

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A LIAISONS METAL–METAL

III*. SYSTEMES LINEAIRES $M^2-M^1L_2-M^2$ OU $M^1 = Pd^{II}, Pt^{II}$; $M^2 = Mn(CO)_5$;
 $L = Py, 3-MePy, 4-MePy$

PIERRE BRAUNSTEIN et JEAN DEHAND

*Laboratoire de Chimie de Coordination du LA 13-1, Université Louis Pasteur,
 4 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex (France)*

(Reçu le 15 avril 1974)

Summary

The synthesis and vibrational spectra of *trans*- $M^1L_2[Mn(CO)_5]_2$ compounds ($M^1 = Pd^{II}, Pt^{II}$, $L = Py, 3-MePy, 4-MePy$) are presented. The linear bonding $Mn-M^1-Mn$, together with the strongly anionic character of the $Mn(CO)_5$ group, are supported by IR spectroscopy of the $\nu_{as}(M^1-Mn)$ and $\nu(CO)$ vibrations.

Résumé

Nous décrivons la préparation et l'étude vibrationnelle détaillée des composés à liaisons métal–métal *trans*- $M^1L_2[Mn(CO)_5]_2$ ($M^1 = Pd^{II}, Pt^{II}$, $L = Py, 3-MePy, 4-MePy$). Le motif linéaire $Mn-M^1-Mn$, ainsi que le caractère fortement anionique du groupe $Mn(CO)_5$, sont mis en évidence par spectroscopie IR des vibrations $\nu_{as}(M^1-Mn)$ et $\nu(CO)$.

Introduction

Les dernières années ont vu un développement considérable des études portant sur les composés organométalliques à liaisons métal–métal [3]. Souvent connus depuis longtemps, de nombreux complexes se sont révélés ultérieurement, au moment où l'intérêt se portait particulièrement sur ce domaine, contenant de telles liaisons. Dès lors, l'étude des liaisons métal–métal s'est poursuivie dans une perspective de synthèse chimique, avec pour premier objectif d'accroître le nombre de telles molécules. Cependant, une classe de composés a connu une extension moins rapide que les autres, celle où la liaison métal–métal se fait uniquement entre métaux de transition.

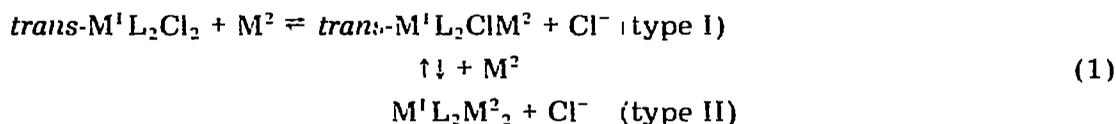
* Pour parties I et II voir ref. 1 et 2.

Le premier représentant reconnu de cette classe date de 1960; il s'agit du *pentahapto*-cyclopentadiényle molybdène—*pentahapto*-cyclopentadiényle tungstène hexacarbonyle [4]: $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{Mo}-\text{W}(\text{CO})_3\text{-}\eta\text{-C}_5\text{H}_5$

D'autres exemples bimétalliques, homonucléaires (à liaison M—M, ex $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [5]) et hétéronucléaires (à liaison M^1-M^2) ont ensuite été identifiés [3]. Récemment, Aktar et Clark [6] ont signalé l'obtention d'un composé à liaison Pt—Fe par action de $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ sur un complexe du Pt^0

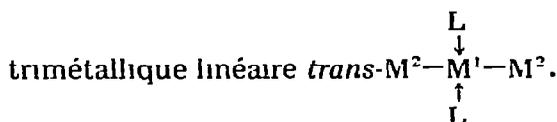
Dans les systèmes trimétalliques du platine, seuls certains clusters homonucléaires fermés [7a] a. aient été signalés au moment où nous entreprenions cette étude. Depuis, il en est apparu d'autres [7b, 7c] de même que quelques clusters hétéronucléaires. Ainsi, l'action de métaux carbonyles sur des complexes du Pt^0 permet d'obtenir des clusters carbonyles trimétalliques fermés du Pt avec un élément du groupe du fer [8-10]. Néanmoins, exception faite de $\text{XOs}(\text{CO})_4$, $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5\text{X}$, première étape de l'action des halogènes sur $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [11], aucun exemple de système trimétallique linéaire $\text{M}^2-\text{M}^1-\text{M}^3$ ($\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3$ métaux de transition identiques ou différents) n'avait été signalé avant les travaux de Pearson et Dehand [1]. Ceux-ci ont décrit les premiers exemples de liaisons Mn—Pt—Mn et Co—Pt—Co [12]. Des travaux analogues ont ensuite été entrepris sur des complexes du Ni^{II} [13] et un motif linéaire W—Ag—W a récemment été obtenu [14]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ces systèmes linéaires "ouverts", qui sont plus propices que les systèmes fermés à une étude vibrationnelle des liaisons métal—métal.

Les complexes *trans*- $\text{M}^1\text{L}_2\text{Cl}_2$ ($\text{M}^1 = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$; L = coordinaat monodenté) sont des précurseurs privilégiés de systèmes trimétalliques linéaires, puisqu'ils peuvent y conduire par substitution nucléophile des chlorures par des anions carbonylmétallates M^2 ($\text{M}^2 = \text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ [1, 15, 16], $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ [2])



La configuration électronique d^8 de l'ion central et son environnement carré plan, la rétention de configuration autour du métal lors de la réaction S_N2

[17], permettent ainsi de passer d'un système *trans*-Cl— $\overset{\text{L}}{\underset{\text{L}}{\text{M}^1}}$ —Cl à un enchaînement



Nous étudierons ici les composés à liaisons Mn—Pd—Mn et Mn—Pt—Mn, afin de déterminer, à M^2 constant, le rôle et l'influence de l'ion central et des coordinaats qui lui sont attachés lorsque L représente la pyridine (Py), la méthyl-3 pyridine (3-MePy) et la méthyl-4 pyridine (4-MePy). Nous donnons les attributions des fréquences des vibrations des différentes parties de la molécule, le

groupe $\text{Mn}(\text{CO})_5$, étant analysé en symétrie locale C_{4v} . Le contenu électronique de la liaison métal—métal est évalué sur la base des données infrarouges.

Résultats et discussions

Les substrats *trans*- PdL_2Cl_2 réagissent beaucoup plus vite que les *trans*- PtL_2Cl_2 (voir partie expérimentale) et l'on obtient dans tous les cas les dérivés disubstitués (type II). Les microanalyses des complexes nouvellement obtenus sont indiquées dans le Tableau 1

Tous les composés ont été caractérisés par leur cliché de diffraction aux rayons X (poudre) [15] et ceux qui ne diffèrent que par l'atome central M^1 (Pd ou Pt) sont isotypes. Leurs spectres IR sont très semblables dans la zone $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ des vibrations propres au coordinaat L, des vibrations d'élongation $\nu(\text{C-O})$ et $\nu(\text{M}^2\text{-C})$ et des déformations d'angle $\delta(\text{M}^2\text{-C-O})$ (Fig. 1) Ils se différencient par contre assez nettement dans la zone $400\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ des vibrations du squelette carré plan $M^1\text{N}_2\text{M}_2^2$ (N = atome donneur de L) (Fig. 2)

La variation de basicité des coordinats utilisés ($\text{p}K_a(\text{HL}^-) = 5.21$ (Py), 5.67 (3-MePy), 6.03 (4-MePy)) ne se traduit pas par des changements significatifs du contenu électronique des liaisons $\text{M}^2\text{-M}^1\text{-M}^2$ et $\text{M}^2\text{-C-O}$. Par contre, le changement de L se répercute plus nettement au niveau des vibrations impliquant les atomes $\text{N-M}^1\text{-N}$

Études vibrationnelles

Les fréquences IR sont indiquées dans les Tableaux 2 (échantillons solides) et 3 (solution dans le THF) et nous y mentionnons aussi les raies Raman relevées dans la région $300\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. Seul le spectre Raman du *trans*- $\text{Pt}(4\text{-MePy})_2\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, pris à la température de l'azote liquide, en raison de la sensibilité générale de ces complexes au faisceau laser, est donné complètement. Il est commode de présenter la discussion sur l'attribution des fréquences en trois parties: (a) vibrations du coordinaat, (b) vibrations dues au groupement métal—carbonyle, et (c) vibrations du squelette carré plan $M^1\text{N}_2\text{M}_2^2$ (N atome donneur du coordinaat).

(a) Vibrations des coordinats L = Py, 3-MePy, 4-MePy

Les attributions et la numérotation des bandes sont proposées d'après une étude comparée des substrats *trans*- $M^1\text{L}_2\text{X}_2$, ($M^1 = \text{Pt}, \text{Pd}$; L = Py, 2-, 3- ou 4-MePy, X = Cl, Br, I) et des coordinats libres [18a].

Ainsi, dans la zone $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, qui a donné lieu à controverse [19-21], le spectre Raman du *trans*- $\text{Pt}(4\text{-MePy})_2\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ nous permet d'attribuer la bande intense à 1063 cm^{-1} à la déformation symétrique du cycle dans le plan ν_1 alors qu'elle se situe à 1020 cm^{-1} lorsque L = Py [18a]. La bande ν_{10a} des complexes *trans*- $M^1\text{Py}_2\text{Cl}_2$ à 872 cm^{-1} (Pt) et 874 cm^{-1} (Pd) [18a], disparaît dans les composés à liaison métal—métal I et II. La bande ν_{6b} , masquée par les déformations $\delta(\text{Mn-C-O})$ pourrait se situer respectivement à 669 et 665 cm^{-1} pour les composés V et VI (Tableau 2). Cette hypothèse repose sur l'étude des complexes *trans*- $M^1\text{L}_2\text{M}_2^2$ où $M^2 = \text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ [15] dans lesquels les déformations $\delta(\text{M}^2\text{-C-O})$ apparaissent à des fréquences plus basses, ce qui ne

(Suite à la page 131)

TABLEAU I
ANALYSES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS A LIAISONS MÉTAL-MÉTAL

Composés	Température de décomposition (°C)	Couleur	Rendement (%)	Analyses Trouvées (calc) ^a			Solubilité (mg/ml)	
				C	H	N	THF	CHCl ₃
<i>trans</i> -Pt(Py) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ (I)								
<i>trans</i> -Pd(Py) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ (II)								
<i>trans</i> -Pt(3-MePy) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ ^b (III)	121-121	brun rouge	56	31.0 (31.25)	2.0 (1.81)	3.7 (3.67)	20	16
<i>trans</i> -Pd(3-MePy) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ (IV)		vert		38.4 (38.69)	1.9 (2.05)	4.0 (4.10)		
<i>trans</i> -Pt(4-MePy) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ (V)	182-184	brun rouge	70	34.1 (34.23)	1.8 (1.81)	3.6 (3.63)	0.2	0.1
<i>trans</i> -Pd(4-MePy) ₂ [Mn(CO) ₅] ₂ (VI)		vert	50	38.6 (38.69)	2.3 (2.06)	4.3 (4.10)	10	8

^a Les résultats analytiques des composés I et II ont été donnés [1, 16] ^b Pt exp. 25.0, calc 25.3.

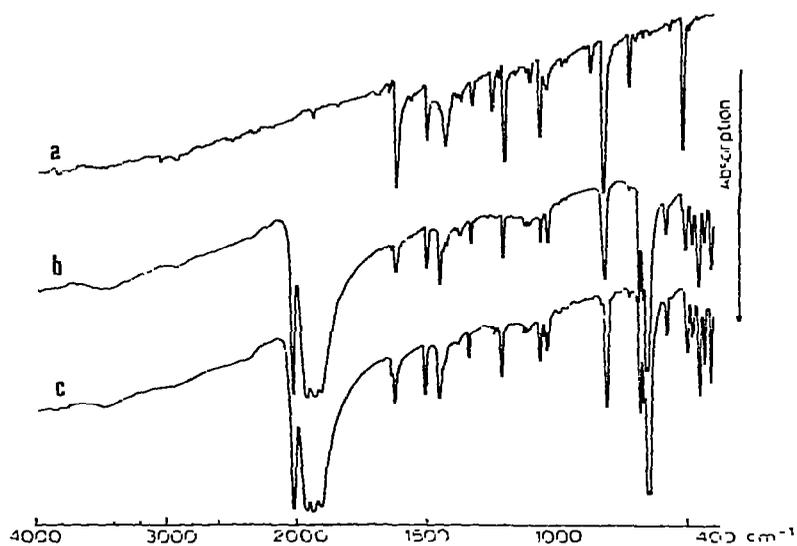


Fig. 1 Spectres IR dans la région $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (a) *trans* Pt(4-MePy)₂Cl₂, (b) *trans* Pt(4-MePy)₂[Mn(CO)₅]₂ et (c) *trans* Pd(4-MePy)₂[Mn(CO)₅]₂

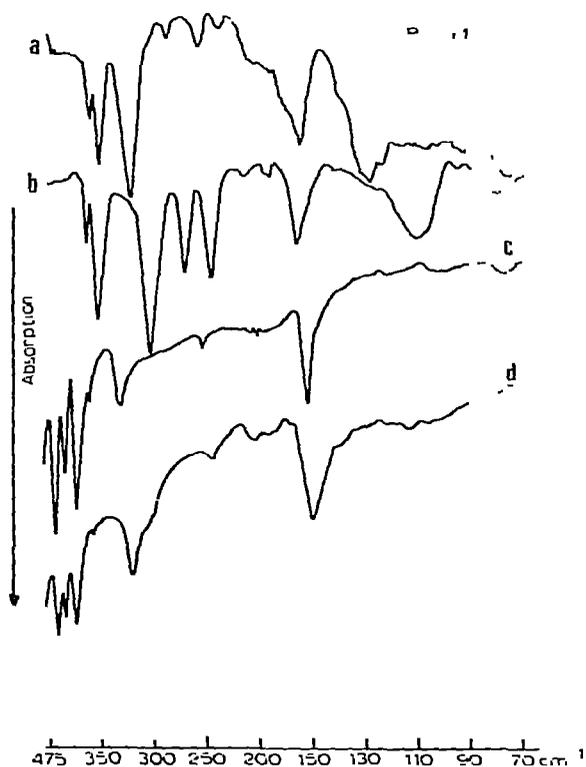


Fig 2. Spectres IR dans la région $400\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ (a) *trans* Pt(4-MePy)₂Cl₂ (b) *trans* Pd(4-MePy)₂Cl₂, (c) *trans* Pt(4-MePy)₂[Mn(CO)₅]₂ et (d) *trans* Pd(4-MePy)₂[Mn(CO)₅]₂

TABLEAU 2

SPECTRES VIBRATIONNELS DES COMPOSÉS $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{M}^1\text{I}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2 \Delta$ LIAISONS Pt—Mn P1—Pd—Mn (en l'état solide)

$M^1 = \text{Pt}$ $L = \text{Py}$ (I)	$M^1 = \text{Pd}$ $L = \text{Py}$ (II)	$M^1 = \text{Pt}$ $L = \text{P-McPv}$ (III)	$M^1 = \text{Pd}$ $L = \text{P-McPv}$ (IV)	$M^1 = \text{Pt}$ $L = \text{P-McPv}$ (V)	$M^1 = \text{Pd}$ $L = \text{P-McPy}$ (VI)	IR		Raman ^a		Attribution ^b
						$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_1(2)$	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_1 \text{ exp}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) B_1 \text{ calc}$	$\nu(\text{C}-\text{O}) L_{\text{qu}}(L \text{ et } A_1(d))$	
2030 Tf	2023 Tf	2021 Tf	2018 Tf	2028 Pf	2021 Tf	2051 f	1995 f	2051 f	2021 Tf	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_1(2)$
1952 Tf (1946)	1950 Tf (1945)	1955 Tf (1950)	1955 Tf (1946)	1961 Tf (1961)	1960 Tf (1962)	1961 M	1961 M	1961 Tf	1960 Tf (1962)	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_1 \text{ exp}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) B_1 \text{ calc}$
1909 Tf	1910 Tf	1930 Tf (1900 (sp))	1915 Tf	1930 Tf	1935 Tf	1911 M	1905 Tf	1911 M	1935 Tf 1905 Tf	$\nu(\text{C}-\text{O}) L_{\text{qu}}(L \text{ et } A_1(d))$
1610 f	1608 f	1610 f	1612 f	1610 f	1620 M	1621 M	1627 f	1621 M	1620 M	ν_{as} ν_{sb} ν_{sb}
1485 f	1488 f	1485 f	1490 f	1483 M	1503 f	1503 f	1503 f	1503 f	1503 f	
1478 f	1479 (cp)									
1465 f	1456 f	1460 M	1462 f	1450 f	1453 f	1449 f	1449 f	1453 f	1453 f	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1394 ff	1430 ff	1426 f	1422 f	1425 f	1411 f	1411 f	1411 f	1411 f	1411 f	ν_{sb}
1368 f	1362 f	1386 f	1390 ff	1383 f	1380 f	1380 f	1380 f	1380 f	1380 f	$\delta_s(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{sb}} + \nu_{\text{sb}}$ ν_{sb}
		1335 f	1335 ff	1370 f	1333 M	1333 M	1333 M	1333 M	1333 M	ν_{sb} ν_{sb}
		1266 f	1252 ff	1267 ff	1201 M	1201 M	1201 M	1201 M	1201 M	ν_{sb}
1232 ff	1213 M	1213 M	1192 f	1268 ff	1268 ff	1268 ff	1268 ff	1268 ff	1268 ff	ν_{sb}
1213 M	1206 f	1189 f	1185 f	1232 ff	1234 f	1234 f	1234 f	1234 f	1234 f	ν_{sb}
1168 f	1157 f	1132 f	1130 f	1123 f	1125 f	1125 f	1125 f	1125 f	1125 f	ν_{sb} ν_{sb}

1071 M	1070 M	1113 f	1110 M	1107 f	1108 f	ν_{16b}
1020 f	1020 f	1075 tf	1072 tf	1062 M	1063 M	ν_{16a}
		1050 tf		1062 M	1063 M	ν_1
		1050 tf		1035 M	1031 M	$\rho(\text{CH}_3)$
1055 f	1050 tf	1037 tf	1033 tf	1018 M	1015 f	ν_{12}
980 tf	980 f			995 tf	995 tf	
				963 tf	965 tf	ν_{17a}
947 f	946 f	940 tf	945 tf		882 tf	ν_5
		908 tf	928 tf			
			860 tf		882 tf	ν_{10a}
		795 F	796 F		828 tf	
698 f	700 F	705 f	705 f	812 f	811 f	ν_{10b}
675 f	675 f	671 f	671 f	725 f	719 f	ν_4
		668 (fp)		680 f	676 f	$\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O}) (L \text{ eq})$
652 TF	654 TF	651 TF	651 F	669 f	665 f	ν_{6b}
645 TF	643 TF	645 TF	641 TF	652 TF	648 TF	$\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O}) (A_1)$
578 M	577 M	578 M	576 f	641 TF	612 TF	$\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O}) (L)$
552 tf		555 f	552 f	578 M	575 M	$\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O}) (L)$
		543 (fp)		555 f		
764 f	769 f	521 M				
508 M	507 M	504 f	505 f	512 (fp)	506 (fp)	ν_{11}
480 M	483 M	480 M	480 M	503 M	502 F	$\nu(\text{Mn}-\text{C})$
	469 M			480 M	483 M	$\nu(\text{Mn}-\text{C})$
456 f	462 f	457 f	456 f	456 f	451 f	ν_{16b}
136 M	137 f	434 M	431 M	431 M	435 M	$\nu(\text{Mn}-\text{C})$
109 f	111 f	408 f	401 f	406 f	410 f	$\nu(\text{Mn}-\text{C})$
390 f						
	368 (fp)	390 f	371 f			ν_{15}
	277 f	343 f				
		283 tf				
286 M		265 f				
	272 f		332 M			$\nu_{as}(\text{P}1-\text{N})$
283 f ^d	240 f ^d	278 f ^d	286 f		320 M	$\nu_{ns}(\text{P}1-\text{N})$
246 f	246 f	246 f	240 f			$\nu_5(\text{N}^1-\text{N})$
228 M ^d						$\delta \text{ ou } \pi(\text{N}-\text{M}^1-\text{N})$
202 f				255 f	215 f	
203 f ^d				281 tf	205 f	
196 f ^d		170 f ^d	180 f			
					170 M ^d	
					163 M ^d	

(A suivre)

TABLEAU 2 (suite)

$M^I = Pt$ $L = Py$ (I)	$M^I = Pd$ $L = Py$ (II)	$M^I = Pt$ $L = 3-McPy$ (III)	$M^I = Pd$ $L = 3-McPy$ (IV)	$M^I = Pt$ $L = 4-McPy$ (V)	$M^I = Pd$ $L = 4-McPy$ (VI)	Attribution ^b	
						IR	Raman ^a
155 I	149 Γ	163 Γ		154 Γ	149 M		$\nu_{as}(M^I-Mn)$
159 Γ^a	142 Γ^a	159 Γ^a			140 M		$\nu_s(M^I-Mn)?$
	114 M^a				125 Γ^d		
	104 M^a				120 Γ^d		
					114 M		
					108 Γ		
							112 Γ^d

^a Raley Raman ^b La description des modes de vibration des coordonnés est celle de la Ref. 18n

TABLEAU 3

FREQUENCES IR $\nu(\text{C-O})$ DE DIFFERENTS COMPOSES EN SOLUTION DANS LE THF

$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5](D_{3h})$	1295 TF (A_1'')	1863 TF (E')	1830 M
<i>trans</i> $\text{PtPy}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (I)	2035 F ($A_1^{(2)}$)	1960 F (B_1)	1920 F ($E, A_1^{(1)}$)
<i>trans</i> $\text{PdPy}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (II)	2020 F ($A_1^{(2)}$)	1965 F (B_1)	1920 f ($E, A_1^{(1)}$)
<i>trans</i> $\text{Pt}(3\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (III)	2026 F ($A_1^{(2)}$)	1961 F (B_1)	1920 M ($E, A_1^{(1)}$)
<i>trans</i> $\text{Pd}(3\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (IV)	2020 F ($A_1^{(2)}$)	1965 F (B_1)	1915 f ($E, A_1^{(1)}$)
<i>trans</i> $\text{Pt}(4\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (V)	2023 F ($A_1^{(2)}$)	1960 F (B_1)	1915 M ($E, A_1^{(1)}$)
<i>trans</i> $\text{Pd}(4\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (VI)	2018 F ($A_1^{(2)}$)	1961 F (B_1)	1917 F ($E, A_1^{(1)}$)
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}(D_{4d})$	2043 TF ($B_2^{(2)}$)	2008 TF (E_1)	1978 F ($B_2^{(1)}$)

gène plus l'attribution de la ν_{6b} . Ceci confirmerait, en outre, l'attribution des fréquences 1332 et 1333 cm^{-1} à l'harmonique $2 \times \nu_{6b}$.

La fréquence 521 cm^{-1} , n'apparaissant que dans le composé III, est attribuée à la ν_{11} , plutôt qu'à une vibration $\nu(\text{Mn-C})$. Cette dernière, en effet, se trouve entre 502 et 508 cm^{-1} dans tous les autres composés. Dans les composés I et II, on trouve la ν_3 à 698 et 700 cm^{-1} , comme c'était déjà le cas pour les substrats.

(b) Vibrations du groupement $\text{Mn}(\text{CO})_5$

Il s'agit essentiellement des vibrations $\nu(\text{C-O})$ entre 1900 et 2035 cm^{-1} , zone caractéristique des carbonyles terminaux, $\nu(\text{Mn-C})$ entre 510 et 400 cm^{-1} et des déformations $\delta(\text{Mn-C-O})$ entre 680 et 575 cm^{-1} . Les vibrations de déformation $\delta(\text{C-Mn-C})$ n'apparaissent qu'en dessous de 110 cm^{-1} [22, 23]. Il est admis que pour interpréter les spectres vibrationnels des composés dans lesquels est présent l'ensemble $\text{Mn}(\text{CO})_5$, on peut lui appliquer une symétrie locale C_{4v} [22 à 27]. On en déduit [28] la répartition et le type des modes normaux de vibration et de déformation suivant $6A_1 + A_2 + 4B_1 + 2B_2 + 7E$ en:

$$\nu(\text{C-O}) = 2A_1 + B_1 + E$$

$$\nu(\text{Mn-C}) = 2A_1 + B_1 + E$$

$$\delta(\text{Mn-C-O}) = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E$$

$$\delta(\text{C-Mn-C}) = A_1 + B_1 + B_2 + 2E$$

Les modes de type A_1 et E sont actifs en IR, et tous les modes, sauf A_2 , en Raman.

Les vibrations $\nu(\text{C-O})$ et $\nu(\text{Mn-C})$ peuvent se diviser en: $A_1^{(2)} + E$ pour les vibrations concernant les 4 CO équatoriaux, et $A_1^{(1)}$ pour les vibrations concernant le CO axial.

Les vibrations d'élongation $\nu(\text{C-O})$

Les spectres infrarouges des composés en solution présentent trois bandes $\nu(\text{CO})$ dont les fréquences se situent entre celles du dimère $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et de l'anion $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (Tableau 3). L'attribution proposée résulte d'un calcul des

constantes de forces approchées proposé par Cotton et Krahanzel [29]*. La vibration de mode B_1 , normalement inactif en IR, apparait et est recalculée aux environs de 1960-1965 cm^{-1} . Les fréquences correspondant aux modes $A_1^{(1)}$ (a_{x1}) et E restent confondues.

A l'état solide, l'activité infrarouge du mode B_1 s'explique plus facilement du fait de la non coplanarité des CO équatoriaux [12]. De plus, il faut remarquer que les modes E et $A_1^{(1)}$ se différencient pour les composés III, V, VI (Tableau 2, Fig. 1). Nous donnons dans le Tableau 2 les valeurs B_1 recalculées à partir des fréquences A_1 et E à l'état solide, ainsi l'accord avec la valeur expérimentale confirme l'attribution proposée aussi bien en solution qu'à l'état solide. Ces calculs nous montrent que l'apparition de la quatrième bande, à l'état solide, peut être considérée comme résultant de la non superposition des vibrations de type E et $A_1^{(1)}$ plutôt que d'une levée de dégénérescence de la vibration de type E ou d'interactions dans le solide. De plus, il n'y aurait pas de couplage entre les deux groupes $\text{Mn}(\text{CO})_5$, en *trans* l'un de l'autre. Les constantes de forces " k_1 " sont parmi les plus faibles rencontrées pour le groupement $\text{Mn}(\text{CO})_5$ engagé dans diverses molécules. Ces constantes, ainsi que les paramètres de Graham [25]

peuvent permettre de déduire que le groupement $(\text{CO})_5\text{Mn}-\overset{\text{L}}{\underset{\text{L}}{\text{M}}}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) peut être

considéré, dans cette terminologie, comme fortement σ donneur et moyennement π accepteur vis à vis de $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Un des groupes qui s'en rapproche le plus est $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \rightarrow \text{Au}$ [25, 26]

Les vibrations $\nu(\text{Mn}-\text{C})$ et $\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$

A l'aide de travaux portant sur l'étude de ces vibrations dans différents composés [22 à 27] et dans $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [22, 30-32] nous proposons le domaine de fréquences 680 à 575 cm^{-1} pour $\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$ et 510 à 400 cm^{-1} pour $\nu(\text{Mn}-\text{C})$. On assiste, comme prévu, à une augmentation de la fréquence des vibrations $\nu(\text{Mn}-\text{C})$ en passant de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ à nos composés; ceci résulte de l'augmentation de la densité électronique sur le Mn qui renforce les liaisons Mn-C.

Nous relevons sur les spectres infrarouges (Tableau 2) cinq fréquences attribuables à $\nu(\text{Mn}-\text{C})$ et quatre attribuables à $\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$; par contre, nous observons sur le spectre Raman du composé V un nombre de raies inférieur à celui attendu pour une symétrie C_{3v} . Il est vraisemblable que les déformations du groupe $\text{Mn}(\text{CO})_5$ [12] soient suffisantes pour rendre compte de l'activité des cinq modes correspondant à $\nu(\text{Mn}-\text{C})$, B_1 devenant actif et E se dédoublant**.

D'après Kahn et Bigorgne [27], la vibration $\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$ de plus haute fréquence serait de mode E , les trois autres fréquences $\delta(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$ se situant entre 648 et 654, 642-645 et 575-578 cm^{-1} .

* A partir des attributions des fréquences dans le THF (Tableau 3) on obtient suivant les composés $k_1 = 15.02 \pm 0.05$, $k_2 = 15.37 \pm 0.07$, $k_3 = 0.25 \pm 0.02$ mdynes/Å ce qui conduit aux paramètres σ et π de Graham [25] $\sigma = -1.89$, $\pi = 0.33$ à 0.38 mdynes/Å. Pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}$ $\sigma = -1.18$, $\pi = 0.38$ mdynes/Å [25, 26]

** Une référence a suggéré que ceci pourrait être dû à un effet de réseaux

(c) *Vibrations de squelette carré plan* $M^1N_2M^2_2$

Le squelette carré plan *trans*- $M^1N_2M^2_2$ (N atome donneur du coordinat) de symétrie D_{2h} , admet neuf modes normaux de vibrations se répartissant en $\nu(M^1-M^2)$ ($B_{3u} + A_g$), $\nu(M^1-N)$ ($B_{2u} + A_g$), $\pi(NM^1N)$ (B_{1u}), $\pi(M^2M^1M^2)$ (B_{1u}), $\delta(NM^1N)$ (B_{3u}), $\delta(M^2M^1M^2)$ (B_{2u}), $\delta(M^2M^1N)$ (B_{1g}); les modes u sont actifs en IR, g en Raman. Nous attendons donc une fréquence correspondant à la vibration asymétrique $\nu_{as}(M^1-M^2)$ et à $\nu_{as}(M^1-N)$ sur les spectres IR et une fréquence correspondant à la vibration symétrique $\nu_s(M^1-M^2)$ et à $\nu_s(M^1-N)$ sur les spectres Raman.

L'étude préalable des spectres de vibration des composés *cis*- et *trans*- $M^1L_2X_2$ ($M^1 = Pt^{II}, Pd^{II}$, X = Cl, Br, I; L = pyridines substituées) [18b] nous a permis d'attribuer ici la plupart des vibrations du squelette carré plan (Tableau 2)

La Figure 2 montre les spectres infrarouges des substrats *trans*- $M^1(4-MePy)_2Cl_2$ et des composés à liaisons Pt-Mn et Pd-Mn correspondants. La fréquence correspondant à $\nu_{as}(M^1-Cl)$ respectivement à 350 (Pt) et 356 cm^{-1} (Pd) a disparu sur les composés à liaison métal-métal. A une fréquence légèrement inférieure à celles des $\delta(Cl-Pt-Cl)$ (164 cm^{-1}) et $\delta(Cl-Pd-Cl)$ (162 cm^{-1}) apparaissent les fréquences $\nu_{as}(Pt-Mn)$ (154s) et $\nu_{as}(Pd-Mn)$ (149 cm^{-1}). La vibration $\nu_{as}(M^1-N)$ des composés V et VI apparaît à une fréquence, respectivement 332 et 320 cm^{-1} (Tableau 2), légèrement plus élevée que dans les substrats correspondants (317 et 302 cm^{-1}) et supérieure à celles des composés avec les autres coordinats.

Ce fait est particulier au coordinat 4-MePy et a été observé lorsqu'on remplace le chlore par l'iode dans les substrats [18b]. Avec les autres coordinats pyridiniques, la fréquence $\nu_{as}(M^1-N)$ varie moins en passant des substrats aux composés à liaison métal-métal. L'attribution des autres fréquences découle de l'étude des substrats [18b].

En-dessous de 120 cm^{-1} (Tableau 2), nous relevons plusieurs raies Raman attribuables à des déformations $\delta(C-Mn-C)$ ou à $\delta(Mn-M^1-N)$ [22, 23]

Vibrations métal-métal

Nous avons publié [34] les fréquences $\nu_{as}(M^1-Mn)$ relevées sur les spectres infrarouges ainsi d'ailleurs que les constantes de forces basées sur un modèle triatomique linéaire [33] qui permet une comparaison avec les composés du mercure M^2-Hg-M^2 . Du fait de la faible stabilité des produits dans $CHCl_3$ et de la destruction partielle des solutions et solides sous le faisceau laser, il est mal aisé d'attribuer sans ambiguïté la fréquence $\nu_s(M^1-Mn)$. Nous relevons cependant une raie Raman intense variant de 140 à 165 cm^{-1} que nous pourrions attribuer à $\nu_s(Pt-Mn)$ et $\nu_s(Pd-Mn)$ (Tableau 2). Elle se situe parfois à une fréquence supérieure à ν_{as} , ce qui est en contradiction avec les données de la littérature sur les systèmes triatomiques [33, 35, 36] et nous fait douter de son attribution. La vibration $\nu_{as}(Pt-Mn)$ est relevée suivant les composés entre 153 et 155 cm^{-1} et $\nu_{as}(Pd-Mn)$ entre 148 et 149 cm^{-1} .

Il faut noter que ces fréquences semblent indépendantes de la nature du coordinat pyridinique placé en *cis* des liaisons M^1-Mn . Elles diminuent si l'on remplace le platine par le palladium. Les constantes de force approchées [34] $k(Pt-Mn) = 0.48$ à 0.50 contre $k(Pd-Mn) = 0.35$ mdyn/Å permettent de déduire

que la force de la liaison Pt—Mn est supérieure à celle de la liaison Pd—Mn, mais toujours plus faible que celle de la liaison Hg—Mn du composé $(\text{CO})_5\text{Mn—Hg—Mn}(\text{CO})_5$ où $k(\text{Hg—Mn}) = 0.74 \text{ m dyn/\AA}$; ce qui montre une liaison métal—métal Hg—Mn plus covalente que les liaisons Pt—Mn et Pd—Mn.

(d) Charge résiduelle sur le groupement métal—carbonyle

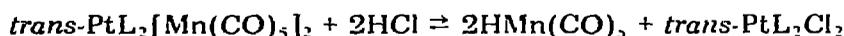
Les fréquences $\nu(\text{CO})$ des composés à liaisons métal—métal (Tableau 3) se situent entre celles du métal carbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ où le degré d'oxydation formel du métal est pris égal à zéro et celles de l'anion carbonyle métallate où il est pris égal à moins un.

D'après Kahn et Bigorgne [37] la fréquence moyenne obtenue en tenant compte des dimensions de représentations irréductibles, est significative de la charge résiduelle sur le groupement métal carbonyle M^2

La charge résiduelle sur les groupements $\text{M}^2 = \text{Mn}(\text{CO})_5$ est alors 0.45 électron dans nos composés à liaisons métal—métal (fréquences moyennes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 2017 cm^{-1} [41]; composés à liaisons $\text{M}^1\text{—M}^2$: 1948 cm^{-1} , $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$: 1863 cm^{-1}) contre 0.1 électron dans $(\text{CO})_5\text{Mn—Hg—Mn}(\text{CO})_5$ ($\nu(\text{CO})$ de réf. 22). Ainsi, les groupements carbonyles $\text{Mn}(\text{CO})_5$ portent dans nos composés une charge résiduelle négative plus forte que dans celui du mercure Ceci montre bien le caractère plus polaire de la liaison métal—métal Nous avons abouti à la même conclusion lors de l'étude des vibrations métal—métal (vide supra)

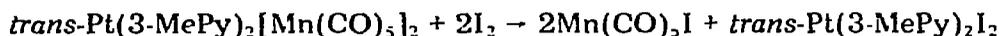
Réactions complémentaires

Le caractère polaire de la liaison Pt—Mn est confirmé par l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les solutions des composés dans le chloroforme A température ambiante, la réaction:



est rapide et conduit à identifier, par les spectres infrarouges, l'hydrure de métal carbonyle, lequel se décompose rapidement pour donner $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Dans le cas du $\text{trans-Pt}(3\text{ MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, en solution dans CHCl_3 , l'iode réagit selon:



Les valeurs relevées pour les fréquences $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ (2121 M, 2039 F et 1999 M) sont en très bon accord avec celles de Kaesz et coll. [38].

Ces réactions confirment la charge δ^+ sur M^1 et δ^- sur le groupe $\text{Mn}(\text{CO})_5$.

Conclusion

L'étude, en particulier par spectroscopie infrarouge et Raman, des composés $\text{trans-M}^1\text{L}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ($\text{M}^1 = \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$, $\text{L} = \text{Py}$, 3-MePy, 4-MePy) nous a fourni de nombreux renseignements quant aux nouveaux types de liaisons métal—métal linéaires accessibles dans la chimie des éléments de transition et quant aux propriétés des molécules qui les contiennent.

L'attribution de la plupart des bandes et raies observées sur les spectres infrarouges et Raman a été effectuée et l'étude spectroscopique a montré que

les fréquences du groupe métal—carbonyle ne dépendent pas du coordinaat L utilisé. De même les groupes métal—carbonyles d'une même molécule de complexe n'interagissent pas entre eux. Les vibrations $\nu(\text{C—O})$ et $\delta(\text{Mn—C—O})$ des groupes $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ont pu être indexées et étudiées en leur appliquant une symétrie locale C_{4v} . La valeur des fréquences moyennes $\nu(\text{CO})$ nous a permis d'évaluer à 0.45 électron la charge résiduelle moyenne sur les groupes $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Cette charge résiduelle est importante et toujours comprise entre celle de l'anion carbonylmétallate où elle a été admise égale à -1 et celle du dimère où elle est nulle.

Le caractère anionique du groupe $\text{Mn}(\text{CO})_5$ a d'ailleurs été confirmé chimiquement par action de I_2 et HCl sur le $\text{trans-Pt}(\text{3-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, conduisant respectivement à $\text{IMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Il faut souligner la grande analogie des clichés de poudre RX et des spectres de vibration entre les composés à liaisons Pt—Mn et Pd—Mn, les différences spectrales n'apparaissent nettement qu'en ce qui concerne l'environnement immédiat du Pt ou Pd (liaisons métal—métal et métal—azote).

Les vibrations métal—métal $\nu_{as}(\text{M}^1\text{—M}^2)$ ont pu être attribuées et se situent entre 148 et 155 cm^{-1} . Pour nos composés contenant les systèmes triatomiques linéaires $\text{M}^2\text{—M}^1\text{—M}^2$, le calcul approché des constantes de force $k(\text{M}^1\text{—Mn})$ donne des valeurs comprises entre 0.35 et 0.50 mdyn/\AA . Ces valeurs dépendent nettement de M^1 mais pas de L. Dans tous les cas, les liaisons Pd—Mn sont moins fortes que les liaisons Pt—Mn.

Partie expérimentale

Les substrats $\text{trans-M}^1\text{L}_2\text{Cl}_2$, $\text{M}^1 = \text{Pt}, \text{Pd}$; L = pyridines substituées ([18] et réf. citées) et les anions carbonyl—métallates [39, 40] sont préparés comme indiqué dans la littérature. Le tétrahydrofurane est purifié par reflux sous azote en présence de sodium/benzophénone et distillé juste avant l'emploi.

Les composés à liaisons métal—métal sont obtenus sous forme de microcristaux, stables à l'air pendant plusieurs jours dans le cas des liaisons Pt—Mn, se décomposant en quelques minutes avec départ du coordinaat dans le cas des composés à liaisons Pd—Mn. Ces derniers peuvent néanmoins être conservés plusieurs mois sous azote à température inférieure à 0° .

Les produits sont solubles dans CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, acétone; ceux du palladium l'étant beaucoup plus que ceux du platine. La préparation des composés I et II a déjà été décrite [1, 16].

Préparation du $\text{trans-Pt}(\text{3-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

On coule 100 ml de solution de $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ dans le THF, préparée par réduction de 2.4 mmoles de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, sur 2.2 mmoles de $\text{trans-Pt}(\text{3-MePy})_2\text{Cl}_2$. Le mélange est agité sous N_2 et chauffé sous reflux pendant cinq heures. La solution passe de jaune clair à brun et le $\text{trans-Pt}(\text{3-MePy})_2\text{Cl}_2$ se dissout au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Celui-ci est suivi par l'évolution du spectre IR de la solution dans la région des vibrations $\nu(\text{C—O})$. En fin de réaction, le THF est évaporé sous pression réduite, le résidu est lavé à l'eau distillée pour éliminer NaCl et recristallisé dans CH_2Cl_2 —pentane.

Préparation du $\text{trans-Pt}(4\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

Ce composé s'obtient de manière analogue au précédent. Mais étant moins soluble que lui, nous l'avons obtenu précipité en fin de réaction. La moitié du THF est évaporée sous pression réduite, et après filtration, le composé est lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol, enfin à l'éther éthylique. Son état de pureté n'a pas justifié de recristallisation.

Préparation des $\text{trans-PdL}_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

On coule 100 ml de solution de $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ dans le THF, préparée par réduction de 5.5 mmoles de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sur 5 mmoles de $\text{trans-PdL}_2\text{Cl}_2$. Celui-ci est disposé sur un fritté (no 4) afin que la solution de $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ ne reste environ qu'une minute en contact avec le substrat. La réaction est en effet instantanée et l'on obtient une solution rouge-foncé. Après avoir agité le mélange sur fritté, la solution est filtrée et recueillie à froid (T^0 azote liquide) dans un tube de Schlenk.

Lorsque $L = \text{Py}$, le résidu sur fritté est séché sous vide, puis lavé à l'eau distillée bouillie saturée d'azote, lavé à l'éthanol puis à l'éther et séché. On obtient ainsi un solide vert, dont les résultats de microanalyse sont satisfaisants.

Dans le cas où $L = 3\text{-MePy}$, le composé est plus soluble. Il est entièrement recueilli dans le filtrat. En ramenant celui-ci au quart de son volume, on peut recueillir par filtration des cristaux verts qui sont alors lavés et séchés.

Les microcristaux verts donnent une poudre rouge lorsqu'ils sont broyés et des solutions rouges dans les différents solvants. Nous avons vérifié par IR et rayons X que les solides "verts" et "rouges" étaient bien les mêmes espèces et ne correspondaient pas à des isomères. Ce phénomène est purement physique.

Spectres infrarouges

Composés en solution. Nous avons utilisé un spectrophotomètre double faisceau Perkin-Elmer 337, calibré sur la bande à 1601.4 cm^{-1} du polystyrène et des cellules de KBr de 0.1 mm d'épaisseur.

Composés à l'état solide. De 4000 à 400 cm^{-1} , nous avons obtenu les spectres IR de nos composés en pastilles KBr à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR 12; de 400 à 70 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR 11, les composés étant en suspension dans le nujol, sur support de polyéthylène. Nous ne donnons pas les spectres en dessous de 90 cm^{-1} en raison de la fluctuation observée des bandes dues au polyéthylène/nujol et du bruit de fond de l'appareil. Les fréquences sont données à $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ et sont la moyenne des valeurs obtenues sur plusieurs spectres.

Spectres Raman

Nous avons utilisé un spectrophotomètre PHI Coberg à laser He-Ne OIP d'une puissance de 150 mW (Longueur d'onde 6328 \AA).

Le composé $\text{trans-Pt}(4\text{-MePy})_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ a été étudié à -196° , selon la technique mise au point par Leroy et Heimbürger. L'échantillon est placé dans un capillaire.

Microanalyses

Elles ont été effectuées dans notre Institut par le Service de Microanalyses du C.N.R.S.

References

- 1 R G Pearson et J Dehand, *J Organometal Chem* 16 (1969) 485
- 2 P Braunstein et J Dehand *J Organometal Chem* 24 (1970) 497
- 3 M C Baird, *Prog Inorg Chem*, 9 (1968) 1 F A Cotton *Quart Rev* 20 (1966) 389, N S Vyazankin, G A Razuvaev et O A Kruglaya *Organometal Chem Rev (A)* 3 (1968) 323
- 4 E W Abel A Singh et G Wilkinson *J Chem Soc* (1960) 1321
- 5 L F Dahl et R E Rundle, *Acta Cryst* 16 (1963) 419
- 6 M Akhtar et H C Clark, *J Organometal Chem*, 22 (1970) 233
- 7 (a) R D Gillard R Ugo F Carati S Cerini et F Bonati, *J Chem Soc Chem Commun*, (1966) 869
(b) J Chatt et P Chin, *J Chem Soc (A)* (1970) 1538
(c) D M Blake et L M Leung *Inorg Chem* 11 (1972) 2879
- 8 R Mason, J Zubieta, A T T Hsieh, J Knight et M J Mays *J Chem Soc Chem Commun*, (1972) 200
- 9 M I Bruce, G Shaw et F G A Stone *J Chem Soc Chem Commun* (1971) 1288 *J Chem Soc Dalton*, (1972) 1082 et 1781
- 10 V G Albano, G Ciani, M I Bruce, G Shaw et F G A Stone *J Organometal Chem* 42 (1972) C99
- 11 B F G Johnson, R D Johnston, J Lewis, I G Williams et P A Kilty *J Chem Soc Chem Commun*, (1968) 861, B F G Johnson, P A Kilty et J Lewis, *J Chem Soc (A)* (1968) 2859
- 12 D Moras J Dehand et R Weiss, *C R Acad Sci Paris, Ser C* 267 (1968) 1471
- 13 F Faraone S Sergi et R Pietropaolo, *Inorg Nucl Chem Letters*, 5 (1969) 679
- 14 P Hackett et A R Manning *J. Chem Soc Chem Commun*, (1973) 71
- 15 P Braunstein These Strasbourg 1971, Archives CNRS AO 6254
- 16 P Braunstein et J Dehand, *C R Acad Sci Paris Ser C*, 274 (1972) 175
- 17 F Basolo et R G Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions* Wiley New York 2eme ed 1967, chap. 5
- 18 (a) M Pfeffer, P Braunstein et J. Dehand, *Spectrochim Acta A*, 30 (1974) 331 (b) 341
- 19 M Goldstein, E F Mooney, A Anderson et H A Gebbie, *Spectrochim Acta*, 21 (1965) 105
- 20 M Goodgame et P J. Hayward, *J Chem Soc (A)*, (1966) 632
- 21 A R Katrisky et J N Gardner, *J Chem Soc*, (1958) 2198
- 22 D M Adams et A. Squire, *J Chem Soc (A)* (1968) 2817
- 23 P.N. Brier, A A Chalmers, J Lewis et S B Wild *J Chem Soc (A)* (1967) 1889
- 24 R J H. Clark et B C Cross, *J Chem Soc (A)*, (1969) 224
- 25 W A G. Graham, *Inorg Chem*, 7 (1968) 315
- 26 W Jetz, P.B Simons, J A J Thompson et W A G. Graham, *Inorg. Chem*, 5 (1966) 2217
- 27 O Kahn et M. Bigorgne, *C R Acad Sci Paris, Ser C*, 266 (1968) 792
- 28 F A. Cotton et R M. Wing, *Inorg Chem*, 4 (1965) 1328
- 29 F A. Cotton et C S. Krahanze!, *J Amer Chem Soc*, 84 (1962) 4432
- 30 M A Bennett et R J H Clark *J Chem Soc (A)* (1964) 5560
- 31 N Flitercroft D K Huggins et H D Kaesz, *Inorg Chem*, 3 (1964) 1123
- 32 D J Parker et M H B Studdard, *J Chem Soc (A)*, (1966) 695
- 33 T.G Spiro, *Prog. Inorg Chem*, 11 (1970) 1
C O Quicksall et T G Spiro, *Inorg Chem*, 8 (1969) 2363
- 34 P. Braunstein et J Dehand *J Chem Soc Chem Commun*, (1972) 164
- 35 B K W Baylis, dans S Kirschner (Ed), *Coordination Chemistry*, Plenum Press, New York, 1969, p 311.
- 36 A T T. Hsieh et M J Mays, *J Chem Soc (A)*, (1971) 729
- 37 O. Kahn et M Bigorgne, *J Organometal Chem* 10 (1967) 137
- 38 H D Kaesz, R Bau, D Hendrickson et J M Smith, *J Amer Chem Soc*, 89 (1967) 2844
- 39 R D. Gorsich, *J Amer Chem Soc*, 84 (1962) 2486
- 40 R G. Hayter, *Inorg Chem*, 2 (1963) 1031
- 41 G Bor and G. Sbrignadello, *J Chem. Soc Dalton*, (1974) 440