

Journal of Organometallic Chemistry, 224 (1982) 125–131
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE AUX PROPRIETES MOLECULAIRES

X *. INFLUENCE DE LA CONFORMATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE *ortho* DISUBSTITUES SUR LEUR STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LEUR REACTIVITE NUCLEOPHILE: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE UV (He(I), He(II)) ET CALCULS EHT

C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO,

Laboratoire de Chimie Théorique et Organique Physique, ERA 895, Avenue Philippon, 64000 Pau (France)

et E. ROSE

Laboratoire de Chimie Organique, ERA 127, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 16 juillet 1981)

Summary

The electronic structure of indanylchromium tricarbonyl is analysed using EHT calculations and by UV (He(I) and He(II)) photoelectron spectroscopy. The modifications of this structure induced by conformational changes are correlated to experimental data of the nucleophilic reactivity of the complex. The regioselectivity of electrophilic attack is deduced from the eclipsed position of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ grouping as well as the localization of the molecular orbital of the arene groups due to the alkyl substituents.

Résumé

La structure électronique de l'indane chrome tricarbonyle est analysée à l'aide de calculs EHT et de la spectroscopie photoélectronique UV (He(I), He(II)). Les modifications de cette structure induites par un changement de conformation sont reliées aux données expérimentales concernant la réactivité nucléophile de ce complexe. Nous montrons en particulier que la régiosélectivité d'une attaque électrophile vient à la fois de la conformation éclipsée du

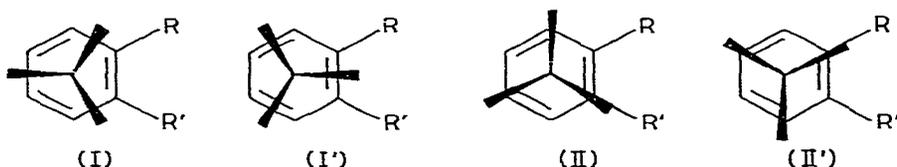
* Pour partie IX voir réf. 13.

groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et de la dissymétrie des orbitales frontières localisées sur l'arène causée par la présence des groupements alkyls substituants.

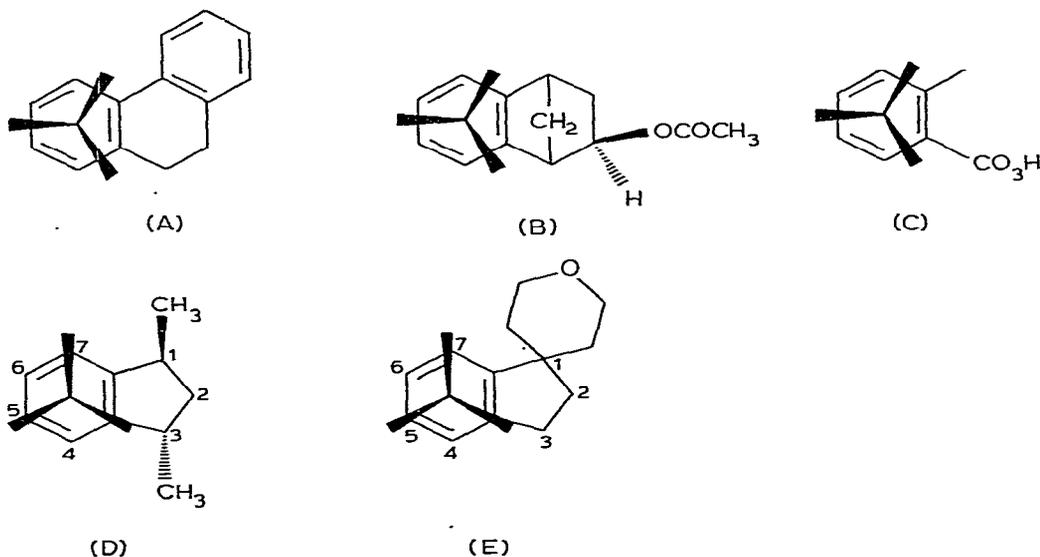
Les arènes chrome tricarbonyle ont fait l'objet, ces dernières années, de plusieurs travaux tant expérimentaux que théoriques. La plupart d'entre-eux ont porté sur le benzène chrome tricarbonyle lui-même ou sur ses dérivés monosubstitués. C'est ainsi que les nombreuses données concernant l'attaque nucléophile de l'arène ont pu être corrélées de façon satisfaisante aux caractéristiques structurales de ce complexe [1].

Dans cette note, nous montrons l'influence prépondérante de l'orientation du chrome tricarbonyle par rapport au cycle arénique sur la régiosélectivité d'une attaque électrophile dans le cas d'un arène disubstitué.

En général, le fragment $\text{Cr}(\text{CO})_3$ peut avoir quatre positions vis à vis de l'arène, deux positions décalées (I et I') et deux positions éclipsées (II et II').



La forme décalée (I) a été identifiée dans le cas des composés A [2], B [3], C [4] alors que les composés D [5] et E [6] présentent la conformation éclipsée (II).



Dans le cas du *trans*-diméthyl-1,3 indane chrome tricarbonyle (D), il a été montré [7] que l'attaque électrophile (lors d'une acétylation) se faisait majoritairement sur le carbone C(6). Or, ce type d'attaque peut être corrélée à la forme et à l'énergie des orbitales frontières des réactifs et plus précisément aux

orbitales moléculaires occupées les moins stables du complexe.

De façon à analyser les différences au niveau de la structure électronique des deux formes I et II, nous avons utilisé la méthode mono-électronique EHT (cf. appendice) qui s'est avérée assez fiable dans l'étude de nombreux composés de coordination. Nous avons vérifié la validité de ces calculs en enregistrant les spectres photoélectroniques du diméthyl benzène tricarbonyle et de l'indane tricarbonyle (Fig. 1). L'ordre des potentiels d'ionisation reportés dans le Tableau 1 est en bon accord avec celui des orbitales moléculaires occupées (Fig. 2). En effet les trois dernières orbitales moléculaires occupées pratiquement dégénérées (ψ_5, ψ_6, ψ_7) et qui sont essentiellement de caractère $3d$ (Cr) correspondent bien à la première bande du spectre photoélectronique qui augmente sensiblement d'intensité lors du passage de la source à He(I) à celle à He(II). De même, les deux orbitales suivantes viennent essentiellement de l'orbitale e_{1g} du benzène dont la dégénérescence a été levée par la présence des substituants. La moins stable de ces deux orbitales (ψ_8) qui présente une localisation importante sur les sommets substitués correspond bien à la bande photoélectronique la plus déplacée lorsqu'on passe de $R = R' = Me$ à $R, R' = (CH_2)_3$ (Tableau 1).

Par la Fig. 2 nous avons voulu montrer les interactions existant entre les orbitales des fragments indane et chrome tricarbonyle, interactions d'où découle la localisation des orbitales moléculaires du complexe.

Le fragment $Cr(CO)_3$ présente cinq orbitales frontières (2 vacantes ϕ_1, ϕ_2 et 3 occupées ϕ_3, ϕ_4, ϕ_5) qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales d . Nous reportons ci-dessous ces orbitales calculées en EHT (les coefficients ne sont pas normés) pour les deux positions éclipsée et décalée.

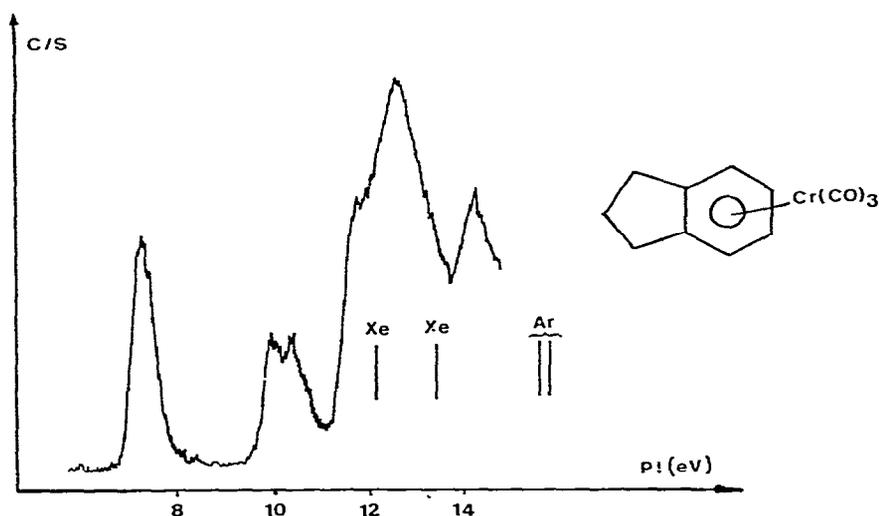


Fig. 1. Spectre photoélectronique de l'indane chrome tricarbonyle.

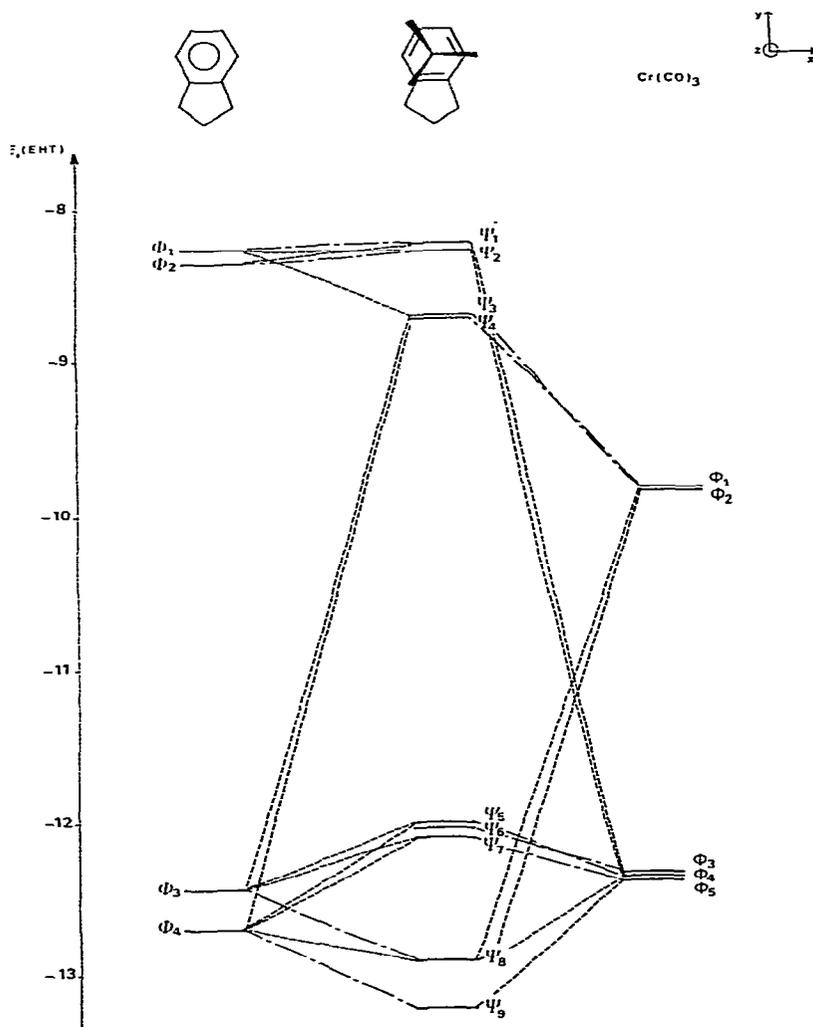


Fig. 2. Diagramme d'interactions (EHT) entre les orbitales localisées sur les fragments indane et chrome tricarbonyle (forme éclipsée). — — — participation principale à l'orbitale moléculaire du complexe, - - - - - participation secondaire à l'orbitale moléculaire du complexe.

Forme éclipsée	Forme décalée	
$\phi_1 = 0.55 d_{xz} + 0.20 d_{x^2-y^2}$	$\phi_1 = 0.55 d_{xz} + 0.20 d_{xy}$	($\epsilon = -9.84$ eV)
$\phi_2 = -0.55 d_{yz} + 0.20 d_{xy}$	$\phi_2 = 0.55 d_{yz} + 0.20 d_{x^2-y^2}$	($\epsilon = -9.84$ eV)
$\phi_3 = -0.74 d_{z^2}$	$\phi_3 = -0.74 d_{z^2}$	($\epsilon = -12.34$ eV)
$\phi_4 = 0.63 d_{xy} + 0.40 d_{yz}$	$\phi_4 = 0.63 d_{x^2-y^2} - 0.40 d_{yz}$	($\epsilon = -12.35$ eV)
$\phi_5 = -0.63 d_{x^2-y^2} + 0.40 d_{xz}$	$\phi_5 = -0.63 d_{xy} + 0.40 d_{xz}$	($\epsilon = -12.35$ eV)

Il est important de remarquer non seulement le mélange élevé des orbitales atomiques d du chrome mais également que ce mélange est différent selon la disposition des groupements carbonyles. Dans la forme éclipsée en effet ce

TABLEAU 1

POTENTIELS D'IONISATION VERTICAUX DU BENZENE CHROME TRICARBONYLE [8] DE L'*ortho* DIMETHYL BENZENE TRICARBONYLE ET DE L'INDANE TRICARBONYLE $X = Cr(CO)_3$

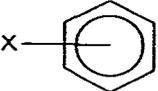
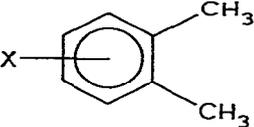
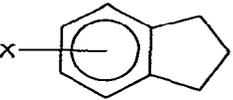
	7.42 ($3d_{Cr}: e + a_1$)		10.70 (e)
	7.25 (ψ_5, ψ_6, ψ_7)	10.15 (ψ_8)	10.40 (ψ_9)
	7.25 (ψ_5, ψ_6, ψ_7)	9.95 (ψ_8)	10.40 (ψ_9)

TABLEAU 2

VALEURS ABSOLUES DES RECOUVREMENTS (calculés en EHT) ENTRE LES ORBITALES OCCUPEES LES PLUS HAUTES Φ_3, Φ_4 DE L'INDANE ET LES ORBITALES FRONTIERES ϕ DU GROUPEMENT CHROME TRICARBONYLE DANS LE CAS DE LA FORME ECLIPSEE

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5
Φ_3	0	0.166	0.004	0.011	0.073
Φ_4	0.191	0	0	0.077	0.007

mélange se fait entre les orbitales d_{xy} et d_{yz} (ϕ_4) d'une part et $d_{x^2-y^2}$ et d_{xz} (ϕ_5) d'autre part alors que dans la forme décalée, ϕ_4 correspond à un mélange entre $d_{x^2-y^2}$ et d_{yz} et ϕ_5 à un mélange entre d_{xy} et d_{xz} .

Les orbitales π occupées Φ_3 et Φ_4 de l'indane sont stabilisées par les orbitales virtuelles Φ_1 et Φ_2 de $Cr(CO)_3$ du fait de leur recouvrement important avec les orbitales d_π du chrome (d_{xz} et d_{yz}). Comme ces orbitales atomiques d_π interviennent en grande proportion dans les orbitales ϕ_4 et ϕ_5 , il existe également une interaction entre les orbitales occupées des deux systèmes, c'est-à-dire Φ_3 et ϕ_4 d'une part et Φ_4 et ϕ_5 d'autre part. Cette interaction est d'autant plus importante que ces orbitales sont très proches énergétiquement.

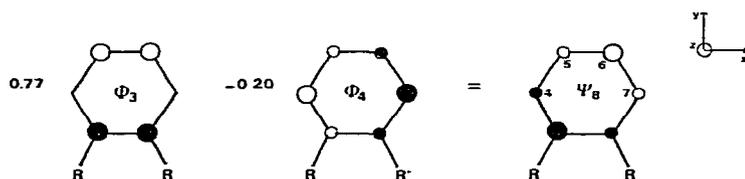


Fig. 3. Mélange des orbitales localisées sur le fragment indane intervenant dans l'orbitale ψ_8 de l'indane chrome tricarbonyle.

La présence des substituents alkyls R et R' induit une dissymétrie dans les orbitales π du noyau aromatique (dissymétrie par rapport au plan xOz). Il s'en suit que le recouvrement entre ces orbitales et certaines orbitales d du chrome, nul par symétrie pour le benzène, n'est plus nul dans le cas de l'indane. C'est ainsi qu'en plus de son interaction importante avec d_{yz} , Φ_3 peut en principe interagir avec d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$; de même Φ_4 qui interagit normalement avec d_{xz} , peut alors interagir également avec d_{xy} . En fait, ces interactions sont minimales à cause des faibles recouvrements qui leur correspondent, à l'exception toutefois de celle de Φ_4 avec d_{xy} qui, d'après le calcul EHT, ne peut être négligée. Si pour la forme décalée cette nouvelle interaction ne modifie en rien le diagramme orbitalaire (d_{xy} intervient dans l'orbitale ϕ_5 comme d_{xz}), il n'en est pas de même dans le cas de la forme éclipsée. En effet, dans ce cas d_{xy} intervient dans l'orbitale ϕ_4 . Cette dernière interagit donc à la fois avec Φ_3 (par d_{yz}) et Φ_4 (par d_{xy}). En conséquence, l'orbitale moléculaire ψ_8 du complexe qui dans la forme décalée est une simple combinaison de Φ_3 , ϕ_2 et ϕ_5 , présente dans la forme éclipsée une contribution non négligeable de Φ_4 . En effet, le calcul EHT donne

$$\psi_8 = 0.77 \Phi_3 - 0.20 \Phi_4 + 0.14 \phi_2 - 0.27 \phi_5$$

Or, cette orbitale moléculaire ψ_8 joue un rôle essentiel dans la régiosélectivité d'une attaque électrophile puisque c'est l'orbitale occupée la moins stable localisée essentiellement sur l'arène, les trois orbitales occupées moins stables ayant, comme nous l'avons vu, surtout un caractère d . Alors que dans la forme décalée, cette orbitale reste naturellement symétrique par rapport au plan yOz , dans la forme éclipsée le mélange de Φ_3 et de Φ_4 provoque une dissymétrie importante (Fig. 3) et en particulier une localisation plus prononcée sur le sommet C(6). Ceci est donc tout à fait en accord avec une acétylation favorisée sur ce sommet [7].

Appendice

Les calculs concernant ce travail sont du type "Extended Hückel Technic" [9]. Dans ces calculs, nous avons utilisé la formule "Weighted H_{ij} " [10] pour la détermination des éléments de matrice non diagonaux. Les paramètres utilisés sont ceux initialement proposés par Hoffmann et Coll. qui prennent les fonctions $3d(\text{Cr})$ comme des combinaisons linéaires de deux fonctions de Slater. Les exposants de ces fonctions ont été proposés par Richardson et coll. [11]. Les structures géométriques sont celles du composé E déterminées par rayons X [6]. Il devrait en être de même pour le composé D, en effet, les différences respectives des déplacements chimiques en RMN du proton des protons H(5) et H(6) des composés D et E sont de $5.36 - 5.00 = 0.36$ ppm [5] et de $5.67 - 5.23 = 0.44$ ppm [6]. Par application de la relation reliant la différence de déplacements chimiques de protons d'arènes chrome tricarbonyle à la population x des conformères D et E [6,12] ces populations sont respectivement égales à 71 et 75% en solution. A l'état solide, le conformère le plus stable du composé D devrait donc être celui dont les projections des carbonyles du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur l'arène éclipsent les carbones C(3a), C(5) et C(7).

Bibliographie

- 1 (a) T.A. Albright et B.K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 3092; (b) A. Solladie-Cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Letters*, (1980) 3047.
- 2 K.W. Muir et G. Ferguson, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 476.
- 3 H. Lüth, I.F. Taylor et A.L. Amma, *Chem. Comm.*, (1970) 1712.
- 4 M.A. Bush, T.A. Dullforce et G.A. Sim, *Chem. Comm.*, (1969) 1491.
- 5 D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.R. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1210.
- 6 J.C. Boutonnet, O. Le Martret, L. Mordenti, G. Precigoux et E. Rose, *J. Organometal. Chem.*, soumis à publication.
- 7 W.R. Jackson et W.B. Jennings, *J. Chem. Soc. B* (1969) 1221.
- 8 M.F. Guest, I.H. Hillier, B.R. Higginson et D.R. Lloyd, *Mol. Phys.*, **29** (1975) 113.
- 9 (a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397; (b) R. Hoffmann et W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 3179 et 3489; **37** (1962) 2872.
- 10 R. Hoffmann et P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 598.
- 11 J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powell et W.F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 1057.
- 12 A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, (1980) 426.
- 13 C. Guimon, S. Khayar, G. Pfister-Guillouzo, R.M. Claramunt et J. Elguero, *Spectrosc. Lett.*, sous presse.