

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES METALLOCÈNES

XXIII*. THIOPHENOTROPILIDÈNES. IONS ET COMPLEXES CHROME TRICARBONYLE DÉRIVÉS. ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

J. ARRIAU, J. DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, Chemin Philippon, 64, Pau (France)

T. MAREY et J. TIROUFLET

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 21 Dijon (France)

(Reçu le 3 juin 1972)

SUMMARY

The molecular diagrams of the various ligands formed have been calculated by an ω -Hückel technique in order to interpret the results obtained from the condensation of hexacarbonylchromium with several series of cyclohepta [*c* or *b*] thiophenes. A correlation exists between the structures and conformations of the different complexes ($C_{11}H_{12}S \rightarrow Cr(CO)_3$ and $C_{12}H_{14}S \rightarrow Cr(CO)_3$) and the theoretical characteristics of the ligands. It has also been shown that there is a correlation between the characteristics of the thiophenotropylium ion belonging to each series and the structure of the only complex formed in each case.

RÉSUMÉ

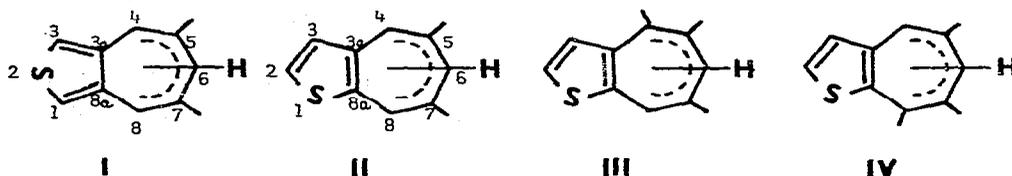
Pour interpréter les résultats obtenus dans la condensation du chrome hexacarbonyle sur plusieurs séries de cyclohepta [*c* ou *b*] thiophènes, les diagrammes moléculaires des divers ligandes ont été calculés par une technique Hückel- ω . Il existe une corrélation entre les structures et les conformations des différents complexes ($C_{11}H_{12}S \rightarrow Cr(CO)_3$ et $C_{12}H_{14}S \rightarrow Cr(CO)_3$) et les caractéristiques théoriques des ligandes. On peut également établir une corrélation entre les caractéristiques des ions thiophénotropylium propres à chaque série et la structure du complexe unique obtenu dans chaque cas.

INTRODUCTION

On a indiqué récemment la synthèse de quatre familles de thiophénotropilidènes I, II, III et IV¹ et de certains de leurs dérivés de complexation par $Cr(CO)_6^2$. Les divers représentants de chacune des familles diffèrent par la position du carbone sp^3 et nous désignerons respectivement par I_x, II_x, III_x ou IV_x chacun de ces représentants et par I'_x, II'_x, III'_x et IV'_x les complexes $LCr(CO)_3$ qui en dérivent. L'indice *x*

* Partie XXII voir réf. 6.

désignera la position du carbone sp^3 soit dans le ligande soit dans le complexe chrome tricarbonyle.



Les résultats expérimentaux observés lors de la complexation font ressortir trois données essentielles.

(1) Pour la série I (cyclohepta [*c*] thiophènes) le groupe $Cr(CO)_3$ se fixe toujours sur le reste thiophénique. Pour les trois autres séries II, III et IV (cyclohepta [*b*] thiophènes) le groupe $Cr(CO)_3$ se fixe toujours sur le reste tropilidène.

(2) Les divers représentants de chacune des familles conduisent à un seul et même complexe soit respectivement : I_6 et $I_8 \rightarrow$ complexe I'_4 (coordoné sur le thiophène); II_4 , II_6 et $II_8 \rightarrow$ complexe II'_4 (coordoné sur le tropilidène); III_4 , III_6 et $III_8 \rightarrow$ complexe III'_4 (coordoné sur le tropilidène); IV_4 , IV_6 et $IV_8 \rightarrow$ complexe IV'_8 (coordoné sur le tropilidène).

(3) La détermination de la structure cristalline des complexes III'_4 et IV'_8 indique une géométrie spécifique³. Le chrome du groupe $Cr(CO)_3$ est excentré par rapport au centre du cycle tropilidène.

Pour le composé III'_4 il se rapproche des atomes C-6, C-7 et C-8 et s'écarte sensiblement du carbone C-3a.

Pour le composé IV'_8 il se rapproche sensiblement des carbones C-4, C-5 et C-6 et s'éloigne des carbones C-3a et C-8a.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans une première approche théorique, nous avons étudié, par une méthode simple du type Hückel, avec une technique $\omega^{4,5}$: (a) les molécules ligandes de départ (les groupes CH_2 et CH_3 étant traités comme des pseudo-hétéro atomes donnant deux électrons au système π); (b) les ions thiophénotropyliums provenant du départ de H^- du groupe CH_2 en considérant tous les carbones dans l'état d'hybridation sp^2 équivalents. L'espèce étudiée comporte alors deux électrons π de moins que la molécule de départ.

Les paramètres suivants ont été utilisés (atomes, δ_x , liaison, η_0): C(sp^2), 0, C-C, 0,6; S, 1,1, C-S, 0,5; CH_2 , CH_3 , 2,5.

Les diagrammes moléculaires obtenus sont représentés dans les Figures 1, 2, 3 et 4.

La comparaison de ces diagrammes avec les résultats expérimentaux autorise les observations suivantes.

(1) Pour les ligandes I_6 et I_8 les indices de liaison $L_{3a,8a}$ sont très faibles. Pour ces deux structures, il n'apparaît donc aucun système "triénique conjugué" apte à une coordination du trépied carbonyle sur le site tropilidène. Ce résultat interprète facilement l'exclusivité de la complexation sur le site thiophénique si l'on admet tout au moins que les sites du trépied carbonyle dans le complexe final sont imposés par les caractéristiques du ligande libre.

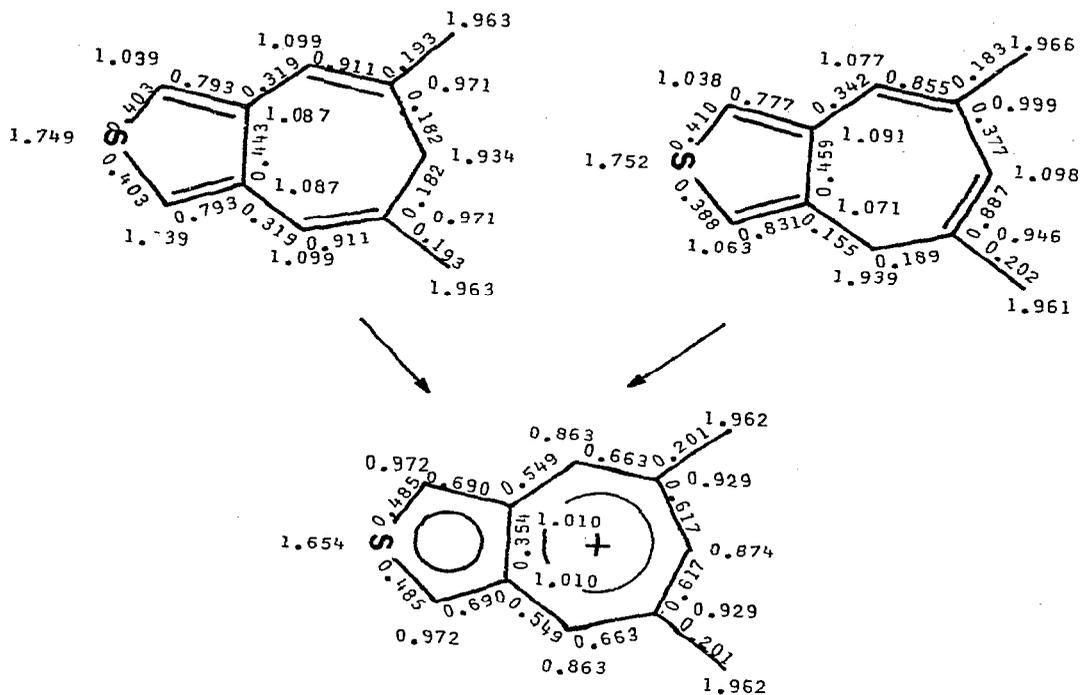


Fig. 1.

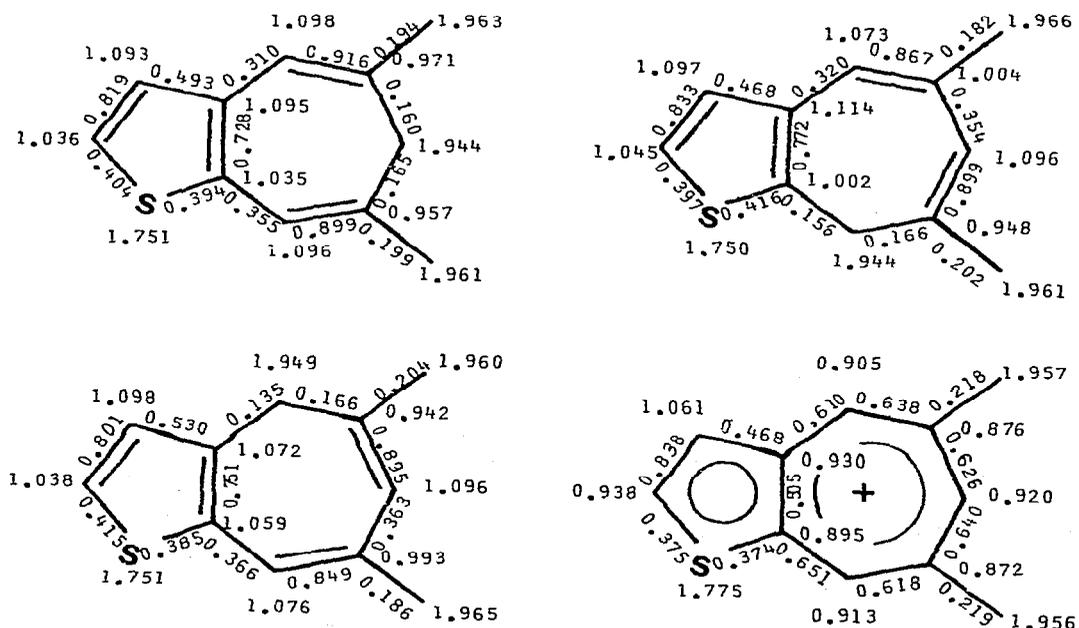


Fig. 2.

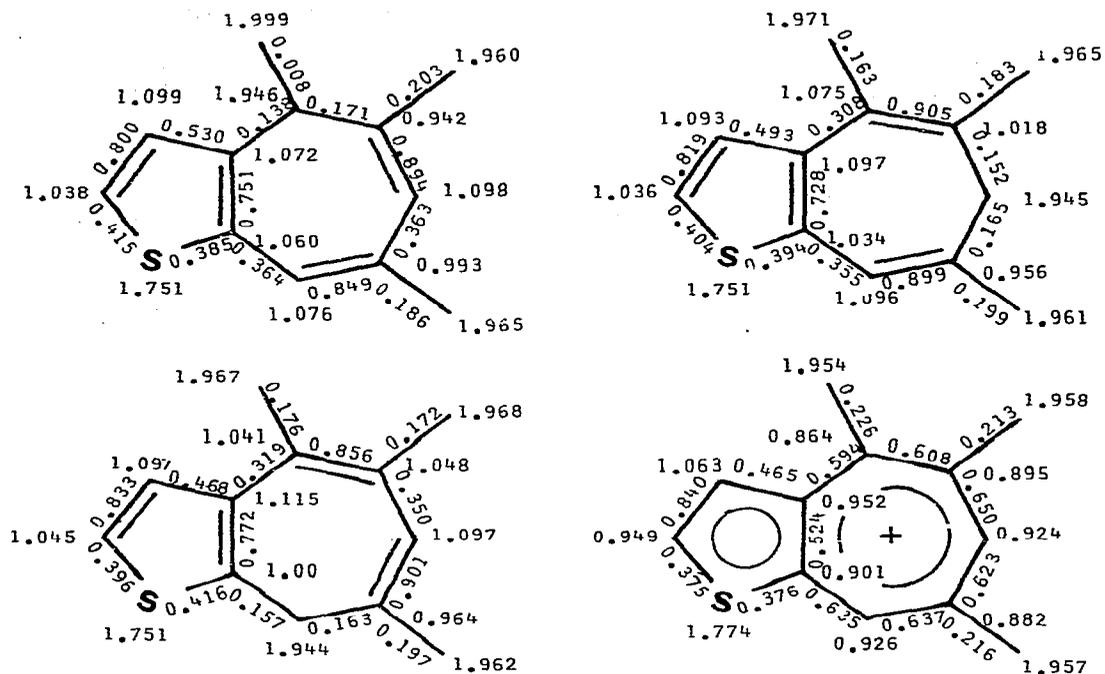


Fig. 3.

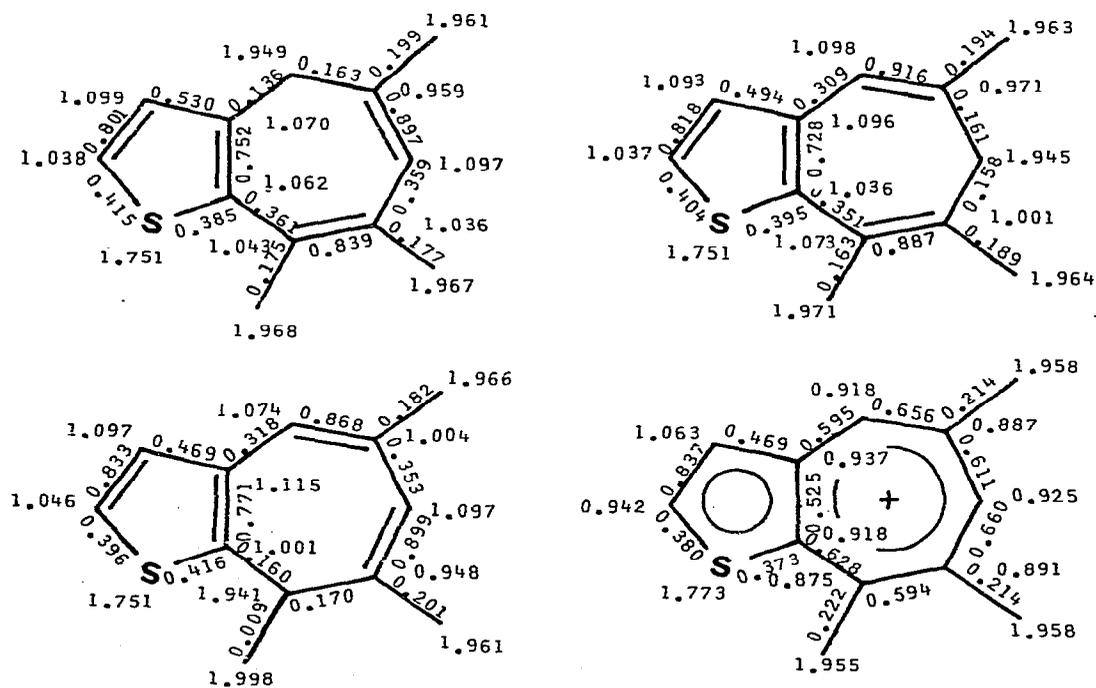


Fig. 4.

(2) Il existe une relation univoque entre l'indice de charge des carbones de l'ion thiophénotropylum commun à chaque famille et le site du carbone sp^3 du complexe obtenu au départ des divers représentants d'une même famille de ligandes.

On constate que l'atome d'hydrogène vient toujours se fixer sur le sommet qui présente l'indice de charge le plus faible dans la structure ionique (Tableau 1).

TABLEAU 1

Série	Indice de charge des carbones de l'ion			Complexe isolé
	C-4	C-6	C-8	
I	0.863	0.874	0.863	I ₄ '
II	0.905	0.920	0.913	II ₄ '
III	0.864	0.924	0.926	III ₄ '
IV	0.918	0.925	0.875	IV ₈ '

Ce résultat permet de préciser certains aspects du mécanisme de la réaction de complexation. Tout se passe comme si la réaction évoluait selon un schéma en trois stades: (a) formation d'un ion thiophénotropylum commun aux divers représentants d'une même famille par départ d'un ion hydrure; (b) formation d'une entité intermédiaire unique du type (Ligande⁺ Cr(CO)₃H⁻); (c) retour de l'ion hydrure sur le sommet favorisé du reste (Ligande⁺) supposé faiblement perturbé par complexation.

Ce schéma réactionnel n'exclut pas le mécanisme proposé par Guilard *et al.*². Mais il précise que la migration de l'hydrogène s'effectue par l'intermédiaire d'un ion hydrure et il suggère que les divers états intermédiaires que l'on peut supposer être du type L→CrH(CO)₃ convergent vers une entité unique propre à chaque famille.

TABLEAU 2

Composé	Distances Cr-C-i (en Å)							
	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-3a	C-8a	
III ₄ '	1ère mol ^a	3.02	2.36	2.30	2.27	2.30	2.54	2.33
	2ème mol ^a	3.06	2.41	2.21	2.27	2.31	2.62	2.33
IV ₈ '		2.23	2.33	2.22	2.37	2.97	2.32	2.48

^a Les distances indiquées ont été déterminées par analyse cristallographique (Y. Dusausoy, Thèse Université de Nancy, 1972, no. d'ordre A.O.6729). Le complexe III₄' présente 8 molécules par maille soit deux molécules indépendantes par unité asymétrique. Les deux molécules de l'unité asymétrique présentent la même conformation. Les différences observées au niveau des distances indiquent qu'elles n'occupent pas des sites cristallographiquement équivalents.

(3) Si l'on envisage enfin les problèmes structuraux et conformationnels relatifs aux complexes III₄' et IV₈' on constate que: (a) en ce qui concerne la corrélation entre les distances Cr-C-i, Cr-C-j (Tableau 2) et les indices de structure du ligande libre correspondant au complexe, elle apparaît assez nettement pour les indices de la liaison *ij*, mais elle présente des anomalies au niveau des indices de charges des atomes

intéressés; (b) l'orientation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est telle que le prolongement du vecteur O-C-Cr rencontre le plan du ligande au niveau des liaisons ayant l'indice de liaison maximum (dans le ligande libre correspondant au complexe).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Guillard et P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1437.
 - 2 R. Guillard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 195.
 - 3 Y. Dusauso, R. Guillard, J. Protas et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 2134; Y. Dusauso, *Thèse*, Nancy, 1972.
 - 4 J. Deschamps et J. Arriau, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5779.
 - 5 J. Arriau, M. Chaillet et J. Deschamps, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5807.
 - 6 C. Moïse, J. P. Monin et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2048.
- J. Organometal. Chem.*, 46 (1972)