

Preliminary communication

Conséquences de la substitution de carbonyles par des ligands donneurs dans les complexes dérivés du benchrotrène

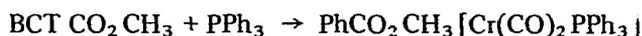
GÉRARD JAOUEN et RENÉ DABARD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 17 septembre 1973)

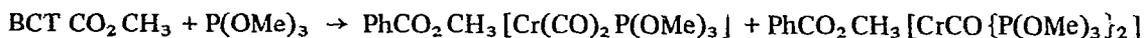
Comme étude préliminaire des voies d'accès à des complexes possédant un atome de chrome asymétrique nous avons examiné, dans les dérivés du benchrotrène, la substitution de carbonyles par divers ligands phosphorés. Or les composés obtenus présentent des propriétés intrinsèques encore peu signalées concernant, par exemple, la modification des propriétés chimiques et le changement des forces de liaisons. Dans cette note nous abordons ce dernier point en vue de son application à la création d'une chiralité stable centrée sur le chrome.

La réalisation des échanges de ligands s'inspire d'un mode opératoire décrit par Strohmeier et coll.¹. Les solutions benzéniques de benchrotrénoate de méthyle ont été irradiées, en présence d'un excès de dérivé phosphoré, à l'aide d'une lampe à immersion Hanau TQ 150, sous atmosphère inerte. Une bande d'émission de 290 à 370 nm a été isolée en utilisant un filtre composé d'une solution de chlorure de nickel et de chlorure de cobalt². Les produits ont été purifiés par chromatographie et les rendements sont de l'ordre de 60%. Les résultats obtenus sont schématisés ci-dessous*:



(I)

(II)



(I)

(III)

(V)



(I)

(IV)

traces (VI)

*Les lettres BCT désignent le groupe benchrotrényl: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$. Tous les produits nouveaux figurant dans cette note possèdent une analyse convenable. Les points de fusion des esters sont de: 142°C pour II, 51°C pour III et 51°C pour IV, tandis que V et VI sont des huiles rouges.

Pour la triphénylphosphine on s'arrête au complexe monosubstitué. Mais pour le triéthyl phosphite et surtout le triméthyl phosphite on met en évidence des composés di-substitués V et VI. A ce jour, en série du benchrotrène, seules des monosubstitutions avaient été réalisées. La raison du succès de la substitution d'un second carbonyle provient à notre sens de l'emploi conjugué de BCT CO₂CH₃ comme substrat et de phosphite comme réactif. En effet, la présence d'un groupe attracteur sur le noyau augmente la rétro-coordination métal→cycle au détriment de celle métal→carbonyle. Tandis que, après une monosubstitution, l'effet global donneur du phosphite à travers le métal n'est pas suffisant pour empêcher un second échange.

Cette explication est étayée par l'examen des fréquences IR des carbonyles et par la mesure du pK_a des acides obtenus par saponification de II, III et IV. Chaque méthode permet d'évaluer la perméabilité électronique d'une extrémité à l'autre de la molécule.

En IR on note un accroissement de la fréquence des carbonyles du trépied lorsqu'un groupe attracteur est greffé sur le cycle. Par exemple la variation est de l'ordre d'une dizaine de cm⁻¹ dans le cyclohexane³ lorsqu'on passe du benchrotrène ($\nu(\text{CO})$ 1916 et 1984 cm⁻¹) au benchrotrénoate de méthyle I ($\nu(\text{CO})$ 1926 et 1991 cm⁻¹). Ceci traduit, dans le complexe I, l'accroissement de charge positive sur le métal et par suite la diminution relative de la force de la liaison Cr-CO. En contrepartie, dans les complexes issus de I par substitution d'un carbonyle par un ligand phosphoré on note une diminution de la fréquence des carbonyles résiduels* (Tableau 1). Ceci reflète l'augmentation de la densité de charge sur le chrome et le renforcement de l'effet de retour π M→C sur les carbonyles restant.

TABLEAU 1

Composé ^a		$\nu(\text{CO})$ ester	$\nu(\text{CO})$ trépied	
BCT CO ₂ CH ₃	I	1717	1985	1905
C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ Cr(CO) ₂ P(OMe) ₃	III	1720	1910	1848
C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ Cr(CO) ₂ P(OEt) ₃	IV	1715	1908	1860
C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ Cr(CO) ₂ PPh ₃	II	1708	1896	1844

^a En suspension dans le nujol.

Une mesure des effets électroniques globaux des différents ligands phosphorés se dégage des valeurs des pK_a figurant au Tableau 2**.

Notons que la substitution d'un carbonyle du trépied par des phosphites ou de la triphényl phosphine amène les acidités au niveau ou en deçà de celles du ligand libre (PhCO₂H⁵: pK_a 5.68)***. Remarquons en outre que l'acidité augmente selon la séquence P(OMe)₃ > P(OEt)₃ > PPh₃.

* Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR 12 par P. Caillet. Le calcul des constantes de force sera publié ultérieurement par cet auteur.

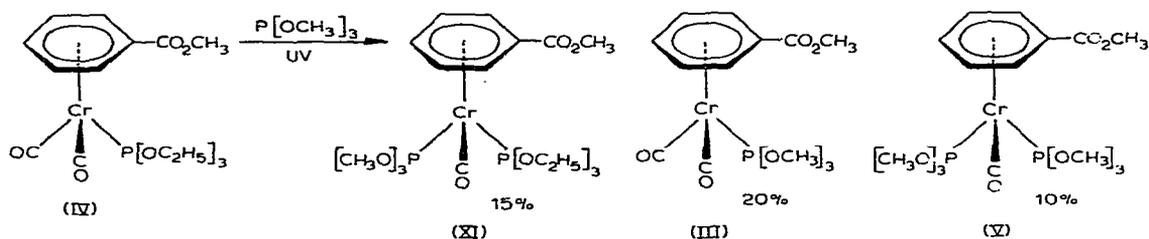
** Les pK_a ont été mesurés dans de l'éthanol aqueux à 50% (en volume) par G. Simonneaux à l'aide d'un titrateur automatique Radiometer type 11 équipé d'une autoburette ABU 12 et d'un titrigraph SBR 2L.

*** Les acides VIII, IX et X fondent respectivement à 180°, 146° et 204°C (déc.)

TABLEAU 2

Composé		pK_a
BCT CO ₂ H	VII	4.77 (réf. 4)
PhCO ₂ HCr(CO) ₂ P(OMe) ₃	VIII	5.52
PhCO ₂ HCr(CO) ₂ P(OEt) ₃	IX	5.62
PhCO ₂ HCr(CO) ₂ PPh ₃	X	6.15

On a vu que cet ordre correspond à la facilité de substitution d'un second carbonyle. On peut alors atteindre un dérivé où le chrome est asymétrique selon le schéma suivant:



Les complexes disubstitués V et XI, ce dernier possédant quatre ligands différents, ont été isolés. Ils sont malheureusement peu stables à l'air^{*}. La solution consiste à renforcer les liaisons métal-ligands par un choix judicieux de substituants. Il est probable que ceci peut être atteint en diminuant la densité de charge sur le métal.

BIBLIOGRAPHIE

- (a) W. Strohmeier et H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2859.
(b) W. Strohmeier et H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1877.
- W.W. Wladimiroff, *Photochem. Photobiol.*, 5 (1966) 243.
- B.V. Lokshin, V.I. Zdanovitch, N.D. Baranetskaya, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 331.
- B. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- M. Ashraf et W.R. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 103.

*Pour V et XI la densité de charge est encore accrue sur le chrome. En effet on observe pour le carbonyle lié au métal des fréquences respectives de 1853 et 1848 cm⁻¹ (solution dans CCl₄).