

Preliminary communication

ACCES A DES COMPLEXES DU Cr et Mn A LIGANDS ISOCYANURES
N- α CARBONYLES. PROPRIETES ET EXEMPLES D'UTILISATION DE CES
COORDINATS INHABITUELS.

P. LE MAUX^(a), G. SIMONNEAUX^(a), P. CAILLET^(b) et G. JAOUEN^(a)

(a) "Stéréochimie des Eléments de Transition", Laboratoire de
Chimie des Organométalliques, E.R.A. 477, Université de Rennes,
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

(b) Laboratoire de Chimie Minérale B, L.A. 254, Université de
Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

(Reçu le 27 mars 1979)

SUMMARY

A series of various N-functionalised isocyanide ligands
(amide, ketone, ester, thioester) has been prepared as chromium
and manganese complexes. The carbonyl function in the α position
to the nitrogen modifies the global electronic effect of these
coordinates in such a way that they become more electron-with-
drawing ligands than CO. This strengthening of the metal-carbon
bond, with respect to M-CO, has allowed the preparation of a chiral
metal atom.

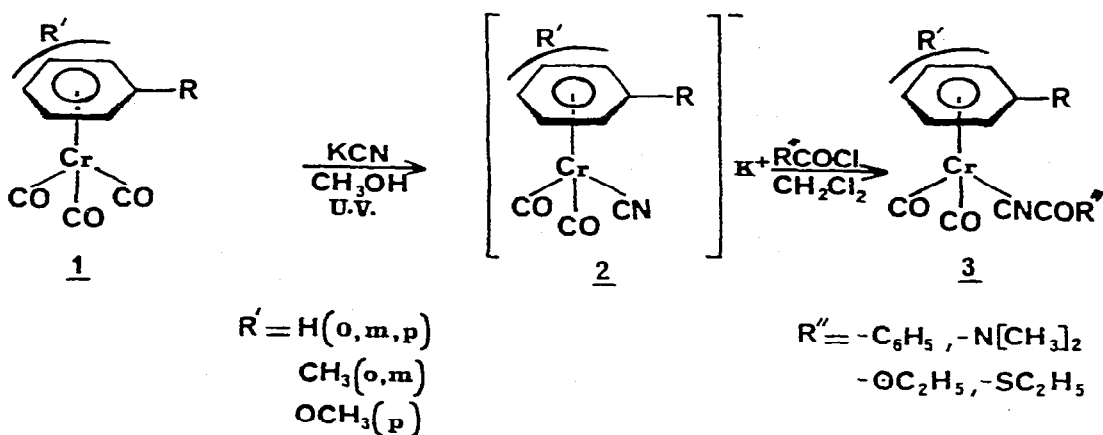
Les isocyanures se sont révélés ces dernières années des
intermédiaires importants en chimie organique¹. Pourtant les

principales méthodes de synthèse disponibles ne permettent pas d'accéder à tous les types de représentants envisageables à priori dans la série, en particulier à ceux porteurs d'une fonction en α du groupe $:\text{CN}^-$. Dans le cas de $:\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ il a d'ailleurs été montré que ce dérivé se trimérise spontanément en dessous de la température de la pièce². L'apport de la chimie organométallique pouvait s'avérer déterminant pour la stabilisation puis l'étude de ces composés⁵. Nous montrons ici le caractère de généralité de notre méthode de préparation sur des métaux (Cr et Mn) d'isocyanures flanqués de groupes fonctionnels variés (cétone, ester, thioester, amide). Dans la mesure où ces coordinats constituent de nouvelles séries de ligands à deux électrons, une première évaluation spectroscopique de leurs propriétés en tant que tels y est également présentée. La conclusion de cette étude indique un renforcement de la liaison métal-carbone dans ces coordinats inhabituels comparée aux isocyanures classiques (méthyl isocyanure par ex.). Ceci est confirmé chimiquement par la préparation de complexes à chiralité centro-métallée.

Les dérivés du benchrotrène subissent un échange photochimique de carbonyle avec divers ligands neutres à deux électrons⁴. L'occurrence d'une mono ou disubstitution semble notamment une fonction de la densité de charge que peut accepter le métal. Le schéma 1 illustre le fait que cette substitution photochimique est également possible avec des ligands chargés, par ex. ici CN^- . L'irradiation (lampe HANAU TQ 150) de 1 dans CH_3OH en présence d'un excès de KCN conduit sélectivement au monoanion 2 très sensible à l'air. Les composés 2 dans tous les cas étudiés se sont avérés suffisamment nucléophiles pour réagir avec divers réactifs électrophiles (vide infra) conduisant à des isocyanures fonctionnels stabilisés sur le métal (tableau 1). Nous avons apporté par ailleurs sur un des représentants de la série ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$)

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNCOC}_6\text{H}_5$)⁵, la confirmation structurale de la réalité de la séquence :CNCOR''.

SCHEMA I



Le tableau suivant renferme quelques caractéristiques d'un échantillonnage des produits ainsi obtenus.

Tableau 1

| Produit n° | R | R' | -CNCOR'' | P.F°C | Rdt % |
|------------|---------------------------|--------------------------|--|-------|-------|
| 4 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 78 | 65 |
| 5 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{p})$ | 88 | 57 |
| 6 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCON}(\text{CH}_3)_2$ | 89 | 50 |
| 7 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$ | 37 | 41 |
| 8 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCOSC}_2\text{H}_5$ | 29 | 35 |
| 9 | CO_2CH_3 | H | $-\text{CNCH}_3^x$ | 125 | 75 |
| 10 | CO_2CH_3 | $\text{CH}_3(\text{o})$ | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 54 | 60 |
| 11 | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | H | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 50 | 55 |
| 12 | CH_3 | $\text{CH}_3(\text{m})$ | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 60 | 38 |
| 13 | OCH_3 | H | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 74 | 55 |
| 14 | OCH_3 | $\text{OCH}_3(\text{p})$ | $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$ | 59 | 36,5 |

x La préparation des N-alkylisocyanures est également possible par cette méthode.

L'examen de ce tableau appelle quelques remarques :

- Le rendement en produit isolé pur se situe en moyenne autour de 50 %.

- Cependant il faut noter qu'avec les réactifs $\text{ClCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{ClCOSC}_2\text{H}_5$, et $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ il est nécessaire de porter le milieu réactionnel à 60°C pour obtenir des rendements convenables.

- Par ailleurs, la présence de substituants donneurs sur le cycle arénique complexé (Me, t-Bu, OMe) augmente considérablement la sensibilité à l'oxydation de l'intermédiaire anionique 2.

- Relevons enfin que l'approche décrite ci-dessus peut être aisément étendue à d'autres systèmes organométalliques. C'est ainsi par exemple que le composé $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNCOC}_6\text{H}_5$, 15.

(P.F. = $54\text{-}55^\circ\text{C}$, Rdt = 16 %) a été obtenu de façon analogue avec toutefois une légère variante pour tenir compte de la basicité différente du métal. Afin d'éviter l'échange photochimique de plus d'un CO par les ions CN^- , nous avons réalisé la monosubstitution classique par le THF d'un CO pour obtenir $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ 6. Ce dérivé réagit thermiquement avec CN^- pour conduire au produit attendu 15.

Dans la mesure où, en spectroscopie Infra-rouge, les modes de vibration des carbonyles terminaux liés au métal s'avèrent d'une utilisation immédiate pour la discussion des liaisons chimiques dans ce type de complexe⁷, nous avons rassemblé dans le tableau 2 les fréquences carbonyles d'un échantillonnage homogène de complexes. Pour tenir compte des différences de symétrie avec certains produits de référence (par ex. $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 16 et tenter une première évaluation relative des effets électroniques de ces nouveaux ligands, le ν_{CO} moyen est également présenté^x. Il y a lieu

^x Le ν_{CO} moyen tient compte de la symétrie ponctuelle C_{3v} pour $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et de la symétrie C_{2v} pour $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$.

de noter cependant qu'à cause, sans doute, de l'environnement spatial différent des carbonyles dans les complexes N-acyl isocyanure, les bandes de vibration n'ont pas la symétrie parfaite d'un C_{2v} (comme par ex. dans $(\eta^6-C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2CS$ et la bande à fréquence la plus basse est élargie.

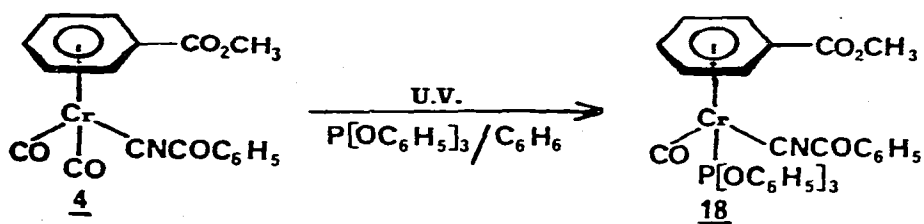
Tableau 2

| Produit n° | 9 | 16 | 6 | 4 | 7 | 8 | 17 |
|----------------------------|------|------|--------|--------|------|------|--------|
| ν_{CO} (a) cm^{-1} | 1939 | 1994 | 1985 | 1987 | 1988 | 1986 | 1992 |
| | 1891 | 1928 | 1978 | 1922 | 1930 | 1932 | 1939 |
| ν_{CO} moyen cm^{-1} | 1915 | 1950 | 1951,5 | 1954,5 | 1959 | 1959 | 1965,5 |

(a) solvant : CCl_4 ; appareil Beckman IR 12.

On remarque sur le tableau 2 que l'écart entre les ν_{CO} moyens du groupe $Cr(CO)_3$ et des isocyanures fonctionnels est relativement faible tandis que le groupe $Cr(CO)_2CNCH_3$ 9 est nettement différencié. On sait, par ailleurs ⁸, que les ligands isocyanures classiques tels que $:CNCH_3$ possèdent un effet σ donneur supérieur à celui du CO et un effet π -accepteur moins prononcé. Pour les métaux de bas degré d'oxydation ($Cr(0)$) les coordinats tels que $CNCH_3$ sont donc moins bien liés au métal que le carbonyle et par conséquent inutilisables pour la synthèse de métaux optiquement actifs⁹. La fonctionnalisation de l'isocyanure paraît avoir pour conséquence fondamentale de rapprocher les propriétés électroniques de la nouvelle entité $:CNCOR$ d'avec celle du CO ; et même dans la mesure où notre approximation spectroscopique est justifiée, on peut envisager que certains de ces nouveaux coordinats soient plus fortement liés au métal que le CO.

Le produit 4 a été irradié dans le benzène en présence de $P(O\emptyset)_3$ (schéma II).



SCHEMA II

On assiste bien à un échange spécifique de carbonyle qui permet d'accéder au dérivé chiral (n^6 - $C_6H_5CO_2CH_3$) $Cr(CO)(CNC\emptyset\emptyset)P(O\emptyset)_3$ (Rdt 25 % ; P.F. 77-8°C ; ν_{CO} : 1950 cm^{-1} dans CCl_4). Cette réaction offre une nouvelle voie d'accès aux métaux asymétriques. Son extension, à l'aide des autres groupes CNCOR ici préparés, fournirait une application immédiate intéressante de ces coordinats. Rappelons que seul à ce jour le ligand CS s'était avéré de quelque utilité, dans ces séries, pour obtenir des métaux chiraux dans des conditions satisfaisantes.

Remerciement : Nous remercions Monsieur BIGORGNE pour d'utiles discussions.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Ugi, Ed., "Isonitrile Chemistry", Academic Press, New-York (1971).
2. G. Höfle et B. Lange, *Angew. Chem.*, 89, (1977) 272 et *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, (1977) 262.
3. L. Malatesta et F. Bonati, "Isonitrile Complexes of Metals", Wiley, New-York (1969).
4. R. Dabard et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 72, (1974) 377.

5. P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab et P. Batail, J. Am. Chem. Soc., 100, (1978) 4312.
6. a) J.A. Dineen et P.L. Pauson, J. Organometal. Chem., 71, (1974) 91.
b) E.O. Fischer et R.J.J. Schneider, J. Organometal. Chem., 12, (1968) 27.
7. a) P. Caillet et G. Jaouen, J. Organometal. Chem. 164, (1979) 529.
b) P. Caillet, J. Organometal. Chem., 102, (1975) 481.
8. P.M. Treichel, "Transition Metal-Isocyanide Complexes", vol. 11, Academic Press, New-York (1975).
9. G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, Tetrahedron, 31, (1975) 1889.