

LE LIGANDE ISOCYANURE DE BENZOYLE CNCOR

II*. SPECTRES DE VIBRATIONS DU (η^6 -BENZOATE DE METHYLE) CHROME(0) DICARBONYLE (ISOCYANURE DE BENZOYLE): (η^6 -C₆H₅CO₂CH₃)Cr(CO)₂(CNCOC₆H₅)

P. CAILLET

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire Associé au C.N.R.S. 254, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes-Cedex (France)

et P. LE MAUX

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. 477, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes-Cédex (France)

(Reçu le 15 juillet 1982)

Summary

Infrared and Raman spectra (4000–40 cm⁻¹) of (η^6 -C₆H₅CO₂CH₃)Cr(CO)₂(CNCOC₆H₅) are recorded and interpreted with the aid of isotopic derivatives. Vibration modes and modification of the aromatic ring bonds by coordination are discussed.

Résumé

Les spectres infrarouge et Raman (4000–40 cm⁻¹) du (η^6 -C₆H₅-CO₂CH₃)Cr(CO)₂(CNCOC₆H₅) sont déterminés et interprétés à l'aide des résultats obtenus pour des dérivés au carbone-13, à l'azote-15 et au deutérium. Les modes de vibrations et les modifications apportées au cycle aromatique par l'hexacoordination sur le chrome sont ensuite discutés.

Parmi les dérivés du benchrotrène (ou benzène chrome tricarbonyle) possédant un ligande isocyanure, l'intérêt des ligandes CNCOR du point de vue synthèse et catalyse a déjà été montré [1], et la structure du (η^6 -benzoate de méthyle)chrome dicarbonyle (isocyanure de benzoyle) (I) a été déterminée [2].

* Pour partie I voir réf. 9.

Nous présentons ici les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de I, à l'état solide, entre 4000 et 40 cm^{-1} . Les différentes fréquences de vibrations sont attribuées en comparant les spectres du composé aux isotopes naturels avec ceux des dérivés du ligande CNCOR au carbone-13, à l'azote-15 et au deutérium. Enfin, nous discutons des modifications apportées au ligande benzoate de méthyle par l'hexacoordination sur le chrome.

Partie expérimentale

I a été obtenu selon les méthodes décrites dans réf. 3 à partir du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle préparé par Le Maux suivant réf. 4. Les dérivés isotopiques ont été synthétisés par les mêmes méthodes en utilisant les molécules marquées commercialisées par le C.E.A.: K^{13}CN enrichi à 90%, KC^{15}N (95%), $\text{C}_6\text{H}_5^{13}\text{COOH}$ (90%) et $\text{C}_6\text{D}_5\text{COOH}$ (98%).

Les spectres infrarouge entre 4000 et 200 cm^{-1} ont été réalisés sur un spectrophotomètre Beckmann IR 12 sur des poudres mises en suspension soit dans le Nujol soit dans du "KELF OIL" entre deux lames d'iodure de césium. La précision est de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ sur les bandes les plus fines. Entre 400 et 40 cm^{-1} , nous avons utilisé un interféromètre Beckmann RHIC à transformée de Fourier FS 720. La précision est de $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ sur les bandes fines.

Le spectre Raman entre 4000 et 30 cm^{-1} a été obtenu sur une cellule tournante, après broyage du solide, à l'aide d'un spectrophotomètre Coderg T 800 équipé d'un laser He-Ne utilisé à une puissance voisine de 70 mW . La précision est de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ dans les meilleurs cas.

Résultats et attribution

On sait que I cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$, avec deux molécules dans la maille primitive [2]. Chaque molécule ne possède aucun élément de symétrie, et les deux molécules se correspondent dans la maille primitive par un centre de symétrie. Il en résulte que l'on attend, pour une molécule, 108 vibrations de type A, toutes actives en infrarouge et en Raman. Chacune de ces vibrations normales doit éclater en deux composantes, l'une active en infrarouge, l'autre en Raman, sous l'influence du champ cristallin.

L'ensemble des fréquences observées pour les cinq dérivés isotopiques est donné dans le Tableau 1 qui précise également nos attributions. On remarque tout d'abord que la plupart des fréquences des raies Raman correspondent aux fréquences des bandes infrarouge; l'effet de cristal ne se manifeste que sur de rares modes de vibration pour laquelle il est, en outre, de peu d'importance ($< 10\text{ cm}^{-1}$). Nous pouvons donc interpréter le spectre comme celui d'une molécule isolée.

Dans la région située entre 1800 et 2200 cm^{-1} , sont attendues les fréquences $\nu(\text{CN})$ et $\nu(\text{CO})$. Signalons tout d'abord qu'il existe une bande faible à 2054 cm^{-1} qui n'est sensible à aucune substitution isotopique; elle ne saurait donc en aucun cas être attribuée à la vibration $\nu(\text{CN})$ et correspond vraisemblablement à une harmonique ou une combinaison. Deux fortes bandes sont observées, l'une vers 1960 cm^{-1} , l'autre à 1890 cm^{-1} . La première est sensible à la substitution du ^{13}C et du ^{15}N de l'isocyanure, tandis que la seconde présente un épaulement situé vers 1908 cm^{-1} pour I et les dérivés ^{13}CO et C_6D_5 , alors qu'il apparaît vers 1876 cm^{-1} avec les

dérivés ^{13}C et ^{15}N de l'isocyanure (Fig. 1). Nous en concluons que la première correspond à un mode qui fait intervenir, à la fois $\nu_s(\text{CO})$ et, à un degré moindre, $\nu(\text{CN})$, ce qui explique l'abaissement isotopique de 10 cm^{-1} , tandis que la seconde doit être attribuée à $\nu_a(\text{CO})$. L'épaule observée, auquel correspond un effet isotopique de 30 cm^{-1} environ, est alors attribué à un mode faisant intervenir préférentiellement $\nu(\text{CN})$, mais aussi faiblement $\nu_s(\text{CO})$. C'est donc uniquement la comparaison de tous les spectres observés pour les cinq dérivés qui permet l'attribution correcte des bandes de vibration dans ce domaine spectral.

Les deux bandes observées à 1725 et 1650 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la fonction ester et $\nu(\text{C}=\text{O})$ du ligande isocyanure de benzoyle. Cette dernière est en effet la seule à présenter un abaissement de 30 cm^{-1} lors de la substitution ^{13}CO .

Les fréquences de vibration correspondant à des modes qui font intervenir, soit le cycle hexacoordiné, soit le cycle porté par le ligande isocyanure, sont en général nettement séparées et facilement identifiables par simple comparaison des spectres avec les résultats obtenus pour le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle [6], et plus récemment pour le benzène chrome tricarbonyle [7]. Les autres vibrations sont attribuées par la même comparaison. Enfin, il n'est pas possible d'attribuer, avec certitude, les fréquences inférieures à 200 cm^{-1} qui correspondent en outre à des modes faisant intervenir de nombreux vibreurs.

Signalons enfin que les différents vibreurs Cr-CO, Cr-CN et Cr-cycle interviennent à la fois, mais en proportions variables, dans les différents modes attribués aux liaisons Cr-ligand [6]. Il est donc délicat de discuter de ces liaisons uniquement à partir des fréquences; seul un calcul du champ de force permettra une interprétation correcte.

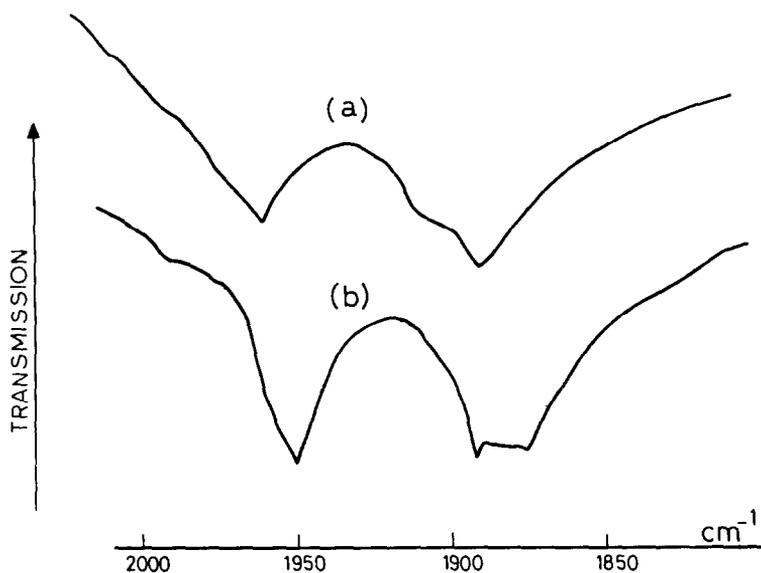


Fig. 1. Spectre d'absorption infrarouge entre 2000 et 1850 cm^{-1} de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOC}_6\text{H}_5)$ (a) et $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}^{15}\text{NCOC}_6\text{H}_5)$ (b).

TABLEAU I

SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN DE $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOC}_6\text{H}_5)$ ET DE QUATRE DÉRIVÉS ISOTOPIQUES

Attribution ^{a,h}	Spectre de I		Dérivé:	Dérivé:	Dérivé:	Dérivé:
	IR	Raman	¹³ CNC.. IR	C ¹³ NC.. IR	CN ¹³ C.. IR	CNCOC ₆ D ₅ IR
$\nu(\text{CHPh})$	3088 f 3078 tf	3086 m 3077 f	3087 tf	3090 tf 3079 tf	3088 tf	3088 tf
$\nu_s(\text{Me})$		2960 tf				
$\nu(\text{CHPh}')$	2940 tf 2930 tf		2940 tf	2938 tf	2940 tf	
$\nu(\text{CDPh}')$						2202 tf
	2080 ep 2054 tf			2076 ttf 2048 tf 2052 tf		
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})(+\nu(\text{C}=\text{N}))$	1966 TF	1957 TF	1952 TF	1952 TF	1962 TF	1966 TF
$\nu(\text{C}=\text{N})(+\nu_s(\text{C}\equiv\text{O}))$	1908 f		1875 f	1877 f	1907 f	1910 f
$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	1890 TF	1894 f	1890 TF	1892 TF	1890 TF	1891 TF
$\nu(\text{C}=\text{O})\text{ester}$	1725 m 1670 ep	1727 F	1725 F	1725 m	1725 F	1725 F 1667 m
$\nu(\text{C}=\text{O})\text{ligand}$	1648 TF	1647 TF	1652 F	1652 F	1620 m	1653 m
8a } Ph'	1597 f	1596 m	1597 f	1597 f	1597 f	1564 f
8b } Ph'	1584 f	1583 m	1585 f	1584 f	1582 f	1557 f
8a } Ph	1525 f	1525 m	1527 f	1526 tf	1527 f	1526 f
8b } Ph	1508 f		1511 f	1510 tf	1508 f	1506 f
19b Ph'	1488 f	1487 f	1488 tf	1489 tf	1488 tf	1332 m
$\delta_s(\text{Me})$		1456 f				
$\delta_a(\text{Me}), 19b \text{ Ph}$	1455 f		1455 f	1455 f	1455 f	
$\delta_s(\text{Me}), 19a \text{ Ph}'$	1437 m	1437 tf	1440 m	1437 f	1439 f	1437 f
19a Ph	1416 f		1417 tf		1417 tf	1416 tf
3 Ph'	1308 m	1308 tf	1310 f	1309 f	1308 f	1225 f
3 Ph	1298 m		1300 f	1300 f	1300 f	1298 m
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1272 F	1286 f	1275 F	1274 F	1273 F	1273 F
9a Ph', $\nu(\text{C}-\text{N})$	1237 F	1229 tf	1237 F	1225 F	1236 F	1190 F
9a Ph'	1194 f		1191 f	1194 f	1189 f	
$r_{\perp}(\text{Me})$	1156 f		1157 m	1157 f	1156 m	1156 f
$r_{\parallel}(\text{Me})$	1151 m	1152 f	1153 m	1152 m	1152 m	1151 m
$\nu(\text{O}-\text{Me}), 15$	1113 F		1114 F	1113 F	1113 F	1112 F
18b Ph, 18a Ph'	1040 m	1041 m	1041 m	1041 m	1034 f	1041 f
18a Ph } 1, 12 Ph' }	1015 m	1016 f 1010 m	1015 m	1013 m	1013 m	1013 m
1, 12 Ph	999 f	1001 m	999 f	999 f	999 f	999 f
17a Ph', 5	978tf	974 m	978 tf			
17a Ph	959 f		960 f	960 f	960 f	959 f
17 b	936 ttf					
10a Ph	888 tf		887 tf	887 tf	883 tf	888 tf
10a Ph'	846 tf	844 tf	847 tf	846 tf		
10b Ph, $\gamma(\text{CO}_2\text{CH}_3)$	828 f	829 tf	829 f	829 f	829 f	827 f
ester	818 f	818 f	820 f	819 f	820 f	818 f
10b Ph', $\gamma(\text{CO}_2\text{CH}_3)$	796 f	796 tf	796 f	797 f	790 f	
11 Ph	773 m	771 m	771 m	772 m	771 m	771 f
11 Ph', $\gamma(\text{C}=\text{O})\text{lig.}$	704 F	705 f	706 F	705 F	699 m	545 m
$\gamma(\text{C}=\text{O})\text{ester}, 4$	677 f	677 f	679 m	678 f	677 f	677 f
$\delta_s(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})$	654 F	650 tf	652 F	654 F	654 F	660 m
$\delta_a(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})_{\perp}$	642 F	638 F	642 F	640 F	641 F	640 TF
6b Ph et Ph'	622 f	621 tf	622 f	622 tf		

TABLEAU 1 (continued)

Attribution ^{a,b}	Spectre de I		Dérivé: ¹³ CNC..	Dérivé: C ¹⁵ NC..	Dérivé: CN ¹³ C..	Dérivé: CNCOC ₆ D ₅
	IR	Raman	IR	IR	IR	IR
$\delta_a(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})$	607 F	609 f	610 F	607 F	610 F	605 F
$\delta_s(\text{Cr}-\text{C}-\text{O})$	530 m		529 f	529 f	528 f	530 f
$\gamma(\text{C}=\text{O})\text{ligand}$	514 m	516 TF	513 m	513 m	512 m	512 f
$\nu_a(\text{Cr}-\text{CO})$	493 f		491 tf	491 tf	493 ep	492 ep
$\nu_s(\text{Cr}-\text{CO})$	455 f	455 m	452 f	454 f	453 f	452 f
$\delta(\text{C}=\text{O})\text{ligand}$	424 f	424 F 403 m	423 f	423 f	424 f	418 f
ester, ligand	391 m		390 m	390 m	390 m	390 m
		378 f				
$\delta(\text{C}=\text{O})\text{ester}$	353 m		353 m	352 m	354 m	352 m
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{Me})$	339 f	334 tf	338 tf	338 tf	338 tf	338 tf
$\nu_a(\text{Cr}-\text{cycle})$	315 ep	313 tf	312 ep	312 tf	312 ep	
$\nu_s(\text{Cr}-\text{cycle})$	284 m	284 m 268 F	283 m	284 m	284 m	283m
$\nu(\text{Cr}-\text{CN})$	225 f	224 tf	222 f	222 f	225 f	224 f
$\delta(\text{ester})$	214 tf		214 tf	214 tf	214 tf	213 tf
$\delta(\text{ligand})$	207 tf		208 tf	208 tf	209 tf	208 tf
$\delta(\text{ligand})$	203 tf		203 tf	203 tf	203 tf	203 tf
$\delta(\text{ester})$	174 m		173 m			173 f
	148 tf					
		130 m				
	122 m					122 m
torsions et		105 tf				
$\delta(\text{C}-\text{Cr}-\text{C})$	92 F	91 tf				92 m
		62 tf				
		52 tf				
		40 ep				
		36 f				

^a Les fréquences du noyau benzénique sont décrites selon la notation de Wilson [5]. ^b Le cycle benzénique hexacoordiné au chrome est noté: Ph celui fixé sur le ligande isocyanure Ph'. ^c Pour le dérivé C₆D₅, les vibrations 9aPh et 9aPh' donnent une seule bande forte à 1190 cm⁻¹.

Discussion

La présence de deux cycles benzéniques, l'un hexacoordiné au métal, l'autre simplement lié à un radical organique, permet une spectaculaire mise en évidence des perturbations apportées au cycle par la liaison métal-cycle, puisqu'on retrouve côte à côte sur le spectre les bandes d'absorption correspondant aux mêmes modes de vibration pour l'un et l'autre cycle. La simple observation des écarts de fréquences donne une mesure des modifications produites.

C'est ainsi que le "pompage" des électrons du cycle dans la liaison métal-cycle amène un abaissement des liaisons C-C du cycle, qui se traduit, par exemple, par une différence de 75 cm⁻¹ entre les vibrations 8a, et aussi les vibrations 8b, observées pour chacun des deux cycles.

Parallèlement, l'hexacoordination amène un renforcement des liaisons C-H entre les carbones hexacoordinés et les hydrogènes qui leur sont liés. Ceci se traduit par une différence de plus de 100 cm⁻¹ au niveau des fréquences de vibration $\nu(\text{C}-\text{H})$ et

aussi l'élévation spectaculaire de 70 cm^{-1} de la vibration ν_{11} qui décrit les mouvements des hydrogènes perpendiculairement au plan de l'ensemble benzoate de méthyle.

Par contre, aucune variation importante n'est observable au niveau de la fonction ester entre un benzoate de méthyle libre [8] et la molécule hexacoordinée.

En conclusion, il résulte de cette étude que l'affaiblissement par coordination des liaisons C–C du cycle amène un renforcement des liaisons C–H des hydrogènes liés au cycle, mais ne modifie pas les liaisons dans la fonction ester. La liaison C–C entre le carbone ester et le cycle benzénique constitue donc une coupure des conjugaisons entre les deux systèmes délocalisés: fonction ester d'une part [8] et cycle benzénique de l'autre.

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur Lascombe de l'Université de Bordeaux I qui a bien voulu nous permettre de réaliser le spectre Raman dans son laboratoire. Nous remercions également Monsieur Cavagnat de l'aide technique qu'il nous a apportée pour cette réalisation.

Bibliographie

- 1 P. Le Maux, G. Simonneaux et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 217 (1981) 61.
- 2 P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab et P. Batail, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4312.
- 3 P. Le Maux, G. Simonneaux, P. Caillet et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) C1.
- 4 G. Jaouen, Thèse, Rennes, 1973.
- 5 E.B. Wilson, *Phys. Rev.*, 45 (1934) 427.
- 6 P. Caillet, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 481.
- 7 H. Jobic, J. Tomkinson et A. Renouprez, *Mol. Phys.*, 39 (1980) 989.
- 8 P. Caillet et M.T. Forêt, *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 522.
- 9 J.Y. Le Marouille et P. Caillet, *Acta Cryst. B*, 38 (1982) 267.