

UN NOUVEAU TYPE DE COMPLEXE ALLENIQUE DES METAUX DE TRANSITION

COMPOSES $\sigma - \pi$ DU FER ET DU MOLYBDENE

J. BENAÏM, J.Y. MÉROUR et J.L. ROUSTAN

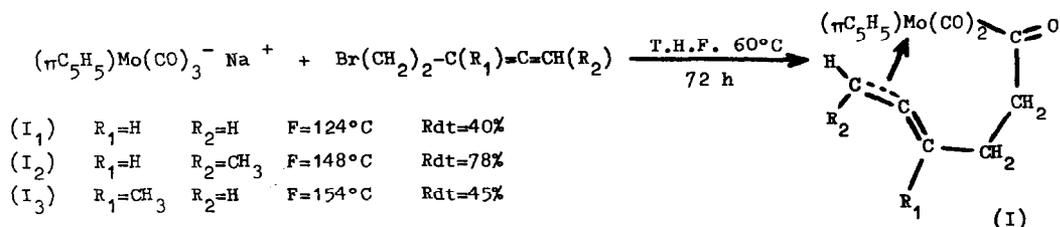
Laboratoire de Recherches de Chimie Organique de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11 rue Pierre et Marie Curie, 75-Paris Ve

(Received in France 18 February 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

Les complexes alléniques des métaux de transition antérieurement décrits sont de deux types suivant la nature de la liaison entre le métal et l'allène. Dans les complexes alléniques du type σ , l'allène est lié au métal par une liaison σ métal-carbone et se comporte comme un coordinaat à 1 électron (1,2). Dans les complexes du type π , l'allène fournit globalement deux électrons au métal et se comporte comme un coordinaat à 2 électrons (3) ou à (1+1) électrons (4).

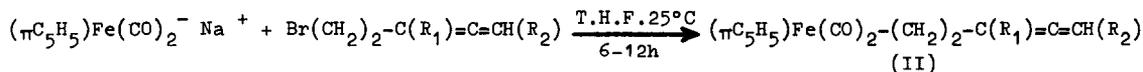
La présente note se rapporte à la synthèse et à la caractérisation de complexes du type " $\sigma - \pi$ " (5) dans lesquels le radical organique est un coordinaat à (2+1) électrons, les deux électrons formant la liaison π provenant d'un système allénique initialement introduit en γ par rapport au métal.

Dans le cas du molybdène, ces complexes s'obtiennent en une seule étape par réaction d'un anion métallique sur un dérivé bromé β -allénique.

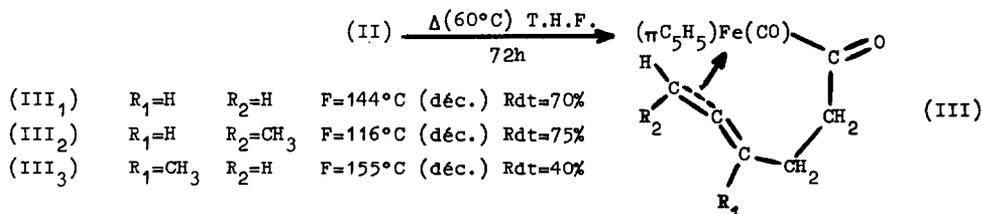


L'utilisation de l'anion du fer, plus nucléophile que celui du molybdène, permet de conduire la réaction à température ambiante et d'isoler les dérivés σ du type II.

Ceux-ci sont ensuite chauffés afin d'obtenir les complexes $\sigma - \pi$ du type III analogues aux composés I.



(II ₁)	R ₁ =H	R ₂ =H	huile	Rdt=75%
(II ₂)	R ₁ =H	R ₂ =CH ₃	huile	Rdt=85%
(II ₃)	R ₁ =CH ₃	R ₂ =H	huile	Rdt=60%



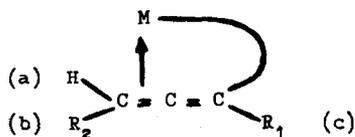
La structure des composés I, II et III a été établie par spectrographie I.R. et R.M.N.. Les fréquences de vibration des CO acyles (1695 cm^{-1} pour I et III) et des CO coordonnés sur le métal (1955 cm^{-1} et 1875 cm^{-1} pour I, 2005 cm^{-1} et 1950 cm^{-1} pour II, 1950 cm^{-1} pour III) sont utilisées pour suivre le déroulement des diverses réactions.

Pour les composés du molybdène, l'étude des intensités des vibrations symétriques (Is) et antisymétriques (Ia) des ligandes CO était susceptible de donner une indication quant à la stéréochimie cis ou trans des complexes bipyramidaux du type 4-3 obtenus (6). Bien que, dans les cas étudiés, l'absorption la plus intense se trouve aux plus faibles fréquences, la valeur du rapport I_a/I_s nous semble trop proche de 1 (1,1 à 1,3) pour proposer sans ambiguïté une stéréochimie trans.

L'étude R.M.N. effectuée sur les complexes " $\sigma - \pi$ " obtenus montre que les deux protons alléniques terminaux sont inéquivalents et que l'un d'entre eux (b) est très déplacé vers les champs forts.

Une situation analogue se retrouve dans le cas d'un complexe " $\sigma - \pi$ " vinylique (7). Ceci semble montrer que c'est principalement la double liaison terminale du système allénique qui est complexée. Ce résultat a pu être confirmé par l'examen des déplacements chimiques des méthyles substituant le système allénique : on observe en effet que les méthyles (b) portés par la double liaison terminale résonnent, dans tous les cas, à champs plus forts que les méthyles (c) portés par la double liaison non complexée :

$\delta_{CH_3} (I_2) < \delta_{CH_3} (I_3)$ et $\delta_{CH_3} (III_2) < \delta_{CH_3} (III_3)$. Ceci est compatible avec le fait qu'un carbone d'une double liaison complexée a tendance à passer d'un état d'hybridation sp_2 à un état sp_3 .



Composé	I ₁ ^{MM}	I ₂	I ₃	III ₁	III ₂	III ₃	
* δ (R.M.N.) PPM	a	3,03 (H)	3,84 (H)	3,06 (H)	3,22 (H)	4,31 (H)	3,38 (H)
	b	1,29 (H)	1,19 (CH ₃)	1,40 (H)	0,82 (H)	0,850 (CH ₃)	0,90 (H)
	c	3,61 (H)	3,81 (H)	1,46 (CH ₃)	3,31 (H)	3,52 (H)	1,21 (CH ₃)

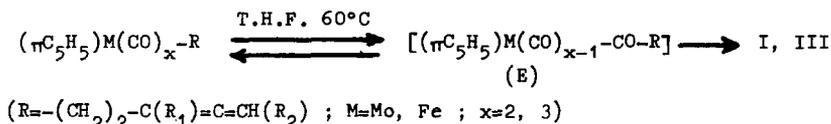
* VARIAN A 60 - CDCl₃ - T.M.S. Réf. interne

Une discussion et une description plus complète des spectres R.M.N. seront publiés par ailleurs.

^{MM} Valeurs déterminées à -10°C

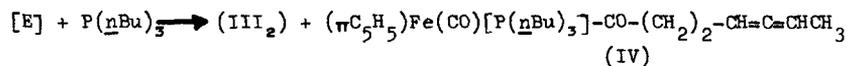
Dans le cas du composé I₁, une étude R.M.N. en variation de température a été effectuée : elle montre que l'on a deux espèces en équilibre en solution. Les résultats de cette étude feront l'objet d'une prochaine note.

Par analogie avec les réactions de substitution-insertion d'un CO par des phosphines dans les complexes σ du fer, du molybdène et du manganèse (8,9), le mécanisme suivant peut être proposé :



Le dérivé σ est en équilibre avec l'intermédiaire E (solvaté ou non) obtenu par réaction de cis-migration du radical organique sur un ligande CO. Cet intermédiaire conduit au produit cyclisé I ou III pour lequel le site de coordination libre de E a été occupé par les 2 électrons π de la double liaison terminale de l'allène.

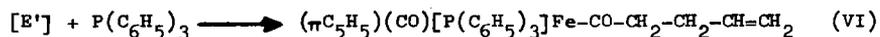
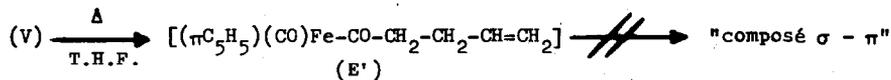
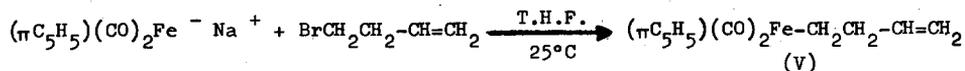
En opérant en présence de phosphine tertiaire, l'intermédiaire supposé E devait permettre d'obtenir, parallèlement à la formation du complexe σ - π, un dérivé du type IV qui a été effectivement isolé.



Remarque :

A partir de dérivés bromés homoallyliques, on obtient, avec l'anion complexe du fer, un composé σ homoallylique V qui ne conduit pas à un dérivé "σ - π" du même type que ceux obtenus précédemment, même après un chauffage très prolongé. Ce dérivé σ est pourtant

susceptible de donner un intermédiaire du type E car on a effectivement pu obtenir le composé VI en présence de triphénylphosphine.



La géométrie dans l'état intermédiaire E' ne serait donc pas favorable à une cyclisation intramoléculaire, ce qui peut être un nouvel argument en faveur de la complexation de la double liaison terminale dans les complexes " $\sigma - \pi$ " alléniques obtenus.

Références

- 1 - Suivant la nomenclature de M.L.H. GREEN - Organometallic Compounds, Vol. II
"The transition elements" - METHUEN - London
- 2 - J.L. ROUSTAN, P. CADIOT - C.R. Acad. Sci. Paris (268) 734
H.D. JOHNSON, C. MAYLE - Chem. Comm. 192 (1969)
- 3 - K. VRIEZE, H.C. VOLGER, M. GRONERT, A.P. PRAAT - J. Organometal. Chem. 16, P19, (1969)
J. BENAÏM, J.Y. MEROUR, J.L. ROUSTAN - C.R. Acad. Sci. Paris (1971) - A paraître
- 4 - S.E.I. OTSUKA, A. NAKAMURA, K. TANI - J. Organometal. Chem. 14, P30, (1968)
- 5 - Ce type de complexe est souvent retenu comme intermédiaire possible dans des réactions de cyclisation intramoléculaire - Cf R.F. HECK - Accounts Chem. Res. 2, 11, (1969)
- 6 - A.R. MANNING - J. Chem. Soc. (A) 1984, (1967)
- 7 - M.L.H. GREEN, M. ISHAC et R.N. WHITELEY - J. Chem. Soc. (A), 1508, (1967)
- 8 - I.S. BUTLER, F. BASOLO, R.G. PEARSON - Inorg. Chem. 11, 2074, (1967)
- 9 - R.J. MAWEY, F. BASOLO, R.G. PEARSON - J. Amer. Chem. Soc. 86, 3994, (1964)