

INSERTION PHOTOCHIMIQUE D'OXYGENE
DANS LES LIAISONS COBALT-CARBONE DES ALCOYLCOBALOXIMES.

Charles GIANNOTTI, Alain GAUDEMÉR et Catherine FONTAINE

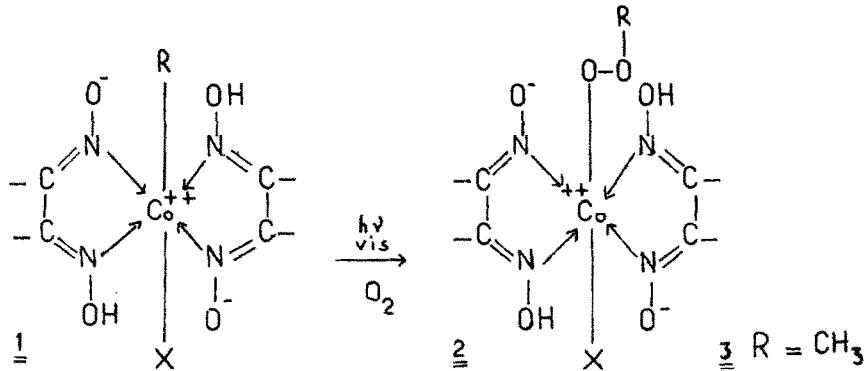
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette, France .

(Received in France 30 June 1970; received in UK for publication 3 July 1970)

De nombreux travaux ont été consacrés à la fixation d'oxygène moléculaire par des complexes du cobalt divalent et du cobalt trivalent (Co II et Co III). Suivant les conditions expérimentales utilisées et suivant les complexes étudiés on a pu isoler des produits d'addition 1-2 de l'oxygène et du cobalt II et des produits d'addition 1-1 de l'oxygène et du cobalt III (1-8). Parmi ces derniers on peut signaler le produit d'addition de la vitamine B_{12a} et de l'oxygène qui a été mis en évidence par Jaselskis et Diehl (9) en 1958 et dont la structure a été précisée d'une part par Bayton et coll (3) et d'autre part par Schrauzer et Lee (7).

Pratt (10) de même que Costa et coll(11) ont montré que la photolyse des alcoylcoba-
lamines est considérablement accélérée par la présence d'oxygène, ce qui suggère la for-
mation de produit d'addition entre l'oxygène et les radicaux, formés par photolyse.

Dans la présente note nous montrons que l'irradiation dans le visible en présence d'oxygène et d'alcoylcobaloxime 1 conduit aux peroxydes diamagnétiques stables à la température ambiante de formule 2. Ils proviennent de l'insertion 1-1 de l'oxygène entre la liaison cobalt-carbone; leur structure résulte de l'étude chimique et spectroscopique décrite ci-dessous.



- | | | | |
|-------|---|---|---------------------------------------|
| $R =$ | a) CH_2-CH_3 | d) $\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ < \end{cases}$ | g) $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| | b) $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\gamma}{\text{CH}_3}$ | e) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | |
| | c) $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ < \end{cases}$ | f) $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $X = \text{C}_5\text{H}_5$ |

La consommation d'oxygène et l'analyse centésimale du produit formé (tableau sont en accord avec l'addition d'une molécule d'oxygène par molécule de complexe de structure 1.

Le dosage iodométrique (12, 13) comparatif des complexes 1 et 2 (en présence d'HCl et d'embois d'amidon) conduit à la libération d'un équivalent d'iode uniquement dans le cas des composés 2, ce qui est en accord avec la formule peroxydique proposée pour ces complexes 2.

La réduction des composés du type 2 en présence de NaBH_4 et ICH_3 conduit à l'alcool correspondant (ROH) et au complexe 3 connu (14). L'obtention de ces deux composés prouvent que le groupement $\text{R}-\text{O}-\text{O}-$ est effectivement fixé sur l'atome de cobalt.

Analyses élémentaires de quelques composés de structure 2.

Trouvé %:	C	H	N	Co	Trouvé %:	C	H	N	Co
a) $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_5\text{Co}$	41,28	5,51	15,97	-	41,25	6,20	16,25	13,65	
b) $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_5\text{Co}$	43,20	5,89	15,46	-	43,34	5,87	15,80	13,30	
e) $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_6\text{Co}$	45,63	6,49	15,05	12,71	45,80	6,35	14,89	12,55	
g) $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_5\text{Co}$	48,65	5,27	14,04	12,17	48,90	5,29	14,25	12,01	

Tableau 1.

Les spectres IR des complexes peroxy dimères de métaux de transition décrits dans la littérature (5, 14, 21) révèlent des bandes peu intenses situées autour de $800\text{-}900\text{cm}^{-1}$ et que l'on attribue au groupement peroxy. Dans les spectres IR des composés 2 on observe effectivement des bandes situées dans cette région du spectre qui sont absentes dans les spectres IR des alcoylcobaloximes 1 (tableau 2).

La structure 2 proposée pour les complexes peroxy est étayée par la comparaison de leurs spectres de R.M.N. à ceux des alcoylcobaloximes 1 (tableau 2). L'examen de ce tableau montre que les protons $\text{H}\alpha$ du groupement R résonnent à champ nettement plus faible dans les complexes 2 que dans les alcoylcobaloximes 1. Le déplacement paramagnétique observé (1,34 à 1,65 ppm) est en accord avec l'insertion d'un groupement $-\text{O}-\text{O}-$ entre le cobalt et le carbone du groupement R.

La position du singulet correspondant aux méthyles des anions diméthylglyoximates des composés 2 varie peu avec la nature de R ce qui suggère une orientation antipétiplanaire des liaisons Co-O et O-R.

A notre connaissance il n'existe pas d'exemple d'insertion photochimique d'oxygène moléculaire dans une liaison métal-carbone conduisant à un dérivé peroxy stable du type M-O-O-R où M est le cobalt ou tout autre métal de transition.

Composés	Déplacements chimiques (ppm) des protons du groupement R				Bandes d'absorption dans l'infrarouge $\nu \text{ cm}^{-1}$		
	H_α	H_β	H	γ			
<u>1</u> a	1, 75	0, 35					
<u>2</u> a	3, 35	0, 88			895	905	1120
<u>1</u> b	1, 63	1, 03	0, 78				
<u>2</u> b	3, 27	1, 23	0, 75		970	1010	
<u>1</u> c	2, 12	0, 46					
<u>2</u> c	3, 46	0, 86			840	910	
<u>1</u> d	1, 65	1, 01	0, 75				
<u>2</u> d	3, 11	1, 55	0, 75			1040	
<u>1</u> e	1, 65	\approx 1, 20	\approx 1, 20	CH ₃ : 0, 78			
<u>2</u> e	3, 30	\approx 1, 25	\approx 1, 25	CH ₃ : 0, 83	830	1040	
<u>1</u> f	2, 29	5, 65	4, 88				
<u>2</u> f	3, 81	5, 66	5, 00		825	925	
<u>1</u> g	2, 85			C ₆ H ₅ : 6, 96			
<u>2</u> g	4, 30			C ₆ H ₅ : 7, 20	840	910	

Tableau 2

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail; Mmes Françoise Gaudemer et Claude Bied-Charreton pour les synthèses des complexes utilisés.

Bibliographie

- 1) A. L. Crumbliss et F. Basolo; J. Am. Chem. Soc., 92, 55 (1970).
- 2) B. M. Hoffman, D. Diemente et F. Basolo; J. Am. Chem. Soc., 92, 61 (1970).
- 3) J. H. Bayton, N. King, F. D. Looney et E. M. Winfield; J. Am. Chem. Soc., 91, 2775 (1969).
- 4) H. Kon et N. Sharpless; Spectroscopy Letters, 1, 45 (1969).
- 5) C. Floriani et F. Calderazzo; J. Chem. Soc., (A), 946 (1969).
- 6) R. H. Bailes et M. Calvin; J. Am. Chem. Soc., 69, 1886 (1947).
- 7) G. N. Schrauzer et L. P. Lee; J. Am. Chem. Soc., 92, 1551 (1970).
- 8) D. Diemente, B. M. Hoffman et F. Basolo; Chem. Comm., 467 (1970).
- 9) B. Jaselskis et H. Diehl; J. Am. Chem. Soc., 80, 2147 (1958).
- 10) J. M. Pratt; J. Chem. Soc., 5154 (1964).
- 11) G. Costa, G. Mestroni et G. Pellizer; J. Organométal. Chem., 15, 187 (1968).
- 12) V. R. Kokatnur et M. Jelling; J. Am. Chem. Soc., 62, 190 (1940).
- 13) C. D. Wagner, R. H. Smith et E. D. Peters; Anal. Chem., 19, 976 (1947).
- 14) G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen; J. Am. Chem. Soc., 88, 3738 (1966).
- 15) L. Vaska; Science, 140, 809 (1963).
- 16) P. B. Chock et J. Halpern; J. Am. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).
- 17) J. A. McGinnety, R. J. Doedens et J. A. Ibers; Science; 155, 709 (1967).
- 18) C. D. Cook, G. S. Jauhal; Inorg. Nuclear. Chem. Letters; 3, 31 (1967).
- 19) G. Wilke, H. Schott et P. Heimback; Angew. Chem., 79, 62 (1967).
- 20) J. Blum, H. Rosenman et E. D. Bergmann; Tetrahed. Let; 3665 (1967)
- 21) K. Hirota, M. Yamamoto, S. Otsuka, A. Nakamura et Y. Tatsuno; Chem. Comm., 533 (1968).