

### Preliminary communication

---

## SUR LA NON-EQUIVALENCE DES LIAISONS CH DU GROUPEMENT METHYLE DANS LES COMPLEXES CRISTALLISES DE *trans*-BROMO-TETRACARBONYLE METHYLE CARBYNE DE CHROME

NGUYEN QUY DAO, H. FEVRIER, M. JOUAN,

*Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes F-92290 Châtenay-Malabry (France)*

N.H. TRAN HUY,

*Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau - Cedex (France)*

E.O. FISCHER et D. NEUGEBAUER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (Allemagne-Fédérale)*

(Reçu le 2 septembre 1982)

### Summary

A Raman spectroscopic study of diluted isotopic species of  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCCH}_3$  in the solid state has demonstrated the existence of CH bonds of different strength in the methyl group of this compound: a strong one is located at  $2912\text{ cm}^{-1}$  and two others at  $2891\text{ cm}^{-1}$ . The experimental results also suggest the presence of conjugation or hyperconjugation effects between these bonds and the rest of the molecule.

A la suite de son étude X—X sur la méthylcarbyne  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CCH}_3$ , Krüger [1] a émis l'hypothèse d'une hyperconjugaison dans ce complexe. L'argument principal était l'orientation préférentielle du groupement méthyle par rapport à la partie organométallique, une liaison CH étant éclipsée par rapport à un groupe-ment carbonyle.

Dans le but de mettre en évidence la non-équivalence des liaisons CH du radical méthyle, nous avons utilisé les méthodes de spectroscopie vibrationnelle qui sont beaucoup plus précises que les méthodes de diffraction. En effet, une variation de  $10\text{ cm}^{-1}$  de la fréquence d'élongation de la liaison CH est facilement mesurable en spectroscopie alors qu'elle ne correspond en fait qu'à une variation d'environ  $0.001\text{ \AA}$  de la longueur de cette liaison [2]. De plus, les méthodes de dilution isotopique permettent d'obtenir des résultats encore plus précis en spectro-métrie vibrationnelle [3].

TABLEAU 1  
PROPORTIONS DES DERIVES ISOTOPIQUES DANS LES MELANGES ETUDIES

Nomenclature	H (%)	D (%)	CH <sub>3</sub> (%)	CH <sub>2</sub> D (%)	CHD <sub>2</sub> (%)	CD <sub>3</sub> (%)
I-100	100	0	100	0	0	0
I-25	25	75	1.6	14.1	42.2	42.2
I-10	10	90	0.1	2.7	24.3	72.9
I-5	5	95	0.01	0.7	13.6	85.7

Nous présentons ici les résultats obtenus par spectroscopie de diffusion Raman sur des dérivés isotopiques du complexe  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CCH}_3$  (I), isostructural du complexe chloré et, dans lesquels une proportion déterminée d'hydrogène a été remplacée par du deutérium. On peut raisonnablement penser que les proportions des divers dérivés isotopiques dans chacun des mélanges étudiés, sont proches des proportions calculées dans le Tableau 1 en supposant une répartition statistique. Le schéma de la synthèse est indiqué sur le Schéma 1.

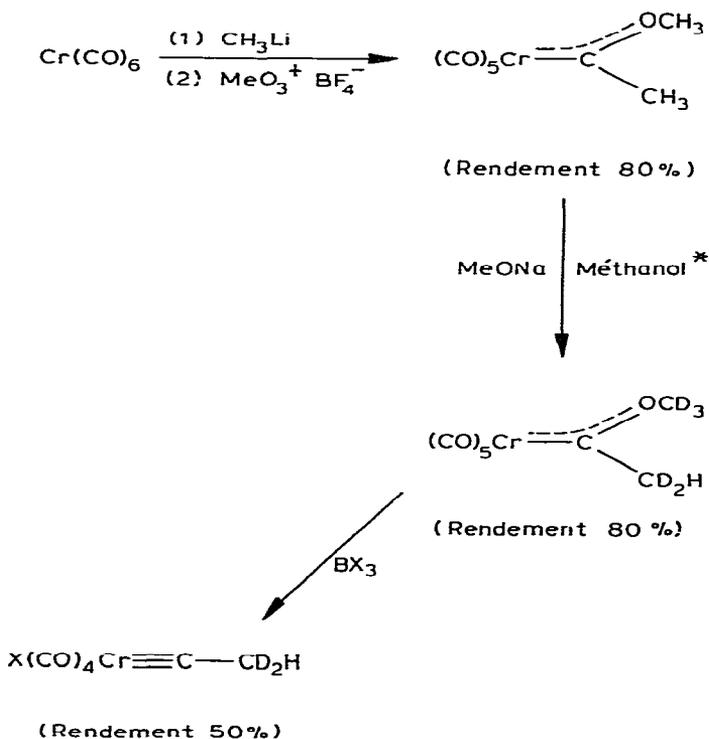


Schéma 1. Synthèse des composés (conditions opératoires: atmosphère d'azote; température inférieure à  $-40^\circ\text{C}$ ). Les divers dérivés isotopiques I-x (Cf. Tableau 1) ont été obtenus en prenant, pour le méthanol de la 2<sup>ème</sup> étape, les mélanges suivants:  $\text{CD}_3\text{OD}$   $(100-x)\%$  et  $\text{CD}_3\text{OH}$   $x\%$ .

La Fig. 1 représente les spectres de diffusion Raman de 3 composés dans la région des vibrations d'élongation CH. L'étude de la variation des spectres avec la composition isotopique, appuyée par des calculs simplifiés d'analyse en coordonnées normales [4] nous ont permis d'attribuer les différents pics observés (Tableau 2).

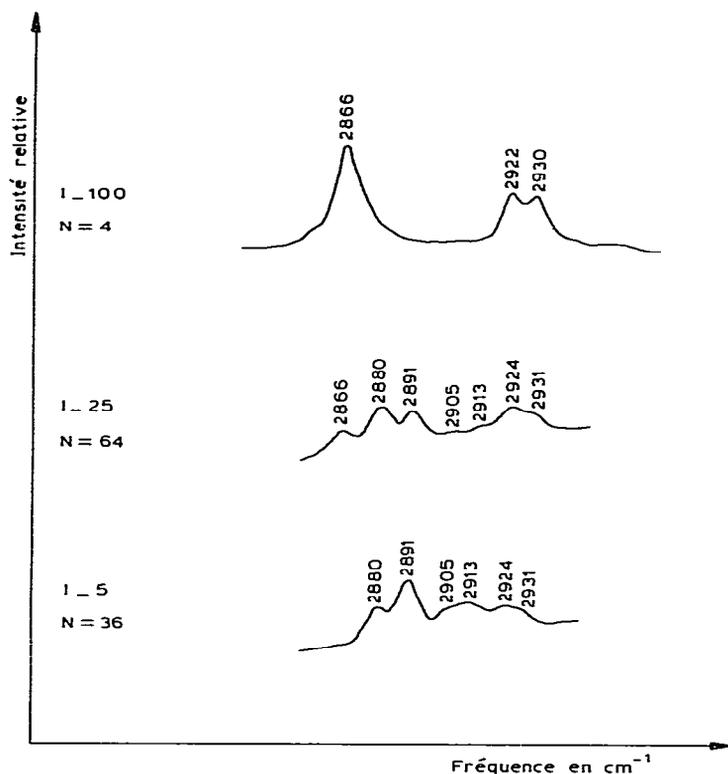


Fig. 1. Spectre de diffusion Raman des composés dans la région des élongations C—H; N représente le nombre d'accumulations pour l'enregistrement du spectre. Résolution:  $3 \text{ cm}^{-1}$ , Spectromètre utilisé: Dilor RT 30; Laser He-Ne: puissance 8 mW.

TABLEAU 2

ATTRIBUTION DES FREQUENCES DE VIBRATION DANS LE DOMAINE DES ELONGATIONS C—H

$\nu_{as}^1(\text{CH}_A\text{H}_B\text{H}_B)$  et  $\nu_{as}^2(\text{CH}_A\text{H}_B\text{H}_B)$  représentent les deux vibrations issues de  $\nu_{as}^E(\text{CH}_A\text{H}_B\text{H}_B)$  lors de la levée de dégénérescence due à la non équivalence des trois liaisons C—H du groupement méthyle.

Composés				Attribution	
I-100	I-25	I-10	I-5	Groupement	Mode
2930	2931			$\text{CH}_3$	$\nu_{as}^1(\text{CH}_A\text{CH}_B\text{H}_B)$
	2924	2924	2924	$\text{CH}_2\text{D}$	$\nu_{as}(\text{CH}_A\text{H}_B)$
2922	~2922			$\text{CH}_3$	$\nu_{as}^2(\text{CH}_A\text{H}_B\text{H}_B)$
	2913	2913	2913	$\text{CHD}_2$	$\nu(\text{CH}_A)$
	2905	2905	2905	$\text{CH}_2\text{D}$	$\nu_{as}(\text{CH}_B\text{H}_B)$
	2891	2891	2891	$\text{CHD}_2$	$\nu(\text{CH}_B)$
				$\text{CH}_2\text{D}$	$\nu_s(\text{CH}_A\text{H}_B)$
	2866	2880	2880	$\text{CH}_2\text{D}$	$\nu_s(\text{CH}_B\text{H}_B)$
2866				$\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{CH}_A\text{H}_B\text{H}_B)$

On peut, dès à présent, tirer un certain nombre de conclusions de ces résultats: (1) Les fréquences des vibrations d'élongation des groupements méthyle se trouvent dans une région nettement plus basse que celles des groupements méthyle classiques [5,6]. Dans ces conditions, il est probable qu'il existe un effet de conjugaison ou d'hyperconjugaison entre les liaisons C—H et le reste de la molécule. (2) Il existe deux types de liaisons CH de force différente: une forte et deux

faibles, apparaissant respectivement à 2913 et 2891  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres des composés isotopiquement dilués. La différence entre ces deux fréquences est de 21  $\text{cm}^{-1}$  ce qui doit correspondre à une différence de longueur de liaison CH d'environ 0.002 Å.

Des études sont actuellement en cours en particulier pour préciser s'il s'agit d'une interaction intra- ou inter-moléculaire.

**Remerciements.** Nous remercions le CNRS, l'OTAN et la DFG pour l'aide financière qu'ils ont apportée à ce travail.

## References

- 1 C. Krüger, communication privée.
- 2 D.C. McKean, J.L. Duncan and L. Batt, *Spectrochim. Acta*, A29 (1973) 1037.
- 3 M. Jouan, *Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI*, 1980.
- 4 N.Q. Dao, M. Jouan, H. Février et E.O. Fischer, à paraître.
- 5 T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Vol. I*, NSRDS - NBS 39, 1972.
- 6 M. Sverdlov, M.A. Kovner and E.P. Krainov, *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, Wiley, New York, 1974.