

ETUDES SUR LES ARENES CHROME TRICARBONYLE

III*. SPECTROSCOPIE RMN DE COMPLEXES THIOPHENIQUES

CATHERINE SEGARD, BERNARD-PIERRE ROQUES, CLAUDE POMMIER** ET
GEORGES GUIOCHON

*Département de Chimie, Ecole Polytechnique, 17 rue Descartes, 75230 Paris Cedex 05
(France)*

(Reçu le 21 janvier 1974)

Summary

Several thiophene—Cr(CO)₃ complexes are studied by NMR spectroscopy. The more important shielding of the α relative to β protons in all complexes is interpreted in terms of increased charge density on α carbon atoms. In contrast with the free thiophenes, the vicinal coupling constants are similar in the complexes and the importance of π -transmission is calculated from long-range coupling constants. An electronic structure is suggested for the thiophene ring under complexation. Both σ - and π -systems are modified and a complete delocalization between the four carbon atoms occurs with a higher polarization on the β carbons. These studies give additional accurate structural information on arenes—Cr(CO)₃ complexes.

Résumé

Un certain nombre de complexes du type thiophène Cr(CO)₃ ont été étudiés par spectroscopie RMN. Le blindage plus important des protons α par rapport aux protons β dans tous les complexes est interprété par une augmentation de la densité de charge sur les carbones α . Contrairement aux thiophènes libres, les complexes possèdent des constantes de couplage vicinales du même ordre. Le pourcentage de transmission π de celles-ci est calculé à partir des couplages lointains. Nous proposons une structure électronique pour le cycle thiophénique complexé. Les deux systèmes σ et π sont modifiés et il existe une délocalisation complète entre les quatre atomes de carbone avec une polarisation plus importante au niveau des carbones β . Une telle approche apporte des

* Pour partie II voir réf. 25.

** Centre Scientifique et Polytechnique, Département de Chimie, Place du 8 mai 1945, 93200 Saint Denis (France).

renseignements supplémentaires et précis sur la structure des complexes π arènes chrome tricarbonyle.

Introduction

En raison de la complexité des recouvrements entre orbitales du ligand organique et du métal, il est très difficile d'établir un modèle précis de la liaison métal-cycle dans les complexes arènes chrome tricarbonyle. Des études physico-chimiques diverses ont été menées pour tenter d'élucider la structure électronique de ces dérivés [1-4]. Dans ce travail nous avons étudié par spectroscopie RMN une série de complexes dérivés du thiophène chrome tricarbonyle. Ceux-ci possèdent une symétrie plus faible que les ligands benzéniques et permettent donc de ce fait des investigations plus précises par cette méthode.

Une étude antérieure sur des toluènes chrome tricarbonyle *para*-substitués [5] a montré l'intérêt de l'examen des constantes de couplage pour observer les changements dans les systèmes σ et π par suite de la complexation. De récentes études sur des pyridines substituées non complexées [6, 7] ont apporté aussi de nombreuses informations sur les interactions π et σ par observation des couplages vicinaux et lointains. Ces constantes de couplage ont été étudiées dans les thiophènes chrome tricarbonyle pour obtenir des informations supplémentaires sur la géométrie, la structure électronique et éventuellement la réactivité chimique de tels composés.

Résultats et discussion

Cette étude porte sur les complexes des thiophènes présentés et numérotés dans le Tableau 1 du précédent mémoire (page 50).

(A) Déplacements chimiques

Les valeurs des déplacements chimiques δ , mesurés en ppm avec le TMS comme référence interne, sont présentées dans les Tableaux 1 et 2 pour les dérivés libres et complexés respectivement.

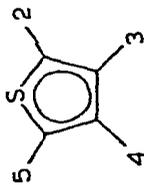
On remarque en premier lieu un fort blindage des protons du cycle à la suite de la complexation. Ce phénomène est tout à fait général dans les complexes π de métaux de transition et il est attribué à deux effets différents: une diminution du courant de cycle et une anisotropie magnétique du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [8].

On observe un effet du même ordre de grandeur dans les séries benzénique et thiophénique. Cependant, dans cette dernière, on note que les protons α subissent un masquage plus important que les β (environ 2.8 ppm contre 2 ppm), ainsi que certains auteurs l'avaient déjà remarqué [9, 10]. Par suite, l'ordre des signaux des protons du cycle s'inverse quand on passe des molécules libres aux complexes. On observe la même tendance pour les protons méthyle ou méthylène des chaînes latérales qui sont blindés de 0.7 ppm en position α et de 0.35 ppm seulement en position β .

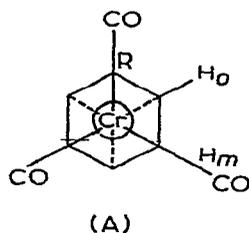
Ces résultats sont en opposition avec les effets de blindage respectifs observés dans les complexes chrome tricarbonyle de benzènes substitués:

TABLEAU 1

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DES THIOPHENES LIBRES (ppm)

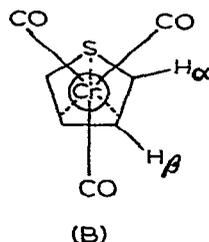


	I ^f	II ^f	III ^f	IV ^f	V ^f	VI ^f	VII ^f	VIII ^f	IX ^f	X ^f	XI ^f	XII ^f	XIII ^f	XIV ^f	XV ^f
H ₂	6.89						6.63								
H ₃	6.76	6.51	6.60	6.61	6.67	6.54			6.34	6.34	6.49	6.44	6.19	7.08	6.60
H ₄	6.76	6.65	6.74	6.74	6.73	6.62	6.79	6.53	6.34	6.34		6.44	5.83	6.77	6.70
H ₅	6.89	6.76	6.82	6.84	6.84	6.86	6.87	6.69	6.42	6.49	6.49			6.88	6.80
CH ₃ 2 ou 5		2.12						2.02	2.16	2.14			2.07		
CH ₃ 3 ou 4						1.98	1.15	1.87	1.99		1.86				
CH ₃ subst.			1.09	0.81	1.25							1.26	3.32		
OCH ₃															
CH ₂ cyclo															3.86
CH ₂ subst.			2.59	2.57										7.50	7.06
C ₆ H ₅ -o				1.53										7.18	7.06
C ₆ H ₅ -m														7.08	7.06
C ₆ H ₅ -p															7.06



$$\delta_o = 5.14$$

$$\delta_m = 5.39$$



$$\delta_\alpha = 3.96$$

$$\delta_\beta = 4.39$$

$$\Delta\delta = \delta_m - \delta_o = +0.25$$

$$\Delta\delta = \delta_\alpha - \delta_\beta = -0.43$$

Dans les complexes du benzène A, le démasquage relatif des protons *mé*ta H_m , éclipsés par les groupes CO, a été attribué soit à l'effet d'anisotropie des carbonyles, soit à l'influence des liaisons directes métal-cycle [11]. Dans une étude récente, par RMN ^{13}C en variation de température, de complexes chrome tricarbonyle de benzènes substitués, nous avons montré que cet effet était dû à la différence de densité de charge sur les carbones du cycle, selon qu'ils étaient impliqués directement ou non dans la liaison avec l'atome de métal [12].

Dans les complexes du thiophène, les positions relatives du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et du cycle sont fixées, comme le montrent des études de structure aux rayons X [13, 14], à cause de la géométrie de la liaison entre le métal et le doublet de l'hétéroatome. Dans ces conditions, on pouvait attendre un blindage plus important des protons en β qu'en α , ces derniers étant plus éclipsés que les β par les groupes CO. Le comportement inverse observé est donc certainement dû à une grande modification de la densité de charge sur les carbones α , ce qui est en accord avec nos études préliminaires par RMN ^{13}C [15].

Il semble que, dans les complexes thiophéniques, l'atome de soufre joue un rôle particulier, comme le montrent les déterminations de structure [13, 16–19], les moments dipolaires [4, 16] et les fréquences de vibration des carbonyles [16]. D'après ces résultats il semble que l'électronégativité du soufre diminue du ligand libre au complexe. Ainsi, la densité électronique sur les atomes de carbone en α , donc sur les protons en α , est plus importante dans la molécule complexée tandis que la densité électronique sur les atomes en β , plus éloignés, est très peu affectée.

(B) Constantes de couplage

Les valeurs des constantes de couplage sont présentées dans le Tableau 3 pour les thiophènes libres et complexés.

(1) Constantes vicinales

Dans les systèmes aromatiques, les couplages vicinaux comportent des contributions π et σ . La complexation de tels systèmes par des restes $\text{Cr}(\text{CO})_3$ conduit généralement à une diminution de la valeur de ces constantes. Ceci est vérifié dans le cas des thiophènes chrome tricarbonyle pour toutes les constantes vicinales à l'exception de $J_{3,4}$. Ce dernier point est en opposition avec les résultats d'expériences précédentes [9, 10] mais nos mesures ont été faites dans un solvant différent (C_6D_6 au lieu de CDCl_3 ou CD_3COCD_3). Dans les complexes du thiophène, les valeurs de $J_{2,3}$ ou $J_{4,5}$ deviennent pratiquement égales à celles

TABLEAU 3

CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES THIOPHENES LIBRES (*f*) ET COMPLEXES (*c*) (Hz)

	I ^a		II		III		IV		V		VI	
	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>c</i> ^b	<i>f</i>	<i>c</i>
$J_{2,3(4,5)}$	5.1	3.4	5.0	3.4	4.9	3.3	4.9	3.6	4.7		4.6	3.2
$J_{3,4}$	3.4	3.2	3.0	3.2	3.2	3.3	3.2	3.0	3.4			
$J_{2,4(3,5)}$	1.0	1.2	1.3		1.3	0.6	1.3	0.6	1.45		1.2	1.0
$J_{2,5}$	2.7	1.4									2.6	1.7
$J(\text{CH}_3\text{-2, H-3})$			1.0	0.5								
$J(\text{CH}_2\text{-2, H-3})$					0.6	0.4	0.9	0.4				
$J(\text{CH}_3\text{-3, H-2})$											1.1	0.25
$J(\text{CH}_3\text{-3, H-4})$											0.35	0.3
$J(\text{CH}_2\text{-2, H-4})$					0.2		0.2	0.2				
$J(\text{CH}_3\text{-2, H-5})$												

^a Valeurs estimées. ^b Spectre non résolu.

de $J_{3,4}$ comme le montrent les spectres de complexes substitués en 2, où le signal du proton H_4 apparaît comme un triplet (Fig. 1).

Dans la molécule de benzène libre, toutes les constantes de couplage vicinales ont la même valeur, ce qui est un critère d'aromaticité parfaite. Dans les molécules aromatiques imparfaites telles que le naphthalène, le thiophène, etc., on observe des différences entre les constantes vicinales, par suite d'une plus grande localisation des doubles liaisons. Par exemple, dans le thiophène libre, $J_{2,3}$ est plus grande que $J_{3,4}$. L'analogie dans les valeurs des constantes vicinales $J_{2,3}$ et $J_{3,4}$ dans les thiophènes chrome tricarbonyle indique une meilleure délocalisation entre les quatre atomes de carbone du cycle complexé. Ce dernier peut être considéré comme une association entre une partie butadiénique complètement délocalisée et un atome de soufre plus individualisé. Ce modèle semble en bon accord avec le fort blindage des carbones et des protons en α ainsi qu'avec les résultats des études par rayons X [14]: la liaison C_2-C_3 est plus courte que C_3-C_4 dans les thiophènes libres, tandis que toutes les liaisons C-C ont pratiquement la même longueur dans les complexes.

(2) Couplages lointains

Dans la représentation habituelle des complexes π , les interactions mutuelles entre l'arène et le métal sont limitées au recouvrement des orbitales *d* vides du métal avec les orbitales π occupées de la partie éthylénique ou aromatique. Par conséquent on considère que le squelette σ de l'arène n'est pratiquement pas modifié par la complexation. Comme on le mentionnait plus haut, les constantes vicinales diminuent généralement dans les complexes arènes chrome tricarbonyle, mais les variations relatives des contributions σ et π de ces constantes n'ont jamais été étudiées. En raison de sa structure asymétrique et des grandes différences de déplacements chimiques entre ses protons, le cycle thiophénique est un bon modèle pour de telles études.

L'examen des constantes ${}^4J(\text{CH}_3, H_{\text{ortho}})$ nous permet de déterminer les variations des contributions σ et π dans les liaisons du cycle thiophénique complexé.

VII		VIII		IX		XIII		XIV		XV	
<i>f</i>	<i>c</i>										
4.7	3.25	5.0	3.5					5.1	5.2	5.0	5.0
				1.5	0.8	3.7	3.4	3.5	3.4	3.4	3.3
1.5	1.3							1.4	1.3	1.3	1.3
2.6	1.7			1.0	0.45	1.2	0.6				
				1.2	0.4					0.8	0.6
		0.35	0.25	0.35	0.3						
		0.15		0.2	0.3	0.4					

(a) *Variations dans le système π* . Selon Hoffmann [20], on peut estimer la contribution π d'une constante de couplage $J(H, H)$ en remplaçant l'un des protons couplés par un groupe méthyle: la diminution observée dans le cou-

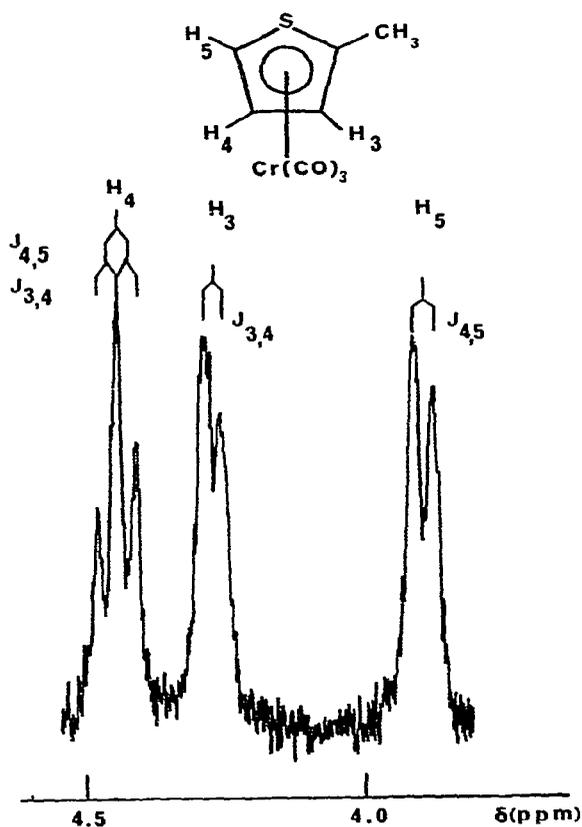


Fig. 1. Région aromatique du spectre RMN du méthyl-2 thiophène chrome tricarbonyle.

plage $J(\text{H}, \text{CH}_3)$ est directement liée au pourcentage de contribution π dans $J(\text{H}, \text{H})$ par l'expression: $\% \pi = J(\text{CH}_3, \text{H})/J(\text{H}, \text{H})$.

Les valeurs moyennes calculées pour la contribution π diminuent par suite de la complexation de 22 à 13% pour $J_{2,3}$ et $J_{4,5}$, alors qu'elles ne changent pas pour $J_{3,4}$ (12%). Puisque la contribution π à toutes ces liaisons est fixée à 12–13% dans les complexes, nous avons une preuve supplémentaire de l'équivalence des trois liaisons C—C dans le complexe.

(b) *Variations dans le squelette σ* . Il est facile de calculer la contribution σ à partir des valeurs absolues et des contributions π des constantes. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 4. On voit que, pour la liaison $\text{C}_2\text{—C}_3$, les électrons π et σ sont tous affectés par la complexation.

La contribution π (négative) à ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H})$ augmentant quand l'indice de liaison augmente [21] une liaison plus localisée entre C_2 et C_3 implique des valeurs plus grandes de ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H}_3)$ ou ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H}_2)$ par rapport à ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H}_4)$ dans les méthylthiophènes non complexés. C'est bien ce que montrent les valeurs expérimentales pour les composés II*f* et VI*f*. Au contraire, dans les complexes II*c* et VI*c* les valeurs des couplages correspondants ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H})$ sont beaucoup plus voisines. Ceci est en accord avec les observations sur les constantes vicinales et l'hypothèse d'une partie butadiénique complètement délocalisée.

On peut relier la valeur de ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H})$ à l'indice de liaison mobile $\rho(\text{NN}')$ par la relation (1) de Blears [21]:

$$J(\text{en Hz}) = -0.1 - 1.6\rho(\text{NN}')^2 \quad (1)$$

D'autre part, il existe une relation (2) entre la longueur des liaisons $d(\text{\AA})$ et l'indice de liaison mobile $\rho(\text{NN}')$:

$$d = 1.52 - 0.19 \rho(\text{NN}') \quad (2)$$

Les valeurs de d calculées pour les complexes et les ligands libres sont comparées dans le Tableau 4 avec les valeurs expérimentales. On remarque à nouveau la similitude des liaisons C—C dans le complexe.

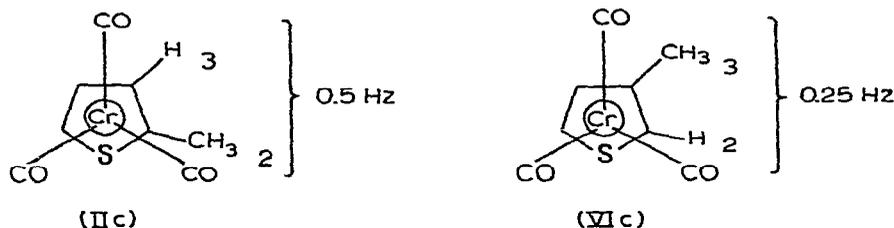
Il est également intéressant de noter l'influence de la position du substituant méthyle sur le couplage ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H})$ à travers la liaison $\text{C}_2\text{—C}_3$ dans les mé-

TABLEAU 4

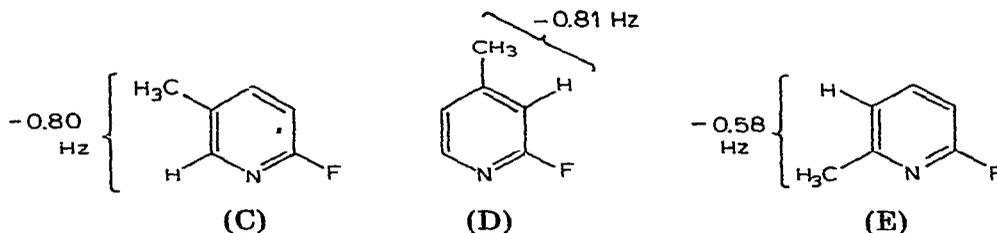
CONTRIBUTIONS σ ET π (Hz), LONGUEURS DE LIAISON EXPERIMENTALES [14] ET CALCULEES (\AA) DANS LES THIOPHENES LIBRES ET COMPLEXES

		Thiophènes libres	Thiophènes complexés
$J_{2,3}$	π	1.1	0.4
$J_{2,3}$	σ	3.9	2.9
$\text{C}_2\text{—C}_3$		1.35 (calc. 1.38)	1.39–1.42 (calc. 1.42)
$J_{3,4}$	π	0.4	0.4
$J_{3,4}$	σ	2.8	2.9
$\text{C}_3\text{—C}_4$		1.44 (calc. 1.44)	1.39–1.42 (calc. 1.45)

thylthiophènes complexés. Ce couplage est nettement plus important quand le méthyle est fixé en 2.



Le même effet a été observé dans les méthylfluoropyridines C, D et E [6, 7] et attribué à une polarisation du squelette σ par l'atome d'azote.



En accord avec une étude quantitative sur des dérivés du propène [22], cet effet n'est ressenti que lorsque le méthyle est lié au carbone en α du groupe polarisant (E et VIc).

La différence entre les valeurs des constantes observées ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H}_2)$ dans VIc et ${}^4J(\text{CH}_3, \text{H}_3)$ dans IIc est donc attribuée à une polarisation de la liaison $\sigma\text{-C}_2\text{-C}_3$ à la suite de la fixation du groupement fortement polaire $\text{Cr}(\text{CO})_3$ à proximité du carbone C-3.

Conclusion

D'importantes informations structurales peuvent être apportées par l'étude des spectres RMN des complexes π . Il existe des différences notables entre les benzènes et les thiophènes chrome tricarbonylé. L'analyse complète des spectres RMN de ces derniers nous a permis d'interpréter pour la première fois dans ce type de complexes les résultats en termes de contributions électroniques σ et π . Les proportions relatives de ces contributions et leurs variations confirment que les électrons π et σ sont tous affectés par la complexation. Les résultats expérimentaux sont en accord avec de récents calculs sur les complexes π de cycles aromatiques [23, 24] et montrent l'importance de la polarisation du squelette σ par la partie $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les résultats de cette étude nous permettent de suggérer les modifications suivantes dans le ligand thiophénique complexé: une délocalisation complète des électrons π entre les quatre atomes de carbone, une individualisation de l'atome de soufre, une augmentation de la densité de charge sur les carbones α et une polarisation de la liaison $\sigma\text{-C}_2\text{-C}_3$. Nous vérifions actuellement ces hypothèses par des études en RMN du C-13 et des investigations chimiques sur divers complexes arènes chrome tricarbonylé.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés à 100 MHz avec un spectromètre Varian HA-100. Les déplacements chimiques des protons dans les arènes libres et complexés ont été mesurés à partir de solutions à 5% environ p/p dans C₆D₆, avec du TMS en référence interne et signal de lock. Pour attribuer les pics, nous avons utilisé des expansions d'échelle et des irradiations sélectives. Les constantes de couplage à longue distance ont été déterminées en mesurant les largeurs à mi-hauteur des pics avant et pendant l'irradiation. Comme les composés étudiés se décomposent rapidement dans le chloroforme et l'acétone, nous avons préféré C₆D₆ comme solvant. Nous avons vérifié que, dans nos conditions expérimentales (température: 35°C), nous n'observons pas d'échange significatif entre le soluté et le solvant [25].

Remerciements

Nous tenons à remercier Madame L. Lacombe pour l'enregistrement des spectres RMN.

Bibliographie

- 1 J. Müller et P. Göser, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3314.
- 2 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 165.
- 3 W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 1214.
- 4 H. Lumbroso, C. Segard et B. Roques, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 249.
- 5 H.P. Fritz et C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 427.
- 6 J.B. Rowbotham, R. Wasylshen et T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, **49** (1971) 1799.
- 7 J.B. Rowbotham et T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, **50** (1972) 2344.
- 8 R.V. Emanuel et E.W. Randall, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 3002.
- 9 A. Mangini et F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 12.
- 10 R. Guillard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 195.
- 11 D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 1210.
- 12 B.P. Roques, C. Segard, S. Combrisson et F. Wehrh, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 13 M.F. Bailey et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 1306.
- 14 Y. Dusausoy, J. Protas et R. Guillard, *Acta Cryst.*, **B 29** (1973) 726.
- 15 C. Segard, B.P. Roques et S. Combrisson, à paraître.
- 16 K. Öfele et E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 211.
- 17 G. Huttner et O.S. Mills, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 301.
- 18 G. Huttner et O.S. Mills, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3924.
- 19 M.F. Bailey et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 1314.
- 20 R. Hoffmann et S. Gronowitz, *Arkiv. Kemi.*, **16** (1960) 471.
- 21 D.J. Blears, S.S. Danyluk et T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, **46** (1968) 654.
- 22 M. Barfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1066.
- 23 D.G. Carroll et S.P. McGlynn, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1285.
- 24 J.Y. Saillard, Doctorat 3ème Cycle, Rennes, 1972.
- 25 C. Segard, C. Pommier, B.P. Roques et G. Guiochon, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 49.