

DOUBLES LIAISONS CONJUGUEES AVEC UN CARBONYLE.
NOUVEAUX COMPLEXES AVEC $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3$.

Anne VESSIERES et Pierre DIXNEUF

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes,
Avenue du Général Leclerc, 35031 RENNES.

(Received in France 5 March 1974; received in UK for publication 8 March 1974)

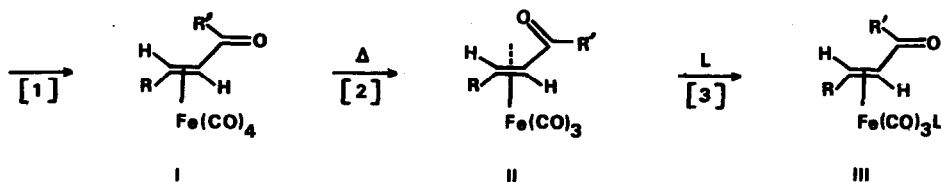
L'action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur des doubles liaisons conjuguées avec un carbonyle [1] a permis la préparation d'un bon nombre de complexes bon marché de type I ou II (1-4). L'étude de la réactivité de ces complexes est gênée par la rupture facile de la liaison entre l'entité organique ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) et $\text{Fe}(\text{CO})_n$, même dans des conditions douces (3)(4).

Nous avons cherché à renforcer la liaison *Fer-double liaison* pour l'étude de réactions portant sur le ligand organique. Ce résultat peut être atteint par le remplacement d'un ligand carbonyle par un ligand plus approprié, mais les essais entrepris dans ce sens, par chauffage des dérivés II avec la triphénylphosphine (3)(4), ont conduit au déplacement du ligand organique et à l'obtention de $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (5).

Cette note expose une méthode simple d'accès aux complexes stables de type III. Elle est basée sur un processus, réalisé en atmosphère inerte, qui fait intervenir un *double échange*.

1. *Echange* sur le Fer d'un carbonyle lié de façon σ (complexes I) par un autre lié de façon π (complexes II) par chauffage dans le benzène (1-4),

2. *Déplacement* du carbonyle cétonique, le plus faiblement lié au Fer dans les dérivés II, par un ligand plus nucléophile en quantité équimoléculaire, en solution diluée et à température ambiante.



Pour tester ce processus nous avons choisi des ligands organiques, porteurs de protons éthyléniques, source d'information en RMN sur la liaison métal-oléfine, et déjà connus à l'état de complexes I ou II (1-4)(6).

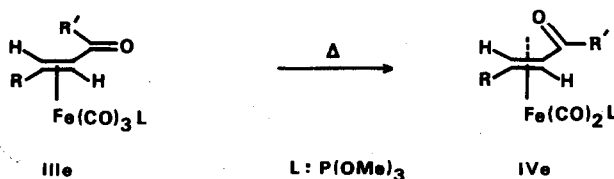
Nous avons obtenu les meilleurs résultats en faisant réagir sur les complexes II une phosphine très nucléophile $L=PMe_2Ph$; ce type d'échange a également pu être réalisé, plus lentement, avec un ligand moins nucléophile : $L=P(OMe)_3$. Les dérivés III figurant au tableau I ont ainsi été préparés (7).

TABLEAU I

R	R'	L	Fusion	(M-C≡O) $\nu(CO) cm^{-1}$	(8) (R'-C=O) $\nu(CO) cm^{-1}$
IIIa	Ph	Ph	PMe_2Ph	92°C	2026 1962 1940 1629
IIIb	Ph	CH_3	PMe_2Ph	68°C	2035 1969 1959 1649
IIIc	Ph	H	PMe_2Ph	110°C	2033 1968 1945 1650
IIId	Fc	Ph	PMe_2Ph	115°C	2035 1972 1943 1629
IIIe	Ph	CH_3	$P(OMe)_3$	66°C	2049 1993 1974 1657
IIIf	Ph	H	$P(OMe)_3$	52°C	2047 1983 1961 1663

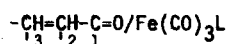
Les dérivés III ont même pu être synthétisés en une seule étape en réalisant *successivement* les opérations [1], [2], [3] dans le même ballon de réaction ; l'évolution de ces trois opérations est suivie par l'analyse de prélèvements en chromatographie couche mince (9).

De la comparaison des complexes, il ressort que le ligand L stabilise la molécule vis à vis du départ d'un autre carbonyle. Ainsi à température ambiante, dans le benzène, le complexe Ib ($L=CO$) se transforme rapidement en IIb (3). Dans des conditions identiques, le départ d'un carbonyle du dérivé IIb ($L=PMe_2Ph$) n'a pu être observé, mais des traces du complexe IVe accompagnent la formation de IIIe ($L=P(OMe)_3$). Dans ce dernier cas la transformation, en compétition avec la décomposition thermique, a pu être rendue presque totale par chauffage dans le benzène à 55° pendant 48 h.



La comparaison des fréquences $\nu(C=O)$ en Infra-Rouge montre que la densité électronique sur le métal augmente bien avec la séquence $CO < P(OMe)_3 < PMe_2Ph$, [$\nu(C=O)$: Ic > IIIf > IIIc, tableau I (10)]. Ceci est en accord avec la diminution de la multiplicité de la liaison $-C=O$, lorsque croît l'effet donneur des ligands sur le métal.

TABLEAU II

R.M.N. (CDCl₃), δ ppm

R	R'	L	H(2)	H(3)	PMe(1)	PMe(2)
Ph	Ph	CO (3,4)	5,33	5,01		
Ph	Ph	PMe ₂ Ph		4,82	1,68	1,35
Ph	CH ₃	PMe ₂ Ph	4,35	4,25	1,76	1,44
Ph	CH ₃	P(OMe) ₃	4,71	4,25		
Ph	H	CO (1)	5,17	4,75		
Ph	H	PMe ₂ Ph		4,17	1,84	1,69
Ph	H	P(OMe) ₃	4,33	4,28		
Fc	Ph	PMe ₂ Ph		(a)	1,72	1,47

a : signaux masqués par ceux du ferrocène entre 4,85 et 4,27 ppm.

La R.M.N. des protons éthyléniques dans les complexes III renseigne sur la liaison métal-double liaison. L'analyse des spectres des dérivés I et II a montré que :

- la complexation entraînait le blindage des deux protons H(2) et H(3).
- la différenciation de ces protons est très nette dans les dérivés II. Ceci est expliqué par la présence du métal plus près du carbone (3) que du carbone (2), d'où une plus grande dissymétrie de la liaison π oléfine-Fer dans les dérivés II que dans les dérivés I (1-4).

La modification apportée, par la substitution de la phosphine à un carbonyle, au spectre du ligand organique est très sensible. L'effet donneur du ligand se traduit par deux faits essentiels (tableau II).

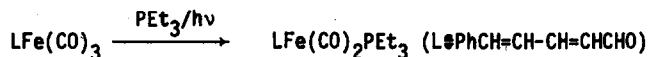
- un blindage des protons éthyléniques, de 0,20 à 1,0 ppm, compatible avec un renforcement de la liaison de rétrocoordination.
- un rapprochement des fréquences de résonance de ces deux protons, ce qui est en faveur d'une augmentation de la symétrie de la liaison Fer-oléfine lorsque la densité de charge sur le métal croît, mais leur déplacement chimique montre un effet intermédiaire de P(OMe)₃ comparé à L=CO et à L=PMe₂Ph.

Un autre aspect intéressant des complexes III, la *diastéréotopie* des groupements méthyliques liés au phosphore, est mis en évidence de façon nette par R.M.N. (tableau II). La différence de déplacement chimique pour ces protons est la plus faible : 0,15 ppm lorsque R=H (IIIc). Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un équilibre entre les deux conformères du ligand s-cis et s-trans, déjà proposé pour le complexe Ic (4).

Nos résultats montrent que, contrairement aux essais entrepris avec PPh_3 (3-4), il est possible de substituer un carbonyle sur le Fer par un ligand phosphoré et le procédé employé évite de recourir à l'irradiation U.V. fréquemment utilisée avec d'autres métaux (11). La R.M.N. des complexes III met en évidence une stabilisation de la molécule organique sur le Fer et l'environnement dissymétrique de la phosphine, propriétés que nous essayons de mettre à profit.

BIBLIOGRAPHIE ET RENVOIS

- (1) E. WEISS, K. STARK, J.E. LANCASTER et H.D. MURDOCH, *Helv. chim. Act.*, **46**, 288 (1963).
- (2) K. STARK, J.E. LANCASTER, H.D. MURDOCH et E. WEISS, *Z. Naturforsch. B*, **19**, 284 (1964).
- (3) J.A.S. HOWELL, B.F.G. JOHNSON, P.L. JOSTY et J. LEWIS, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 329 (1972).
- (4) A.M. BRODIE, B.F.G. JOHNSON, P.L. JOSTY et J. LEWIS, *J.C.S. Dalton*, 2031 (1972).
- (5) a) L'action de PPh_3 sur des complexes $(R-CH=CH-CH=N-Ph)/Fe(CO)_3$ conduit par contre à la substitution d'un ligand carbonyle, mais seulement pour $R = Ph$. S.OTSUKA, T. YOSHIDA et A. NAKAMURA, *Inorg. Chem.*, **6**, 20 (1967).
b) En solution dans le méthanol à 60°C PPh_3 réagit avec le complexe chalcone/ $Fe(CO)_4$. A côté de la chalcone déplacée, 7 % du complexe chalcone/ $Fe(CO)_2PPh_3$ ont été obtenus. A.N. NESMEYANOV, L.V. RYBIN, N.T. GUBENKO, P.V. PETROVSKII et M.I. RYBINSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 2473 (1972).
- (6) IId : ($R =$ Ferrocényle, $R' =$ Phényle) $F = 120-125^\circ C$. R.M.N. ($CDCl_3$), $H(3) : 7,14$ ppm, $H(2) : 3,52$ ppm, $J_{2,3} = 9$ Hz.
- (7) Les dérivés III sont isolés à l'état de solides jaunes, stables à l'air, avec un rendement de 40 à 70 %. Tous les résultats d'analyse pondérale du carbone et de l'hydrogène sont corrects.
- (8) Bandes intenses des spectres I.R. enregistrés, à partir de suspension dans le nujol, avec un appareil Beckman I.R. 12.
- (9) Par exemple le complexe IIIb a été obtenu avec un rendement global de 30 % au départ de la benzylidène acétone.
- (10) Complexe Ic : $Ph-CH=CH-CHO/Fe(CO)_4$ $\nu(CO)$ (nujol) : 2096, 2021, 1984, 1954 (faible) cm^{-1} .
- (11) A.M. BRODIE, B.F.G. JOHNSON et J. LEWIS, *J.C.S. Dalton*, 1997 (1973), ont réalisé un échange de ligand par irradiation à partir d'un complexe d'un groupement butadiényle par le Fer tricarbonyle



mais ces complexes butadiéniques sont toujours beaucoup plus stables que les dérivés I ou II.