

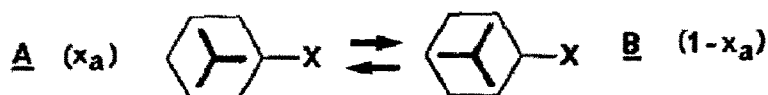
IMPORTANCE DE LA CONFORMATION DES COMPLEXES $\text{XC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ POUR
 LA RÉGIOSÉLECTIVITÉ D'ADDITIONS NUCLEOPHILES SUR LE CYCLE AROMATIQUE

A. Solladié-Cavallo et G. Wipff

Institut de Chimie, BP 296/R8, 1 rue B. Pascal, 67008 Strasbourg, France

Abstract : The site of preferred nucleophilic attack on $\text{XC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes is more influenced by the conformation of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group than by the nature of X substituent. This is supported both by experimental and theoretical results.

Nous avons établi récemment que la préférence conformationnelle en solution des complexes arène-chrometricarbonyle monosubstitués, $\text{XC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ est liée au pouvoir électroattracteur/donneur du substituant X⁽¹⁾. Quelques résultats, reportés dans le Tableau 1, montrent que la conformation préférée est A lorsque X est donneur (NMe_2, OMe), B lorsque X est attracteur (CF_3). Cet effet



conformationnel, en accord avec les structures de tels composés à l'état solide, a été discuté et rationalisé par des arguments d'orbitales moléculaires⁽²⁾.

Or les aromatiques ainsi complexés peuvent être attaqués de façon régiosélective par des nucléophiles⁽³⁾, Tableau 1.

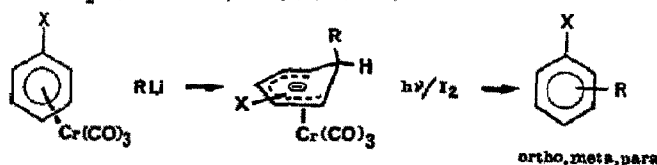


Tableau 1

X	$x_a^{\#}$	% d'addition meta, ortho para [*]		
		meta	ortho	para
CH_3	65	(a) 72	28	0
tBu	33	(b) 35	0	65
OMe	80	(a) 96	4	0
$\text{N}(\text{Me})_2$	90	(c) 99	1	0
CF_3	30	(b) 30	0	70

Le nucléophile est LiCH_2COOR pour (a), $\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$ pour (b), $\text{LiC}(\text{Me})_2\text{CN}$ pour (c) ; * voir référence 1 ; # voir référence 3.

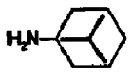
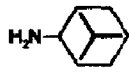
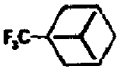
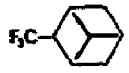
Dans cette communication, nous souhaitons montrer qu'il existe une corrélation entre la préférence conformationnelle du complexe en solution et le site d'attaque nucléophile sur le cycle.

Ceci apparaît d'abord en considérant les résultats reportés dans le Tableau 1 : tout se passe comme si les carbones éclipsés avec un vecteur Cr-CO dans le conformère le plus stable étaient attaqués par le nucléophile (addition *meta* lorsque, X étant donneur, la conformation préférée est A ; addition *para* lorsque, X étant accepteur, la conformation préférée est B).

A première vue, ces résultats semblaient prévisibles en ne considérant que la répartition de charge π ou l'orbitale la plus basse vacante de l'arène non complexé⁽³⁾. En fait, des calculs empiriques de type "Hückel étendu"⁽⁴⁾ que nous avons effectués sur le complexe $\text{XC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (avec $\text{X}=\text{NH}_2:\text{I}$ et $\text{X}=\text{CF}_3:\text{II}$) dans les conformations A et B montrent que la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ influence également la régiosélectivité de l'addition nucléophile. Nous ne discuterons pas les effets des groupes alkyles, où il est difficile de faire la part des effets électroniques et stériques. Dans le Tableau 2 sont reportés certains paramètres résultant de ces calculs, qui permettent de voir comment les facteurs de charge et orbitales devraient orienter l'addition.

En ce qui concerne les facteurs orbitales, ils devraient favoriser les sites carbonés ayant les coefficients C_i les plus importants dans les plus basses orbitales vacantes (BV) de type π^* localisées sur l'arène, π_1^* et π_2^* . Les calculs montrent que la première BV (π_1^*) du complexe est de même nature que celle de l'arène non complexé et cela, quelle que soit la conformation du tré-

Tableau 2

	 IA o m p	 IB o m p	 IIA o m p	 IIB o m p
Coefficient C_i lière BV (π_1^*)	44 <u>-50</u> 0	<u>50</u> -44 0	26 29 <u>-52</u>	29 26 <u>-60</u>
Densités $\pi_1^* + \pi_2^*$	33 <u>51</u> 37	43 41 <u>47</u>	38 <u>50</u> 40	50 38 <u>52</u>
Charge totale	-1 <u>11</u> 2	5 5 <u>8</u>	5 <u>11</u> 3	<u>10</u> 4 <u>10</u>
Charge π	4 <u>15</u> 6	10 9 <u>13</u>	8 <u>15</u> 8	<u>14</u> 9 <u>14</u>

Toutes les valeurs sont multipliées par 100. Les chiffres correspondant aux sites privilégiés sont soulignés.

piéd $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (de type π_a^* dans I et π_s^* dans II). Cependant la complexation induit une polarisation de ces orbitales en amplifiant les coefficients sur les carbones éclipsés. Si on ne considère que l'orbitale π_1^* , dans le cas où $\text{X}=\text{NH}_2$,



le site d'addition préférentiel devrait être *meta* pour le conformère A et *ortho* pour le conformère B, de plus il n'y aurait pas d'addition *para* ; par contre dans le cas où $\text{X}=\text{CF}_3$, le site préférentiel serait *para* dans les deux conformères, Tableau 2. En fait, l'orbitale vacante suivante, π_2^* , est proche en énergie de π_1^* (5) et son interaction avec le nucléophile ne devrait pas être négligée. On peut se faire une idée de la contribution de ces deux BV en considérant la somme des densités correspondantes ; ceci favorise la position *meta* pour le conformère A et *para* pour le conformère B quel que soit le substituant. Ceci montre que, bien que les effets orbitaux résultant de π_1^* ou de $\pi_1^*+\pi_2^*$ n'aillent pas toujours dans le même sens, ils favorisent toujours les carbones éclipsés dans la forme la plus stable ; de plus, pour un substituant donné, un changement conformationnel peut conduire à un changement de régiosélectivité.

En ce qui concerne le facteur de charge, que l'on considère la charge totale ou seulement la charge π , les carbones les plus positifs sont toujours ceux éclipsés, quel que soit le substituant. Ceci influence la régiosélectivité dans le même sens que les facteurs orbitaux décrits ci-dessus.

A la lumière de ces calculs, il apparaît donc que la régiosélectivité de l'addition nucléophile sur un arène complexé est directement liée à la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, les carbones éclipsés par un vecteur $\text{Cr}-\text{CO}$ étant favorisés lors de l'approche du nucléophile. Le fait que nous trouvons, Tableau 1, une corrélation entre le site d'addition nucléophile privilégié et le conformère le plus stable en solution suggère que les énergies d'activation ΔG_A^\ddagger et ΔG_B^\ddagger correspondant à l'addition nucléophile sur les conformères A et B sont comparables et que l'aromatique complexé réagit préférentiellement *via* le conformère le plus stable.

Les effets de charge et orbitaux calculés, (pris séparément ou ensemble), ne suffisent pas toutefois à rationaliser tous les résultats expérimentaux, par exemple l'absence d'addition *para* pour I ou d'addition *ortho* pour II. D'autres facteurs devraient, en effet, être considérés : en particulier les effets stériques, la répulsion entre la charge négative du substituant X et

celle du nucléophile, l'effet répulsif entre les orbitales π du cycle complexé et le nucléophile.

En résumé, cette étude montre que l'effet conformationnel est important pour déterminer le site réactionnel préféré et que le produit majoritaire obtenu provient de l'addition du nucléophile sur les carbones éclipsés par une liaison Cr-CO du conformère le plus stable⁽⁶⁾.

Références et notes

- (1) A. Solladié-Cavallo and J. Suffert, *Org. Magn. Res.* (sous presse)
- (2) T.A. Albright, P. Hofmann and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, *99*, 7546; voir aussi O.L. Carter, A.T. McPhail and G.A. Sim, *Chim. Comm.* 1966, 212.
- (3) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, R. Farina and M. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 217 et références incluses.
- (4) Pour les calculs Hückel, nous avons pris les paramètres H11 et α de la référence (2), en utilisant la relation de Wolfsberg-Helmholz ($K=1.75$). Les distances CC, CrC, CO, C-NH₂, C-CF₃, CF sont respectivement 1.40, 1.84, 1.14, 1.41, 1.50, 1.32 Å ; le cycle aromatique est à 1.738 Å de Cr. Les angles OC-Cr-CO sont de 90°.
- (5) A titre indicatif, les calculs donnent 0.17eV dans I et 0.11eV dans II.
- (6) Une conclusion semblable a été obtenue par T.A. Albright. Nous le remercions de nous avoir communiqué ses résultats avant publication.

(Received in France 5 May 1980)