

*Journal of Organometallic Chemistry*, 117 (1976) 349–353  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE DES DERIVES DU BENZENE CHROMETRICARBONYLE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

C. AZOKPOTA, C. POMMIER

*Centre Scientifique et Polytechnique, Laboratoire de Chimie Physique, E.R.A., C.N.R.S.  
No. 456 - 93206 Saint-Denis Cédex 1 (France)*

Y. LIMOUZIN et J.C. MAIRE \* (Collaboration technique: A. BALDY et R. OUAKI)  
*Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Laboratoire des Organométalliques,  
13397 Marseille Cédex 4 (France)*

(Reçu le 7 mars 1976)

### Summary

The effect of substitution on the aromatic ring in arenetricarbonylchromium complexes was studied by ESCA. The chemical shifts of the core ionisation energies (C 1s, O 1s, Cr 3s) of these derivatives have been measured and information on the bonding in these complexes have been obtained.

### Résumé

Nous avons étudié par ESCA l'influence électronique de différents substituants donneurs ou accepteurs d'électrons sur le comportement de dérivés du benzène chrome tricarbonyle. D'une façon générale, les potentiels d'ionisation des atomes de carbone (C 1s) des ligands aromatiques et des groupes carbonyles et les PI des atomes d'oxygène (O 1s) augmentent avec le caractère donneur des substituants. Par contre, on constate une tendance inverse pour les PI du chrome (Cr 3s).

---

### Introduction

La description des liaisons entre un atome métallique et des ligands organiques a fait l'objet de nombreuses publications. C'est essentiellement par des méthodes physico-chimiques que l'on a tenté d'élucider la nature de ces liaisons et la structure des composés organométalliques: spectroscopie électronique [1–4], résonance magnétique nucléaire [5,6], spectrométrie de masse [7,8], chromatographie en phase gazeuse [9], diffraction des rayons X [10,11].

Dans le cas des dérivés arène métal carbonyles, l'influence des substituants portés par le cycle aromatique sur les propriétés électroniques et les conformations

des molécules a été étudiée [6], Des corrélations entre l'énergie des liaisons M—CO et les constantes  $\sigma_p$  de Hammett ont pu être mises en évidence [7,8].

On considère généralement la liaison entre l'atome métallique et le ligand comme la superposition de deux effets: un transfert électronique ligand→métal et une liaison en retour métal→ligand.

Des calculs théoriques [12] indiquent que dans le benzène chrome tricarbonyle, le cycle benzénique doit posséder une charge légèrement positive (+0.06) et que le ligand carbonyle, avec une charge globale à peu près nulle (0.002), doit avoir dans le complexe une polarisation plus importante que dans la molécule CO libre. L'atome de chrome doit alors être chargé négativement et on peut prévoir que l'effet ligand→métal est prépondérant dans la liaison entre le chrome et le cycle benzénique.

Nous avons étudié l'influence de différents substituants donneurs ou accepteurs d'électrons sur le comportement des dérivés du benzène chrome tricarbonyle en ESCA.

## Résultats et discussion

Nous avons déterminé les potentiels d'ionisation (PI) du carbone (niveau 1s), de l'oxygène (niveau 1s) et du chrome (niveau 3s) dans une série de dérivés du benzène chrome tricarbonyle du type  $Y-C_6H_5Cr(CO)_3$  avec  $Y = H, CH_3, Et, Pr, OMe, F, Cl$ .

La Fig. 1 montre un spectre obtenu à partir du signal relatif à l'ionisation du niveau 1s du carbone pour le complexe  $Et-C_6H_5Cr(CO)_3$ . La courbe expérimentale peut être déconvoluée en trois pics dont les maxima sont:  $P_1 = 285$  eV,  $P_2 = 286$  eV et  $P_3 = 287.3$  eV, valeurs respectives des potentiels d'ionisation des atomes du carbone résiduel, du ligand benzénique et des groupes CO. L'erreur obtenue sur la surface de la courbe reconstituée par rapport à celle de la courbe expérimentale est de 1.25%.

Le programme permet également de déterminer les rapports des différents signaux du carbone obtenus après déconvolution. Ainsi, dans l'exemple présenté ci-dessus, on obtient un rapport des nombres de carbone dans le ligand benzénique et dans les groupes carbonyles de 84 : 35 (rapport théorique 8 : 3). On a constaté que les atomes de carbone du ligand aromatique substitué  $R-C_6H_5$  ne pouvaient être différenciés.

Les valeurs des potentiels d'ionisation obtenues par rapport au niveau de Fermi montrant une variation pour le carbone résiduel d'un composé à l'autre, il a paru préférable de recalculer les potentiels d'ionisation en prenant comme référence celui du carbone résiduel pris à 285 eV. On compense ainsi les effets de charge différents sur les composés étudiés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

Certains auteurs ont montré en étudiant le comportement de  $Cr(CO)_6$ ,  $C_6H_5Cr(CO)_3$  et  $(C_6H_5)_2Cr$  en ESCA [2], que l'effet global produit par le noyau aromatique est un transfert de charges négatives vers l'atome métallique et les groupes carbonyles.

Les valeurs des potentiels d'ionisation de l'oxygène des groupes CO reportées dans le Tableau 1 conduisent aux mêmes conclusions. On constate en effet une diminution de ces potentiels d'ionisation quand on passe de  $Cr(CO)_6$  à  $C_6H_5Cr-$

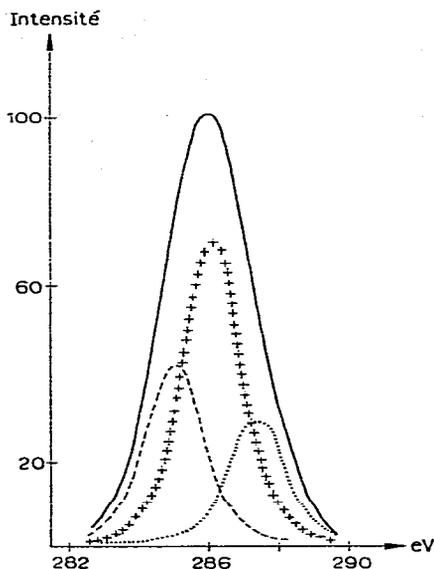


Fig. 1. Spectre déconvolué du signal du C 1s dans le spectre de  $\text{EtC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ . - - - - C résiduel; + + + +  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ; .....  $\text{C}_{\text{CO}}$ .

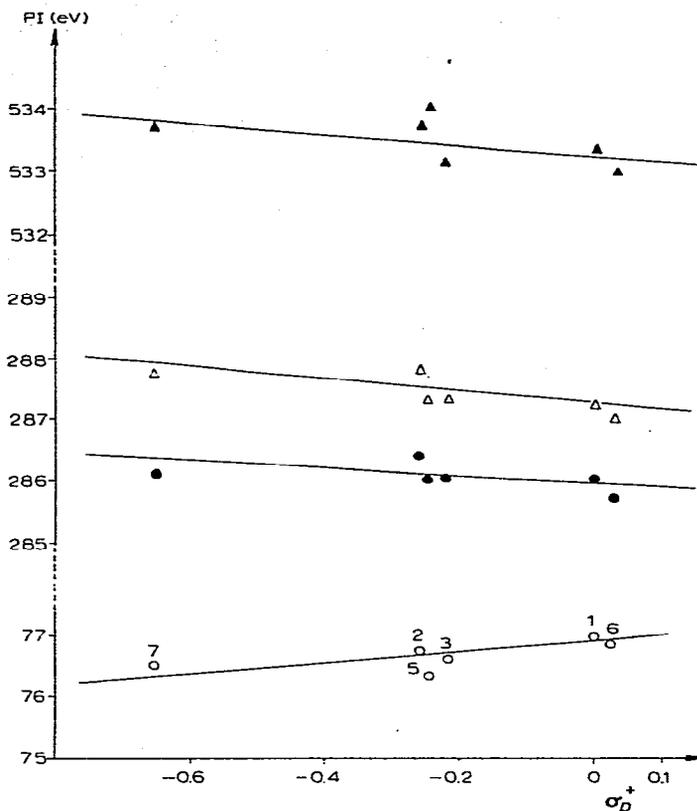


Fig. 2. Variation des potentiels d'ionisation avec  $\sigma_p^+$  [14].  $\blacktriangle$  O 1s;  $\triangle$   $\text{C}_{\text{CO}}$  1s;  $\bullet$   $\text{C}_{\text{Ar}}$  1s;  $\circ$  Cr 3s.

$(\text{CO})_3$ . Cette tendance est de plus favorisée quand les substituants portés par le cycle aromatique sont électron-donneurs, par exemple:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 533.3 eV;  $\text{Et-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 533.1 eV.

Nous avons représenté sur la Fig. 2, la variation des potentiels d'ionisation du carbone 1s, de l'oxygène 1s et du chrome 3s des composés étudiés en fonction

TABLEAU I

POTENTIELS D'IONISATION MESURES PAR RAPPORT AU CARBONE RESIDUEL (285 eV) ET FREQUENCES DE VIBRATION  $\nu(\text{C}=\text{O})$

Composés	C 1s $\text{RC}_6\text{H}_5$	C 1s C=O	O 1s C=O	Cr 3s	$\sigma_p^+{}^a$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>
1 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	286	287.2	533.3	76.7	0	1922.3 1988.7
2 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	286.4	287.8	533.7	75.7	-0.256	1916.3 1982.7
3 $\text{Et-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	286	287.3	533.1	76.6	-0.218	1918 1986
4 $\text{Pr-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	285.7	286.7	532.7	76.2		1915 1984.8
5 $\text{F-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	286	287.3	534	76.3	-0.247	1934 1995.5
6 $\text{Cl-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	285.7	287	532.9	76.6	+0.035	1935.2 1996.5
7 $\text{MeO-C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	286.1	287.7	533.7	76.5	-0.648	1914 1986
8 $\text{Cr}(\text{CO})_6$		286.9	533.8	76		1992.1

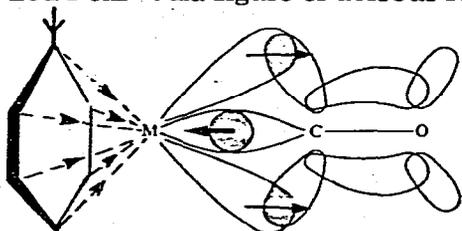
<sup>a</sup> Voir réf. 14. <sup>b</sup> En solution dans le cyclohexane.

de la constante  $\sigma_p^+$  de Hammett des substituants sur le cycle benzénique [14]. D'une façon générale, les potentiels d'ionisation des atomes de carbone des ligands aromatiques et des groupes carbonyles et des atomes d'oxygène des groupes CO augmentent avec le caractère électron-donneur des substituants, c'est-à-dire quand  $\sigma_p^+$  diminue (de droite à gauche sur la Fig. 2). Par contre, on constate une nette tendance à une diminution du potentiel d'ionisation du chrome 3s.

Les résultats sont en accord avec les calculs théoriques de Dabard [12] qui prévoient que pour le benzène chrome tricarbonyle, l'atome de chrome se trouve plus riche en électrons que pour le chrome hexacarbonyle.

La conclusion la plus évidente est que lorsque le pouvoir donneur des substituants augmente, l'atome devient plus négatif (PI diminue). Mais cette évolution peut avoir deux causes: transfert électronique ligand aromatique→métal ou renforcement de la liaison CO→Cr et déplacement vers le chrome des électrons de liaison.

Si la première hypothèse est la bonne, la charge négative acquise par le chrome l'est aux dépens du cycle. La diminution du potentiel d'ionisation Cr 3s doit donc s'accompagner d'une augmentation de celui de C(Ar) 1s. Il est clair (Fig. 2) que ces deux potentiels varient bien en sens inverses. Quand le pouvoir donneur de Y augmente (ou quand son pouvoir attracteur diminue), la perte d'électrons par le cycle aromatique, par cession au chrome est plus importante que ce qu'il en est récupéré aux dépens de Y et le potentiel d'ionisation C(Ar) 1s augmente. On pourrait alors s'attendre à voir dans le même temps diminuer le potentiel d'au moins un des atomes des ligands CO. Or il n'en est rien, la Fig. 2 montre que les potentiels C(Ar) 1s, C(CO) 1s et O(CO) 1s varient dans le même sens et même que C(CO) 1s et O(CO) 1s varient très parallèlement, ce qui semble indiquer que leurs charges suivent des variations très semblables. Il faut donc admettre que l'accentuation du transfert cycle→métal s'accompagne également d'une augmentation du transfert CO→métal. Dabard et coll. ont montré que le retour  $\pi$  métal→cycle est peu important [12] donc on peut interpréter ceci de la façon suivante: Quand le transfert cycle→chrome s'accroît c'est la rétrodonation métal→CO qui doit s'accroître. Si tel est le cas, l'effet attracteur  $\pi$  du groupe CO doit être diminué et par suite les doublets de CO devenir plus disponibles pour la liaison CO→Cr. Si le deuxième effet l'emporte sur le premier, il s'ensuit que les potentiels C(Ar) 1s et C(CO) 1s varient dans le même sens. On peut tenter de confirmer ce fait en examinant les fréquences de vibration des groupes CO. Si la liaison Cr—CO se renforce, la polarisation du groupe CO doit s'accroître et par suite la fréquence de vibration diminuer. Si donc on a sur le noyau aromatique un substituant très donneur, on doit observer pour CO une fréquence faible et réciproquement. On constate (Tableau 1) qu'il en est bien ainsi: Cl  $\sigma_p^+ + 0.035$ ; PI Cr 3s 76.6 eV;  $\nu(\text{CO})$  1935.2  $\text{cm}^{-1}$  et OMe:  $\sigma_p^+ - 0.648$ ; PI Cr 3s 76.5 eV;  $\nu(\text{CO})$  1914  $\text{cm}^{-1}$ . La figure ci-dessous résume l'ensemble de nos conclusions.



## Partie expérimentale

Les dérivés du benzène chrome tricarbonyle sont préparés par la méthode de Nicholls et Whiting [13] à partir de l'arène libre et du chrome hexacarbonyle en solution dans un mélange d'heptane et de diglyme. Après deux recristallisations successives, on obtient des cristaux jaunes qui sont ensuite purifiés par sublimation sous vide.

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un appareil de type ESCA 4 (Vacuum Generators). La source utilisée est la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium: 1486.6 eV. Les produits sont refroidis à la température de l'azote liquide pendant l'enregistrement des spectres. Le vide dans l'analyseur est de l'ordre de  $10^{-8}$  mmHg. Les signaux du carbone sont déconvolués suivant un programme mis au point par Digital pour Vacuum Generators avec un ordinateur du type PDP 8 (D.E.I. Ltd.).

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en solution dans le cyclohexane avec un spectromètre Perkin—Elmer 327.

## Bibliographie

- 1 M. Barber, J.A. Connor, L.M.R. Derrick, M.B. Hall et I.H. Hillier, *J. Chem. Soc. Faraday II*, (1973) 559.
- 2 S. Pignato et A. Foffani, *Chem. Phys. Lett.*, 20 (1973) 350.
- 3 M. Barber, J.A. Connor, I.H. Hillier et W.N.E. Meredith, *J. Electron Spectrosc. Related Phen.*, 1 (1972) 110.
- 4 J.A. Connor, M.B. Hall, I.H. Hillier, W.N.E. Meredith, M. Barber et Q. Herd, *J. Chem. Soc. Faraday II*, (1974) 1677.
- 5 W.A. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1959) 1214.
- 6 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *Chem. Commun.*, (1966) 212
- 7 J.R. Gilbert, W.P. Leach et J.R. Miller, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 219.
- 8 J.R. Gilbert, W.Z. Leach et J.R. Miller, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 295.
- 9 W.J.A. Van den Heuvel, J.S. Keller, H. Veening et B.R. Willeford, *Anal. Lett.*, 3 (1970) 279.
- 10 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 11 M.F. Bailey et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1314.
- 12 G. Jaouen et R. Dapard, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 377.
- 13 B. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 651.
- 14 C.G. Swain et E.C. Lupton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4328.