

NOUVELLES OBSERVATIONS DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU BIS(TÉTRACARBONYLE COBALT)MERCURE

DOMINIQUE DE MONTAUZON et RENÉ POILBLANC

Laboratoire d'Étude et d'Application des Complexes Métalliques, U.E.R. de Chimie Inorganique de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire Associé au C.N.R.S. no. 160, 38, rue des 36 Ponts, 31 Toulouse (France)

(Reçu le 2 octobre 1972)

SUMMARY

Dicobalt octacarbonyl and some of its derivatives react directly with metallic mercury to give compounds of the general formula $\text{HgCo}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$. We report in particular the existence of a hexa-substituted derivative ($n=6$) apart from the series of compounds for which $n=1, 2, 3, 4$.

A new attempt is made to elucidate the structures in solution of the di- and tetra-substituted derivatives, using IR, Raman and NMR spectroscopy.

Bridged and non-bridged compounds of the formula $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$ have also been obtained.

RÉSUMÉ

Le dicobalt octacarbonyle et quelques uns de ses dérivés substitués réagissent directement avec le mercure métallique pour donner des composés de formule générale $\text{HgCo}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$. Nous rapportons en particulier l'existence d'un dérivé hexasubstitué, qui vient s'ajouter à la série des complexes pour lesquels $n=1, 2, 3, 4$. À partir des données fournies par les spectroscopies IR, Raman et de RMN une nouvelle tentative est effectuée pour élucider les structures en solution des dérivés di- et tétra-substitués.

Des dérivés pontés et non pontés de formule $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_4$ ont également été obtenus.

INTRODUCTION

Le bis(tétracarbonyle cobalt)mercure $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ et ses dérivés di-substitués par les bases de Lewis L (le plus souvent des coordinats phosphorés¹⁻⁴) sont maintenant bien connus. Tout récemment, Newman et Manning⁵ ont pu montrer que, par addition d'un coordinat phosphoré sur le bis(tétracarbonyle cobalt)mercure, on pouvait isoler non seulement ces dérivés disubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$, mais aussi, en présence d'un grand excès de ligand des dérivés tétra-substitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$. Dès lors, nous tenons à rapporter les résultats que, dans ce même domaine, nous avons simultanément obtenus.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES VIBRATIONNELLES (IR ET RAMAN), ET ANALYTIQUES DES DÉRIVÉS $\text{HgCo}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$ ($0 \leq n \leq 6$).

n	$\text{HgCo}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$	L	$\text{CO}(\text{cm}^{-1})$	Préparatior ^b	Analyses										
					Théoriques			Trouvées							
					C	H	P	C	H	P					
$n=0$															
$n=1$		$\text{PMc}_3(1)$	IR ^a	2070(F), 2020(m), 2005(TF)	A										
		PPh_3	IR	2071(TF), 2017(m), 2005(TF), 1986(F), 1952(m)	S										
		PMe_3	IR	2073(F), 2021(m), 2006(m), 1989(TF), 1956(F)	S										
$n=2$		PEt_3	IR	1987(f), 1945(TF)	A	22.57	2.82	9.71	22.75	2.78	9.70				
			IR	1987(f), 1942(TF)	A	29.89	4.15	8.58	29.78	4.19	8.63				
			(1)	1978(f), 1923(TF)											
			Ra(2)	2013, 1930, 1913											
		$\text{PPh}_3(1)$	IR	1989(f), 1946(TF)	A	45.36	2.70	5.58	45.02	2.65	5.64				
		PMe_2Ph	IR	1990(f), 1947(TF)	A	37.74	2.83	8.12	37.52	2.78	8.23				
$n=3$		PMe_3	IR	1999(f), 1990(f), 1970(f), 1947(TF), 1935(F)	A ou S	24.49	3.93	13.55	24.09	3.82	13.67				
			IR	1920(F), 1905(F), 1890(m)											
		PEt_3	IR	1997(f), 1986(f), 1957(f), 1945(TF), 1930(F)	A ou S	33.97	5.54	11.45	33.67	5.62	11.31				
			IR	1910(F), 1900(F), 1885(m)											
$n=4$		PMe_3	IR	1955(f), 1939(m), 1916(F), 1881(TF)	S	26.16	4.90	16.89	25.87	4.82	16.94				
		PEt_3	IR	1950(f), 1930(m), 1910(F), 1875(TF)	S										
		P(OMe)_3	IR	1997(f), 1975(m), 1952(F), 1917(TF)	S	20.73	3.88	13.39	21.41	4.02	13.34				
			(1)	1935(F), 1904(TF)											
		P(OMe)_3	Ra(2)	1955(TF), 1890(m)											
$n=6$			IR	1891	S	21.46	4.83	16.64	21.80	4.96	16.49				
			(1)	1875											
			Ra(2)	1889											

^a Les spectres IR sont généralement observés dans l'hexadécane à l'exception des cas notés : (1) dispersion dans CsBr, (2) échantillon à l'état de poudre cristalline.^b Préparation A suivant: $\text{Co}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n + \text{Hg}$; préparation S suivant: $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + n\text{L}$.

À de nombreux points de vue, nos résultats s'accordent à ceux des auteurs cités, et nous n'insisterons donc ici que sur les compléments d'information que nous pouvons apporter concernant les synthèses, l'analyse spectrographique IR, Raman et de RMN. Nous mentionnerons également quelques divergences au niveau des interprétations et l'existence d'un complexe nouveau $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})\text{L}_3]_2$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le bis(tétracarbonyle cobalt)mercure est obtenu généralement suivant une méthode imaginée par Hieber et coll.⁶, et décrite en détails par King⁷, et les dérivés substitués sont préparés classiquement par réaction directe avec le ligand L.

Burlitch a montré par ailleurs qu'il était possible d'obtenir des dérivés de formule $\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}^8$), directement par réaction de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ sur le métal M.

Boret coll. ont d'autre part, observé⁹ la formation de bis(tétracarbonyle cobalt)-plomb $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ par action directe d'une solution de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ sur le plomb métallique (l'intercalaire de la cellule d'observation IR). Plus simplement encore, nous rapportons maintenant que des complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$ sont apparemment susceptibles d'attaquer directement le mercure métallique (Tableau 1 : méthode A).

Les dérivés $\text{HgCo}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$

Lorsqu'on met en contact du cobalt carbonyle en solution dans un solvant inerte (hexane, toluène), et du mercure, sous agitation vigoureuse et à température ordinaire, on observe au bout de 24 h environ la formation de bis(tétracarbonyle cobalt)mercure, caractérisé en IR par les bandes d'extension C-O à 2070(F), 2020(m), 2005(TF). Le temps de réaction peut être considérablement abaissé (12 h) si l'on opère sous atmosphère d'hydrogène; dans ce dernier cas, il n'est évidemment pas

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES δ ET J EN RMN DES DÉRIVÉS DISUBSTITUÉS $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ET $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ET TÉTRASUBSTITUÉS $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ ET $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$
Solvant C_6H_6 ; référence externe TMS

L	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$		$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$	
	$\bar{J}(\text{P-H})$ (Hz)	δ (ppm)	$\bar{J}(\text{P-H})$ (Hz)	δ (ppm)
PMe_3	10	-0.82	9.4	-0.84
$\text{P}(\text{OMe})_3$	12.4	-3.32	12	-3.15
PMe_2Ph^b	9.9	-2.40	9.5	-2.39
L	$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$		$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$	
	$\bar{J}(\text{P-H})$ (Hz)	δ (ppm)	$\bar{J}(\text{P-H})$ (Hz)	δ (ppm)
PMe_3	6.8	-1.00	7	-1.04
$\text{P}(\text{OMe})_3$	11.3	-3.51	12.1	-3.40

^a $\bar{J}(\text{P-H})$, valeur approximative de la constante $J(\text{P-H})$ obtenue par lecture directe du spectre protonique du second ordre. ^b Solvant CH_2Cl_2 .

exclu que l'attaque soit le fait de l'hydrure réagissant sur le métal suivant la réaction de Bor et coll.⁹. Dans ces conditions, on peut douter que la réaction observée en l'absence d'hydrogène s'effectue directement entre le complexe et le métal; toutefois l'intervention de traces d'une espèce hydrogénée est une hypothèse difficile à étudier.

Les dérivés disubstitués $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ avec $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe}_2\text{Ph}), \text{P}(\text{OPh})_3$ étant peu solubles dans les hydrocarbures couramment utilisés (pentane, hexane, toluène) voient leur action sur le mercure considérablement diminuée. Par contre, lorsque $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OMe})_3$ on obtient facilement les complexes $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$. Ces derniers, relativement stables, même à l'air, ont pu être caractérisés par leurs spectres IR et de RMN (Tableaux 1 et 2).

Les dérivés trisubstitués $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3$ avec $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$ semblent réagir avec le mercure beaucoup plus lentement que les disubstitués $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ même à chaud (méthode A). Toutefois au bout de quelques heures on peut isoler de la solution un produit cristallisé de formule $\text{HgCo}_2(\text{CO})_5\text{L}_3$; celui-ci présente en IR dans la région des vibrations d'extension C-O un spectre complexe (de 8 bandes apparemment). Cette complexité ne peut s'expliquer que par la présence, en solution, d'isomères que nous n'avons pas pu séparer. Seul, un mélange de produits peut également expliquer le spectre compliqué observé en RMN.

Les dérivés $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3]$ peuvent être obtenus également par substitution des groupements CO du bis(tétracarbonyle cobalt)mercure $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (méthode S). Mais ici encore le spectre IR obtenu montre que la solution est composée de deux ou plusieurs isomères.

Mettant directement en présence le dérivé disubstitué $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$, le ligand L en excès et du mercure dans l'heptane à reflux, on peut observer par spectrographie IR que le dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ se forme plus rapidement que le dérivé $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3$; les complexes $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3]$ s'obtiennent préférentiellement dans ce dernier cas, par substitution à partir de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$.

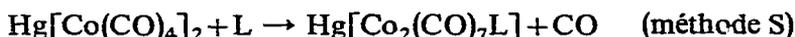
Les dérivés tétrasubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$

Ces dérivés avec $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PEt}_3$ ne peuvent s'obtenir par attaque directe du mercure (méthode A). A température ordinaire, celle-ci n'a pas lieu et un chauffage (même modéré, à reflux dans l'hexane ou le benzène), conduit à la décomposition des dérivés $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$. Les complexes mercuriques $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ sont donc obtenus par la méthode (S) déjà décrite par Newman et Manning⁵, à partir de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ à température ordinaire ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) ou à reflux dans l'hexane ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$). En solution, ces composés sont peu stables à l'air et à la lumière; ils présentent 4 bandes d'extension C-O en IR, et un spectre RMN simple à température ordinaire qui laisserait supposer que les coordinats sont en positions équivalentes. Une coalescence du signal apparait à basse température, témoignant d'un phénomène d'échange. Par action photochimique ou lors du chauffage en présence d'excès de ligand ces dérivés, par perte de mercure, conduisent aux complexes $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$.

Les dérivés monosubstitués $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}]$

Ces dérivés n'ont pu être obtenus par attaque directe du mercure sur les dérivés $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}$. Comme on le sait¹⁰, ces derniers complexes sont peu stables en solution à température ordinaire, et ont tendance à se transformer en $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$

et $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$. La synthèse des complexes mercuriques s'effectue donc en opérant à -20° suivant



Également peu stables en solution, ces dérivés ont été identifiés par spectrographie infrarouge. Leurs fréquences d'extension C-O sont parfaitement compatibles avec celles que l'on peut prévoir par filiation à partir des spectres des complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}$ d'une part, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ et $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ d'autre part.

Structure des dérivés disubstitués en solution

Les études de diffraction par rayons X ont montré qu'à l'état solide les dérivés disubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ont une symétrie $D_{3d}^{11,12}$. Le problème de savoir si cette symétrie est conservée en solution a souvent été soulevé. Pour les dérivés disubstitués, mis à part la symétrie D_{3d} correspondant à la forme étoilée, on doit aussi considérer la forme éclipsée de symétrie D_{3h} . On a tenté à plusieurs reprises de distinguer entre les deux symétries en utilisant les renseignements apportés par les harmoniques dans la région $4100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ^{13,14}. Pour notre part, nous avons cherché à apprécier la rigueur de ce procédé dans le cas particulier du dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)]_2$. Le Tableau 3 montre que pour les deux types de configuration

TABLEAU 3

ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES AUX MODES FONDAMENTAUX D'EXTENSION C-O ACTIFS EN IR ET/OU EN RAMAN POUR LE DÉRIVÉ $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)]_2$, ET COMBINAISONS BINAIRES ET HARMONIQUES ACTIVES EN IR POUR LES CONFIGURATIONS D_{3d} ET D_{3h}

D_{3d}			D_{3h}		
Fréquences observées		Activité IR et Raman	Modes d'extension		Activité IR et Raman
$\nu_{A_{1g}} = 2013\text{ cm}^{-1}$		Ra	A'_1		Ra
$\nu_{A_{2u}} = 1978\text{ cm}^{-1}$		IR	A''_2		IR
$\nu_{E_g} = 1930, 1913\text{ cm}^{-1}$		Ra	E'		Ra, IR
$\nu_{E_u} = 1923\text{ cm}^{-1}$		IR	E''		Ra
Combinaisons binaires	Activité IR	Symétrie	Combinaisons binaires	Activité IR	Symétrie
$\nu_{A_{1g}} + \nu_{E_u}$	+	$A_{1g} \cdot E_u = E_u$	$\nu_{A_1} + \nu_{A''_2}$	+	$A'_1 \cdot A''_2 = A''_2$
$\nu_{A_{1g}} + \nu_{A_{2u}}$	+	$A_{1g} \cdot A_{2u} = A_{2u}$	$\nu_{A_1} + \nu_{E'}$	+	$A'_1 \cdot E' = E'$
$\nu_{E_g} + \nu_{A_{2u}}$	+	$E_g \cdot A_{2u} = E_u$	$\nu_{A''_2} + \nu_{E''}$	+	$A''_2 \cdot E'' = E''$
$\nu_{E_g} + \nu_{E_u}$	+	$E_g \cdot E_u = A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$\nu_{E'} + \nu_{E''}$	+	$E' \cdot E'' = A''_1 + A''_2 + E''$
$\nu_{A_{1g}} + \nu_{E_g}$	-	$A_{1g} \cdot E_g = E_g$	$\nu_{A_1} + \nu_{E''}$	-	$A'_1 \cdot E'' = E''$
$\nu_{A_{2u}} + \nu_{E_u}$	-	$A_{2u} \cdot E_u = E_g$	$\nu_{A''_2} + \nu_{E'}$	-	$A''_2 \cdot E' = E''$
Harmoniques	Activité IR	Symétrie	Harmoniques	Activité IR	Symétrie
$2\nu_{A_{1g}}$	-	$(A_{1g})^2 = A_{1g}$	$2\nu_{A_1}$	-	$(A'_1)^2 = A'_1$
$2\nu_{A_{2u}}$	-	$(A_{2u})^2 = A_{1g}$	$2\nu_{A''_2}$	-	$(A''_2)^2 = A'_1$
$2\nu_{E_g}$	-	$(E_g)^2 = A_{1g} + E_g$	$2\nu_{E'}$	+	$(E')^2 = A'_1 + E'$
$2\nu_{E_u}$	-	$(E_u)^2 = A_{1g} + E_g$	$2\nu_{E''}$	+	$(E'')^2 = A'_1 + E'$

^a Mesuré à l'état solide sur un échantillon cristallin (Raman) et en dispersion dans CsBr (IR).

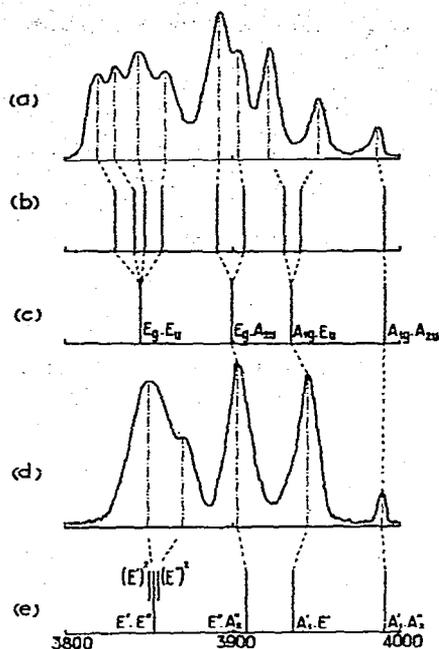


Fig. 1. Spectres IR du dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]_2$ dans la région des harmoniques et combinaisons des fréquences d'extension C-O: (a) à l'état solide en dispersion dans CsBr; (d) en solution dans CS_2 ; (b), (c), (e): voir texte.

on doit attendre dans la région des 4000 cm^{-1} 4 bandes de combinaison ainsi que, pour le seul cas D_{3h} , 2 bandes harmoniques*.

Dans ces conditions le spectre IR du dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)]_2$ en solution dans CS_2 (Fig. 1,d) peut être expliqué *en premier examen* aussi bien par la configuration D_{3d} (Fig. 1,c) que par la configuration D_{3h} (Fig. 1,e). Le spectre Raman dans la région des fréquences fondamentales d'extension C-O de ce même dérivé à l'état solide, état dans lequel la symétrie D_{3d} est indiscutable^{11,12} présente trois bandes (Tableau 1) et compte tenu des activités prévues on peut raisonnablement admettre une levée de dégénérescence de E_g . Bien que plus difficilement perceptible, une levée de dégénérescence de E_u peut être également détectée, en IR, lorsqu'on opère sur un échantillon finement broyé dans CsBr. Dès lors, étant admise la configuration D_{3d} à l'état solide, le spectre obtenu dans la région des harmoniques et des combinaisons, spécialement entre 3800 et 3908 cm^{-1} est en bon accord** avec ces levées de dégénérescence de E_g et de E_u (Fig. 1,a).

Si on envisage maintenant qu'en solution la configuration D_{3d} est conservée, il est difficile d'admettre que les bandes 3849 et 3865 cm^{-1} (Fig. 1,d) tiennent compte

* Nous ne pouvons confirmer les prévisions de Manning et Miller¹³ à ce sujet.

** Passant du liquide (Fig. 1,d) au solide (Fig. 1,a), le remplacement de la bande 3945 cm^{-1} par deux bandes à 3922 et 3952 cm^{-1} semble supposer une importante levée de dégénérescence de E_u ; il est donc sans doute préférable de justifier ce phénomène par des effets d'anharmonicité ou mieux de couplage entre les combinaisons $\nu_{E_g} + \nu_{A_{2u}}$ et $\nu_{A_{1g}} + \nu_{E_u}$ de même symétrie.

d'une éventuelle dégénérescence de E_g (et E_u), d'autant plus que l'on observe une seule bande à 3903 cm^{-1} dont le profil ne peut tenir compte de la dégénérescence de E_g . Ecartant donc cette hypothèse, on peut examiner celle d'une configuration D_{3h} en solution. Admettant que les valeurs observées pour E_g et E_u (dans le D_{3d}) sont de bonnes approximations des valeurs des fréquences E' et E'' que posséderait le dérivé dans la symétrie D_{3h} , nous avons évalué le spectre prévisible dans la région des harmoniques et combinaisons pour cette symétrie. Cette nouvelle disposition des fréquences (Fig. 1,e) différant de la précédente (Fig. 1,c) essentiellement par 2 bandes nouvelles aux environs de 3850 cm^{-1} , offre, dès lors, la possibilité de justifier la bande observée à 3865 cm^{-1} en admettant que la configuration D_{3h} existe en solution. Le plus vraisemblable néanmoins, serait qu'elle intervienne en faible proportion.

En ce qui concerne les spectres observés entre 200 et 700 cm^{-1} , nous ne reviendrons pas sur les attributions proposées par Manning⁴. Le Tableau 4 résume les résultats que nous avons obtenus pour les dérivés di- et tétra-substitués dans cette région, ainsi que nos observations Raman concernant les modes de vibrations que nous pensons pouvoir attribuer aux liaisons Co-C, Co-P et Co-Hg permettant ainsi de compléter les résultats de Manning⁴.

TABLEAU 4

SPECTRES IR (DANS LA RÉGION $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) ET RAMAN (DANS LA RÉGION $30\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) DES DÉRIVÉS $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ ET $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$

$\text{Hg Co}_2(\text{CO})_{8-n}\text{L}_n$	L	IR ^a							Raman ^b		
		M-C			M-C-O				M-C	M-P	M-M
		A ^c	B	C	D	E	F	G			
$n=0$		365	400	410	475	500	530	545	412(2)		160(4)
$n=2$	PMe_3			K	L	M	N	O	441(4)	262(2)	
	PMe_2Ph	420		470	505	530	560		439(3)	259(1)	
	PEt_3	430		480	510	530	555		441(4)	286(1)	
	$\text{P}(\text{OMe})_3$	415		480	500	530	550				
$n=4$	PMe_3	410		490	545	550	560				
	$\text{P}(\text{OMe})_3$	420		490	530	540	550		500, 332		

^a Échantillon broyé dans CsBr. ^b En solution dans C_6H_6 . ^c A, B, C, ..., O: notations utilisées par Manning⁴.

Structure des dérivés tétrasubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$

Les dérivés tétrasubstitués, en solution dans l'hexadécane, présentent en général, 4 bandes d'extension C-O (Tableau 1). Toutefois, le dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2$ observé à l'état solide en dispersion dans CsBr ne présente plus que 2 bandes respectivement à 1935 et 1904 cm^{-1} (Fig. 3, B(1)).

La Fig. 2 représente diverses structures rigides possibles pour les dérivés tétrasubstitués, excluant, pour simplifier, celles pour lesquelles les répartitions des ligands sur les positions axiales et équatoriales des deux atomes métalliques sont différentes, et qui, de faible symétrie (C_1 ou C_s), admettent, par conséquent, quatre modes d'extension C-O actifs.

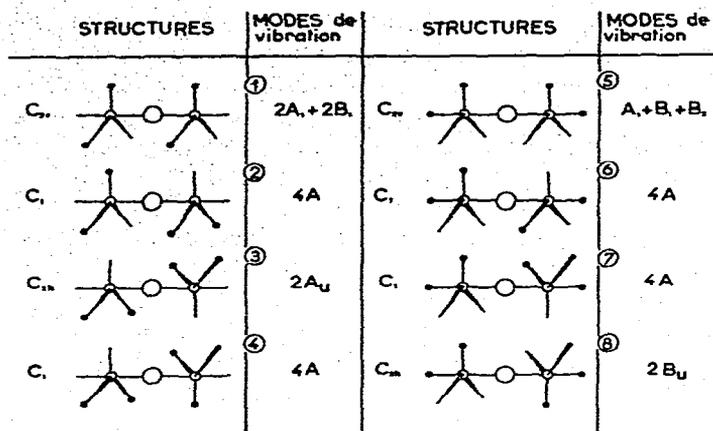


Fig. 2. Structures possibles pour les dérivés $Hg[Co(CO)_2L_2]_2$, et modes de vibration d'extension C-O actifs en IR. ●, L; ○, Co; ○, Hg; —, CO.

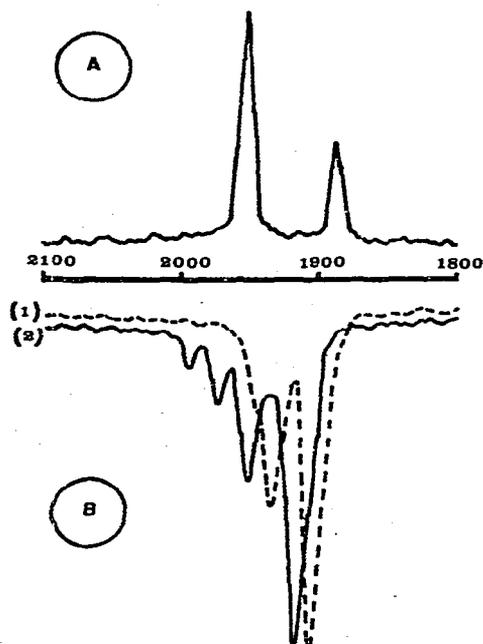


Fig. 3. Spectres Raman (A) de cristaux, et IR (B) du dérivé $Hg[Co(CO)_2(P(OMe)_3)_2]_2$ en dispersion dans CsBr (1) et en solution dans l'hexadécane (2).

Seules les formes 3 et 8 sont compatibles avec l'observation en IR de 2 bandes d'extension C-O, et laissent prévoir également deux modes actifs en Raman; de fait, le spectre Raman obtenu à partir d'échantillons polycristallins comporte bien deux bandes respectivement à 1955 et 1890 cm^{-1} (Fig. 3,A).

L'observation de 4 bandes pour le composé $Hg[Co(CO)_2(P(OMe)_3)_2]_2$, dissout dans l'hexadécane, conduit dès lors à admettre l'existence en solution d'un

autre complexe (II) isomère de celui (I) observé à l'état solide. Ce complexe (II) est caractérisé par les deux bandes à 1997 et 1975 cm^{-1} , mais pourrait de plus, présenter 1 ou 2 autres bandes, masquées par le spectre de (I) (1952 et 1917 cm^{-1} en solution).

Le spectre protonique du dérivé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2$ en solution dans le benzène, est essentiellement constitué d'un doublet ($\bar{J}(\text{P-H})$ 12.1 Hz; δ -3.40 ppm), et vers -80° subit une coalescence qui implique l'existence d'un phénomène d'échange. Nous n'avons pas étudié en détail ce phénomène, mais comme dans d'autres cas¹⁴, nous sommes portés à penser qu'il est de nature intramoléculaire, soit que les 2 isomères (I) et (II) en soient les formes limites, soit qu'il n'intéresse que l'isomère (I). Dans ce dernier cas, l'isomère (II), par suite de sa faible concentration, ne serait pas observé en RMN. Le phénomène d'échange serait alors une interconversion faisant intervenir des formes limites du type 8.

Par diverses voies, nous avons pu éliminer l'atome de mercure inséré entre les deux atomes de cobalt. Dans le cas où $\text{L} = \text{PMe}_3$ le dérivé $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ obtenu présente 4 bandes¹⁵, dont deux correspondent à des fréquences d'extension de groupements C-O en position de ponts. La structure de ce dérivé, totalement différente de celles envisagées plus haut, est donc de symétrie C_{2v} , et suppose des modes d'extension de symétrie A_1 et B_1 pour les groupements C-O linéaires, A_1 et B_2 pour les C-O en position de ponts. Dans le cas où $\text{L} = \text{PEt}_3$ ou $\text{P}(\text{OMe})_3$ le spectre IR du dérivé $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ ne présente plus que 2 bandes ($\text{L} = \text{PEt}_3$: 1970(m) et 1915(F) dans le cétane; $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$: 1950(m) et 1885(F) dans CH_2Cl_2). Parmi les structures déjà considérées, seules les analogues des formes 3 et 8 (mais sans mercure) sont compatibles avec ces observations. Le spectre de RMN à température ordinaire du dérivé $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2$, présentant un seul signal ($\bar{J}(\text{P-H})$ 11.3 Hz; δ -3.51 ppm) conduirait à envisager la forme 3 dans laquelle les phosphites sont dans des positions équivalentes. Mais, ici encore, la coalescence du signal protonique à basse température semble témoigner de l'échange des ligands sur des positions non-équivalentes. Et, en définitive, il semble légitime de penser que le dérivé $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2$ est lui aussi le siège d'un phénomène de non-rigidité structurale faisant intervenir des formes limites de type 8.

Le dérivé hexasubstitué en triméthylphosphite

Le composé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]_2$ a pu être préparé à partir du dérivé tétrasubstitué analogue, en présence d'excès de ligand dans le rapport $\text{Co/L} = 1/3$. Le spectre IR du dérivé obtenu présente, en solution dans l'hexadécane, une seule bande d'extension C-O, forte, à 1891 cm^{-1} qui suggère une structure centrosymétrique et laisse alors prévoir un mode actif en diffusion Raman. Celui-ci est effectivement observé à 1889 cm^{-1} sur un échantillon à l'état de poudre cristalline. L'écart entre la fréquence de ce mode symétrique et celle du mode antisymétrique observé en IR (à 1875 cm^{-1}), pour un échantillon dans un état physique comparable, est de l'ordre de quelques 15 cm^{-1} : cette valeur est parfaitement admissible pour la structure considérée. Le spectre en RMN à température ordinaire, de ce dérivé hexasubstitué se présente sous la forme d'un doublet ($\bar{J}(\text{P-H})$ 11.8 Hz; δ -3.75 ppm) et la coalescence de ce signal à basse température pourrait encore suggérer l'existence d'un phénomène d'échange.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les ligands PMe_3 , PEt_3 , PMe_2Ph ont été préparés suivant les méthodes déjà décrites dans la littérature. Le triméthylphosphite de provenance Fluka A.G. a été redistillé avant emploi, la triphénylphosphine Aldrich Chemical Inc. Co. utilisée sans recristallisation préalable. Le cobalt carbonyle est de provenance Alpha Inorganics Co.

Les spectres IR et de RMN ont été enregistrés respectivement sur spectrographe Perkin-Elmer 225 et spectromètre Varian A-60 A. Les analyses élémentaires (C, H, P) ont été effectuées par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre CODERG PH1 équipé d'un laser Ne-He Spectra Physics.

Le bis(tétracarbonyle cobalt)mercure

Dans un ballon à trois cols de 250 ml, sous atmosphère d'azote, on dissout 2 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans 150 ml d'hexane, et on ajoute une dizaine de grammes de mercure. Le mercure est dispersé, par une violente agitation, sous forme de petites billes au sein de la solution. Celle-ci initialement marron-foncé devient rouge-orangé au bout de 24 h à température ordinaire. Après concentration, le bis(tétracarbonyle cobalt) mercure est recristallisé à -20° sous forme d'aiguilles rouge-orangé, avec un rendement de l'ordre de 85%.

Les dérivés monosubstitués $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}]$

Dans un tube de Schlenck préalablement refroidi à -20° , on fait réagir 10^{-3} mole de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ et 10^{-3} mole de ligand en solution dans 50 ml d'hexane ou de toluène. Au bout de quelques min on observe sans équivoque possible les fréquences du dérivé $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}]$.

Les dérivés disubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$

Dans un tube de Schlenck on met en présence 10^{-3} mole de $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}]_2$ en solution dans l'hexane et du mercure. Après agitation magnétique et chauffage à reflux pendant 24 h, on filtre la solution. On fait cristalliser à -20° un composé rouge-orangé correspondant à la formule $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$. D'une façon générale les composés obtenus par cette méthode présentent des propriétés rigoureusement identiques à celles des dérivés préparés par addition de ligands L sur le bis(tétracarbonyle cobalt)mercure dans le rapport $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2/\text{L} = \frac{1}{2}$ à température ordinaire.

Les dérivés trisubstitués $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3]$

Les solutions contenant le mélange de dérivés isomères trisubstitués sont obtenus de la même manière que pour les dérivés disubstitués, en partant de 10^{-3} mole de $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3$ en solution dans l'heptane et du mercure, après agitation magnétique et chauffage à reflux 48 h. Pour des temps de chauffage supérieurs, on observe un début de décomposition. Les différents isomères n'ont pu être isolés ni par cristallisation fractionnée, ni par chromatographie sur alumine. La cristallisation à -20° conduit à des cristaux rouge-orangé d'apparence homogène correspondant à la formule $\text{Hg}[\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{L}_3]$. Le même mélange de dérivés isomères peut

être obtenu par addition de ligand sur $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ dans le rapport $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2/\text{L}=1/4$ en chauffant légèrement. Comme nous l'avons déjà signalé on peut encore préparer ces dérivés en mettant directement en présence le dérivé disubstitué, le ligand en léger excès et du mercure.

Les dérivés tétrasubstitués $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$

Les dérivés tétrasubstitués $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ sont encore plus sensibles à la décomposition par chauffage prolongé que les dérivés trisubstitués. Pour cette raison nous avons préféré opérer par addition de ligands L sur $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ dans le rapport 8/1, en solution dans l'hexane à température ordinaire ($\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$) ou à reflux pendant 24 h ($\text{L}=\text{PMe}_3, \text{PEt}_3$). Les composés rouge-orangé obtenus après recristallisation à -20° sous forme de paillettes, sont, en solution, peu stables à l'air et à la lumière.

Le dérivé hexasubstitué $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]_2$

Ce dérivé est obtenu en mettant en présence $5 \cdot 10^{-4}$ mole de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2$ et un excès de triméthylphosphite dans le rapport $\text{Co}/\text{L}=1/3$ en solution dans le benzène. Cette solution est chauffée à reflux pendant 4 jours. Après évaporation sous vide et élimination du phosphite en excès on fait recristalliser à -20° dans un mélange chlorure de méthylène-hexane (20-80%) un composé rouge-orangé $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})(\text{POMe}_3)_3]_2$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour son aide matérielle et M. Bigorgne, pour ses précieux avis lors de la rédaction de ce mémoire et pour l'utilisation du spectromètre Raman.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Bor et L. Marko, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 912.
- 2 F. Bonati, S. Cenini et R. Ugo, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 932.
- 3 R. B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 4 A. R. Manning, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1018.
- 5 J. Newman et A. R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2 (1972) 241.
- 6 W. Hieber, E. O. Fischer et E. Böckly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 269 (1952) 308.
- 7 R. B. King, *Organometallic Syntheses, Vol. 1*, Academic Press, London, 1965, p. 101.
- 8 J. M. Burlitch, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) P9.
- 9 A. Vizi-Orosz, G. Bor et L. Marko, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 59 (1969) 417.
- 10 W. Hieber et R. Breu, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1259.
- 11 J. A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 423.
- 12 R. F. Bryan et A. R. Manning, *Chem. Commun.*, (1968) 1316.
- 13 A. R. Manning et J. R. Miller, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 3352.
- 14 S. Attali et R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 475.
- 15 C. Pegot, *Thèse*, Toulouse, 1969.