

**REACTION DES PHOSPHORINES AVEC LES CYMANTRENES. SYNTHÈSE D'UN
 COMPLEXE SANDWICH η^5 -CYCLOPENTADIENYL - η^6 -PHOSPHORINE-MANGANESE**

François NIEF, Claude CHARRIER, François MATHEY et Michel SIMALTY
 Equipe CNRS-IRCHA, 2-8 rue Henry Dunant, BP 28, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 26 octobre 1979)

Summary : σ -Phosphorin-manganese complexes are easily obtained from $\text{RCpMn}(\text{CO})_2$ (THF) and phosphorins. Photolysis of $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (triphenylphosphorin) yields a sandwich complex : $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-triphenylphosphorin})$ manganese, which displays a particularly high field resonance in its ^{31}P NMR spectrum. By photolysis of $\text{RCpMn}(\text{CO})_2(4,5\text{-dimethyl 2-phenylphosphorin})$, two additional products are obtained, to one of which the structure of a $\sigma\text{-}\pi$ complex has been assigned.

Résumé : Les complexes σ -phosphorine-manganèse sont aisément obtenus à partir de $\text{RCpMn}(\text{CO})_2$ (THF) et des phosphorines correspondantes. La photolyse du complexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (triphénylphosphorine) conduit à un complexe sandwich : le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})(\eta^6\text{-triphénylphosphorine})$ manganèse, dont le signal en RNM ^{31}P se situe à champ particulièrement fort. La photolyse des complexes $\text{RCpMn}(\text{CO})_2$ (diméthyl-4,5 phényl-2 phosphorine) fournit en outre deux produits ; nous avons attribué la structure d'un complexe $\sigma\text{-}\pi$ à l'un d'entre eux.

INTRODUCTION

Les données de la littérature indiquent que les λ^3 -phosphorines peuvent jouer le rôle de coordinats à 2,6 ou 8 électrons pour donner respectivement des complexes σ , π ou $\sigma\text{-}\pi$ des types représentés dans le schéma I.

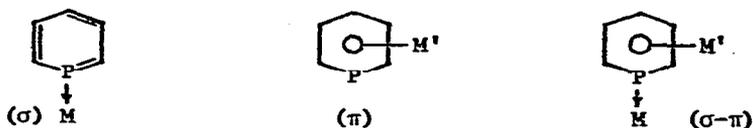
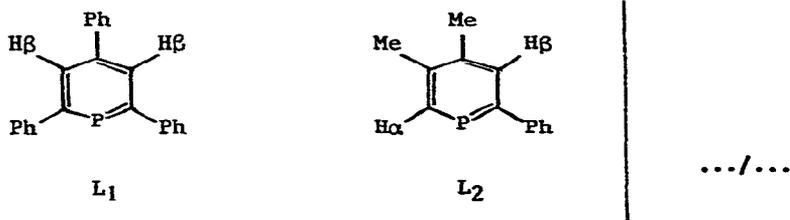


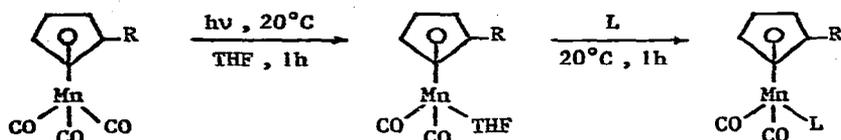
Schéma I : Différents types de coordination possibles d'une phosphorine

Les études ont été conduites avec la phosphorine non substituée [1,2], la cyclohexyl-4 phosphorine [3] et la triphényl-2,4,6 phosphorine [4-7]. Des différences très notables de comportement ont été observées entre ces trois coordinats. Si dans les trois cas de nombreux complexes σ ont pu être préparés, seule la cyclohexyl-4 phosphorine [3] a permis jusqu'à présent l'obtention de complexes σ - π [$M = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$; $M' = Cr(CO)_3, Mo(CO)_3$] et seule la triphényl-2,4,6 phosphorine [4] l'obtention de complexes π [$M' = Cr(CO)_3, Mo(CO)_3$]. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que le schéma de substitution a également un grand rôle dans la possibilité d'obtention des complexes π de pyridines [8-10]. Au départ de cette étude, nous avions donc un double objectif : nous voulions tout d'abord étendre la famille des complexes π -aromatiques de phosphorines dont l'intérêt théorique et synthétique est considérable, en préparant un analogue phosphoré du complexe sandwich (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -benzène)manganèse [11] ; le comportement des phosphorines vis à vis des métaux de transition semblant beaucoup dépendre du schéma de substitution, nous voulions ensuite étudier l'aptitude complexante d'une nouvelle phosphorine préparée au laboratoire, la phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine [12]. Pour ce faire, nous avons donc étudié la réaction de la triphényl-2,4,6 phosphorine L₁ (particulièrement apte à donner des complexes π) et de la phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine L₂ avec le cyantrène et méthylcyantrène.



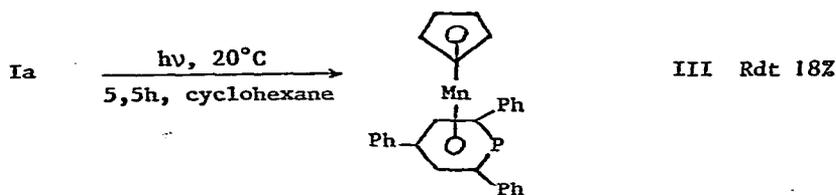
RESULTATS

Ces phosphorines déplacent facilement le THF des complexes (η^5 -cyclopentadiényl)manganèse dicarbonyl (THF) pour donner avec un bon rendement les complexes correspondants I et II :



Ia	L = L ₁ , R = H	69%
Ib	L = L ₁ , R = Me	72%
IIa	L = L ₂ , R = H	69%
IIb	L = L ₂ , R = Me	67%

Ces complexes ont été entièrement caractérisés et leurs données spectrales sont résumées dans le tableau I. En RMN, on remarque un blindage caractéristique des protons H_α et H_β des coordinats complexés par rapport à ceux des coordinats libres, et, à l'inverse, un déblindage significatif du phosphore. Ces effets sont beaucoup plus nets que dans les complexes σ de phosphorine déjà décrits [5]. On peut noter aussi une égalisation des constantes de couplage J(P-H_α) et J(P-H_β) dans les complexes σ par rapport aux coordinats libres L₁ ou L₂. Ce phénomène semble caractéristique d'un changement de coordination de l'atome de phosphore dans la phosphorine [1]. On observe également un couplage entre les protons du cyclopentadiényle et le phosphore, comme dans le cas d'autres complexes du même type, par exemple CpMn(CO)₂PPh₃ [13]. Les données IR confirment que L₂ est plus donneur d'électrons que L₁. Les spectres de masse de ces complexes présentent un pic intense à m/e = M-2CO dont la masse est celle des complexes π recherchés. Toutefois, la décomposition thermique des complexes Ia et IIb, à sec sous vide ou au reflux de la décane, ne fournit que les phosphorines libres L₁ et L₂. En revanche, la photolyse de Ia nous a permis d'obtenir le complexe sandwich original III.



.../...

Ce complexe III a été pleinement caractérisé par analyse élémentaire et spectroscopie et ses données spectrales figurent dans le tableau I. En RMN, les observations les plus significatives concernent la redécroissance du couplage J(P-H_β) et le blindage extraordinaire du phosphore par rapport à Ia. Tout cela est en parfait accord avec les deux complexes π de L₁ précédemment décrits [4]. On remarque simplement que le signal du phosphore se déplace de 228 ppm à champ fort quand on passe de L₁ à III, ce qui est tout à fait exceptionnel. On notera enfin qu'il n'y a plus de couplage entre les protons du Cp et le

Tableau I : Données spectrales des complexes isolés et de L₁ et L₂

Composé	RMN ¹ H ^a					RMN ³¹ P ^b	IR ^c	
	H α δ [JH-P]	H β δ [JH-P]	Me(L)	MeC ₅ H ₄	Cp δ [JH-P]		νC=O(cm ⁻¹)	
L ₁ ^d		8,10 [6]				178		
L ₂ ^e	8,41 [39]	7,80 [5,5]	2,32- 2,35			181		
Ia		7,63 [16,5]			3,80 [1,7]	243	1964	1893
Ib		7,73 [17]		1,65	3,87 ^g	246	1950	1888
IIa	8,10 [23]	7,18 ^f	1,92		3,93 [2]	239	1949	1886
IIb	7,93 [23]	7,03 ^f	1,88	1,53	3,75 ^g	234	1947	1883
III		6,05 [4,5]			3,50	-50		
VI	5,09 ^h [12] ^h	4,60 ^{h,i}	1,96 2,26	1,60- 1,74	3,78 ^g	74	1935	1869

a) δ en ppm, J en Hz, complexes en solution dans C₆D₆ sauf Ib (CDCl₃), TMS interne.

b) référence externe H₃PO₄ 85% ; δ positif à champ faible

c) complexe en solution dans CHCl₃

d) voir référence [14]

e) voir référence [12]

f) protons en partie masqués par ceux du phényle

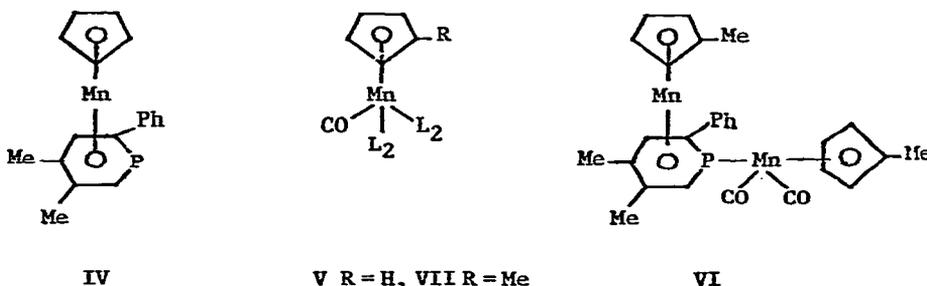
g) centre du multiplet

h) attribution pouvant être inversée entre H α et H β

i) singulet large.

phosphore et que le signal ^{31}P de III, à température ambiante, est fin contrairement à ceux des composés I et II qui sont élargis par relaxation quadripolaire avec le ^{55}Mn (spin 5/2) ; tout se passe comme si il n'y avait plus de liaison P-Mn dans III.

Lorsque IIa est photolysé de façon analogue à Ia (durée 2,5 h), on obtient des traces de deux complexes nouveaux IV et V partiellement purifiés par chromatographie. Nous avons attribué à IV la formule d'un complexe π sur la base de son spectre RMN du proton : [IV : $\delta = 3,65$ (s, 5H, Cp) ; 4,31 (d, $^2J_{\text{H-P}}$ 37 Hz, 1H, H α) ; 5,35 (d, $^3J_{\text{P-H}}$ 4,5 Hz, 1H, H β) ppm] et à V celle d'un complexe σ sur la base de son spectre de masse.



D'un autre côté si, dans la préparation de IIb, on continue à irradier aux U.V. le mélange réactionnel après addition de L_2 tout en portant le THF au reflux, on obtient, à côté de IIb, des traces de deux nouveaux complexes VI et VII. Nous avons attribué à VI la formule d'un complexe σ - π sur la base de ses données spectrales (voir tableau I). En RMN du proton, les données les plus marquantes sont le déplacement à champ fort des protons H α et H β , ce qui confirme la π -complexation de L_2 , et la présence de deux coordinats méthylcyclopentadiényles. La RMN du phosphore montre un pic élargi par relaxation quadripolaire avec le manganèse, à une position intermédiaire entre celles des complexes σ I-II et celle du complexe π III, ce qui est parfaitement en accord avec une complexation σ - π de L_2 . Les données I.R. semblent indiquer que le pouvoir donneur de L_2 augmente lorsqu'il est π -complexé par le motif $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}$. La spectrométrie de masse confirme la structure proposée pour VI. Nous avons attribué à VII la formule d'un complexe σ sur la base de son spectre de masse. Finalement, l'ensemble des résultats obtenus semblent indiquer que L_2 a un comportement intermédiaire entre ceux de L_1 et de la cyclohexyl-4 phosphorine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les synthèses et isoléments des produits ont été effectués sous atmosphère d'Argon avec des solvants désaérés. Les irradiations U.V. ont été effec-

tuées avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression Hanovia de 100 W. Les spectres I.R. ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer modèle 297, les spectres de masse avec un appareil AEI MS-30 à 70 eV, les spectres de RMN sur un appareil Perkin-Elmer R24-A à 60 MHz pour le proton, et sur un appareil Bruker WP 90 fonctionnant en mode "transformée de fourier" avec découplage des protons à 36,447 MHz pour le phosphore. Les points de fusion ont été pris avec un microscope à platine chauffante Leitz et ne sont pas corrigés. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS.

- Mode opératoire général de synthèse des complexes σ (voir tableau II)

Ia : (η^5 -cyclopentadiényl) [η^2 -1,1(triphényl-2,4,6 phosphorine)] dicarbonyl manganèse

Ib : (η^5 -méthylcyclopentadiényl) [η^2 -1,1(triphényl-2,4,6 phosphorine)] dicarbonyl manganèse

IIa : (η^5 -cyclopentadiényl) [η^2 -1,1(diméthyl-4,5 phényl-2 phosphorine)] dicarbonyl manganèse

IIb : (η^5 -méthylcyclopentadiényl) [η^2 -1,1(diméthyl-4,5 phényl-2 phosphorine)] dicarbonyl manganèse

On irradie le cymantrène ou le méthylcyantrène en solution dans 250 ml de THF anhydre pendant 1 h à température ambiante. L'irradiation est alors coupée et on ajoute L₁ ou L₂. Après 1 h d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu chromatographé sur gel de silice et élué avec un mélange Hexane/Benzène 80/20. Les complexes Ia et IIa cristallisent dans le pentane.

- Synthèse du complexe π III : (η^5 -cyclopentadiényl) [η^6 1-6(triphényl-2,4,6 phosphorine)] manganèse.

1 g (2 mM) de complexe σ Ia est dissous dans 1 litre de cyclohexane et irradié pendant 5 h 30 mn, temps au bout duquel Ia a totalement disparu (contrôlé par chromatographie sur couche mince). Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite à 20°C et le résidu chromatographié sur gel de silice. Une bande rouge est éluée avec un mélange hexane/benzène 80/20. L'éluat est évaporé à sec sous vide à 20°C et III cristallise en ajoutant du pentane (160 mg).

F 145-150 (déc.).

		C	H	P
Analyse	C ₂₈ H ₂₂ MnP	Zcalc. 75,67	4,95	6,98
		Ztr. 75,72	5,07	7,10

Masse M/e 444 (M⁺, 2%) 324 (L₁⁺, 70%) 120 (CpMn⁺, 100%)

Tableau II : Synthèse des complexes σ

	Quantité de RCpMn(CO) ₃ mg (mM)	Quantité de L ₁ ou L ₂ mg (mM)	F	Analyse			Masse M/e (%)
				CZ (calc) Formule	HZ trouvé Brute	PZ	
Ia	410 (2)	650 (2)	175- 176	(72,00) 72,23	(4,40) 4,66	(6,20) 6,31	500(6) 444(100) 324(44) 120(75)
				C ₃₀ H ₂₂ MnO ₂ P			
IIa	300 (1,47)	200 (1)	138- 139	(63,83) 63,86	(4,79) 5,02	(8,24) 8,17	376(17) 320(100) 200(17) 120(75)
				C ₂₀ H ₁₈ MnO ₂ P			
Ib	1950 (9)	1480 (4,5)	-	(72,37) 71,72	(4,66) 5,01	(6,03) 5,92	514(7) 458(100) 324(72) 134(72)
				C ₃₁ H ₂₄ MnO ₂ P			
IIb	300 (1,37)	200 (1)	-	-	-	-	390(10) 334(73) 134(100)
				C ₂₁ H ₂₀ MnO ₂ P			

- Complexes IV : (η^5 -cyclopentadiényl) [η^6 1-6(diméthyl-4,5 phényl-2 phosphorine)] manganèse et V : (η^5 -cyclopentadiényl)bis [η^2 1,1(diméthyl-4,5 phényl-2 phosphorine)] carbonyl manganèse.

200 mg de IIa sont dissous dans 250 ml de cyclohexane et cette solution est irradiée pendant 2 h, temps au bout duquel IIa a totalement disparu (vérifié par chromatographie sur couche mince). Le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide à 20°C et le résidu est chromatographié sur gel de silice (hexane/benzène 80/20). Le spectre RMN de la fraction de tête montre des bandes correspondant à L₂ ainsi que d'autres correspondant à un produit auquel on a attribué la structure IV (voir texte). La fraction de queue évaporée à sec sous courant d'Argon dépose quelques cristaux d'un produit auquel nous avons attribué la structure V.

I.R. C=O : 1835 cm⁻¹ (CHCl₃)

Masse : M/e 548 (M⁺, 3%) 520 (M⁺CO, 1%) 320 (M⁺CO-L₂, 100%)
200 (L₂⁺, 80%).

- Complexe VI : $[\eta^5\text{-méthylcyclopentadiényl}][\eta^6\text{-}1\text{-}6(\eta^2\text{-}1,1\{\text{diméthyl-}4,5\text{phényl-}2\text{phosphorine}\})\eta^5\text{-méthylcyclopentadiényl}]\text{dicarbonyl manganèse}$ manganèse, et complexe VII : $(\eta^5\text{-méthylcyclopentadiényl})\text{bis}[\eta^2\text{-}1,1(\text{diméthyl-}4,5\text{phényl-}2\text{phosphorine})]\text{carbonyl manganèse}$.

550 mg de méthylcymantène sont photolysés en solution dans 250 ml de THF pendant 1 h à température ambiante, puis on ajoute 250 mg de L_2 et on porte à reflux pendant 1 h. On évapore le mélange réactionnel à sec sous vide et on chromatographie sur gel de silice. Cette dernière opération est effectuée dans une boîte à gants sous Argon. La première fraction éluée à l'hexane pur contient des traces de L_2 et un produit jaune non identifié en quantité très faible. La deuxième fraction éluée avec hexane/benzène 90/10 contient 220 mg (50%) de IIB. La troisième fraction éluée avec hexane/benzène 80/20 contient une huile rouge à laquelle nous avons attribué la structure VI.

Masse M/e	524 (M^+ , 2%)	468 ($M^+ - 2CO$, 3%)	334 ($MeCpMnL_2^+$, 100%)
	134 ($MeCpMn^+$, 50%)		

La dernière fraction éluée au benzène pur contient une huile rouge foncé à laquelle nous avons attribué la structure VII.

Masse M/e	562 (M^+ , 4%)	534 ($M^+ - CO$, 1%)	334 ($MeCpMnL_2^+$, 100%)
	200 (L_2^+ , 80%)	134 ($MeCpMn^+$, 20%)	

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.J. Ashe III et J.C. Colburn, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8099
- [2] J. Colburn, Ph.D. Dissertation, University of Michigan (1978)
- [3] K.C. Nainan et C.T. Sears, J. Organometal. Chem., 148 (1978) C31
- [4] J. Deberitz et H. Nöth, Chem. Ber., 103 (1970) 2541 ; 106 (1973) 2222
H. Vahrenkamp et H. Nöth, Chem. Ber., 105 (1972) 1148
- [5] J. Deberitz et H. Nöth, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 453
H. Vahrenkamp et H. Nöth, Chem. Ber., 106 (1973) 2227
- [6] M. Fraser, D.G. Holah, A.N. Hughes et B.C. Hui, J. Heterocycl. Chem., 9 (1972) 1457
- [7] H. Kanter et K. Dimroth, Tetrahedron Letters (1975) 541 ; (1975) 545
- [8] P.L. Timms, Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 14 (1975) 273
- [9] L.H. Simmons, P.E. Riley, R.E. Davies et J.J. Lagowski, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1044.

- [10] H.G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer et J. Tajtelbaum, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 14 (1975) 639
- [11] E.O. Fischer et S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2213
- [12] F. Mathey, *Tetrahedron Letters*, (1979) 1753
- [13] A.G. Ginsburg, B.D. Lavrukhin, V.N. Setkina et P.O. Okulevich
Zh. Obshch. Khim., 42 (1972) 514 ; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 81860v.
- [14] G. Märkl, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 5 (1966) 846