

ALCOXYCARBONYLATION

III *. COMPLEXES η^3 -ALLYLIQUES DU MOLYBDENE; EQUILIBRES CONFORMATIONNELS ET EFFETS STERIQUES

J. COLLIN *, Cl. CHARRIER ***, M.J. POUET, P. CADIOT et J.L. ROUSTAN **

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique E.R.A. 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

Diastereoisomers and conformers of η^3 -allylmolybdenum phosphine or phosphite complexes have been identified by NMR spectroscopy. The most stable conformation (A *endo* or B *exo*) are those which minimize the steric interaction between the allyl substituents and the phosphorus-containing ligand. The largest coupling constants are between the phosphorus and hydrogen atoms in the *cis* position.

Résumé

L'étude par spectroscopie de RMN a permis d'identifier les diastéréoisomères et les conformères de complexes η^3 -allyliques du molybdène coordonnés par une phosphine ou un phosphite. Les conformations les plus stables (A *endo* ou B *exo*) sont celles dans lesquelles les interactions stériques du coordinat phosphoré et des substituants du coordinat allylique sont les moins importantes. Les valeurs des couplages phosphore proton les plus élevées sont celles obtenues pour les protons en position *cis* par rapport au phosphore.

Introduction

Les complexes η^3 -allyliques du cyclopentadiénylmolybdène dicarbonyle présentent en solution un équilibre conformationnel qui a été étudié par différents auteurs [1–7].

* Pour la partie II et erratum voir [13b].

** Adresse actuelle: Université d'Ottawa, Département de Chimie, Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Canada).

*** Adresse actuelle: Equipe IRCHA-CNRS, Laboratoire du CNRS 2 rue Henri Dunand, Thiais, (France).

* Le présent travail est extrait d'une thèse [14].

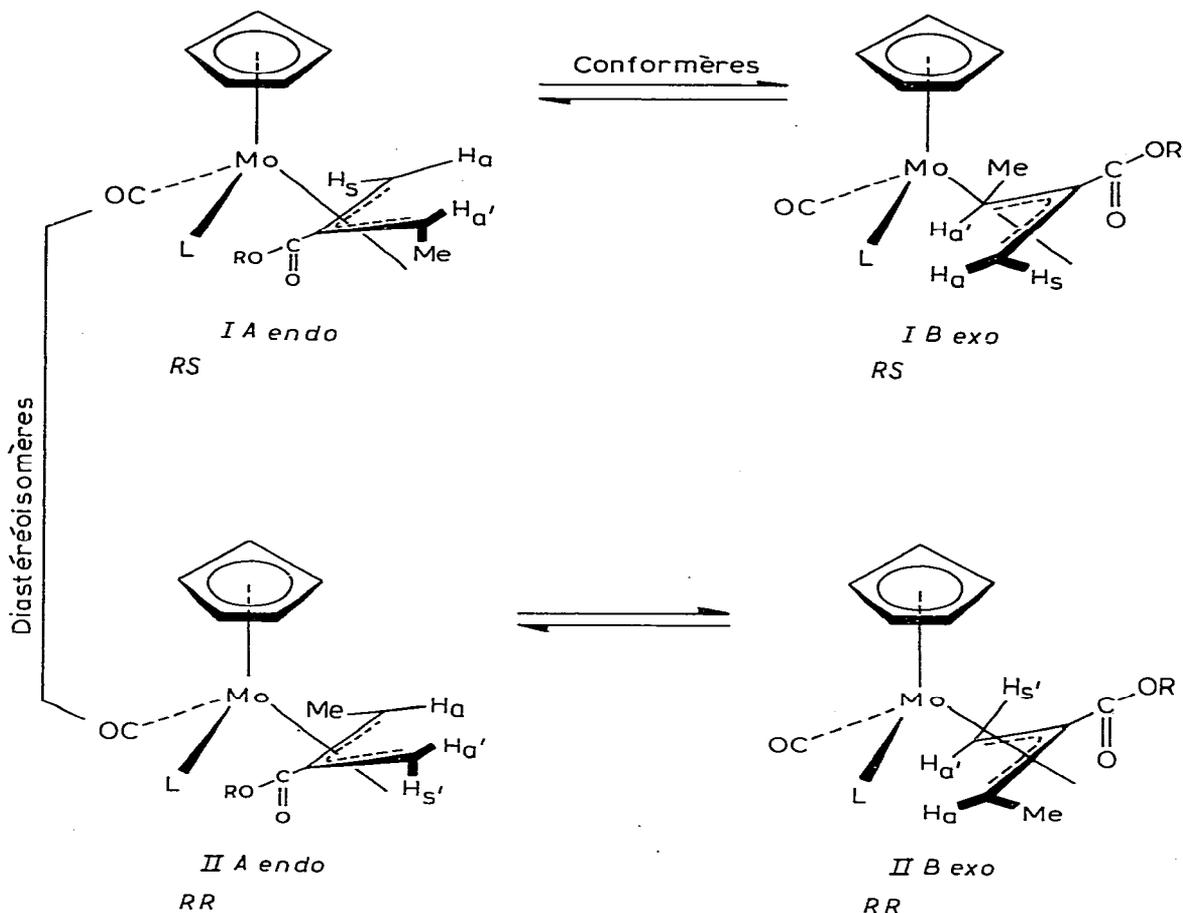


Fig. 2. η^3 -Allylestères II. La numérotation des protons est identique à celle indiquée précédemment (Fig. 1). Le méthyle occupe la position de H_s , dans l'isomère I et de H_s dans l'isomère II.

Fig. 2 avec leurs conformères pour le seul énantiomère R^* .

Les diastéréoisomères I et II se forment simultanément. ils peuvent être séparés par chromatographie sur colonne [13b,14]. Ils ne s'interconvertissent pas l'un dans l'autre [14].

Ces complexes offrent la possibilité d'étudier le mécanisme de l'interconversion des conformères A et B. Il a déjà été montré [5] et vérifié dans le présent travail que l'équilibration se fait sans interconversion des hydrogènes *syn* et *anti*. Ceci permet d'éliminer un mécanisme du type σ , π décrit pour des complexes de palladium et du fer [27-30].

L'interconversion peut se produire par une pseudo-rotation **, les carbones

* Sur le Fig. 2, la nomenclature R et S des différents composés a été établie en appliquant la méthode du pseudo-atome proposée par Baird [32] pour définir la chiralité du métallique et en considérant que chaque atome du coordinaat η^3 -allylique échange une liaison avec le métal [33], enfin la configuration du métal précède celle du coordinaat organique [34].

** Il a été suggéré [5] que le mécanisme le plus vraisemblable était analogue à une pseudo-rotation faisant intervenir une bipyramide trigonale dans laquelle le coordinaat η^5 -cyclopentadiényle occupe une position apicale et un des carbones terminaux du η^3 -allyle la deuxième position apicale.

TABLEAU 1

DONNEES RMN ¹H DES COMPLEXES η^3 -ALLYLIQUES I $\text{CpMo(CO)L} \leftarrow \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{X---R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

No. ^a	L	XR	T(°C)	%A	%B	RMN ¹ H δ (ppm) J(Hz) ^b			
						Conformère A			
						Cp (J(PH))	X	H _a	H _a ' (J(PH _a '))
Ia ₁ [†]	PPh ₃	OMe	-50	5	95	4.75	3.78		
Ia ₂ [‡]	PPh ₃	SPh	37		100				
Ia ₃ [‡]	PPh ₃	OCMe ₃	37		100				
Ib ₁ ^{†*}	P(OPh) ₃	OMe	-60	28	72	4.73	3.63	1.22	1.73
Ib ₂ ^{‡*}	P(OPh) ₃	SPh	-80	25	75	4.87 (0.6)		1.23	1.75
Ic ₁ ^{†*}	P(OMe) ₃	OMe	-30	35	65	4.85 (0.7)	3.53	1.36 (0)	1.76 (2.5)
Ic ₂ ^{‡*}	P(OMe) ₃	SPh	-30	20	80	5.07 (0.7)	7.34	1.32 (0)	1.70 (2)
Id ₁ [†]	CO	OMe	-46	78	22	5.32	3.68		1.84
Id ₂ [‡]	CO	SCH ₂ Ph	-33	66	34	5.25	4.14		1.78

^a * Solvant CDCl₃, ** solvant CD₃COCD₃.^b Appareils VARIAN A60 et XL100, (m) massif.

terminaux du système allylique changeant de position par rapport au phosphore (équilibre, IA \rightleftharpoons IB et IIA \rightleftharpoons IIB). Cette hypothèse permet d'expliquer tous les résultats expérimentaux observés.

L'identification des diastéréoisomères et l'influence de la nature du coordinaat sur l'équilibre conformationnel sont décrits dans le présent article.

Résultats

Pour les complexes η^3 -allylesters I et II en général, l'équilibre conformationnel n'est pas observable par spectrographie de RMN vers 37°C en raison de la coalescence des signaux. Un refroidissement vers -30°C, -60°C dans l'acétone-*d*₆ ou le chloroforme-*d* permet d'obtenir des signaux fins et d'analyser en détail les spectres. La température de coalescence est voisine de 0°C. Il n'y a pas de variation

		Conformère B					
H _S ' (J(PH _S '))	H _S	Cp (J(PH))	X	H _A (J(PH _A))	H _A '	H _S (J(PH _S))	H _S ' (J(PH _S '))
		4.71 (1.6)	3.82	0.21 (13) J _{as} 2	1.00 (0) J _{a's'} 2	2.84 (6) J _{ss'} 4	3.23 (1)
		4.73 (1.5)		0.30 (12) J _{as} 2	0.96 J _{a's'} 2	2.80 (m)	3.15 (m)
		4.73 (1.5)	1.53	0.30 (11) J _{as} 2	0.91 J _{a's'} 2	2.74 (m)	3.10 (m)
	3.15	4.70 (1)	3.78	0.65	0.98		3.25
	2.97	4.52 (1.2)		0.60	0.98		3.17
2.52 (16) J _{ss'} 3.5	2.62 (0)	4.72 (1.5)	3.78	0.29 (12) J _{as} 2	0.66 (0) J _{a's'} 2	2.82 (6) J _{ss'} 4	3.12 (2)
2.56 (18) J _{ss'} 4	2.70 (0)	5.05 (1.5)	7.34	0.44 (11) J _{as} 3	0.81 (0) J _{a's'} 3	2.88 (8) J _{ss'} 3	3.19 (2)
	3.30	5.25	3.83		1.07		3.50
	3.27	5.0	4.17		1.05		3.43

appréciable des déplacements chimiques avec la température.

Les données RMN sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2.

Dans les composés Ia, Ib, Ic comportant un coordinaat phosphoré la chiralité du molybdène implique une inéquivalence de tous les protons allyliques qui est effectivement observée sur les spectres.

Pour parvenir à une interprétation complète des spectres des complexes I et II, il est nécessaire de localiser les protons correspondant à chacun des conformères, ce qui permet par intégration sur les coordinaats cyclopentadiényles de déterminer les pourcentages relatifs de A et B dont les populations varient peu avec la température et le solvant. Il reste à préciser pour chaque conformère la localisation des divers protons *syn* et *anti* portés par les carbones en *cis* ou en *trans* du phosphore*.

Les attributions de structure peuvent être effectuées simplement en mesurant

* Les positions *cis* et *trans* sont repérées par rapport au plan perpendiculaire au plan du η³-allyle et contenant le carbone central (C) CCOOR) et le molybdène.

TABLEAU 2

DONNEES RMN ^1H des composés η^3 -ALLYLIQUES II: $\text{Cp Mo (CO) L} \leftarrow \text{CH}_2\text{-C(OR)-Me}$
 O

No.	L	OR	T (°C)	%A	%B	RMN ^1H δ (ppm) J(Hz)			
						Conformère A			
						Cp (J(PH))	R	H _a	H _a '
IIa _{1I}	PPh ₃	OMe	37		100				
IIa _{1II}	PPh ₃	OMe	-30	95	≤5	4.69 (1)	3.09	2.07 (s)	1.54 (s)
IIa _{5I}	PPh ₃	OEt	37		100				
IIa _{5II}	PPh ₃	OEt	-30	97	≤3	4.65 (0.9)	Me 0.89 (t) CH ₂ 3.55 (m) H ^a 3.67 H ^b 3.47	2.03 (s)	1.49 (s)
IIb _{1I}	P(OPh) ₃	OMe	37		100				
IIb _{1II}	P(OPh) ₃	OMe	-40	80	20	4.31 (0.7)	3.56	2.03 (m)	1.19 (m)
IIb _{5I}	P(OPh) ₃	OEt	37		100				
IIb _{5II}	P(OPh) ₃	OEt	-30	74	26	4.44 (0.6)	CH ₂ 4.16 (m) Me 1.25 (m)	2.12 (m)	
II d ₆	CO	OH	-30	50	50	5.30 (s)		1.33	2.66
II d ₅	CO	OEt	-42	49	51	5.29 (s)		1.33	2.60

^a Appareil VARIAN XL 100 s, singulet; m, multiplet; d, doublet; t triplet; q, quadruplet. Solvant CDCl₃.

les valeurs des couplages géminés protons *anti* et protons *syn* du système allylique [5].

Dans tous les cas étudiés précédemment il a été montré [5,30] que les couplages géminés $J(\text{H}_{anti}-\text{H}_{syn})$ du conformère B sont toujours supérieurs d'environ

Conformère B							
H _S Me II	H _S ' Me I (J(PH))	Cp (J(PH))	R	H _a (J(PH _a))	H _a '	H _S ' Me I (J(PH))	H _S Me II (J(PH))
		4.78 (1.5)	3.75	-0.46 (15)	1.23 (q)	1.98 (d)	2.35 (4.5)
2.07 (s)	1.78 (15)	4.80 (1)	3.87	J(H _a H _S) 2.5	J(MeH _a ') 7		
		4.73 (1)	CH ₂ 4.16 (q) Me 1.25 (t)	-0.49 (15) J(H _a H _S) 2.5	1.21 (q) (0.8) J(MeH _a ') 7	1.94 (d)	2.34 (5)
2.03 (s)	1.80 (15)	4.85 (0.6)					
		4.51 (0.95)	3.68	0.40 (18) J(H _a H _S) 2.5	0.98 (q) (≈0) J(MeH _a ') 7	1.83 (d) (≈0)	1.61 (4)
2.03 (m)	3.07 (17)	4.52 (0.6)	3.62		-0.24 J(H _a H _S ') 2	3.15 (d)	1.95 (m)
		4.57 (1)	CH ₂ 4.18 (q) Me 1.20 (t)	0.47 (17.5) J(H _a H _S) 2.8	1.06 (q) J(H _a 'Me) 2	1.90 (≈0)	2.70 (4.2)
2.12 (m)	2.95 (17)	4.57 (0.7)	CH ₂ 4.16 (m) Me 1.25 (m)		-0.14 J(H _a 'H _S ') ≈0	3.05	2.04
3.03	2.18	5.30 (s)		0.58	1.53	2.04	3.19
3.07	2.20	5.27 (s)		0.53	1.51	2.05	3.22

2 Hz à ceux du conformère A. Dans le cas de complexes η^3 -allyliques, les valeurs typiques sont de 2–3 Hz pour le conformère B et inférieures à 1 Hz pour le conformère A.

Les composés synthétisés étant les premiers exemples de ce type aucun résul-

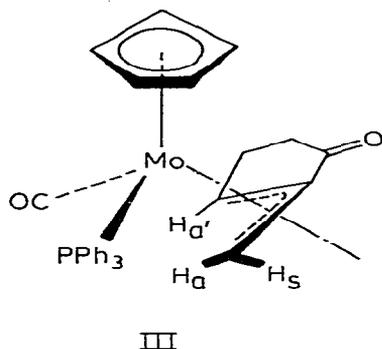


Fig. 3. Complexe III dans la conformation B, établie par rayons X [31,35].

tat de la littérature ne peut être exploité pour l'identification des couplages phosphore—proton.

Heureusement la structure du complexe η^3 -allylcyclopenténone (Fig. 3) a été établie aux rayons X [31,35].

Le résultat ainsi obtenu peut être utilisé pour attribuer les configurations des complexes diastéréoisomères II et analyser les spectres des autres composés de la série.

Le complexe III se trouve sous conformation B, et la séquence des couplages phosphore—protons est la suivante: $J(\text{P}-\text{H}_\alpha)(\text{cis}) = 19 \text{ Hz} \gg J(\text{P}-\text{H}_{\alpha'})(\text{trans}) = 0 \text{ Hz}$.

La constance des valeurs relatives des constantes de couplage a déjà été établie et employée dans d'autres séries de complexes.

Dans les complexes plans carrés η^3 -allyliques du palladium, Shaw [37] dès 1967 a montré que l'on pouvait raisonnablement supposer la séquence $J(\text{P}-\text{H})$ *trans* supérieure à $J(\text{P}-\text{H})$ *cis*. Cette séquence a été utilisée à plusieurs reprises par la suite pour interpréter les spectres RMN de nombreux complexes plans carrés η^3 -allyliques [15–19] ou η^1 -hydrido [20,21]. Dans le cas de complexes pentacoordinés η^5 -cyclopentadiényles du molybdène pouvant présenter une isomérisie du type *cis-trans*, il a été constaté que les couplages $J(\text{P}-\text{H})$ avec des coordinaats η^1 -hydrido [22,23] ou η^1 -méthyle [22] variaient en sens inverse; le couplage $J(\text{P}-\text{H})$ *cis* étant toujours supérieur au couplage $J(\text{P}-\text{H})$ *trans*.

L'extention de ces résultats conduit à admettre que la séquence des couplages $J(\text{PH})$ reste la même pour tous les complexes de la présente série avec des valeurs de $J(\text{PH})$ *cis* supérieures à celles de $J(\text{PH})$ *trans*.

Ces hypothèses sont utilisées dans les conformères A et B pour les protons *anti*, comme dans le composés III, mais également pour les protons *syn*.

Analyse des spectres RMN

L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 1. Le complexe Ic₁ est pris comme exemple d'analyse de spectre RMN de cette série. Son spectre est représenté Fig. 5a.

Un refroidissement en dessous de -30°C permet de séparer les raies de résonance relatives aux protons de chaque conformère A et B. Huit protons allyliques sont observés dont certains sont couplés avec le phosphore.

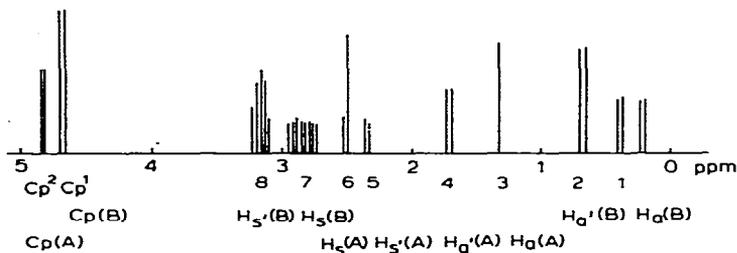


Fig. 4. Attribution des protons allyliques.

L'attribution des protons allyliques a été représentée sous les signaux numérotés de 1 à 8 dans le sens des champs décroissants dans la Fig. 4.

La résonance des méthyles du phosphite correspondant aux deux conformères n'est pas représentée pour plus de simplicité.

Conformère B. L'irradiation sur le phosphore correspondant au Cp^1 montre (Fig. 5b) que les protons H^1 , H^7 et H^8 appartiennent au même conformère que Cp^1 .

L'irradiation des protons montre trois couplages $J(H^1H^7)$, $J(H^2H^8)$, $J(H^7H^8)$, ce qui permet de déterminer les quatre protons appartenant au même conformère: H^1 , H^2 , H^7 et H^8 . H^1 présente un couplage *syn-anti* (2 Hz) avec le proton H^7 caractéristique d'une conformation B, de même H^2 et H^8 .

Les attributions précédentes sont confirmées par l'existence du couplage *syn-syn'* H^7H^8 (3 Hz) observé avec certains complexes η^3 -allyliques non substitués sur les carbones terminaux [5].

Enfin, le proton H^1 présentant un couplage important avec le phosphore (12 Hz) est en *cis* par rapport à celui-ci.

Conformère A. L'irradiation du phosphore couplé avec Cp^2 (Fig. 5c) montre que H^4 et H^5 sont couplés avec lui. Les protons H^4 et H^5 sont donc en *cis* par rapport au phosphore.

L'observation d'un couplage *syn-syn'* (4 Hz) permet d'établir [5] que H^5 et H^6 sont les protons *syn*, H^3 et H^4 sont les protons *anti*.

On établit que dans un conformère A c'est un proton *syn* qui est le plus fortement couplé au phosphore; il en résulte un bon critère d'attribution de structure.

On constate dans cette série que les protons *anti* résonnent à champ plus fort que les protons *syn*; ce qui n'est pas toujours le cas avec des complexes du type η^3 -allyl cyclopenténone [8].

Complexes II. L'ensemble des données est groupé dans le Tableau 2. Les spectres des composés IIa_1I , IIa_1II ainsi que IIa_5II sont représentés respectivement sur les Fig. 6b, c et d. Le spectre du composé Ia_1 est donné Fig. 6a à titre de comparaison.

Diastéréoisomères I. Les spectres des diastéréoisomères *I* sont bien résolus à 37°C.

Le déplacement chimique du méthyle [5,6,9] indique une position *cis*.

Pour le composé IIa_1I le proton $H_a(B)$, à 1.23 ppm *géméné* avec le groupe méthyle est immédiatement localisé par découplage de spin. On note que c'est un proton *anti* qui n'est pas couplé avec le phosphore. Les deux protons *géménés*

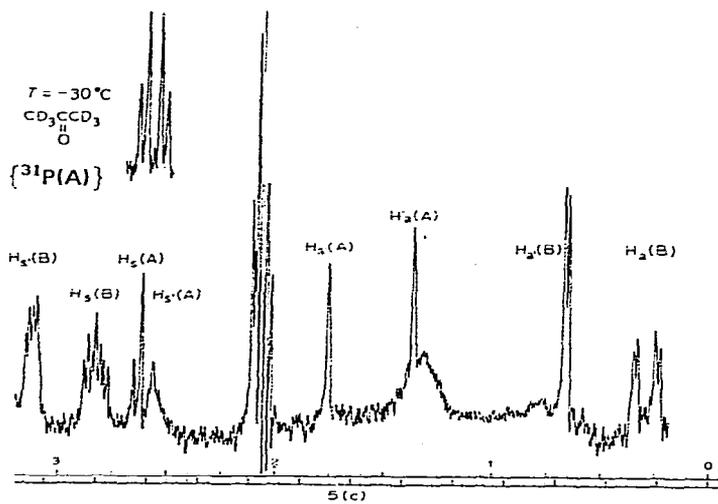
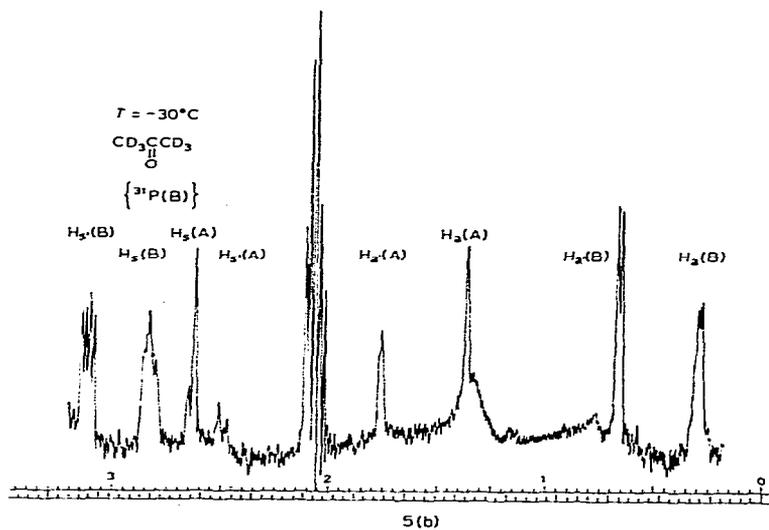
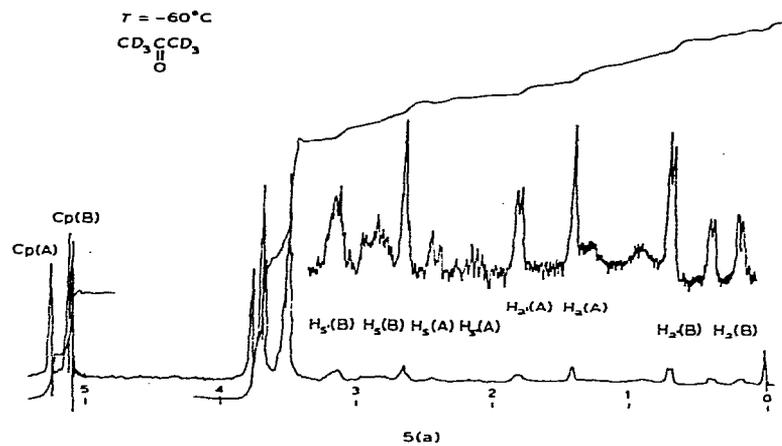


Fig. 5. (a) Ic_1 à -60°C ; (b) Ic_1 30°C , irradiation du phosphore B, (c) Ic_1 à -60°C , irradiation du phosphore A.

$H_a(B)$ et $H_s(B)$ sont couplés entre eux (2.5 Hz) ce qui implique une conformation B. Les couplages de ces deux protons avec le phosphore sont très semblables à ceux relevés pour le composé III ce qui conduit à attribuer à IIa_1I la structure indiquée dans laquelle le carbone le plus substitué est en *trans* par rapport au phosphore. A nouveau, le proton *anti* $H_a(B)$ résonne à champ plus fort que le proton *syn* $H_s(B)$.

Diastereoisomères II. Les spectres de RMN ne sont bien résolus qu'à température inférieure à -20°C . Leur examen montre l'existence d'un équilibre conformationnel pour le composé IIa_1II , le conformère II A étant fortement majoritaire.

Le singulet à 2.07 ppm intégrant quatre protons doit être attribué à $\text{CH}_3(II)$ et $H_a(A)$ dont les déplacements chimiques coïncident accidentellement. Le proton $H_a(A)$ n'est pas couplé d'une manière appréciable au phosphore. Les deux protons restant sont les protons *gémés* $H_a'(A)$, et $H_s'(A)$, qui ne sont pas couplés entre eux de façon significative. La conformation est donc du type A et la structure de IIa_1II est celle indiquée, dans laquelle, à nouveau, le carbone le plus substitué est en *trans* du phosphore. Le singulet large à 1.54 ppm résonnant à champ le plus fort est attribué à $H_a'(A)$. Dans un conformère du type A le proton *syn*, *CIS* est couplé fortement au phosphore ($J(\text{P}-\text{H})$ 15 Hz) alors que dans

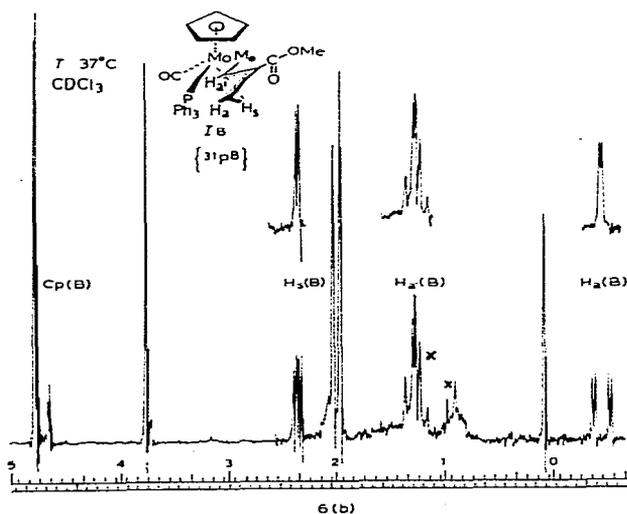
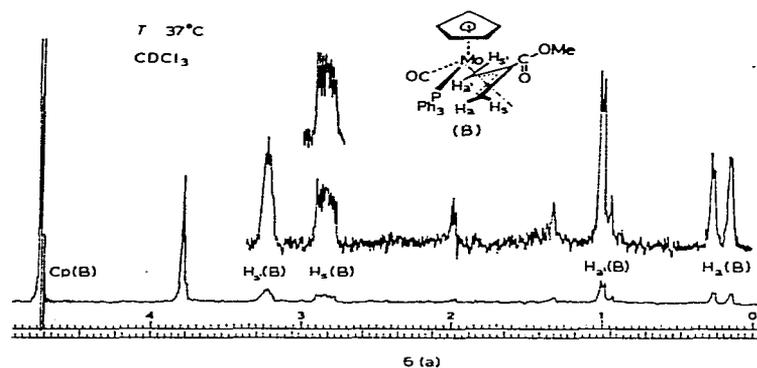


Fig. 6. (a) Ia_1 ; (b) IIa_1I . X correspond à une impureté.

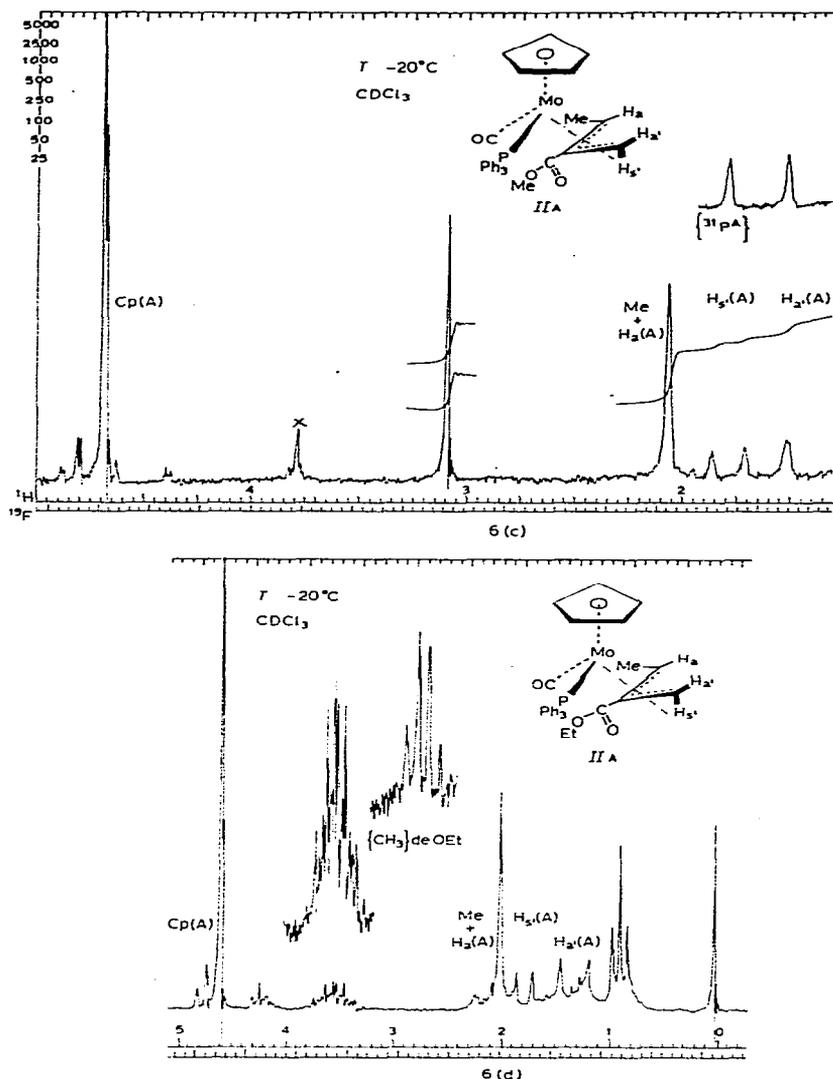


Fig. 6. (c) $II_{a1}II$; (d) $II_{a5}II$. X correspond à une impureté.

le conformère du type B c'est le proton *anti*, *CIS* qui l'est.

Un argument supplémentaire en faveur de ces attributions est apporté par l'analyse des spectres des composés $II_{a5}I$ et $II_{a5}II$ qui sont très semblables à ceux précédemment décrits pour ce qui est des divers couplages et des déplacements chimiques des protons allyliques (Tableau 2). L'intérêt des composés II_{a5} résulte de la présence de deux hydrogènes diastéréotopiques, les deux hydrogènes $-CH_2-$ du groupe éthyle de la fonction ester. Dans le conformère B l'inéquivalence magnétique est pratiquement inobservable (comme avec les composés II_{d5} où le seul centre de chiralité est le η^3 -allyle). Dans la conformation A, par suite de la proximité des coordinats carbonyle et triphénylphosphine responsables du deuxième centre de chiralité et apportant vraisemblablement une gêne importante à la rotation autour de la liaison $-O-CH_2-$, l'inéquivalence magnéti-

que doit être plus marquée, ce qui est effectivement observé puisque ces deux hydrogènes forment un système AB dans le composé IIa₅II. Ceci constitue une bonne confirmation des attributions de structure (Fig. 6d). En infra-rouge les valeurs des fréquences $\nu(\text{CO})$ corroborent ces attributions. Comme cela avait déjà été noté dans les cas étudiés antérieurement [5] on constate que les fréquences des composés auxquels a été attribuée une conformation B sont inférieures à celles des composés auxquels a été attribuée une conformation A [13b].

Effet d'un changement de coordinat sur les déplacements chimiques des protons

Pour tous les composés I et les diastéréoisomères I des composés II le remplacement d'un coordinat carbonyle par un coordinat phosphoré se traduit par un déplacement vers les champs forts de tous les protons allyliques. Faller observe inversement en remplaçant le coordinat carbonyle par un NO^+ un déplacement de tous les signaux vers les champs faibles [24].

Ces effets peuvent être interprétés comme un enrichissement (ou un appauvrissement dans le cas de NO^+) en électrons du coordinat allylique. L'introduction du coordinat phosphoré stabilise la liaison métal—allyle et provoque son raccourcissement [31].

Discussion

Influence de la nature du coordinat sur l'équilibre conformationnel

L'influence du coordinat sur l'équilibre conformationnel des complexes η^3 -allyl esters I et II peut être de nature stérique ou électronique.

Il a été montré que la substitution d'un carbonyle par un nitrosyle meilleur π accepteur, mais sensiblement de même taille avait peu d'influence sur la position de l'équilibre [24], ce qui élimine dans ce cas au moins l'intervention d'un facteur électronique.

Dans les complexes étudiés, il semble également qu'un tel facteur ne joue qu'un rôle secondaire. Nous avons signalé que les fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ du conformère A étaient systématiquement plus élevées que celles du conformère B [14], ce qui laisse supposer que dans cette dernière conformation, le coordinat η^3 -allylique est plus σ donneur et/ou moins π accepteur que dans la conformation A. Le remplacement d'un carbonyle par un coordinat phosphoré plus σ donneur et/ou moins π accepteur devrait favoriser la conformation A dans laquelle le métal peut plus facilement redistribuer sur le coordinat η^3 -allylique l'excédent de densité électronique.

Pour la plus grande partie des complexes le remplacement d'un carbonyle par un coordinat phosphoré se traduit par un déplacement de l'équilibre vers la conformation B et un autre type d'effet doit donc être prépondérant.

Les effets stériques des coordinats phosphorés sur les propriétés des complexes ont été mis en évidence. Dans certains cas les phénomènes peuvent être reliés à la taille du coordinat [25,26,36].

Les valeurs obtenues pour les populations des conformères à l'équilibre peuvent être expliquées par une interaction des substituants portés par le coordinat allylique et du coordinat phosphoré.

Complexes η^3 -allyl esters 1

Les populations des conformères pour les complexes I pour lesquels les car-

bones terminaux du coordinat allylique ne sont pas substitués sont indiquées dans le Tableau 1. La conformation A est majoritaire pour les complexes dicarbonylés Id₁ et Id₄ comme cela a été observé pour les complexes η^3 -allyliques substitués sur le carbone central [5]. Par contre, la conformation B est majoritaire quand le carbone central du coordinat allylique n'est pas substitué. Ceci doit refléter comme dans les cas étudiés antérieurement l'existence d'interactions du substituant du carbone central allylique ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{XR}$) avec les hydrogènes du coordinat cyclopentadiényle.

Lorsque l'on remplace un coordinat carbonyle par une phosphine ou un phosphite on observe un déplacement vers la configuration B d'autant plus important qu'augmente la taille du coordinat mesurable par l'angle du cône de Tolman [36]. (Comparer les composés Ic₁, Ib₁, Ia₁). Ceci peut être interprété par une interaction du coordinat phosphoré avec le groupe alcoxycarbonyle ou thioalcoxycarbonyle ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{XR}$) dans le conformère A. L'examen des modèles moléculaires

montre que cette interaction est la plus importante.

Complexes η^3 -allyl esters II

Dans le cas des complexes II dont le coordinat η^3 -allylique porte un groupe méthyle en position *syn*, les résultats indiqués dans le Tableau 2 montrent une très grande variation entre les populations des conformères suivant que l'on considère le diastéréoisomère I ou II. Avec les coordinats triphénylphosphine ou triphénylphosphite on constate que pour tous les composés étudiés les conformations les plus stables sont celles pour lesquelles le carbone le plus substitué est en *trans* du coordinat phosphoré. Remarquons déjà que pour les complexes dicarbonylés IID la présence d'un méthyle en position *syn* provoque un déplacement de l'équilibre vers la forme B (comparer IID₅ et IID₆ à Id₁). Ce résultat a été interprété comme traduisant des interactions stériques entre le méthyle et les coordinats carbonyles qui sont plus importantes dans la conformation A puisque les deux groupes sont en position quasi éclipse.

Si l'on remplace un coordinat carbonyle par un coordinat phosphine, on doit s'attendre à une augmentation de cette interaction.

Pour les diastéréoisomères de type I, IIa₁, IIa₅, IIb₁, IIb₅, seule la conformation B est observée. Dans le conformère A deux facteurs contribuent à une destabilisation, les interactions stériques du coordinat phosphoré avec le groupe alcoxycarbonyle et avec le méthyle en position quasi éclipse.

Dans les diastéréoisomères de type II, la conformation A devient très majoritaire alors que l'interaction pour alcoxycarbonyle, coordinat phosphoré destabillise cette conformation pour tous les autres complexes.

Une interaction du coordinat phosphoré et du méthyle en position *cis* dans la conformation B, observable sur les modèles moléculaires, doit être le facteur principal dans ce cas. En diminuant la taille du coordinat phosphoré donc en diminuant cette interaction, on constate que la proportion de B augmente (comparer IIa₅II, IIb₅II, IID₅).

Conclusion

L'équilibre conformationnel affectant les complexes η^3 -allyliques I et II a été étudié par spectrographie de RMN.

Le remplacement d'un coordinat carbonyle par un coordinat phosphine ou phosphite a montré que les facteurs stériques régissent cet équilibre et que les facteurs électroniques ne sont pas à retenir.

Avec les complexes dicarbonylés Id ne portant pas de substituant sur les carbones allyliques terminaux, l'interaction déterminante intervient entre le substituant du carbone central du système allylique et le coordinat cyclopentadiényle. Le conformère A est majoritaire.

Quand on remplace un coordinat CO par une phosphine ou un phosphite, complexes Ia—Ic, l'interaction principale se produit entre le substituant du carbone central allylique et le groupe phosphoré. Le conformère majoritaire est B.

Avec les complexes dans lesquels le coordinat allylique est substitué par un méthyle *syn*, il s'ajoute une importante interaction du groupe phosphoré avec le méthyle quand il se trouve en position *cis*.

Pour les diastéréoisomères de type I (complexes II) on observe seulement le conformère B, avec ceux du type II (complexes II) le conformère A est majoritaire.

Ces phénomènes sont d'autant plus accusés que le coordinat phosphoré est plus encombrant.

Bibliographie

- 1 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2242.
- 2 A. Davidson, W.C. Rode, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2124.
- 3 J.W. Faller et M.J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 840.
- 4 J.W. Faller, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 767.
- 5 J.W. Faller, Chin-Chun Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361
- 6 M.A. Bennet, R. Brawley et R. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3089.
- 7 F.A. Cotton et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1339.
- 8 (a) J.L. Roustan, Thèse, Paris, 1972, (b) J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm, P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) 39.
- 9 J.Y. Merour, Thèse, Paris 1973.
- 10 F.A. Cotton et M.D. Laprade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5418.
- 11 (a) E. Surcouf et P. Herpin, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278 (1974) 507; (b) E. Surcouf, Thèse, Paris 1973.
- 12 (a) J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Merour, J. Benaïm, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C37; (b) C. Charrier, J. Collin, J.Y. Merour et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 57.
- 13 (a) J. Collin, M. Savignac et P. Lambert, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) C19; (b) J. Collin, J.L. Roustan et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 67—78.

Erratum:

Malheureusement les notations concernant les diastéréoisomères et leurs conformères ne sont pas correctes dans cet article.

Dans tout le texte il faut remplacer A par 1 et B par 2: p. 71 tableau 3, 2ème colonne verticale; p. 72 schéma 2 dans le titre; p. 73 dans les lignes 6 et 7 et page 77 dans les lignes 12, 13 et 16.

Dans le schéma 2 p. 72 sous les formules à la place de IV Aa, IV Ab, V Ba et V Bb lire respectivement 1A, 1B, 2A, 2B.

Page 73 ligne 3 à la place de a lire A.

- 14 J. Collin, Thèse, Paris 1977.
- 15 K.C. Ramey et G.L. Statton, 88 (1966) 4387.
- 16 F.A. Cotton, J.W. Faller et A. Musco, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 179.
- 17 K. Vrieze, P. Cossee, A.P. Praat et C.W. Hilbers, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 353.
- 18 P.W.N. Van Leeuwen, A.P. Praat et M. Van Diepen, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 433.
- 19 M. Oslinger et J. Powell, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 274.
- 20 D.M. Roundhill, *Adv. Organometal. Chem.*, 13 (1975) 273.
- 21 M.L.H. Green et H. Munakata, *Chem. Commun.*, (1971) 549.
- 22 J.W. Faller et A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970), 5852.
- 23 P. Kalk et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 115.

- 24 J.W. Faller et A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3388.
- 25 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2953 et 2956.
- 26 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 53.
- 27 C.W. Alexander, W.R. Jackson et R. Spratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 4990.
- 28 K. Vrieze, A.P. Praat et P. Cossée, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 533.
- 29 P.W.N. van Leeuwen, A.P. Praat et M. van Diepen, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) C31.
- 30 R.W. Fish, W.P. Giering, D. Marten et M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 101.
- 31 Y. Jeannin et S. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, soumis.
- 32 K.S. Stanley et M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6598.
- 33 R.S. Kahn, C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5** (1966), 385.
- 34 P. Reich Rohrwig et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2457.
- 35 J. Collin, J.L. Roustan et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **286** (1978) 529.
- 36 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313.
- 37 J. Powell et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1839.