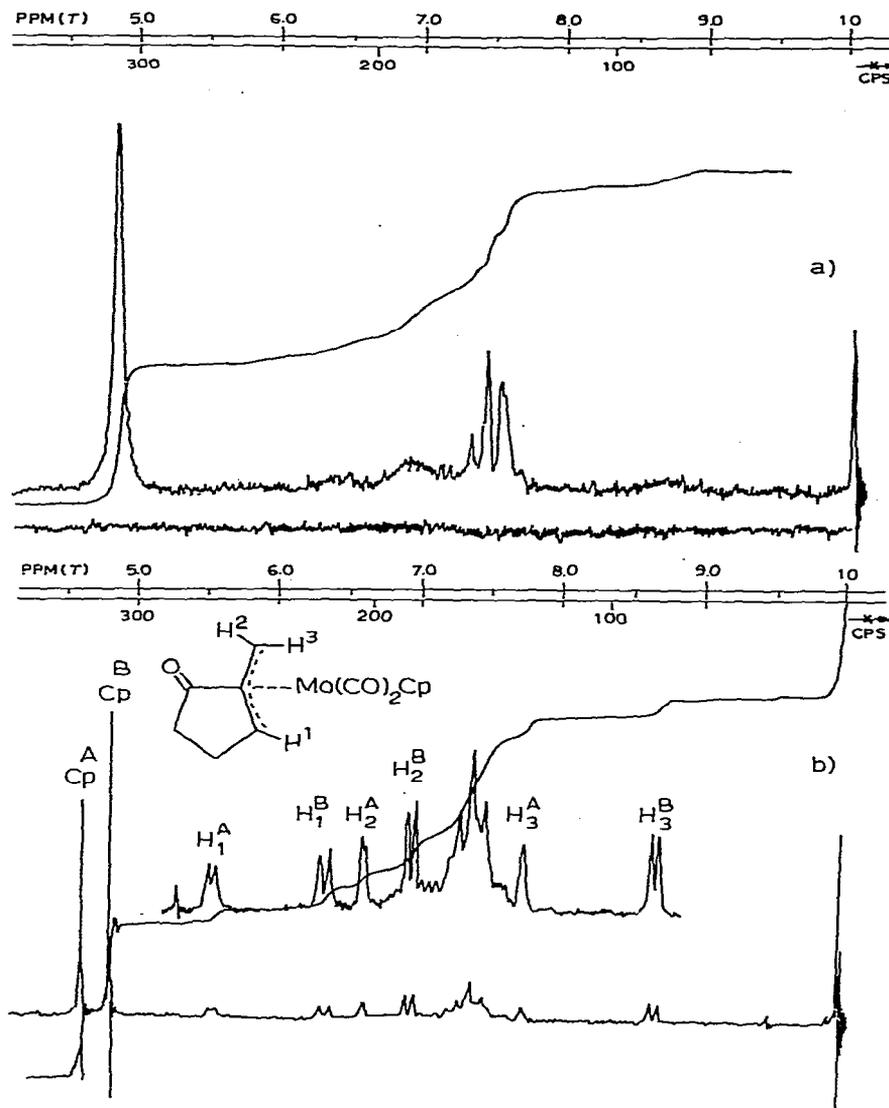


Fig. 2. Spectres RMN ^1H du complexe IV_1 dans CDCl_3 (a) à 37°C ; (b) à -40°C .

les singulets Cp (B) et Cp (A) est nettement plus important que pour les composés étudiés jusqu'ici. En outre la résonance des hydrogènes du Cp de la forme B se situe à champ plus fort que celle du Cp de la forme A, c'est le contraire qui est généralement observé [5]. On remarque aussi que les déplacements chimiques des Cp de IV_1 (B), IV_2 et IV_3 sont très voisins. Ces observations sont aisément expliquées en examinant la structure de IV_2 . On constate que dans cette conformation B les hydrogènes du ligand η^5 -cyclopentadiényle font face au groupe cétonique et doivent subir un effet d'anisotropie de la part de celui-ci. Il n'est donc pas anormal que ces protons résonnent à champ plus fort que d'ordinaire quand le carbone central du η^3 -allyle porte un hydrogène ou un substituant alkyle.

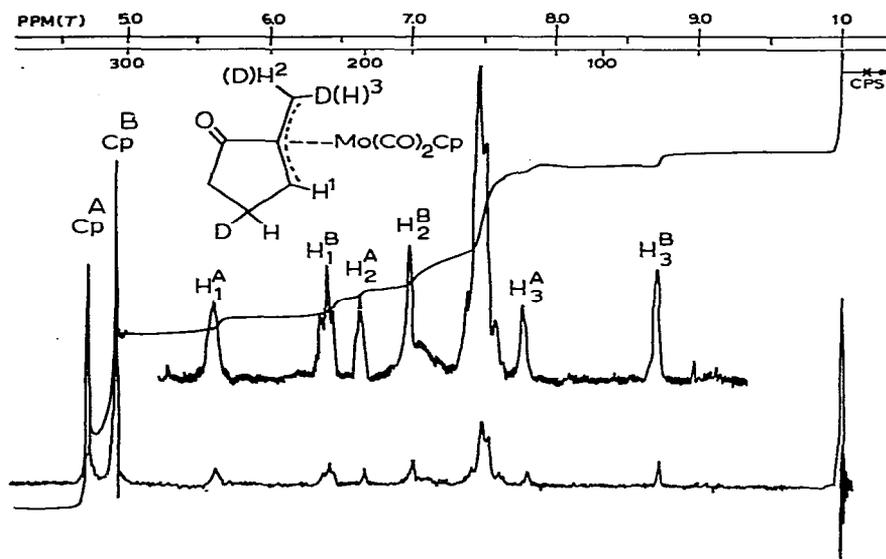


Fig. 3. Spectres RMN ^1H du complexe IV_{1d} , solvant CDCl_3 , $T = -45^\circ\text{C}$.

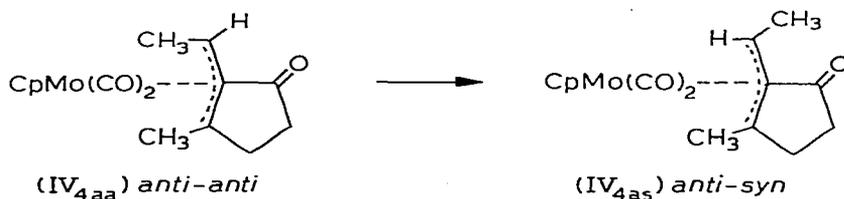
Les paramètres cinétiques de l'isomérisation de IV_1 ont été déterminés, ils sont indiqués dans une partie annexe. Cette isomérisation s'effectue à nouveau sans échange des protons *syn anti* [5].

Examen du composé IV_4

Le composé IV_4 a un comportement particulier qui apporte de nouvelles informations quant au mécanisme de la réaction de cyclisation.

Il est préparé par réaction de l'anion II sur un mélange contenant le bromure III_4 . La réaction de cyclisation est beaucoup plus lente que dans les cas précédents (10 jours). Le mélange réactionnel est traité quand aucune évolution ne devient perceptible par un examen en infra-rouge du milieu réactionnel.

Après plusieurs chromatographies sur colonne d'alumine à température ambiante, un échantillon cristallisé analytiquement pur, a été obtenu et étudié par RMN (Tableau 1). L'étude des spectres montre la présence de deux isomères dans la conformation B. La comparaison avec les données de RMN relatives aux produits précédents et aux complexes η^3 -allyliques crotyliques *syn* et *anti* et diméthyl-1,3 *syn,anti* [10] que nous avions précédemment synthétisés démontre la présence des complexes diméthyl-1,3 *anti,anti* IV_{4aa} (53%) et diméthyl-1,3 *anti,syn* IV_{4as} (47%).



Le chauffage à 100°C dans le tétrachloroéthylène durant une heure convertit

intégralement l'isomère *anti,anti* en isomère *anti,syn*. Il est aussi à remarquer que le composé IV₂ est stable dans les mêmes conditions.

Discussion

Le modèle des interactions stériques entre les substituants du η^3 -allyle et les hydrogènes du η^5 -cyclopentadiényle est pleinement satisfaisant pour expliquer le déplacement de l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ résultant du remplacement d'un hydrogène par un groupe méthyle.

Suivant ce modèle, dans la forme A les interactions principales concernent les substituants en position *anti*. On en déduit que le remplacement d'un hydrogène par un groupe méthyle doit augmenter ces interactions et destabiliser d'autant A par rapport à B ce qui est effectivement observé.

Toutes les attributions des spectres de RMN discutées précédemment auraient pu être effectuées en considérant uniquement les valeurs des constantes de couplage, les déplacements chimiques et les fréquences $\nu(\text{CO})$, en utilisant les règles précédemment énoncées [5]. Ayant démontré que le composé IV₂ est effectivement dans la conformation prédite par ces règles met en lumière leur validité.

L'étude structurale aux rayons X d'un des complexes IV₂ ou IV₃ était intéressante car elle permettait: d'établir la première structure d'un composé en conformation B, et de valider l'hypothèse relative à la nature du phénomène d'équilibration telle que représentée sur la Fig. 1, de vérifier que les hydrogènes du cyclopentadiényle pouvaient subir un effet d'anisotropie du groupe cétonique, de vérifier si besoin était la structure η^3 -allylcyclopenténone; vérifier la position *anti* du méthyle et démontrer de ce fait la bonne concordance des spectres RMN avec ceux des composés η^3 -crotyliques et diméthyl-1,3 allyliques que nous avons précédemment étudiés [10].

Le composé IV₂ a été choisi de préférence au composé IV₃. En effet on ne pouvait utiliser, pour vérifier qu'il était dans la conformation B, la valeur du couplage *gem syn-anti*, absent en raison de la substitution en R¹. Un deuxième résultat important est relatif au composé IV₄. Avec le groupe métallique CpFe(CO)₂, nous avons précédemment isolé un intermédiaire réactionnel η^1 -acyle η^2 -allénique du type α dans lequel la double liaison $\text{C}(4)=\text{C}(5)$ était coordonnée (Fig. 4).

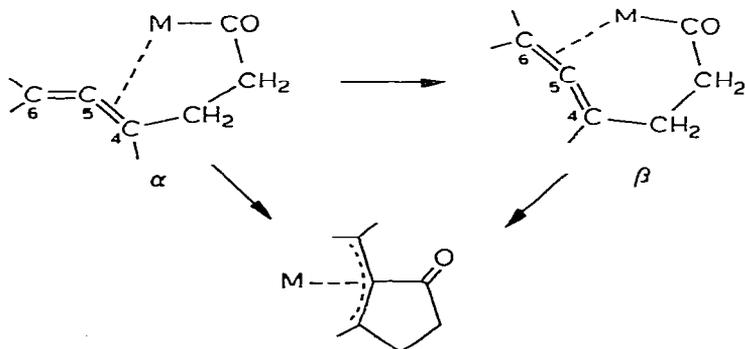


Fig. 4.

Nous avons analysé les conséquences de l'hypothèse suivant laquelle la cyclisation s'effectuait au niveau de cet intermédiaire [1]. Il était noté qu'un arrangement coplanaire ne pouvait être atteint. En fait nous pensons avoir montré que dans le cas d'un système allénique la disposition la plus favorable était un arrangement non plan. Toutefois sur la seule base des résultats obtenus précédemment dans le cas du fer on ne pouvait exclure la possibilité d'une migration 1,2 du métal pour obtenir β à partir de α , puis cyclisation rapide de β . Il nous a semblé que la synthèse d'un complexe disubstitué sur les carbones 4 et 6 pourrait permettre de lever cette incertitude dans le cas le plus favorable.

Certains de nos travaux antérieurs nous permettaient de supposer qu'un complexe η^3 -allylique diméthyl-1,3 *anti,anti* contenant le même fragment métallique que celui utilisé présentement devrait être fortement déstabilisé par rapport à son isomère *anti,sin* [10]. On en déduit que si la cyclisation s'effectue principalement au niveau d'un intermédiaire du type β l'isomère *anti,syn* doit être majoritaire, que la réaction s'effectue de manière concertée ou non. Dans la cyclisation de l'halogénure IV₄, c'est le contraire qui est observé le produit cinétique majoritaire est l'isomère *anti,anti*, le moins stable thermodynamiquement puisque nous avons démontré son isomérisation ultérieure en isomère *anti,syn* *.

Le fait que la réaction de cyclisation soit notablement plus lente pourrait être une bonne indication de l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de fermeture du cycle due au développement d'interactions stériques méthyle—méthyle dans le processus conduisant au produit cinétique *anti,anti*.

En conclusion les résultats de cette dernière réaction suggèrent bien qu'une partie au moins du produit de cyclisation provient directement de l'intermédiaire α pour lequel, très probablement, la coplanarité entre la liaison métal—acyle et la double liaison >C(4)=C(5)< ne peut être réalisée [1].

Enfin, il faut signaler que très récemment, a été publiée une excellente méthode permettant de transformer le ligand η^3 -allylique en ligand η^2 -oléfinique dans des complexes contenant le même groupe métallique que celui utilisé dans cette étude [12]. La possibilité d'une telle transformation couplée à notre cyclisation d'halogénures homoalléniques suggère des voies originales de synthèse de cyclopenténonnes diversement substituées.

Partie expérimentale

Tous les solvants utilisés sont anhydres. Le THF est distillé avant son utilisation sur LiAlH₄. Les réactions de synthèse des organométalliques sont effectuées sous argon ou sous vide. Les chromatographies colonne sont effectuées avec de l'alumine Merck ref 1097. La nomenclature des composés est la même que celle adoptée précédemment [1].

1. Préparation des bromures alléniques

La préparation du bromo-5 pentadiène-1,2, du bromo-1 hexadiène-3,4 et du bromo-1 méthyl-3 pentadiène-3,4 a déjà été décrite [1].

* Dans l'hypothèse où la cyclisation s'effectue aussi bien par α que par β , le pourcentage d'isomère *anti,anti* issu de α est bien entendu supérieur à celui déterminé dans l'échantillon analysé par suite de son isomérisation en isomère thermodynamique dans le milieu réactionnel.

Le bromo-5 pentadiène-1,2 d_2 -1,4 est obtenu par bromuration de l'alcool pentadiène-3,4 ol-1 d_2 -3,5 avec $P(OC_6H_5)_3Br_2$. L'alcool provient de la réduction du pentène-2 yne-4 ol-1 par $LiAlD_4$, et hydrolyse par D_2O .

Le bromo-1 méthyl-3 hexadiène-3,4 a été préparé par une suite de réactions analogues à celles précédemment décrites [15].

Le méthyl-3 hexène-1 yne-4 ol-3 est préparé en premier en ajoutant goutte à goutte 240 g de méthyl vinyl cétone diluée de moitié dans le THF à 2.2 mol de bromure de propynylmagnésium dans 1.1 l de THF à $-10^\circ C$. A la fin de l'introduction le mélange est agité 2 h à température ambiante puis hydrolysé par 2 l d'eau froide saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction par 4×100 ml d'éther, les phases organiques sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé et le résidu distillé sous pression réduite. Rdt. 28%. Eb. $70^\circ C/45$ mmHg. IR: $\nu(-C\equiv C-)$ 2240, $\nu(-OH)$ 3400, 1100, $\nu(-CH=CH_2)$ 1670 cm^{-1} (pur à 95% par CPV sur SE 30). 60 g de l'alcool précédent sont isomérisés en méthyl-3 hexène-2 yne-4 ol-1 en agitant avec 800 ml d'acide sulfurique à 10% durant 2 jours à température ambiante. L'acide est neutralisé avec de la soude à 50% et le milieu réactionnel extrait par 3×100 ml d'éther. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite, Eb. $100-120^\circ C/15-30$ mmHg (IR $\nu(-C\equiv C-)$ 2240, $\nu(-OH)$ 3400, 1050, $\nu(>C=C<)$ 1640 cm^{-1}) (pur à 95% par CPV sur SE 30). Cet alcool est réduit en méthyl-3 hexadiène-3,4 ol-1 par $LiAlH_4$ en suspension dans le THF au reflux durant 20 h (38 g d'alcool + 13 g de $LiAlH_4$ dans 500 ml de THF) (la réduction de cet alcool est très lente dans l'éther, 10% de rendement après 24 h de reflux dans ce solvant). Après hydrolyse et séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium, la distillation du résidu donne l'alcool attendu avec un rendement de 60%, Eb. $73^\circ C/16$ mmHg (pur à 95% par CPV sur SE 30). IR: $\nu(<C=C=C<)$ 1960, $\nu(-OH)$ 3400, 1050 cm^{-1}). La bromuration de cet alcool, soit par PBr_3 , soit par $P(OC_6H_5)_3Br_2$, conduit à un mélange complexe de produits. Un brosylate est alors préparé en faisant réagir 6.2 g d'alcool en solution dans 30 ml de pyridine anhydre avec 16 g de *para*-bromobenzène sulfochlorure ajoutés par portions à la solution maintenue à $0^\circ C$. Après une nuit à $0^\circ C$ durant laquelle le chlorhydrate de pyridine précipite, le milieu est hydrolysé avec 100 ml d'eau froide et le mélange est rapidement extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, 7 g d'une huile sont obtenus ($\nu(<C=C=C<)$ 1960, $\nu(-SO_2-O-)$ 1380 cm^{-1} pureté inconnue). L'huile est rapidement ajoutée à une solution de 10 g de bromure de lithium dans 65 ml d'acétone anhydre. Un précipité floconneux apparaît accompagné d'un échauffement. La solution est chauffée au reflux deux jours puis elle est hydrolysée par 100 ml d'eau et extraite par 50 ml de pentane. Après séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est évaporé. Le résidu (3.5 g) ne peut être distillé. Il est utilisé tel quel dans la réaction avec l'anion du molybdène. L'analyse par CPV (SE 30) indique la présence de deux composés dans les proportions 70/30. Le bromure allénique est présent dans le mélange (IR: $\nu(<C=C=C<)$ 1960 cm^{-1}).

(2) Préparation des composés organométalliques

L'anion du molybdène $CpMo(CO)_3^-$, Na^+ est préparé par addition de 2.64 g (10^{-2} mol) de molybdène hexacarbonyle à une solution de cyclopentadiényl-sodium (0.28 g de sodium pulvérisé avec 1.5 ml de cyclopentadiène fraîche-

ment dépolymérisé dans 60 ml de THF). Le mélange est porté au reflux toute la nuit pour donner une solution jaune ou orange. Le même mode opératoire est utilisé pour préparer l'anion du tungstène $\text{CpW}(\text{CO})_3^-$, Na^+ à partir de 3.52 g (10^{-2} mol) de tungstène hexacarbonyle dans 70 ml de diméthoxyéthane. La solution obtenue après reflux est orange [20].

η^3 -1,1',2'[(Oxo-5' cyclopentène-1')-yl]méthyl (η^5 -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (IV_1). L'anion du molybdène (à partir de 2×10^{-2} mol de $\text{Mo}(\text{CO})_6$) en solution dans 100 ml de THF est chauffé en présence de 2.4×10^{-2} mol de bromo-5 pentadiène-1,2 à 65°C durant 3–4 jours. La solution est filtrée pour éliminer le précipité de bromure de sodium. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu extrait au chlorure de méthylène. Après concentration la solution est chromatographiée sur une colonne d'alumine. Le dimère métallique $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ est élué avec le mélange benzène/pentane (25/75). Le complexe IV_1 (bande jaune) est retenu au sommet. L'élué au benzène détache une bande orange contenant très peu de produit, cette fraction est éliminée. Le complexe IV_1 est élué au chlorure de méthylène. Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est cristallisée dans le mélange chlorure de méthylène/hexane à basse température. La cristallisation est difficile à amorcer. Elle est induite par frottement. Rdt. 55%. F. 120°C . Analyse: Tr.: C, 50.3; H, 3.9 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Mo}$ calc.: C, 50.0; H, 3.9%. $M^+ m/e$ 312.

$(\eta^3$ -1,1',2'[(Oxo-5' cyclopentène-1')-yl]méthyl, d_2 -1,3') (η^5 -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (IV_{1d}). Le même mode opératoire que précédemment à partir de 1.2×10^{-2} mol de bromo-5 pentadiène-1,2 d_2 -1,4.

$(\eta^3$ -1,1',2'[(Oxo-5' cyclopentène-1')-yl]-1 éthyl) (η^5 -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (IV_2). Même mode opératoire que précédemment. Réaction de $\text{CpMo}(\text{CO})_3^-$, Na^+ (à partir de 10^{-2} mol de $\text{Mo}(\text{CO})_6$) avec 1.2×10^{-2} mol de bromo-1 hexadiène-3,4. Le résidu est dissous dans le minimum de benzène et chromatographié sur colonne d'alumine. La quantité de dimère est très faible, il est élué au pentane. L'élué de IV_2 est effectuée avec le mélange benzène/chlorure de méthylène (50/50). Cette fraction est rechromatographiée en utilisant tout d'abord un mélange éluant benzène/pentane (50/50) qui élué une bande colorée en orange contenant très peu de produit (0.2 g, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1960, 1865 cm^{-1} pas de $\nu(\text{C}=\text{O})$). Le composé IV_2 est élué avec le mélange benzène/chlorure de méthylène (50/50). Il est recristallisé dans le mélange chlorure de méthylène/hexane. Rdt. 74%, F. 148°C . Analyse: Tr.: C, 51.5; H, 4.3. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Mo}$ calc.: C, 51.5; H, 4.3%. $M^+ m/e$ 326. Les cristaux utilisés pour la détermination de structure par diffraction des rayons X sont issus d'une cristallisation très lente de IV_2 dans le mélange chlorure de méthylène/hexane maintenu à 0°C durant quatre jours.

$(\eta^3$ -1,1',2'[Méthyl-2' oxo-5' cyclopentène-1')-yl]méthyl (η^5 -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (IV_3). Même mode opératoire que précédemment. Le bromo-5 méthyl-3 pentadiène-1,2 est utilisé en mélange avec le bromo-5 méthyl-3 pentyne-1 (60/40). Ce dernier composé réagit avec l'anion métallique pour donner exclusivement du dimère métallique. La chromatographie est effectuée sur colonne d'alumine. L'élué au mélange pentane/benzène (50/50) sépare successivement une bande orange peu abondante et une bande violette (dimère métallique) qui sont éliminées. Une bande jaune est éluée au benzène. Elle est rechromatographiée deux fois (éluant benzène). On élimine ainsi une fraction

de tête marron peu abondante. La fraction jaune est recueillie. Des cristaux jaune pâle sont obtenus après évaporation du solvant. Le composé IV_3 est recristallisé dans le mélange chlorure de méthylène/hexane. Les cristaux obtenus verdissent à l'air en quelques heures. Rdt. 45% (calculé à partir de la quantité de bromure allénique contenu dans le mélange utilisé). F. 154°C . Analyse: Tr.: C, 51.6; H, 4.3. $C_{13}H_{10}O_3Mo$ calc.: C, 51.5; H, 4.3%.

$(\eta^3-1,1',2'[(\text{Méthyl-2' oxo-5' cyclopentène-1'})\text{-yl}]-1 \text{ éthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylmolybdène}$ (IV_{4aa} , IV_{4as}). Le même mode opératoire que précédemment à partir du mélange de bromures contenant le bromo-1 méthyl-3 hexadiène-3,4 (III_4) (1.8 g de mélange est utilisé).

Le temps de réaction à 60°C est plus long (10 jours). Après filtration, le solvant est évaporé et le résidu extrait avec du chlorure de méthylène. Après évaporation du solvant, le résidu solide est repris par le minimum de benzène et chromatographié sur colonne d'alumine. L'élution au benzène sépare le dimère métallique du complexe η^3 -allylique IV_4 (bande jaune). Celui-ci est rechromatographié deux fois. L'huile obtenue cristallise lentement. L'analyse par RMN (dans $CDCl_3$) indique un mélange de IV_{4aa} (53%) et IV_{4as} (47%). Rdt. 25% (calculé en supposant que le bromure allénique constitue 70% du mélange de bromures utilisé). F. 150°C (mélange initial $IV_{4aa} + IV_{4as}$), F. 214°C (fusion de IV_{4as} après isomérisation totale et recristallisation dans le mélange chlorure de méthylène/hexane). Analyse: Tr.: C, 52.5; H, 4.7. $C_{14}H_{12}O_3Mo$ calc.: C, 52.9; H, 4.7%. M^+ : m/e 340 (après isomérisation totale).

$(\eta^3-1,1',2'[\text{Oxo-5'-cyclopentène-1'}\text{-yl}]\text{méthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonyltungstène}$ (V_1). Même mode opératoire que précédemment. Réaction sur 1.2×10^{-2} mol de bromo-5 pentadiène-1,2 (20% d'excès) à $60-70^\circ\text{C}$ durant 5 jours. Après évaporation du solvant le résidu est extrait au chlorure de méthylène. La solution est concentrée sous vide en présence d'hexane. Le complexe V_1 cristallise facilement. Rdt. 50%. F. 110°C (déc.). Analyse: Tr.: C, 39.0; H, 3.0; W, 46.2. $C_{18}H_8O_3W$ calc.: C, 39.25; H, 3.07; W, 46.4%. M^+ : m/e 400.

Annexe. Etude de l'équilibre conformationnel $A \rightleftharpoons B$ de IV_1

Les profils de raies de résonance des singulets correspondant à Cp (A) et Cp (B) sont enregistrés en gamme 100 sur un appareil Varian A 60 dans $CDCl_3$. Les solutions sont préparées sous argon. La température de la sonde est réglée avec un appareil Varian V 6040. Elle est mesurée par la différence des déplacements chimiques des protons du méthanol. Cette grandeur est convertie en degrés Celsius en utilisant la courbe d'étalonnage de Van Geet [16]. On considère que l'erreur moyenne est de 2°C .

Pour chaque spectre expérimental, un profil de raies est calculé par DNMR 3 [17] modifié pour permettre son utilisation sur un ordinateur CII 10.070 équipé d'un traceur de courbe Benson. La constante de vitesse $k_{A \rightarrow B} = k_{AB}$ et la valeur de la population p_A sont systématiquement changées jusqu'à obtenir une courbe calculée qui se superpose parfaitement à la courbe expérimentale. La valeur de k_{AB} est alors modifiée autour de la valeur optimale. La plus petite variation qui entraîne une déformation significative de la courbe calculée optimale donne l'ordre de grandeur de l'erreur sur k associée à la méthode.

Les données cinétiques (Fig. 5) obtenues sont présentées dans l'ordre: T ($^\circ\text{C}$)/

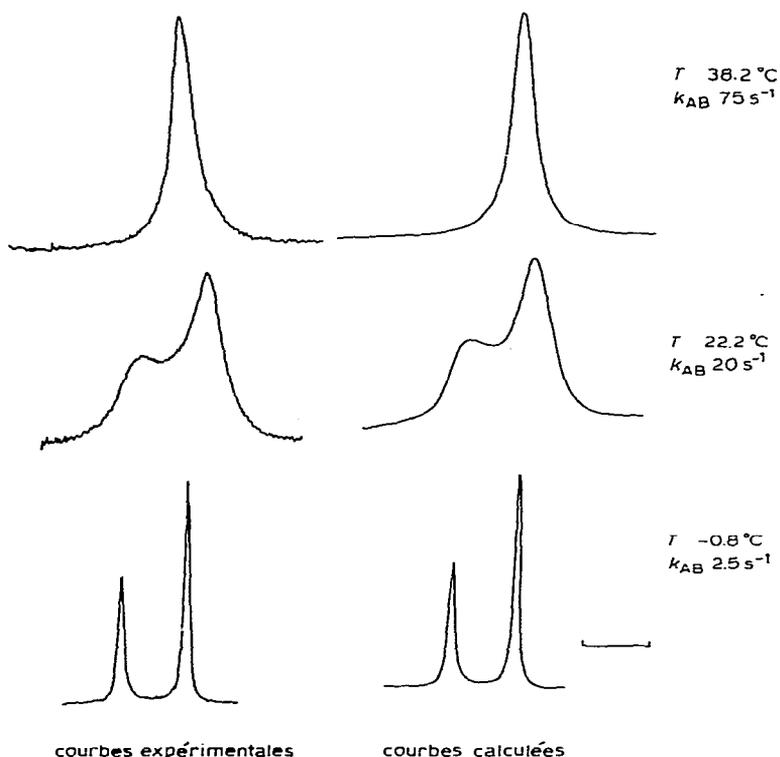


Fig. 5. Quelques courbes expérimentales et calculées des données cinétiques.

$k_{AB}/\Delta k_{AB}/p_A$ — 0.8/2.5/0.2/0.42; 15.7/11.3/0.5/0.41; 22.2/20/1/0.41; 24.5/24/1/0.41; 27.8/35/2/0.41; 38.2/75/5/0.41. La température de coalescence est de $27 \pm 2^\circ \text{C}$.

L'équation d'Eyring est utilisée pour traiter les données cinétiques ainsi obtenues qui sont analysées par la méthode des moindres carrés [18]. Les erreurs sur les paramètres cinétiques ont été calculées en adoptant un intervalle de confiance de 80% [19]. $\Delta G^\ddagger = 15.52 \pm 0.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ (à 25°C), $\Delta H^\ddagger = 14.2 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -4 \pm 1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln A = 28.3 \pm 0.7$ et $E = 14.8 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ces grandeurs, en particulier ΔG^\ddagger , ne sont pas différentes sensiblement des valeurs obtenues avec d'autres composés η^3 -allyliques [5]. C'est un argument supplémentaire en faveur de l'identité de nature du processus dynamique de IV_1 et des processus étudiés précédemment [5].

Il nous paraît approprié de faire remarquer à ce stade que l'analyse des profils de raies est vraisemblablement inutile si on s'intéresse uniquement à la valeur du ΔG^\ddagger . A la température de coalescence, nous avons constaté [21] qu'il suffit d'appliquer la relation de Gutowski [22] $k_{av} = 2.22 \Delta\nu$ (IV_1 : $\Delta\nu = 12 \text{ Hz}$, $k_{av} = 26.64$), valable en toute rigueur pour des singulets correspondant à des sites également peuplés, pour calculer une valeur approchée de la constante de vitesse k_{AB} en appliquant la relation $k_{AB} = 2p_B k_{av}$ (soit pour IV_1 31.4). La valeur du ΔG^\ddagger calculée à partir de cette valeur de la constante de vitesse est de $15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Une telle méthode approchée fournit des résultats aussi satisfaisants dans le cas de systèmes de spins plus compliqués tel un système $AA'XX'$ et des populations inégales [23].

Bibliographie

- 1 J.L. Roustan, J.Y. Mérour, C. Charrier et J. Benaïm, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 337.
- 2 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2242.
- 3 A. Davison et W.C. Rode, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2124.
- 4 J.W. Faller et M.J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 840.
- 5 J.W. Faller, C.C. Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 6 F.A. Cotton et M.D. La Prade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5418.
- 7 R.E. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 8 M.I. Bruce et F.G.A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 747.
- 9 E. Surcouf et P. Herpin, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 507.
- 10 J.Y. Mérour, C. Charrier, J. Benaïm, J.L. Roustan et D. Commereuc, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 321.
- 11 J. Collin, Thèse, Paris, 1977 et résultats en cours de publication.
- 12 J.W. Faller et A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3388.
- 13 F. Bohlman, R. Enkelman et W. Plettner, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2118.
- 14 M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2335.
- 15 M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2331.
- 16 A.L. van Geet, *Analy. Chem.*, 40 (1968) 2227.
- 17 G. Binsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1304.
- 18 W.E. Wentworth, *J. Chem. Ed.*, 42 (1965) 96.
- 19 Croxton et Cowden, *Applied fundamental statistics*, 2ème edit., Prentice Hall, 1958.
- 20 R.B. King et M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 21 R.N. Renaud, J.W. Bovenkamp, R. Fraser et J.L. Roustan, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3456.
- 22 A. Allerhand, H.S. Gutowsky, J. Jonas et R.A. Meinzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3185.
- 23 R. Fraser et J.L. Roustan, manuscrit en cours de rédaction.