

## Preliminary communication

### Modification des propriétés des complexes dérivés du benchrotrène par substitution d'un carbonyle par un ligand phosphore. Arguments en faveur d'une conjugaison $\sigma-\pi$

GERARD JAOUEN et GERARD SIMONNEAUX

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

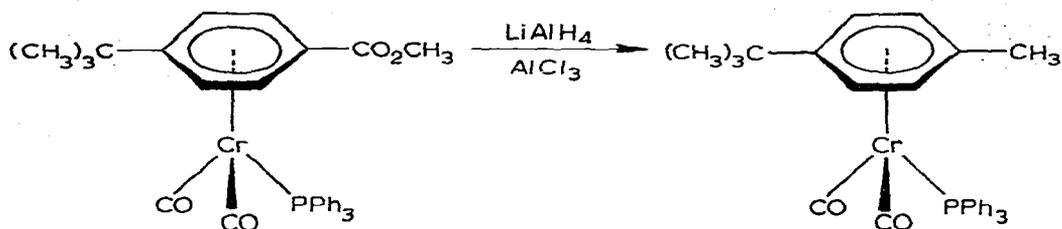
(Reçu le 17 septembre 1973)

Les propriétés des dérivés du benchrotrène ont été largement examinées ces dernières années. En particulier il a été montré que ces complexes stabilisent les ions carbonium plus modérément que les composés ferrocéniques (le  $pK(R^+)$  de  $BCTCH_2^+$  est de  $-11.8^{1*}$  contre  $-1.28^2$  pour  $FcCH_2^+$ ). De plus, le noyau complexé par  $Cr(CO)_3$  apparaît moins sensible que le ligand libre aux attaques électrophiles<sup>3</sup>. Nous avons précédemment évalué quelques aspects de la modification des substrats issus des complexes benchrotréniques par substitution d'un carbonyle par un ligand phosphoré, à l'aide de l'IR et de mesures de  $pK_a$ <sup>4</sup>. Par exemple, les mesures d'acidité ont mis en lumière la possibilité de disposer ainsi d'une gamme de complexes recouvrant un domaine étendu du point de vue électronique ( $pK_a$  entre 4.77 et 6.15). Ceci devrait se traduire par une modification des propriétés chimiques des nouveaux composés, conséquence de la variation de charge sur le noyau aromatique. Nous apportons ici quelques précisions concernant ce problème.

Une première conséquence, d'ordre chimique, de l'accroissement de charge sur le métal, et, par suite, de l'effet de retour métal-cycle se manifeste dans la stabilité renforcée de l'ion  $[PhCr(CO)_2 L] CH_2^+$ . Il est généralement admis que les réductions d'esters en carbures par action du mélange  $LiAlH_4/AlCl_3$  se font par l'intermédiaire d'un carbocation<sup>5</sup>. Or, avec ces réactifs, nous avons réussi à réduire instantanément et quantitativement  $p-t-Bu[PhCr(CO)_2 PPh_3] CO_2 CH_3$ , F 236°C, en carbure, F 172°C, alors que le rendement n'excède pas 50%, dans les mêmes conditions, lorsque le greffon est  $Cr(CO)_3$ . Le complexe  $PhCr(CO)_2 PPh_3$  se rapproche ainsi, par certains caractères, du ferrocène.

Nous avons tenté de préciser, dans un cas, l'augmentation de charge sur le noyau aromatique due à  $Cr(CO)_2 L$ . La dépendance linéaire entre la fréquence du carbonyle dans

\* Les lettres BCT désignent le groupe benchrotrényl:  $C_6H_5Cr(CO)_3$  et Fc le groupe ferrocényl  $C_{10}H_9Fe$ . Les nouveaux produits ont fait l'objet d'une analyse convenable.



$\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  et le  $\sigma^+$  des substituents X a déjà été employée pour la détermination de la constante d'électrophilie aromatique<sup>6</sup>. La valeur de  $\sigma^+$  peut être calculée d'après l'équation<sup>7</sup>:

$$\sigma^+ = 0.0877 (\nu(\text{CO}) - 1691.1) \quad (r = 0.997, n = 11)$$

Le Tableau 1 contient quelques valeurs de fréquences infrarouges pour des cétones du type  $\text{RCOCH}_3$  en solution dans le tétrachlorure de carbone et les  $\sigma^+$  correspondants:

TABLEAU 1

R	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma^+$
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	1700.2	+0.80 $\sigma^+$ ( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )
BCT	1692	+0.08 $\sigma^+$ [Cr(CO) <sub>3</sub> ]
Ph	1691	
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> Ph	1689.7	-0.32 $\sigma^+$ ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )
PhCr(CO) <sub>2</sub> P(OEt) <sub>3</sub>	1685	-0.53 $\sigma^+$ [Cr(CO) <sub>2</sub> P(OEt) <sub>3</sub> ]

Une réserve s'impose pour ce qui concerne la validité de l'équation précédente en série métallocénique. Elle a bien sûr été appliquée par Ware et Traylor<sup>7</sup> en série benzénique mais la possibilité de son extension en considérant Cr(CO)<sub>3</sub> et Cr(CO)<sub>2</sub>P(OEt)<sub>3</sub> comme des substituents classiques n'a pas été démontrée. En absence de toute vérification, les valeurs  $\sigma^+$  [Cr(CO)<sub>3</sub>] et  $\sigma^+$  [Cr(CO)<sub>2</sub>P(OEt)<sub>3</sub>] que nous avons calculées ne doivent être tenues que comme indicatives\*.

Cependant la donnée numérique obtenue à partir de l'acétophénone chrome tricarbonyle est en bon accord avec le fait qu'un noyau complexé par le groupe Cr(CO)<sub>3</sub> est quelque peu moins sensible que le ligand libre aux substitutions électrophiles\*\* ainsi qu'avec un récent calcul théorique (différence du nombre d'électrons  $\pi$  entre le benzène et le cycle complexé par Cr(CO)<sub>3</sub> +0.06 (réf. 10).

Cette évaluation des densités de charge sur les noyaux complexés permet de

\*Pour d'autres valeurs de  $\sigma$ , voir réf. 8.

\*\*La faible différence de charge calculée paraît a priori peu compatible avec les vitesses relatives d'acétylation qui passent de 128 à 1.1 lorsqu'on change le toluène par son homologue complexé<sup>9</sup>. Ceci peut être rationalisé en tenant compte de l'effet stérique du greffon.

TABLEAU 2

<i>Composé</i>	Ph $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{Me} (4) \end{matrix}$	Ph $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{t-Bu} (4) \end{matrix}$	BCT $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{Me} (4) \end{matrix}$	BCT $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{t-Bu} (4) \end{matrix}$
$pK_a$	5.92	6.22	5.57	5.32
<i>Composé</i>	Ph $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{Me} (4) \end{matrix}$ $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$	Ph $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{t-Bu} (4) \end{matrix}$ $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$		
$pK_a$	5.96	5.83		

proposer une interprétation à des anomalies apparentes de  $pK_a$  <sup>★</sup> (cf. Tableau 2).

En comparant les  $pK_a$  des séries méthylées et t-butylées en 4 on observe une inversion dans les forces relatives des acides selon qu'ils sont complexés ou non par  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Ceci trouve son explication selon Ashraf et Jackson<sup>11</sup> dans le fait que l'effet inductif d'un groupe méthyle s'accroît, à cause de sa plus grande polarisabilité, lorsqu'il est lié à un noyau déficient en électrons. Ces auteurs ont en outre exclu l'influence des effets conformationnels différents du trépied.

Or les valeurs données par le calcul et l'IR semblent indiquer que la différence de charge sur le cycle avant et après complexation par  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  est faible et probablement insuffisante pour inverser ainsi les acidités relatives.

A fin de vérification nous avons mesuré les  $pK_a$  des acides méthylé et t-butylé en -4 pour lesquels le greffon est non plus  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  mais  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$ . Nous avons trouvé que le  $\sigma^+[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$  est -0.53, donc que le cycle est loin d'être déficitaire en électrons. Or là encore on remarque un phénomène d'hyperconjugaison dans la séquence qui mène du  $\text{CH}_3(4)$  au t-Bu(4).

On peut dès lors se demander si ce phénomène ne s'insère pas dans un contexte plus général. On sait que deux explications ont été avancées pour rendre compte de la remarquable stabilité des ions  $\alpha$ -ferrocényl carbonium: l'assistance anchimérique et la conjugaison  $\sigma-\pi$ . Cette particularité qui constitue le trait le plus original de la chimie des métallocènes existe aussi pour les complexes chrome tricarbonylés<sup>12</sup>. Bien plus la stabilité des ions carbonium paraît même renforcée quand on substitue un carbonyle du trépied par  $\text{PPh}_3$ . Notre résultat tend à montrer l'existence de cette conjugaison  $\sigma-\pi$  avec l'atome métallique en relais.

\*Les  $pK_a$  des nouveaux acides Ph  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{Me} (4) \end{matrix}$   $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ , F 141°C; et

Ph  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \text{t-Bu} (4) \end{matrix}$   $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ , F 162°C, ont été mesurés dans de l'éthanol aqueux à 50% (en volume)

à l'aide d'un titror automatique Radiometer type 11 équipé d'une autoburette ABU 12 et d'un titrigrph SBR 2L. Les conditions de la référence 11 ont été reproduites.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.S. Trahnovsky et D.K. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5870.
- 2 E.A. Hill et R. Wiesner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 509.
- 3 (a) G.E. Herberich et E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2803.  
(b) V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *Usp. Khim.*, 37 (1968) 1729.
- 4 G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C36.
- 5 (a) R.F. Nystrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2544.  
(b) R.F. Nystrom et C.R.A. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2896.  
(c) B.R. Brown et A.M.S. White, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3755.
- 6 (a) H.C. Brown et J. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4979.  
(b) D.G. O'Sullivan et P.W. Sauler, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4194.
- 7 T.G. Traylor et J.C. Ware, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2304.
- 8 S.P. Gubin et V.S. Khandkarova, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 449.
- 9 W.P. Jackson et W.B. Jennings, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1221.
- 10 J.Y. Saillard, *Thèse 3ème Cycle*, Rennes, 1972.
- 11 M. Ashraf et W.R. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 103.
- 12 (a) J.D. Holmes, D.A.K. Jones et R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 324.  
(b) R.S. Bly et R.L. Veazey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4221.  
(c) R.S. Bly, R.C. Strickland, R.T. Swindell et R.L. Veazey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3722.