

COMPLEXES AMINES DU RHODIUM(I)

III*. PRÉPARATIONS ET ÉTUDES SPECTRALES INFRAROUGES DES COMPLEXES $[\text{RhXCodL}]$ ET $[\text{RhCodL}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$

D BRODZKI et G PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 30 mars 1973)

SUMMARY

We have prepared a series of complexes $[\text{RhXCodL}]$ and $[\text{RhCodL}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$ (Cod = 1,5-cyclooctadiene); X = Cl, I; L = pyridine, 2-methylpyridine, 3-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2,4-dimethylpyridine, 2,6-dimethylpyridine and 2,4,6-trimethylpyridine) by the reaction of an excess of the pyridine with $[(\text{RhClCod})_2]$.

The structures of these complexes deduced from IR spectra are in agreement with those obtained by elemental analyses.

A tentative attribution of the valence vibrations in these complexes is proposed. It shows that only some vibration modes of pyridine ligands are modified on coordination.

RÉSUMÉ

Nous avons préparé une série de complexes du type $[\text{RhXCodL}]$ et $[\text{RhCodL}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$ (Cod = cyclooctadiène-1,5; X = Cl, I; L = pyridine, méthyl-2 pyridine, méthyl-3 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2,4 pyridine et diméthyl-2,6 pyridine, triméthyl-2,4,6 pyridine), par action d'un excès des différentes pyridines sur $[(\text{RhCl-Cod})_2]$.

Leurs structures déduites de l'examen des spectres infrarouge est en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire.

Nous avons essayé d'attribuer les bandes de vibrations de valence de ces différents composés. Ceci nous a permis de confirmer que seuls certains modes de vibration des coordinats pyridiniques sont influencés par la complexation.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude sur les corrélations existant entre la structure et les propriétés de complexes organométalliques entreprise par l'un d'entre nous et

* Pour partie II voir réf. 24b

Bonnaire, Fougeroux et Denise²⁴, nous nous sommes proposés d'étudier les composés du type $[\text{RhXCodL}]$ et $[\text{RhCodL}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$.

Nous avons choisi les pyridines pour deux raisons : (1°) elles ont le même site basique ; (2°) quoique ayant toutes des géométries voisines, caractérisées par le plan $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, elles se différencient par leur basicité et par l'encombrement stérique en α de l'atome d'azote.

Seuls les complexes $[\text{RhClCodPy}]^{1,2}$, $[\text{RhICodPy}]^1$ et $[\text{RhClCod}(\text{Me-4-Py})]^2$ ont été décrits dans la littérature. Cependant différents auteurs se sont intéressés aux complexes de la première série des métaux de transition³⁻⁹, du platine^{10,11} ou du palladium^{10,13} avec les picolines (méthyl pyridine), les lutidines (diméthyl pyridine) ou les collidines (triméthyl pyridines).

Dans le présent travail nous présentons la préparation de ces différents composés et nous donnerons leurs spectres infrarouge entre 1700 et 250 cm^{-1} .

PRÉPARATION DES COMPLEXES

A. Complexes chlorés

La coupure des ponts halogène de $[(\text{RhClCod})_2]$ par les phosphines, arsines, stibines, ou les amines, est déjà décrite.

A un excès de la pyridine choisie, nous ajoutons le complexe $[(\text{RhClCod})_2]$ par petites quantités. On observe la formation d'un composé jaune qui a tendance à former une couche protectrice sur les cristaux du complexe $[(\text{RhClCod})_2]$ l'empêchant ainsi de réagir ; il est nécessaire de bien agiter et d'écraser les agrégats qui se forment. En fin de réaction on essore le produit obtenu, on lave à l'eau et on sèche sous vide primaire de façon à éliminer la pyridine en excès.

B. Complexes iodés

Certains auteurs²⁹ ont décrit le passage de complexes chlorés du rhodium aux complexes iodés, par action de l'iodure de sodium dans l'acétone. Pour notre part nous avons préféré faire agir l'iodure de sodium, sur nos complexes chlorés, dans le méthanol parce que l'iodure et le chlorure de sodium y sont solubles. Ceci permet d'isoler le complexe iodé par simple filtration.

C. Complexes cationiques

Les nouveaux dérivés cationiques obtenus avec la méthyl-3 pyridine et la diméthyl-2,4 pyridine ont été préparés selon la méthode utilisée dans notre laboratoire et déjà décrite²⁴.

L'ensemble des produits préparés figure dans le Tableau 1. Nous n'avons pas obtenu les cations correspondant à la diméthyl-2,6 pyridine et à la triméthyl-2,4,6 pyridine vraisemblablement pour une raison d'encombrement stérique.

Les résultats de l'analyse élémentaire en carbone, hydrogène, azote et halogènes des différents complexes sont en excellent accord, (moins que 0.5% de différence) avec les pourcentages théoriques et nous ne les avons pas reproduits. Les titres en rhodium ont été déterminés par analyse thermogravimétrique sous hydrogène, ils sont également en bon accord avec les titres théoriques.

TABLEAU 1

Composés chlorés		Composés iodés		Composés cationiques	
[RhClCodPy]	jaune	[RhICodPy]	jaune-orangé	[RhCod(Py) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	jaune
[RhClCod(Me-2-Py)]	jaune	[RhICod(Me-2-Py)]	orangé	[RhCod(Me-2-Py) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	jaune
[RhClCod(Me-3-Py)]	jaune	[RhICod(Me-3-Py)]	orangé	[RhCod(Me-3-Py) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	jaune d'or
[RhClCod(Me-4-Py)]	jaune	[RhICod(Me-4-Py)]	jaune	[RhCod(Me-4-Py) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	jaune
[RhClCod(Me ₂ -2,4-Py)]	jaune	[RhICod(Me ₂ -2,4-Py)]	jaune-brun	[RhCod(Me ₂ -2,4-Py) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	jaune
[RhClCod(Me ₂ -2,6-Py)]	jaune	[RhICod(Me ₂ -2,6-Py)]	orangé		
[RhClCod(Me ₃ -2,4,6-Py)]	jaune	[RhICod(Me ₃ -2,4,6-Py)]	orangé		

SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

Les spectres, réalisés selon la technique du pastillage sous pression dans le bromure de potassium, l'iodure de césium ou le polyéthylène, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 entre 1700 et 250 cm⁻¹.

La complexité des spectres rend difficile une attribution de toutes les bandes observées. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au domaine spectral des bandes dues aux coordinats (Cod et pyridine) compris entre 1700 et 400 cm⁻¹. Quant au domaine compris entre 600 et 250 cm⁻¹ il correspond aux vibrations de valence $\nu(\text{Rh-X})$, $\nu(\text{Rh-N})$ ainsi qu'aux vibrations $\nu(\text{Rh-Cod})$.

En étudiant les spectres infrarouge des complexes du platine et du palladium, Braunstein¹⁰ d'une part et Durig et coll.¹³ d'autre part ont montré que les bandes propres aux coordinats pyridines étaient assez peu modifiées par rapport à celles des pyridines libres (à l'exception de quelques unes d'entre elles).

Pour notre part nous avons fait la même observation sur nos composés.

La notation des fréquences de vibrations propres au coordinat pyridine, utilisée dans notre Tableau 2, est celle de Spinner¹⁵. Quant aux bandes dues au cyclooctadiène-1,5 complexé nous les avons attribuées en nous référant aux travaux de Leedham, Powell¹⁶ et Hendra, Powell¹⁷ et par comparaison avec notre spectre du complexe [(RhClCod)₂].

Afin de limiter le nombre des tableaux, nous ne présenterons que le spectre du dérivé chloré dans le cas des complexes autres que la pyridine elle-même.

A. Complexes avec la pyridine

Nos résultats sont en excellent accord avec les spectres infrarouges des complexes pyridiniques du platine et du palladium déjà publiés¹⁰. Le spectre de la pyridine est assez peu modifié par la coordination par rapport à celui du liquide. Les modifications observées se retrouvent dans tous nos composés (chloré, iodé et cation.).

L'examen du Tableau 2 montre que seules cinq bandes de la pyridine sont notablement déplacées. Il s'agit de ν_{8a} , ν_1 , ν_{12} , ν_{6a} et ν_{16b} . En effet, les différences observées entre les nombres d'onde de ces modes de vibrations dans le complexe et dans la pyridine libre sont respectivement égales à : 17, 22, 15, 35 et 40 cm⁻¹.

D'après les schémas de Long et Thomas¹⁸ (voir Fig. 1) nous voyons que les vibrations dans le plan (ν_{8a} , ν_1 , ν_{12} , ν_{6a}) font toutes intervenir un déplacement de l'azote selon la direction métal-pyridine. Quant à ν_{16b} c'est le mode de vibration hors du plan qui correspond à la plus grande déformation du cycle. Il n'est donc pas surpre-

TABLEAU 2^a

<i>Pyridine libre</i>	$[RhClCodPy]$	$[RhICodPy]$	$[RhCod(Py)_2]^+ [PF_6]^-$	<i>Attribution</i>
1582	1600 TF	1600 TF	1601 TF	ν_{8a}
1572	1572 ttf	1570 ttf 1495 ttf	1580 ép.	ν_{8b} Cod
1482	1486 F 1472 ép.	1483 F 1470 ép.	1485 m	ν_{19a} Cod
1439	1444 TTF 1430 ép	1443 TTF 1428 ttf	1447 TTF 1430 m	ν_{19b} Cod
1375	1392 ttf 1357 m 1330 m 1307 f	1388 ttf 1354 m 1329 m 1304 f	1361 m 1336 m 1307 f	ν_{14} $\nu_{6a} + \nu_{10b}$ Cod Cod
1288	1297 ép. 1236 f	1237 f	1300 ép 1237 m	ν_3 Cod
1218	1213 m 1190 ép. 1175 f	1212 m 1190 ép. 1175 f	1217 m 1190 ttf 1176 f	$\nu_{9a} + \text{Cod}$ Cod
1148	1157 f	1155 f	1157 f 1125 ttf	$\nu_{15} + \text{Cod}$
	1075 ép.	1075 ép	1080 ép.	Cod
1068	1069 m	1068 F	1068 F	ν_{18a}
1030	1048 tf	1045 tf	1045 f	ν_{12}
992	1015 tf 997 m	1013 tf 995 m	1015 m 997 m	ν_1 Cod
986	982 ttf 963 m	979 f 963 m	970 f 950 ttf	ν_{17a} Cod
942	947 ttf	951 ttf	} PF_6^-	ν_5
891	894 ttf	890 ttf		ν_{10a}
	877 m	870 ép		Cod
	866 m	865 m		Cod
	837 ttf	835 ttf		Cod
	819 m	819 m		Cod
	795 ttf	792 ttf		Cod
	778 f	775 f	Cod	
749	760 TTF	759 TTF	755 TTF	ν_4
700	696 TTF 669 ép.	697 TTF 669 ép	700 TTF	ν_{11}
652	650 ttf	650 ttf		ν_{6b}
605	640 tf 585 ttf 515 ttf 488 m 470 f 462 f	638 tf } 575 ttf } 510 ttf 483 m	PF_6^- 481 F	ν_{6a} $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ Cod $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
405	449 tf	460 f 450 tf 420 ép.	460 m 453 ép 440 m 397 f 390 f 357 f 340 ép	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ ν_{16b}
	390 ttf 370 f 343 f 339 ép 282 F 257 F	390 ttf 358 f 335 f 325 ép		$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ $\nu(\text{Rh}-\text{N})$

^a TTF = très très forte, TF = très forte, F = Forte, m = moyenne; f = faible, tf = très faible, ttf = très très faible; ép = épaulement

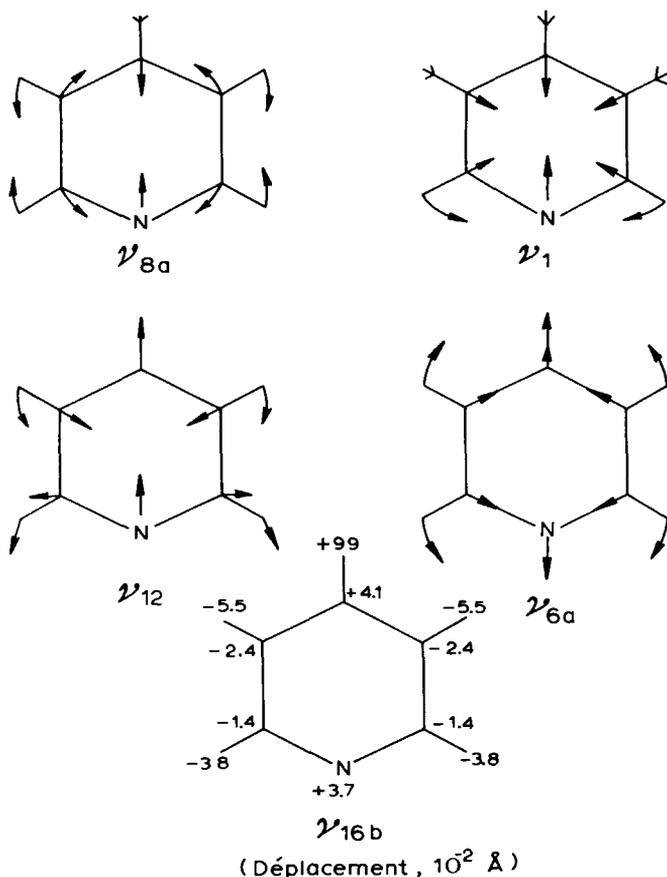


Fig 1 Schéma de Long et Thomas.

nant que ces différents modes de vibrations soient les plus modifiés par la coordination de la pyridine.

Certaines bandes du spectre du cyclooctadiène-1,5 observées dans le solide¹⁷ ont disparu. On notera le déplacement d'environ 170 cm^{-1} vers les basses fréquences de la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$. Vu la complexité du spectre nous nous contenterons d'établir l'appartenance de telle ou telle bande au coordinaat cyclooctadiène-1,5 sans préciser à quel mode de vibration elle est due.

Dans le domaine des basses fréquences ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) nous avons pu faire une attribution des vibrations $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ en nous référant aux travaux de Leedham et coll.¹⁶ ainsi que par comparaison avec le spectre infrarouge du dérivé carbonyle correspondant $(\text{RhX}(\text{CO})_2\text{Py}$ ou $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$).

Pour le complexe $[\text{RhClCod}]_2$ Leedham et coll. ont observé quatre bandes dues à $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$. Nous observons dans le cas des composés chloré et iodé une levée de dégénérescence du mode de vibration symétrique $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ (Fig. 2), qui se traduit par l'apparition de deux bandes au lieu d'une seule dans le cas du dérivé $[\text{RhClCod}]_2$.

Pour le complexe $[\text{RhClCodPy}]$ nous trouvons cinq bandes $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ à :

TABLEAU 3^a

[RhClCod(Me-2-Py)]	[RhClCod(Me-3-Py)]	[RhClCod(Me-4-Py)]	Attribution
1607 TF	1605 m	1620 TF	ν_{8a}
1586 ép.			
1568 m	1582 TF	1570 ttf	ν_{8b}
1560 ép.			
1486 TTF	1482 TTF	1501 F	ν_{19a}
1470 ép	1460 TF	1470 F	Cod
1454 F	1450 ép.	1447 F	$\delta_{asym}(CH_3)$
1432 m	1430 m	1432 F	Cod
	1417 F	1420 TF	ν_{19b}
1380 m	1390 m	1387 m	$\delta_{sym}(CH_3)$
1369 ép	1365 ép	1367 m	ν_{14}
1330 F	1330 TF	1330 TF	Cod
1300 F	1308 F	1304 F	$\nu_3 + \text{Cod}$
1237 f	1243 F	1242 m	ν_{13}
1228 ttf	1233 f	1235 ttf	Cod
	1218 m	1215 ttf	Cod
1212 f	1206 f	1210 ttf	Cod
1190 ép.	1193 f	1185 ép	
1174 f	1176 m	1173 m	Cod
1159 m	1157 m	1155 ttf	Cod
	1134 f		
1110 m	1115 F	1105 ttf	ν_{18b}
1083 ép.	1080 m	1075 ép.	Cod
1078 f			
1065 ttf	1037 f	1063 m	ν_{12}
1030 ttf	1064 m	1030 m	ν_1
1040 f	1050 m	1040 m	$\rho(CH_3)$
995 F	998 F	997 F	Cod
967 TF	965 TTF	963 TF	Cod
	934 f		ν_5
	918 f		ν_{10a}
890 f	892 m	892 m	Cod
880 m	873 F	872 F	Cod
866 m	869 F		Cod
837 ttf	838 ttf	832 ttf	Cod
820 m	818 m	818 m	Cod
803 ttf	802 ép.		Cod
775 F	777 F	777 F	Cod
768 TTF	795 TTF	810 TTF	ν_{10b}
764 TTF	789 TTF		
727 TTF	704 TF	721 m	ν_4
690 ttf		690 ttf	
651 f	661 m	670 ttf	ν_{6b}
586 ttf	587 ttf		$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
562 ttf	541 ttf	550 ttf	ν_{6a}
515 ép.	515 ttf	515 ép.	Cod
491 F	496 F	500 TTF	ν_{11}
483 tf	487 m	487 F	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
473 tf	465 m	467 m	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
448 F	430 ép	404 ttf	ν_{16a}
396 f			ν_{15}
375 f	363 m	375 m	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
348 f	345 m	345 m	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
280 TTF	283 TTF	292 TF	$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$
250 F	259 TTF	260 TTF	$\nu(\text{Rh}-\text{N})$

^a Les symboles sont identiques à ceux du Tableau 2

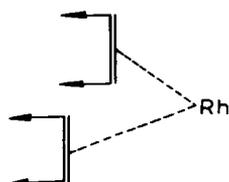


Fig 2 Schéma de Leedham

585, 488, 462, 370 et 343 cm^{-1} . Nous observons $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ à 282 cm^{-1} avec une très forte intensité. Nous avons attribué la bande à 257 cm^{-1} à $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ car nous avons rejeté la possibilité d'existence d'un pont halogène correspondant à une forme dimère pour deux raisons : (1°) la synthèse du produit se fait par rupture des ponts halogénés du composé $[(\text{RhClCod})_2]$; (2°) l'analyse élémentaire correspond à un produit de formule $(\text{RhClCodPy})_n$, donc une forme dimère ou polymère conduirait à un composé pentacoordiné du rhodium, coordination peu courante pour du rhodium(I).

Pour le complexe $[\text{RhICodPy}]$ nous observons également cinq bandes $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ à : 575, 483, 460, 358 et 335 cm^{-1} . La bande correspondant à $\nu(\text{Rh}-\text{I})^{28}$ n'a pu être observée car elle se trouve au-delà de la gamme couverte par notre spectrophotomètre. Quant à $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ nous l'observons avec une très faible intensité à 252 cm^{-1} . (La différence d'intensité de $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ dans un composé chloré et iodé a déjà été remarquée dans le cas des complexes du platine et du palladium¹⁰.)

Quant au complexe cationique $[\text{RhCod}(\text{Py})_2]^+ [\text{PF}_6]^-$, nous n'observons que trois bandes dues à $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ (481, 460 et 357 cm^{-1}). La vibration $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ symétrique est dans ce cas dégénérée comme dans celui du composé $[(\text{RhClCod})_2]$. La bande attendue vers 580 cm^{-1} est masquée par l'importante bande de l'anion $[\text{PF}_6]^-$. Enfin, nous observons à 259 cm^{-1} une bande d'intensité moyenne due à $\nu(\text{Rh}-\text{N})$.

B. Complexes avec les méthyl pyridines (picolines)

Les complexes avec les méthyl pyridines ont été assez bien étudiés notamment avec le platine et le palladium¹⁰. Nous avons attribué les fréquences des vibrations propres aux picolines coordonnées par comparaison d'une part avec les spectres des méthyl pyridines libres^{25,26,27}, d'autre part avec ceux des complexes du palladium¹⁰.

Nous présentons nos résultats relatifs aux produits chlorés dans le Tableau 3. Comme dans le cas de la pyridine, nous avons constaté que les fréquences les plus modifiées par la coordination sont : ν_{8a} , ν_1 , ν_{12} , ν_{6a} et ν_{16b} .

C. Complexes avec les diméthyl et triméthyl pyridines (lutidines et collidines)

Nous trouvons dans la littérature assez peu de données relatives à ce sujet^{4,5,6 et 19}. Les attributions que nous proposons dans le Tableau 4 résultent donc de la comparaison des spectres de nos composés avec ceux des diméthyl et triméthyl pyridines libres^{20,21,23, et 30}. Nous constatons encore une fois que fort peu de bandes sont modifiées, cela semble donc une règle générale pour ces complexes pyridiniques.

Dans le cas de la diméthyl-2,4 pyridine les complexes, chloré, iodé et cationique, présentent tous une bande large d'intensité différente à 265 cm^{-1} que nous avons attribuée à $\nu(\text{Rh}-\text{N})$.

Dans le composé chloré cette bande a une intensité plus forte et comporte un épaulement à 280 cm^{-1} que nous pouvons attribuer à $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$.

TABLEAU 4^a

[RhClCod(Me ₂ -2,4-Py)]	[RhClCod(Me ₂ -2,6-Py)]	[RhClCod(Me ₃ -2,4,6-Py)]	Attribution
1620 TTF	1609 F	1623 TTF	ν_{8a}
	1604 ép		
1563 f	1580	1565 m	ν_{8b}
1555 f	1570 ép		
1510 ép.	1545 ttf		
1484 TF	1485 ép	1490 ép.	ν_{19a}
1475 ép	1475 ép.		Cod
1448 F	1463 TF	1462 F	$\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$
1440 ép	1450 ép		
1432 TTF	1435 TF	1430 m	$\nu_{19b}^? + \text{Cod}$
1372 TF	1380 F	1377 F	$\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$
	1365 ép	1365 ép	$\nu_{14}^?$
1328 TF	1329 F	1328 F	Cod
	1325 ép.		
1310 m	1304 m	1307 tf	Cod
1298 F	1275 ttf	1300 ép.	ν_{13}
1236 f	1245 tf	1243 tf	ν_3
1274 m	1220 tf		$\nu_{7b}^?$
1230 m	1230 m	1230 f	Cod
1217 m	1215 m	1216 f	Cod
1190 ép	1190 ép		
1180 m			
1175 m	1176 tf	1175 m	Cod
1155 tf	1161 TF	1153 f	$\nu_{9a} + \text{Cod}$
1138 ttf			
1130 ttf	1110 F		rock CH ₃ , hors plan
1080 F	1080 f	1077 f	Cod
1037 m	1035 m	1045 ép	rock CH ₃ dans plan
1026 m	1029 m	1030 m	ν_1
999 F	997 F	994 F	Cod
962 F	966 F	965 F	Cod
924 m	906 tf	936 F	ν_5
893 F	878 m	870 ép	Cod
870 F	868 m		
832 TTF	792 TTF	856 TTF	ν_{10b}
818 m	821 F	818 m	Cod
800 ttf	800 ép.	798 tf	Cod
777 F	779 F	779 m	Cod
756 f			
725 tf	732 m	730 m	ν_4
585 ttf	588 ttf	588 ttf	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
554 ép.		552 ép	ν_{6b}
547 m	551 ttf	548 m	ν_{6a}
518 ttf	520 ttf	520 ttf	Cod
510 ttf			
487 m	491 m	485 f	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
468 m	470 m	468 f	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
454 TF			
434 tf	447 tf		ν_{16a}
374 m	380 m	377 tf	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
349 m	350 m	351 tf	$\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$
	333 tf	326 tf	} $\nu_{15}^?$
		320 tf	
280 ép	283 TTF	282 F	$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$
265 TTF	250 F	258 F	$\nu(\text{Rh}-\text{N})$

^a Les symboles sont identiques à ceux des Tableaux 2 et 3

D. Comparaison entre les différents complexes chloré, iodé et cationique d'une même pyridine.

Lorsque l'on compare les complexes : chloré, iodé et cationique d'une même pyridine, dans le domaine des vibrations propres à celle-ci, on ne constate pas de modification sensible de la position des bandes ; seules les intensités relatives varient. Par contre, il n'en est pas de même dans la région des basses fréquences. En effet les bandes $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$ sont modifiées. Elles s'observent dans tous les cas à plus basse fréquence dans les composés iodés que dans les composés chlorés, en particulier les fréquences relatives au mode de vibration symétrique.

D'autre part, en règle générale les cations ne présentent plus qu'une seule bande vers 360 cm^{-1} . Ceci s'explique par l'augmentation de la symétrie du complexe qui introduit une dégénérescence du mode de vibration symétrique (quelquefois cependant on observe en plus un épaulement ou une bande très faible à plus basse fréquence qui doit être dû soit à un effet de pastillage du solide, soit à une légère asymétrie créée par la présence de l'anion $[\text{PF}_6]^-$ préférentiellement vers l'une des deux molécules de pyridine du cation).

Pour les $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ nous observons surtout une différence d'intensité des bandes entre les différents complexes plutôt qu'une modification notable de la position.

E. Comparaison entre les différentes pyridines

Les modifications observées pour les fréquences ν_{8a} , ν_1 , ν_{12} , ν_{6a} et ν_{16b} ne sont pas analogues pour toutes les pyridines, mais nous n'avons pas pu dégager une relation entre la basicité des pyridines ($\text{p}K_a$ dans l'eau) et ces modifications. Il en est de même dans la région des basses fréquences où on note une légère différence de position des bandes dues à la vibration symétrique $\nu(\text{Rh}-\text{Cod})$. On constate que les fréquences sont plus élevées pour les pyridines les plus basiques ce qui était attendu, mais là encore toute relation directe avec les $\text{p}K_a$ s'est avérée infructueuse.

On pouvait penser observer une différence assez nette entre les fréquences des vibrations de valence $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ des divers complexes chlorés par exemple. Comme l'ont déjà montré Brewer et Wong²³ pour les complexes du cuivre il ne semble pas y avoir de relation directe entre les fréquences $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ et la basicité des différentes pyridines. L'échec de cette corrélation est probablement dû au fait que la basicité du coordinaat, mesuré par le $\text{p}K_a$ dans l'eau, ne fait pas intervenir de liaison π qui joue un rôle très important dans la formation du complexe. D'autre part, il est vraisemblable que le pouvoir nucléophile des différentes pyridines vis-à-vis d'un complexe du rhodium(I) ou du proton ne varie pas de la même façon ; l'influence de l'encombrement stérique en α de l'azote étant beaucoup plus important dans le cas du complexe que dans le cas du proton.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T Masahiko, Y Hiroshi et N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi*, 89 (1968) 1121.
- 2 L. C. Attalini, R. Ugo et A. Orio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4800
- 3 Robin, J. H. Clark et C. S. Williams, *Inorg. Chem.*, (1965) 350
- 4 M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson et H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 105
- 5 S. Boffagni, L. M. Vallarino et J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, (1964) 481.
- 6 C. W. Frank et L. B. Rogers, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 615
- 7 W. E. Bull et L. E. Moore, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1341

- 8 M. Goodgame et P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 632.
- 9 N S Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scafe et D. W. A. Sharp, *J. Inorg Nucl Chem*, 18 (1961) 79
- 10 P. Braunstein, *Thèse de Docteur-Ingénieur, Strasbourg* 1971.
- 11 A. R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2661.
- 12 F. Herbelin, J. F. Herbelin, J. P. Mathieu et H. Poulet, *Spectrochim Acta*, 22 (1966) 1515
- 13 J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis, J. et A. S. Wilson, *Spectrochim Acta*, 23A (1967) 1121
- 14 J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink et B. R. Mitchell, *Spectrochim Acta*, 21 (1965) 1367
- 15 E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3860.
- 16 D. B. Powell et T. J. Leedham, *Spectrochim Acta*, 28A (1972) 337.
- 17 P. J. Hendra et D. B. Powell, *Spectrochim Acta*, 17 (1961) 913
- 18 D. A. Long et E. L. Thomas, *Trans Faraday Soc.*, 59 (1963) 782
- 19 D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley et E. F. G. Herington, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1957
- 20 H. E. Podall, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1423.
- 21 G. L. Cook et F. M. Church, *J. Phys. Chem.*, (1957) 458
- 22 E. A. Coulson, J. D. Cox, E. F. G. Herington et J. F. Martin, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1935
- 23 P. T. T. Wong et D. G. Brewer (a) *Canad J Chem*, 46 (1968) 131, (b) 46 (1968) 139
- 24 (a) P. Fougereux, B. Denise, R. Bonnaire et G. Pannetier, *J. Organometal Chem.*, 60 (1973) 375; (b) B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 423
- 25 J. H. S. Green, W. Kynaston et H. M. Paisley, *Spectrochim Acta*, 19 (1963) 549.
- 26 A. R. Katritzky et J. N. Garner, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2198
- 27 D. A. Long et W. O. George, *Spectrochim Acta*, 19 (1963) 1777
- 28 D. M. Adams, *Metal-Ligand and related vibrations*, Edward Arnold Ltd, London, 1967
- 29 L. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2287
- 30 J. H. S. Green et D. J. Harrison, *Spectrochim Acta*, 29A (1973) 293