

COMPLEXES ETHYLENIQUES DE PLATINE(II), CUIVRE(I) ET FER(0) *

MICHAËL BIGORGNE

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue P. et M. Curie, Paris 5 (France)

(Reçu le 12 juin 1978)

Summary

The vibrational spectra of C—C and M—C bonds are studied in a series of complexes $L_mM(C_2H_4)$ ($M = Pt^{II}$, Cu^I and Fe^0). It is shown that the $\sigma-\pi$ transfers between L_mM and C_2H_4 are determined by the nature of ligands L and the real charge, but not by the formal charge of the metal. Donor—acceptor properties of L_mM towards C_2H_4 vary in the order $Fe > Pt > Cu$ in this series of complexes.

Résumé

Les liaisons C—C et M—C sont étudiées comparativement au moyen de leurs fréquences vibrationnelles dans une série de complexes $L_mM(C_2H_4)$ dont le métal central est Pt^{II} , Cu^I et Fe^0 . Il est montré que ce sont la charge réelle et la nature des ligands du groupe L_mM qui règlent les transferts σ et π entre L_mM et C_2H_4 , et non la charge formelle du métal. Les pouvoirs donneur et accepteur du groupe L_mM vis à vis de C_2H_4 varient pour cette série de complexes dans l'ordre $Fe > Pt > Cu$.

Les complexes monooléfiniques les plus étudiés du point de vue vibrationnel [1,2] sont l'anion du sel de Zeise $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ [3] et $(C_2H_4)Fe(CO)_4$ [3,4]. Les constantes de force de leurs liaisons C—C et M—C(ol) en particulier ont été calculées [4,5] et comparées pour décrire l'altération subie par C_2H_4 dans sa coordination. Les résultats obtenus ne sont pas entièrement convaincants.

En fait ces deux complexes n'ont apparemment en commun que de posséder un ligand C_2H_4 ; le groupe $Fe(CO)_4$ ne peut se comparer à $PtCl_3^-$, de plus ce dernier porte une charge négative. C'est pourquoi nous avons voulu inscrire dans la série un autre complexe oléfine/chlorure, $(C_2H_4)CuCl$, proche de $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$.

* Dedicated to Professor Ernst Otto Fischer on the occasion of his 60th birthday at November 10, 1978.

Ces complexes ne se prêtent pas à un calcul sûr de constantes de force en raison de leur trop grand nombre par rapport à celui des fréquences. Aussi la comparaison sera-t-elle faite ici à partir des fréquences $\nu(\text{CH})$ et $\nu(\text{CC})$, et en faisant intervenir des complexes deutérés pour lever les couplages $\nu(\text{CC})/\delta(\text{CH})$, également des complexes carbonyle comparables, $[(\text{CO})\text{PtCl}_3]^-$ et $(\text{CO})\text{CuCl}$, enfin par étude de la polarisation des bandes Raman de $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $(\text{C}_2\text{D}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ liquides.

Partie expérimentale

$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $(\text{C}_2\text{D}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ sont préparés, selon le procédé décrit par Murdoch et Weiss [6], par action d'une pression de 50 atm environ de C_2H_4 ou C_2D_4 gazeux sur une suspension de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dans de l'hexane pendant 1–2 jours. Une huile jaune est séparée par distillation fractionnée sous vide en élevant la température progressivement de 0 à 30°C.

Si le produit ne contient pas d'impuretés, il peut être soumis au rayonnement laser (150 mW) sans décomposition importante au bout d'une heure; sinon (liquide verdâtre), la décomposition est immédiate. L'obtention d'un produit propre a été plus difficile avec le deutérocomplexe; seule la polarisation des bandes les plus fortes a pu être mesurée sur le liquide.

Les spectres IR ont été pris sur Perkin—Elmer 225 et Raman sur Coderg PHO.

$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CuX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Ces composés sont connus depuis longtemps. Les produits secs sont préparés [7] en soumettant Cu_2Cl_2 ou Cu_2Br_2 à un excès de C_2H_4 sous 60 atm à 0°C pendant 12 h. L'autoclave est ensuite porté à –80°C et mis en communication avec l'atmosphère: l'excès de C_2H_4 est ainsi relâché; le produit solide blanc est extrait de l'autoclave dans une boîte à gants à –40°C et introduit dans un tube de Pyrex, scellé par la suite, pour examen Raman à –160°C (pressions d'équilibre 1.95 et 17.5 atm à 0°C respectivement pour le chloro- et le bromo-complexe).

$(\text{CO})\text{CuX}$ ($X = \text{Cl}, \text{I}$). Ces complexes sont préparés [8] en soumettant Cu_2Cl_2 ou Cu_2I_2 à un excès de CO sous pression de 100 atm à 20°C pendant un jour. La mise en tube Raman du produit blanc est opérée à la température ordinaire.

Résultats

Ils sont exposés dans le Tableau 1 pour les complexes $(\text{C}_2\text{Y}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{D}$) et $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CuX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Les vibrations $\delta(\text{CFeC})$, non inscrites sur le Tableau 1, sont situées entre 182 et 53 cm^{-1} ; le domaine 350–180 cm^{-1} est vide pour tous les composés.

Il convient d'abord de comparer les attributions proposées ici et celles publiées par Andrews et Davidson [3,4] sur $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$. Dans la région $\nu(\text{CH})$, il y a deux bandes polarisées à 3035 et 2978 cm^{-1} , et une seule à 2225 cm^{-1} dans la région $\nu(\text{CD})$. Le rapport isotopique égal à 1.344 pour les ligands libres, passe à 1.343 pour le couple 2978/2225. Cette attribution ne s'accorde pas avec celle d'Hiraishi pour le sel de Zeise [5] et celle de Andrews et Davidson [3] pour le complexe de fer, mais s'accorde avec la nouvelle attribution de ces derniers auteurs [4] pour le même complexe.

La bande 3035 cm^{-1} est proposée comme $\nu(\text{CH}) A_2$, plutôt que la bande

TABLEAU I

BANDES RAMAN ET IR DE $(C_2Y_4)Fe(CO)_4$ (Y = H, D) ET DE $(C_2H_4)CuX$ (X = Cl, Br)

C_2H_4 [9]	Attribution		$(C_2H_4)Fe(CO)_4$		C_2D_4		$(C_2D_4)Fe(CO)_4$		$(C_2H_4)CuX$ R $-160^\circ C$	Attribution
	R liq.	R $-160^\circ C$	R (hexane)	IR (hexane)	[10]	R $-160^\circ C$	IR (hexane)			
3105	$\nu(CH) B_{2u}$	3067md	3081	3078m ^a	2345	{ 2334m 2330m	2310m	3076(3082)m ^b	$\nu(CY) B_2$	
3103	$\nu(CH) B_{1g}$	3035FP	3038	3030f ^a 3013m ^a	2304			3036(3039)m 3059(3064)F 3002(3005)m	$\nu(CY) A_2$ $2\delta(CH) A_1$	
3026	$\nu(CH) A_g$	2878FP	2985	2975m ^a	2251	2225FP ^c	2215f	2976(2978)TF	$\nu(CY) A_1$	
2989	$\nu(CH) B_{3u}$	2090mp 2011md	2085	2087F 2012F	2200	2194m 2086mp	2180m 2086F 2012F	2924(2926)f	$\nu(CY) B_1$ $\nu(CO) A_{1eq}$ $\nu(CO) A_{1ax}$	
1923	$\nu(CO) A_g$	2002fd	1978	2006TF		1992F	2006TF		$\nu(CO) B_{2ax}$	
1444	$\delta(CH) B_{3u}$	1204FP 1443fd	1201	1196F 1440m ^a	1515	1304FP	1300F ^d	1278 ^e (1285)F { 1443(1422)f 1425	$\nu(CO) B_{1eq}$ $\nu(CO) A_1$ $\delta(CH) B_1$	
1342	$\delta(CH) A_g$	1508mp	1511	1508m ^a	981	955mp	951F ^d	1538(1544)m	$\delta(CH) A_1$	
1222	$\nu(CH) B_{1g}$				1009				$\nu(CH) A_2$	
1025	$\nu(CH) A_u$	828fd	815	1023m ^d	726	593f 670f	680f	816(818)f	$\nu(CH) A_2$ $\nu(CH) B_2$	
949	$\omega(CH) B_{1u}$	934mp	949	937m	721	700mp	746f	948(946)m	$\omega(CH) A_1$	
943	$\omega(CH) B_{2g}$	709f	926f	930f ^d	780	754f	746f	960(962)f	$\omega(CH) B_1$	
826	$\nu(CH) B_{2u}$	639f 484md 460m	720	708F 632TF 589F	586	509f 634f	508m 632TF 590F	720f	$\nu(CH) B_2$ $\delta(FeCO) A_{1eq}$ $\delta(FeCO) B_{1eq}$	
		424TFP	429	449f 422f		495m 467m	490f 457m	513(508)f	$\nu(M-C(ol)) B_1$ $\nu(Fe-C(CO)) B_{1eq}$	
		358TFP	358	408m 356m		448m 432TFP	448f 425f		$\nu(Fe-C(CO)) A_{1ax}$ $\nu(Fe-C(CO)) A_{1eq}$	
						405f 355TFP	405f 344m	{ 383(371)F 372(365)m	$\nu(Fe-C(CO)) B_{2ax}$ $\nu(M-C(ol)) A_1$	

^a Pour le liquide, ^b Les valeurs entre parenthèses s'appliquent au bromocomplexe, ^c Les bandes de cette colonne, marquées P (polarisées), dérivent de mesures sur le complexe liquide, ^d Pour les solutions dans CS_2 , ^e En IR à $-100^\circ C$ fréquences du chlorocomplexe: 1275, 1411, 1533, 811, 940, 960 cm^{-1} .

3013 cm^{-1} qui n'a pas de correspondante dans le composé deutéré. Les attributions des bandes $\nu(\text{CH}) B_1$ et B_2 ont été faites de façon que les rapports isotopiques soient approximativement conservés entre ligands libres et entre complexes.

Dans la région 2000 cm^{-1} , la présente attribution intervertit $\nu(\text{CO}) B_1$ et $\nu(\text{CO}) B_2$ par rapport à celle de Andrews et Davidson, pour des raisons exposées ailleurs [11].

Dans la région 1500–1100 cm^{-1} , la polarisation des bandes 1508 et 1204 cm^{-1} confirme l'attribution de Andrews et Davidson. Dans ce domaine la vibration $r(\text{CH}) A_2$ reste inconnue. Pour la même raison de polarisation des bandes des complexes $\text{Fe-}h_4$ et $-d_4$, la bande 934 cm^{-1} doit être rattachée à $w(\text{CH}) B_{1u}$ de C_2H_4 , comme l'ont fait Andrews et Davidson. L'autre vibration $w(\text{CH}) B_1$ est proposé à 930 cm^{-1} , qui a une correspondante dans $\text{Fe-}d_4$.

Entre 1100 et 700 cm^{-1} on attend: $t(\text{CH}) A_2$, active en Raman seulement, $t(\text{CH}) B_2$ vers 1000 cm^{-1} , les deux $w(\text{CH}) A_1$ et B_1 vers 900–1000 cm^{-1} et $r(\text{CH}) B_2$ vers 700–800 cm^{-1} . Les deux $w(\text{CH})$ étant placées, les deux bandes IR visibles, 1023m et 708F, ne peuvent être que des B_2 . $t(\text{CH}) A_2$ est placé à 828 cm^{-1} pour $\text{Fe-}h_4$ et 816(818) cm^{-1} pour $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CuX}$. Il n'a pas été observé de bande 781 cm^{-1} soit Raman soit IR dans $\text{Fe-}h_4$.

Il n'y a pas non plus de bande à 615 ni à 470 cm^{-1} dans le spectre IR de $\text{Fe-}h_4$; ces bandes doivent être attribuées à $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Dans cette région, la polarisation de la bande 639 cm^{-1} indique son attribution [12].

L'attribution des vibrations Fe-C(ol) et $\text{Fe-C(CO)} A_1$ est évidente. La bande 383/372 cm^{-1} du chlorocomplexe de cuivre interdit la confusion entre ces deux vibrations dans les complexes du fer. $\nu(\text{Fe-C(CO)}) A_1$ étant proche de la vibration correspondante de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, on attend que les autres vibrations $\nu(\text{Fe-C(CO)})$ de $\text{Fe-}h_4$ et $\text{Fe-}d_4$ soient également proches des vibrations correspondantes de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, d'où l'attribution proposée.

Enfin la présence d'une bande à 513(508) cm^{-1} dans les complexes de cuivre suggère qu'elle se rapporte à la vibration $\text{Cu-C(ol)} B_1$. On est ainsi amené à proposer que la bande 484 cm^{-1} de $\text{Fe-}h_4$ soit la correspondante $\text{Fe-C(ol)} B_1$: sa fréquence est alors voisine de celle du sel de Zeise [5,13].

Discussion

Les résultats obtenus permettent une comparaison des liaisons métal-oléfine dans les complexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]^-$, $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CuCl}$ et $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$, tous de symétrie moléculaire C_{2v} et contenant les métaux dans les états d'oxydation Pt^{II} ,

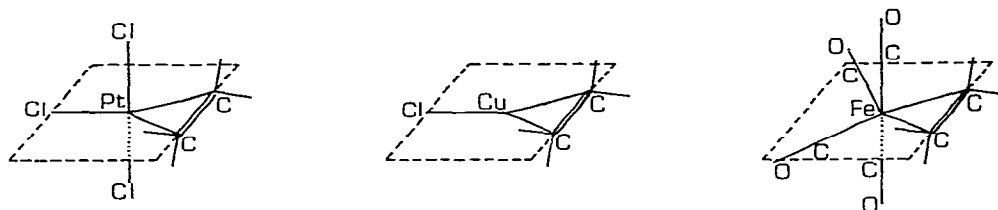


Fig. 1. Configurations des complexes $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]^-$ [14], $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CuCl}$ et $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ [15].

TABLEAU 2

FREQUENCES (cm^{-1}) COMPAREES DES VIBRATIONS DE SQUELETTE DE COMPLEXES ETHYLENE (C_{20}) DU PLATINE(II), DU CUIVRE(I), DU CUIVRE(II) ET DU FER(0)

	C_2H_4 [9]	$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_3]^-$ [5] R ou IR 25°C	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{CuCl}$ R -160°C	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ R -160°C	C_2D_4 [10]	$[(\text{C}_2\text{D}_4)_2\text{PtCl}_3]^-$ [5] R ou IR 25°C	$(\text{C}_2\text{D}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ R -160°C	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{CuBr}$ R -160°C
A_1	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 3026	2988 ^a	2976	2985	2251	2224	2225	2978
	$\delta(\text{CH}/\text{CD})$ 1342	1515	1538	1511	981	962	955	1544
	$\nu(\text{CC})$ 1623	1243	1278	1201	1515	1353	1304	1285
	$\omega(\text{CH}/\text{CD})$ 949	975	948	949	721	757	700	946
	$\nu(\text{M}-\text{C}(\text{ol}))$	405	{ 383 372	358		355	355	{ 371 365
B_1	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 2989	2920 ^a	2924	2920	2200	2193	2194	2926
	$\delta(\text{CH}/\text{CD})$ 1444	1426	{ 1443 1425	1447	1078	1066	1072	1422
	$\omega(\text{CH}/\text{CD})$ 943	1010	960	926	780	810	754	962
	$\nu(\text{M}-\text{C}(\text{ol}))$	493	513	494		451	495	508
B_2	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 3105	3079	3076	3081	2345	2331	2332	3082
	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 1025	1180	720	1023	726	982	670	
	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 826	726	720	720	586	525	509	
A_2	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 3103	3094	3036	3038	2304	2349		3039
	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 1025		816	815	726			818
	$\nu(\text{CH}/\text{CD})$ 1222	841			1009	597		

^a Attributions corrigées (voir texte).

Cu^{I} et Fe^0 (Fig. 1 et Tableau 2). L'attention se porte naturellement vers les vibrations $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$ et $\nu(\text{M}-\text{C}(\text{ol}))$.

1. On observe que dans toute la série les $\Delta\nu(\text{CH})$ (ou $\Delta\nu(\text{CD})$) restent constants. Si l'on met à part les vibrations A_2 dont les attributions ne sont pas sûres, on obtient $\Delta\nu(\text{CH}) \approx 46 \text{ cm}^{-1}$ /liaison CH.

Ce résultat peut être interprété ainsi: on sait que dans les complexes contenant seulement une liaison σ entre donneur et accepteur, tels que $\text{Cl}_2\text{Mg}-\text{OMe}_2$ [16], les fréquences $\nu(\text{CH})$ du donneur subissent une forte augmentation ($50-200 \text{ cm}^{-1}$) par coordination du donneur, conséquence du flux électronique donneur→accepteur. De plus, s'il existe une liaison π entre donneur et accepteur, celle-ci a l'effet inverse: il y a diminution de $\nu(\text{CH})$. Approximativement:

$$\Delta\nu(\text{CH}) = k_a\pi - k_b\sigma = C^{te} \quad (1)$$

π et σ désignent les quantités de transfert entre donneur et accepteur, dont les effets unitaires sur $\Delta\nu(\text{CH})$ peuvent être différents (k_a et k_b).

2. $\Delta\nu(\text{CC})$ varie avec les complexes. On peut en avoir une idée assez exacte en examinant les complexes C_2D_4 , pour lesquels le couplage $\nu(\text{CC})/\delta(\text{CD})$ est très faible puisque $\delta(\text{CD}) A_1$ reste à peu près constant du ligand libre aux deux complexes du Pt et du Fe. Comme il est connu, les liaisons π et σ ont pour effet d'abaisser $\nu(\text{CC})$:

$$\Delta\nu(\text{CC}) = k'_a\pi + k'_b\sigma \quad (2)$$

On observe:

$$\Delta\nu(\text{CC})_{\text{Fe}} = \Delta\nu(\text{CC})_{\text{Pt}} + \epsilon \quad (3)$$

ϵ représente environ 50 cm^{-1} .

Des éq. 1, 2 et 3, appliquées aux complexes du Pt et du Fe, on obtient facilement les deux inégalités:

$$\sigma_{\text{Fe}} > \sigma_{\text{Pt}} \text{ et } \pi_{\text{Fe}} > \pi_{\text{Pt}}$$

De même il semble valide d'appliquer le même raisonnement comparatif aux complexes- h_4 du Cu, puisque les couplages $\nu(\text{CC})/\delta(\text{CH})$ dans les 3 complexes de platine, de cuivre et de fer sont approximativement équivalents. On obtient alors:

$$\sigma_{\text{Fe}} > \sigma_{\text{Pt}} > \sigma_{\text{Cu}} \text{ et } \pi_{\text{Fe}} > \pi_{\text{Pt}} > \pi_{\text{Cu}}$$

Ces inégalités, obtenues de l'expérience, montrent que, dans les chlorocomplexes de platine et de cuivre, C_2H_4 du complexe-Pt est plus π -accepteur que celui qui intervient dans le complexe avec Cu, résultat de la charge négative plus élevée du groupe $(\text{PtCl}_3)^-$ que du groupe CuCl . Ainsi ce n'est pas la charge formelle du métal, plus grande dans le complexe-Pt(+2) que dans le complexe-Cu(+1) qui est l'élément régulateur des transferts σ et π , mais l'état de charge réel du groupe $L_m\text{M}$, ainsi que la nature et le nombre des ligands.

Cependant l'ordre observé $\text{Fe} > \text{Pt} > \text{Cu}$ montre qu'on ne peut appliquer simplement le même raisonnement dans la comparaison Fe/Pt puisque la charge réelle du groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ne peut être plus négative que celle du groupe $(\text{PtCl}_3)^-$. Probablement dans le complexe $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$, la présence des quatre ligands

CO, très bons récepteurs aussi bien que très bons donneurs vis à vis de C_2H_4 à travers l'atome Fe, peut expliquer le comportement particulier du complexe de fer.

3. Les fréquences $\nu(M-C(ol))$ sont comme attendu pour les complexes de platine et de cuivre: $\nu(Pt-C(ol)) > \nu(Cu-C(ol))$ (A_1), alors que ce n'est pas le cas pour le complexe de fer. Cette anomalie peut venir de ce que dans le complexe de fer l'atome métallique est au centre d'un octaèdre de 6 atomes de carbone, et qu'en conséquence il doit exister un couplage non négligeable entre les vibrations $Fe-C(CO)$ et $Fe-C(ol)$, abaissant la fréquence de cette dernière; dans les complexes de platine et de cuivre, un couplage entre les vibrations $M-Cl$ situées vers 300 cm^{-1} et $M-C(ol)$ aurait tendance à augmenter ces dernières.

4. La conclusion selon laquelle les liaisons σ et π entre métal et oléfine sont dans l'ordre $Fe > Pt > Cu$ est contraire à celle d'Andrews et Davidson [4] obtenue en comparant les constantes de force $k(CC)$ et $k(M-C(ol))$ dans complexes de fer et de platine:

		Andrews et Davidson [4]		Hiraishi [5]
		Fe	Pt	Pt
$k(CC)$	(mdyn/Å)	6.14	4.23	6.55
$k(M-C(ol))$	(mdyn/Å)	1.76	3.34	1.68

Le calcul d'Andrews et Davidson a été fait comparativement sur les fragments $(C_2H_4)Fe$ et $(C_2H_4)Pt$ des complexes $(C_2H_4)Fe(CO)_4$ et $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$, en attribuant notamment la bande 400 cm^{-1} à la vibration $\nu(Fe-C(ol)) B_1$ du complexe de fer. Le très grand écart des constantes de force entre les complexes de fer et de platine est difficile à expliquer; il aboutit en fait à décrire le sel de Zeise comme ayant une structure purement cyclopropanique à liaison simple $C-C$ ($k(CC)$ 4.91 mdyn/Å dans l'oxyde d'éthylène C_2H_4O). Nos résultats établissent des différences très modérées entre les trois complexes.

La situation $(PtCl_3)^-$ plus π -donneur vis à vis de C_2H_4 que $CuCl$ se retrouve dans les complexes carbonyle correspondants (Tableau 3), ce qui tend à confirmer l'interprétation présentée plus haut (voir remarque aux épreuves).

TABLEAU 3

QUELQUES FREQUENCES CARACTERISTIQUES (cm^{-1}) DE COMPLEXES CARBONYLE ET ETHYLENE DU PLATINE ET DU CUIVRE

	$[(CO)PtCl_3]^-$	$(CO)CuCl$	$(CO)CuI$	$[(C_2H_4)PtCl_3]^-$	$(C_2H_4)CuCl$	$(C_2H_4)CuBr$
$\nu(CH)_m^a$				2995	2992	2995
$\nu(CC)$				1243	1278	1285
$\nu(CO)$	2083	2130	2128	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
Réf.	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>			

^a Seules les vibrations CH d'attributions sûres (A_1, B_1, B_2) ont été prises en compte. ^b Réf. 17. ^c Présent travail. ^d Réf. 5.

TABLEAU 4

FREQUENCES CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES $(C_2H_4)_nCu$ ($n = 1, 2, 3$) [18] COMPAREES A CELLES DE $(C_2H_4)CuCl$

	$(C_2H_4)Cu$	$(C_2H_4)_2Cu$	$(C_2H_4)_3Cu$	$(C_2H_4)CuCl$
$\nu(CH)$ (cm^{-1})	3120 ^a		3054 ^a	2992 ^b
$\delta(CH)$ (cm^{-1})	1475	1508	1517	1538
$\nu(CC)$ (cm^{-1})	{ 1164 1155	{ 1230 1216	1252	1278

^a Seule bande observée. ^b $\nu(CH)$ moyen, calculée sur les bandes A_1 , B_1 et B_2 .

5. Il convient enfin de comparer les fréquences de $(C_2H_4)CuCl$ à celles obtenues par Ozin et al. [18] avec les complexes $(C_2H_4)_nCu$ ($n = 1, 2, 3$) préparés par synthèse en matrice d'argon à 10 K. Elles sont plus proches de $(C_2H_4)_3Cu$ que de $(C_2H_4)Cu$ (Tableau 4), mais une comparaison un peu précise est difficile parce que les bandes visibles en IR des complexes $(C_2H_4)_nCu$ ($n = 2, 3$) sont probablement celles des seules vibrations antisymétriques.

Ceci n'est pas inattendu puisque le spectre de $(C_2H_4)CuCl$ montre ($\Delta\nu(CH)$ et $\Delta\nu(CC)$) que le ligand C_2H_4 est globalement plus accepteur que donneur dans ce complexe. S'il en est de même dans le complexe $(C_2H_4)Cu$, la coordination d'un deuxième puis d'un troisième ligand C_2H_4 doit entraîner une donation décroissante π vers les groupes C_2H_4 . L'effet attracteur d'un atome Cl est ainsi à peu près équivalent, d'après le Tableau 4, à celui de deux ou trois groupes C_2H_4 .

Bibliographie

- 1 G. Davidson, "Vibrational Spectra of π -bonded organo-transition metal complexes", *Organometal. Chem. Rev.*, 8 (1972) 303.
- 2 M. Herberhold, *Metal π -Complexes*, Vol. 2, Part 2, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- 3 D.C. Andrews et G. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 161.
- 4 D.C. Andrews, G. Davidson et D.A. Duce, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 113.
- 5 J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta A*, 25 (1969) 749.
- 6 H.D. Murdoch et E. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1588.
- 7 E.R. Gilliland, J.E. Seebold, J.R. FitzHugh et P.S. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1960.
- 8 O.H. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 196 (1931) 364.
- 9 W.L. Smith et I.M. Mills, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 2095.
- 10 T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 594.
- 11 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 55.
- 12 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 211.
- 13 J. Hubert, P.C. Kong, F.D. Rochon et T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1596.
- 14 J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn et P.G. Owston, *Acta Crystallogr. B*, 27 (1971) 366.
- 15 M.I. Davis et C.S. Speed, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 401.
- 16 J. Kress et J. Guillermet, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 1717.
- 17 L. Malatesta et L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.*, 90 (1960) 1505.
- 18 H. Huber, D. McIntosh et G.A. Ozin, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) C50.

Remarque aux épreuves. Aux fréquences expérimentales (cm^{-1}) des trois vibrations symétriques de $(CO)CuCl$: 2130 (CO), 380 (CuC), et 321 (CuCl), correspond le système de constantes de forces suivant (mdyn \AA^{-1}): $k(CO)$ 18.35, $k(CuC)$ 1.70, $k(CuCl)$ 1.59, $k(CuC, CO)$ 0.50, $k(CuC, CuCl)$ 0.37. Ce système met en évidence la valeur élevée de $k(CO)$, presque identique à celle de CO libre (18.38) et la faible valeur de $k(CuC)$, indices d'une faible liaison π entre cuivre et carbone.