

ETUDE PAR SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES DES COMPLEXES PHENYLE BIS(*trans*-HALOGENOTETRACARBONYL) METALLOCARBYNIQUES ET DE LEURS DERIVES PERDEUTERIES

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

Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, ERA 928, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry (France)

E.O. FISCHER et W. RÖLL

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Allemagne Fédérale)

(Reçu le 19 novembre 1984)

Summary

Phenylbis(*trans*-halotetracarbonyl)carbynemetal complexes and their deuterated species $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{WC}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I), $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{WC}]_2\text{C}_6\text{D}_4$ (II), $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (III) and $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}]_2\text{C}_6\text{D}_4$ (IV) have been synthesised and their IR and Raman spectra recorded. The $\nu^\pm(\text{M}\equiv\text{C})$ signals at 1372 cm^{-1} for I and 1352 cm^{-1} for III are in the same region as those for single carbyne complexes. Investigation of some of the vibrational modes of the phenyl ring shows that the carbyne fragment influences the π -electronic distribution of the ring by localising the π -electrons on the bonds parallel to the axis of the complex molecule.

Résumé

Les complexes phényle bis(*trans*-halogénotétracarbonyl)métallocarbyniques et leurs dérivés perdeutériés $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{WC}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I), $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{WC}]_2\text{C}_6\text{D}_4$ (II), $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (III) et $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}]_2\text{C}_6\text{D}_4$ (IV) ont été synthétisés et étudiés par spectroscopies vibrationnelles. Les vibrations $\nu^\pm(\text{M}\equiv\text{C})$ se trouvent respectivement à 1372 et 1352 cm^{-1} pour I et III, dans la même région que pour les complexes carbyniques simples. L'examen de quelques modes de vibration du noyau phénylique a montré que le fragment carbynique influence la répartition électronique π du noyau phényle, en tendant à localiser un peu plus les électrons π sur les liaisons parallèles à l'axe de la molécule complexe.

Au cours des précédents travaux [1–4], nous avons étudié les spectres vibrationnels des méthyl- et phényl-carbynes de formule $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCR}$ (où $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;

M = Cr, W; R = CH₃, CD₃, C₆H₅, C₆D₅). Récemment, de nouveaux complexes ont été synthétisés dans lesquels le noyau phényle est *para*-disubstitué par des fragments carbyniques [5]. La Fig. 1 montre schématiquement le mode de synthèse de ces composés. Compte tenu de leur importance chimique, il nous a paru intéressant de les examiner par spectroscopies vibrationnelles. Nous nous proposons d'exposer dans le présent mémoire différents résultats obtenus sur les phényl bis(*trans*-halogénotétracarbonyl)-métallo-carbynes suivants I-IV: [Br(CO)₄WC]₂C₆H₄ (I), [Br(CO)₄WC]₂C₆D₄ (II), [Br(CO)₄CrC]₂C₆H₄ (III), et [Br(CO)₄CrC]₂C₆D₄ (IV).

Données structurales et considérations théoriques

Rappel des structures cristallines

Le complexe I cristallise dans le système rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}$ dont les paramètres sont a 12.73 Å, α 103.33° et il y a 3 groupements formulaires

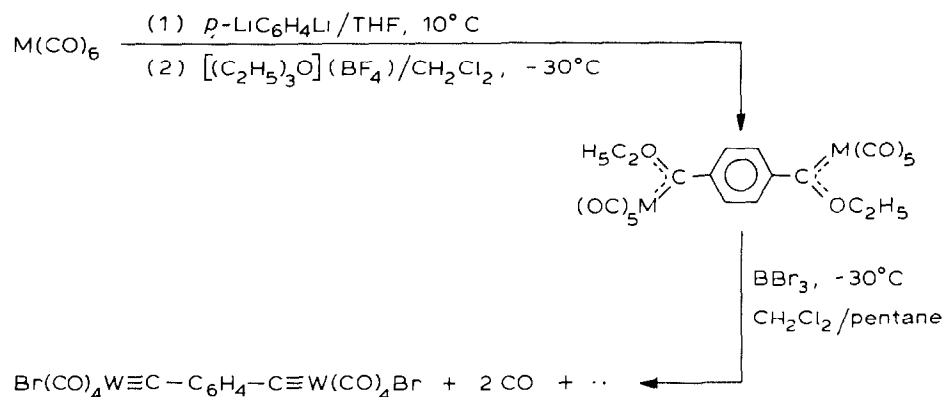


Fig. 1. Mode de synthèse des doubles carbynes.

TABLEAU 1

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°) POUR LE COMPLEXE $Br(CO)_4W\equiv CC_6H_4C\equiv W(CO)_4Br$

W-Br	2.628	Br-W-C(1)	87.7
W-C(1)	2.13	Br-W-C(2)	90.6
W-C(2)	2.09	Br-W-C(3)	90.6
W-C(3)	2.09	Br-W-C(4)	88.8
W-C(4)	2.27	C(5)-C(51)-C(53)	120.5
W-C(5)	1.89	C(5)-C(51)-C(52)	117.3
C(5)-C(51)	1.34	W-C(5)-C(51)	176.3
C(51)-C(52)	1.44		
C(51)-C(53)	1.43	C(51)-C(52)-C(53)/C(5)-C(1)-C(2)-Br	2.0
C(52)-C(52')	1.43	C(51)-C(52)-C(53)/C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	87.5
C(1)-O(1)	1.09		
C(2)-O(2)	1.08		
C(3)-O(3)	1.13		
C(4)-O(4)	0.99		

dans la maille [5]. La molécule est centrosymétrique et le plan du radical phényle contient pratiquement deux groupements WCO de chaque moitié organométallique, si bien que la molécule présente un motif éclipsé. Le Tableau 1 donne les principales distances interatomiques et les principaux angles de valence.

Prévision théorique des modes de vibration

Compte tenu des très faibles écarts par rapport à la structure idéale, nous étudierons ces complexes en idéalisant leur géométrie pour obtenir la symétrie ponctuelle D_{2h} , la molécule se présentant alors sous une forme totalement éclipsée (Fig. 2). De même que lors de nos précédents travaux, nous négligerons l'effet cristal à l'état solide en première approximation.

Un dénombrement direct des vibrations par la théorie des groupes conduit alors à: $\Gamma_{\text{vib}} = 16 A_g + 5 B_{1g} + 11 B_{2g} + 13 B_{3g}$ (Raman); $6 A_u + 15 B_{1u} + 13 B_{2u} + 11 B_{3u}$ (IR). Cependant, une étude par corrélation des fragments permet une attribution plus aisée des raies expérimentales.

En ce qui concerne les deux fragments $X(\text{CO})_4\text{MC}$ (a), la corrélation qui permet de passer de la symétrie locale C_{4v} [6] à la symétrie globale D_{2h} peut être établie en utilisant l'opération de centrosymétrie (Tableau 2): $\Gamma_{\text{vib}}^{(a)} = 6 A_1 + 1 A_2 + 4 B_1 + 2$

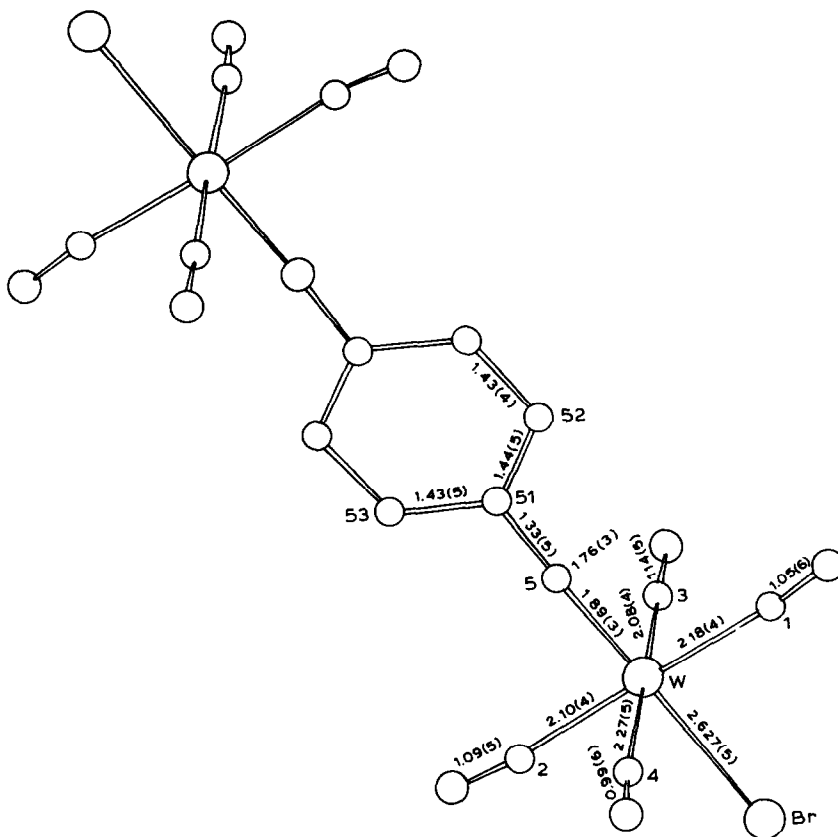


Fig. 2. Structure moléculaire de $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}$.

$B_2 + 7 E$ conduit ainsi à: $\Gamma_{\text{vib}}^{(a)_2} = 10 A_g + 3 B_{1g} + 7 B_{2g} + 7 B_{3g} + 3 A_u + 10 B_{1u} + 7 B_{2u} + 7 B_{3u}$.

Pour la partie CC_6H_4C (b) de symétrie locale D_{2h} , les vibrations internes se répartissent suivant: $\Gamma_{\text{vib}}^{(b)} = 6 A_g + 1 B_{1g} + 3 B_{2g} + 5 B_{3g} + 2 A_u + 5 B_{1u} + 5 B_{2u} + 2 B_{3u}$. Enfin, les mouvements de jonction entre (b) et les deux parties (a) peuvent être obtenus en utilisant la corrélation entre le phénylcarbyne (C_{2v}) [3] et le double carbyne (Tableau 3); d'où: $\Gamma_{\text{vib}}^{(a)_2(b)} = 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 1 B_{3g} + 1 A_u + 1 B_{2u} + 1 B_{3u}$.

Finalement, on retrouve bien le dénombrement direct précédent.

Etude expérimentale des doubles carbynes

Techniques expérimentales

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés à la température ambiante

TABLEAU 2

TABLEAU DE CORRÉLATION ENTRE LES SYMÉTRIES C_{4v} ET D_{2h} POUR LES FRAGMENTS ORGANOMÉTALLIQUES

$2 X(CO)_4MC$ C_{4v}	$[X(CO)_4MC]/[X(CO)_4MC]$ D_{2h}
$2 \times 6 A_1$	$10 A_g$
$2 \times 1 A_2$	$3 B_{1g}$
$2 \times 4 B_1$	$7 B_{2g}$
$2 \times 2 B_2$	$7 B_{3g}$
$2 \times 7 E$	$3 A_u$
	$10 B_{1u}$
	$7 B_{2u}$
	$7 B_{3u}$

TABLEAU 3

TABLEAU DE CORRÉLATION POUR LES MOUVEMENTS DE JONCTION

C_{2v}	D_{2h}
$2 \times 1 A_2$	$1 B_{1g}$
	$1 B_{2g}$
	$1 B_{3g}$
$2 \times 1 B_1$	$1 A_u$
$2 \times 1 B_2$	$1 B_{2u}$
	$1 B_{3u}$

sur un appareil Perkin-Elmer 580 en prenant des échantillons sous forme de pastilles de KBr ou de Csl. Pour la région des vibrations de valence $C\equiv O$, nous avons de plus enregistré des solutions dans CH_2Cl_2 . Les spectres de diffusion Raman des composés à l'état polycristallin ont été enregistrés à 77 K avec un laser Hélium-Néon de 15 mW sur des spectromètres Coderg PH1 et Dilor RTI 30.

Attribution des fréquences expérimentales

Comme pour les complexes phénylcarbyniques, nous utilisons les résultats et les conventions de Varsanyi [7-8] pour le noyau phénylique. Pour le fragment métallocarbynique, nous nous référons à nos travaux antérieurs [1-4].

(a) *Modes de vibration du radical phényle para-disubstitué.* De même que pour les complexes monosubstitués phénylcarbyniques [3], nous utilisons la notation correspondant au *p*-di- "léger" de Varsanyi [8].

Afin de simplifier la discussion, nous avons regroupé ci-dessous, les résultats théoriques et expérimentaux sur lesquels nous nous basons: la corrélation (Tableau 4) qui nous permet de repérer les modes dérivés de ceux du benzène dans la symétrie D_{2h} et de connaître leur activité; le classement des modes de vibration du radical phényle en fonction des déplacements atomiques (Tableau 5) qui précise également les fréquences ne variant pratiquement pas lors de la *para*-substitution; les rapports isotopiques (Tableau 6) observés lors de substitutions H-D sur le noyau benzénique

TABLEAU 4

ETUDE DE LA CORRÉLATION ENTRE LES SYMÉTRIES D_{6h} ET D_{2h} POUR LES MODES DE VIBRATION DU RADICAL PHÉNYLE

D_{6h}	D_{2h}		
A_{1g}	A_g	1, 6a, 7a, 8a, 9a	(R)
A_{2g}	B_{1g}	10a	(R)
B_{1g}	B_{2g}	4, 5, 10b	(R)
B_{2g}	B_{3g}	3, 7b, 8b, 9b	(R)
E_{1g}			
E_{2g}			
A_{1u}	A_u	16a, 17a	(IR)
A_{2u}	B_{1u}	12, 13, 18a, 19a, 20a	(IR)
B_{1u}	B_{2u}	14, 15, 18b, 19b, 20b	(IR)
B_{2u}	B_{3u}	11, 16b, 17b	(IR)
E_{1u}			
E_{2u}			

de quelques molécules type; et les domaines de fréquences habituels, d'après la littérature, pour divers modes du radical phényle dans quelques cas de *para*-di-substitution (Fig. 3).

Notre proposition d'attribution des fréquences vibrationnelles (Tableau 7) précise à chaque fois le numéro des arguments sur lesquels nous nous sommes appuyés:

- (1) bande pour laquelle la règle de sélection IR/R est bien respectée (Tableau 4),
- (2) raie dont l'intensité est comparable aux valeurs observées pour divers composés cités dans la littérature (Tableau 6),
- (3) présente une valeur plausible pour le déplacement isotopique (Tableau 6),
- (4) se trouve un domaine restreint et ne changeant pas avec la substitution (Fig. 3),
- (5) correspond aux différentes caractéristiques du Tableau 5, en particulier pour les vibrations qui ne dépendent pas du type de substitution et dont le domaine de fréquence reste inchangé,
- (6) attribution provisoire qui a besoin d'être confirmée ultérieurement.

(b) *Modes de vibration des fragments organométalliques* En ce qui concerne les élongations des groupements carbonyles, nous avons déjà vu qu'il était possible de les dénombrer de plusieurs manières différentes.

Par la méthode directe, en tenant compte du fait que la molécule présente la symétrie D_{2h} , on obtient le résultat suivant: $\Gamma_{CO}^{D_{2h}} = 2 A_g + B_{2g} + B_{3g} + 2 B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$.

Par corrélation, par contre, on peut mieux mettre en évidence la correspondance avec la symétrie locale C_{4v} . Les schémas des modes de vibration (Fig. 4) et le tableau de corrélation (Tableau 7) permettent ainsi une attribution aisée des raies observées par comparaison avec celles des complexes carbyniques simples.

Les fréquences d'élongation $\nu^+(M\equiv C)$ de I et III se trouvent respectivement à 1380 et 1335 cm^{-1} . Ces bandes sont accompagnées de satellites analogues à ceux obtenus pour les carbynes. Dans les dérivés deutériés, on observe les raies très fortes correspondantes en diffusion Raman (1377 (II); 1335 cm^{-1} (IV)). Par contre, en absorption infrarouge, la fréquence est nettement abaissée à 1235 (II) et 1231 cm^{-1} (IV). Ces déplacements ne peuvent s'expliquer que par un couplage important entre

TABLEAU 5

CLASSIFICATION DES MODES DE VIBRATION DU RADICAL PHÉNYLE EN FONCTION DES DÉPLACEMENTS ATOMIQUES

*Vibrations tangentielles:*Vibrations d'élongation C-C: 8a^a, 8b^a, 19a^a, 19b^a, 14^aVibrations de déformation C-X dans le plan du squelette: 9b^c, 15^cVibrations de déformation C-H dans le plan du squelette: 3^a, 9a^a, 18a^a, 18b^a*Vibrations radiales:*Vibrations du squelette: 1^a, 12^b, 6a^b, 6b^aVibrations d'élongation C-X: 7a^b, 13^bVibrations d'élongation C-H: 2^a, 7b^a, 20a^a, 20b^a*Vibrations hors du plan:*Vibrations du squelette: 4^a, 16a^a, 16b^aVibrations C-X: 5^a, 17b^aVibrations C-H: 10^a, 10b^b, 11^b, 17a^a

^a Vibration ne dépendant pas du type de substitution. ^b Vibration dépendant fortement du substituant, en particulier en ce qui concerne la fréquence. ^c Vibration dépendant du substituant mais dont la fréquence se trouve dans un domaine restreint.

cette vibration et celles du noyau phényle, en particulier le mode 13 de même type de symétrie. Ceci confirme de nouveau l'interprétation que nous avons donnée dans un précédent travail et indique que l'ensemble du motif triatomique $M\equiv C-C$ doit être pris en compte pour pouvoir expliquer le comportement physico-chimique des carbynes.

Les modes d'élongation $\nu(M-C_{eq})$ et de déformation $\delta(M-C-O)$ peuvent être attribués par filiation avec ceux des complexes phénylcarbyniques correspondants. Ainsi $\delta_e^+(CrCO)$, $\delta_e^-(CrCO)$, $\delta_e^-(CrCO)$, $\delta_e^+(CrCO)$, $\delta_{al,op}^+(CrCO)$, $\delta_{al,op}^-(CrCO)$ et $\delta_{bl,op}^-(CrCO)$ se trouvent respectivement à : 647, 644, 616, 628, 548, 547 et 494 cm^{-1} et $\nu_{al}^+(Cr-C(4))$, $\nu_{al}^-(Cr-C(4))$, $\nu_e^+(Cr-C(4))$ et $\nu_e^-(Cr-C(4))$ à : 413, 414, 403 et 397 cm^{-1} . Pour le complexe de tungstène, $\delta_{e,ip}^-(WCO)$, $\delta_{e,ip}^+(WCO)$, $\delta_{al,op}^+(WCO)$,

(Suite sur le page 203)

TABLEAU 6

DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES DES VIBRATIONS DU RADICAL PHENYLE

	<i>p</i> -Di-"light"		<i>p</i> -Di-"heavy"		Carbyne	
	<i>p</i> -Xylène (ρ)	<i>p</i> -Difluoro-benzène (ρ)	<i>p</i> -Dibromobenzène (ρ)	<i>p</i> -Dibromobenzène (ρ)	<i>p</i> -disubstitué	
8a	1.02vs (R)	1m (R)	1.01w (R)	1.02vs (R)	(R)	
8b	1.01w (R)	—	—	1.02m (R)	(R)	
19a	1.07s (IR)	1.04vs (IR)	1.08vs (IR)	1.03s (IR)	(IR)	
19b	1.02w (IR)	1.08w (IR)	1.06s (IR)	1.05m (IR)	(IR)	
14	1.03vw (IR)	1.00w (IR)	—w (IR)	1.04w (IR)	(IR)	
9b	1.06w (R)	—	1.09w (R)	1.01w (R)	(R)	
15	1.01s (IR)	1.00s (IR)	1.05m (IR)	1.01m (IR)	(IR)	
3	1.35m (IR)	1.27m (R)	1.30vw (R)	—		
9a	1.35m (R)	1.35m (R)	1.36m (R)	1.36vs (R)	(R)	
18a	1.30w (IR)	1.18m (IR)	1.20m (IR)	1.36w (IR)	(IR)	
18b	1.34m (IR)	1.35m (IR)	1.34s (IR)	1.34m (IR)	(IR)	
1	1.05vs (R)	1.10vs (R)	1.03s (R)	1.02s (R)	(R)	
12	0.94w (IR)	1.07vs (IR)	1.08s (IR)	1.01m (IR)	(IR)	
6a	1.00vs (R)	1.00m (R)	1.05m (R)	1.00s (R)	(R)	
6b	1.03s (R)	1.03m (R)	—	1.03vs (R)	(R)	
7a	1.01vs (R)	1.01vs (R)	1.02vs (R)	1.01w (R)	(R)	
13	1.03w (IR)	1.07vs (IR)	—	1.02s (IR)	(IR)	
2	1.34vs (R)	1.33vs (R)	1.33s (R)	—		
7b	1.35m (R)	(1.33) (R)	—	—		
20a	1.38m (IR)	1.34m (IR)	1.05vs (IR)	—		
20b	1.33s (IR)	1.32m (IR)	1.34w (IR)	—		
4	1.08w (R)	1.15w (R)	[1.14]s (R)	1.06w (R)	(R)	
16a	—	—	—	—		
16b	1.15s (IR)	1.19vs (IR)	1.16m (IR)	1.00s (IR)	(IR)	
5	1.29vw (R)	—vw (R)	1.19vw (R)	1.16w (R)	(R)	
17b	1.19vs (IR)	1.13vs (IR)	1.19vs (IR)	1.13s (IR)	(IR)	
10a	1.32m (R)	—w (R)	1.29m (R)	—		
10b	1.03s (R)	1.02m (R)	1.07m (R)	1.01w (R)	(R)	
11	1.16w (IR)	1.02s (IR)	[1.00]	—		
17a	1.30vw (IR)	—	1.20vw (IR)	—		

TABLEAU 7

ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES POUR LES DOUBLES CARBYNES

(vw, très faible; w, faible; m, moyen; s, fort; vs, très fort; ?. attribution incertaine.)

I		II		III		IV		Attribution et remarques (voir texte)	Explications
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR		
2127w		2299vw				2302vw		2(D)	(3)
	2117vs	2126w	2120s (2124)s ^a	2119w	2105s	2119w	2105vs (2116)s ^a		
2071w		2071w		2081w	2075m	2081w		} $\nu_{\text{ai}}^{\pm}(\text{C-O})$ } $\nu_{\text{bi}}^{\pm}(\text{C-O})$	
2040w	2037vs	2060vw 2039w	-vs (2045)vs ^a	2049w	2048vs	2072vw 2050w	-vs (2058)*		
2023w	2021vs	2022w	-vs	2040w	2038vs	2038w	-vs	} $\nu_{\text{e,e}^{\pm}}(\text{C-O})$	
1734vw 1665vw				1734vw 1669vw					
		1652vw 1647vw 1620vw 1591vw 1566m 1559vw			1654vw 1648vw				
1583vs				1573vs		1563w	1568vw	8a(H)	(1-5)
	1578vw								
1574s,sh		1549vs		1564s,sh		1537vs		8b(H) 8a(D)	(1,3-5)
		1539m 1529vw	1545vw			1527w		8b(D)	
	1501m			1517vw	1488m		1515vw	19a(H)	(1-5)

1494vw		1476vw		1467vw		1440sh	19a(D)	
1485vw		1469vw				1429m		
1469vw			1489vw					
			1450s					
1432m					1421vw		19b(H)	(1,3-5)
	1396m				1397m		} $\nu^{\pm}(\text{M}\equiv\text{C})$	
1386vs				1383m				
1379vs		1377vs		1377m				
					1365w	1354m		
						1341sh,s		
1372vs			1365w,br ^a	1352vs	1336vs			
		1345w						
1352s				1347vs		1335vs		
	1342sh							
1332m				1321w,sh		1319m		
	1327m							
		1323m				1321m	19b(D)	
		1322w						
		1313w						
1293w				1312vw			3(H)	(1,2,4,5)
	1294vw				1282vw		14(H)	
		1306w				1302w		
	1268vw							
			1248m		1265w	1286vw		
			1235s			1270vw	14(D)	(?)
						1250w	$\nu(\text{M}\equiv\text{C})$ (II,IV)	Important couplage avec 19a(D)
						1231s		(1,3)
1275w		1261w		1263m		1256w	7a(H,D)	
	1260w,sh							
				1219vw				
	1235vw				1238vw			
	1214vw				1204vw			
1195m						1186vw		
1176vs				1178vs			9a(H)	(1,3-5)
	1173vw				1176vw			

TABLEAU 7 (suite)

I	II		III		IV		Attribution et remarques (voir texte)	Explications
	IR	R	IR	R	R	IR		
1162w			1163m,sh 1149w,sh					
1115vw	1125vw			1120vw			18b(H)	(1,3-5)
1095vw	1107w			1107m				
					1069vw			
				1010w			18a(H)	(1,4,5)
	1012vw 995w,sh		1072vw 1026vw			1022vw		
	983vs	958vs	974s 944w	978s		980w 960m	13 1 5(H)	(1-3) (1-3,5)
977s	942vw 904w,sh					935w		
	888m 874w,sh		879vw	873vw 888m 871w		869m	12	
		866vs				830w	9a(D)	
	833vs		821vw	827vs				(1-5)
	743m	817w	781vw	743m		825m	17b(H) 18b(D) 5(D)	
					814w			
							11(H)?	Analogie avec les carbonynes
						745sh 736m	18a(D) 17b(D) 4(H)?	(1,2,4)
734w			734w					

715w	733vw,sh	699w 690w 665s	704vs	666m	684m 676s	665w	4(D) 6(b)(H,D) (1-5)
686vs		650vw	647vw 616m	644s 628vs	598ep 595vw	643s 598vs	δ^- (CrCO) δ^+ (CrCO) δ^- (CrCO) δ^+ (CrCO)
559w		595vw	548vs	565s	562s	562s	16b (1-3 et réf. 9)
539w 508m		542vs	548m	547vs	546s	547s	$\delta_{\text{tip}}^{\pm}$ (WCO) $\delta_{\text{a,op}}^{\pm}$ (CrCO) $\delta_{\text{f,op}}^{\pm}$ (WCO) $\delta_{\text{a,op}}^{\pm}$ (WCO)
476m		505vs	470s	494vw	469s	498vw	$\delta_{\text{h}_1,\text{op}}^-$ (CrCO) 6a(H,D) (1-3,5)
408w,sh		475vw 455w	413vw	470w 414sh	409sh	418w	$\delta_{\text{b}_1}^+$ (WCO) δ^{\pm} (Cr-C(4))
399m		406w,sh	403m	397s	402m	401m	δ_c^{\pm} (Cr-C(4)) $\bar{\delta}_{\text{b}_1}^{\pm}$ (W-C(4))
		398m	381vw 374vw	408m			

TABLEAU 7 (suite)

I		II		III		IV		Attribution et remarques (voir texte)	Explications
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR		
	365w								
		350vw		357w		354w	350w	10b(H.D)	(1,2)
338w,sh				352w,sh				νe^+ (W-C(4))?	
332w		339w		346vw				$\nu e'^+$ (W-C(4))?	
		332w		338vw				15	(1-3)
	329vs		330vs		338m		335m	νe^- (W-C(4))	
				320vw					
				274m		272m		9b	
207w,sh		261w							
199m		205sh		211w		202w		ν^+ (Cr-Br)	
189vw		198s						ν^\pm (W-Br)	
	186vs		180vs						

^a Fréquence observée en solution CH₂Cl₂.

$\delta_{a1,op}^-$ (WCO) et $\delta_{b1,op}^-$ (WCO) apparaissent respectivement à : 542, 539, 508, 505 et 455 cm^{-1} et ν_{b1}^+ (W-C(4)), ν_{b1}^+ (W-C(4)) à 399 et 397 cm^{-1} .

Par contre, notre attribution du mode $\delta_{c,1p}^+$ (WCO) à 559 cm^{-1} reste à vérifier et celle de ν_e^+ (W-C(4)), ν_e^+ (W-C(4)) et ν_e^- (W-C(4)) à 338, 332 et 339 cm^{-1} est également provisoire.

Enfin ν_{a1}^+ (W-Br) et ν_{a1}^- (W-Br) apparaissent à des fréquences basses à 189 et 186

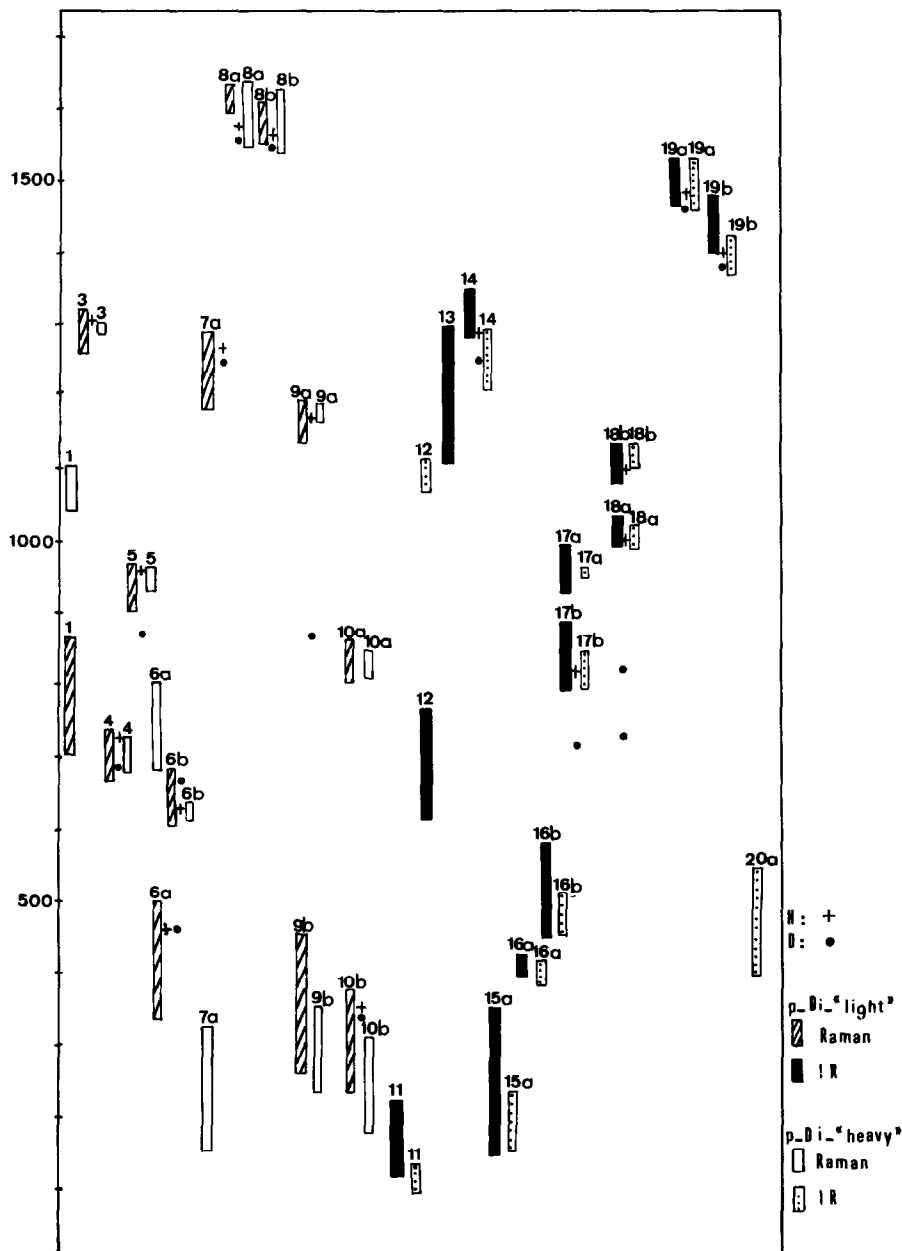


Fig. 3. Domaines de variation des fréquences de vibration du noyau phényle *para*-disubstitué.

cm^{-1} et nous pensons qu'il en est de même pour $\nu_{a_1}^+(\text{Cr-Br})$ et $\nu_{a_1}^-(\text{Cr-Br})$ à 211 et 202 cm^{-1} même si pour ces derniers l'intensité semble relativement faible.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 8.

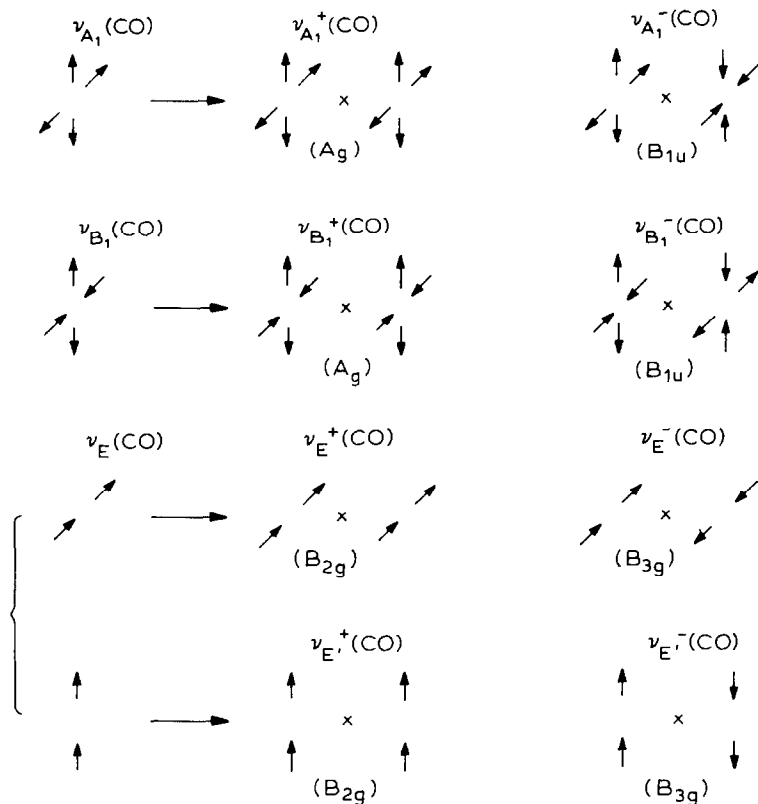


Fig. 4. Schéma des modes de vibration des groupements carbonyles.

TABLEAU 8

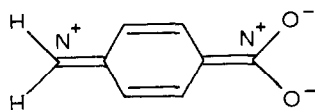
TABLEAU DE CORRÉLATION POUR LES GROUPEMENTS CARBONYLES ENTRE LA SYMÉTRIE C_{4v} ET LA SYMÉTRIE D_{2h}

C_{4v}	D_{2h}
	$2 A_g$
$2 \times A_1$	B_{2g}
$2 \times B_1$	B_{3g}
$2 \times E$	$2 B_{1u}$
	B_{2u}
	B_{3u}

Discussion

Dans cette première étude, nous limiterons notre discussion à l'influence des fragments carbyniques sur la distribution électronique du cycle benzénique en considérant plus particulièrement l'exemple des deux modes de vibration 17b et 19a du groupement phényle *para*-disubstitué. 17b, aussi appelé "mode parapluie", correspond à des vibrations CH hors du plan. Dans certains benzènes monosubstitués et *para*-disubstitués, sa fréquence se trouve au dessus du domaine spectral habituel [10–13]. Cette augmentation est due au caractère électrophile des substituants, tendant à faire baisser la charge électronique π du noyau aromatique. Ces observations sont en accord avec la théorie de réhybridation des orbitales durant la vibration [14]. En effet lors de la déformation CH hors du plan, l'orbitale sp^2 liante du carbone tend à suivre le mouvement de l'atome d'hydrogène, et rentre ainsi dans le champ des électrons π , et par recouvrement avec ces électrons, il y a réhybridation avec acquisition d'un certain caractère sp^3 . Donc, quand la densité électronique π est diminuée, l'orbitale hybride du carbone a plus de difficulté à suivre l'hydrogène. La constante de force est donc relativement plus élevée, ainsi que la fréquence. Pour des benzènes monosubstitués, le domaine spectral de ce mode est de 720 à 760 cm^{-1} et peut s'élever jusqu'à 808 cm^{-1} si le substituant est électrophile, (PhCOOH). Pour des benzènes *para*-disubstitués, le domaine spectral s'étend de 800 à 820 cm^{-1} et peut aller jusqu'à 895 cm^{-1} si le substituant est électrophile (*p*-quinone). Les valeurs observées ici (BrCrPh: 777, BrWPh: 774, (BrCr)₂Ph: 827 et (BrW)₂Ph: 833 cm^{-1}) montrent que la charge électronique π du noyau phényle est légèrement abaissée lors de la substitution par un fragment carbynique. Bellamy [15] a mis en évidence le même phénomène en portant la somme des constantes de Hammett σ en fonction de la fréquence du mode 17b. Il a montré que cette relation, démontrée pour les substituants contenant un groupement insaturé en conjugaison avec le cycle phényle, donne toujours une valeur de σ voisine de zéro dans les autres cas.

Le mode 19a correspond aux vibrations d'élongation C–C du cycle phényle. Dans son étude des dérivés du nitrobenzène *para*-substitué [16] Brown a montré que la fréquence correspondante dépendait aussi de la constante de Hammett σ . Pour lui, elle est plus élevée quand l'ordre des deux liaisons C–C parallèles à l'axe de la disubstitution augmente, c'est-à-dire dans le cas de substituants ayant des σ plus bas. C'est ainsi que pour des nitrobenzènes, Brown arrive à des formes mésomères comme:



Lorsque l'on passe de la simple phénylcarbyne à la double carbyne, il y a une légère augmentation de la fréquence du mode 19a. Ceci nous montre que le fragment carbynique influence la répartition électronique π du noyau phényle, en tendant à localiser un peu plus les électrons π sur les liaisons parallèles à l'axe de la molécule, même si, cet effet, est trop faible pour pouvoir être mis en évidence par diffraction des rayons X [17].

L'effet d'hyperconjugaison présenté par ces carbynes est en cours d'étude et fera l'objet d'un prochain article.

Préparation

Toutes les préparations ont été effectuées sous atmosphère d'azote et avec des solvants déshydratés saturés d'azote.

III est préparé à partir de μ -[*p*-phényl-bis[(éthoxy)carbène]]-bis(pentacarbonyle de chrome) (**3**).

Préparation de 3. 4.4 g de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (20.0 mmol) sont mis en suspension dans 200 ml de THF à 0 °C et on y ajoute 10 mmol de *p*-phényldilithium en agitant. Après une heure, on élimine le solvant sous vide, puis on reprend la substance jaune-brun dans 200 ml d'eau. On alcoyle le produit avec $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$. Les produits de la réaction (de couleur rouge) sont extraits par de l'éther, filtrés sur Na_2SO_4 et du gel de silice, puis séparés par chromatographie, d'abord avec du pentane, puis avec une solution de pentane/ CH_2Cl_2 (5/1) sur du gel de silice à -25 °C. On laisse cristalliser le produit correspondant à la 3ème zone (rouge sombre) de la solution pentane/ CH_2Cl_2 et on obtient des cristaux de **3** de couleur rouge-violet (décomp. à 134 °C). Rendement: 2.8 g soit 49% à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Analyse: Trouvé: C, 46.32; H, 2.46; Cr, 18.08. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ (M_{mol} : 574.4) calc.: C, 46.10; H, 2.46; Cr, 18.11%. Masse moléculaire par spectroscopie de masse: 574.

Préparation de III. On fait réagir 1.4 ml (14 mmol) de BBr_3 dans une solution de 4.0 g de **3** (6.5 mmol) dans 120 ml de dichlorométhane à -30 °C et on agite pendant 3 h. La solution est concentrée sous vide puis on précipite le complexe carbynique avec 200 ml de pentane à -50 °C. Le précipité est séché sous vide pendant 2 h. puis repris par un peu de CH_2Cl_2 . On effectue ensuite une chromatographie à -40 °C sur du gel de silice. L'éluant (orange) est concentré à -20 °C et refroidi à -75 °C. Il se forme des cristaux de couleur orange (décomp. à 45 °C). Rendement: 3.6 g soit 85% à partir de **3**. Analyse: Trouvé: C, 32.53; H, 0.83; Cr, 16.96. $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ (M_{mol} : 588.0) calc.: C, 32.68; H, 0.69; Cr, 17.68%

IV est préparé à partir de μ -[*p*-phényl-*d*₄-bis[(éthoxy)carbène]]bis(pentacarbonyle de chrome) (**4**).

Préparation de 4. Pour obtenir *p*-phényl-*d*₄-dilithium, on fait réagir 2.5 g (10.5 mmol) de *p*-dibromobenzène-*d*₄ avec du lithium [18] dans THF à -40 °C. On opère ensuite comme pour **3** en utilisant 4.4 g (20 mmol) de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans THF. Rendement: 2.3 g soit 39.6% à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Préparation de IV. A partir de **4**, on procède comme pour III en utilisant 2.0 g (3.25 mmol) de **4** et en faisant réagir avec 0.7 ml (7 mmol) de BBr_3 à -30 °C. Cristaux de couleur orange. Rendement: 1.6 g soit 80% à partir de **4**.

I est préparé à partir de μ -[*p*-phényl-bis[(éthoxy)carbène]]-bis(pentacarbonyle de tungstène) (**1**).

Préparation de I. On fait réagir 13.6 g (38.8 mmol) de $\text{W}(\text{CO})_6$ dans 200 ml de THF à 0 °C avec 19.3 mmol de *p*-phényldilithium. L'alcoylation se fait avec $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$ dans l'eau. La préparation se fait ensuite comme pour **3**. La chromatographie avec une solution de pentane/ CH_2Cl_2 (10/1) donne un intermédiaire rouge qui est constitué principalement de [(4-bromophényl)(éthoxy)carbène]-pentacarbonyle de tungstène. Avec une solution de pentane/ CH_2Cl_2 (1/1), on obtient par chromatographie le produit désiré après cristallisation. Cristaux de couleur rouge-violet (Pt. de fusion 157 °C). Rendement: 6.7 g soit 41% à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$. Analyse: Trouvé C, 31.61; H, 1.79; O, 43.52; W, 22.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{W}_2$ (M_{mol} : 838.1) calc.: C, 31.52; H, 1.68; O, 43.87; W, 22.91%. Masse moléculaire par spectroscopie de masse 838.

Préparation de I. On fait réagir 2.1 g (2.5 mmol) de **1** dans 50 ml de CH_2Cl_2 à -25°C avec 0.6 ml (6 mmol) de BBr_3 pendant une heure, lorsque la couleur vire brusquement du rouge sombre au jaune. On concentre le mélange jusqu'à 10 ml et le complexe carbynique est précipité avec du pentane à -50°C . L'excès de BBr_3 est éliminé sous vide poussé. On opère ensuite comme pour III. On obtient des cristaux de couleur jaune d'or (décomp. à 77°C). Rendement: 1.9 g soit 88% à partir de **1**. Analyse: Trouvé: C, 31.61; H, 1.79; O, 22.47; W, 43.52. $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_8\text{W}_2$ (M_{mol} : 851.8) calc.: C, 31.52; H, 1.68; O, 22.90; W, 43.87%.

II est préparé à partir de μ -[*p*-phényle-*d*₄-bis[(éthoxy)carbène]]-bis(penta-carbonyle de tungstène) (**2**).

Préparation de 2. Comme pour **4**, on fait réagir 7.0 g (20 mmol) de $\text{W}(\text{CO})_6$ avec 11 mmol de *p*-phényle-*d*₄-dilithium dans THF et alcoyler avec $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$. On opère ensuite comme pour **3**. On obtient des cristaux de couleur rouge-violette. Rendement: 1.5 g soit 35% à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$. Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{D}_4\text{O}_{12}\text{W}_2$ (M_{mol} 842.1), par spectroscopie de mass 842.

Préparation de II. On fait réagir 1.3 (1.5 mmol) de **2** à -30°C avec 0.3 ml (3 mmol) de BBr_3 et on travaille comme pour III. On obtient des cristaux de couleur jaune d'or. Rendement: 1.0 g soit 82% à partir de **2**.

Literature

- 1 E.O. Fischer, Nguyen Quy Dao et W.R. Wagner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 51; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 50.
- 2 Nguyen Quy Dao, E.O. Fischer, W.R. Wagner und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2552.
- 3 Nguyen Quy Dao, E.O. Fischer, C. Kappenstein, *Nouveau J. Chimie*, 4 (1980) 85.
- 4 Nguyen Quy Dao, H. Fevrier, M. Jouan et E.O. Fischer *Nouveau J. Chimie*, 7 (1983) 719.
- 5 W. Roll, Dissertation, Technischen Universität München, 1981.
- 6 L'inversion entre les types B_1 et B_2 par rapport à la publication 3 est dû au fait que dans notre étude, nous avons choisi de placer les groupements carbonyles dans les plans σ_v et non σ_d (groupe de symétrie C_{4v}).
- 7 G. Varsanyi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Academic Press, New-York, 1969.
- 8 G. Varsanyi, *Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*, Adam Hilger, London, 1974.
- 9 F.F. Bentley and E.F. Wolfarth, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 165.
- 10 Travaux actuellement en cours au laboratoire.
- 11 M. Margoshes and V.A. Fassel, *Spectrochim. Acta*, 7 (1955) 14.
- 12 M.St.C. Flett, *J.-Chem. Soc.*, (1951) 962.
- 13 L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1957, p.68.
- 14 R.D. Kross, V.A. Fassel and M. Margoshes, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1332.
- 15 L.J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2818.
- 16 J.F. Brown Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6341.
- 17 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 339.
- 18 U. Schöllkopf, dans *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd XIII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 148, 1970.