

## ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ET $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$

S. BÉNAZETH, A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, École Nationale Supérieure de Chimie, Rue Pierre et Marie Curie, Paris V° (France)

(Reçu le 18 avril 1970)

### SUMMARY

Raman and IR spectra have been studied of the complexes  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  and  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ , especially in the low frequencies region.

The study of these spectra confirms the  $T_d$  symmetry for  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  and shows also that the symmetry of  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  is  $C_{3v}$ .

The complex  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  is probably the first transition metal hydride complex in which the  $E \delta(\text{M-H})$  band has been unequivocally determined. The exceptional width of this deformation band in Raman and IR is explained by the presence of the neighbouring electronegative fluorine atoms.

The difference of the Co-P and P-F vibration frequencies observed in the potassium salt when compared to the hydride, has been related to the difference in charge densities located on the cobalt atom in these two compounds.

### RÉSUMÉ

Les spectres Raman et IR des complexes  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  ont été étudiés, spécialement dans la région des basses fréquences.

L'étude de ces spectres apporte une confirmation de la symétrie  $T_d$  pour  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ ; elle indique, par ailleurs, que la symétrie de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  est  $C_{3v}$ .

Le complexe  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  est probablement le premier complexe hydrure d'un métal de transition dans lequel la bande  $E \delta(\text{M-H})$  est mise en évidence de façon non équivoque. La largeur exceptionnelle de la bande correspondante, en Raman et en IR, est expliquée par l'environnement des atomes de fluor très négatifs.

Entre les deux complexes  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ , des différences dans les fréquences de vibration des liaisons Co-P et P-F sont observées; elles sont reliées à la différence des charges portées par l'atome de cobalt.

---

### INTRODUCTION

Les complexes  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  diffèrent en ce que, dans le premier, le groupe  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4$  est électriquement neutre, dans le second il est porteur d'une charge négative unitaire. Notre but est de déterminer l'influence de cette charge négative sur les diverses liaisons de ces complexes.

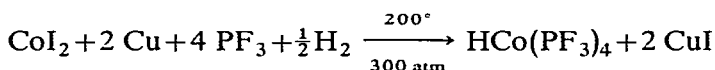
Un problème analogue a déjà été traité, concernant les métaux carbonyle. Il a été montré notamment<sup>9</sup> que lorsqu'on apporte une charge négative sur l'atome métallique, la liaison  $\pi(M \rightarrow C)$  augmente et la liaison  $\pi(C-O)$  diminue.

Ceci se traduit expérimentalement<sup>1</sup> par une augmentation de la fréquence de vibration M-C et une diminution de la fréquence de vibration C-O.

Kruck<sup>2</sup> a déjà préparé les complexes qui nous intéressent et signale aussi un abaissement des fréquences de vibration  $\nu(P-F)$  lorsqu'on passe de l'hydrure au sel de potassium et prévoit une augmentation corrélative des fréquences de vibration  $\nu(Co-P)$ .

#### PRÉPARATION DES COMPLEXES

Ces complexes ont été préparés selon les méthodes indiquées par Kruck<sup>3</sup>. La réaction de synthèse de l'hydrure est la suivante :



Nous avons déterminé la densité de l'hydrure:  $1.90 \pm 0.02$  à  $25^\circ$ .

$CoI_2$  est préparé<sup>4</sup> par combustion directe de poudre de cobalt dans la vapeur d'iode, ces constituants étant introduits dans une ampoule scellée sous vide puis portée à  $200^\circ$ . Le cuivre est de la poudre commerciale, traitée par  $H_2$ , vers  $200^\circ$ , avant usage.  $PF_3$  est préparé<sup>5</sup> par action de  $PCl_3$ , à température ordinaire, sur une suspension de  $ZnF_2$  dans le THF. Le sel de potassium a été préparé par action d'une solution étherée d'hydrure sur l'amalgame de potassium à 1% en poids. La réaction se fait avec un rendement de 50%. Le sel de potassium obtenu par évaporation de la solution étherée, se présente sous forme de poudre incolore.

Nous avons aussi été amenés à préparer le complexe  $DCo(PF_3)_4$  la méthode suivie étant indiquée par Kruck<sup>3</sup>. Le complexe  $KCo(PF_3)_4$  a été attaqué par du DCl en solution dans l'eau lourde. Nous avons ainsi obtenu un mélange hydrure, deutérure à 90% en deutérure. Le pourcentage en complexe  $DCo(PF_3)_4$  a été mesuré à partir de la diminution d'intensité de la bande  $\nu(Co-H)$  observée à  $1967 \text{ cm}^{-1}$ ; la bande  $\nu(Co-D)$  apparaît à  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , comme Kruck<sup>2</sup> l'avait déjà signalé.

#### ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE $HCo(PF_3)_4$

Il a été supposé que, par analogie<sup>6</sup> avec  $HCo(CO)_4$ , l'hydrure appartient au groupe de symétrie  $C_{3v}$  (voir Fig. 1), chaque axe  $C_3$  de  $PF_3$  étant confondu avec la liaison Co-P adjacente et l'un des trois plans  $\sigma_v$  de chaque groupement  $PF_3$  équatorial étant un plan de symétrie de la molécule.

Cette symétrie a été confirmée par l'examen des spectres expérimentaux.

La structure vibrationnelle correspondante est :

$$\Gamma [HCo(PF_3)_4] = 11A_1 + 5A_2 + 16E$$

Dans le Tableau 1 sont rassemblés les types de symétrie des différents mouvements d'atomes. La molécule  $PF_3$  appartient elle-même au groupe de symétrie  $C_{3v}$ , elle présente deux modes de vibration d'extension P-F de symétries  $A_1$  et  $E$  et deux modes de vibration de déformation F-P-F de symétries  $A_1$  et  $E$ .

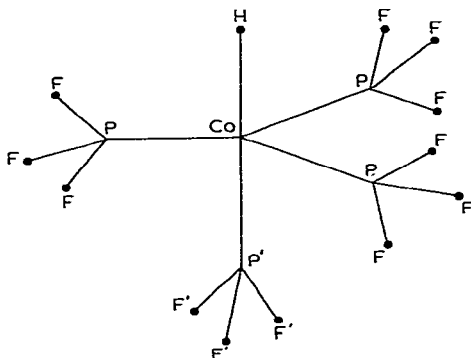
Fig. 1. Schéma de la molécule  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ .

TABLEAU I

MODES NORMAUX ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ 

Vibrateurs	Symétrie <sup>a</sup>	IR		Raman		
$\nu(\text{Co-H})$	$A_1$	1967	f	1974	f (P)	
$\nu(\text{P-F})$	$A_1(A_1)$	955	m	962	m (P)	
	$E(A_1)^u$	897	TF (ép)			
	$A_2(E)$	Inactif		Inactif		
	$A_1(E)^p$	862	F (ép)	862	m (d)	
	$E(E)^b$	856	TF	856	m (d)	
	$E(E)^b$	845	F (ép)			
$\nu(\text{P'-F'})$	$A_1(A_1)^u$	907	TF	907	tf (d)	
	$E(E)$	893	TF			
$\delta(\text{H-Co-P})$	$E$	625	m	640	m (d)	
		670	m (ép)	685	m (d)	
$\delta(\text{F-P-F})$	$A_1(A_1)$	541	m	545	F (P)	
		$E(A_1)^f$	525	F	529	f (ép) (d)
		$A_2(E)$	Inactif		Inactif	
		$A_1(E)$	350	f	350	f (p)
		$E(E)^d$	422	m	421	f (ép) (d)
		$E(E)^d$	413	m	416	f (d)
$\delta(\text{F'-P'-F'})$	$A_1(A_1)^f$	510	F	512	f (d)	
		$E(E)^d$	380	f	383	f (d)
$\nu(\text{Co-P})$	$A_1$	212	tf	212	TF (P)	
		$E^e$	226	f	230	F (d)
$\nu(\text{Co-P'})$	$A_1^e$	235	f	238	F (d)	
$\delta(\text{Co-P-F})$	$A_2(E)$	Inactif		Inactif		
		$A_1(E)$				
		$E(E)$				
		$E(E)$				
$\delta(\text{Co-P'-F'})$	$E(E)$					
$\delta(\text{P-Co-P})$	$A_1^f$	86	tf <sup>g</sup>	84	f (d) <sup>g</sup>	
		$E^f$	76	tf <sup>g</sup>		
$\delta(\text{P-Co-P'})$	$E^f$	52	tf <sup>g</sup>	50	F (d)	
$\tau(\text{P})^i$	$A_2$	Inactif		Inactif		
$\tau(\text{P}')^i$	$E$					
		$A_2$	Inactif		Inactif	

<sup>a-f</sup> Les attributions portant le même indice peuvent être interverties. <sup>g</sup>Résultats obtenus sur le liquide pur (interféromètre Beckman). <sup>h</sup> $A_1(E)$  désigne une symétrie moléculaire  $A_1$  de l'ensemble des groupes  $\text{PF}_3$  qui vibrent localement suivant la symétrie locale  $E$ , etc. <sup>i</sup> $\tau(\text{P})$ ,  $\tau(\text{P}')$  mouvement de torsion.

Les spectres du complexe ont été obtenus en absorption IR (sur Perkin-Elmer 225), de 2000–200  $\text{cm}^{-1}$  en solution dans le cétane (Fig. 2a), de 750–400  $\text{cm}^{-1}$  en solution plus concentrée dans le cyclohexane (Fig. 4), de 300–40  $\text{cm}^{-1}$  (sur interféromètre Beckmann) à l'état liquide pur (Fig. 2b).

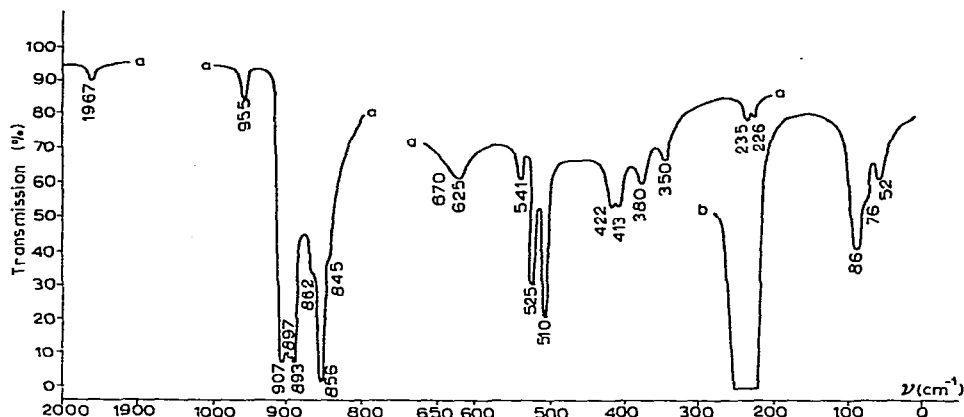


Fig. 2. Spectre IR de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ : a. solution dans le cétane; b. dispersion dans le polythène.

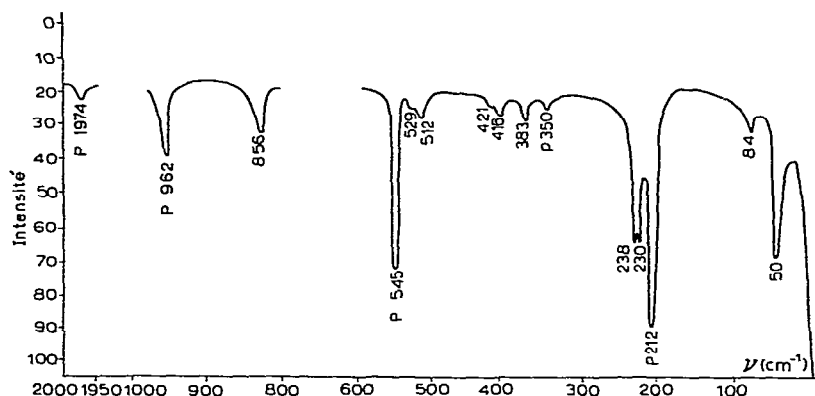


Fig. 3. Spectre Raman de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  liquide: p partiellement polarisée; P fortement polarisée.

Le spectre Raman a été pris à l'état liquide pur, sur spectromètre Coderg à rayonnement d'un tube laser à gaz, à température ordinaire (Fig. 3), et dans la région 600–700  $\text{cm}^{-1}$  à température variable (Fig. 5).

Kruck<sup>2</sup> avait déjà signalé en IR la bande Co–H à 1967  $\text{cm}^{-1}$  et les bandes de vibration PF (961, 917, 907 et 867  $\text{cm}^{-1}$ ) sans préciser d'attribution dans cette région.

Nous nous attendons<sup>7,8</sup> à observer plusieurs domaines distincts d'absorption, la connaissance de ces domaines nous aidera dans l'attribution des bandes obtenues:

- |                              |                           |        |
|------------------------------|---------------------------|--------|
| 2000–1900 $\text{cm}^{-1}$ : | vibration d'extension     | Co–H   |
| 950– 800 $\text{cm}^{-1}$ :  | vibrations d'extension    | P–F    |
| 550– 350 $\text{cm}^{-1}$ :  | vibrations de déformation | F–P–F  |
| 300– 200 $\text{cm}^{-1}$ :  | vibrations d'extension    | Co–P   |
| 100– 40 $\text{cm}^{-1}$ :   | vibrations de déformation | P–Co–P |

### 1. Vibrations Co-H et Co-D

La première fréquence observée est  $1967\text{ cm}^{-1}$  en IR et  $1974\text{ cm}^{-1}$  en Raman. Kruck<sup>2</sup> a attribué cette fréquence à la vibration Co-H. Cette bande apparaît fortement polarisée en Raman, elle est de type  $A_1$ , ceci confirme l'attribution proposée par Kruck.

### 2. Vibrations P-F

Le spectre montre ensuite les bandes d'absorption dues aux mouvements d'extension P-F. Ces mouvements seront soit de symétrie locale  $A_1$ , soit de symétrie locale  $E$ . Les expressions des constantes de force calculées pour des complexes analogues<sup>9</sup> permettent de prévoir que les mouvements de symétrie locale  $A_1$  absorberont à des fréquences supérieures à celles qui correspondent aux symétries locales  $E$ . Ceci sera aussi valable pour les déformations F-P-F.

La bande observée en plus haute fréquence est située à  $955\text{ cm}^{-1}$  en IR et  $962\text{ cm}^{-1}$  en Raman. En Raman cette bande est fortement polarisée, elle correspond donc à un mode de symétrie  $A_1$ . Elle provient donc des mouvements de symétrie  $A_1(A_1)$  d'extension soit des trois groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux, soit du groupement  $\text{P}'\text{F}'_3$  axial. Cette ambiguïté sera levée en se rapportant à des complexes déjà étudiés<sup>9</sup>  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$  et  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ . Le premier ne possède qu'un groupement  $\text{PF}_3$  qui donne lieu à une vibration de symétrie  $A_1$  à  $897\text{ cm}^{-1}$ . Le deuxième possède trois groupements  $\text{PF}_3$  engendrant un mouvement de symétrie  $A_1(A_1)$  à  $930\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence de vibration du groupement unique est inférieure à la fréquence de vibration des trois groupements  $\text{PF}_3$  identiques. Ce résultat est d'ailleurs justifié par les expressions des constantes de force des vibreurs P-F.

Une première approximation nous permet de considérer que ce complexe  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  comporte trois groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux vibrant isolément du groupement axial  $\text{P}'\text{F}'_3$ . Ceci étant posé, nous attribuons la fréquence la plus élevée ( $962\text{ cm}^{-1}$  en Raman,  $955\text{ cm}^{-1}$  en IR) à la vibration totalement symétrique des groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux. Les spectres IR montrent ensuite deux bandes d'absorption, l'une de fréquence  $907\text{ cm}^{-1}$ , l'autre de fréquence  $897\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont dues à des mouvements de symétrie locale  $A_1$  et sont attribuées à  $\text{P}'\text{-F}' A_1(A_1)$  et  $\text{P-F } E(A_1)$  sans que l'on puisse préciser davantage cette attribution.

La région restant à étudier correspond aux extensions P-F dérivant de la symétrie locale  $E$ . En IR, quatre bandes apparaissent à  $893$ ,  $862$ ,  $856$  et  $845\text{ cm}^{-1}$ , il leur correspond en Raman deux bandes à  $856$  et  $862\text{ cm}^{-1}$ . La bande IR à  $893\text{ cm}^{-1}$  se trouve isolée des trois autres bandes groupées autour de la fréquence  $856\text{ cm}^{-1}$ . Tenant compte de ce regroupement nous proposons d'attribuer les trois bandes  $862$ ,  $856$  et  $845\text{ cm}^{-1}$  aux  $\nu(\text{P-F}) E(E)$ ,  $E(E)$ ,  $A_1(E)$  des groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux et la bande à  $893\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu(\text{P-F}) E(E)$  du groupement axial  $\text{P}'\text{F}'_3$ .

En ce qui concerne les extensions P-F, le nombre de bandes observées est celui qui est prévu sur la base d'une symétrie  $C_{3v}$ .

### 3. Vibration H-Co-P

Une bande double est observée en IR en solution concentrée dans le cyclohexane (Fig. 4) à  $625$  et  $670\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande a été étudiée en Raman (Fig. 5) à  $20^\circ$  et  $-190^\circ$ , on observe à  $-190^\circ$  deux bandes fines.

Afin de proposer une attribution de cette bande, nous nous sommes reportés

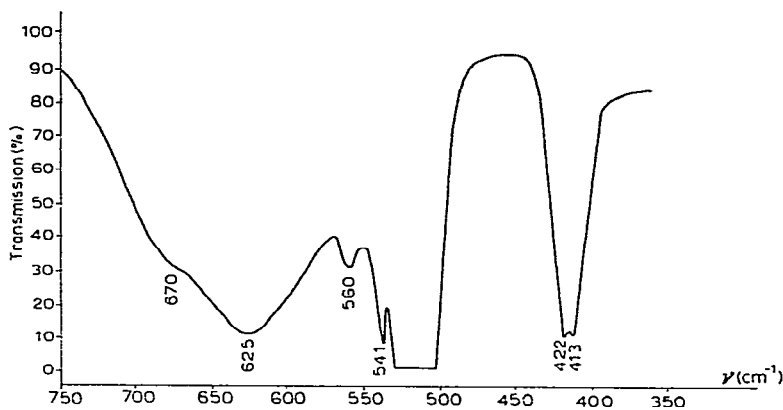


Fig. 4. Spectre IR de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ . Solution concentrée dans le cyclohexane.

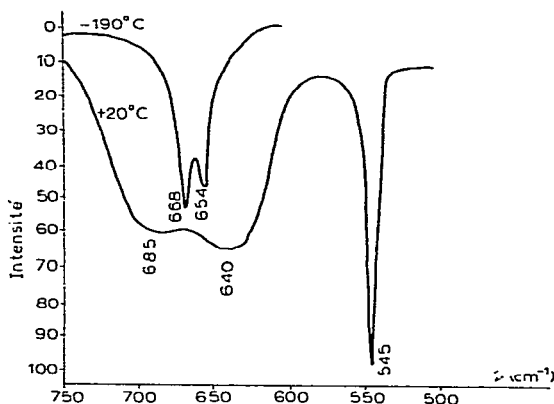


Fig. 5. Spectre Raman de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  à  $20^\circ$  liquide et à  $-190^\circ$  solide.

aux travaux de Edgell *et al.*<sup>10</sup>. Ces auteurs ont étudié l'hydrure  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  et ont attribué chacune des bandes  $731$  et  $612\text{ cm}^{-1}$  aux déformations  $\text{H-Mn-C}$  et  $\text{Mn-C-O}$ . La bande double que nous avons observée correspond au même domaine de fréquence. Ceci nous a conduits à penser que cette bande était due à la déformation  $\text{H-Co-P}$ .

Afin de vérifier cette attribution nous nous sommes reportés au complexe  $\text{DCo}(\text{PF}_3)_4$ . Sur le spectre de ce dernier complexe on observe la disparition totale de la bande double  $670\text{--}625\text{ cm}^{-1}$  et un élargissement des bandes d'absorption dans le domaine  $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ; ceci signifie que la bande double  $670\text{--}625\text{ cm}^{-1}$  a subi un abaissement de fréquence de l'ordre de 20%. Elle est donc bien attribuable à un mode incluant l'atome d'hydrogène de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ , qui ne peut être dans cette région que  $\delta(\text{H-Co-P})$ .

#### 4. Vibrations F-P-F

Les mouvements de déformation F-P-F présenteront les mêmes types de symétrie que les mouvements d'extension P-F. Les bandes d'absorption correspondant aux mouvements de symétrie locale  $A_1$  se situeront à des fréquences supérieures à celles qui correspondent aux mouvements de symétrie locale  $E$  (comme cela a déjà

étésignalé au sujet des extensions P-F). La première bande d'absorption est à  $541 \text{ cm}^{-1}$ , il lui correspond en Raman une bande à  $545 \text{ cm}^{-1}$ , fortement polarisée. Elle est donc due à un mouvement de symétrie  $A_1(A_1)$ . Elle peut être attribuée au mouvement totalement symétrique, soit des trois groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux, soit du groupement axial  $\text{P}'\text{F}'_3$ . Une telle ambiguïté a déjà été levée, dans le cas des extensions P-F, en se rapportant aux complexes du nickel<sup>9</sup> mono- et trisubstitué par  $\text{PF}_3$ . Les expressions des constantes de force relatives aux déformations F-P-F sont identiques à celles relatives aux extensions P-F. La première fréquence d'absorption observée sera donc reliée au mouvement de déformation des trois groupements  $\text{PF}_3$  équatoriaux.

Les deux autres fréquences immédiatement inférieures  $525$  et  $510 \text{ cm}^{-1}$  en IR,  $529$  et  $512 \text{ cm}^{-1}$  en Raman seront attribuées à  $\nu(\text{F}'-\text{P}'-\text{F}')$   $A_1(A_1)$  et  $\nu(\text{F}-\text{P}-\text{F})$   $E(A_1)$  ou inversement. Il n'est pas possible de préciser davantage cette attribution, aucune de ces bandes n'étant polarisée en Raman. Sur le spectre en solution concentrée dans le cyclohexane (Fig. 4) on peut voir une bande de combinaison à  $560 \text{ cm}^{-1}$  (cela peut être la combinaison  $510 + 52 \text{ cm}^{-1}$ ).

Il apparaît ensuite quatre bandes à  $422$ ,  $413$ ,  $380$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  en IR et  $421$ ,  $416$ ,  $383$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  en Raman. Elles correspondent toutes à des mouvements de symétrie locale  $E$ . La bande à  $350 \text{ cm}^{-1}$  est, en Raman, partiellement polarisée, elle est attribuée au mouvement F-P-F  $A_1(E)$ . Quant aux trois autres fréquences, elles sont reliées aux trois mouvements des  $\text{PF}_3$  axial et équatoriaux de symétrie  $E(E)$ .

### 5. Vibrations Co-P

Le domaine suivant est celui des vibrations d'extension Co-P. Deux bandes sont visibles en IR à  $235$  et  $226 \text{ cm}^{-1}$ , trois en Raman à  $238$ ,  $230$ ,  $212 \text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $212 \text{ cm}^{-1}$  apparaît en Raman fortement polarisée. Il faut préciser si elle est due à un mouvement des trois atomes de phosphore équatoriaux ou de l'atome de phosphore axial.

Nous nous rapportons pour cela au dérivé  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ : il a été montré<sup>11</sup> que la bande de vibration  $A_1$  des trois liaisons Fe-C équatoriales est très intense en Raman et fortement polarisée tandis que la bande de vibration  $A_1$  Fe-C axiale est faible. En supposant que les liaisons M-CO et M- $\text{PF}_3$  ont les mêmes propriétés d'intensité et de polarisation, la plus intense des bandes et qui est polarisée, à  $212 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la vibration des trois liaisons équatoriales Co-P. Les deux autres bandes sont rattachées aux extensions Co-P' de symétrie  $A_1$  et Co-P de symétrie  $E$ .

Tous les résultats spectroscopiques jusqu'ici obtenus conviennent très bien à une symétrie  $C_{3v}$  de l'hydrure. La seule autre symétrie, possible a priori pour cette molécule, serait  $C_{4v}$  correspondant aux quatre atomes de phosphore dans un plan. Pour une telle symétrie la structure vibrationnelle du squelette  $\text{CoP}_4$  concernant les extensions est:

$$\Gamma = 1A_1 + 1B_2 + 1E$$

ces modes étant tous trois actifs en Raman et seuls les modes  $A_1$  et  $E$  étant actifs en IR. Or trois bandes sont observées en IR, ceci exclut la symétrie  $C_{4v}$ .

### 6. Vibrations P-Co-P

Sur les trois bandes attendues (Tableau 1), il apparaît deux bandes à  $84$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$  en Raman et trois bandes en IR à  $86$ ,  $76$  et  $52 \text{ cm}^{-1}$ .

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ 

Il a été supposé que, dans les solutions étudiées, ce complexe se trouve sous forme totalement dissociée  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$  et  $\text{K}^+$  et que l'anion possède la symétrie tétraédrique  $T_d$ : ceci implique que les axes  $C_3$  de  $\text{PF}_3$  sont confondus avec les liaisons Co-P adjacentes et que les plans de symétrie de l'anion  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$  sont des plans de symétrie pour les groupements  $\text{PF}_3$ .

La structure vibrationnelle de l'anion est alors :

$$\Gamma[\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-] = 3A_1 + A_2 + 4E + 4F_1 + 7F_2$$

Dans le Tableau 2 sont résumés les modes normaux attendus et leurs types de

TABLEAU 2

MODES NORMAUX ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ 

Vibrateurs	Symétrie	IR solutions	Raman (sol. aqueuse)
$\nu(\text{P-F})$	$A_1(A_1)$	Inactif	930 f (P)
	$F_2(A_1)$	820 TF <sup>a</sup>	
	$E(E)$	Inactif	
	$F_2(E)$	800 F (ép) <sup>a</sup>	804 F (d)
	$F_1(E)$	Inactif	Inactif
$\delta(\text{F-P-F})$	$A_1(A_1)$	Inactif	540 TF (P)
	$F_2(A_1)$	534 F <sup>b</sup>	
	$E(E)$	Inactif	400 f (d)
	$F_2(E)$	423 f <sup>c</sup>	
$\delta(\text{Co-P-F})$	$F_1(E)$	Inactif	Inactif
	$E(E)$	Inactif	
	$F_2(E)$	364 m <sup>c</sup>	370 f (d)
$\nu(\text{Co-P})$	$F_1(E)$	Inactif	Inactif
	$A_1$	Inactif	230 TF (P)
$\delta(\text{P-Co-P})$	$F_2$	245 f <sup>c</sup>	250 F (d)
	$E$	Inactif	
	$F_2$	112 f (ép) <sup>d</sup>	
$\tau(\text{P})$	$F_2$	92 f	
	$A_2$	Inactif	Inactif
	$F_1$	Inactif	Inactif

<sup>a</sup>Solution dans l'acétone. <sup>b</sup>Solution dans le nitrométhane. <sup>c</sup>Solution dans le benzène. <sup>d</sup>Dispersion dans le polythène.

symétrie, en tenant compte des symétries locales  $A_1$  et  $E$  des groupements  $\text{PF}_3$ .

Le spectre IR du complexe  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  a été pris de 1000 à 40  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 6) à l'état solide et en solution dans divers solvants (benzène, nitrométhane, acétone); le spectre Raman a été obtenu sur le complexe en solution dans l'eau (Fig. 7).

Kruck<sup>2</sup> avait déjà attribué les fréquences 820 et 804  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations P-F, sans pour autant en préciser les modes de symétrie. Le Tableau 2 résume les attributions que nous proposons.

## 1. Vibrations P-F

Les fréquences supérieures sont relatives aux mouvements d'extension P-F.



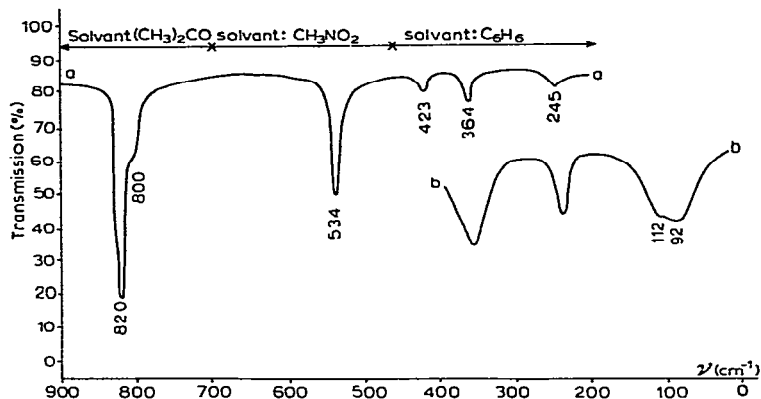


Fig. 6. Spectre IR de  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ : a. solutions dans  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; b. dispersion dans le polythène.

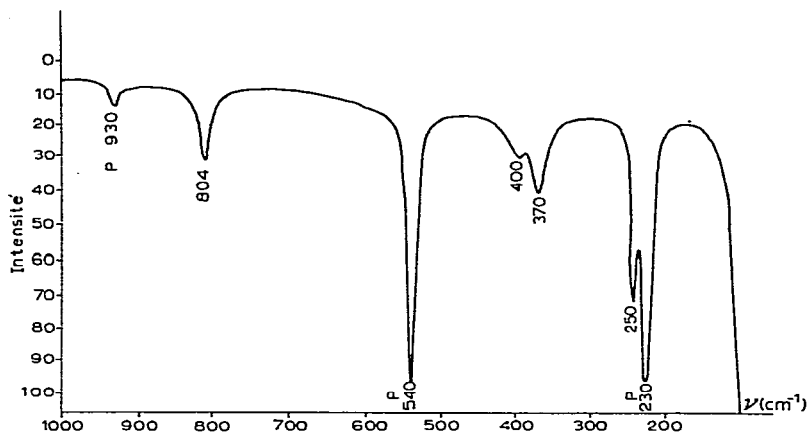


Fig. 7. Spectre Raman de  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$ . Solution dans l'eau. P fortement polarisée.

Comme cela a été signalé au sujet de l'hydrure, les fréquences des vibrations de symétrie locale  $A_1$  sont supérieures à celles de symétrie locale  $E$ .

En IR en solution, les deux bandes attendues sont observées. Celle de plus haute fréquence,  $820\text{ cm}^{-1}$ , correspond à une vibration  $F_2(A_1)$ , l'autre de fréquence  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond à une vibration  $F_2(E)$ . En Raman on attend quatre bandes de symétrie  $A_1(A_1)$ ,  $F_2(A_1)$ ,  $E(E)$ ,  $F_2(E)$ , dont une seule, celle de symétrie  $A_1(A_1)$  doit être polarisée, elle est observée expérimentalement à  $930\text{ cm}^{-1}$ . Une autre bande de fréquence  $804\text{ cm}^{-1}$  est dépolarisée et coïncide avec une bande observée en IR ( $800\text{ cm}^{-1}$ ): elle est donc relative à un mouvement de symétrie  $F_2(E)$ ; comme elle est très large, elle inclut aussi peut-être la bande correspondant au mode normal de vibration  $F_2(A_1)$ .

## 2. Vibrations F-P-F

Le domaine des vibrations de déformation F-P-F vient à la suite du domaine des extensions P-F. Aux fréquences supérieures correspondent les mouvements de symétrie locale  $A_1$ .

En Raman la bande de fréquence  $540\text{ cm}^{-1}$  est fortement polarisée, elle représente donc un mouvement de symétrie  $A_1(A_1)$ . Cette bande apparaît aussi en IR à l'état solide bien que le mode  $A_1$  soit théoriquement inactif.

La seconde fréquence d'absorption est  $534\text{ cm}^{-1}$ , elle se retrouve dans les spectres du composé en solution et à l'état solide, elle est relative au mouvement de déformation F-P-F de symétrie  $F_2(A_1)$ .

Nous trouvons ensuite les mouvements de déformation F-P-F de symétrie locale  $E$ . Il apparaît en IR une bande à  $423\text{ cm}^{-1}$  à l'état solide et en solution, attribuable au mouvement de symétrie  $F_2(E)$ , il n'y correspond cependant aucune bande de diffusion. À  $400\text{ cm}^{-1}$  se trouve en Raman une bande faible dépolarisée qui représente le mouvement de déformation F-P-F de symétrie  $E(E)$ .

### 3. Vibrations Co-P-F

Les spectres IR montrent une bande à  $364\text{ cm}^{-1}$  en solution,  $363\text{ cm}^{-1}$  en solide. Elle est reportée à  $370\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman et est dépolarisée. Elle est donc relative à un mouvement de symétrie  $F_2$ . La valeur élevée de la fréquence nous conduit à attribuer cette bande à la déformation Co-P-F de symétrie  $F_2(E)$ .

### 4. Vibrations Co-P

Deux modes de vibration Co-P sont attendus, de symétrie  $F_2$  et  $A_1$ . En IR on observe une seule absorption, à  $245\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du composé à l'état de solution et à  $241\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du composé à l'état solide. Elle correspond donc à l'extension de symétrie  $F_2$ . Cette bande se retrouve dans le spectre Raman, dépolarisée et à  $250\text{ cm}^{-1}$ . La bande Raman à  $230\text{ cm}^{-1}$  ne se retrouve pas en IR, et est fortement polarisée, elle représente donc le mouvement d'extension Co-P  $A_1$ .

### 5. Vibrations P-Co-P

Sur le spectre en basses fréquences en IR, à l'état solide, apparaissent deux bandes à  $92$  et  $112\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées aux déformations P-Co-P.

*La simplicité du spectre IR du composé à l'état de solution confirme la structure tétraédrique de ce composé.*

En effet les sept bandes de symétrie  $F_2$  prévues sur la base d'une structure  $T_d$  de l'anion sont effectivement observées. Le sel de potassium aurait pu présenter les symétries  $C_{4h}$  ou  $D_{4h}$ . Mais pour de telles symétries, la présence d'un centre de symétrie rendrait inactive en Raman toute bande active en IR et réciproquement, or ceci n'est pas observé.

## DISCUSSION

a. La première conclusion tirée de cette étude est l'appartenance de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  au groupe  $C_{3v}$  et celle de  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  au groupe  $T_d$ .

b. L'attribution de la bande de déformation  $E\ \delta(\text{H-Co-P})$ , située à  $670\text{--}625\text{ cm}^{-1}$  vient d'être proposée, il reste à expliquer pourquoi cette bande est si large et pourquoi elle est dédoublée (Fig. 5).

On peut penser que l'hydrogène est perturbé par l'environnement électro-négatif des atomes de fluor, et est gêné dans ses mouvements de vibration. La vibration, au lieu de s'effectuer à une fréquence unique, se produit à un très grand nombre de

fréquences: chacune de celles-ci résulte de la fréquence propre du vibreur sans environnement et des modifications introduites par les éléments environnants. À basse température, l'amplitude des mouvements de l'atome d'hydrogène est plus faible, son interaction avec les atomes de fluor est réduite, de sorte que le spectre à basse température doit montrer des bandes plus fines, c'est bien ce qui est observé (Fig. 5).

Quant à l'existence de deux bandes ( $670$  et  $625 \text{ cm}^{-1}$ ) il est possible de considérer qu'elles se rapportent aux déformations H-Co-P de deux conformères différents, ou qu'elles sont les deux composantes de la bande  $E$ .

Le fait que de tels phénomènes de dédoublement et de largeur des bandes  $\delta(\text{H-M-P})$  ne sont pas observés avec les hydrures de métaux carbonyle<sup>10</sup> renforce les suggestions ci-dessus, puisque l'atome d'hydrogène reste très éloigné des autres ligands CO et que, de plus, ceux-ci ne portent que de faibles charges.

c. La dernière partie de cette discussion portera sur une étude de la liaison de coordination dans ces complexes.

Il est possible de dresser le Tableau 3 qui indique les corrélations entre les fréquences de vibration de l'hydrure et celles de l'anion. Il nous apparaît intéressant de joindre dans ce Tableau les fréquences des bandes de vibration du complexe tétra-substitué du nickel:  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  qui présente les mêmes propriétés de symétrie que  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ .

Kruck<sup>12</sup> a déjà fait une comparaison entre  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ . Il se rapportait principalement aux fréquences de vibration des liaisons P-F, sans pour autant préciser de corrélations exactes entre ces fréquences et insistait surtout sur le fait que ces composés sont isoélectroniques. Il indiquait une diminution des fréquences  $\nu(\text{P-F})$  et plaçait dans l'ordre de ces fréquences décroissantes:  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ,  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ .

Dans le présent travail nous précisons les corrélations entre les fréquences de vibration P-F et aussi M-P.

Sur une même ligne horizontale du Tableau 3 apparaissent les fréquences qui peuvent être comparées.

TABLEAU 3

CORRELATIONS DES  $\nu(\text{P-F})$  ET  $\nu(\text{M-P})$  ENTRE  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  ET  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ 

Vibreur	Symétries	Fréquences $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétries	Fréquences $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquences $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$	$\Delta\nu/\nu$ (%)
P-F	$E(A_1)$	897 IR	$F_3(A_1)$	892 R	820 IR	-72	-8
	$A_1(E)$	856 IR	$F_3(E)$	850 R	800 IR	-50	-6
M-P	$E$	230 R	$F_2$	218 R	245 IR	+27	+12
		ou 238 R					

De  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  à  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  les fréquences  $\nu(\text{P-F})$  diminuent légèrement. La diminution est, par contre, très marquée lorsqu'on se rapporte à l'anion  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ . Elle est relativement à l'hydrure, de  $77 \text{ cm}^{-1}$  pour les mouvements de symétrie locale  $A_1$ , et de  $56 \text{ cm}^{-1}$  pour les mouvements de symétrie locale  $E$ .

Examinons la variation de la fréquence  $\nu(\text{M-P})$ . En ce qui concerne l'hydrure, il existe une ambiguïté sur la fréquence de vibration de symétrie  $E$ . De l'hydrure à l'anion cette fréquence a augmenté soit de 7 soit de  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparons maintenant les complexes de même symétrie  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ . Nous avons reporté sur le Tableau 3 les variations relatives des fréquences  $\nu(\text{P-F})$  et  $\nu(\text{M-P})$  entre  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ . Il apparaît nettement que l'augmentation de fréquence de la vibration métal-phosphore est relativement plus importante que la diminution de fréquence phosphore-fluor.

Ces résultats sont différents de ceux qu'indiquait Adams<sup>13</sup>. En effet selon ses résultats, concernant notamment les complexes du platine, l'augmentation de la charge électronique de  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  à  $\text{KCo}(\text{PF}_3)_4$  sur le métal, aurait dû entraîner une diminution de la fréquence  $\nu(\text{M-P})$ . Des comparaisons entre  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$  d'une part et  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  et  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$  d'autre part on peut tirer les conclusions suivantes :

Lorsqu'on apporte une charge électronique sur l'atome central des composés coordonnés avec  $\text{PF}_3$ , cette charge ne reste pas sur cet atome central. Elle se répartit au moyen des liaisons de rétrocoordination sur les atomes de phosphore entourant ce métal [ $\nu(\text{M-P})$  croît]. L'atome de phosphore voit donc son environnement électronique augmenter ; il est de ce fait beaucoup moins accepteur vis-à-vis des électrons  $\pi$  en provenance du fluor [ $\nu(\text{P-F})$  décroît].

Nous avons l'intention de compléter cette étude en calculant les constantes de force dans ces complexes.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. STAMMREICH, K. KAWAI, Y. TAVARES, P. KRUMHOLZ, J. BEHMOIRAS ET S. BRIL, *J. Chem. Phys.*, 20 (1960) 1482.
- 2 TH. KRUCK, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6 (1967) 53.
- 3 TH. KRUCK, W. LANG, N. DERNER ET M. STADLER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3818.
- 4 P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome 17, 2ième fasc., Masson et Cie, Paris, 1963, 276.
- 5 R. J. CLARK, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1395.
- 6 W. F. EDGELL ET R. SUMMITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1772.
- 7 M. K. WILSON ET S. R. POLO, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1716.
- 8 A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1965) 3186.
- 9 A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 78, 99, et 107.
- 10 W. F. EDGELL, J. W. FISHER, G. ASATO ET W. M. RISEN, *Inorg. CFem.*, 8, (1969) 1103.
- 11 M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 211.
- 12 TH. KRUCK ET W. LANG, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 343 (1966) 181.
- 13 D. M. ADAMS, dans D. M. ADAMS (Réd.), *Metal-Ligand Vibrations*, Arnold, London, 1967, 320.