

UNE METHODE SIMPLE DE LIBERATION DES LIGANDS ORGANIQUES
DE LEURS COMPLEXES DE FER CARBONYLE.

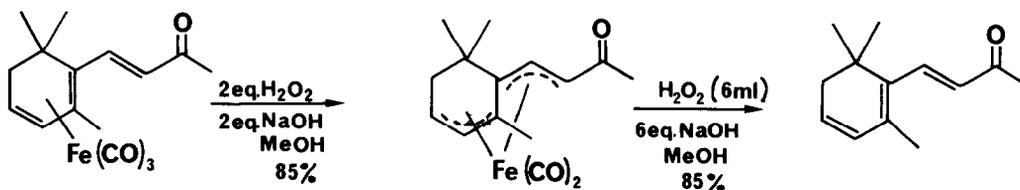
M. FRANCK-NEUMANN, M.P. HEITZ, D. MARTINA

Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687, Institut de Chimie
de l'Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG, FRANCE

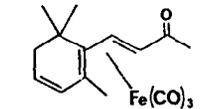
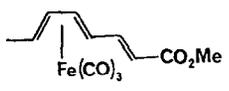
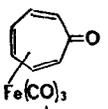
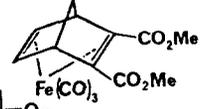
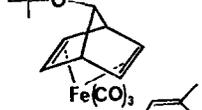
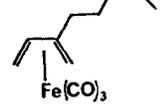
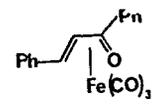
Disengagement of organic ligands from their Ironcarbonyl Complexes is easily achieved by oxidation with aqueous hydrogen peroxide under basic conditions.

Les complexes de métaux carbonylés sont de plus en plus fréquemment utilisés en synthèse purement organique. De ce fait, deux étapes, à savoir la formation d'un complexe à partir d'une molécule-ligand potentiel et surtout la libération du ligand transformé en fin de synthèse, ont acquis une importance particulière. En dehors des réactions d'échanges de ligands (1), ce sont généralement des méthodes d'oxydation qui permettent la libération du ligand de son support organométallique (2,3). Elles nécessitent souvent l'emploi de réactifs relativement coûteux comme le nitrate cérique ammoniacal en large excès ou l'oxyde de triméthylamine anhydre. Des réactions secondaires d'oxydation de ligand sont, de plus, parfois observées.

Nous avons montré qu'un réactif bon marché, l'eau oxygénée, pouvait oxyder sélectivement l'un des carbonyles d'un complexe fer tricarbonylé en conduisant ainsi à un nouveau type de complexe fer dicarbonylé si l'on opérait en présence d'une quantité déterminée d'hydroxyde de sodium (4). Ce processus d'oxydation peut se répéter et mener après oxydation des autres groupes carbonyles à la libération du ligand organique non oxydé lui-même dans nos conditions de travail :



Différents complexes de fer tricarbonyle ont été oxydés ainsi pour étudier le degré de généralité de ce nouveau procédé de décomplexation (Tableau).

	95 % (15 min)	<p>On refroidit à 0° C une solution de complexe métallique (1 mmole) et de H₂O₂ à 30 % (6 ml) dans le méthanol (20 ml). On y ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de NaOH (0,24 g soit 6 mmole) dans quelques ml de méthanol. Le mélange réactionnel se colore rapidement en brun avec un vif dégagement gazeux. Quand l'addition est terminée on laisse remonter la température à 20° C et continue d'agiter 15 minutes à 2 heures selon le complexe traité (Tableau). On extrait deux fois avec de l'ether (50 ml), lave la phase organique avec une solution saturée de NH₄Cl et sèche sur Mg SO₄ anhydre. Après élimination du solvant on purifie le brut réactionnel par filtration sur SiO₂ (Kieselgel Merck).</p>
	80 % (60 min)	
	95 % (60 min)	
	75 % (60 min)	
	80 % (120 min)	
	80 % (120 min)	
	80 % (30 min)	

Cette méthode de décomplexation est donc simple à mettre en oeuvre et s'effectue dans des conditions très douces. Elle devrait pouvoir être utilisée dans la plupart des cas à la place des méthodes actuellement employées sur lesquelles elle présente comme avantage principal celui d'être applicable à de grandes quantités de produits, ne nécessitant ni solvant ni réactif coûteux. Signalons qu'une tentative d'oxydation partielle de Fe(CO)₅ dans ces conditions (5), en présence d'un ligand comme le cyclooctatétraène nous a conduit à la formation du complexe connu COT - Fe(CO)₃. La généralisation éventuelle de cette possibilité, qui ferait de l'eau oxygénée un bon remplaçant de l'oxyde de triméthylamine (6), est à l'étude.

REFERENCES :

- 1.) T.A. MANUEL, F.G.A. STONE, J. Amer. Chem. Soc., 82, 366, (1960).
- 2.) J.D. HOLMES, R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2531, (1963).
- 3.) Y. SHVO, E. HAZUM, J. C. S. Chem. Comm., 1974, 336.
- 4.) M. FRANCK-NEUMANN, M.P. HEITZ, D. MARTINA, A. DE CIAN, Communication Précédente.
- 5.) L'oxydation ménagée de Fe(CO)₅ par H₂O₂ après traitement par une base minérale conduit à la formation du Fe₃(CO)₁₂ :
W. HIEBER, Z. Anorg. u. Allg. Chem., 204, 165 (1932).
- 6.) Y. SHVO, E. HAZUM, J. C. S. Chem. Comm., 1975, 829.

(Received in France 31 January 1983)