

RECHERCHES DE SYNTHÈSE ET DE STRUCTURE DE DÉRIVÉS DU FER CARBONYLE

ARNO RECKZIEGEL* ET MICHAËL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie minérale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris (France)

(Reçu le 13 octobre, 1964)

INTRODUCTION

Les seuls dérivés substitués du fer carbonyle par des ligands monodentates, connus jusqu'à présent, sont les monosubstitués et les disubstitués *trans*¹⁻⁴. Il est très peu probable qu'un trisubstitué de $P(C_6H_5)_3$ ait été isolé par Manuel et Stone⁵, en raison des fréquences de vibration CO trop élevées qui lui sont attribuées.

Les ligands bidentates forment des monosubstitués⁵ et des disubstitués *cis*^{6,7}. Il est également très peu probable qu'un tétrasubstitué avec 2 ligands bidentates ait jamais été isolé⁶, puisque sa fréquence de vibration devrait être inférieure à 1850 cm^{-1} (voir Fig. 4), trop éloignée de la fréquence annoncée (1955 cm^{-1}).

Le but du travail présenté ici, et qui a fait l'objet d'une Note préliminaire¹⁶, a été d'élargir la gamme des dérivés du fer carbonyle pour établir le diagramme des corrélations entre les fréquences de toutes les vibrations CO de ses substitués avec divers ligands. Ceux-ci sont des types à liaisons P-C, P-O et C-N: $P(C_2H_5)_3$, $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$, $P(C_6H_5)_3$, $P(OCH_2)_3$, C_2H_5NC . La synthèse des composés a fait appel à deux méthodes: les réactions directes à partir de $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ et $Fe_3(CO)_{12}$ d'une part, d'autre part les réactions indirectes à partir de composés du type diène fer tricarbonyle**.

Les réactions directes à partir de $Fe(CO)_5$ sont effectuées généralement en tube scellé, à des températures comprises entre 100 et 150° . $Fe_2(CO)_9$ a été soumis aux essais de synthèse en raison de sa réactivité plus grande que celle de $Fe(CO)_5$. De même nous avons utilisé le diène fer tricarbonyle dans l'espoir d'obtenir, par substitution du diène, des dérivés disubstitués *cis* monodentates, de même qu'on obtient des dérivés disubstitués *cis* monodentates à partir des triène molybdène tricarbonyle⁸.

L'étude infrarouge des composés préparés est basée sur l'examen des bandes des vibrations d'extension CO. Toutes les mesures sont effectuées en solutions très diluées dans l'hydrocarbure *n*-hexadécane $C_{16}H_{34}$ qui minimise les interactions soluté-solvant et protège d'une décomposition trop rapide les composés dissous, dont la plupart sont sensibles à l'air.

DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS ET DISUBSTITUÉS *trans*

Nous avons obtenu à partir de $Fe(CO)_5$ en tube scellé à $130-150^\circ$ les mono-

* Docteur de l'Université de Munich (Prof. E. O. Fischer).

** Dans cette formule, diène indique un ligand coordonné à l'atome métallique par un système de 2 doubles liaisons, même si le ligand comporte plus de 2 doubles liaisons.

substitués et disubstitués *trans* avec les ligands $P(C_2H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$, $P(OCH_3)_3$ et le monosubstitué du bidentate $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$; et, par une réaction à la pression atmosphérique et à température ordinaire à partir de $Fe_2(CO)_9$, les monosubstitués et disubstitués *trans* avec $P(C_2H_5)_3$ et C_2H_5NC . De même nous avons observé la formation des monosubstitués et disubstitués *trans* par la réaction de $Fe_3(CO)_{12}$. Tout conduit donc à penser qu'on peut préparer tous ces composés aussi bien à partir de $Fe(CO)_5$ qu'à partir de $Fe_2(CO)_9$ ou $Fe_3(CO)_{12}$, le carbonyle $Fe_2(CO)_9$ permettant d'effectuer les réactions à plus basse température. Le Tableau 1 contient les fréquences CO de tous les monosubstitués et disubstitués *trans* que nous avons préparés.

TABLEAU 1

Ligand	Monosubstitué (Groupe de sym. loc. des CO: C_{3v})	Disubstitué- <i>trans</i> (Groupe de sym. loc. des CO: D_{3h})
$P(C_2H_5)_3$	A_1 2048.6 (1)	E' 1874.6 asym.
	A_1 1974.5 (1.3)	
	E 1935.7 (8.8)	
$(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$	A_1 2050.9*	
	A_1 1978.8	
	E {1944.5 1937.6	
$P(C_6H_5)_3$	A_1 2050.7 (1)	E' 1892
	A_1 1977.8 (1.2)	
	E 1944.5 (8.3)	
$P(OCH_3)_3$	A_1 2062.5 (1)	A'_1 2002 tf E' {1920.3 1911.1
	A_1 1991.0 (1.8)	
	E {1991.0 (12.0)	
	1949.71	
C_2H_5NC	A_1 2059.1	E' 1932.7
	A_1 1993.4	
	E 1906.6	

Caractéristiques des bandes: asym., bande asymétrique; tf, très faible; les nombres entre parenthèses désignent les intensités intégrées comparées.

* Ce composé est binucléaire de formule $(CO)_2FeP(C_6H_5)_2(CH_2)_2(C_6H_5)_2PFe(CO)_4$. (Trouvé: C. 55.9; H. 3.3; P. 9.0. $C_{34}H_{24}Fe_2O_8P_2$ calc.: C. 55.6; H. 3.3; P. 8.4 %.)

En accord avec les publications antérieures^{1,2} nous avons constaté la formation exclusive de monosubstitués et disubstitués *trans*. Nos résultats confirment les symétries C_{3v} des monosubstitués (trois bandes CO en IR) et D_{3h} des disubstitués *trans* (une bande CO active en IR), déterminées déjà par Cotton et Parish². Par analogie avec l'étude des dérivés de $Ni(CO)_4$ ⁹ et $Mo(CO)_6$ ¹⁰, le dédoublement de la bande de basse fréquence de certains substitués indique que cette bande est d'espèce E pour les monosubstitués de $Fe(CO)_5$. Dans le spectre du disubstitué *trans* de $P(OCH_3)_3$ la bande A'_1 normalement interdite en IR apparaît faiblement. Ceci indique que la symétrie des vibrations des trois CO n'est plus D_{3h} mais C_{3v} ou C_3 : la vibration symétrique des trois CO crée un faible moment dipolaire dirigé suivant l'axe ternaire, donc vers l'un des ligands phosphite. On est ainsi conduit à admettre que les deux ligands phosphite n'exercent pas la même influence sur les trois CO du plan, probablement parce qu'ils sont mutuellement en position "étoilée".

Le faisceau des courbes de filiation des vibrations dégénérées des mono- (E) et des disubstitués *trans* (E') (Fig. 1) converge vers la vibration 1999 cm^{-1} du fer carbonyle. Ce fait ne peut être interprété^{9,10} que par l'attribution à E' de la vibration 1999 cm^{-1} du fer carbonyle, l'autre vibration active en IR, située 2022 cm^{-1} , étant donc attribuable à A''_2 . Confirmant les résultats de Jones et McDowell¹¹, ces conclusions mettent fin aux discussions sur l'attribution des deux vibrations actives en IR du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^{12,13,14}. Les deux autres vibrations CO de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, actives en Raman seulement, ont été observées par Stammreich *et al.*¹⁵ à 2114 et 2031 cm^{-1} et sont donc de type A'_1 . Le diagramme de corrélation ici présenté (Fig. 1) permet de déterminer, en accord avec les conclusions de Jones¹¹, à quels CO appartiennent principalement ces vibrations: en effet la vibration A'_1 du disubstitué *trans* de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ qui concerne les trois CO du plan, est située sur la courbe de filiation des hautes fréquences du fer carbonyle et du monosubstitué de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. On en conclut que la fréquence 2114 cm^{-1} du fer carbonyle concerne essentiellement la vibration symétrique des trois CO équatoriaux, et que par conséquent l'autre fréquence 2031 cm^{-1} concerne essentiellement la vibration des deux CO axiaux.

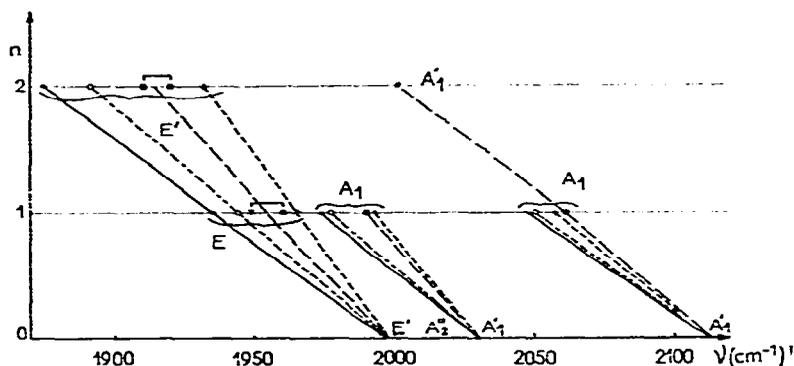


Fig. 1. Diagramme de corrélation des fréquences CO des substitués $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n = 0, 1, 2$ -*trans*): ●, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; ○, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; ■, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; +, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$.

La question se pose maintenant de savoir si la structure du fer carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, qui est celle d'une bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}), est conservée dans ses dérivés. Ceci est sûrement le cas pour les disubstitués *trans* où l'apparition d'une seule bande en IR ne peut être interprétée que par l'existence d'une bipyramide trigonale. Par contre la symétrie C_{3v} des monosubstitués ne suppose pas nécessairement la configuration d'une bipyramide trigonale régulière, une déviation des trois CO du plan équatorial étant toujours en accord avec la symétrie C_{3v} .

On pouvait espérer donner une réponse à cette question en étudiant les rapports d'intensité intégrée des trois bandes de vibration CO des monosubstitués (Tableau I). Cependant cette méthode s'est révélée peu sûre dès l'examen du rapport des intensités des bandes de symétrie E' et A''_2 de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. En effet, puisqu'aucune interaction des vibrations E' et A''_2 n'est en principe possible entre elles ni avec les autres vibrations A'_1 et que la symétrie de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est certainement D_{3h} , on devrait observer un rapport $R_0 = I(E)/I(A''_2)$ égal au rapport théorique $3/2$. Or le rapport mesuré expérimentale-

ment* est 2.0. Le rapport théorique 3/2 a été établi en supposant que la vibration des CO axiaux amène une variation du moment dipolaire égale à celle qui est amenée par la vibration des CO équatoriaux. La différence observée entre les deux rapports conduit à admettre qu'il n'en est pas ainsi, et que les vibrations des CO axiaux amène une variation du moment dipolaire inférieure à celle des CO équatoriaux.

Ainsi les cinq CO de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ne peuvent être considérés comme équivalents dans leurs états vibratoires, même si les cinq liaisons de la molécule au repos sont équivalentes. Il est manifeste en effet que les deux CO axiaux se meuvent dans un champ différent de celui dans lequel se meuvent les trois CO équatoriaux.

On peut supposer qu'il en est de même en ce qui concerne le rapport R_1 d'intensité des vibrations E (trois CO équatoriaux) et A_1 (CO axial) des monosubstitués. En effet les mesures expérimentales (Tableau 1) fournissent un rapport $R_1 = 7$ au lieu du rapport théorique $R_1 = 3$. De plus on observe un rapport R_2 d'intensité des vibrations E et A_1 des trois CO équatoriaux relativement faible, compris entre 8/1 et 12/1 correspondant à une intensité anormalement élevée de la bande A_1 (trois CO équatoriaux). Du rapport expérimental R_2 il faut admettre qu'il existe un couplage entre les deux bandes CO de symétrie A_1 des monosubstitués. Ce couplage augmente l'intensité de la bande A_1 de haute fréquence aux dépens de la bande A_1 de basse fréquence. Enfin la déformation du plan des trois CO équatoriaux n'est pas exclue: elle a pour effet de diminuer R_1 et R_2 .

On voit qu'il n'est pas possible d'assurer, à partir des mesures d'intensité des bandes de vibration CO des monosubstitués, qu'il y a déformation du plan des trois CO équatoriaux puisque ce phénomène apparaît comme secondaire par rapport aux deux autres qui influencent R_1 et R_2 . Cependant une légère déformation est probable, en raison de la dissymétrie des deux ligands axiaux, CO et PA_2 .

Problème de l'existence de disubstitués cis

Toutes les réactions directes avec des ligands monodentates aboutissant à la formation de monosubstitués et de disubstitués *trans*, nous avons essayé d'obtenir les disubstitués *cis* par des réactions indirectes à partir de cycloheptatriène fer tricarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ et de butadiène fer tricarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$. Dans une note précédente¹⁶ nous avons cité comme arguments pour la formation de disubstitués *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$] l'identité des spectres des complexes obtenus par la réaction d'un des ligands cités soit avec $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ soit avec $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$, ainsi que l'existence de trois bandes CO avec le ligand phosphite. Par la suite nous avons repris l'étude spectroscopique de ces composés après les avoir purifiés par chromatographie pour éliminer les dernières traces des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (diène) dont les spectres interfèrent avec ceux des composés étudiés. Il s'est trouvé confirmé que les bandes de basse fréquence sont identiques, quel que soit le diène de départ, mais une différence bien établie de 1 cm^{-1} pour les deux dérivés de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et de 2 cm^{-1} pour les deux dérivés de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ est observée sur les bandes de haute fréquence des composés obtenus, suivant le diène de départ (Tableau 2).

Il convient donc d'admettre que la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ et de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ avec le même ligand donne naissance à deux composés différents, ce qui exclut la formation d'un disubstitué *cis*. L'analyse du produit pur obtenu par réaction de

* Ce rapport a été déterminé par la mesure des surfaces des 2 bandes E' et A''_2 une fois isolées. Il n'est pas en accord avec le rapport 1.63 mesuré par Noack²¹.

$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ avec $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ a montré qu'il contient une molécule de butadiène. {Trouvé: C, 38.8; H, 5.3; P, 10.7. $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ calc.: C, 37.3; H, 5.2; P, 10.7. $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ calc.: C, 27.7; H, 4.7; P, 16.4%.

Une preuve supplémentaire de l'identité de ces composés a été obtenue par la mesure du volume de CO dégagé dans la réaction de formation à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$: $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8 + \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3 + \text{CO}$. Nous avons trouvé 96% du volume attendu.

Enfin la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ avec un mélange de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ a donné les seuls composés $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ déjà obtenus avec les ligands purs sans le composé mixte qu'on aurait pu attendre s'il s'était agi de disubstitués *cis* de formule $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$. Il en a été de même pour la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ avec le mélange de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

En faisant les réactions indirectes de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ avec $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, on a obtenu, dans chacun des cas, un mélange de *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ et d'un composé à deux bandes très fines dont les fréquences et le rapport d'intensité s'accordent très bien avec les fréquences et le rapport d'intensité des composés $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. On en a déduit leurs formules $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Les mêmes arguments s'appliquent à la détermination de la formule du composé $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

En conclusion, les composés à ligands monodentates que nous avons précédemment¹⁶ annoncés comme étant des disubstitués *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ sont en réalité des composés dicarbonyle de formule $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{L}$. Des composés analogues de formule $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diénone})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ont déjà été préparés par Hübel *et al.*¹⁷. Le seul composé disubstitué *cis* que nous avons obtenu est un complexe à ligand bidentate de formule $\text{Fe}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, préparé la première fois par Zingales *et al.*⁷. La réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ avec les ligands monodentates que nous avons étudiés s'effectue donc par le remplacement d'un CO par un ligand.

Les rapports d'intensité des bandes CO de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ (4.2)/1 et $\text{Fe}(\text{CO})_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (3.1)/1 (Tableau 2) indiquent que les liaisons CO-Fe-CO forment environ les mêmes angles dans les deux composés. La différence des rapports de 4.2 à 3.1 correspondrait à une fermeture des angles de 4° environ. Les rapports d'intensité de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ (4.2)/1 et du complexe obtenu $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (1.25)/1 montrent que l'angle de liaison CO-Fe-CO est à peu près conservé. Il serait d'environ 102° pour $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ et d'environ 97° pour $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ici la distinction entre CO axiaux et CO équatoriaux ne s'applique pas.

Il reste à expliquer pourquoi les deux composés $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ comportent chacun trois bandes CO dont celle de fréquence moyenne apparaît comme un épaulement de la basse fréquence. Il peut être avancé plusieurs hypothèses pour aucune desquelles il n'a été possible d'obtenir de confirmation. La plus probable est que la substance contient deux espèces chimiques différentes de même formule, c'est à dire des isomères. Mais un essai de séparation par chromatographie n'a pas donné de résultats.

Les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ont été obtenus par chauffage de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ avec soit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, soit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ à une température n'excédant pas 60°. Il en est de même pour la préparation de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Lorsqu'on porte les complexes- C_7H_8 à une température comprise entre 150 et 200° dans un solvant non polaire (*n*-hexadé-

cane) on observe, outre une forte décomposition, l'apparition de nouveaux composés dont les spectres sont superposables à ceux des produits de départ mais sont légèrement décalés ($7-10 \text{ cm}^{-1}$) vers les basses fréquences. Le même traitement appliqué aux complexes- C_4H_6 a conduit seulement à leur décomposition. La réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ avec $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ à 75° donne lieu à la seule formation de *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$. (le disubstitué *trans* de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se forme en partie également dans la réaction homologue de $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ avec $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Il est nécessaire de chauffer à 130° pour obtenir une petite quantité de composé semblable à ceux qui ont été obtenus à 150° avec $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

L'analogie très étroite des spectres des composés obtenus à 60° et à 150° suggère fortement que les composés préparés à haute température (2ième type) ont une formule voisine de celle des composés préparés à basse température (1er type) et qui est $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{L}$. Le fait que les composés du 2ième type n'aient pu être obtenus à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ amène à supposer que les composés du 2ième type se forment par une transformation du cycle C_7H_8 en un nouveau ligand coordonné au métal par deux doubles liaisons. Sur le Tableau 2 nous avons représenté ces composés du 2ième type par la formule $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{L}$.

TABLEAU 2

	A_1	E
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$	2049.8 (1)	11987.1 (4.2) 11974.7
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6$	2055.1 (1)	11988.9 (3.9) 11978.8
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1993.2 (1)	11929.6 (3.1) 11910.9
	A_1	B_1
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1978.4 (1)	11920.3 (1.25)
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1999.1 (1)	11913.0 (1.25)
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_1\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1980.4	11920.5
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1974.3	11920.5
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	1992.8	11943 ép 11939.1
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	1982.2	11935 ép 11927.9
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_1\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	1994.0	11943 ép 11935.9

Caractéristiques des bandes: ép., épaulement; les nombres entre parenthèses désignent les intensités intégrées comparées.

TRISUBSTITUÉS

On obtient le trisubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_3$ avec un rendement de presque 100% par la réaction, à la pression atmosphérique et à 100° , de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_2)_3$ ou directement de $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ avec un grand excès de ligand. Ce trisub-

stitué se forme aussi quantitativement à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$ à 140° et en tube scellé. Les deux bandes CO des composés obtenus à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$, ou à partir des fer dicarbonyle diène phosphite correspondants, présentent exactement les mêmes fréquences et les mêmes largeurs, ce qui indique la formation d'un seul composé. De plus, dans la réaction directe en tube scellé de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ à 150° , il se forme une petite quantité d'un produit ayant le même spectre. Ce composé nouveau ne contient donc pas de ligand diène. En outre la position de ses fréquences CO à 1937.2 et 1878.6 cm^{-1} montre qu'il s'agit du trisubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ dont la symétrie est C_{2v} , si l'on convient de représenter les ligands par des masses ponctuelles.

Le rapport des intensités (Tableau 3) égal à $3.1/1$ fournit l'ordre de grandeur de l'angle CO-Fe-CO, soit 120° , en faveur de la position équatoriale des deux CO. Ainsi le trisubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_3$ n'a pas la configuration la plus symétrique correspondant au groupe de symétrie D_{3h} (1 bande CO en IR). On observe que dans la série $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n = 1, 2, 3$) les ligands L se mettent de préférence en position axiale. Ce comportement est à rapprocher de celui constaté dans la série $\text{PCl}_{5-n}\text{F}_n$ ($n = 1, 2, 3$) où les F conservent au maximum la position axiale¹⁸.

Les essais de préparation du trisubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ se sont révélés moins faciles en raison de la présence persistante dans le mélange réactionnel d'une forte proportion de disubstitué *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$. Par chauffage prolongé de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ avec $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en tube scellé à 150° , on a pu observer la formation d'une faible quantité d'un nouveau composé, caractérisé par l'apparition d'une nouvelle bande CO à 1819.7 cm^{-1} . D'après le diagramme de corrélation des fréquences des substitués (Fig. 4), on s'attend à trouver la basse fréquence du trisubstitué de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à cette position. La bande correspondante de haute fréquence (A_1) devrait être masquée par la bande E' du disubstitué *trans*. Ce composé supposé être le trisubstitué a aussi été obtenu par une autre méthode.

Trisubstitués mixtes

$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ mis en réaction à 50° avec le mélange des ligands $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ forme exclusivement les composés déjà décrits $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Tableau 2). En élevant ensuite la température à 70° environ, les deux composés disparaissent et donnent naissance à deux nouveaux produits présentant chacun deux bandes CO qui se déduisent des deux bandes CO de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ par des déplacements constants de fréquences (Fig. 2) et dont les rapports d'intensité sont ceux observés pour $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$, soit environ $3/1$. Ils ne peuvent donc être du type $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{L}$ dont le rapport d'intensité des bandes est environ $1.3/1$. On est alors amené à admettre que ces nouveaux composés sont des trisubstitués mixtes de formule $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_x[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_{3-x}$ ($x = 1, 2$).

En cherchant à éclaircir la structure de ces composés nous avons pu observer des réactions d'échange de ligands: le mélange des deux composés mixtes, isolés par le vide du mélange $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et du diène libéré dans la réaction de formation, a été mis en présence soit de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ pur soit de $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ pur. Dans le premier cas le mélange s'enrichit dans les complexes $x = 1$ et $x = 0$ jusqu'à obtenir à une température de 95° le seul produit $x = 0$ déjà étudié; dans le deuxième cas le mélange s'enrichit dans le complexe $x = 2$ et contient une petite proportion du composé déjà observé et comportant une bande CO à 1819.7 cm^{-1} .

De cet ensemble de réactions nous concluons que les composés observés sont des trisubstitués soit mixtes soit symétriques, et qu'en particulier le composé présentant une bande CO à 1819.7 cm^{-1} est bien $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$. Une preuve supplémentaire de l'identité de ce composé est fournie à l'examen de la Fig. 4 de corrélation des fréquences CO des substitués $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$): la courbe de filiation (E', E, E', B_1) est presque linéaire pour le ligand $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; la même linéarité appliquée au ligand $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ conduit à une fréquence 1820 cm^{-1} pour la bande B_1 de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$.

La Fig. 2 montre la variation linéaire des fréquences des bandes B_1 de ces trisubstitués purs et mixtes, et la variation linéaire de même pente des fréquences de leurs bandes A_1 jusqu'au niveau $x = 2$, qui permet de déterminer avec une bonne approximation la fréquence de la bande A_1 de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ qui n'a jamais pu être observée isolément (présence du disubstitué *trans*). Une variation linéaire des fréquences CO des substitués $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_x\text{L}'_{2-x}$ et *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_x\text{L}'_{2-x}$ ($x = 0, 1, 2$) avait déjà été observée, mettant en évidence la caractère cumulatif des transferts électroniques des ligands vers le métal¹⁹.

Le Tableau 3 contient les fréquences des bandes CO (A_1 et B_1) des trisubstitués (cm^{-1}).

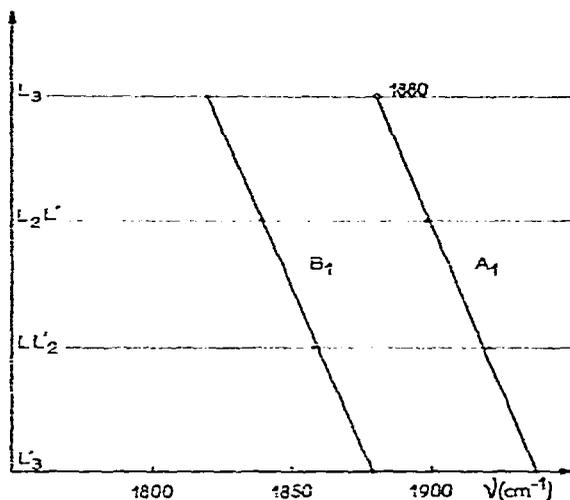


Fig. 2. Diagramme de corrélation des fréquences CO des trisubstitués $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_x[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_{3-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$): $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

TABLEAU 3

	A_1	B_1
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_3$	(1880)	1819.7
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{L}'$	1898.1	1838.9
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}\text{L}'_2$	1920	1857.5
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}'_3$	1937.2 (1)	1878.6 (3.1)

$\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$; les nombres entre parenthèses désignent les intensités intégrées comparées.

Largeurs des bandes CO et configurations des trisubstitués

La Fig. 3 représente les largeurs vraies des bandes CO (B_1) des trisubstitués $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_x[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_{3-x}$. La courbe obtenue montre l'influence prépondérante des ligands phosphite par rapport aux ligands phosphine sur les largeurs.

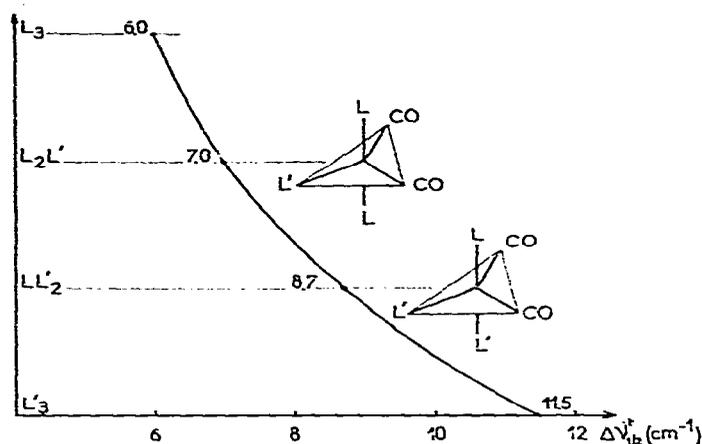


Fig. 3. Largeurs corrigées des bandes CO (B_1) et configurations des trisubstitués $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_x[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_{3-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$): $L = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $L' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

Il existe de fortes présomptions pour admettre que la largeur des bandes CO des dérivés est due principalement à des interactions entre les ligands et les liaisons CO, et que l'élargissement de ces bandes lorsque l'on passe de $L = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à $L' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ est dû à une interaction de ce type, plus grande dans le dernier cas²⁰.

De là on peut déduire les configurations des trisubstitués mixtes, en admettant que les ligands exercent une action sur la largeur des bandes CO d'autant plus grande qu'ils sont plus proches des liaisons CO.

Du rapport des intensités des bandes CO du trisubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ on sait que l'angle CO-Fe-CO est environ 120° , donc que les CO sont équatoriaux. Il est clair que les ligands en position axiale exercent une influence stérique plus grande sur les CO que le ligand en position équatoriale. La faible augmentation relative de la largeur de la bande CO (B_1) de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ comparé à $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ indique que le $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ se trouve dans une position où son influence est minimale, qui ne peut être que la position équatoriale. De même la forte diminution relative de la largeur de la bande CO de $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ comparé à $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ indique que le $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ a remplacé un $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ d'une position où l'influence de ce dernier est maximale, qui ne peut être que la position axiale. Les schémas de la Fig. 3 représentent les configurations des trisubstitués mixtes.

Ainsi la comparaison des largeurs des bandes CO de ces trisubstitués permet de déduire leurs configurations, alors que la méthode se référant seulement à la comparaison du nombre des bandes CO actives en IR des liaisons CO, M-CO ou M-L se relève inefficace pour faire ces déductions.

Les configurations obtenues font ressortir une distinction des ligands $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ dans leur choix des positions disponibles, axiales ou équatoriales: on voit que $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ choisit d'abord la position équatoriale restante [réaction de

cm³), durant une nuit au bout de laquelle il ne reste plus de Fe₂(CO)₉. La réaction ne dure qu'une heure à la température d'environ 60°.

Préparation de Fe(CO)₂(C₄H₆)P(OCH₃)₃

Le mélange de 1.5 cm³ de Fe(CO)₅C₄H₆ et de 7 cm³ de P(OCH₃)₃ est chauffé sous azote à 60°. Le spectre de la solution indique que la réaction est terminée au bout de trois jours. L'excès de P(OCH₃)₃ est évacué sous 1 mm de pression. Le complexe est alors purifié par distillation à 65° sous 10⁻³ mm Hg environ. On obtient 1 cm³ de liquide jaune, stable à l'air (voir analyse dans le texte).

Les complexes Fe(CO)₂(diène)L [diène = C₄H₆, C₇H₈; L = P(C₂H₅)₃, P(OCH₃)₃] se forment tous dans les mêmes conditions.

Préparation de Fe(CO)₂[P(OCH₃)₃]₃

Fe(CO)₅C₇H₈ ou Fe(CO)₂(C₇H₈)P(OCH₃)₃ sont mis en réaction avec un excès de P(OCH₃)₃ (rapport molaire 10/1) sous azote à 100-110°. La réaction est complète au bout de trois jours. Lorsqu'on part du composé Fe(CO)₂(C₄H₆)[P(OCH₃)₃], il faut élever la température à 140-150°.

CALCUL DES INTENSITÉS COMPARÉES DES BANDES CO DES DÉRIVÉS DES MÉTAUX CARBONYLE

Ce calcul repose sur l'hypothèse que l'énergie absorbée aux fréquences de vibration des CO de ces molécules est absorbée uniquement par les vibrateurs CO. En fait, une certaine partie de l'énergie est aussi absorbée par les autres vibrateurs, mais cette proportion reste faible (quelques %) en raison de la très bonne séparation des fréquences de vibration CO (~ 2000 cm⁻¹) et des fréquences de vibration des autres vibrateurs.

Dans ces conditions, l'intensité d'une bande de vibration CO est proportionnelle au carré de la dérivée du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales, créé par la vibration de la liaison C-O; en appelant cette dérivée le moment dipolaire induit *a*:

$$I = k a^2$$

où *k* est une constante de proportionnalité.

Le calcul consiste alors à établir les coordonnées symétriques des vibrateurs CO pour chaque espèce de symétrie, à composer les vecteurs résultants pour les vibrations des groupes de CO vibrant sous la même espèce de symétrie. Les carrés de ces vecteurs, compte tenu du degré de dégénérescence de la vibration, sont proportionnels aux intensités.

Par exemple, dans le cas de Fe(CO)₅, si on affecte les CO axiaux des indices 1 et 2, les CO équatoriaux des indices 3, 4 et 5, les coordonnées symétriques pour les vibrations A_{1g} et E_g sont (aucun couplage n'étant possible entre ces 2 vibrations):

$$S(A_{1g}) = 1 \cdot \sqrt{3}(s_1 - s_2)$$

$$S(E_g) = 1 \cdot \sqrt{6}(2s_3 - s_4 - s_5)$$

Les vecteurs résultants ont les modules $2a$ et $3a/\sqrt{6}$ respectivement pour A''_2 et E' . Tenant compte de la double dégénérescence de E' , les intensités sont proportionnelles à $2a^2$ et $3a^2$ respectivement pour les vibrations A''_2 et E' , ce qui détermine le rapport $I(E')/I(A''_2) = 3/2$.

Pour les complexes de symétrie C_{3v} du type $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$, dans lesquels les liaisons OC-Fe-CO forment entre elles un angle θ , un calcul analogue fournit le rapport $I(E)/I(A_1) = 2(1 - \cos \theta) / (1 + 2\cos \theta)$.

Pour les complexes de symétrie C_{3v} du type $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, le rapport $I(E) / I(A_1 \text{ axial}) = 3a^2/a^2 = 3$, s'il n'y a pas de couplage entre les 2 vibrations A_1 .

Enfin pour les complexes de symétrie C_{2v} du type $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$, le rapport $I(B_1)/I(A_1) = (1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta)$.

Ces calculs ont été établis en supposant que les vibrations de tous les CO, aussi bien axiaux qu'équatoriaux, créent le même moment dipolaire induit.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leurs vifs remerciements à M. le Professeur J. BENARD pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu manifester pour leur travail tout au long de sa progression.

L'un de nous (A.R.) est très reconnaissant envers le Deutscher Akademischer Austauschdienst pour la bourse de recherches qui lui a été accordée et qui a permis de mener cette recherche à son terme.

Les auteurs adressent aussi leurs remerciements à la Badische Anilin- & Soda-Fabrik pour la fourniture gracieuse de fer pentacarbonyle.

RÉSUMÉ

La présente étude décrit la synthèse de dérivés mono- C_{3v} , di- D_{3h} et tri- C_{2v} de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec des ligands monodentates, ainsi que celle de quelques substitués du type *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{P}_2)$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{diène})\text{L}$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_x\text{L}'_{3-x}$ ($x = 1, 2$). Les ligands sont $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_2)_2$; $\text{P}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$.

Les trisubstitués, comportant 3 ligands monodentates, identiques ou non, ont été préparés pour la première fois.

L'étude infrarouge a porté non seulement sur la position des fréquences des bandes CO, mais aussi sur leurs intensités intégrées et leurs largeurs: les configurations ont ainsi pu être déterminées.

Une différence de comportement vibrationnel des 2 CO axiaux d'avec les 3 CO équatoriaux de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est observée du rapport des intensités de leurs bandes de vibration en IR.

Le rapport des intensités des bandes CO de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ montre qu'il existe en plus un certain couplage entre le CO axial et les 3 CO équatoriaux.

Les disubstitués *trans* (D_{2h}) ne présentent généralement que la bande E' , permise en IR; avec le ligand $\text{P}(\text{OR})_3$, la bande interdite A'_1 est légèrement active: ce phénomène est attribué à une interaction différenciée des liaisons C-O avec chacun des 2 ligands $\text{P}(\text{OR})_3$, suggérant ainsi que ces 2 ligands n'occupent pas la même position vis-à-vis du plan des CO, et permettant l'existence d'une petite composante axiale du moment dipolaire induit. De même les dédoublements des bandes dégénérées,

observées avec les substitués de ce ligand (mono- et di-*trans*), sont attribuées à des interactions ligand-CO.

Du rapport des intensités des bandes CO des trisubstitués- C_{2r} $Fe(CO)_2L_3$, on déduit que les 2 CO se trouvent dans le plan équatorial.

Les courbes de corrélation de symétrie des fréquences symétriques des bandes des CO équatoriaux convergent au niveau $n = 0$ [$Fe(CO)_5$] sur la fréquence 2114 cm^{-1} , qui est ainsi attribuée principalement à la vibration A'_1 des CO équatoriaux de $Fe(CO)_5$.

Celles qui joignent les points représentatifs des fréquences des vibrations (CO équatoriaux) de type B_1 (tri- C_{2r}), E' (di- D_{3h}) et E (mono) convergent au niveau $Fe(CO)_5$ sur la fréquence 1999 cm^{-1} , qui se trouve ainsi attribuée à la vibration E' des 3 CO équatoriaux de $Fe(CO)_5$. On en déduit que les bandes à 2021 (IR solution) et 2031 cm^{-1} (R liquide) se rapportent aux symétries A''_2 et A'_1 (principalement CO axiaux) respectivement.

Les rapports d'intensité des bandes de vibration CO des substitués monodentates indiquent que les angles des liaisons de l'atome de fer restent à peu près inchangés.

Dans les complexes chélatés, les ligands de type P_2 ou diène forcent une configuration différente de celle de la bipyramide trigonale. On observe que les angles OC-Fe-CO sont à peu près les mêmes dans $Fe(CO)_3$ diène, $Fe(CO)_3(P_2)$ et $Fe(CO)_2$ -(diène)L.

La nature des trisubstitués $Fe(CO)_2L_xL'_{3-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) a été déterminée par l'étude comparative des fréquences et des intensités de leurs bandes CO; la disposition intérieure des ligands L et L' a été déduite des largeurs comparées des bandes CO. Dans ces composés, les ligands phosphite conservent la position équatoriale qui permet une interaction stérique moindre avec les liaisons C-O.

Le diagramme de corrélation des fréquences CO de l'ensemble des substitués de $Fe(CO)_5$ a le même aspect que ceux qui ont été obtenus avec les dérivés de $Ni(CO)_4$ et $Mo(CO)_6$, et conduit aux mêmes conclusions.

SUMMARY

The preparation and infrared studies of the following compounds: $Fe(CO)_{5-n}L_n$ [$L = P(C_2H_5)_3$ ($n = 1, 2$ -*trans*, 3); $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ ($n = 1, 2$ -*cis*); $P(C_6H_5)_3$ ($n = 1, 2$ -*trans*); $P(OCH_3)_3$ ($n = 1, 2$ -*trans*, 3); C_2H_5NC ($n = 1, 2$ -*trans*)], as well as $Fe(CO)_2LC_7H_5$ and $Fe(CO)_2LC_4H_6$ [$L = P(C_2H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$ et $P(OCH_3)_3$], and of the mixed compounds $Fe(CO)_2L_xL'_{3-x}$ [$x = 1, 2$; $L = P(C_2H_5)_3$, $L' = P(OCH_3)_3$] are described. The assignments of the CO stretching vibration frequencies of iron carbonyl and of its derivatives are presented. The intensity and CO halfband width measurements allow to distinguish between the axial and equatorial CO bonds, and to determine the configuration of some of these derivatives. The correlation diagram of the substituted compounds $Fe(CO)_{5-n}L_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) is presented and discussed.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. HIEBER ET D. VON PIGENOT, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 193.
- 2 F. A. COTTON ET R. V. PARISH, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440.
- 3 T. A. MANUEL ET F. G. A. STONE, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 366.
- 4 E. WEISS ET W. HÜBEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1179.
- 5 J. LEWIS, R. S. NYHOLM, A. G. OSBORNE, S. S. SANDHU ET M. H. B. STIDDARD, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 1398.

- 6 H. NIGAM, R. S. NYHOLM ET D. V. RAMANA RAO, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1397.
- 7 F. ZINGALES, F. CANZIANI ET R. UGO, *Chim. Ind. (Milan)*, (1962) 1394.
- 8 B. NICHOLLS ET M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 9 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 1986.
- 10 R. POILBLANC ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 11 L. H. JONES ET R. S. MCDOWELL, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 248.
- 12 F. T. KING ET E. R. LIPPINCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4192.
- 13 W. F. T. PISTORIUS ET P. C. HAARHOFF, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1439.
- 14 W. F. EDGELL, W. E. WILSON ET R. SUMMITT, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 863.
- 15 H. STAMMREICH, O. SALA ET Y. TAVARES, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 856.
- 16 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 258 (1964) 4065.
- 17 E. WEISS, R. MERENYI ET W. HÜBEL, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 407.
- 18 R. R. HOLMES, *Proc. VIII ICCO, Wien*, (1964) 116.
- 19 D. BENLIAN ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1583.
- 20 D. COLIN, Thèse, Paris, 1964.
- 21 K. NOACK, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1847.

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 341-354