

Journal of Organometallic Chemistry, 164 (1979) 329–335
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES DE VIBRATION ET CHAMPS DE FORCE DE VALENCE DE QUELQUES COMPOSES π BENZOATE DE METHYLE $\text{Cr}(\text{CO})_{3-n}\text{L}_n$

III *. BENZOATE DE METHYLE CHROME DICARBONYLE SELENOCARBONYLE

P. CAILLET

Laboratoire de Chimie minérale B, associé au C.N.R.S. no. 254, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex (France)

et G. JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Equipe associée au C.N.R.S. no. 477, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 4 juillet 1978)

Summary

Vibrational spectra of methyl benzoatodicarbonylselenocarbonylchromium have been recorded and interpreted and a valence force field is determined. Comparison with methyl benzoatodicarbonylthiocarbonylchromium is discussed. This work shows also which vibrational modes may be used to compare donor–acceptor effect for other ligand L.

Résumé

Les spectres de vibration du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle sélénocarbonyle sont enregistrés et interprétés, et un champ de force de valence est déterminé. La comparaison des résultats avec ceux des dérivés tricarbonyle et dicarbonyle thiocarbonyle est discutée. Cette étude montre quels sont les modes de vibration utilisables pour une comparaison, à partir des seuls résultats infrarouge, des effets donneur–accepteur pour des dérivés comprenant d'autres ligands L.

Nous avons déjà publiés les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, ainsi que les champs de force de valence du benzoate de méthyle chrome

* Pour partie II voir réf. 1.

tricarbonyle [1], et du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle [2,3]. Ici, nous présentons les résultats relatifs au benzoate de méthyle chrome dicarbonyle sélénocarbonyle ainsi qu'une discussion sur les fréquences des vibrations qui peuvent être utilisées pour l'étude des liaisons chimiques des complexes de la série du benchrotréonate de méthyle.

Partie expérimentale

Les différents composés $\pi\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CS}, \text{CSe}, \text{CNCH}_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ont été préparés par les méthodes déjà décrites [4]. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, entre 4000 et 200 cm^{-1} , sur un spectrophotomètre IR 12 Beckmann, à l'état solide, après mise en suspension dans le Nujol entre deux lames d'iodure de Césium. Les fréquences observées pour les composés avec $\text{L} = \text{CNCH}_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ peuvent être demandées à Caillet.

Le spectre Raman du sélénocarbonyle a été réalisé sur une cellule tournante, à l'aide d'un spectrophotomètre Coderg PH 1 équipé d'un laser He-Ne utilisé à une puissance voisine de 80 mW. Quel que soit l'appareil utilisé, la précision est de l'ordre du cm^{-1} pour les bandes les plus fines.

π Benzoate de méthyle chrome dicarbonyle sélénocarbonyle

Il n'a pas été possible, malgré les précautions prises, d'obtenir le spectre Raman complet de ce composé qui est détruit par le rayonnement du laser. Seules quelques fréquences correspondant à des raies intenses ont pu être relevées en opérant rapidement et en changeant l'échantillon après quelques mesures. Elles sont indiquées, ainsi que les fréquences des bandes d'absorption infrarouge, dans le Tableau 1 qui précise également nos attributions. Ces dernières ont été faites par comparaison avec les résultats déjà connus pour les dérivés tricarbonyle et dicarbonyle thiocarbonyle qui possèdent en effet des structures extrêmement voisines du dicarbonyle sélénocarbonyle [5-7]. Pour ces trois composés, la maille cristalline est triclinique groupe d'espace $P\bar{1}$, et contient deux molécules qui se correspondent par un centre de symétrie; il en résulte que chacune des 69 vibrations normales de type A de la molécule se dédouble en deux composantes, l'une active en infrarouge, l'autre en Raman. L'écart entre ces deux composantes permet une mesure des interactions à l'état solide; il est particulièrement important pour les vibrations des groupements carbonyles. Les vibrations relatives au coordiat CSe: $\nu(\text{C}=\text{Se}), \nu(\text{Cr}-\text{CSe}), \delta-$ et $\delta'(\text{Cr}-\text{C}=\text{Se})$ sont observées respectivement à 1055, 410, 516 et 490 cm^{-1} .

Nous avons effectué le calcul du champ de force de valence pour une molécule de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle sélénocarbonyle en prenant comme champ de force de départ celui que nous avons déterminé pour le dicarbonyle thiocarbonyle. Nous avons montré, lors des précédents calculs, que le passage du tricarbonyle au thiocarbonyle nécessitait la modification des valeurs de quelques constantes de forces seulement sur les 119 que comporte notre champ de force; il s'agit des constantes principales relatives au groupement CSe et de trois autres, relatives aux groupements CO; en outre, dans le cas du dérivé sélénié, l'abaissement des fréquences des vibrations $\nu(\text{Cr}-\text{cycle})$ nous a conduit

TABLEAU 1

FRÉQUENCES DE VIBRATIONS ET DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOATE DE MÉTHYLE CHROME DICARBONYLE SÉLÉNOCARBONYLE

Attribution ^a	Fréquences observées		Fréquences calculées	Distribution de l'énergie potentielle ^b	
	IR	Raman			
$\nu(\text{CH})$ cycle	3100tf		3102	98 $\nu(\text{CH})$	
				3098	99 $\nu(\text{CH})$
				3093	99 $\nu(\text{CH})$
				3092	99 $\nu(\text{CH})$
				3088	99 $\nu(\text{CH})$
$\nu'_s(\text{Me})$			3038	88 $\nu(\text{CH}_2) + 12\nu(\text{CH}_a)$	
$\nu_a(\text{Me})$			3000	100 $\nu(\text{CH}_2)$	
$\nu_s(\text{Me})$	2960tf		2953	11 $\nu(\text{CH}_2) + 86\nu(\text{CH}_a)$	
$\nu_s(\text{CO})$	1989TF	1973F	1980	99 $\nu(\text{CO})$	
$\nu_a(\text{CO})$	1950TF	1924TF	1937	103 $\nu(\text{CO})$	
$\nu(\text{C=O})$	1722F	1723F	1730	81 $\nu(\text{C=O}) + 10(\nu(\text{C-O}))$	
8a	1524f		1550	64 $\nu(\text{CC}) + 28\delta(\text{CH}) + 20\alpha$	
8b	1509f		1514	63 $\nu(\text{CC}) + 32\delta(\text{CH}) + 18\alpha$	
19a			1463	66 $\delta(\text{CH}) + 33\nu(\text{CC})$	
$\delta_s(\text{Me})$			1456	91 $\delta_s(\text{Me})$	
$\delta_a(\text{Me})$	1433m		1440	100 $\delta_a(\text{Me})$	
$\delta'_s(\text{Me})$			1433	100 $\delta'_s(\text{Me})$	
19b	1417m		1419	63 $\delta(\text{CH}) + 30\nu(\text{CC})$	
3	1300F	1299F	1315	69 $\delta(\text{CH}) + 11\nu(\text{CC})$	
$\nu(\text{C-O})$	1280F	1275F	1274	29 $\nu(\text{C}_1-\text{C}_E) + 25\nu(\text{C-O}) + 24\alpha_E + \dots$	
14			1251	26 $\delta(\text{CH}) + 71\nu(\text{CC})$	
	1215tf				
9a	1190f		1192	64 $\delta(\text{CH}) + 17\nu(\text{CC})$	
$r_{\perp}(\text{Me})$	1158m		1152	96 $r_{\perp}(\text{Me})$	
$r_{\parallel}(\text{Me})$	1152m		1143	73 $r_{\parallel}(\text{Me}) + 12\nu(\text{C-O})$	
$\nu(\text{O-Me})$	1110m		1116	34 $\nu(\text{CC}) + 17\nu(\text{O-Me}) + 18\delta(\text{CH})$	
15			1107	62 $\nu(\text{CC}) + 42\delta(\text{CH})$	
$\nu(\text{CSe})$	1055F large		1057	84 $\nu(\text{C-Se}) + 34\nu(\text{Cr-C(Se)})$	
18b			1036	91 $\nu(\text{CC}) + 66\delta(\text{CH})$	
18a	1015f		1020	43 $\nu(\text{CC}) + 31\alpha + 12\delta(\text{CH})$	
1 [12]	996f	998f	992	50 $\alpha + 26\nu(\text{CC}) + 20\gamma(\text{CH})$	
5	984f		979	77 $\gamma(\text{CH}) + 27\psi + 18\tau(\text{CC})$	
17a			975	94 $\gamma(\text{CH}) + 32\psi + 18\tau(\text{CC})$	
12, ($\nu(\text{O-Me})$)	962f		974	73 $\nu(\text{O-Me})$	
17b	953m		941	86 $\gamma(\text{CH}) + 31\psi +$ 12 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E) + 10\tau(\text{CC})$	
10a	889f		884	78 $\gamma(\text{CH}) + 41\psi$	
$\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$, 10b	828f		838	31 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E) + 27\gamma(\text{CH}) +$ 16 $\psi + 13\tau(\text{CC})$	
$\delta(\text{O-C=O})$ ester	820f		834	24 $\nu(\text{C-O}) + 21\alpha_E + \dots$ 14 $\nu(\text{C=O}) + 12\alpha(\text{C-O-Me})$	
11	769m		764	66 $\gamma(\text{CH}) + 40\psi$	
$\gamma(\text{C=O})$, 4	667m		693	50 $\gamma(\text{C=O}) + 15\gamma(\text{CH}) + 10\psi$	
6a	668tf		675	36 $\nu(\text{CC}) + 34\alpha + 13\delta(\text{CH})$	
$\delta_s(\text{Cr-C-O})$	654f		658	59 ω	
$\delta_a(\text{Cr-C-O})_{\perp}$	631F	634m	637	51 $\omega' + 15\alpha + 14\nu(\text{CC})$	
6b			628	36 $\alpha + 34\nu(\text{CC}) + 23\omega' + 10\delta(\text{CH})$	
$\delta_s(\text{Cr-C-O})_{\perp}$	620m		613	68 ω'	
$\delta_a(\text{Cr-C-O})$	582F		599	70 ω	
16b ($\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$)			553	19 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E) + 14\gamma(\text{C=O}) +$ 13 $\tau(\text{CC})$	
$\delta(\text{Cr-C-Se})$	516m		521	43 $\delta(\text{Cr-C-Se}) + 19\nu(\text{Cr-CO})$	
$\delta(\text{Cr-C-Se})_{\perp}$			500	31 $\delta(\text{Cr-C-Se}) +$ 15 $\nu(\text{Cr-CO}) + 31\delta(\text{Cr-CO})_{\perp}$	
	490m				

continué

TABLEAU 1 (suite)

Attribution ^a	Fréquences observées		Fréquences calculés	Distribution de l'énergie potentielle ^b
	IR	Raman		
16a			493	23 τ (CC) + 11 γ (CH) + 11 ν (Cr-cycle)
ν_s (Cr-CO)	454f	452f	452	39 ν (Cr-CO) + 23 ν (Cr-cycle)
ν_a (Cr-CO)	430f	431f	426	32 ν (Cr-CO) + 31 δ (Cr-C-Se) + 10 ν (Cr-cycle)
ν (Cr-CSe)	410f	411m	408	25 ν (Cr-cycle) + 12 ν (Cr-CSe) + 12 ν (Cr-CO)
ν (C ₁ -C _E)	386m	383f	372	25 ν (Cr-CO) + 12 ν (C ₁ -C _E) + 12 ν (Cr-cycle)
δ (C=O)	340m		345	44 r (COO) + 31 α_E
α (C-O-Me)	316m	317m	318	28 ν (Cr-cycle) + 20 ν (Cr-CO)
ν_a (Cr-cycle)			313	21 ν (Cr-cycle) + 10 ν (Cr-CO)
ν_s (Cr-cycle)	248m	249TF	238	33 ν (Cr-cycle) + 31 ν (Cr-CSe)
δ (C ₁ -C _E)			267	57 δ (C ₁ -C _E) + 35 r (COO) + 11 ν (CC)
τ ester			190	25 τ (C-O) + 18 τ (O-Me) + 14 ϕ
r_a "trépied"			157	38 ϕ + 30 τ (O-Me)
r_s ("trépied")		129f	134	66 ϕ
r (ester)			142	39 r (CO) + 17 δ (C ₁ -C _E) + 17 ϕ
δ_s (C-Cr-C)			116	30 τ (O-Me) + 24 τ (C-O) + 26 ϕ
τ (ester)		104m	106	30 β + 28 ϕ + 24 τ (O-Me) + 18 τ (C-O)
δ_a (C-Cr-C)			85	43 β + 28 ϕ + 12 δ (Cr-C-Se) _⊥
δ'_s (C-Cr-C)			76	34 β + 25 ϕ + 16 δ (Cr-C-Se)
γ (C ₁ -C _E)		65m	57	40 ϕ
twist trépied		44m	47	44 τ (C ₁ -C _E) + 35 ϕ
τ (C ₁ -C _E)		25F	36	36 τ (C ₁ -C _E) + 23 ϕ

* a Voir ref. [8]. b Seules les contributions supérieures à 10% sont indiquées.

à diminuer légèrement la constante de force relative aux liaisons chrome-carbone du cycle. Nous avons déterminé les valeurs de toutes ces constantes pour le dérivé sélénocarbonyle, elles sont indiquées dans le Tableau 2. Les fréquences calculées sont comparées aux fréquences observées dans le tableau 1 qui précise également la distribution de l'énergie potentielle.

(1) *Modes de vibration.* L'accord moyen entre fréquences observées et calculées est supérieur à 0.4%; en outre, le calcul permet d'expliquer les différences observées entre les spectres des trois dérivés. C'est ainsi, par exemple, que l'on observe, pour le dérivé sélénié une seule bande infrarouge et une seule raie Raman au voisinage de 630 cm⁻¹ alors que deux bandes étaient observées pour L = CO ou CS. Ceci résulte de l'abaissement de la fréquence attribuée à δ_1 (Cr-C-O) qui est calculée à 643 cm⁻¹ pour L = CO, 640 cm⁻¹ pour L = CS et 637 cm⁻¹ pour L = CSe; elle est, dans ce dernier cas, très voisine de la fréquence 6b du cycle benzénique et on n'observe donc qu'un seul maximum, en infra-

TABLEAU 2

CONSTANTES DE FORCES PARTICULIÈRES POUR LE BENZOATE DE MÉTHYLE CHROME DICARBONYLE SÉLÉNECARBONYLE

$\nu(\text{Cr}-\text{CSe})$	2.70 ^a (2.50–2.10) ^b	$\nu(\text{Cr}-\text{Ccycle})$	0.65
$\nu(\text{CSe})$	5.90	$\nu(\text{Cr}-\text{CO})$	2.00 (2.10–2.20)
$\delta(\text{Cr}-\text{C}-\text{Se})$	0.84	$\nu(\text{CO})$	15.65 (15.42–14.85)
$\delta(\text{SeC}-\text{Cr}-\text{CO})$	0.60	$\nu(\text{CrC}_i), \nu(\text{C}_j\text{O})$	–0.07

* *a* Les constantes d'élongation sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$ celles de déformation en $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$.

b Les valeurs entre parenthèses correspondent, respectivement, aux dérivés thiocarbonyles et tri-carbonyles.

rouge ou en Raman, pour ces deux vibrations, qui sont alors fortement couplées comme le montre la distribution de l'énergie potentielle. Il en est de même, par exemple, pour les vibrations $\alpha(\text{C}-\text{O}-\text{Me})$ et $\nu_a(\text{Cr}-\text{cycle})$ situées vers 315 cm^{-1} et ici encore, la distribution de l'énergie potentielle permet de préciser l'importance du couplage entre ces deux vibrations.

(2) *Constantes de force.* Les constantes de force calculées pour le groupement CSe sont bien de l'ordre de grandeur attendu. La comparaison avec les résultats obtenus pour les dérivés précédemment étudiés montre que:

— les constantes de force $\nu(\text{CO})$ augmentent quand on remplace CO par CS, puis par CSe, tandis que les constantes de force Cr—CO varient en sens inverse. Ceci montre que la densité électronique au niveau du chrome décroît dans l'ordre CO, CS, CSe, et que, par conséquent, CSe est globalement le ligand le moins donneur.

— c'est le ligand CSe qui est le plus fortement lié au chrome ceci confirme que l'importance du retour π augmente nettement dans l'ordre CO, CS, CSe.

Ces conclusions jointes aux observations déjà faites sur les liaisons chrome—cycle [1] montrent l'importance de ce calcul, aussi bien pour la détermination et l'attribution des vibrations que pour l'étude des liaisons chimiques.

Variation des fréquences de vibration avec le ligand L

En conclusion de cette étude, nous voudrions discuter de la possibilité de déterminer, pour les composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$, les effets donneur—accepteur à partir des fréquences d'absorption infrarouge.

Rappelons d'abord l'importance de l'état physique du composé puisque des écarts atteignant jusqu'à 26 cm^{-1} sont observés entre les fréquences relevées en infrarouge et en Raman pour les vibrations $\nu(\text{CO})$ par suite de l'effet de cristal.

Notons ensuite qu'en l'absence d'un calcul de champ de force, il est difficile, sinon impossible, d'identifier avec certitude des fréquences d'absorption autres que $\nu(\text{CO})$ (carbonyle), $\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{CSe})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement ester ou ν_{8a} et ν_{8b} du cycle benzénique. Remarquons enfin, comme le montre la distribution de l'énergie potentielle, que les différents modes de vibrations font intervenir de nombreuses coordonnées sauf dans le cas des vibrations des carbonyles qui comprennent exclusivement les élongations νCO et de ν_{8a} et ν_{8b} qui traduisent essentiellement les modifications des liaisons du cycle benzénique.

C'est pourquoi nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les fréquences des maxima d'absorption infrarouge pour ces modes de vibration qui sont donc finalement les seuls utilisables pour la discussion des liaisons chimiques.

TABLEAU 3

FRÉQUENCES DE VIBRATIONS RELEVÉES DANS LE SPECTRE INFRAROUGE DES SOLIDES CRISTALLISÉS $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2L$

Ligand	CSe	CS	CO	CNCH ₃	P(OVH ₃) ₃	P(C ₆ H ₅) ₃
$\nu_s(CO)$	1989	1980	1985	1936	1910	1912
$\nu_a(CO)$	1950	1935	1900	1843	1843	1844
$\nu(CO)$ moyen	1970	1956	1942	1889	1876	1878
ν_{8a}	1524	1524	1523	1516	1517	1515
ν_{8b}	1509	1508	1505	1496	1492	1482
ν_8 moyen	1516	1516	1514	1506	1504	1498

On voit que les six dérivés considérés se répartissent en deux blocs, aussi bien du point de vue des fréquences CO, que des fréquences ν_{8a} et ν_{8b} . On trouve, d'une part les dérivés L = CO, CS, et CSe pour lesquels ν_8 moyen est pratiquement constant, ce qui traduit des liaisons chrome—cycle comparables, d'autre part, les dérivés avec L = CNCH₃, P(OCH₃)₃ et P(C₆H₅)₃, pour lesquels ν_8 moyen est nettement plus faible. Cet abaissement de fréquence doit être interprété, ainsi que nous l'avons montré [1], comme un affaiblissement des liaisons C—C du cycle benzénique par suite du "pompage" des électrons de ce cycle dans la liaison chrome—cycle qui est donc plus intense pour ces dérivés que pour les trois premiers.

Les variations des fréquences $\nu(CO)$ moyennes permettent de classer les ligands suivant leur effet donneur global, ici encore, une différence importante est notée entre les deux groupes précédents, tandis que de plus faibles variations permettent un classement à l'intérieur de ces deux groupes; l'effet donneur global augmente dans l'ordre où les dérivés sont donnés dans le Tableau 3.

Conclusion

Nous avons montré que le calcul d'un champ de force de valence est indispensable pour l'interprétation complète des spectres de vibration des dérivés du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. Le calcul des constantes de force permet, en outre, de déterminer les modifications des liaisons chimiques dans ces différents composés. Enfin, la détermination de l'énergie potentielle et des modes de vibrations montre que les vibrations $\nu(CO)$ et ν_{8a} et ν_{8b} du cycle benzénique sont les seules dont les variations de fréquences traduisent bien une modification soit des liaisons CO, soit des liaisons CC du cycle benzénique, ce qui permet maintenant d'utiliser ces résultats pour étudier simplement, à partir des spectres infrarouge, les effets donneur—accepteur des différents ligands et l'intensité de la liaison chrome—cycle. Une application immédiate réside dans la possibilité d'utiliser ces données pour rendre compte de la génération en solution d'espèces coordinativement insaturées d'intérêt catalytique, par exemple "Cr(CO)₂L".

Ce travail constitue, par ailleurs, la première analyse complète du spectre de vibration et la première étude des liaisons chimiques d'un dérivé du benchrène possédant le ligand CSe.

Bibliographie

- 1 P. Caillet, *J. Organometal. Chem.* **102** (1975) 481.
- 2 P. Caillet et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1975) C53.
- 3 P. Caillet, *C.R. Acad. Sci. Sér C*, **281** (1975) 1057.
- 4 (a) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974), 377; (b) G. Jaouen, A. Meyer et G. Simmonneaux *Tetrahedron*, **31** (1975) 1889; (c) I.S. Buttler, L. Cosak et S.R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 103; (d) P. Lemaux, G. Simonneaux, G. Jaouen et P. Caillet, à paraître.
- 5 J.Y. Saillard, G. le Borgne et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1975) 409.
- 6 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst. B***32** (1976) 2285.
- 7 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, sous presse.
- 8 P. Caillet et M.T. Forel *J. Chim. Phys.*, (1975) 522.