

Preliminary communication

MODULATION DE LA REACTIVITE VIS A VIS DU BOROHYDRURE DE SODIUM D'ACETOPHENONES COMPLEXEES PAR UNE GAMME DE GROUPES $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$

B. BOYER, G. LAMATY,

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34000 Montpellier (France)

B. CARO et G. JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. 477, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 24 avril 1981)

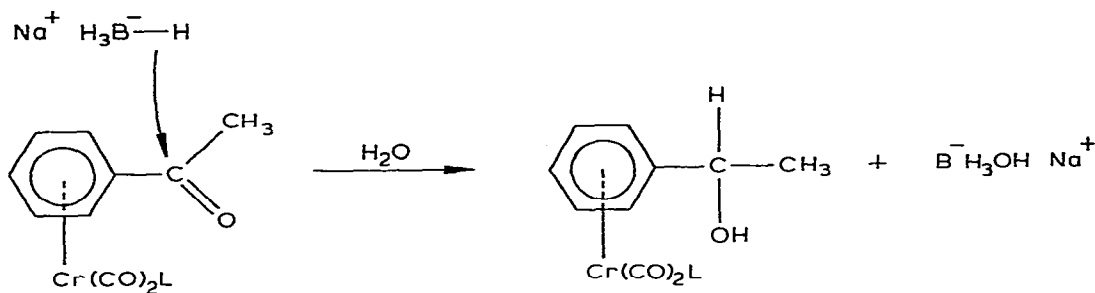
Summary

The kinetic study of NaBH_4 reduction of acetophenones complexed by various $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ moieties shows electronic control of the arene ligand reactivity by the organometallic unit.

La nature et l'intensité de la perturbation d'un noyau arénique par greffe de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ continue de faire problème malgré des progrès indiscutables dans leur compréhension [1]. Ainsi a été mis à jour le caractère hermaphrodite de ce trépied susceptible à la fois de favoriser le développement et la stabilisation d'une charge positive et négative sur le carbone adjacent à l'arène [2]. Par ailleurs, une pondération de la transmission électronique au travers du cycle benzénique complexé tamponnant quelque peu l'effet habituel des substituants de l'arène sur la réactivité de ces espèces a été décelée par comparaison des constantes de réaction de Hammett [1b]. Un autre moyen de moduler la réactivité de l'arène complexé sans intervention directe sur sa substitution latérale consiste à modifier le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ où L est un autre ligand à deux électrons. Cette approche a fait l'objet de quelques estimations disparates et ponctuelles de son intérêt potentiel [3-7], mais souffre du manque d'un test précis de réactivité.

Nous comblons ici cette lacune en réalisant une étude cinétique de l'action du borohydrure de sodium dans un mélange dioxanne/eau 50/50, sur diverses acétophénonnes complexées (I) par $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ (Schéma 1). Ce choix était motivé par une particularité intéressante de cette réaction. Elle se caractérise en effet

par des valeurs de constantes de réaction de Hammett élevées. Cette propriété peut être mise à profit pour apprécier la transmission des effets électroniques au sein des substrats aromatiques [8].



SCHEMA 1

Le Tableau 1 renferme les constantes de vitesse déterminées par spectroscopie UV à 25° C, correspondant au premier transfert d'hydrure de l'ion borohydure, étape lente de la réaction [9]. On y a également rassemblé, à titre de comparaison, les nombres d'onde $\nu(\text{CO})$ des carbonyles des groupements $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ et les $\text{p}K_a$ des acides benzoïques complexés correspondants. On constate que, quelle que soit la nature de L, la complexation facilite la

TABLEAU 1

CONSTANTES DE VITESSE (V) DE L'ACTION DU BOROHYDRURE SUR ACETOPHENONES COMPLEXEES PAR $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ ET NOMBRES D'ONDE DES CARBONYLES DES GROUPEMENTS $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$

Cétones (voir Schéma 1)	V ($\text{mol}^{-1}\text{sec}^{-1} \times 10^3$ à 25° C)	k relative	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1}) (CHCl_3)	$\nu(\text{CO})$ moyen (cm^{-1})	$\text{p}K_a$ des acides benzoïques
Acétophénone	3.25	0.26	—	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 5.68 [4]
L = CS	1243	100	1988–1912	1945 ^a	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 4.1
L = CO	1004	81	1988–1914	1939 ^b	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 4.77
L = P(OPh) ₃	152.6	12	1936–1885	1910 ^a	—
L = P(OMe) ₃	78.5	6	1920–1868	1895 ^a	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 5.52 [4]
L = PPh ₃	35.86	3	1915–1864	1889.5 ^a	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 6.15 [4]
L = PBu ₃	9.56	0.8	1904–1852	1876 ^a	—

^a Symétrie locale C_{2v} . ^b Symétrie locale C_{3v} . ^c Valeur déterminée à partir des $\text{p}K_a$ des acides benzoïques et de l'hypothèse d'une additivité des effets électroniques [3].

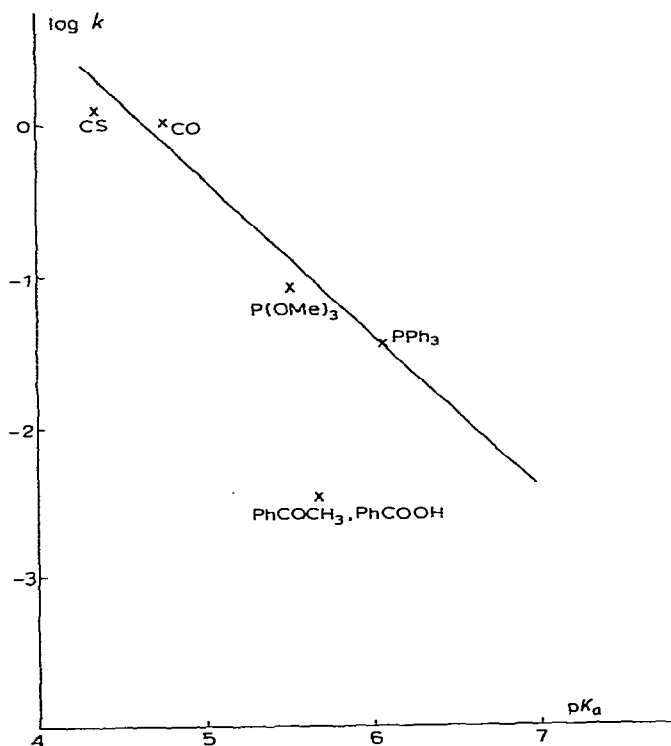


Fig. 1. Variation de la vitesse de réduction des acétophénones en fonction des pK_a d'acides benzoïques complexés.

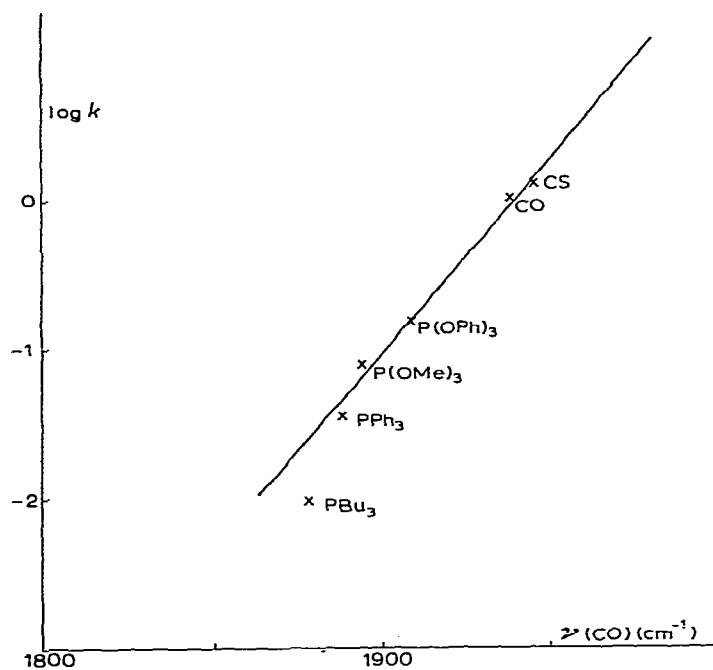


Fig. 2. Variation de la vitesse de réduction des acétophénones en fonction des nombres d'ondes des carbonyles.

réaction; ceci permet d'éliminer la prédominance d'un contrôle stérique de la réactivité. Par ailleurs, il n'y a aucune relation apparente entre l'évolution des constantes de vitesse ni avec les angles du cône θ défini par Tolman pour différents ligands [10] ni avec l'encombrement relatif des substituants liés au phosphore (comparer par exemple $P(OMe)_3$ à $P(OPh)_3$). Cette insensibilité aux facteurs stériques s'explique aisément si l'on étend à tous les complexes étudiés ici ce qui est admis pour l'acétophénone chrome tricarbonyle, à savoir, la réalité d'une attaque univoque de l'hydruire du côté opposé au groupement métallique [11] avec conservation dans l'état initial d'une conjugaison entre le groupe cétonique et le noyau aromatique complexé.

Cet état de fait implique également la quasi-identité des interactions qui apparaissent entre l'oxygène du carbonyle cétonique et les différents groupements métalliques lors du passage vers un état de transition proche des produits [12].

Par contre un contrôle de la réactivité en fonction du caractère électronique du ligand apparaît manifeste. L'ordre de réactivité est directement corrélable avec les pK_a des acides benzoïques complexés correspondants et avec les nombres d'onde $\nu(CO)$ des carbonyles liés au métal (coeff. corrélation 0.95 et 0.97 en excluant $L = PBu_3$), Voir les Fig. 1 et 2.

Ainsi les groupements tricarbonyle et dicarbonyle thiocarbonyle chrome s'avèrent être pour cette réaction d'exceptionnels attracteurs d'électrons puisqu'ils favorisent plus la réactivité que ne le fait un groupement nitro en *para* du substrat acétophénone ($k(H)/k(NO_2) = 236^*$; $k(H)/kCr(CO)_3^{**,*} = 618$, $k(H)/k(Cr(CO)_2CS) = 763^{**}$).

On vérifie ici directement sur la réactivité le caractère globalement meilleur accepteur du ligand thiocarbonyle comparé au carbonyle et meilleur donneur des phosphines comparées aux phosphites.

L'observation de la relation linéaire de la Fig. 2, $\log k = f[\nu(C=O)]$, montre que l'effet électronique de la substitution d'un CO qui agit sur le retour π du métal vers les carbonyles résiduels [13], exerce son influence de façon similaire à travers l'arène sur les facteurs de réactivité de la fonction cétone: charge sur le carbone du carbonyle, niveau énergétique de l'orbitale π^* , délocalisation de la charge négative qui se développe dans l'état de transition sur les ligands via l'atome de chrome. Notons que la réalité d'une telle délocalisation vient d'être mise en évidence par étude spectroscopique des carbonyles d'un carbanion benchrotrénique [14]. .

Remarquons finalement qu'une comparaison directe avec la série non complexés, en assimilant comme on a coutume de la faire pour l'entité $Cr(CO)_3$ les groupements métalliques à de simples substituants en *méta* ou en *para* d'un noyau benzénique, ne semble pas toujours se justifier. On peut par exemple constater (Fig. 1) que le groupe chrome dicarbonyle triphénylphos-

*Résultat obtenu à partir de la réf. 8c (solvant alcool isopropylique).

**Résultat déterminé en prenant en compte le fait que l'attaque de l'hydruire sur les complexes s'effectue sur une seule face du carbonyle et sur les deux pour l'acétophénone.

***Un rapport nettement moins important est trouvé dans l'alcool isopropylique, ce qui tend à montrer que des phénomènes de solvation non négligeables ont cours [11]

phine diminue sensiblement l'acidité du ligand acide benzoïque alors que situé sur l'acétophénone, il facilite encore la réduction par rapport au ligand organique libre.

Bibliographie

- 1 Pour une discussion sur ce sujet, on peut se reporter aux références suivantes: (a) A. Ceccon et G. Catelani, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 1979; (b) P.J. Dossor, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *ibid.*, **71** (1974) 207; (c) G. Jaouen, *The Place of Organic Transition Metals in Organic Synthesis*, (*Annals of the New York Academy of Sciences* **295**, New York, 1977, p 6, 59).
- 2 S. Top, B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, **9** (1978) 787.
- 3 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 377.
- 4 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) C36.
- 5 G. Simonneaux, R. Dabard et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 231.
- 6 G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, **31** (1975) 1889.
- 7 G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, **35** (1979) 2249.
- 8 (a) G.G. Smith et R.P. Bayer, *Tetrahedron*, (1962) 323; (b) J.A. Parry et K.D. Warren, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4049; (c) K. Bowden et M. Hardy, *Tetrahedron*, (1966) 1169; (d) M. Florenza, A. Ricci, G. Sbrana, G. Pirazzini, C. Eaborn et J.C. Stamper, *J.C.S. Perkin Trans. II*, (1978) 1232; (e) P. Ananthakrishananadar, C. Onanasekaran et J. Chandrasekaran, *J. Chem. Res.*, (1978) 424; (f) P. Ananthakrishananadar et N. Kannan, *J.C.S. Perkin Trans. II*, (1980) 749.
- 9 H.C. Brown, E.J. Mead et C.J. Shoaf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78** (1956) 3616.
- 10 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1971) 315.
- 11 B. Caro et C. Jaouen, soumis à publication.
- 12 P. Geneste, G. Lamaty et J.P. Roque, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 5007.
- 13 J.Y. Saillard, thèse, Rennes, 1980.
- 14 C. Jaouen, S. Top et M.J. McGlinchey, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) C5.