

- [19] K. Mislow, M. Axelrod, D. R. Rayner, H. Gotthardt, L. M. Coyne & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 87, 4958 (1965).
- [20] K. Mislow, Rec. chem. Progress 28, 217 (1967).
- [21] K. Mislow, "Introduction to Stereochemistry", p. 51, W. A. Benjamin, Inc., New York, N.Y., 1965.
- [22] R. S. Cooke & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 92, 2739 (1970).
- [23] A. G. Schultz & R. H. Schlessinger, Chem. Commun. 1970, 1294.
- [24] A. G. Schultz & R. S. Schlessinger, Chem. Commun. 1970, 1051.
- [25] N. Heap & G. H. Whitham, J. chem. Soc. (B) 1966, 164.
- [26] J. K. Crandall, J. P. Arrington & C. F. Mayer, J. org. Chemistry 36, 1428 (1971).
- [27] W. A. C. Brown, G. Eglinton, J. Martin, W. Parker & G. A. Sim, Proc. chem. Soc. 1964, 57; G. Eglinton, J. Martin & W. Parker, J. chem. Soc. 1965, 1243.
- [28] C. Ganter & J.-F. Moser, Helv. 52, 967 (1969).
- [29] V. Prelog, J. Norymberski & O. Jeger, Helv. 29, 360 (1946).
- [30] J. Rouzaud, G. Cauquil & L. Giral, Bull. Soc. chim. France 1964, 2908.

247. Etude des composés d'addition des acides de Lewis - XXXV [1]

Note sur les composés d'addition entre amides et, respectivement, PdCl₂ et PtCl₂

par J. M. Gioria et B. P. Susz

Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Genève et
Laboratoire de Recherche d'Oxy Metal Finishing Genève

(5 VII 71)

Summary. The adducts of dimethylformamide, diethylformamide, dimethylacetamide and diethylacetamide with PdCl₂ and PtCl₂ have been prepared and the IR. spectra of the compounds in *nujol* mull or in CH₂Cl · CH₂Cl solution are studied. The lowering of the carbonyl frequency (amide I) shows that the metal is linked by a dative bond to the amide oxygen atom acting as a donor; the lowering is about 33 to 59 cm⁻¹.

The decrease of the frequency of the carbonyl group vibration, observed in these cases as for other addition compounds of Lewis acids, is due to an intramolecular electronic displacement in the direction of the amid oxygen atom.

Introduction. – Au cours des recherches du laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Genève sur les composés d'addition entre acides de Lewis et donneurs électroniques porteurs de groupe carbonyle: cétones, esters, acides, chlorures d'acyle, aldéhydes et quinones [1] à [4], la présence d'une liaison covalente dative entre l'oxygène du groupe carbonyle et le métal de l'acide de Lewis a été confirmée dans chaque cas par un abaissement de la fréquence carbonyle en spectrographie IR.

Penland, Mizushima, Curran & Quagliano [5] ont étudié, entre autres, les complexes de PdCl₂ et PtCl₂ avec l'urée, molécule dans laquelle un atome d'azote est associé au groupe carbonyle comme donneur électronique potentiel. Basant leur interprétation sur les spectrogrammes IR., ils sont arrivés à la conclusion que pour ces complexes des types, respectivement:

M(urée)₂Cl₂ avec M = Pd, Pt, Zn, Cu et [M(urée)₆]Cl₃ avec M = Fe, Cr,

la liaison se produisait entre un atome d'azote de chaque molécule d'urée et l'ion

métallique dans le cas du Pt et du Pd, alors que pour Fe, Cr, Zn et Cu, chaque molécule d'urée était liée par son oxygène à l'ion métal.

Il était dès lors intéressant d'utiliser comme donneurs électroniques d'autres amides et, comme acides de *Lewis*, des chlorures de métaux nobles tels que PdCl₂ et PtCl₂, afin d'établir si la liaison se produit sur l'azote comme dans l'urée ou sur l'oxygène comme dans le cas des cétones, quinones, acides, chlorures d'acyles, esters et aldéhydes.

L'objet de la présente recherche est la préparation et l'étude par spectrographie IR. des composés d'addition des diméthylformamide, diéthylformamide, diméthylacétamide et diéthylacétamide avec PdCl₂ et PtCl₂. Ces chlorures ne sont pas des accepteurs électroniques «spectroscopiquement énergiques», comme l'est par exemple TiCl₄, mais ils peuvent cependant provoquer des modifications de la densité électronique de la liaison carbonyle et un abaissement du nombre d'ondes $\omega(\text{C}=\text{O})$ associé à la présence du groupe carbonyle. Pour la spectrographie IR. les composés d'addition ont été examinés, soit dispersés dans le nujol, soit dissous dans le chlorure d'éthylène.

On trouve dans la littérature un certain nombre d'articles concernant la préparation et l'étude par spectrographie IR. des composés d'addition de ces amides avec des chlorures de métaux non nobles tels que SnCl₄ [6], CdCl₂ [6] [7], ZnCl₂ [8], FeCl₃ [8], CrCl₃ [8], UO₂Cl₂ [9], NiCl₂ [10], BCl₃ [11], AlCl₃ [12], TiCl₄ [12] [13], SiCl₄ [14], CuCl₂ [15], UCl₄ [16], HfCl₄ et ZrCl₄ [17].

Quant aux métaux nobles, très peu d'études ont été publiées. Citons *Morelli, Ugo, Conti & Donati* [18] qui ont étudié le rôle du diméthylformamide (DMF) dans l'interaction des oléfines avec PdCl₂ avec formation du complexe intermédiaire PdCl₂(DMF)₂.

Wayland & Schramm [19] ont également publié un article sur la réaction du chlorure de palladium(II) avec une série de ligands organiques dont divers amides. Des perchlorates et tétrafluoroborates du type [PdL₄]X₂ et des complexes neutres du type [PdL₂Cl₂] avec L = DMF, diméthylacétamide (DMA), N-méthylformamide (NMF) ou N-méthylacétamide (NMA), ont été préparés et partiellement caractérisés. Les auteurs ont admis que l'oxygène du groupe amide était le site donneur principal, parce que dans les spectres IR. des complexes, la bande d'absorption $\omega(\text{C}=\text{O})$ est déplacée vers des fréquences plus basses; ils ont constaté également que la bande $\delta(\text{OCN})$ était déplacée vers des fréquences plus élevées.

Comme *Kaufmann & Leroy* l'avaient signalé dans leur étude sur DMF et ses complexes avec UO₂Cl₂, la bande $\omega(\text{C}=\text{O})$ n'est pas une bande de vibration pure: leur analyse en coordonnées normales montre qu'il existe un important couplage entre les vibrations de valence des liaisons C=O et C-N et un couplage moindre avec la déformation de l'angle H-C-O [20]¹⁾.

Pivcová & Schneider [15], qui ont préparé quelques complexes avec NMA, dont PdCl₂(CH₃CONHCH₃)₂, ont également noté une diminution de la fréquence de la bande $\omega(\text{C}=\text{O})$ «amide I» et en ont tiré la conclusion que la liaison se produisait entre le métal et l'oxygène de l'amide.

¹⁾ Nous remercions MM. *Kaufmann* et *Leroy* de leur communication complémentaire privée.

Partie expérimentale. – 2.1. *Produits utilisés:* DMF *puriss.*, Eb. 152–154°; DMA *puriss.*, Eb. 163–165°; DEA *purum*, Eb. 183–186°; DEF *purum*, Eb. 61–63°; éther *puriss. absolut.* sur sodium, Eb. 35–36°; tétrachlorure de carbone *puriss.*, redistillé sur P₂O₅, Eb. 76–77°, chlorure d'éthylène *puriss.*, Eb. 82–83°; tous *Fluka*. PdCl₂, *Métaux Précieux*, 57,4% Pd; PtCl₂, *Engelhard* ou *Fluka*, 74% Pt.

2.2. *Préparation des composés d'addition.* – 2.2.1. *Avec PdCl₂:* On dissout à 70° PdCl₂ dans un gros excès d'amide. La liqueur brune est débarrassée de PdCl₂ non dissous, par filtration sur «Sel-Bestos» (amiante sous forme d'ouate). Le composé d'addition est précipité par adjonction de CCl₄, d'éther ou d'isopentane, suivant les amides. Bien que ces composés ne soient pas sensibles à l'humidité, nous les avons filtrés sur verre fritté à l'abri de l'humidité, lavés deux fois avec CCl₄, de l'éther ou de l'isopentane, puis séchés sous pression réduite.

2.2.2. *Avec PtCl₂:* Nous avons dû utiliser une méthode un peu différente. On laisse réagir durant 24 h à 50° PtCl₂ en suspension et l'amide en excès dans du tétrachlorure de carbone. On filtre sur verre fritté, lave avec CCl₄ et sèche sous vide.

2.2.3. *Analyses:* Le carbone²⁾ et l'hydrogène²⁾ ont été dosés selon *Pregl*, Pd par réduction du complexe avec de l'acide formique, Pt²⁾ par calcination dans un courant d'hydrogène du résidu obtenu lors du dosage de C et de H, et Cl par potentiométrie argentométrique.

A l'exception de PdCl₂ · (DEF), tous nos composés sont du type MCl₂ · 2amides (Tableau 1).

Tableau 1. *Etat, aspect et composition centésimale des composés d'addition*

Composé d'addition	Etat – Aspect	Analyse élémentaire				
		C %	H %	N %	Cl %	Métal %
PdCl ₂ (DMF) ₂	Poudre brune	Calc. 22,28	4,36	8,66	...	32,89
		Tr. 22,24	4,57	8,60	...	32,60
PdCl ₂ (DMA) ₂	Poudre brune	Calc. 27,33	5,16	7,97	20,17	30,26
		Tr. 27,51	5,45	7,82	21,73	30,30
PdCl ₂ (DEF)	Poudre brune	Calc. 21,57	3,98	5,03	25,4	38,21
		Tr. 21,90	4,19	5,05	24,8	38,22
PdCl ₂ (DEA) ₂	Poudre brune	Calc. 35,35	6,43	6,87	17,39	26,09
		Tr. 35,48	6,34	6,86	16,68	26,05
PtCl ₂ (DMF) ₂	Poudre brune	Calc. 17,48	3,42	6,79	17,20	47,32
		Tr. 17,72	3,66	6,72	...	47,10
PtCl ₂ (DMA) ₂	Cristaux bruns	Calc. 21,82	4,12	6,36	16,10	44,31
		Tr. 21,67	3,98	6,17	...	44,00

2.3. *Spectres d'absorption IR.* L'absorption IR. a été déterminée à l'aide du spectrophotomètre *Perkin Elmer* 521 avec réseaux optiques³⁾. Les composés d'addition ont été examinés en suspension dans le nujol ou en solution dans CH₂ClCH₂Cl dans des cellules à fenêtres de NaCl.

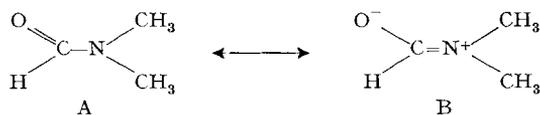
Interprétation des spectres d'absorption IR. – *Vibration de valence C=O (amide I).* Les spectres des amides à l'état liquide présentent une fréquence $\omega(\text{C=O})$ située à 1615–1675 cm⁻¹.

Il s'agit en fait d'une liaison dont la contribution de C=O est importante (voir introduction). *Kaufmann & Leroy* [20] ont indiqué que les bandes spectrales 1679 cm⁻¹

²⁾ Dosages exécutés par le Dr. *K. Eder*, que nous tenons à remercier.

³⁾ Appareil acquis grâce à un subside du *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique*.

de DMF à l'état liquide et 1714 cm^{-1} de cet amide à l'état de vapeur sont cependant caractéristiques du groupement carbonyle. Ces auteurs ont calculé les ordres de liaison N suivants: pour C=O 1,75; pour C–N 1,50; pour N–CH₃ 0,91 et pour C–H 0,90. La molécule semble donc résonner entre les formes limites A et B:



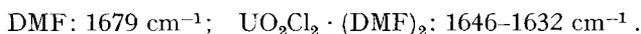
La contribution de la forme polaire est de l'ordre de 15% selon certains auteurs. Evaluant les ordres de liaison pour C=O et C–N dans le complexe $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot (\text{DMF})_3$

Tableau 2. Ordres de liaison N dans $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot (\text{DMF})_3$ selon Kaufmann & Leroy [9]

Composés	$f_{\text{C=O}}$ (mdynes/Å)	$f_{\text{C-N}}$ (mdynes/Å)	$N_{\text{C=O}}$	$N_{\text{C=N}}$
DMF	11,1	8,1	1,75	1,50
$\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot (\text{DMF})_3$	9,5	8,8	1,55	1,65
Différence	– 1,6	0,7	– 0,20	0,15

(X = Cl ou Br) en appliquant la relation de Siebert (cf. tableau 2), ils ont trouvé que l'ordre de la liaison C=O était abaissé d'environ 12% alors que l'ordre de la liaison C–N était augmenté dans la même proportion.

Les spectres de tous les composés d'addition étudiés présentent le remplacement de la fréquence carbonyle de l'amide, de forte intensité, par une fréquence plus basse désignée comme vibration de valence du carbonyle perturbé $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ (tableau 3). Kaufmann & Leroy, par exemple, ont obtenu les résultats suivants:



En se basant sur les résultats obtenus lors de travaux précédents [1] à [4], nous pouvons donc conclure, ici encore, qu'il se forme une liaison dative entre le métal des chlorures de Pd et Pt et l'atome d'oxygène de l'amide. L'addition d'un accepteur électronique tel que PdCl_2 et PtCl_2 affaiblit la constante de force; l'ordre de la liaison et la fréquence diminuent.

Tableau 3. Fréquence «carbonyle» [amide I] (cm^{-1}) d'amides et de leurs composés d'addition avec PdCl_2 et PtCl_2

Amide	$\omega(\text{C=O})$ amide	$\omega(\text{C=O} \rightarrow)$		
	(film liquide)	Complexe avec PdCl_2 (solide)	Complexe avec PtCl_2 (solide)	$\Delta\omega(\text{C=O})$
DMF	1667	1655	–	– 12
DMF	1667	–	1625	– 42
DMA	1631	1591	–	– 40
DMA	1631	–	1598	– 33
DEF	1664	1623	–	– 41
DEA	1629	1578	–	– 51

Ce fait a déjà été établi par *Susz* et coll. [1] [2] [4]; pour définir plus exactement la signification des fréquences carbonyle, ils ont calculé les constantes de force de modèles de complexes du $TiCl_4$. A partir des fréquences observées, ils ont déterminé les constantes de force, les coordonnées de déplacement des atomes et la part des constantes de force dans l'énergie potentielle de vibration. Bien que les abaissements de fréquence que nous avons mesurés soient plus faibles que ceux indiqués par les auteurs cités, il y a lieu de penser que, dans le cas de nos complexes également, la liaison avec l'oxygène du groupe carbonyle provoque une diminution du caractère de double liaison pour les mêmes raisons. *Kaufmann et al.* ont obtenu des résultats analogues aux nôtres pour DMF et $UO_2Cl_2 \cdot (DMF)_2$ [9]. Ainsi, dans une certaine mesure, la liaison C=O tend dans le complexe vers une liaison simple par l'effet, dans le groupe carbonyle, d'un déplacement électronique intramoléculaire dans la direction de l'atome d'oxygène.

Les abaissements de la fréquence carbonyle que nous avons trouvés (*cf.* tableaux 3 et 4) ne sont pas très marqués, comme cela a d'ailleurs été constaté par divers auteurs pour des chlorures de métaux autres que Pd et Pt complexés avec des amides [6] à [17].

Les composés d'addition étudiés sont insolubles dans divers solvants tels que CCl_4 , éther, isopentane, mais ils sont solubles dans CH_2Cl_2 et CH_2ClCH_2Cl . Dans le chlorure de méthylène, il y a très rapidement (en 2 minutes environ) très forte disso-

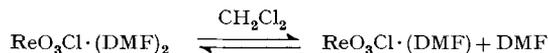
Tableau 4. Fréquences «carbonyle» (amide I) (cm^{-1}) d'amides et leurs composés d'addition avec $PdCl_2$ et $PtCl_2$ (solutions dans le chlorure d'éthylène)

	Amide	Complexe $PdCl_2$	Complexe $PtCl_2$	$\Delta\omega$ (C=O)
DMF	1681	1638	–	– 43
DMF	1681	–	1637	– 44
DMA	1646	1606	–	– 40
DMA	1646	–	1600	– 46
DEF	1671	1618	–	– 53
DEA	1637	1578	–	– 59

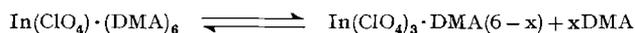
ciation, comme le montrent la disparition de la bande $\omega(C=O \rightarrow)$ et la réapparition de la bande $\omega(C=O)$ de l'amide.

Dans le chlorure d'éthylène, en revanche, la dissociation est beaucoup plus lente; à côté de la bande C=O des complexes qui diminue progressivement d'intensité, celle C=O de l'amide devient de plus en plus intense. Au bout d'une heure, on voit encore très nettement les 2 bandes (*cf.* tableau 4).

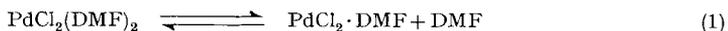
Ce genre de dissociation a été observé par *Ringel & Lehmann* [21] pour le complexe $ReO_3Cl \cdot (DMF)_2$ qui, dans le chlorure de méthylène, subit la réaction:



et par *Carty* [6] pour $In(ClO_4)_3 \cdot (DMA)_6$ qui, également dans le chlorure de méthylène, donne la réaction suivante:



Pour nos composés, d'une manière analogue, on peut supposer que la dissociation du complexe (2:1) se passe en deux temps selon les équations:



Si les réactions se passent effectivement de cette façon, les deux stades doivent se dérouler très rapidement dans le cas de la dissociation dans le chlorure de méthylène. On note une accumulation de PdCl_2 au fond du récipient de dissolution et le spectre de la solution ne donne que la bande C=O de l'amide.

Dans le cas de la dissolution du complexe dans le chlorure d'éthylène, on note également la formation d'un peu de PdCl_2 , mais ensuite on peut observer très longtemps la bande C=O du complexe et celle de l'amide, comme si la dissociation était ralentie d'une façon très nette et tendait vers un état d'équilibre.

La synthèse des composés du chlorure d'or $[\text{AuCl}_3]$ avec les mêmes amides est en cours. Les résultats seront publiés ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXIV: R. Giallonardo & B. P. Susz, *Helv.* 54, 1400 (1971).
- [2] B. P. Susz & R. Weber, *Helv.* 53, 2085 (1970).
- [3] B. P. Susz, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2671; J. C. Jaccard & B. P. Susz, *Helv.* 50, 392 (1967).
- [4] R. Weber & B. P. Susz, *Helv.* 50, 2226 (1967); B. Petitpierre & B. P. Susz, *Helv.* 50, 392 (1967).
- [5] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran & J. V. Quagliano, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1575 (1957).
- [6] A. J. Carty, *Canad. J. Chemistry* 44, 1881 (1966).
- [7] M. Martinette, S. Mizushima & J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta* 15, 77 (1959).
- [8] W. E. Bull, S. K. Madan & J. E. Willis, *Inorg. Chemistry* [2], 2, 303 (1963).
- [9] G. Kaufmann, M. J. F. Leroy & R. Rohmer, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 900.
- [10] R. C. Paul & B. R. Sreenathan, *Indian J. Chemistry* 4, 382 (1966).
- [11] W. Gerrard, M. F. Lappert & J. W. Wallis, *J. chem. Soc.* 1960, 2141.
- [12] S. J. Kuhn & J. S. McIntyre, *Canad. J. Chemistry* 43, 375 (1965).
- [13] J. Archambault & R. Rivest, *Canad. J. Chemistry* 36, 1461 (1958).
- [14] K. Gingold & E. G. Rochow, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 288 (1954).
- [15] H. Pivcová & B. Schneider, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 30, 2045 (1965).
- [16] P. Gaus & B. C. Smith, *J. chem. Soc.* 1964, 4177.
- [17] W. M. Graven & R. V. Peterson, *J. inorg. nucl. Chemistry* 31, 1743 (1969).
- [18] D. Morelli, R. Ugo, F. Conti & M. Donati, *Chem. Commun.* 1967, 801.
- [19] B. B. Wayland & R. F. Schramm, *Inorg. Chemistry* [4], 8, 971 (1969).
- [20] G. Kaufmann & M. J. F. Leroy, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 402.
- [21] C. Ringel & H. A. Lehmann, *Z. anorg. allg. Chem.* [3-4] 353, 158 (1967).