

Journal of Organometallic Chemistry, 91 (1975) C53—C56
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

SPECTRES DE VIBRATION DU BENZOATE DE METHYLE CHROME DICARBONYLE THIOCARBONYLE

P. CAILLET

Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe associée au C.N.R.S. no. 139, Avenue du Général Leclerc, B.P. 25A, 35031 Rennes Cédex (France)

et G. JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Equipe associée au C.N.R.S. no. 477, Avenue du Général Leclerc, B.P. 25A, 35031 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 26 février 1975)

Summary

Infrared and Raman spectra of methyl benzoatodicarbonylthiocarbonylchromium have been recorded and interpreted. Comparison with methyl benzoate and with methyl benzoatotricarbonylchromium is discussed.

La possibilité, récemment démontrée, de synthétiser des complexes thiocarbonylés des métaux de transition suscite un intérêt croissant [1,2]. En particulier, le benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle, dont la structure cristalline et moléculaire vient d'être établie [3], a offert l'unique voie d'accès exploitable aux complexes à chiralité centrée sur une atome de chrome(0). Nous en présentons maintenant les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, ainsi que l'attribution des fréquences observées. Ce travail s'insère dans l'étude plus générale des liaisons intramoléculaires des dérivés du benzène chrome tricarbonyle à partir de leurs fréquences de vibration.

Le spectre infrarouge entre 4000 et 200 cm^{-1} a été réalisé à l'état solide, en suspension dans le nujol entre deux lames d'iodure de césium sur un spectrophotomètre Beckman IR 12. Le spectre Raman a été réalisé entre 3500 et 20 cm^{-1} sur une cellule tournante, après broyage du solide, à l'aide d'un spectrophotomètre Coderg PH0, équipé d'un laser He/Ne de 150 mW. Quel que soit l'appareil utilisé, la précision est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes les plus fines.

Les fréquences observées sont rassemblées dans le Tableau 1, qui indique également nos attributions, (cf. Fig. 1)

Le benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$, la molécule ne possède aucun

TABLEAU 1

FREQUENCES DE VIBRATION DU BENZOATE DE METHYLE CHROME DICARBONYLE THIOCARBONYLE ET ATTRIBUTION ^a

| Infrarouge | Raman | Attributions ^b | Infrarouge | Raman | Attributions ^b |
|---------------|-------------|---------------------------|------------|--------|---------------------------------------|
| 3100 tf | 3088 tf | } $\nu(\text{CH cycle})$ | 818 m | 816 m | $\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{CO})$ |
| 3085 tf | 3072 tf | | 700 F | 771 f | ν_{11} |
| 2960 tf | | | 678 m | 677 f | $\gamma(\text{C=O})$ |
| | 1998 f | $\nu_8(\text{Me})$ | 660 F | 663 tf | $\delta_8(\text{CrCO})$ |
| 1980 TF | 1961 F | $\nu_5(\text{CO})$ | 645 (ep) | 647 f | ν_{16}^a |
| 1935 TF | 1912 TF | $\nu_6(\text{CO})$ | 640 F | 641 m | $\delta_6^a(\text{CrCO})$ |
| ca. 1900 (ep) | | | 632 F | 638 m | $\delta_8^a(\text{CrCO})$ |
| 1720 F | 1720 F | $\nu(\text{C=O})$ | 622 F | 621 f | ν_{16}^b |
| 1624 m | 1625 F | ν_8^a | 615 (ep) | | $\delta_8^b(\text{CrCO})$ |
| 1608 m | 1608 tf | ν_8^b | 598 F | 590 f | $\delta(\text{CrCS})$ |
| 1467 f | 1467 m | ν_{19}^a | 538 m | | $\gamma(\text{C}_1-\text{CE})$ |
| 1432 m | | $\delta_8^b(\text{Me})$ | 521 m | 522 f | $\delta(\text{CrCS})$ |
| 1417 m | 1417 tf | ν_{19}^b | 502 m | 499 f | ν_{16}^a |
| | 1377 tf | | 477 m | | $\nu_{16}^b(\text{Cr-CO})$ |
| 1300 m | 1301 m | ν_3 | 463 m | 462 F | $\nu_3(\text{Cr-CO})$ |
| 1282 F | 1276 F | $\nu(\text{CO})$ | 428 f | 428 m | $\nu_3(\text{Cr-CO})$ |
| 1216 TF | 1205 m | $\nu(\text{CS})$ | 415 f | 415 tf | $\nu(\text{Cr-CS})$ |
| 1195 (ep) | | ν_9^a | 388 f | 384 f | $\nu(\text{C}_1-\text{CE})$ |
| 1152 m | 1155 m | $\nu_{11}(\text{Me})$ | 362 tf | 366 f | $\nu(\text{OCO})$ |
| 1146 m | 1144 F | ν_{15} | 350 m | 342 tf | $\delta(\text{COMe})$ |
| 1112 m | | $\nu(\text{OMe})$ | 322 m | | |
| 1070 tf | | | 316 m | 317 m | $\nu_9(\text{Cr-cycle})$ |
| 1064 f | ca. 1060 tf | ν_{16}^b | 298 f | 298 tf | $\delta(\text{C}_1-\text{CE})$ |
| 1016 f | 1015 m | ν_{16}^a | 280 m | 270 TF | $\nu_9(\text{Cr-cycle})$ |
| 997 f | 907 TF | ν_{11}, ν_{13} | | 181 tf | |
| 982 f | 981 f | ν_9 | | 135 f | $\nu(\text{CrCO}_2, \text{CS})$ |
| 960 m | | ν_{17}^a | | 106 m | $\delta(\text{CCrC})$ |
| 963 m | 963 f | ν_{17}^b | | 92 m | $\delta(\text{CCrC})$ |
| | 887 m | ν_{10}^a | | 74 m | $\nu(\text{CrCO}_2, \text{CS})$ |
| 828 m | 828 m | ν_{10}^b | | 54 m | |
| | | | | 33 F | |

^a TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ep, épaulement. ^b Voir réf. 6.

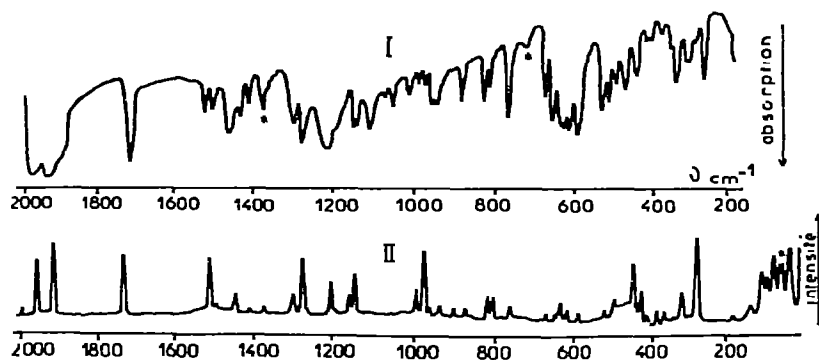


Fig. 1. Spectres de vibrations du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle. (I) spectre d'absorption infrarouge (*, Nujol); (II) spectre de diffusion Raman (●, Néon).

élément de symétrie, son groupe de symétrie est C_1 , on attend donc 69 vibrations normales de type A pour une molécule. Chacune de ces vibrations se dédouble en deux composantes, l'une A_u active en infrarouge, l'autre A_g active en Raman par suite de la présence dans la maille primitive de deux molécules qui se correspondent par un centre de symétrie. L'écart $\Delta\nu$ entre les deux composantes est particulièrement important dans le cas des vibrations $\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{CS})$ des groupements carbonyles ($\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$) et thiocarbonyle ($\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$).

Les attributions des différentes fréquences observées sont faites par comparaison avec les spectres de vibration du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle, dont l'analyse en coordonnées normales a été effectuée par l'un de nous [4]. En effet, les fréquences relevées pour ces deux composés très proches, qui possèdent en outre la même symétrie et le même groupe spatial [5] sont toujours très voisines. Les plus fortes différences sont observées, comme il était prévisible, pour les fréquences $\nu(\text{CO})$ des carbonyles qui varient de 15 cm^{-1} environ. Les fréquences relatives à $\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{Cr}-\text{CS})$, δ - et $\delta'(\text{Cr}-\text{CS})$, qui n'ont pas d'équivalents dans le spectre du dérivé tricarbonyle, sont observées respectivement vers 1210 , 428 , 595 et 521 cm^{-1} . La parenté entre les spectres des deux dérivés, ainsi que la valeur relevée pour la fréquence $\nu(\text{Cr}-\text{CS})$, qui montre une liaison $\text{Cr}-\text{CS}$ comparable à $\text{Cr}-\text{CO}$, explique bien la stabilité du dérivé thiocarbonyle.

Notons enfin que, pour le dérivé dicarbonyle thiocarbonyle, comme d'ailleurs pour le dérivé tricarbonyle, on observe un abaissement des fréquences de vibration des modes faisant intervenir les élongations des liaisons $\text{C}-\text{C}$ du cycle benzénique par rapport au benzoate de méthyle [6]; par contre, on observe une élévation des fréquences relatives aux torsions du cycle. Ces deux variations qui, pour certains modes, atteignent 80 et 100 cm^{-1} , traduisent parfaitement les perturbations apportées au benzoate de méthyle par la liaison chrome-cycle qui affaiblit légèrement les liaisons $\text{C}-\text{C}$, mais renforce la rigidité du cycle plan [4].

Remerciements

Nous remercions Mademoiselle M.T. Forel, Maître de Recherche C.N.R.S. au laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de l'Université de Bordeaux, qui nous a permis, avec l'aide de Monsieur Cavagnat, de réaliser le spectre Raman.

Bibliographie

- 1 G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1973) 5159.
- 2 (a) I.S. Butler et A.E. Fenster, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 161.
(b) B.D. Dombek et R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7516.
(c) L.W. Yarbrough, G.V. Calver et J.G. Verkade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 705.
- 3 J.Y. Saillard, G. Le Borgne et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 4 P. Caillet, à paraître.
- 5 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1619.
- 6 P. Caillet et M.T. Forel, *J. Chim. Phys.*, à paraître.