

Journal of Organometallic Chemistry, 210 (1981) 365–376
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CONFORMATION MOLECULAIRE ET EMPILEMENT CRISTALLIN: EXEMPLE DES DERIVES SUBSTITUES DU BENZENECHROME TRICARBONYLE

I. DETERMINATION THEORIQUE DE CONFORMATIONS MOLECULAIRES. COMPARAISON AVEC LES CONFORMATIONS CRISTALLINES

J.Y. SAILLARD, R. LISSILLOUR et D. GRANDJEAN

*Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire. L.A. 254, Université de Rennes I,
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 18 octobre 1980)

Summary

In order to evaluate the crystal effect on the molecular geometry of substituted derivatives of benzenechromium tricarbonyl, favoured conformations of several complexes (substituted at the arene ring or the metallic moiety) in the gaseous state have been determined by the EHT method and compared to the solid state conformations. In most cases the two conformations are similar.

Résumé

Afin d'évaluer les effets de cristal sur la géométrie moléculaire de dérivés substitués du benzènechrometricarbonyle, les conformations privilégiées théoriques à l'état gazeux de plusieurs complexes (substitués sur le cycle ou le greffon métallique) ont été déterminées par la méthode EHT et comparées aux conformations observées à l'état solide. Dans la plupart des cas il y a identité entre les deux conformations.

Introduction

Est-il possible de généraliser, en chimie moléculaire, quel que soit l'état thermodynamique, les résultats obtenus à partir d'une étude de diffraction X d'un composé à l'état solide? Une réponse positive implique nécessairement le concept de conservation, dans cet état solide, d'entités moléculaires définies; en

d'autre termes, c'est la forme de l'enveloppe de cette entité qui détermine le mode d'empilement et non l'inverse. Notre objectif est de montrer ce qu'il en est sur l'exemple de la série des dérivés substitués du benzènechrometricarbonyl.

La première étape [1] concerne évidemment la comparaison des géométries moléculaires, en particulier les préférences conformationnelles de rotation du trépied, à l'état solide et à l'état gazeux. La conformation à l'état solide est sans ambiguïté lorsqu'elle est déterminée par diffraction X. La conformation privilégiée à l'état gazeux, pour les dérivés comportant un seul substituant sur le cycle, est souvent prévisible à partir de simples arguments qualitatifs [2-5] (*syn*-éclipsée pour un substituant électrodonneur, *anti*-éclipsée pour un substituant électroaccepteur); il n'en est pas de même lorsque la taille du substituant implique des effets stériques importants ou lorsque le cycle est polysubstitué ou encore lorsque le trépied est dissymétrique. Il est, d'autre part, intéressant de pouvoir comparer qualitativement les barrières de rotation des différents composés étudiés. Aussi, nous a-t-il semblé nécessaire d'effectuer une étude conformationnelle sur une série de dérivés mono- ou bi-substitués du benzènechrometricarbonyl comportant éventuellement un trépied dissymétrique afin d'en comparer les résultats avec ceux obtenus lors d'études de mêmes complexes à l'état solide. La taille de ces molécules, la présence d'orbitales atomiques de type *d*, le grand nombre de calculs nécessités pour une même molécule par une étude de conformation nous a conduit à choisir la méthode semi-empirique de Hückel étendue aux électrons de valence (EHT), développée par Hoffmann [6], qui est reconnue par son efficacité pour de telles études. Le choix de cette méthode est d'autant plus justifié que l'on peut, sur une série homogène de composés, se contenter de la version non itérative, les temps de calculs se trouvant alors considérablement réduits.

Déscription de la méthode utilisée

La méthode utilisée se résume à la définition des éléments matriciels: éléments diagonaux évalués à partir des potentiels d'ionisation dans l'état de valence [7,8] et éléments non diagonaux calculés par la formule classique de Wolfsberg-Helmoltz [9] avec $K = 1.75$ [6].

Il faut souligner que l'algorithme employé pour construire la matrice H introduit la notion de recouvrement γ compris entre atomes non chimiquement liés ce qui est particulièrement important pour une étude conformationnelle. Enfin, le choix, pour des raisons de temps de calcul de la version non itérative, pose de façon cruciale le problème de la paramétrisation des orbitales atomiques de base [10]. Dans ces calculs, les orbitales de type *ns* et *np* sont paramétrées selon Burns [11], les orbitales *d* du Chrome sont développées selon Richardson et al. [12]. Le programme informatique utilisé est une version améliorée du programme QCPE 256 EHT SPD particulièrement adapté aux études conformationnelles.

On étudie simultanément la variation de l'énergie électronique, de l'énergie d'interaction des charges nettes et de l'énergie totale en fonction de l'angle θ de rotation du trépied. Ces différentes énergies se définissent respectivement [13]

comme suit:

$$E_{el} = \sum_i n_i \epsilon_i$$

où ϵ_i est l'énergie de l'orbitale moléculaire, n_i le nombre d'occupation correspondant.

$$E_q = \sum_{r < s} \frac{q_r q_s}{R_{rs}}$$

énergie d'interaction des charges nettes q à distance R_{rs} introduite par Schuster [14].

$$E_T = E_{el} + E_q$$

Résultats et discussion

Il est reconnu que la méthode EHT conduit à des charges atomiques trop importantes, surtout dans le cas de molécules fortement polarisées, et il faut donc s'attendre à ce que l'énergie E_q soit surestimée, ce qui ne porte pas à conséquence lorsque l'évolution de l'énergie électronique lui est parallèle (c'est-à-dire conduit aux mêmes extremums). Dans ce cas, l'énergie totale est elle-même légèrement surestimée, mais l'analyse de la courbe $E_T = f(\theta)$ permet, sans ambiguïté, la détermination des préférences conformationnelles et la prévision de barrières de rotation éventuelles. Le problème est différent dans les rares cas où les variations d'énergie électronique et d'interaction de charges nettes sont faibles mais en contradiction. Dans ce cas, la surévaluation de cette dernière énergie risque de faire prévoir un résultat en désaccord avec l'expérience. Un calcul itératif est alors nécessaire afin de limiter l'influence de l'énergie E_q dans un domaine de valeurs plus réaliste. Ainsi l'étude du benzènechrometricarbone dont on sait la faible "barrière de rotation" [15], conduit à de légères variations des énergies mais en contradiction: E_{el} est minimum pour la position décalée avec une variation maximum de 0.8 kcal/mole alors que E_q prévoit la conformation éclipsée pour un écart maximum de 1.9 kcal/mole; cette même position correspond aussi à la valeur la plus basse de l'énergie totale. Dans ce cas précis, où il y a contradiction dans l'évolution des deux types d'énergies et où E_q est supérieur à E_{el} , il est nécessaire de déterminer les charges atomiques à l'aide d'un calcul itératif. Ce type de calcul [2] prévoit alors la conformation décalée comme étant la plus probable. Enfin, il résulte de ce qui précède, que les valeurs calculées des différences énergétiques ne sont pas à considérer dans l'absolu. L'ensemble des résultats obtenus par cette méthode sur un grand nombre de molécules de différents types, comparé aux résultats expérimentaux connus [15] permet de dire qu'il y a quasi libre rotation lorsque les valeurs calculées sont de l'ordre de la kcal/mole et "barrières de rotation" pour des valeurs théoriques supérieures à 5–6 kcal/mole.

Les courbes représentant la variation des énergies E_{el} , E_q et E_T en fonction de θ pour les 11 composés étudiés sont représentées Figure 1 à 12. Dans tous les cas la conformation cristalline correspond à $\theta = 0^\circ$.

Les calculs ont été effectués à partir de géométries cristallines [16], cepen-

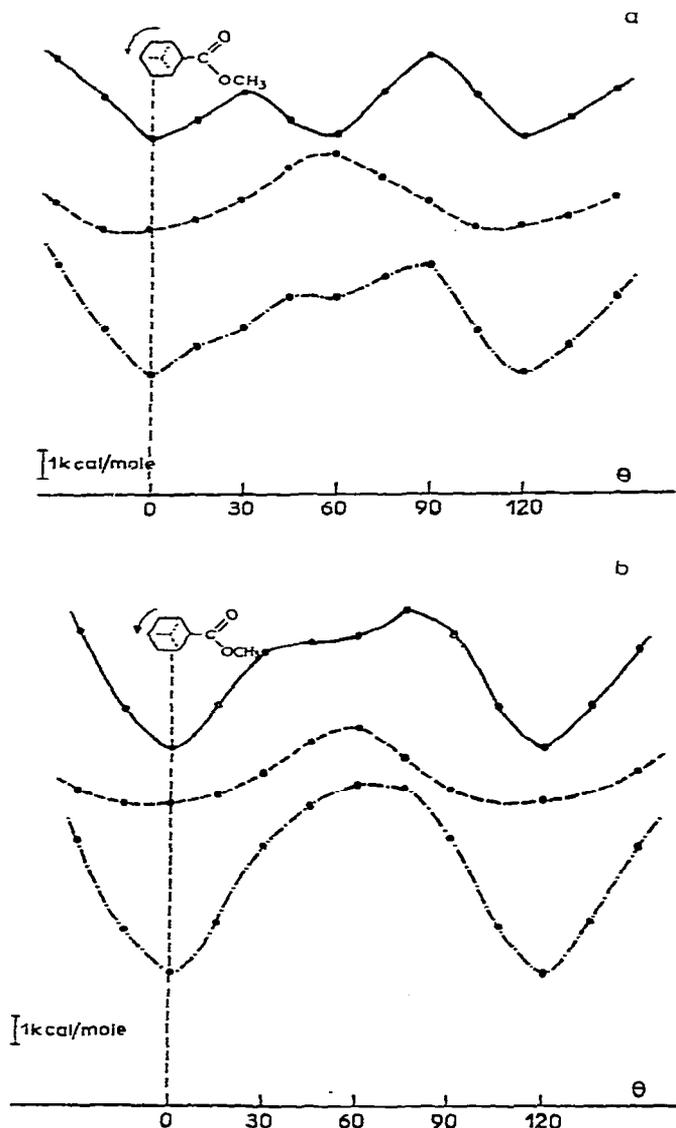
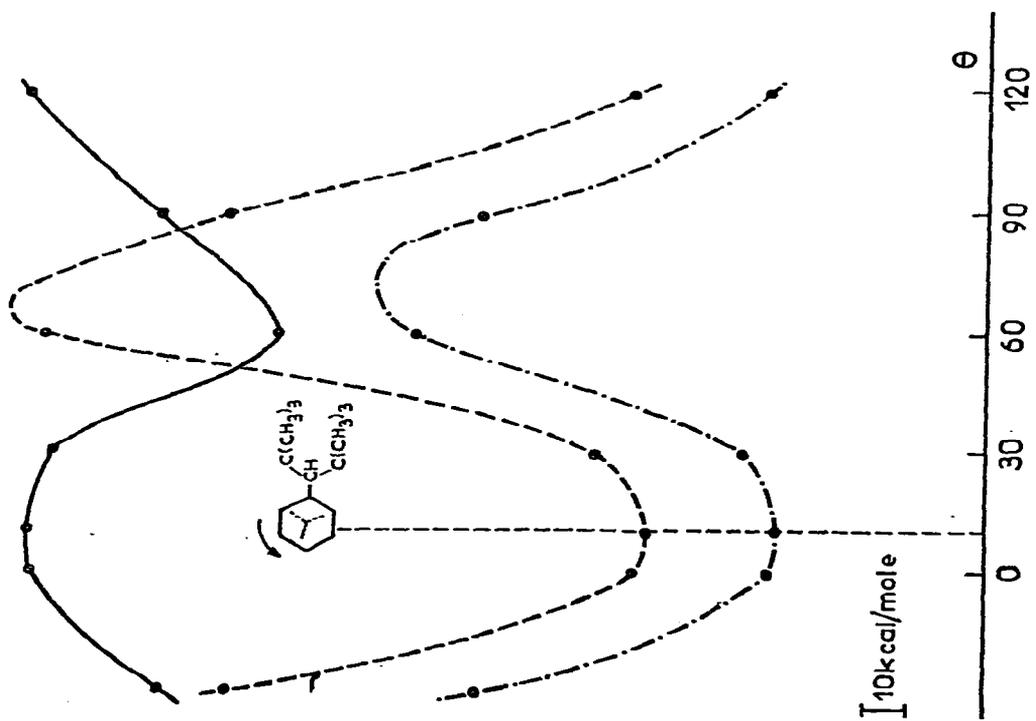
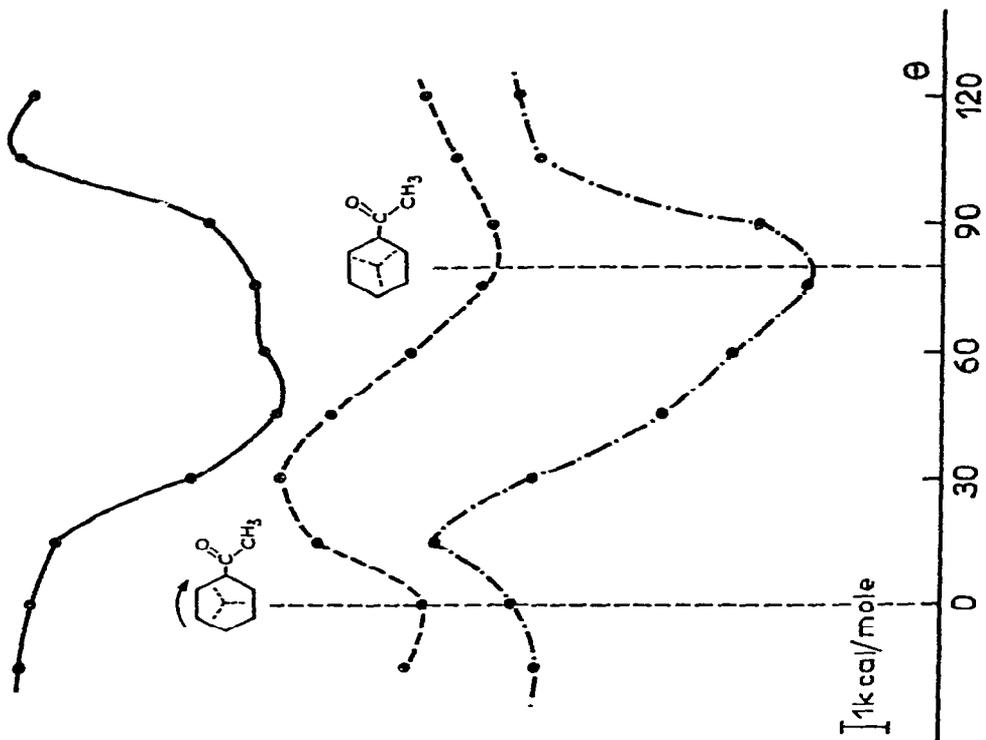


Fig. 1. (a) $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$, Géométrie idéalisée. (b) $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$, Géométrie cristalline. - - - - E_{el} . ——— E_q . - · - · E_T . Les angles sont exprimés en degrés (Fig. 1–12).

lant l'étude conformationnelle concernant le benzoate de méthylechrometricarbonyle a été effectuée à partir de la géométrie cristalline et d'une géométrie idéalisée. Ces deux études conduisent à des résultats similaires: mêmes extrêmes pour les trois courbes et conformation privilégiée *anti-éclipsée* (Fig. 1). Mais si les courbes d'énergie électronique sont pratiquement identiques, la variation de l'énergie d'interaction des charges est plus importante dans le cas de la géométrie cristalline, ce qui conduit à une barrière de rotation de 3.9 kcal/mole supérieure à celle correspondant à la géométrie idéale (6.8 kcal/mole). Une telle différence ne porte cependant pas à conséquence pour une étude qualitative

Fig. 2. $\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$.Fig. 3. $\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

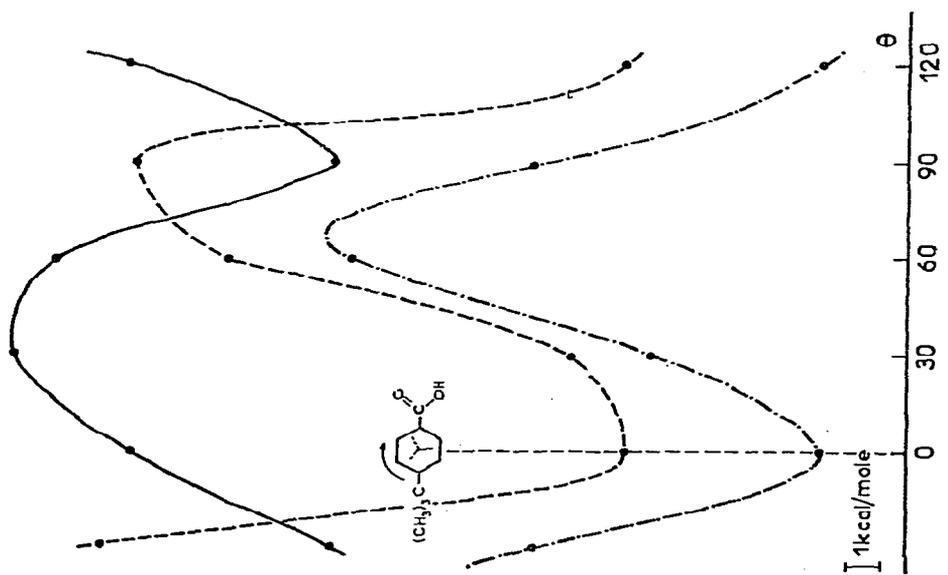


Fig. 4. $4-(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

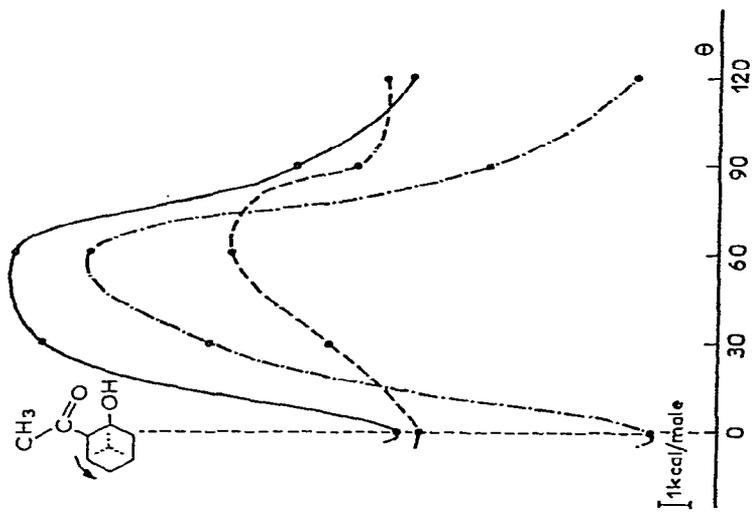
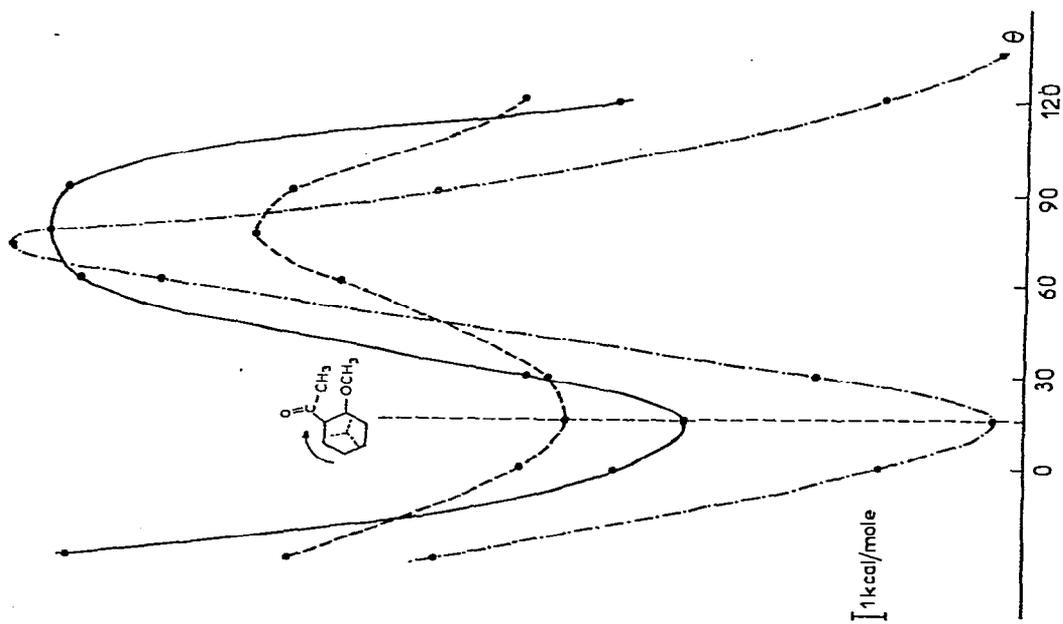
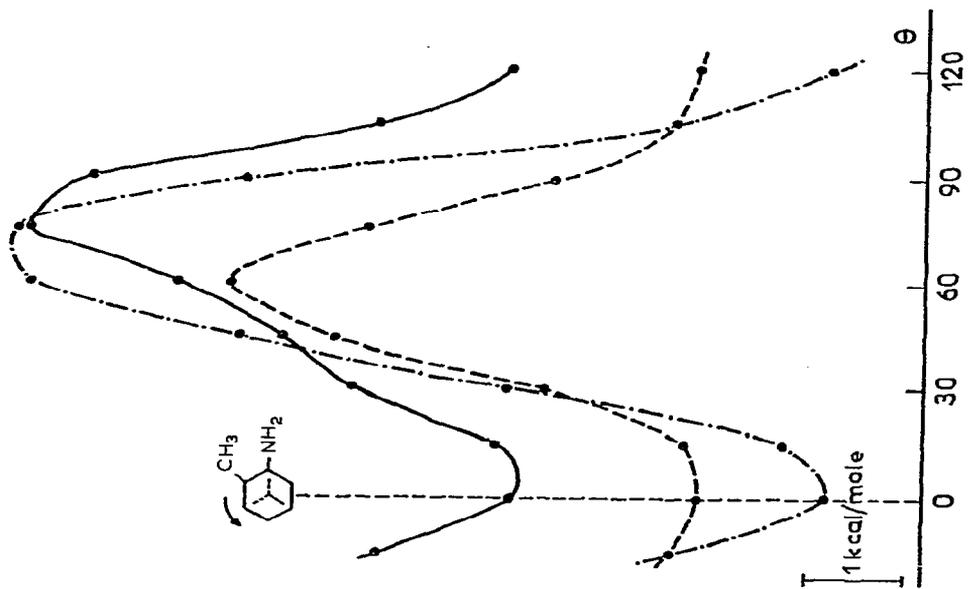


Fig. 5. $2-\text{COCH}_3\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Fig. 6. $2\text{-COCH}_3\text{OCH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$.Fig. 7. $2\text{-CH}_3\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

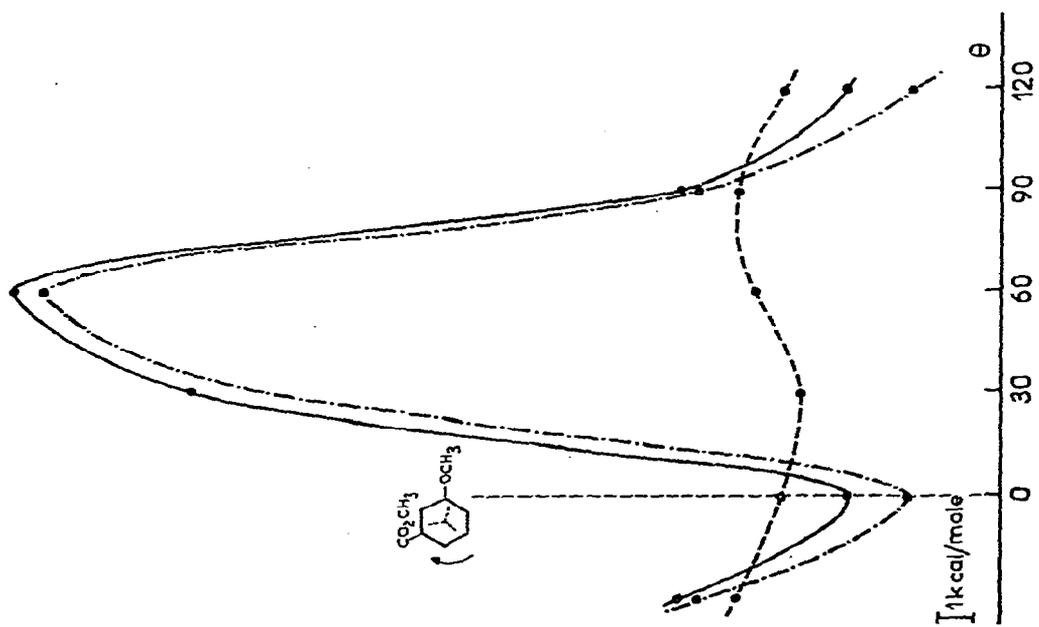


Fig. 8. $3\text{-OCH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

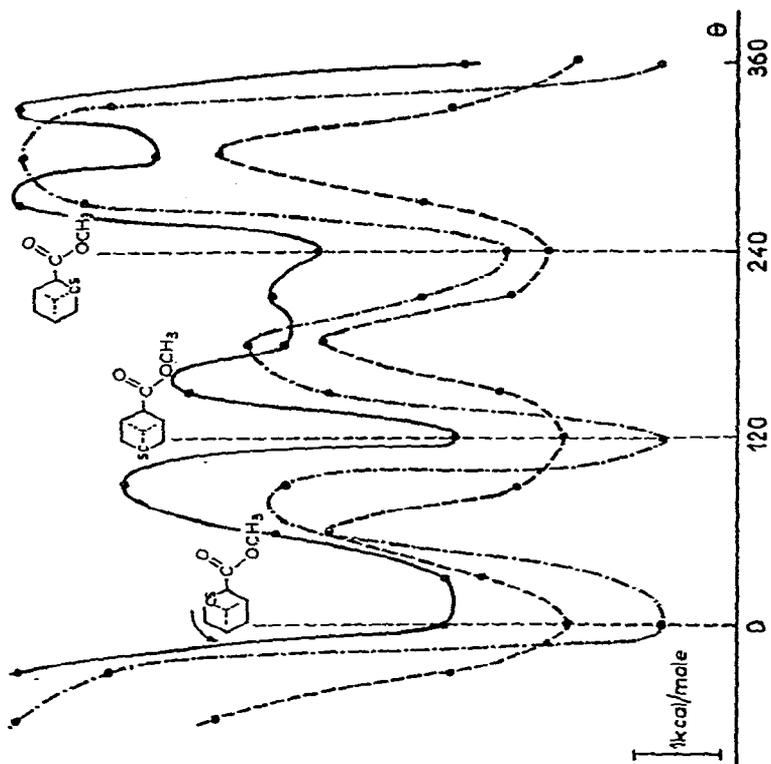
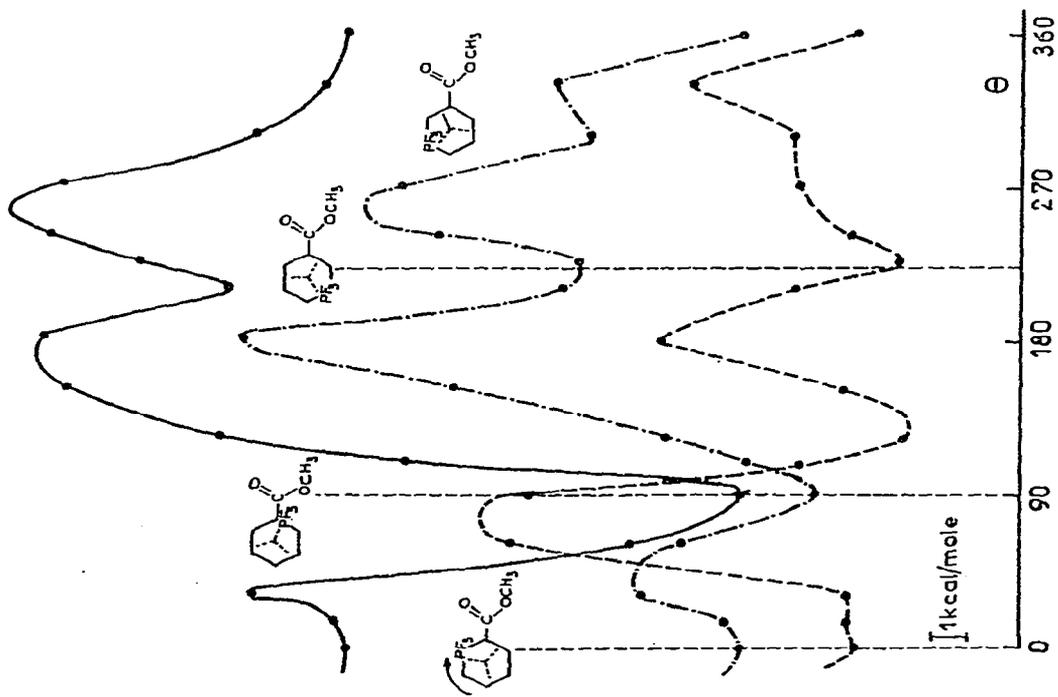
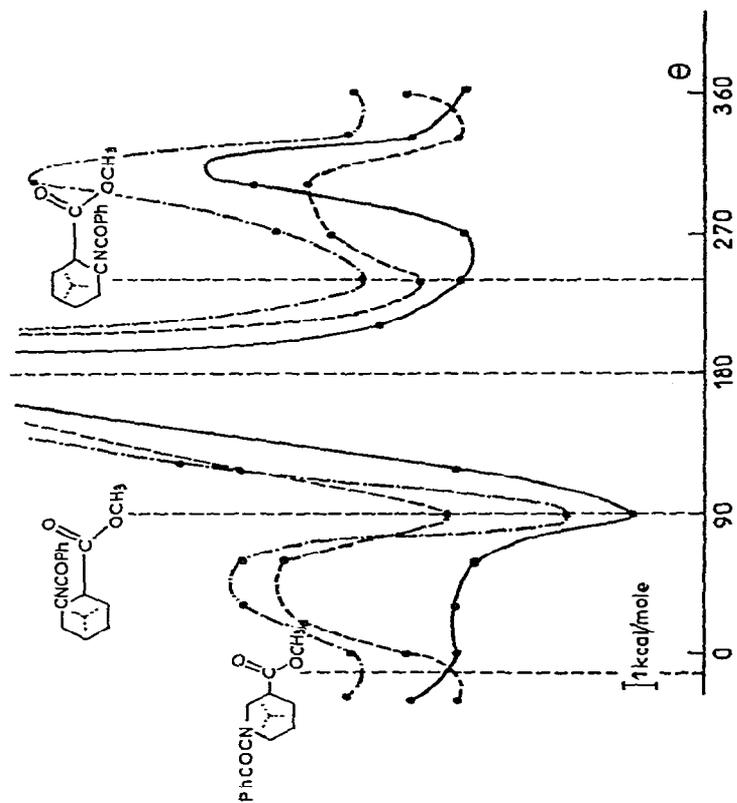


Fig. 9. $\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$.

Fig. 10. $\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$.Fig. 11. $\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNCOPh}$.

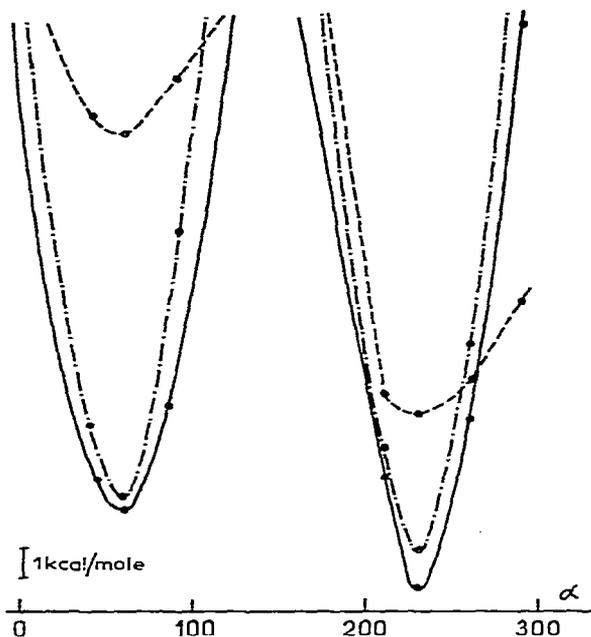


Fig. 12. Variation de E_T , E_Q , E_{el} en fonction de l'angle α de rotation du groupement $C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ autour de la liaison $N-C(O)$ dans $CO_2CH_3(C_6H_5)Cr(CO)_2CNCOPh$ $\alpha 0^\circ$ correspond à la conformation cristalline.

dans la mesure où les géométries utilisées sont toutes, soit idéalisées, soit, c'est le cas de cette étude, expérimentales.

D'une façon générale, on remarque qu'il y a dans presque tous les cas identité entre conformation privilégiée prévue par le calcul et conformation à l'état solide. Parmi les dérivés du benzènechrometricarbonyle substitués sur le cycle on observe seulement deux petits écarts entre conformation privilégiée prévue par le calcul et conformation à l'état solide $CH[C(CH_3)_3]_2(C_6H_5)Cr(CO)_3$ (Fig. 2) et $2-COCH_3CH_3O(C_6H_4)Cr(CO)_3$ (Fig. 6) et un seul désaccord flagrant $(CH_3CO(C_6H_5)Cr(CO)_3)$ (Fig. 3) où la conformation prévue par le calcul se trouve à 80° de la position cristalline, plus proche de la conformation éclipsée.

Le cas des dérivés à trépied dissymétrique du type $CH_3CO_2(C_6H_5)Cr(CO)_2L$ est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'imaginer a priori trois conformations *anti*-éclipsées privilégiées. Ceci est confirmé par le calcul dans le cas où $L = CS$ (Fig. 9): cependant deux conformations énergétiquement voisines, dont l'une est la conformation cristalline, sont particulièrement favorisées alors que la troisième est déstabilisée de près de 1.8 kcal/mole par rapport aux deux autres. Dans ce cas l'état solide a donc "le choix" entre deux conformations, la conformation "choisie" étant celle qui minimise l'énergie d'interaction intermoléculaire. Etant donné la similitude des comportements électroniques des ligands CS et CSe il est probable que pour le dérivé correspondant à $L = CSe$ la variation de l'énergie en fonction de l'angle de rotation suit la même variation que dans le cas où $L = CS$, ce qui est cohérent avec l'observation de la même conformation à l'état cristallin [17]. Par contre, le même comportement n'est pas observé pour le dérivé $CH_3CO_2(C_6H_5)Cr(CO)_2PF_3$ (Fig. 10); bien que l'éner-

gie électronique présente trois minimums correspondant approximativement aux trois positions *anti*-éclipsées, les interactions électrostatiques sont fortes dans cette molécule plus polaire et le calcul de l'énergie totale prévoit deux conformations privilégiées distantes de 90° dont l'une, moins stable de 1.9 kcal/mole, est la conformation cristalline. Le décalage d'environ 18 degrés de la conformation cristalline par rapport à la conformation idéale *anti*-éclipsée que retrouve le calcul, peut donc être interprété comme un effet moléculaire dû à la dissymétrie du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$ et non comme la conséquence de l'environnement cristallin. Pour le composé $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNCOPh}$ (Fig. 11), l'étude de la rotation du trépied à partir de la géométrie cristalline prévoit une conformation privilégiée à 90° de la conformation cristalline, elle-même correspondant à un minimum énergétique, avec un gain de stabilité de 1.2 kcal/mole. Une autre minimum est prévu pour $\theta 240^\circ$ de même énergie qu'à $\theta 0^\circ$ et séparé du précédent par une barrière de plusieurs centaines de kcal/moles. A partir de la conformation la plus stable ($\theta 90^\circ$), l'étude de la rotation du groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ autour de la liaison N—C(O) (Fig. 12) fait apparaître deux minimums, respectivement à 60° et 230° de la conformation cristalline du ligand isocyanure. Le dernier minimum est plus stable de 1.6 kcal/mole et séparé du précédent par une barrière d'environ 25 kcal/mole. Bien que l'étude conformationnelle de ce composé ne soit que partielle, il résulte de celle-ci, d'une part que la rotation du trépied autour de son axe est très probablement bloquée, et d'autre part que la géométrie moléculaire de l'état solide n'est pas celle correspondant à la conformation la plus stable de la molécule libre. Le comportement particulier de ce composé n'est cependant pas suprenant étant donné l'encombrement du ligand CNCOPh.

Conclusion

Pour les dérivés étudiés, la conformation du trépied observée dans le solide correspond généralement à la (ou une des) conformation(s) la (les) plus stable(s) de la molécule libre, quelle que soit la nature du ou des substituants puisque parmi les exemples étudiés deux seulement, $\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNCOPh}$, n'obéissent pas à cette règle.

Il est, d'autre part, remarquable, que, même dans le cas du benzènechrometricarbonyle et du toluènechrometricarbonyle où les barrières de rotation expérimentales sont très faibles [15,18] la conformation cristalline [19,20] est identique à celle théoriquement [1-4] prévue. On peut ainsi conclure que d'une façon générale, pour les dérivés substitués du benzènechrometricarbonyle les interactions intermoléculaires à l'état solide sont de peu d'effet et leur influence sur la géométrie moléculaire le plus souvent négligeable.

Bibliographie

- 1 Partie II: Empilements cristallins et filiation cristallochimique des dérivés substitués du benzènechrometricarbonyle. A paraître.
- 2 T.A. Albright, P. Hoffmann et R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7546.
- 3 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, Chem. Commun., (1966) 212.
- 4 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, J. Chem. Soc. A, (1966) 822.

- 5 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1619.
- 6 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1997; 39 (1963) 2745; 40 (1964) 2472; 40 (1964) 2480.
- 7 H.A. Skinner et H.O. Prichard, *Trans. Farad. Soc.*, 49 (1953) 1245.
- 8 C.J. Balhausen et H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, 1966.
- 9 M. Wolfsberg et L. Helmoltz, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 837.
- 10 R. Lissillour, *J. Chim. Phys.*, 76 (1979) 1103.
- 11 G. Burns, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1521.
- 12 J.W. Richardson, W.C. Nieuwport, P.R. Powell et W.F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1057.
- 13 A. Botrel, P. Dibout et R. Lissillour, *Theoret. Chim. Acta*, 37 (1975) 37.
- 14 P. Schuster, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1033.
- 15 N.S. Chiu, L. Schafer et R. Seip, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 331.
- 16 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, B, 32 (1976) 2285; F. Van Meurs et H. Van Koningsveld, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 295; Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besançon et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 270 (1970) 1792; F. Van Meurs et H. Van Koningsveld, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 229; Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besançon et J. Tirouflet, *Acta Cryst.*, B, 29 (1973) 469; O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 228; J.Y. Le Marouille, Thèse 3ème cycle, Rennes, 1972; J.Y. Saillard, G. Le Borgne et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 409; J.Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Simmoneaux et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, sous-presse; P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab et P. Batail, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4312.
- 17 J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 3772.
- 18 F. Van Meurs, J.M. Van der Toorn et H. Van Bekkum, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 343.
- 19 B. Rees et P. Coppens, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 2516.
- 20 F. Van Meurs et H. Van Koningsveld, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 423.