

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 481—490.
 © 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 $\text{Cr}(\text{CO})_{3-n}\text{L}_n$

II. BENZOATE DE METHYLE CHROME TRICARBONYLE*

P. CAILLET

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

(Reçu le 30 juin 1975)

Summary

A valence force field of methyl benzoate tricarbonylchromium is determined from the force field of methyl benzoate and that of hexacarbonylchromium. The results show the perturbation made both to the aromatic ring and to the carbonyl bonds by the chromium—ring bond. This work is the first complete analysis of the vibrational spectra of methyl benzoate tricarbonylchromium.

Résumé

Un champ de force de valence du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle est déterminé à partir de ceux du benzoate de méthyle et du chrome hexacarbonyle. Les résultats obtenus montrent, en particulier, les modifications apportées aussi bien au cycle aromatique qu'aux liaisons carbonyles par la liaison chrome—cycle. Ce travail constitue, en outre, la première analyse complète des spectres d'absorption du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle.

Introduction

Parmi les dérivés du benzotrène** nous nous sommes particulièrement intéressés à ceux qui présentent une chiralité planaire au niveau du cycle aromatique et peuvent, de ce fait, posséder des propriétés optiques intéressantes.

* Cette publication fait partie des recherches effectuées dans le cadre de l'A.T.P. composés de coordination et organo-minéraux, application à la catalyse homogène. Contrat no. 219907.

** Cette appellation désigne communément le benzène chrome tricarbonyle.

L'étude des effets donneurs—accepteurs des différents coordinats, à partir des modifications observées dans les spectres de vibration de ces dérivés, ne peut être raisonnablement entreprise qu'après l'attribution des fréquences observées et l'étude des modes normaux de vibrations. Malheureusement la complexité de la molécule et l'impossibilité de posséder un nombre suffisant de dérivés isotopiques ne permettent pas une analyse complète des spectres; en outre, les nombreux couplages attendus rendent illusoire l'attribution de toutes les fréquences par simple comparaison avec les spectres des coordinats. Par contre il est logique d'envisager la détermination d'un champ de force de valence d'un composé de coordination en considérant que la liaison entre un coordinat et le métal ne constitue qu'une perturbation du champ de force du coordinat.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude du champ de force du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle, dont la structure cristalline a été déterminée par Carter et al. [1], à partir de ses spectres de vibration et des champs de force de valence du benzoate de méthyle et du chrome hexacarbonyle.

Spectres de vibration du benchrotrénoate de méthyle

Fritz et Manschott [2] ont, les premiers, déterminé le spectre d'absorption infrarouge des benchrotrènes H_6 et D_6 et tenté une attribution des fréquences observées par comparaison avec les résultats qu'ils avaient obtenus pour le chrome dibenzène. Par la suite le spectre Raman du benchrotrène a été déterminé [3] et les attributions précisées par une nouvelle étude des dérivés H_6 et D_6 [4].

L'ensemble de ces travaux a été repris par Adams et Squire qui ont précisé les vibrations de l'état solide en tenant compte de l'analyse en groupe facteur [5,6] et étendu les attributions aux composés: $Cr(CO)_3-\pi$ -Arene (avec Arene = benzène H_6 et D_6 , aniline, anisole et benzoate de méthyle), toutefois les fréquences $\nu(CO)$ des carbonyles ne sont pas données pour ce dernier composé.

Rappelons que le benchrotrénoate de méthyle cristallise dans le système triclinique; la maille cristalline primitive contient deux molécules qui se correspondent par un centre de symétrie, chaque molécule ne présentant, elle-même, aucun élément de symétrie. Une molécule possède donc $3N - 6 = 69$ vibrations normales actives à la fois en infrarouge et en Raman; chacune de ces vibrations éclate en deux composantes l'une active en infrarouge, l'autre en Raman, par suite de la symétrie cristalline. Il en résulte que la comparaison des fréquences observées suivant les deux techniques permet une excellente approche de l'influence du champ cristallin sur les différents modes de vibration de la molécule.

Nous avons repris le tracé des spectres de vibration du benchrotrénoate de méthyle à l'état solide entre 4000 et 200 cm^{-1} . Le composé a été préparé par G. Jaouen suivant les méthodes qu'il a déjà décrites [7]. Le spectre d'absorption infrarouge est obtenu, après mise en suspension dans du Nujol entre deux lames d'iodures de césium, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR12; le spectre Raman, entre 4000 et 30 cm^{-1} , est obtenu, après broyage du solide, à l'aide d'un spectrophotomètre Coderg PH1 équipé d'un laser He—Ne de 150 mW. Quel que soit l'appareil utilisé la précision est de $\pm 1 cm^{-1}$ pour les bandes les plus fines.

Nos résultats (Tableau 1) confirment pratiquement toutes les fréquences

TABLEAU 1

FREQUENCES ET DISTRIBUTION DE L'ENERGIE POTENTIELLE DU BENCHROTRENOATE DE METHYLE

Attribution ^a	Fréquences observées		Fréquences calculées	Distribution de l'énergie potentielle ^b
	Raman	IR		
$\nu(\text{CH}(\text{cycle}))$		3115 tf	3102	98 $\nu(\text{CH})$
			3098	99 $\nu(\text{CH})$
		3108 tf	3093	99 $\nu(\text{CH})$
			3092	99 $\nu(\text{CH})$
		3083 tf	3089	99 $\nu(\text{CH})$
$\nu'_s(\text{Me})$			3038	88 $\nu(\text{CH}_s) + 12 \nu(\text{CH}_a)$
$\nu_a(\text{Me})$	3000 tf		3000	100 $\nu(\text{CH}_a)$
$\nu_s(\text{Me})$	2955 tf	2960 tf	2953	11 $\nu(\text{CH}_s) + 86 \nu(\text{CH}_a)$
		2530 tf		
$\nu_s(\text{CO})$	1972 F	1985 TF	1980	19 $\nu(\text{CO}_s) + 76 \nu(\text{CO}_a)$
$\nu_a(\text{CO})$	1894 F	1920 TF	1907	104 $\nu(\text{CO}_a)$
$\nu_s(\text{CO})$	1869 F	1900 TF	1885	81 $\nu(\text{CO}_s) + 22 \nu(\text{CO}_a)$
		1738 tf		
$\nu(\text{C=O})$	1716 F	1717 F	1729	81 $\nu(\text{C=O}) + 10 \nu(\text{C-O})$
8a	1522 F	1523 f	1525	64 $\nu(\text{CC}) + 29 \delta(\text{CH}) + 19 \alpha$
8b	1505 tf	1507 f	1509	63 $\nu(\text{CC}) + 39 \delta(\text{CH}) + 17 \alpha$
19b		1458 tf	1461	65 $\delta(\text{CH}) + 32 \nu(\text{CC})$
$\delta_s(\text{Me})$	1454 m		1456	89 $\delta_s(\text{Me})$
$\delta_a(\text{Me})$		1440 m	1440	100 $\delta_a(\text{Me})$
$\delta'_s(\text{Me})$	1435 f		1432	100 $\delta'_s(\text{Me})$
19a	1416 f	1417 m	1418	63 $\delta(\text{CH}) + 30 \nu(\text{CC})$
	1412 tf			
3	1296 m	1298 F	1313	70 $\delta(\text{CH}) + 12 \nu(\text{CC})$
$\nu(\text{C-O})$	1278 F	1283 F	1274	29 $\nu(\text{C}_1-\text{C}_E) + 26 \nu(\text{C-O})$ + 23 $\alpha_E + 17 \nu(\text{CC}) + 15 \delta(\text{CH})$
14			1251	68 $\nu(\text{CC}) + 26 \delta(\text{CH})$
9a		1194 tf	1193	63 $\delta(\text{CH}) + 17 \nu(\text{CC})$
$r_{\perp}\text{Me}$	1160 ep	1159 f	1155	96 $r_{\perp}(\text{Me})$
$r_{\parallel}\text{Me}$	1150 f	1152 m	1147	73 $r_{\parallel}(\text{Me}) + 12 \nu(\text{C-O})$
$\nu(\text{O-Me}), 15$		1113 F	1115	35 $\nu(\text{CC}) + 17 \delta(\text{CH}) + 15 \nu(\text{O-Me})$
			1108	63 $\nu(\text{CC}) + 42 \delta(\text{CH})$
		1072 tf		
18b		1054 f	1038	83 $\nu(\text{CC}) + 57 \delta(\text{CH})$
18a	1017 m	1016 f	1021	48 $\nu(\text{CC}) + 22 \alpha + 12 \delta(\text{CH})$
1, 12	998 F	997 tf	992	44 $\alpha + 34 \gamma(\text{CH}) + 19 \nu(\text{CC})$
			981	63 $\nu(\text{O-Me}) + 16 \gamma(\text{CH})$ + 12 $\nu(\text{CC})$
5	980 f	980 f	976	72 $\gamma(\text{CH}) + 26 \psi(\text{CH})$ + 16 $\tau(\text{CC}) + 16 \alpha$
17a	964 f	963 f	975	73 $\gamma(\text{CH}) + 26 \psi(\text{CH})$ + 16 $\tau(\text{CC}) + 15 \alpha$
17b		947 tf	941	85 $\gamma(\text{CH}) + 31 \psi(\text{CH})$ + 11 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E) + 11 \tau(\text{CC})$
10a	884 f	886 f	885	78 $\gamma(\text{CH}) + 41 \psi(\text{CH})$
10b, $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$	830 ep	830 f	835	32 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E) + 29 \gamma(\text{CH})$ + 17 $\psi(\text{CH}) + 12 \tau(\text{CC}) + 10 \gamma(\text{CO})$
ester	820 m	819 f	825	23 $\nu(\text{C-O}) + 21 \alpha_E$ + 14 $\nu(\text{C=O}) + 12 \alpha(\text{COMe})$
11	775 f	772 m	764	62 $\gamma(\text{CH}) + 39 \psi(\text{CH})$
$\gamma(\text{C=O}), 4$	681 tf	679 m	689	37 $\gamma(\text{CO}) + 13 \gamma(\text{CH})$ + 10 $\psi(\text{CH}) + 10 \tau(\text{CC})$
6a	669 f	669 f	674	24 $\nu(\text{CC}) + 23 \alpha + 17 \omega$ + 11 $\gamma(\text{CO})$

(à suivre)

TABLEAU 1 (suite)

Attribution ^a	Fréquences observées		Fréquences calculées	Distribution de l'énergie potentielle ^b
	Raman	IR		
$\delta_s(\text{Cr-C-O})$		660 F	665	50 ω + 11 $\gamma(\text{CO})$
$\delta_a(\text{Cr-C-O})_1$	648 tf	648 m	647	65 ω'
$\delta_s'(\text{Cr-C-O})_1$		629 m	641	66 ω'
6b	624 f	618 F	629	45 α + 42 $\nu(\text{CC})$ + 14 $\delta(\text{CH})$
$\delta_a(\text{Cr-C-O})$			608	78 ω + 12 ϕ
$\delta_s(\text{Cr-C-O})$			603	77 ω + 12 ϕ
$\delta_s(\text{Cr-C-O})_1$			564	95 ω'
16b	537 f	537 m	548	17 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$ + 17 $\gamma(\text{CO})$ + 12 $\tau(\text{CC})$
16a		486 ep	490	23 $\tau(\text{CC})$ + 12 $\gamma(\text{CH})$ + 11 $\nu(\text{Cr-cycle})$
$\nu_s(\text{Cr-CO})$	482 F	480 m	487	61 $\nu(\text{Cr-CO})$ + 23 $\nu(\text{Cr-cycle})$
$\nu_s'(\text{Cr-CO})$			460	53 $\nu(\text{Cr-CO})$ + 23 $\nu(\text{Cr-cycle})$
$\nu_a(\text{Cr-CO})$	453 f		454	48 $\nu(\text{Cr-CO})$ + 18 $\nu(\text{Cr-cycle})$ + 10 ω'
$\nu(\text{C}_1-\text{C}_E)$	390 tf	390 f	383	27 $\nu(\text{Cr-CO})$ + 15 $\nu(\text{C}_1-\text{C}_E)$ + 11 $\nu(\text{Cr-cycle})$ + 11 α + 10 $\nu(\text{CC})$
$\delta(\text{C=O})$ ^c	347 m	353 f	353	30 rock(COO) + 24 α_E + 16 $\nu(\text{Cr-cycle})$ + 10 $\delta(\text{C}_1-\text{C}_E)$
ester	326 TF	324 f	333	28 $\alpha(\text{COMe})$ + 25 $\nu(\text{Cr-cycle})$
$\nu_a(\text{Cr-cycle})$	310 TF	309 f	320	23 $\nu(\text{Cr-cycle})$ + 18 $\nu(\text{Cr-CO})$
$\nu_s(\text{Cr-cycle})$	300 F	299 f	295	42 $\nu(\text{Cr-cycle})$ + 16 $\nu(\text{Cr-CO})$
$\delta(\text{C}_1-\text{C}_E)$			267	69 $\delta(\text{C}_1-\text{C}_E)$ + 44 rock(COO) + 12 $\nu(\text{CC})$
τ ester		180 F ^d	192	22 $\tau(\text{C-O})$ + 13 $\tau(\text{O-Me})$ + 21 ϕ
r_a "trépied"	159 f		160	33 ϕ + 33 $\tau(\text{O-Me})$
r_s "trépied"		151 m	152	79 ϕ
ester	144 f	139 ep	142	40 rock(COO) + 20 ϕ + 16 $\delta(\text{C}_1-\text{C}_E)$
$\delta_s(\text{OC-Cr-CO})$	117 TF		121	39 ϕ + 31 β + 21 ω
ester	107 m		111	42 $\tau(\text{C-O})$ + 36 $\tau(\text{O-Me})$
$\delta_a(\text{OC-Cr-CO})$		102 tf	96	57 β + 35 ϕ + 19 ω'
$\delta_s(\text{OC-Cr-CO})$	91 F		95	60 β + 34 ϕ + 19 ω'
$\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$	70 m		66	22 $\tau(\text{C}_1-\text{C}_E)$ + 20 ϕ + 15 $\gamma(\text{C}_1-\text{C}_E)$ + 13 $\psi(\text{CH})$
twist "trép."	56 f	54 tf	62	72 ϕ + 17 $\delta(\text{C}_1-\text{C}_E)$
$\tau(\text{C}_1-\text{C}_E)$	46 m		41	72 $\tau(\text{C}_1-\text{C}_E)$

^a Voir réf. 6 et 7. ^b Seules les contributions supérieures à 10% sont indiquées. ^c $\delta(\text{C=O})$ est définie à partir des coordonnées choisies par: $\delta(\text{C=O}) = \frac{1}{2}[\sqrt{3}\alpha_E + \text{rock}(\text{COO})]$. ^d Les fréquences infrarouges inférieures à 200 cm^{-1} sont celles de Adams et Squire [6].

et intensités observées par Adams et Squire pour le solide; notons toutefois que nos spectres, bien que réalisés à la température ordinaire sont pratiquement identiques à ceux que ces auteurs obtenaient à la température de l'azote liquide.

L'analyse en coordonnées normales que nous avons effectuée pour le benzoate de méthyle [8] nous permet de préciser et de rectifier certaines attributions antérieures. Signalons en particulier que nous attribuons la bande infrarouge très faible située à 1194 cm^{-1} à ν 9a du cycle et non à $\nu(\text{O-Me})$, cette dernière étant parfaitement identifiée à 1113 cm^{-1} en infrarouge. L'intensité de

cette dernière bande est, en effet, caractéristique et ne permet pas de l'attribuer, comme Adams et Squire, à un rocking du groupement CH_3 : ces deux rocking sont d'ailleurs observés à 1160 et 1150 cm^{-1} . Nous observons à 669 cm^{-1} une bande faible qui n'est pas signalée par Adams et Squire: elle est identifiée à ν_{6a} tandis que nous attribuons la bande observée à 680 cm^{-1} à $\gamma(\text{C}=\text{O})$ et non à $\delta(\text{C}=\text{O})$, cette dernière vibration étant située à fréquence plus basse. Précisons pour terminer que la bande intense en infrarouge et la raie très faible en Raman situées à 648 cm^{-1} sont attribuées à $\delta(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})$ et non à ν_4 , l'ensemble des torsions du cycle se situant en effet à des fréquences plus élevées que dans le cas du benzoate de méthyle.

Notre étude permet aussi de montrer l'effet important du champ cristallin sur les fréquences des vibrations de valence des carbonyles puisqu'un écart de 26 cm^{-1} est relevé entre les fréquences observées en IR et en Raman pour la vibration $\nu_a(\text{CO})$ et que cet écart atteint 31 cm^{-1} pour la vibration $\nu'_s(\text{CO})$.

Détermination du champ de force

La détermination d'un champ de force n'a été tentée, dans la série des dérivés de benchrotrène, que pour le benchrotrène lui-même; encore faut-il préciser que l'étude de Cataliotti et al. [9] ne concerne que le "trépied" des carbonyles et n'utilise que quelques constantes d'interactions arbitrairement choisies; tandis que Cyvin [10,11] signale lui-même que dans son choix des coordonnées il a "omis des angles de valence importants et d'autres types de coordonnées de valence" [10].

Bien que l'analyse du spectre ait été effectuée pour la maille cristalline primitive, nous avons effectué la recherche du champ de force pour une molécule considérée comme isolée, aussi, lorsque pour une même vibration deux fréquences différentes étaient relevées en infrarouge et en Raman nous avons pris la moyenne de ces valeurs pour effectuer le calcul.

Nous avons utilisé les coordonnées choisies pour le benzoate de méthyle [8] et nous leur avons ajouté les coordonnées représentées Fig. 1. Cet ensemble

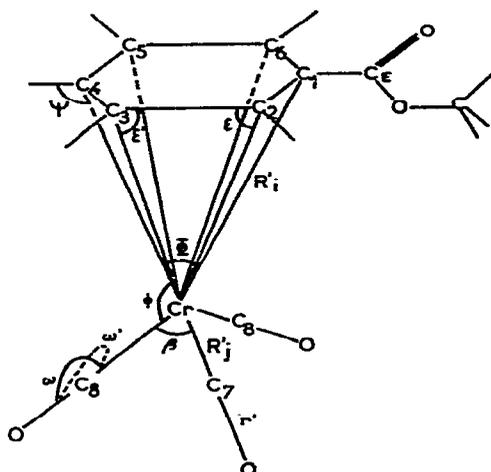


Fig. 1. Coordonnées internes particulières au benchrotrénoate de méthyle.

complet de 117 coordonnées permet d'écrire correctement l'énergie cinétique à l'aide de la matrice G de Wilson. Les Longueurs des liaisons et les valeurs des angles sont celles déterminées par Carter et al. [1]; nous n'avons toutefois pas tenu compte des faibles différences entre les longueurs des liaisons C—C du cycle, ni du très léger écart à la planéité du benzoate de méthyle, ces écarts n'étant pas significatifs. Par contre la distance Cr—C₇ et la distance C₇—O sont significativement différentes des autres, il en a été tenu compte dans la détermination des matrices G et F .

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 370/168-158 du CIRCE à Orsay. Les programmes utilisés sont ceux de l'Université de Bordeaux I [12].

(1) Constantes de force de départ

Les constantes de force de départ comprennent le champ de force déterminé pour le benzoate de méthyle [8], un champ de force déduit de celui déterminé par Jones et al. [13] pour Cr(CO)₆ et que nous avons transformé pour tenir compte des différences dans la définition des coordonnées choisies, enfin des constantes correspondant aux coordonnées supplémentaires qui ont été choisies par comparaison avec les données de la littérature. C'est ainsi que les constantes de forces relatives aux angles ϕ et ψ sont prises égales à 0.2 m dyn Å rad⁻² et celles relatives aux angles ϵ et Φ , qui sont respectivement adjacents et opposés à la liaison C—C du cycle, égales à 0.25 m dyn Å rad⁻². Les fréquences des vibrations ν (Cr—cycle) situées au voisinage de 300 cm⁻¹ permettent de fixer immédiatement la valeur de la constante de force $F|\nu(R'_i)|$ à 0.75 m dyn Å⁻¹.

Dès le premier calcul on constate que l'ensemble des vibrations ν (CH) du cycle est obtenu à trop basse fréquence, la constante de force $F|\nu(\text{CH})|$ est alors portée à 5.20 m dyn Å⁻¹ et ne sera plus modifiée par la suite. Il apparaît également que les modifications importantes sont à apporter au champ de force de Jones pour les vibrations des carbonyles, c'est ainsi que la constante principale $F|\nu(\text{C}=\text{O})|$ se situe au voisinage de 15 m dyn Å⁻¹ et celle relative aux angles ω et ω' aux environs de 0.80 m dyn Å rad⁻².

(2) Résultats

Par suite de la formation de la liaison chrome—cycle on attend des interactions entre les coordonnées planes du cycle, R , α et δ et les coordonnées ϵ , Φ et R' , définissant la liaison Cr—cycle. La matrice Jacobienne montre que les interactions entre coordonnées qui possèdent au moins deux atomes communs sont toutes importantes; nous avons choisi de prendre une seule valeur absolue pour toutes les interactions longueur—angle et une seule valeur absolue pour toutes les interactions angle—angle.

Si on remarque que les vibrations planes du cycle situées aux plus hautes fréquences sont calculées par le champ de force du benzoate environ 100 cm⁻¹ trop haut, tandis que la "respiration" du cycle est bien située au voisinage de 1000 cm⁻¹ il est facile de déterminer les deux valeurs absolues des constantes d'interactions et d'amener les fréquences les plus élevées à coïncider avec les valeurs expérimentales en ne modifiant qu'une seule constante du benzoate de méthyle: celle relative à la liaison C—C du cycle qui passe de 6.03 à 5.8 m dyn Å⁻¹.

En ce qui concerne les vibrations hors du plan il est manifeste qu'il existe une interaction entre les coordonnées $\gamma(\text{CH})$ et ψ , qui décrivent toutes deux les mouvements des hydrogènes hors du plan, d'une part, et entre les coordonnées τ et R'_i qui rendent compte toutes les deux des mouvements hors du plan des carbones, d'autre part. Nous avons introduit les deux interactions $\gamma_i \psi_i$ et $R'_i \tau_i = -R'_i \tau_{i-1}$; les deux valeurs sont aisément déterminées à partir des fréquences observées et on constate que pour terminer le calcul il est nécessaire de modifier la constante de force relative à la torsion des liaisons C—C du cycle, qui doit être abaissée de $0.02 \text{ m dyn } \text{Å} \text{ rad}^{-2}$.

Les faibles différences entre fréquences observées et calculées pour la quasi totalité des vibrations concernant la fonction ester permettent de ne pas modifier les résultats obtenus pour le benzoate sauf pour deux fréquences caractéristiques: le rocking perpendiculaire du méthyle et la vibration $\gamma(\text{C}=\text{O})$. Ces deux fréquences étant pratiquement indépendantes des autres vibrations, le seul moyen d'obtenir des valeurs correctes des fréquences calculées consiste à modifier les constantes de forces principales $F[r_1(\text{Me})]$ et $F[\gamma(\text{C}=\text{O})]$.

Un certain nombre des constantes d'interactions introduites pour le trépied carbonyle à partir du champ de force de Jones sont sans influence sur les valeurs des fréquences calculées, soit parce qu'elles sont faibles en valeur absolue, soit parce que la valeur correspondante du Jacobien est peu élevée, soit pour ces deux raisons à la fois. Nous n'avons finalement gardé que huit constantes d'interaction: six d'entre elles conservent d'ailleurs les valeurs déterminées par Jones.

Toutes les constantes de force introduites sont maintenant déterminées, on constate alors que les fréquences calculées en dessous de 200 cm^{-1} sont très

TABLEAU 2

CONSTANTES DE FORCES PARTICULIÈRES ^a POUR LE BENCHROTRENOATE DE METHYLE

(a) Origine benzoate	(c) Nouvelles
$\nu(\text{CC}) = 5.80 (6.03)^b$	$\nu(\text{CrC}(\text{cycle})) = 0.75$
$\nu(\text{CH}) = 5.20 (5.11)$	$\phi = \psi = 0.20$
$\tau(\text{CC}) = 0.20 (0.227)$	$\epsilon_i = \epsilon'_i = \Phi = 0.25$
$\gamma(\text{C}=\text{O}) = 0.53 (0.564)$	$\nu(\text{CC}), \epsilon = -\nu(\text{CC}), \epsilon' = -0.20$
$r(\text{Me}) = 0.83 (0.864)$	$\delta_i \Phi_{i-1} = -\delta_i \Phi_{i+1} = -\delta_i \epsilon_i = \delta_i \epsilon'_i = -\delta_i \epsilon'_{i-1} = \delta_i \epsilon_{i+1} =$
	$\alpha_i \Phi_{i-1} = \alpha_i \Phi_i = -\alpha_i \epsilon_i = -\alpha_i \epsilon'_i = \alpha_i \epsilon'_{i-1} = \alpha_i \epsilon_{i+1} = 0.045$
	$\gamma_i \psi_i = 0.08$
(b) Origine Cr(CO) ₆	$R'_i \tau_i = -R'_i \tau_{i-1} = 0.05$
$\nu(\text{CrC}_7) = 2.3$	
$\nu(\text{CrC}_{8\text{ou}9}) = 2.0 (2.10)$	
$\nu(\text{C}_7\text{O}) = 14.70 (17.04)$	
$\nu(\text{C}_{8\text{ou}9}\text{O}) = 15.25$	
$\beta = 0.40 (0.48)$	
$\omega = \omega' = 0.84 (0.65)$	
$\nu(\text{CrC}_i), \nu(\text{C}_i\text{O}) = 0.70 (0.70)$	
$\nu(\text{CrC}_i), \nu(\text{C}_i\text{O}) = -0.15 (-0.09)$	
$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CO}) = 0.25 (0.17)$	
$\nu(\text{CrC}_i), \beta_{ik} = -0.15 (-0.15)$	
$\nu(\text{CrC}_i), \omega_j = -\nu(\text{CrC}_i), \omega'_j = 0.05 (0.05)$	
$\beta_{ij}, \omega_k = \beta_{ij}, \omega'_k = 0.07 (0.07)$	

^a Les constantes de force de valence sont exprimées en $\text{m dyn } \text{Å}^{-1}$, celles de déformation en $\text{m dyn } \text{Å} \text{ rad}^{-2}$ et les interactions angles liaison en $\text{m dyn } \text{rad}^{-1}$. ^b Les valeurs entre parenthèses sont celles du benzoate de méthyle ou de Cr(CO)₆.

voisines des neuf fréquences observées dans ce domaine ce qui confirme pleinement la validité de notre champ de force.

L'ensemble des fréquences calculées est comparé aux fréquences observées dans le Tableau 1 qui indique également la distribution de l'énergie potentielle. Nous donnons dans la partie a du Tableau 2 les valeurs des cinq constantes de forces qui ont été modifiées par rapport au benzoate de méthyle; dans la partie b sont rassemblées les valeurs des constantes de force principales et d'interactions concernant le trépied carbonyle, enfin dans la partie c on trouve les valeurs des constantes principales et d'interactions prises pour la liaison chrome-cycle.

Discussion

(1) Modes de vibration

Les vibrations $\nu(\text{CH})$ du cycle benzénique, $\nu(\text{CH})$, $\delta(\text{CH})$ et les rocking du groupement méthyle, ne mettent pratiquement en jeu que les coordonnées correspondantes; par contre les vibrations planes du cycle font apparaître des participations à la fois de $\nu(\text{CC})$, de α et de $\delta(\text{CH})$. Pour celles d'entre elles situées aux fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} il s'y ajoute d'ailleurs une participation des modes hors du plan: $\gamma(\text{CH})$, $\tau(\text{CC})$ et $\psi(\text{CH})$ par suite de l'abaissement de symétrie provoqué par la liaison Cr-cycle.

Les vibrations du groupement ester mettent en jeu de nombreuses coordonnées relatives à cette fonction comme c'était déjà le cas pour le benzoate de méthyle: il est par conséquent dangereux de vouloir relier simplement les modifications d'une liaison chimique de ce groupement au déplacement de la fréquence de vibration qui lui est attribuée.

En ce qui concerne le trépied du carbonyle, les vibrations $\nu(\text{Cr-CO})$ sont toujours très couplées avec les vibrations $\nu(\text{Cr-Cycle})$, seules les déformations $\delta(\text{Cr-C-O})$ et les vibrations $\nu(\text{CO})$ des carbonyles sont bien représentées par les coordonnées correspondantes; il en résulte qu'il est cette fois légitime de considérer que les variations des fréquences $\nu(\text{CO})$ traduisent bien les modifications de la liaison carbone-oxygène.

(2) Constantes de force

Il est remarquable de constater que parmi les 119 constantes de force principales ou d'interaction que nous avons utilisées 96 sont inchangées par rapport au champ de force de départ; 10 seulement sont entièrement nouvelles et 13 possèdent des valeurs peu modifiées. Ce résultat montre tout l'intérêt de cette méthode de calcul pour faciliter l'attribution des spectres.

Les perturbations apportées aux coordinats par la liaison Cr-cycle sont parfaitement mises en évidence par les résultats du calcul. En effet si on compare les constantes de force de liaison CO des carbonyles à celles calculées par Jones pour les métaux hexacarbonyles on trouve un abaissement de $2 \text{ m dyn } \text{Å}^{-1}$ environ, ce qui montre un très net affaiblissement des liaisons CO. Une partie des électrons de cette liaison est drainée vers la liaison Cr-cycle à travers les liaisons Cr-CO, comme le prouve la valeur élevée de la constante d'interaction: $\nu(\text{Cr-CO})$ $\nu(\text{CO})$, qui traduit une très forte délocalisation électronique au niveau de ces deux liaisons.

De même, l'abaissement des constantes $\nu(\text{CC})$ et $\tau(\text{CC})$, par rapport au benzoate, montre l'affaiblissement des liaisons C—C par suite du "pompage" des électrons du cycle par la liaison Cr—cycle, cette liaison venant, par contre, renforcer la rigidité du cycle plan. Ces constatations rendent compte à la fois de l'abaissement des fréquences $\nu(\text{CC})$ du cycle et de l'élévation des fréquences $\tau(\text{CC})$ entre le benzoate et le benchrotrenoate, ces variations atteignant 80 et 100 cm^{-1} pour certaines vibrations.

Si, pour terminer, on considère la liaison chrome—cycle elle-même, on peut être tenté pour l'évaluer de prendre six fois la valeur de la constante d'élongation Cr—C(cycle), puisqu'il existe six liaisons Cr—C(cycle): on obtient ainsi la valeur de 4.5 mdyn \AA^{-1} , nettement supérieure à celle d'une liaison Cr—CO, et qui semble trop élevée pour une liaison Cr—cycle. Remarquons néanmoins que ce résultat est en accord avec l'expérience, puisqu'on a constaté que par attaque chimique on commence toujours par provoquer la rupture des liaisons Cr—CO avant celle de la liaison Cr—cycle.

L'ensemble de ces résultats montre l'importance d'un tel calcul pour la connaissance des liaisons chimiques dans les composés organométalliques.

Conclusion

Nous avons attribué les différentes fréquences de vibration observées dans le spectre d'absorption infrarouge et dans le spectre de diffusion Raman du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle à partir des résultats que nous avons obtenus pour le benzoate de méthyle et des données de la littérature sur le chrome hexacarbonyle.

Nous avons effectué une analyse en coordonnées normales qui utilise toutes les coordonnées internes de la molécule et déterminé un champ de force de valence à partir des fréquences attribuées. Ce champ de force qui dérive de celui qui nous avons déterminé pour le benzoate de méthyle et de celui de Jones pour le chrome hexacarbonyle comporte 119 constantes principales ou d'interactions dont 9 seulement sont nouvelles, ce qui montre tout l'intérêt de cette méthode pour l'étude des composés de coordination. Le calcul permet en outre l'attribution des vibrations situées aux plus basses fréquences, ce qui était impossible par simple analyse des spectres.

Le champ de force obtenu met en évidence un abaissement des constantes de force des liaisons CC du cycle par rapport au benzoate de méthyle et des liaisons CO des carbonyles par rapport au chrome hexacarbonyle ce qui traduit bien les perturbations apportées à la fois au cycle aromatique et au trépied carbonyle par la création de la liaison Cr—cycle.

Ce calcul montre également que les vibrations situées à basses fréquences sont très couplées, à l'exception des déformations Cr—C—O, et que la vibration $\nu(\text{Cr—cycle})$ contribue à la distribution de l'énergie potentielle de nombreuses fréquences. Enfin les modes $\nu(\text{CO})$ des carbonyles sont relativement purs et justifient donc l'utilisation des variations de fréquences de ces vibrations pour étudier à travers la liaison CO les effets donneur et accepteur des autres ligands.

Ce travail constitue la première analyse complète du spectre de vibration d'un dérivé du benchrotène.

Remerciements

Nous remercions très vivement Mademoiselle M.T. Forel, Maître de Recherche au laboratoire de Spectroscopie Infrarouge à l'Université de Bordeaux I, pour les encouragements qu'elle nous a prodigués et les très nombreuses discussions dont elle nous a fait bénéficier.

Bibliographie

- 1 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1619.
- 2 H.P. Fritz et J. Manschott, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 171.
- 3 L. Schäfer, G.M. Begun and S.J. Cyvin, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 803.
- 4 I.J. Hyams et E.R. Lippincott, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 1741.
- 5 D.M. Adams et A. Squire, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 814.
- 6 D.M. Adams et A. Squire, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 558.
- 7 G. Jaouen, Thèse, Rennes, 1973.
- 8 P. Caillet et M.T. Forel, *J. Chim. Phys.*, (1975) 522.
- 9 R. Cataliotti, A. Poletti et A. Santucci, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 215.
- 10 S. Kjelstrup, S.J. Cyvin, J. Brunvoll et L. Schäfer, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 137.
- 11 J. Brunvoll, S.J. Cyvin et L. Schäfer, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 143.
- 12 M.T. Forel, à paraître.
- 13 L.H. Jones, R.S. McDowell et M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2349.