

## ÉTUDE DES TRANSFERTS DE CHARGE DANS LES DÉRIVÉS CARBONYLE DU COBALT ET DU FER AVEC LES ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IV B

O. KAHN ET M. BIGORGNE

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

(Reçu le 7 mars, 1967)

### INTRODUCTION

Les dérivés des métaux carbonyle dans lesquels un ou plusieurs groupements CO sont substitués par des ligands possédant un doublet libre ont jusqu'alors fait l'objet de nombreux travaux. Plus récentes sont les études<sup>1-15</sup> intéressant les dérivés carbonyle où le métal de transition central est lié à un atome M' des colonnes I B, II B, IV B de la classification.

Le travail présent concerne les dérivés de ce dernier type pour lesquels le métal de transition M est soit Fe, soit Co et les éléments M' ceux de la colonne IV B: C, Si, Ge, Sn et Pb.

Trois séries de composés ont ainsi été étudiées: l'une dérive du cobalt carbonyle:  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ , les deux autres du fer carbonyle: l'une mononucléaire  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$ , l'autre dinucléaire  $[(\text{CO})_4\text{FeM}'\text{X}_2]_2$ . X est un radical Cl, OMe, Ph ou alkyl.

Par une étude en spectroscopie infra-rouge et des mesures de moments dipolaires nous avons cherché, outre à déterminer les structures de ces composés, à préciser la nature de la liaison M-M' et à la comparer à celle qui lui correspond dans les dérivés de substitution de type  $(\text{CO})_4\text{FePX}_3$ .

### Nature électronique

La différence de nature électronique entre les composés de substitution et ceux possédant une liaison M-M' peut être résumée par la comparaison des deux composés suivants:  $(\text{CO})_4\text{Fe-PR}_3$ , et  $(\text{CO})_4\text{Co-SiR}_3$ .

Les deux complexes sont isoélectroniques et, ainsi que le montre leur spectre IR dans la région des vibrations de valence CO, ont des structures géométriques très analogues. Ils appartiennent tous deux au groupe de symétrie  $C_{3v}$ .

La configuration de  $\text{Fe}^0$  est  $3d^64s^2$  et le ligand  $\text{PET}_3$  possède sur le phosphore un doublet électronique  $\sigma$  libre. La configuration de  $\text{Co}^0$  est  $3d^74s^2$  et le radical  $\text{SiEt}_3$  possède un électron célibataire.

Dans  $(\text{CO})_4\text{FePET}_3$ , l'orbitale moléculaire  $\sigma$  liante est formée par le recouvrement de l'orbitale atomique contenant deux électrons  $sp^3$  de P et de l'orbitale atomique vacante  $dsp^3$  de Fe. Une telle liaison implique donc un transfert électronique vers le métal de transition.

Dans  $(\text{CO})_4\text{CoSiEt}_3$ , l'orbitale moléculaire  $\sigma$  liante est formée à partir des

OA  $sp^3$  de Si et  $dsp^3$  de Co possédant chacune un électron. La liaison  $\sigma$  Co-Si n'implique donc pas, à priori, de transfert de charge.

De plus, dans les deux composés, un transfert électronique  $\pi$  est théoriquement possible par recouvrement des orbitales atomiques  $3d$  non  $\sigma$  liantes du métal de transition et des orbitales  $3d$  vacantes de P ou Si. Les orbitales moléculaires localisées sur les liaisons Fe-P et Co-Si sont schématisées sur la Fig. 1.

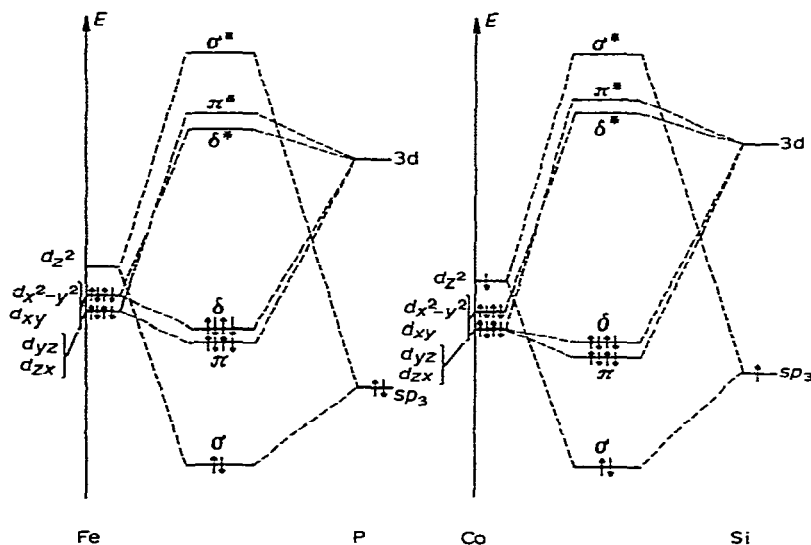


Fig. 1. Niveaux moléculaires localisés sur les liaisons Fe-P et Co-Si.

Une fois les liaisons Fe-P et Co-Si formées, l'environnement électronique du métal de transition est qualitativement le même. Nous avons alors cherché à comparer les transferts électroniques dans l'un et l'autre type de composés, et montrerons que les différences de formation des deux types de liaison entraînent une grande différence des transferts vers le métal de transition. De plus, le rôle des liaisons  $\pi$  sera dans l'un et l'autre cas précisé.

#### ÉTUDE INFRA-ROUGE

Les trois séries de complexes ont été étudiées spectroscopiquement avec un Perkin Elmer 125. Nous nous sommes intéressés aux domaines de fréquence  $2150-1800\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence C-O et  $650-400\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation M-C-O et de valence M-C et dans certains cas M'-X.

Tous les spectres ont été étudiés en solution très diluée dans le n-hexadécane.

#### (A). Domaine des vibrations de valence CO

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 1, 2 et 3 les fréquences des vibrations de valence obtenues avec les trois séries de complexes lorsque M' d'une part et X d'autre part varient. Dans le Tableau 1, nous avons joint aux fréquences des composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ , celles de  $(\text{CO})_4\text{FePet}_3$ .

TABLEAU 1

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE CO DES COMPOSÉS  $(CO)_4CoM'X_3$  ET DE  $(CO)_4FePEt_3$ 

	$M'X_3$							$(CO)_4FePEt_3$	
	$CMe_3$	$SiCl_3$	$Si(OMe)_3$	$SiPh_3$	$SiEt_3$	$GeEt_3$	$SnEt_3$		$PbEt_3$
$A_1(eq)$	2104	2117.9	2099.9	2092.8	2088.7	2084.2	2079.5	2070.3	2048.6
$A_1(ax)$	~2033	2062.4	2035.9	2031.2	2025.0	2020.7	2015.6	2006.5	1974.5
$E$	2015	2036.9	} 2011.5 2005.5	2003.2	1994.5	1991.0	1985.1	1978.6	1935.7

TABLEAU 2

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE CO DES COMPOSÉS  $(CO)_4Fe(M'X_3)_2$ 

	$M'X_3$				
	$SiCl_3$	$SiEt_3$	$GeEt_3$	$SnMe_3$	$PbEt_3$
$A_1(ax)$	2125.1	2064	2057.5	2057.2	2040.3
$B_2(ax)$	2070.3	2024.7	1999	1998	1985
$A_1(eq)$	2077.7	2000	1990	1987	1975.5
$B_1(eq)$	2060.9	1989	1971	1963.3	1958.1

TABLEAU 3

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE CO DES COMPOSÉS  $[(CO)_4FeM'Et_2]_2$ 

	$M'Et_2$		
	$GeEt_2$	$SnEt_2$	$PbEt_2$
$B_{2u}(ax)$	2050.1	2041.2	2030.6
$B_{3u}(eq)$	1997.7	1993.6	1984.8
$B_{1u}(ax)$	1996.1	1981.8	1975.5
$B_{2u}(eq)$	1982.5	1969.5	1962.5

Dans la Fig. 2, sont comparés les spectres dans la région  $2150-1800\text{ cm}^{-1}$  de  $(CO)_4CoSiEt_3$  et  $(CO)_4FePEt_3$ . Dans chacune des Figs. 3 et 4, est représenté un spectre type correspondant aux séries  $(CO)_4Fe(M'X_3)_2$ , et  $[(CO)_4Fe(M'X_2)]_2$ .

Nous donnons dans le Tableau 4 les fréquences de vibration dans la région CO de *trans*- $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$ , seul composé de cette symétrie que nous ayons pu obtenir.

#### (1) Détermination des structures géométriques et attribution des bandes

Le nombre de bandes de vibration obtenues et leurs rapports d'intensité permettent de déterminer les structures géométriques et d'attribuer ces bandes.

*Série  $(CO)_4CoM'X_3$ .* L'analogie des spectres de la série  $(CO)_4CoM'X_3$  avec celui de  $(CO)_4FePEt_3$ , permet de proposer pour ces composés une même configuration géométrique correspondant au groupe de symétrie  $C_{3v}$ . Les attributions sont alors déduites de celles de  $(CO)_4FePEt_3$ <sup>16</sup>.

*Série cis- $(CO)_4Fe(M'X_3)_2$ .* C'est le nombre de bandes de vibration obtenues qui indique une structure cis correspondant très probablement à la symétrie locale

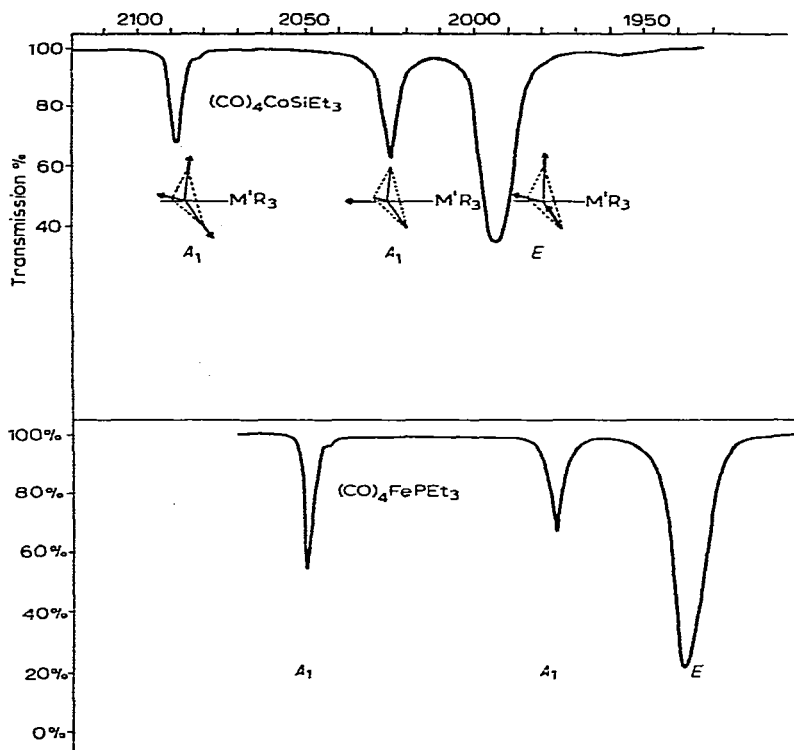


Fig. 2. Comparaison des spectres dans la région C-O de  $(\text{CO})_4\text{CoSiEt}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{FePEt}_3$ .

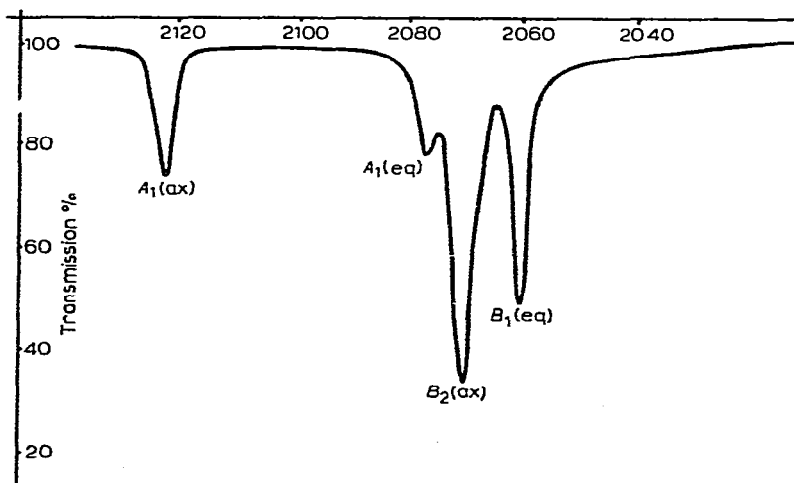


Fig. 3. Spectre dans la région C-O de  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$ .

$C_{2v}$  pour les CO. La vibration  $B_2(ax)$  doit alors avoir la plus forte intensité. La vibration  $A_1(ax)$  a été attribuée, par analogie avec *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ <sup>17</sup> à la bande de plus haute fréquence. La bande de plus faible intensité est la vibration  $A_1(eq)$  puisque, du fait de la symétrie locale des CO, la somme des intensités des deux vibrations  $A_1$

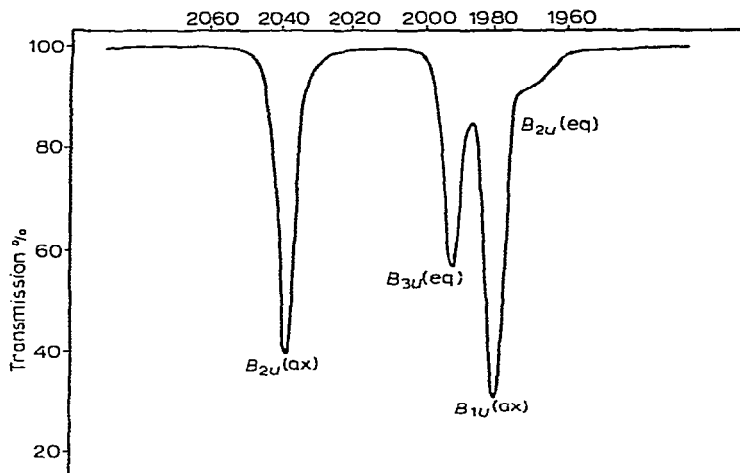


Fig. 4. Spectre dans la région C-O de  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnEt}_2)_2]$ .

TABLEAU 4

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE CO DE *trans*- $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$

$E_u$	2058.0	2054.5

doit être la moitié de celle de la vibration  $B_2^{16}$ . La dernière bande est alors la vibration  $B_1$ .

*Trans*- $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$ . L'observation d'une seule bande CO en IR, quoique dédoublée, indique une symétrie  $D_{4h}$  pour cet isomère.

Série  $[(\text{CO})_4\text{FeM}'X_2]_2$ . Le faible nombre de bandes CO indique que cette molécule possède une symétrie élevée. L'existence d'un centre de symétrie est montrée par la valeur très faible du moment dipolaire de  $[(\text{CO})_4\text{FeSnEt}_2]_2$ , soit 0.6 D.

La symétrie  $D_{2h}$  est alors très probable. La vibration  $B_{1u}$  est attribuée à la bande la plus intense d'après le calcul des intensités relatives<sup>16</sup>. Par analogie avec le composé mononucléaire, la bande de haute fréquence est attribuée à la vibration  $B_{2u}(\text{ax})$ . La somme des intensités des deux vibrations  $B_{2u}$  doit être égale à la moitié de l'intensité de la vibration  $B_{1u}$ ; la vibration  $B_{2u}(\text{eq})$  est donc celle qui est située en épaulement de la vibration  $B_{1u}$ . On observe un couplage très important des intensités des deux vibrations  $B_{2u}$ .

Dans la Fig. 5 sont représentées les configurations des composés dans chaque série et dans la Fig. 6 les modes de vibration CO afférant aux séries  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'X_3)_2$  et  $[(\text{CO})_4\text{FeM}'X_2]_2$ .

## (2) Étude des fréquences CO, relation avec les transferts de charge

Série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'X_3$ . La série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'X_3$  permet, plus facilement que les séries des dérivés mononucléaires et dinucléaires du fer carbonyle, l'étude des variations des fréquences CO lorsque X varie à M' constant d'une part et lorsque M' varie à X constant d'autre part.

La Fig. 7 représente pour chaque type de vibration les variations des fréquences CO des composés  $(\text{CO})_4\text{CoSiX}_3$  lorsque X varie. Les différents X sont placés en ordonnée d'après la valeur de leur pouvoir inducteur. Nous avons choisi pour une

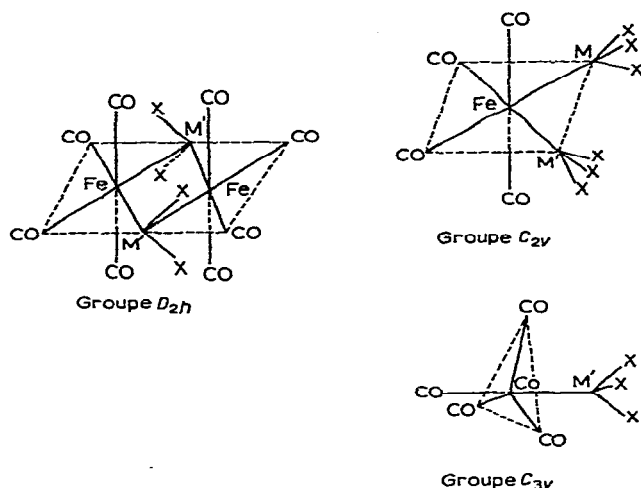


Fig. 5. Configuration géométrique et groupe ponctuel de chaque type de composé.

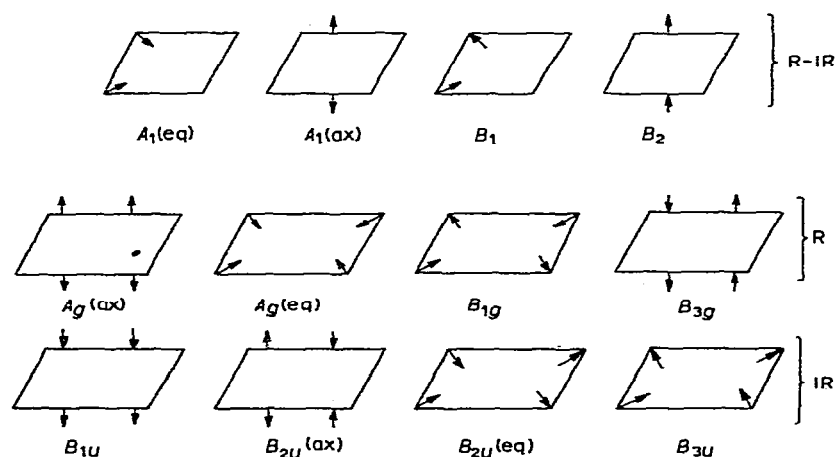


Fig. 6. Modes des vibrations de valence C-O pour les composés des séries  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$  et  $[(\text{CO})_4\text{-FeM}'\text{X}_2]_2$ .

telle échelle les constantes de Taft<sup>18</sup>. De la même façon, sur la Fig. 8, nous avons représenté les variations des fréquences CO des complexes  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$  lorsque  $\text{M}'$  varie du carbone au plomb. Les intervalles entre éléments qui se suivent dans la même colonne IV B ont été arbitrairement choisis égaux. Nous constatons que dans l'un et l'autre cas la courbe  $A_1(\text{ax})$  peut être obtenue par translation soit de  $A_1(\text{eq})$ , soit de  $E$ , ce qui indique que les apports algébriques de charge sur le métal de transition se répartissent de la même façon dans tous les composés de cette série sur les quatre CO de la molécule. Il est donc possible de suivre les variations de ces apports de charge par la variation de la fréquence moyenne  $\nu_m = \frac{1}{4}\{\nu[A_1(\text{ax})] + \nu[A_1(\text{eq})] + 2\nu(E)\}$  lorsqu'on passe d'un dérivé à un autre dans une même série. Sur les Figs. 7 et 8 nous avons également représenté les variations de la fréquence

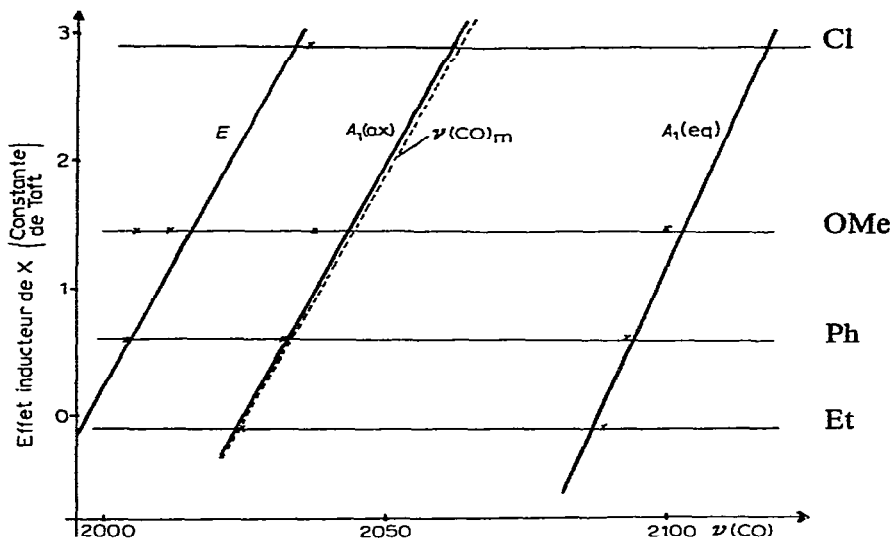


Fig. 7. Variation des fréquences  $\nu(\text{CO})$  des composés  $(\text{CO})_4\text{CoSiX}_3$  en fonction du pouvoir inducteur du radical X.

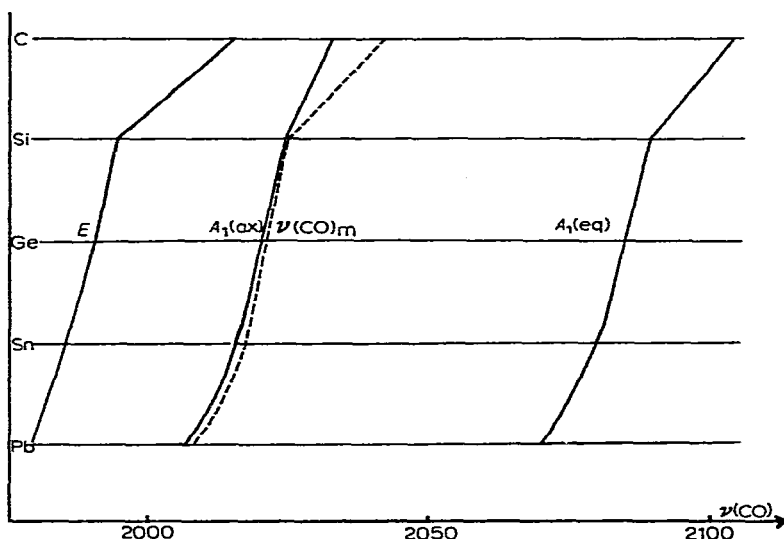


Fig. 8. Variations des fréquences  $\nu(\text{CO})$  des composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$  en fonction de l'élément M'.

C-O moyenne. Celle-ci, excepté dans le cas de  $(\text{CO})_4\text{CoCMe}_3$ , est très proche de la fréquence  $A_1(ax)$ .

L'étude des complexes  $(\text{CO})_4\text{CoSiX}_3$ <sup>19,20</sup>, X étant Cl, OMe, Ph ou Et, montre que les fréquences CO sont très sensibles à l'électronégativité du radical X. Un résultat analogue a été obtenu par Ugo *et al.*<sup>45</sup> sur des complexes  $(\text{CO})_5\text{MnSnX}_3$ . En cela les composés à liaison M-M' se conduisent comme ceux qui possèdent une liaison de coordination. Nous avons mis en évidence ce résultat dans la Fig. 9 où

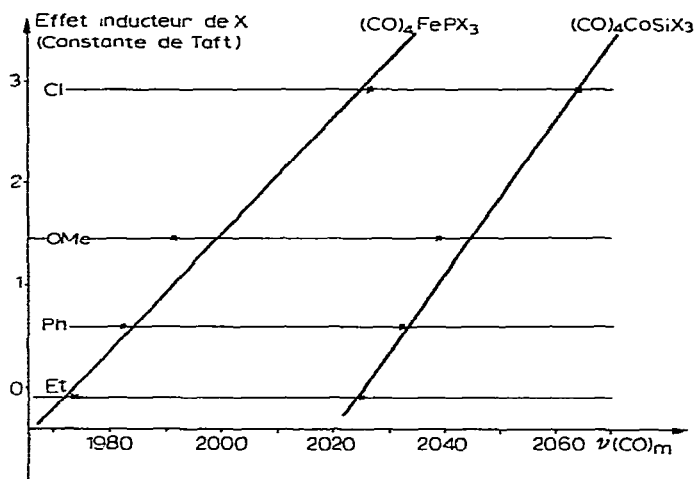


Fig. 9. Comparaison des variations des fréquences  $\nu(\text{CO})_m$  de  $(\text{CO})_4\text{FePX}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{CoSiX}_3$  en fonction du pouvoir inducteur de X.

nous avons représenté les variations des fréquences CO moyennes des composés  $(\text{CO})_4\text{CoSiX}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{FePX}_3$  en fonction du pouvoir inducteur de X. La différence de pente entre les deux courbes n'est sans doute pas significative de la différence de liaison entre les deux types de composés. Les dérivés du fer carbonyle donnent toujours pour un même ligand des abaissements de fréquence plus importants que ceux obtenus avec les dérivés des autres métaux carbonyle.

Sur la Fig. 10, nous avons comparé les variations des fréquences moyennes  $\nu(\text{CO})_m$  des composés  $(\text{CO})_4\text{FeM}''\text{Et}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$  lorsque  $M''$  passe de N à

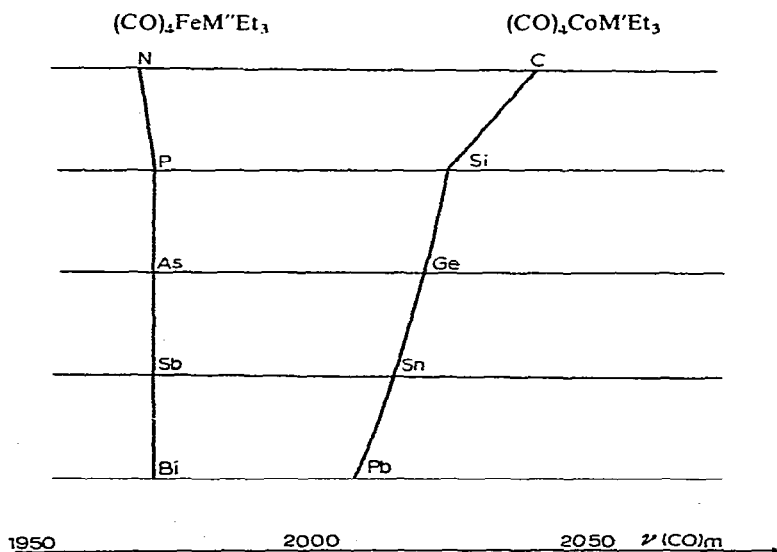


Fig. 10. Comparaison des variations des fréquences  $\nu(\text{CO})_m$  de  $(\text{CO})_4\text{FeM}''\text{Et}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$  lorsque  $M''$  et  $M'$  varient.



Bi\* dans la série des composés de substitution, et que M' passe de C à Pb dans la série des composés à liaison M-M'. Les deux types de composés se conduisent de façon différente. Les fréquences  $\nu(\text{CO})_m$  varient très peu lorsque l'on passe du phosphore au bismuth alors que celles des composés de la série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$  diminuent de façon régulière lorsque M' varie du silicium au plomb. De plus la différence  $\nu(\text{C}) - \nu(\text{Si})$ , nettement plus importante que les différences  $\nu(\text{Si}) - \nu(\text{Ge})$ ,  $\nu(\text{Ge}) - \nu(\text{Sn})$  et  $\nu(\text{Sn}) - \nu(\text{Pb})$ , est positive. Au contraire dans les composés de coordination  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Amine, la différence  $\nu(\text{N}) - \nu(\text{P})$ , est légèrement négative\*\*. Il en est de même dans les substituées amine du nickel et du molybdène carbonyle<sup>22</sup>.

Dans une série de composés carbonyle de même symétrie, la fréquence  $\nu(\text{CO})$  moyen varie comme la constante de force C-O; elle est donc une fonction décroissante du transfert électronique vers le métal de transition. Ainsi le transfert de charge augmente lorsque l'on passe de C à Pb dans un cas et, augmentant de N à P, il reste à peu près constant lorsque l'on descend dans la colonne V B dans l'autre cas. Les résultats seront plus loin confirmés par des mesures de moments dipolaires et explicités quant aux contributions  $\sigma$  et  $\pi$  dans la liaison.

Séries  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$  et  $[(\text{CO})_4\text{FeM}'\text{X}_2]_2$ <sup>23</sup>. Seuls quatre des huit modes de vibration C-O des composés dinucléaires sont actifs en infra-rouge. L'examen des Tableaux 3 et 4 révèle que les fréquences des vibrations CO homologues ( $B_1$  des mononucléaires et  $B_{3u}$  des dinucléaires;  $B_2$  des mononucléaires et  $B_{1u}$  des dinucléaires) des deux types de complexes sont très voisines. Ceci suggère qu'il n'existe qu'un couplage très faible entre les deux groupes  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  dans les dinucléaires; dans ce cas, à chaque vibration active en IR doit correspondre une vibration active en R de même fréquence. Aux vibrations  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}(\text{ax})$ ,  $B_{2u}(\text{eq})$  et  $B_{3u}$  correspondent respectivement les vibrations  $B_{3g}$ ,  $A_g(\text{ax})$ ,  $A_g(\text{eq})$  et  $B_{1g}$ .

Il est alors possible de calculer les fréquences  $\nu(\text{CO})$  moyen des dinucléaires; on constate qu'elles sont, à  $1 \text{ cm}^{-1}$  près, égales à celles des mononucléaires. L'hypothèse de l'absence de couplage entre les groupes  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  des dinucléaires est ainsi confirmée.

### (3) Intensités relatives des vibrations CO des composés $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$

Afin de suivre les variations des rapports d'intensité des vibrations CO dans la série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ , nous avons fait figurer sur le Tableau 5 les rapports:

$$\frac{I[A_1(\text{eq})]}{I[A_1(\text{ax})]} \quad \text{et} \quad \frac{I(E)}{I[A_1(\text{eq})] + I[A_1(\text{ax})]}$$

Nous avons joint aux résultats que nous avons obtenus ceux publiés par Bor et Marko<sup>24</sup> pour  $(\text{CO})_4\text{Co-H}$ . Dans l'hypothèse selon laquelle l'atome de cobalt se trouve dans le plan des trois CO équatoriaux et de l'absence de couplage entre les deux vibrations  $A_1$ , nous devrions avoir<sup>25</sup>:

$$\frac{I[A_1(\text{eq})]}{I[A_1(\text{ax})]} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{I(E)}{I[A_1(\text{ax})] + I[A_1(\text{eq})]} = 3$$

Ce résultat est celui obtenu pour  $(\text{CO})_4\text{Co-H}$ .

\* Fréquences CO de  $(\text{CO})_4\text{FeBiMe}_3$ : 2044 [ $A_1(\text{eq})$ ], 1970 [ $A_1(\text{ax})$ ] et 1941 (E).

\*\* Les fréquences CO de  $(\text{CO})_4\text{FeNet}_3$  sont 2048.3 [ $A_1(\text{eq})$ ], 1962 [ $A_1(\text{ax})$ ] et 1935.5 (E). La différence  $\nu(\text{N}) - \nu(\text{P})$  est en valeur absolue plus faible que celle trouvée par Edgell et coll.<sup>21</sup>.

TABLEAU 5

VARIATION DES INTENSITÉS RELATIVES DES VIBRATIONS CO DE LA SÉRIE (CO)<sub>4</sub>CoM'Et<sub>3</sub>

	M'Et <sub>3</sub>						
	H	CMe <sub>3</sub>	SiCl <sub>3</sub>	SiEt <sub>3</sub>	GeEt <sub>3</sub>	SnEt <sub>3</sub>	PbEt <sub>3</sub>
$I[A_1(\text{eq})]/I[A_1(\text{ax})]$	0.06	0.2	0.5	0.6	0.9	1.15	1.5
$I(E)/\{I[A_1(\text{eq})] + I[A_1(\text{ax})]\}$	3	2.9	3.3	3.2	2.8	2.6	2.5

Lorsque l'encombrement du groupe M'X<sub>3</sub> augmente, l'intensité relative de la vibration A<sub>1</sub>(eq) augmente tandis que l'intensité relative de la vibration E décroît par rapport à la somme des intensités des deux vibrations A<sub>1</sub>. Le phénomène peut avoir deux causes:

(a) L'augmentation du couplage entre les deux vibrations A<sub>1</sub> qui doit entraîner:

$$\frac{I[A_1(\text{eq})]}{I[A_1(\text{ax})]} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{I(E)}{I[A_1(\text{ax})] + I[A_1(\text{eq})]} = 3$$

(b) La diminution de l'angle (M'—Co—CO plan) par rapport à la valeur théorique de 90°. Dans ce cas, indépendamment du couplage, on doit s'attendre à:

$$\frac{I[A_1(\text{eq})]}{I[A_1(\text{ax})]} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{I(E)}{I[A_1(\text{ax})] + I[A_1(\text{eq})]} < 3$$

L'examen du Tableau 5 montre que le rapport  $\frac{I(E)}{I[A_1(\text{ax})] + I[A_1(\text{eq})]}$  devient inférieur à 3 pour les atomes M' encombrants. Dans ce cas la molécule se modifie donc, probablement avec rapprochement des CO équatoriaux vers M' comme cela se produit dans Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub><sup>26</sup>. Cependant, comme l'ont montré Manning et Miller<sup>27</sup>, il est vraisemblable que les deux causes contribuent au phénomène observé. Celui-ci se rencontre également dans la série (CO)<sub>4</sub>FeM''Et<sub>3</sub> lorsque l'on passe de N à Bi (Tableau 6).

TABLEAU 6

VARIATION DES INTENSITÉS RELATIVES DES VIBRATIONS CO DANS LA SÉRIE (CO)<sub>4</sub>FeM''Et<sub>3</sub>

	M''Et <sub>3</sub>			
	NEt <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>	SbEt <sub>3</sub>	BiEt <sub>3</sub>
$I[A_1(\text{eq})]/I[A_1(\text{ax})]$	~0.5	1	1.5	~1.8
$I(E)/I[A_1(\text{eq})] + I[A_1(\text{ax})]$	~3.1	3.1	2.6	~2.4

La détermination et l'examen détaillé des intensités dans les deux séries de composés devraient permettre de préciser les contributions électroniques et géométriques aux variations observées.

TABLEAU 7

MODES DE VIBRATION ACTIFS EN IR POUR CHAQUE GROUPE DE SYMÉTRIE

	Espèce de symétrie	Vibrations M-C et C-O actives en IR	Vibrations M-C-O actives en IR	Vibrations M'-X actives en IR
$(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$	$C_{3v}$	$2A_1 + E$	$A_1 + 3E$	$A_1 + E$
$\text{cis-}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$	$C_{2v}$	$2A_1 + B_1 + B_2$	$2A_1 + 2B_1 + 2B_2$	$A_1 + B_1$
$[(\text{CO})_4\text{FeM}'\text{X}_2]_2$	$D_{2h}$	$B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$	$2A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$	$B_{1u} + B_{3u}$

 (B). Domaine de vibration 650–400  $\text{cm}^{-1}$ 

Dans le Tableau 7, sont indiqués le nombre et les modes de vibration actifs en IR appartenant à chaque type de liaison pour les trois séries étudiées.

Les fréquences correspondant aux vibrations de déformation M-C-O et de valence M-C et M'-X dans le domaine de 650–400  $\text{cm}^{-1}$  sont données, ainsi que la plupart des attributions dans les Tableaux 8, 9 et 10.

A titre d'exemple nous avons reproduit, sur la Fig. 11, le spectre de  $(\text{CO})_4\text{-CoPbEt}_3$  dans le domaine 650–400  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLEAU 8

 FRÉQUENCES DE VIBRATION DES COMPOSÉS  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$  ET  $(\text{CO})_4\text{FePEt}_3$  DANS LE DOMAINE 650–400  $\text{cm}^{-1}$   
 TF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; tf: très faible.

	$M'X_3$	$(\text{CO})_4\text{FePEt}_3$							
		$\text{SiCl}_3$	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	$\text{SiPh}_3$	$\text{SiEt}_3$	$\text{GeEt}_3$	$\text{SnEt}_3$	$\text{PbEt}_3$	
$\delta(\text{Co-C-O})$	$E(\text{eq})_h$	548 (TF)	552 (TF)	552 (TF)	551 (TF)	551 (TF)	549 (TF)	546 (TF)	632 (TF)
	$A_1$	504 (F)	517 (F)	522 (F)	519 (F)	514 (F)	513 (F)	506 (F)	622 (TF)
	$E(\text{ax})$								527 (F)
$\delta(\text{Co-C})$	$E$	480 (m)	490 (m)	490 (F)	493 (m)	492 (m)	491 (m)	491 (m)	497 (m)
	$A_1$	436 (f)	444 (f)		455 (f)	462 (f)	456 (tf)	454 (f)	437 (tf)
	$A_1$	408 (f)	417 (f)	418 (f)	419 (f)	419 (f)	420 (f)	416 (f)	425 (m)
$\nu(\text{M'-X})$	$E$	573 (TF)			730 (m)	570 (m)	513 (F)	454 (F)	
	$A_1$	470 (m)			578 (tf)	524 (m)	476 (m)	431 (m)	

## (1). Vibrations de déformation M-C-O

Le domaine de fréquence où interviennent les vibrations de déformation M-C-O est d'abord fonction du métal de transition central et non de la nature de la liaison entre le métal de transition et M' ou P. Par exemple les  $\delta(\text{M-C-O})$  de  $[(\text{CO})_4\text{-FeSnEt}_2]_2$  et  $(\text{CO})_4\text{FePEt}_3$  occupent dans les deux cas le domaine 630–500  $\text{cm}^{-1}$ , par contre les  $\delta(\text{Co-C-O})$  de  $(\text{CO})_4\text{CoSnEt}_3$  ne dépassent pas en fréquence 550  $\text{cm}^{-1}$ ; d'une façon générale les  $\delta(\text{M-C-O})$  sont plus basses pour les complexes de Co que pour ceux de Fe.

Série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ . Dans la série du cobalt, les deux vibrations de déformation  $\delta(\text{Co-C-O})$  que nous avons observées se retrouvent avec des fréquences voisines dans les dérivés où le CO axial est substitué par le ligand  $\text{PEt}_3$  (voir Tableau 11); il

TABLEAU 9

FRÉQUENCES DE VIBRATION DES COMPOSÉS  $cis-(CO)_4FeA_2$  DE SYMÉTRIE  $C_{2v}$  DANS LE DOMAINE  $650-400\text{ cm}^{-1}$ 

	$cis-(CO)_4Fe(HgMe)_2$	$cis-(CO)_4FeI_2$	$cis-(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$
$\delta(Fe-C-O)$	$B_1(eq)$	619 (TF)	600 (TF)
	$B_2(eq)$	610 (TF)	594 (TF)
		570 (tf)	573 (TF)
		532 (f)	
		496 (m)	
$\nu(M'-X)$	$B_1$	526 (f)	
	$A_1$		
$\nu(Fe-C)$	$B_2(ax)$	483 (f)	454 (m)
	$B_1(eq)$	438 (m)	421 (f)
	$A_1$	428 (tf)	391
	$A_1$		382

TABLEAU 10

FRÉQUENCES DE VIBRATION DES COMPOSÉS DINUCLÉAIRES  $[(CO)_4FeM'Et_2]_2$  DANS LE DOMAINE  $650-400\text{ cm}^{-1}$ 

		$[(CO)_4FeGeEt_2]_2$	$[(CO)_4FeSnEt_2]_2$	$[(CO)_4FePbEt_2]_2$
$\delta(Fe-C-O)$	$B_{3u}(eq)$	624 (TF)	618 (TF)	608 (TF)
	$B_{1u}(eq)$	615 (TF)	612 (TF)	602 (TF)
		585 (f)	576 (tf)	568 (tf)
		558 (m)	550 (f)	536 (f)
		524 (m)	516 (m)	509 (f)
$\nu(Fe-C)$	$B_{1u}$	476 (m)	491 (m)	475 (f)
	$B_{2u}(eq)$	476 (f)	468 (tf)	442 (tf)
	$B_{3u}$	435 (m)	436 (m)	430 (m)
	$B_{2u}(ax)$			
	$\nu(M'-C)$	$B_{1u}$		
$B_{3u}$		545 (m)	481 (m)	430 (m)

s'agit donc de la vibration  $A_1$  qui correspond à la vibration  $A_1$  du substitué et de la vibration  $E(eq)_b$  (Fig. 12) qui correspond à la vibration  $E$  du substitué. Par analogie avec  $(CO)_4FePEt_3$  et  $trans-Fe(CO)_3(PEt_3)_2$  dont les fréquences de vibration ont été déduites de celles de  $Fe(CO)_5$ <sup>28</sup>, nous avons attribué la vibration  $E$  à la plus haute fréquence.

*Séries mono et dinucléaire-Fe*<sup>29,30</sup>. Pour les complexes dérivés du fer carbonyle à liaison  $M-M'$ , les attributions des deux bandes les plus intenses ont été faites par comparaison<sup>28</sup> avec le spectre de  $Fe(CO)_5$  dont les vibrations fortes  $E'$  et  $A_2''$  correspondent respectivement aux vibrations  $B_1$  et  $B_2$  dans le groupe  $C_{2v}$  et  $B_{3u}$  et  $B_{1u}$  dans le groupe  $D_{2h}$  (Fig. 12).

Les fréquences de déformation augmentent légèrement lorsqu'à X constant,  $M'$  descend dans la classification périodique. Elles n'apparaissent pas sensibles à l'état de charge des CO.

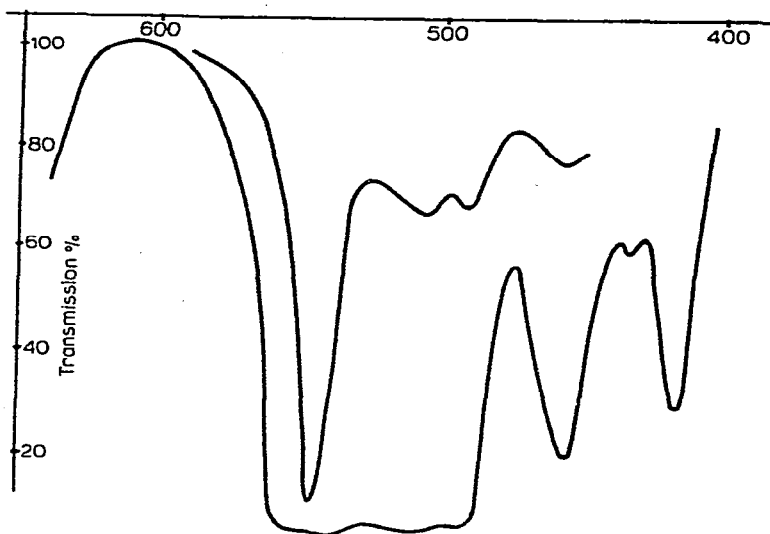


Fig. 11. Spectre de  $(\text{CO})_4\text{CoPbEt}_3$  dans le domaine  $650\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

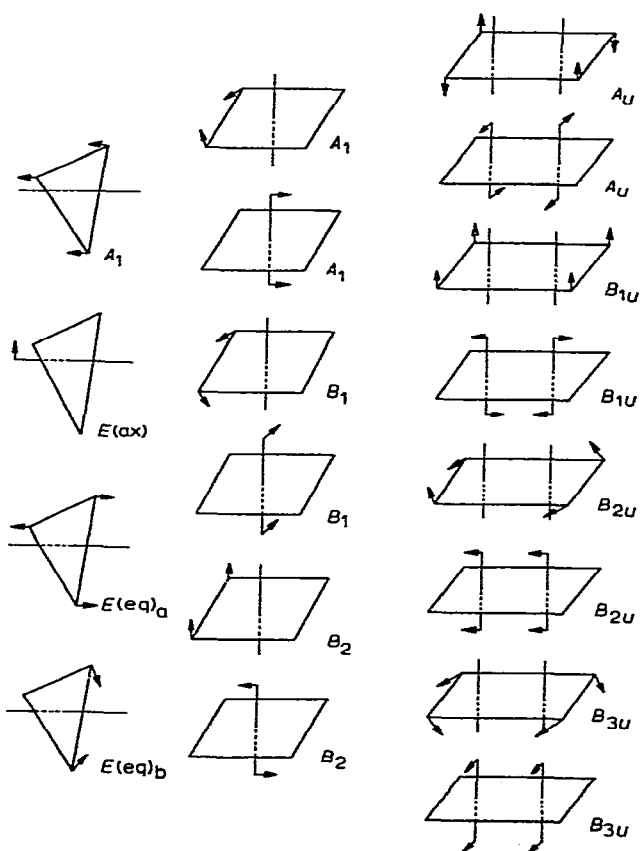


Fig. 12. Modes de vibrations de déformation M-C-O actifs en infra-rouge.

(2). *Vibrations de valence M-C*

Les attributions proposées sont déduites des intensités relatives et des positions respectives des vibrations.

Dans la série des composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ , l'étude des dérivés monosubstitués de formule  $\text{L}(\text{CO})_3\text{CoM}'\text{X}_3$  (voir Tableau 11) permet d'attribuer sans ambiguïté la bande E.

Les fréquences de valence M-C restent à peu près constantes lorsque, à X constant M' varie; par contre elles décroissent lorsque M' restant constant, l'électronégativité de X augmente. En cela elles varient comme il est observé dans les composés  $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$  en sens contraire des vibrations de valence C-O.

(3). *Vibrations de valence M'-X*

La connaissance des fréquences de valence M'-C des composés  $\text{ClM}'\text{Et}_3$  et  $\text{Cl}_2\text{M}'\text{Et}_2$  a permis d'attribuer la plupart des fréquences M-C. Pour ce faire, nous avons supposé que, dans les complexes comme dans  $\text{ClM}'\text{Et}_3$  et  $\text{Cl}_2\text{M}'\text{Et}_2$ , la vibration symétrique est celle de plus basse fréquence.

Dans les complexes, les vibrations M'-C sont légèrement plus basses que dans les composés organo-métalliques correspondants.

*Fréquence M'-Cl.* C'est encore à partir des spectres infra-rouge de  $\text{Cl}_3\text{SiEt}$  que nous avons pu attribuer les vibrations de valence Si-Cl de  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$ .

En ce qui concerne *cis*- $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$ , l'existence de deux groupes  $\text{SiCl}_3$  complique l'attribution des vibrations de valence Si-Cl. En l'absence totale de couplage entre les deux groupes  $\text{SiCl}_3$ , seule la symétrie locale des  $\text{SiCl}_3$ , soit  $C_{3v}$ , serait à considérer et deux bandes de vibration Si-Cl seraient attendues:  $A_1 + E$ .

Par contre en cas de couplage important c'est la symétrie du groupement  $\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$  qui est à considérer, soit  $C_{2v}$ , et le nombre de bandes est alors de cinq:  $2 A_1 + B_1 + 2 B_2$ . Le nombre de bandes de vibrations obtenues pour ce composé dans le domaine  $650-400 \text{ cm}^{-1}$  rend très probable cette dernière hypothèse. Cette situation est à rapprocher de celle qui existe avec les ligands  $\text{PF}_3$  dans les complexes  $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$ <sup>31</sup> et  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PF}_3)_n$ <sup>32</sup>; dans ces derniers le couplage entre P-F est attribué aux liaisons  $\pi$  entre P et F. Il pourrait donc en être de même ici.

(C). *Étude de la substitution par les ligands phosphine*

Nous avons étudié l'action du ligand triéthylphosphine sur les composés de la série du cobalt d'une part et sur les composés dinucléaires  $[(\text{CO})_4\text{FeM}'\text{R}_2]_2$  d'autre part.

(1). *Substitués de la série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ .* C'est essentiellement pour faciliter l'attribution des fréquences Co-C-O, Co-C et M'-X dans les composés non substitués que nous avons fait agir  $\text{PEt}_3$  sur les composés  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$ ,  $(\text{CO})_4\text{CoSiEt}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{CoPbEt}_3$ . Dans les trois cas, des monosubstitués en position *trans* ont été obtenus de formule  $\text{L}(\text{CO})_3\text{CoM}'\text{X}_3$  avec  $\text{L} = \text{PEt}_3$ . Dans la région C-O, nous observons une bande de très forte intensité et une seconde bande d'intensité presque nulle; la symétrie moléculaire est donc  $C_{3v}$ .

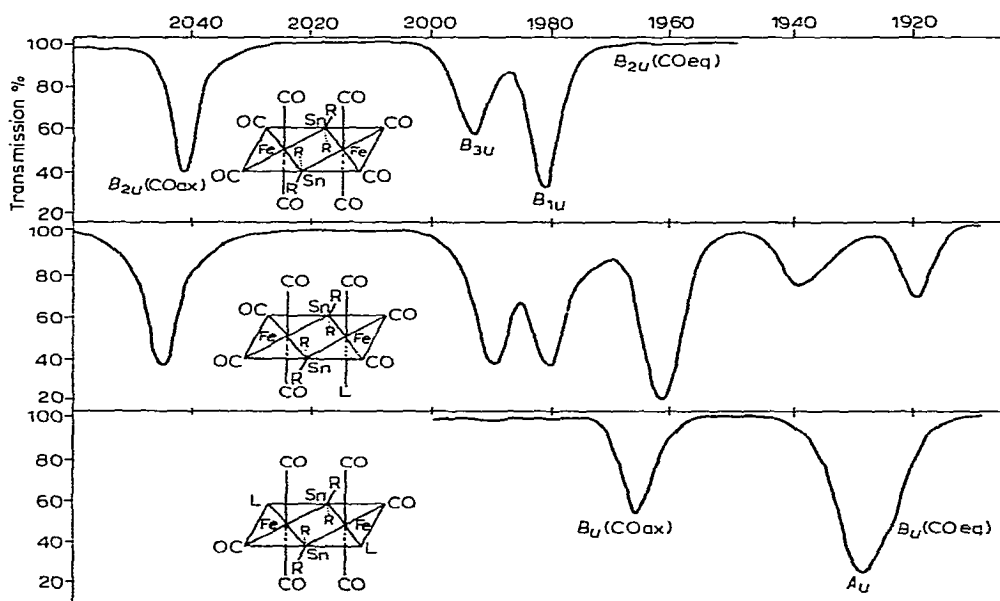
Dans le Tableau 11 figurent la nature des bandes prévues et des bandes observées ainsi que leurs fréquences. Pour comparaison, le composé *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$  qui a même configuration et est isoélectronique avec  $\text{L}(\text{CO})_3\text{CoSiEt}_3$ , y a été joint.

Comme attendu la substitution d'un CO par le ligand triéthylphosphine abaisse la fréquence de vibration CO. Dans le domaine  $650-400 \text{ cm}^{-1}$ , les fréquences

TABLEAU 11

 FRÉQUENCES DE VIBRATION DES COMPOSÉS  $L(CO)_3CoM'X_3$  ET  $Fe(CO)_3L_2$  AVEC  $L = PEt_3$ 

		$trans-L(CO)_3CoSiCl_3$	$trans-L(CO)_3CoSiEt_3$	$trans-L(CO)_3CoPbEt_3$	$trans-Fe(CO)_3L_2$
$\nu(C-O)$	$A_1$		$\sim 2020$ (tf)	2000.0 (tf)	
	$E$	1985.6 (TF)	1951.7 (TF)	1932.0 (TF)	1974.6 (TF)
$\nu(M-C-O)$	$E$	556 (TF)	544 (TF)	575 (TF)	644 (TF)
	$A_1$	507 (F)	499 (F)	514 (F)	585 (TF)
$\nu(M-C)$	$E$	481 (F)	484 (F)	481 (F)	527 (m)
$\nu(M'-X)$	$E$	574		450	
	$A_1$	497		427	


 Fig. 13. Comparaison des spectres infra-rouge dans la région C-O de  $[(CO)_4FeSnBu_2]_2$ ,  $L(CO)_3Fe(SnBu_2)_2Fe(CO)_4$  et  $[L(CO)_3FeSnBu_2]_2$ .

sont peu modifiées par rapport aux composés non substitués.  $L(CO)_3CoPbEt_3$  se comporte un peu différemment, ce qui est dû peut être à la forte dissymétrie de la molécule.

(2). *Substitués de la série dinucléaire*  $[(CO)_4FeM'R_2]_2$ . Dans le cas des dérivés dinucléaires du fer, nous cherchons à connaître comment se répartit dans un mono-substitué, sur les sept CO restants, la charge électronique apportée par la substitution d'un CO par le ligand phosphine. Pour ce faire, nous avons comparé dans le cas où  $M' = Sn$  et  $R = Bu$ , les spectres dans la région CO du composé de départ, du mono-substitué  $(CO)_4Fe[SnBu_2]_2Fe(CO)_3L$  et du disubstitué  $[L(CO)_3FeSnBu_2]_2$  ( $L =$

PEt<sub>3</sub>) (Fig. 13). Les fréquences de vibration sont rassemblées dans le Tableau 12.

Cette comparaison montre clairement que la substitution d'un seul CO sur un Fe ne modifie à peu près pas les fréquences de vibration des CO coordonnés à l'autre Fe. Ainsi pour le monosubstitué nous avons deux groupes bien distincts de fréquences CO; les quatre fréquences les plus élevées ont une moyenne  $\nu(\text{CO})_m$  de 1998 cm<sup>-1</sup>, ce qui est presque exactement la fréquence moyenne du composé de départ (1997 cm<sup>-1</sup>); les quatre fréquences les plus basses ont une moyenne de 1942 cm<sup>-1</sup>. L'abaissement  $\Delta\nu = 56$  cm<sup>-1</sup> entre la fréquence  $\nu(\text{CO})_m$  du composé non substitué et  $\nu(\text{CO})_m$  du groupe Fe(CO)<sub>3</sub>PEt<sub>3</sub> dans la molécule non substituée correspond bien à l'abaissement de fréquence (61 cm<sup>-1</sup>) qu'induit la substitution d'un CO par le ligand triéthylphosphine dans les substitués du fer carbonyle<sup>16</sup>. Pour le composé disubstitué nous obtenons comme attendu pour la symétrie C<sub>2h</sub>, trois fré-

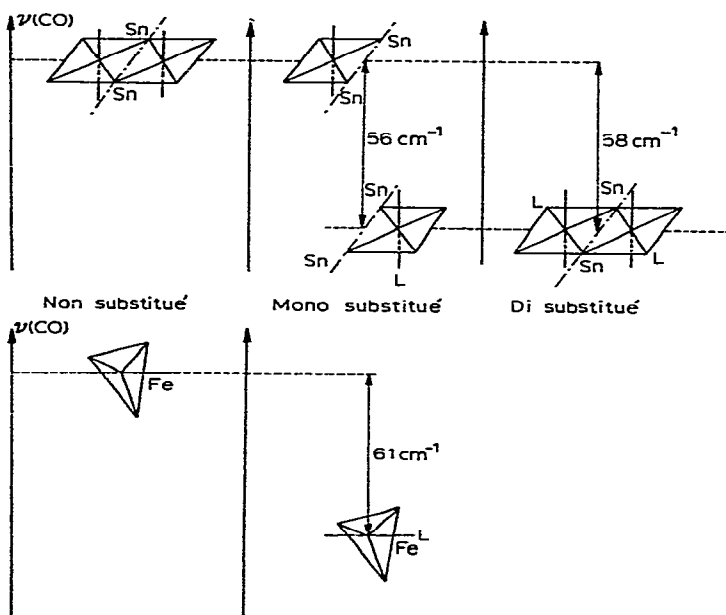


Fig. 14. Action de L = PEt<sub>3</sub> sur [(CO)<sub>4</sub>FeSnBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et sur Fe(CO)<sub>5</sub>.

TABLEAU 12

FRÉQUENCES DE VIBRATION DANS LA RÉGION CO DE [(CO)<sub>4</sub>FeSnBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, (CO)<sub>4</sub>Fe(SnBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>L ET [L(CO)<sub>3</sub>FeSnBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

[(CO) <sub>4</sub> FeSnBu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	(CO) <sub>4</sub> Fe(SnBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> L	[L(CO) <sub>3</sub> FeSnBu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
2041.0	2045.7	
1993.0	1990.3	
1981.0	1981.3	
1968.8	1974.3	
	1962.5	1966.3 B <sub>u</sub> (ax)
	1939.4	1928.4 A <sub>u</sub>
	1920.2	1923.5 B <sub>u</sub> (eq)



quences de vibration qui correspondent à la fréquence moyenne de  $1939.5 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui montre que chaque ligand phosphine n'agit que sur les trois CO coordonnés au même fer. Ces résultats sont schématisés sous forme de diagramme dans la Fig. 14.

Nous pouvons alors proposer les structures des mono- et disubstitués (Fig. 13). La région des spectres entre  $1970$  et  $1900 \text{ cm}^{-1}$  est très similaire à un spectre de  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}'_2\text{L}$  où les CO seraient en position *cis* pour le monosubstitué et en position *trans* pour le disubstitué. Dans cette hypothèse l'attribution des bandes de vibration du disubstitué a été déduite de celle de  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ <sup>33</sup>.

Les deux groupes  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  des composés dinucléaires se conduisent en ce qui concerne les transferts électroniques, à peu près indépendamment l'un de l'autre. La chaîne  $\text{Fe}-\text{M}'-\text{Fe}$  en compétition avec les liaisons  $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$  est beaucoup moins conductrice que ces dernières. C'est le résultat inverse qui est obtenu avec le dicobalt octacarbonyle non ponté dans lequel les deux atomes de transition sont directement liés : l'apport de charge créé par la substitution d'un CO par le ligand  $\text{PEt}_3$  se répartit à peu près également sur les sept CO restants de la molécule<sup>34</sup>.

#### ÉTUDE DES MOMENTS DIPOLAIRES

L'étude spectroscopique qui précède montre des variations importantes des fréquences moyennes C-O dans les trois séries étudiées, donc finalement des constantes de force C-O, lorsque M' ou X varie. Les variations de fréquences sont indicatives de variations de transfert de charge entre les groupes  $\text{M}'\text{X}_3$  et les groupes  $(\text{CO})_4\text{M}$  dans les composés à liaison M-M'.

Une confirmation de l'existence de ces transferts de charge peut être obtenue par l'étude des moments dipolaires de ces complexes ; celle-ci a été limitée à la série  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$  et, pour comparaison, au complexe  $(\text{CO})_4\text{FePEt}_3$ .

Il est nécessaire, préliminairement à l'examen des résultats, d'étudier dans quelle mesure un moment dipolaire moléculaire rend compte des transferts de charge.

Dans le complexe  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$  (Fig. 15), le moment dipolaire moléculaire

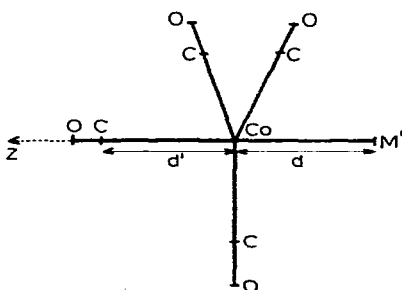


Fig. 15. Géométrie du groupe  $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{M}'$ .

peut être considéré comme la somme algébrique de moments partiels des groupes  $(\text{CO})_4\text{CoM}'$  et  $\text{M}'\text{R}_3$  dont les axes de symétrie sont colinéaires ; les moments de groupe n'ont de signification physique<sup>35</sup> que si l'on peut dire que l'un des groupes apporte une contribution connue au moment total ; la contribution de l'autre sera alors obtenue par différence. Les moments des groupes  $\text{M}'\text{X}_3$  peuvent être connus

à partir des moments moléculaires des composés  $RM'X_3$  et  $ClM'X_3$ , ce qui permet de définir les moments des groupes  $(CO)_4CoM'$ .

Nous admettons l'hypothèse selon laquelle le métal de transition central quel que soit l'apport de charge, reste électroniquement neutre grâce à la possibilité qu'il a de répartir, par l'intermédiaire des liaisons  $\pi$ , la charge qu'il reçoit sur les groupements CO; cette hypothèse sera justifiée plus loin. Nous pouvons alors écrire que la charge sur  $M'$  est en valeur absolue égale à la somme des charges sur les quatre CO. En appelant  $\vec{\mu}_\sigma$  et  $\vec{\mu}_\pi$  les moments induits par les transferts  $\sigma$  et  $\pi$  au niveau de la liaison  $Co-M'$ , et  $\vec{\mu}'_\sigma$  et  $\vec{\mu}'_\pi$  au niveau de la liaison  $Co-C$  de l'axe ternaire de la molécule et en supposant que la charge transférée par le groupe  $M'X_3$  se répartit également sur les quatre CO, nous avons,  $d$  et  $d'$  étant les distances  $Co-M$  et  $Co-C$  et le barycentre des charges reçues par les CO étant très voisin de l'atome de carbone<sup>35</sup>:

$$\frac{4(\vec{\mu}'_\sigma + \vec{\mu}'_\pi)}{d'} = \frac{\vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi}{d}$$

Le moment  $\vec{\mu}$  du groupement  $(CO)_4Co-M'$  que l'on cherche à atteindre est, en négligeant le moment partiel C-O:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi + \vec{\mu}'_\sigma + \vec{\mu}'_\pi$$

d'où 
$$\vec{\mu} = (\vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi) \left(1 + \frac{d'}{4d}\right)$$

Le moment mesuré  $\vec{\mu}_m$  tient compte, en plus du moment  $\vec{\mu}$  lié aux transferts de charge, des dipôles atomiques et des dipôles homopolaires dus, les premiers à l'éventuelle assymétrie des orbitales atomiques par rapport à leur origine, les seconds, à l'assymétrie dans une liaison A-B des OA  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  par rapport au centre du segment AB.

Une bonne approximation de l'importance de ces correctifs réside dans l'évaluation de  $\vec{\mu}_0$ , moment mesuré lorsque entre  $M$  et  $M'$  les transferts  $\sigma$  et  $\pi$  sont nuls.

La non connaissance de l'état d'hybridation de l'orbitale  $\sigma$  liante de  $M'$  interdit de calculer  $\vec{\mu}_0$  pour un  $M'$  et un X déterminés; cependant dans l'hypothèse très vraisemblable où cet état n'est pas modifié lorsque  $M'$  varie dans la colonne IV B, à X constant, il est possible dans l'approximation des OA de Slater<sup>36</sup> de calculer une valeur majorante du rapport  $\vec{\mu}_0(M' = Pb)/\vec{\mu}_0(M' = Si)$ ; on trouve 1.3.

Enfin la méthode expérimentale utilisée entraîne une nouvelle incertitude. Outre la polarisation permanente, on mesure en effet une polarisation induite due à la distorsion de l'environnement électronique des noyaux dans le champ électrique utilisé pour la détermination des constantes diélectriques.

En conclusion, les valeurs des moments dipolaires mesurés,  $\vec{\mu}_m$ , peuvent être considérées comme la somme de trois termes: un terme  $\vec{\mu}$  rendant compte du transfert de charge, un terme  $\vec{\mu}_0$  dirigé de  $M'$  vers les CO dû aux dipôles atomiques et homopolaires et un terme  $\mu_\Delta$  de même signe que  $\vec{\mu}$  dû à la polarisation induite lors de la mesure.

Dans la série  $(CO)_4CoM'X_3$ ,  $\vec{\mu}_\Delta$  représente une faible partie de  $\vec{\mu}_m$ ,  $\vec{\mu}_0$  est également petit devant  $\vec{\mu}_m$  et varie de moins de 30% lorsque  $M'$  passe de Si à Pb,

de sorte que la variation de  $\vec{\mu}_m$  avec  $M'$  et avec  $X$  est une bonne représentation de la variation de  $\vec{\mu}$  avec  $M'$  et  $X$ . Cependant la valeur  $\vec{\mu}$  liée aux seuls transferts de charge est toujours un peu inférieure à  $\vec{\mu}_m$ . L'utilisation de  $\vec{\mu}_m$  à la place de  $\vec{\mu}$  se trouve enfin justifiée par le fait que l'étude se rapporte à une série homogène.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 13, les valeurs des moments dipo-

TABLEAU 13  
MOMENTS DIPOLAIRES ET FRÉQUENCES MOYENNES DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE  $(CO)_4CoM'X_3$

	$M'X_3$						$(CO)_4FePEt_3$
	$SiCl_3$	$SiPh_3$	$SiEt_3$	$GeEt_3$	$SnEt_3$	$PbEt_3$	
$\mu_m$ (Debye)	2.85	1.25	1.47	1.74	2.05	2.85	5.18
$\mu[(CO)_4M-M']$	-1.15	1.45	1.67	1.94	2.25	3.05	5.38
$\nu(CO)_m$	2063.5	2032.6	2025.2	2021.7	2016.3	2008.5	1973.6

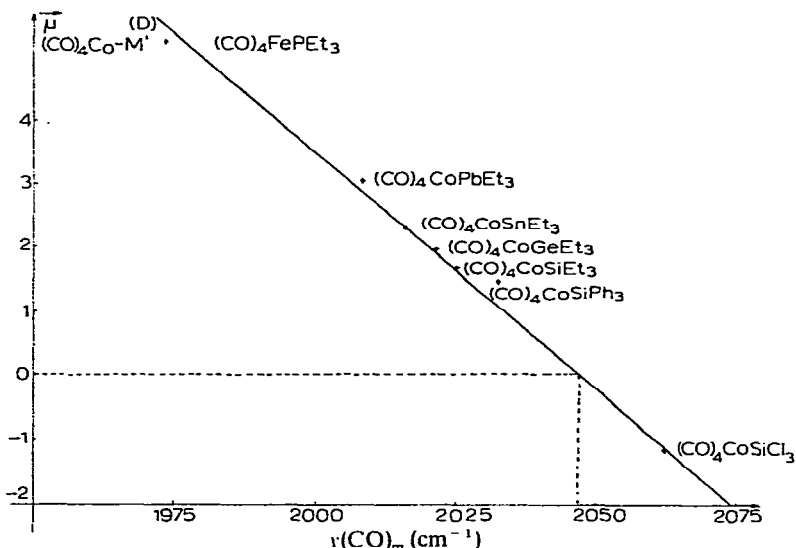


Fig. 16. Variation de  $\vec{\mu}[(CO)_4CoM']$  en fonction de la fréquence  $\nu(CO)_m$ .

laire des composés  $(CO)_4CoM'X_3$  et à titre de comparaison de  $(CO)_4FePEt_3$ . Les valeurs des moments de groupements  $(CO)_4M-M'$  en sont déduites en tenant compte d'un "moment partiel" afférant à la liaison  $M'-X$ , soit 0.2 D pour  $M'-Et$  et 1.7 D pour  $Si-Cl$ . (Les moments dirigés de  $M'$  vers CO sont positifs, par convention.) Sur le même Tableau nous avons fait figurer les fréquences moyennes des composés.

Nous avons pu ainsi, sur la Fig. 16, représenter les variations du moment de  $(CO)_4Co-M'$  en fonction de la fréquence  $\nu(CO)_m$ .

Nous savons<sup>35</sup> que le moment dipolaire de  $(CO)_4FePEt_3$  est dirigé de P vers CO; la variation régulière des moments dipolaires en fonction des fréquences permet de proposer le même sens pour les composés  $(CO)_4CoM'Et_3$  et  $(CO)_4CoSiPh_3$ .

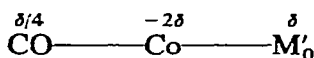
Pour  $(CO)_4CoSiCl_3$ , la valeur du moment moléculaire est 2.85 D. La correction due à la polarité de la liaison  $Si-Cl$  est de l'ordre de 1.7 D; deux valeurs sont

donc possibles pour le moment  $(\text{CO})_4\text{Co-Si}$  suivant le sens de celui-ci : soit  $2.85 + 1.7 = 4.55 \text{ D}$ , soit  $-2.85 + 1.7 = -1.15 \text{ D}$ . La courbe tracée permet de retenir cette dernière valeur.

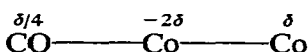
*Il existe donc une relation très régulière entre la fréquence  $\nu(\text{CO})_m$  d'un dérivé d'un métal carbonyle et le transfert de charge du ligand ou du groupe  $M'X_3$  vers le métal de transition. Cette relation montre que le transfert, pour un même  $M'$ , est très sensible à la nature des groupements  $X$  liés à  $M'$  et que, suivant celle-ci, il peut changer de sens.*

Nous pouvons déterminer sur la courbe de la Fig. 16 la fréquence  $\nu(\text{CO})_m$  correspondant à un transfert nul, soit  $\mu = 0$ . Celle-ci est  $2045 \text{ cm}^{-1}$ , fréquence proche de celle du dicobaltoctacarbonyle<sup>37,37bis</sup>. Ce résultat important permet de préciser la répartition de la densité de charge dans les métaux carbonyle.

Soit  $(\text{CO})_4\text{Co-M}'_0$  le groupement hypothétique pour lequel  $\mu = 0$  et  $\nu_m = \nu_0$ . Si la charge sur  $M}'_0$  est  $\delta$ , le fait que  $\mu = 0$  implique, compte tenu de la symétrie de la molécule, la répartition de charge suivante :



$M}'_0$  peut être Co dans le dicobaltoctacarbonyle non ponté pour lequel  $\nu_m = \nu_0$ , donc  $\bar{\mu}[(\text{CO})_4\text{Co-Co}] = 0$ . La répartition de charge est alors :



La structure symétrique de  $(\text{CO})_8\text{Co}_2$  implique que les deux Co sont rigoureusement équivalents, d'où  $\delta = 0$ .

*Cela permet de vérifier que, dans les métaux carbonyle non substitués, le métal de transition est non chargé, ainsi que les groupements CO. De plus, lorsque dans un complexe  $(\text{CO})_4M-M'X_3$ ,  $\nu(\text{CO})_m > \nu_0$ , le groupement  $M'X_3$  est électroniquement ac-*

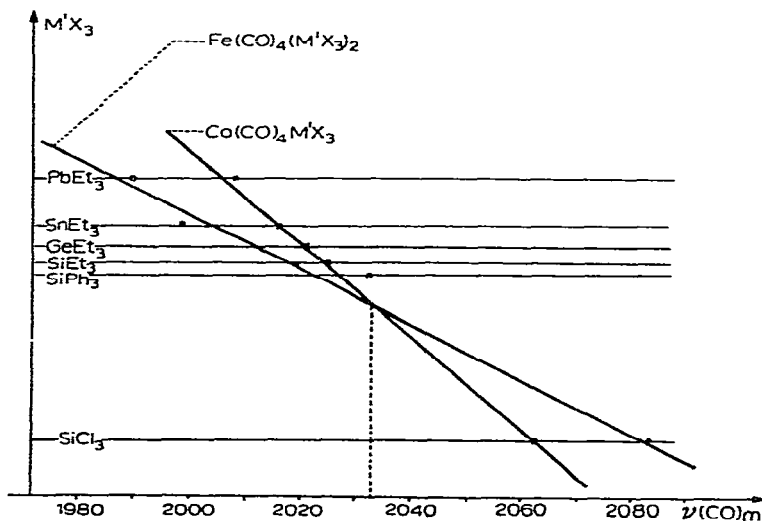


Fig. 17. Variation des fréquences  $\nu(\text{CO})_m$  des composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'X_3$  et  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'X_3)_2$  en fonction de la capacité de transfert électronique des groupements  $M'X_3$ .

cepteur; si  $\nu(\text{CO})_m < \nu_0$ , le groupement  $\text{M}'\text{X}_3$  est électroniquement donneur. De plus il a été vérifié récemment<sup>38</sup> sur les substitués de  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$  que l'électro-neutralité du métal de transition se conserve quel que soit le degré de substitution.

Nous avons cherché à confirmer ce résultat sur une autre série de complexes possédant une liaison  $\text{M}-\text{M}'$ : celle des composés  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$ .

La mesure expérimentale de leurs moments dipolaires n'a pu être effectuée en raison de l'instabilité des composés. Sur la Fig.17, la courbe de variation  $\bar{\mu}[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{M}']$  en fonction des fréquences CO pour les dérivés de Co a d'abord été reproduite. Cette courbe (Co) permet d'attribuer aux différents groupes  $\text{M}'\text{X}_3$  un incrément  $\bar{\mu}[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{M}']$  proportionnel aux transferts que les groupes  $\text{M}'\text{X}_3$  induisent vers M. De ces incréments et des fréquences CO moyennes des composés  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$  on construit la courbe (Fe). On observe que les points significatifs de cette courbe s'alignent comme dans le cas de la courbe (Co).

La fréquence moyenne<sup>16</sup> de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  qui est  $2034\text{ cm}^{-1}$  permet de déterminer sur l'échelle des ordonnées le groupe hypothétique  $\text{M}'_0$  n'apportant aucune charge sur Fe dans les complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$ . Ce groupe devrait être le même que dans les composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ . S'il en est ainsi, il est possible d'obtenir une nouvelle approximation de la fréquence moyenne de  $(\text{CO})_8\text{Co}_2$  soit  $2034\text{ cm}^{-1}$  qui est en accord satisfaisant avec la détermination précédente ( $2045\text{ cm}^{-1}$ ) d'autant que cette dernière valeur est, ainsi que les valeurs des moments  $\bar{\mu}$ , par excès.

Il est à noter que c'est par coïncidence que les deux fréquences moyennes de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $(\text{CO})_8\text{Co}_2$  sont les mêmes, soit  $2035\text{ cm}^{-1}$  environ.

Pour les composés  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$ , sur quatre CO s'exerce l'action de deux groupements  $\text{M}'\text{X}_3$ . L'abaissement de fréquence pour les groupements électroniquement donneurs ( $\nu_m < \nu_0$ ) et l'élévation de fréquence pour les groupements électroniquement accepteurs ( $\nu_m > \nu_0$ ) sont dans les deux cas plus importants que ce qu'ils sont avec les composés  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ .

Le rapport des pentes de la droite (Co) sur la droite (Fe) est 1.7. Le transfert de charge réparti sur les quatre CO n'est pas, avec les complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{M}'\text{X}_3)_2$ , le double de ce qu'il est avec les complexes  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$ . Ce résultat est conforme au fait que le pouvoir donneur d'un ligand dépend de l'état électronique de la partie du complexe à laquelle il est lié<sup>39</sup>.

#### ÉTUDE DU TRANSFERT $\pi$

L'étude des spectres infra-rouge d'une part, la mesure des moments dipolaires d'autre part indiquent que dans la liaison  $\text{M}-\text{M}'\text{Et}_3$ , le transfert de charge vers le métal de transition M augmente lorsque l'on passe de C à Si, Ge, Sn et Pb.

On sait que ce transfert global est la résultante algébrique d'un transfert  $\sigma$  et d'un transfert  $\pi$ , et nous cherchons dans quelle mesure nous pouvons préciser les variations respectives de ceux-ci. Ce faisant nous serons conduits à comparer les transferts  $\pi$  dans les liaisons  $\text{M}-\text{M}'\text{Cl}_3$  et  $\text{M}-\text{I}$ .

##### (1). Étude de la liaison $\text{M}-\text{CMe}_3$

La fréquence moyenne  $2043\text{ cm}^{-1}$  de  $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{CMe}_3$  est très proche de celle du cobalt carbonyle. Ceci semble bien indiquer que, dans les composés étudiés, la

liaison  $M-CMe_3$  n'est le siège d'aucun transfert de charge. La composante  $\pi$  de la liaison peut être négligée du fait des énergies très hautes des OA vacantes  $3p_\pi$  et  $3d_\pi$  du carbone. Le contenu de la liaison  $M-CMe_3$  est alors essentiellement  $\sigma$  et le concept d'électronégativité rend compte, dans ce cas, de façon satisfaisante du transfert de charge. Nous pouvons donc dire que les groupes  $(CO)_4Co$  et  $CMe_3$  ont des électronégativités très voisines (soit 2.5 dans l'échelle de Pauling).

Le groupe  $(CO)_4Co$  manifeste ainsi une électronégativité plus importante que celle du cobalt élémentaire (1.8 selon Pauling). Nous proposons, pour cette différence, l'explication suivante: Le cobalt dans  $(CO)_4Co$  tend à acquérir un électron pour atteindre la configuration du gaz rare suivant (Kr). Il devrait alors avoir une affinité électronique voisine de celle de l'halogène correspondant (Br). De même le groupe  $(CO)_4Fe$  devrait avoir une électronégativité comparable à celle de l'élément correspondant de la colonne VI (Se). Pratiquement les deux groupes manifestent une électronégativité comparable de l'ordre de 2.5.

## (2). Étude de la liaison $M-M'Et_3$ , $M' = Si, Ge, Sn$ et $Pb$

Les électronégativités des éléments Si, Ge, Sn et Pb, nettement plus basses que celles de C, sont voisines (1.8 dans l'échelle de Pauling) et les transferts  $\sigma$  de  $M'Et_3$  vers M doivent être équivalents. Dans ce cas, les transferts globaux croissants observés expérimentalement lorsque l'on passe de Si à Pb seraient dus à une diminution régulière des transferts  $\pi$  des orbitales  $d_\pi$  contenant chacune deux électrons du métal de transition vers les orbitales  $d_\pi$  vacantes de l'élément M'.

Nous allons montrer qu'un tel effet peut se retrouver par le calcul de la variation de la charge de recouvrement  $\pi$  lorsque l'on passe de Si à Pb.

Les énergies des OA  $3d$  de Si,  $4d$  de Ge,  $5d$  de Sn et  $6d$  de Pb ont même valeur<sup>40</sup>. Le transfert  $\pi$  est une fonction décroissante continue de l'énergie des niveaux moléculaires  $\pi$ , celle-ci étant elle-même une fonction croissante continue des charges de recouvrement  $S = \langle 3d_\pi(Co) | d_\pi(M') \rangle$ . Les transferts  $\pi(M \rightarrow M')$  sont donc, dans le cas étudié, une fonction croissante de la charge de recouvrement  $S$ .

Les intégrales  $S$  ont été étudiées dans la série  $(CO)_4Co-M'Et_3$  dans les deux cas où  $M' = Si$  et  $M' = Sn$ .

Deux niveaux moléculaires ayant chacun une dégénérescence d'ordre 2 interviennent dans la liaison  $\pi(M-M')$ . Si l'axe des  $z$  est l'axe de la liaison  $M-M'$ , le premier niveau correspond aux recouvrements  $(d_{yz}) - (d_{yz})$  et  $(d_{xz}) - (d_{xz})$  (niveau  $\pi$ ), le second aux recouvrements  $d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy} + d_{xy}$  (niveau  $\delta$ ).

Le calcul des intégrales  $S$  a été conduit à partir d'OA de Slater<sup>36</sup> dans l'approximation d'orbitales à un électron. Pour le cobalt, l'exposant de l'orbitale, déterminé par les règles de Slater n'est pas modifié lorsque M' varie puisque le métal de transition reste neutre dans les dérivés carbonyle et que tous les transferts électroniques se font dans des niveaux  $3d$  énergétiquement équivalents. Une difficulté réside dans la détermination de la charge effective des orbitales  $d_\pi$  des éléments M'. On sait en effet que les règles de Slater surestiment l'effet d'écran des couches électroniques plus profondes pour les OA  $d_\pi$  vacantes<sup>41</sup>. De plus le transfert  $\sigma$  vers M', en diminuant la densité électronique des niveaux  $sp^3$  des éléments M' stabilise les niveaux  $d_\pi$ . Ce étant, les deux types d'intégrales  $S$  ont été calculés en faisant varier la charge effective  $Z_{eff}$  dans un large domaine. Les distances  $d$  Co-Si et Co-Sn ont été prises égales à la somme des rayons covalents.

Le calcul des intégrales à deux centres a été mené en coordonnées elliptiques en utilisant les tables d'intégrales moléculaires de Kotani *et al.*<sup>42</sup>. Les variations des intégrales  $S$  en fonction de  $Z_{\text{eff}}$  sont représentées pour les deux types de recouvrement sur la Fig. 18. Nous voyons que, comme attendu, dès que  $Z_{\text{eff}}$  croît, le recouvrement du type  $d_{yz} - d_{yz}$  devient très vite prépondérant.

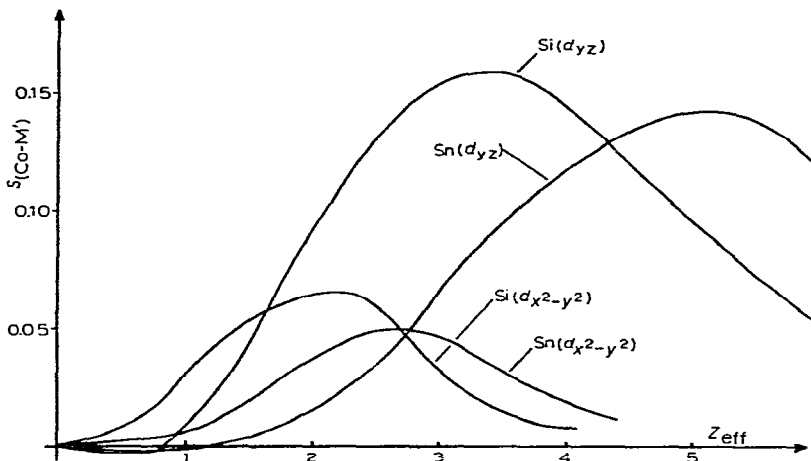


Fig. 18. Variations de  $S = \langle d_{\pi}(\text{Co}) | d_{\pi}(\text{M}') \rangle$  en fonction de la charge effective  $Z_{\text{eff}}$  de  $d_{\pi}(\text{M}')$  dans les complexes  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{Et}_3$ .

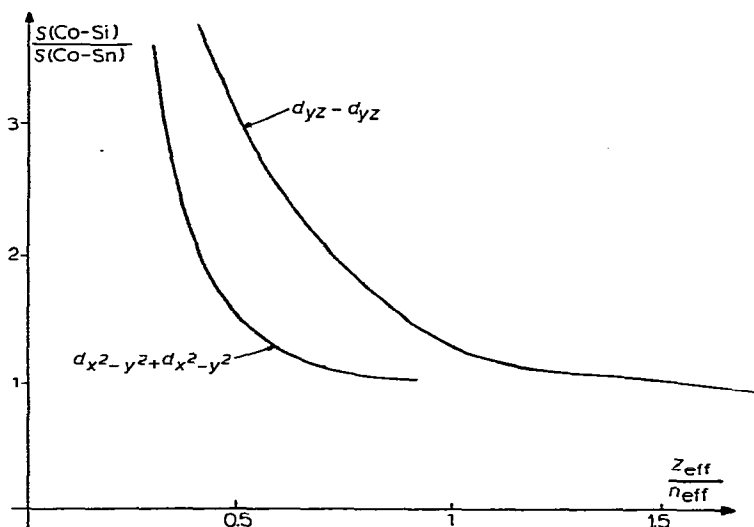


Fig. 19. Variation des rapports  $S(\text{Co-Si})/S(\text{Co-Sn})$  en fonction de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$  dans l'hypothèse de transferts  $\sigma$  équivalents.

Les énergies des OA  $d_{\pi}$  de  $\text{M}'$  étant égales, les abaissements d'énergie dus à la stabilisation que les transferts  $\sigma$  entraînent sont, si ces transferts sont équivalents, les mêmes pour  $3d_{\pi}$  de Si et  $5d_{\pi}$  de Sn. Donc, dans le squelette  $\sigma$  de la molécule, les orbitales  $d_{\pi}$  de  $\text{M}'$  (Si et Sn) ont encore la même énergie. Dans l'approximation de

Slater, cela entraîne que  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$  ( $n$  numéro atomique apparent) est identique pour Si et Sn.

Sur la Fig. 19, nous avons représenté les rapports  $S(\text{Co-Si})/S(\text{Co-Sn})$  pour les deux types de recouvrement en fonction de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$ . Nous voyons que dans un grand domaine de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$  qui dépasse largement la valeur probable (entre 0.5 et 1), ce rapport est supérieur à 1. *La Fig. 19 montre donc que, partant de l'hypothèse de transferts  $\sigma$  équivalents pour Si et Sn, on doit s'attendre à un transfert  $\pi$  plus élevé dans le cas de Si que dans le cas de Sn.*

Finalement aussi bien les résultats expérimentaux (étude infra-rouge et mesure de moments dipolaires) que les résultats du calcul (charge de recouvrement  $S$ ) conduisent aux mêmes conclusions :

- (a) dans l'hypothèse de transferts  $\sigma$  constants, il y a diminution régulière de transfert  $\pi$  lorsque  $M'$  descend dans la colonne IV B.
- (b) dans l'hypothèse d'un transfert  $\pi$  constant de Si à Pb, il y a augmentation de transfert  $\sigma$  lorsque  $M'$  passe de Si à Pb.

L'examen des différentes échelles d'électronégativité voisines suggère que les transferts de charge dans les liaisons  $M-M'$  correspondent essentiellement au cas (a).

### (3). Étude de la liaison $Fe-M''$ dans les complexes $(CO)_4Fe-M''Et_3$

Dans le cas des composés de substitution  $(CO)_4FePEt_3$  et  $(CO)_4FeSbEt_3$ , un calcul analogue donne, dans l'hypothèse d'un transfert  $\sigma$  égal de P vers Fe et de Sb vers Fe,  $S(Fe-P)/S(Fe-Sb)$  en fonction de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$ ; c'est une courbe presque superposée à celle de la Fig. 19. Dans ce cas, cependant, le transfert  $\sigma$  nettement plus important que pour les liaisons  $M-M'$  entraîne une forte stabilisation des OA  $d_{\pi}$  de  $M''$  (P et Sb) et on se trouve dans un domaine de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$  compris entre 1 et 1.5 où les recouvrements  $\pi(Fe-P)$  et  $\pi(Fe-Sb)$  sont équivalents. Ce résultat est en complet accord avec le fait que les fréquences CO moyennes sont égales pour  $(CO)_4FePEt_3$  et  $(CO)_4FeBiEt_3$  (voir Fig. 10).

D'une façon générale le fait que les courbes  $S(\text{Co-Si})/S(\text{Co-Sn})$  et  $S(Fe-P)/S(Fe-Sb)$  en fonction de  $Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}}$  sont pratiquement superposées permet de conclure que *les variations de transfert  $\pi$  sont nettement plus importantes dans les liaisons  $M-M'Et_3$  que dans les liaisons  $M-M''Et_3$ ,  $M'$  ou  $M''$  variable.* Cette conclusion ne préjuge en rien des importances respectives des transferts  $\pi$  dans les liaisons  $M-M'$  et les liaisons  $M-M''$ .

### (4). Étude de la liaison $Co-Si$ dans $(CO)_4CoSiCl_3$ et comparaison avec la liaison $Co-I$ dans $(CO)_4Co-I$

La courbe de variation de  $S$  en fonction de  $Z_{\text{eff}}$  (Fig. 18) permet également d'étudier le cas du composé  $(CO)_4Co-SiCl_3$ . Pour cela, il est nécessaire d'obtenir une approximation de la valeur de  $Z_{\text{eff}}$  de l'orbitale  $3d_{\pi}$  de Si dans le squelette  $\sigma$  de la molécule.

Le moment partiel de 1.7 D pour Si-Cl déterminé sur  $EtSiCl_3$  semble être peu modifié dans le complexe  $(CO)_4CoSiCl_3$ . En effet les fréquences de vibration de valence Si-Cl restent dans le complexe ce qu'elles sont dans  $EtSiCl_3$ ; de plus la correction de 1.7 D apportée à la valeur du moment moléculaire de  $(CO)_4CoSiCl_3$  permet à la valeur du moment du groupement  $(CO)_4Co-Si$  de s'aligner sur la courbe tracée à partir des moments dipolaires de  $(CO)_4CoM'Et_3$ ; la distance Si-Cl est



2.1 Å. La charge formelle négative sur chaque chlore est donc 0.17 électron. La liaison Si-Cl a probablement une composante  $\pi$  due au recouvrement des OA  $p_\pi$  de Cl contenant deux électrons et  $3d_\pi$  vacantes de Si.

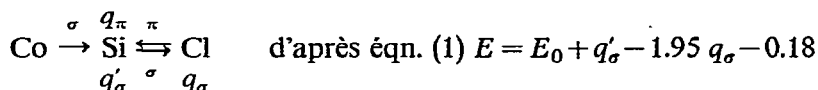
Soit, alors,  $q_\sigma$  et  $q_\pi$  les charges électroniques transférées respectivement sur Cl par liaison  $\sigma$  et sur Si par liaison  $\pi$ .

$$q_\sigma - q_\pi = 0.17 \quad (1)$$

Si  $q'_\sigma$  est la charge électronique algébrique induite par le transfert de Co vers Si, la charge d'écran  $E$  sur l'orbitale  $3d_\pi$  de Si sera dans l'approximation de Slater :

$$E = E_0 + 3 \times 0.35q_\pi - 3q_\sigma + q'_\sigma$$

expression dans laquelle  $E_0$  est la charge d'écran sur l'OA  $3d_\pi$  de  $\text{Si}^0$ .



Il est possible d'obtenir une valeur minorante de  $E$  en considérant que  $q_\sigma \geq 0.17$  ( $q_\sigma = 0.17$  si  $q_\pi = 0$ ) et  $q'_\sigma \leq 0.09$  [ $q'_\sigma = 0.09$  si le transfert  $\pi$  de Co vers Si est négligeable;  $q'_\sigma$  est calculé sur la base d'un moment 1.15 D pour  $(\text{CO})_4\text{CoSi}$ ]; d'où  $E - E_0 < -0.42$ .

L'orbitale  $3d_\pi$  de Si dans  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$  a une charge effective augmentée d'une valeur au moins égale à 0.42 électron par rapport à celle de  $3d_\pi$  de  $\text{Si}^0$ , ce qui dans la courbe de la Fig. 18 correspond à une augmentation de  $S$  donc à un transfert  $\pi$  de Co vers Si important.

Il est difficile de comparer les transferts  $\pi(\text{Co-Si})$  dans  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$  et  $(\text{CO})_4\text{CoSiEt}_3$  puisque les valeurs  $E - E_0$  ne sont que des limites inférieures [ $E - E_0 < -0.19$  pour  $(\text{CO})_4\text{CoSiEt}_3$ ].

Bien que les résultats spectroscopiques indiquent que le transfert global de Co vers I dans  $(\text{CO})_4\text{CoI}^{43}$  est semblable à ce qu'il est de Co vers Si dans  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$ , le cas des composés à liaison M-X (X étant un halogène) apparaît nettement différent de celui de  $(\text{CO})_4\text{CoSiCl}_3$ .

Dans les composés à liaison M-X, du fait de l'électronégativité de l'halogène, le transfert  $\sigma$  est dirigé vers celui-ci. Ce faisant, la densité électronique est augmentée et l'OA  $d_\pi$  vacante est déstabilisée; elle devient alors très diffuse et son recouvrement avec les orbitales  $d_\pi$  du métal de transition devient négligeable. Il en est donc de même du transfert  $\pi$ .

## CONCLUSION

L'étude spectroscopique, les mesures de moment dipolaire et le calcul d'intégrales de recouvrement  $\pi$  ont donné des résultats concordants, qui permettent de préciser les différences de nature entre les liaisons M-M' dans les composés du type  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$  et M-M'' dans les composés de substitution de type  $(\text{CO})_4\text{FeM}''\text{X}_3$ , composés dans lesquels M' est un élément de la colonne IV B, M'' de la colonne V B et X un radical Cl, OMe, Ph ou alkyl.

Nous avons été conduits, au préalable, à vérifier qu'une relation très étroite relie les fréquences  $\nu(\text{CO})$  moyen des composés d'une même série et les transferts électroniques dont les liaisons métal de transition-ligand sont le siège. Cette relation

permet de préciser le sens algébrique et l'importance du transfert de charge suivant la position de la fréquence moyenne par rapport à celle du métal carbonyle non substitué. Le fait que tout dérivé carbonyle ayant une fréquence CO moyenne égale à celle du métal carbonyle non substitué n'est globalement le siège d'aucun transfert de charge nous a permis de démontrer que dans les métaux carbonyle, le métal de transition central est non chargé et qu'il en est de même dans tous les substitués.

Pour un radical X donné, le transfert global de charge de M'' vers le métal de transition est toujours beaucoup plus important que celui qui se produit de M' vers M. Si X est très électronégatif (X = F ou Cl), le transfert entre M et M'' ( $M \leftarrow M''$ ) tend à la limite vers zéro alors que le transfert entre M et M' est inversé ( $M \rightarrow M'$ ) et le groupement M'X<sub>3</sub> devient accepteur.

Cette différence est liée aux natures mêmes des liaisons dont la formation implique dans le cas des composés de coordination un transfert  $\sigma$  vers le métal de transition alors que dans le cas des liaisons M-M', elle ne préjuge pas du sens du transfert.

Par contre l'un et l'autre types de liaisons transmettent également les variations de transferts de charge que provoque le remplacement d'un radical X par un autre de pouvoir inducteur différent. Ce double résultat est schématisé dans le diagramme de la Fig. 20.

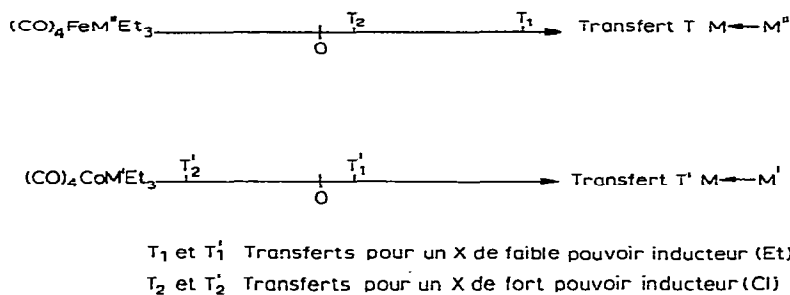


Fig. 20. Comparaisons des transferts de charge globaux dans les liaisons M-M''X<sub>3</sub> et M-M'X<sub>3</sub>.

### Transfert $\sigma$

Dans les composés à liaison M-M', pour un X constant, l'importance du transfert  $\sigma$  semble déterminée par la différence d'électronégativité entre le groupe (CO)<sub>4</sub>M et le groupe M'X<sub>3</sub>. Cela permet de préciser l'électronégativité du groupe (CO)<sub>4</sub>M: celle-ci est semblable à celle de CMe<sub>3</sub>. Les groupes M'Et<sub>3</sub> (M' = Si, Ge, Sn et Pb) sont, par rapport à (CO)<sub>4</sub>M,  $\sigma$  donneurs tandis que I est  $\sigma$  accepteur. Le sens du transfert  $\sigma$  dans (CO)<sub>4</sub>CoSiCl<sub>3</sub> ne peut être défini puisque le transfert  $\pi$  vers M' est dirigé dans le même sens que le transfert global.

Les électronégativités des éléments Si, Ge, Sn et Pb étant voisines, il est vraisemblable que le transfert  $\sigma$  de M' vers M dans la liaison M-M'Et<sub>3</sub> reste à peu près constant lorsque M' passe de Si à Pb.

Dans les composés à liaison M-M'', l'électronégativité de M'' joue un rôle secondaire. Dans le cas où X = Et, les transferts  $\sigma$  apparaissent comparables lorsque M'' varie de N à Bi.

**Transfert  $\pi$** 

Dans l'hypothèse vraisemblable de transferts  $\sigma$  dans  $M-M'Et_3$  égaux lorsque  $M'$  varie de Si à Pb d'une part, et de transferts  $\sigma$  dans  $M-M''Et_3$  égaux lorsque  $M''$  varie de N à Bi d'autre part, le transfert  $\pi$  dirigé vers le ligand décroît de façon régulière lorsque  $M'$  passe de Si à Pb et, négligeable dans le cas où  $M'' = N^{21}$ , il reste constant de  $M'' = P$  à  $M'' = Bi$ . Tous ces résultats sont rassemblés dans la Fig. 21 dans laquelle les transferts ont été schématisés par des vecteurs.

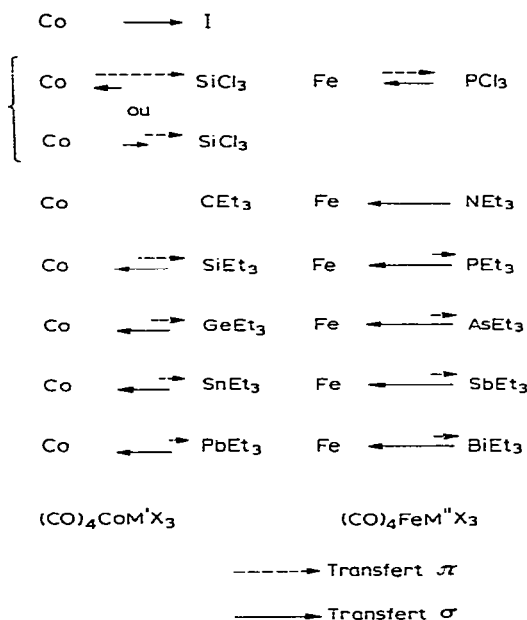


Fig. 21. Comparaison des transferts  $\sigma$  et  $\pi$  dans les liaisons  $M-M''X_3$  et  $M-M'X_3$ .

**PRÉPARATION DES COMPOSÉS**

D'une façon générale, tous les solvants utilisés dans la préparation ont été au préalable saturés d'azote.

**1<sup>o</sup> Série:  $(CO)_4CoM'X_3$** 

Les composés pour lesquels  $M' = Ge$  et  $Pb$  ont été préparés pour la première fois.

Les composés  $(CO)_4CoSiX_3$ ,  $X = Cl, OMe, Ph$  ou  $Et$  ont été préparés pour la première fois par Chalk et Harrod<sup>19</sup>. Nous avons utilisé la même méthode, soit l'action de  $HSiX_3$  sur  $Co_2(CO)_8$  à la température ordinaire. Les couleurs varient du rouge au jaune.

$(CO)_4CoGeEt_3$  a été préparé de façon similaire par action à la température ordinaire de  $HGeEt_3$  sur  $Co_2(CO)_8$ . C'est un liquide jaune foncé.

$(CO)_4CoSnEt_3$  et  $(CO)_4CoPbEt_3$  ont été préparés selon la méthode de Hieber et Breu<sup>44</sup> par action de  $ClM'Et_3$  ( $M' = Sn$  et  $Pb$ ) en solution dans l'hexane sur  $(CO)_4-$

CoNa en solution aqueuse. Après une vive agitation, la couche hexanique qui contient le complexe est décantée, séchée sur sulfate de Na, et l'hexane est distillé. Les deux complexes sont jaunes. Nous avons eu besoin, pour les mesures de moments dipolaires de produits de très bonne pureté. Pour ce faire,  $(CO)_4CoSiCl_3$  et  $(CO)_4CoSiPh_3$  ont été recristallisés deux fois dans l'hexane à  $-5^\circ$ . Les composés  $(CO)_4CoM'Et_3$  qui sont tous liquides à la température ordinaire ont été distillés sous un vide de  $10^{-3}$  mm de Hg à  $20^\circ$ .

*Dérivés substitués.* Ils ont tous été préparés pour la première fois.

$PEt_3(CO)_3CoSiCl_3$ : On fait réagir à  $25^\circ$  pendant 5 heures  $(CO)_4CoSiCl_3$  et  $PEt_3$  en excès dans l'hexane. On évapore alors l'hexane et l'excès de  $PEt_3$  sous vide primaire, reprend par l'hexane, filtre et porte à  $-80^\circ$ .  $PEt_3(CO)_3CoSiCl_3$  précipite sous forme de cristaux jaune clair très sensibles à l'oxydation atmosphérique.

$PEt_3(CO)_3CoSiEt_3$ : On fait réagir à  $25^\circ$  pendant 1 h  $(CO)_4CoSiEt_3$  et  $PEt_3$  en excès dans l'hexane. On évapore alors l'hexane et l'excès de  $PEt_3$  sous vide primaire, reprend par l'hexane, filtre et porte à  $-5^\circ$ .  $PEt_3(CO)_3CoSiEt_3$  recristallise en cristaux rouges peu solubles dans les hydrocarbures saturés. (Trouvé: C, 47.52; H, 10.0; P, 8.45.  $C_{15}H_{30}CoO_3PSi$  calc.: C, 47.86; H, 8.03; P, 8.23%.)

$PEt_3(CO)_3CoPbEt_3$ : On fait réagir à  $50^\circ$  pendant 10 h  $(CO)_4CoPbEt_3$  et  $PEt_3$  en excès. On évapore sous vide l'excès de phosphine.  $PEt_3(CO)_3CoPbEt_3$  est un liquide rouge vif, stable, qui peut être purifié par distillation sous vide secondaire.

## 2<sup>o</sup> Série: $(CO)_4Fe(M'X_3)_2$

Les composés de cette série, pour la plupart très instables ont tous été préparés pour la première fois.

*cis- et trans- $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$ .* On fait réagir en tube scellé à  $70^\circ$   $Fe_3(CO)_{12}$  et  $HSiCl_3$  en excès. On obtient un mélange de  $Fe(CO)_5$ , *cis- et trans- $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$* . La recristallisation à  $-80^\circ$  d'une solution dans l'hexane suffisamment diluée donne *cis- $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$*  sous forme de cristaux jaune clair. (Trouvé: C, 11.3; H, 0.6.  $C_4Cl_6FeO_4Si_2$  calc.: C, 11.0; H, 0%.)

Le dérivé *trans* est très légèrement plus volatil que le dérivé *cis*. Une sublimation fractionnée à  $0^\circ$  sous vide primaire permet d'enrichir le mélange en composé *trans*.

*cis- $(CO)_4Fe(SiEt_3)_2$ .* On fait réagir à  $90^\circ$  pendant 48 h sous  $N_2$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$  et  $HSiEt_3$  en fort excès. On évapore sous vide primaire  $Fe(CO)_5$  qui s'est essentiellement formé et l'excès de  $HSiEt_3$ . Le résidu est extrait par l'hexane. Une double distillation fractionnée sous vide secondaire permet d'obtenir vers  $70^\circ$  *cis- $(CO)_4Fe(SiEt_3)_2$*  pur, de couleur jaune foncée.

*cis- $(CO)_4Fe(GeEt_3)_2$ .* On fait agir à  $70^\circ$  pendant 12 h  $Fe_3(CO)_{12}$  et  $HGeEt_3$  en fort excès. Une évaporation sous vide primaire élimine  $Fe(CO)_5$  qui s'est essentiellement formé. On reprend par l'hexane. Cette solution est très instable; son spectre dans la région de  $2000\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de *cis- $(CO)_4Fe(GeEt_3)_2$* .

*cis- $(CO)_4Fe(SnMe_3)_2$*  et *cis- $(CO)_4Fe(PbEt_3)_2$*  sont préparés suivant la méthode décrite par Hein et Brex<sup>6</sup>. L'action de  $ClSnMe_3$  et  $ClPbEt_3$  sur  $Fe(CO)_4K_2$  donne un mélange des composés mononucléaire et dinucléaire. Par recristallisations successives à  $-80^\circ$  dans l'hexane, on peut obtenir presque purs les composés mononucléaires jaune-orange qui sont les plus solubles; ceux-ci même à l'état solide, se décomposent pour donner les composés dinucléaires correspondants.

3°. Série  $[(CO)_4FeM'X_2]_2$ 

$[(CO)_4FeSnEt_2]_2$  et  $[(CO)_4FePbEt_2]_2$  ont été préparés suivant la méthode décrite par Hieber et Breu<sup>44</sup>.  $[(CO)_4FeGeEt_2]_2$  a été préparé pour la première fois par action à 0° sur  $Fe(CO)_4K_2$  en solution aqueuse d'une solution de  $Et_2GeCl_2$  dans l'hexane. Après une vive agitation, la couche hexane est décantée, séchée sur sulfate de Na et portée à -80°.  $[(CO)_4FeGeEt_2]_2$  précipite en cristaux vert clair sensibles à l'oxydation. (Trouvé : C, 32.63; H, 3.80.  $C_{16}H_{20}Fe_2Ge_2O_8$  calc. : C, 32.18; H, 3.37 %.)

*Dérivés substitués.*  $PEt_3(CO)_3Fe(SnBu_2)_2Fe(CO)_4$  et  $[PEt_3(CO)_3FeSnBu_2]_2$ . L'action de  $PEt_3$  sur  $[(CO)_4FeSnBu_2]_2$  donne outre les deux substitués cherchés, les mono et di substitués  $Fe(CO)_4PEt_3$  et *trans*- $Fe(CO)_3(PEt_3)_2$  de  $Fe(CO)_5$ .

Pour obtenir  $PEt_3(CO)_3Fe(SnBu_2)_2Fe(CO)_4$ , on met en présence à la température ambiante  $[(CO)_4FeSnBu_2]_2$  et  $PEt_3$  en excès pendant environ 48 h de sorte que le composé de départ ait complètement réagi et que  $[PEt_3(CO)_3FeSnBu_2]_2$  ne soit pas encore apparu. On évapore sous vide primaire  $PEt_3$  en excès et sublime sous vide secondaire à 70°  $Fe(CO)_4PEt_3$  et  $Fe(CO)_3(PEt_3)_2$ . Le résidu est repris par l'hexane, filtré et porté à -5°.  $PEt_3(CO)_3Fe(SnBu_2)_2Fe(CO)_4$  précipite en cristaux jaunes sensibles à l'oxydation. (Trouvé C, 38.01; H, 5.20; P, 3.48.  $C_{29}H_{51}Fe_2O_7PSn_2$  calc. : C, 39.06; H, 5.76; P, 3.47 %.)

Pour obtenir  $[PEt_3(CO)_3FeSnBu_2]_2$ , le mélange réactionnel  $[(CO)_4FeSnBu_2]_2$  et  $PEt_3$  en excès est porté 5 h à 80°; l'excès de  $PEt_3$  est évaporé sous vide primaire et  $Fe(CO)_3(PEt_3)_2$  est évaporé sous vide secondaire à 70°. Le résidu est repris par l'hexane, filtré, porté à -5°.  $[PEt_3(CO)_3FeSnBu_2]_2$  cristallise sous forme de cristaux jaune clair. (Trouvé : C, 51.80; H, 6.83; P, 6.32.  $C_{34}H_{66}Fe_2O_6P_2Sn_2$  calc. : C, 51.59; H, 6.78; P, 6.31 %.)

## RÉSUMÉ

La liaison M-M' dans les dérivés carbonyle du cobalt et du fer a été comparée à la liaison M-M''; M est le métal de transition, M' un élément de la colonne IVB et M'' un atome coordinateur de la colonne VB. Les deux séries de même configuration géométrique  $(CO)_4CoM'X_3$  et  $(CO)_4FeM'X_3$  (X = Cl, OMe, Ph ou alkyl) ont plus particulièrement été étudiées.

Une étude *infra-rouge* dans le domaine des vibrations de valence CO permet de définir les variations de transfert de charge entre M et M' ou M et M'' lorsque d'une part M' et M'' varient à X constant et lorsque d'autre part à M' ou M'' constant, X varie.

Des mesures de moments dipolaires vérifient qu'une relation très étroite relie les fréquences  $\nu(CO)_m$  des composés d'un même série et les transferts électroniques dont les liaisons M-M' ou M-M'' sont le siège. Cette relation confirme les résultats spectroscopiques et précise de plus le sens algébrique des transferts. Elle permet enfin de démontrer que dans les métaux carbonyle le métal de transition central est non chargé.

Un calcul de charge de recouvrement  $\pi$  mené à partir d'OA de Slater détermine le sens de variation de la composante  $\pi$  du transfert de charge global, lorsque M' ou M'' varie.

Une représentation des transferts  $\sigma$  et  $\pi$  dans les liaisons M-M' et M-M'' est proposée.

## SUMMARY

M-M' bonds in carbonyl derivatives of cobalt and iron have been compared to M-M'' bonds; M is the transition metal, M' a IVB element, and M'' a VB ligand atom. The two series having the same geometry configuration  $(\text{CO})_4\text{CoM}'\text{X}_3$  and  $(\text{CO})_4\text{FeM}''\text{X}_3$  (X = Cl, OMe, Ph or alkyl) have been particularly investigated.

*Infrared studies* in the CO stretching vibrations region allows to determine the variation of charge transfer between M and M' or M and M'' when M' and M'' are varied, X remaining constant, and when X varies, M' and M'' remaining constant.

From *dipole moment measurements* it can be verified that a close relationship exists between the  $\nu(\text{CO})$  frequencies of compounds of a same series and the charge transfer involving the bonds M-M' or M-M''. This relationship confirms the spectroscopic results obtained and defines also the direction in which the transfer is taking place. Finally it allows to show that in metal carbonyls the central transition metal is not charged.

A *calculation of  $\pi$  overlap* based on Slater's AO's allows to determine the trend of variation of the  $\pi$  component of the total charge transfer, when M' or M'' varied.

A representation of  $\sigma$  and  $\pi$  transfer in M-M' and M-M'' bonds is proposed.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. D. GORSICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2486.
- 2 C. E. COFFEY, J. LEWIS ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1741.
- 3 K. KEBLYS ET M. DUDECK, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1646.
- 4 A. S. KASENALLY, J. LEWIS, A. R. MANNING, J. R. MILLER, R. S. NYHOLM ET M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3407.
- 5 A. S. KASENALLY, R. S. NYHOLM ET M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5343.
- 6 F. HEIN ET W. JEHN, *Ann. Chem.*, 684 (1965) 4.
- 7 A. N. NESMEYANOV, K. N. ANISIMOV, N. E. KOLOBOVA ET M. YA. ZAKHAROVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1122.
- 8 A. N. NESMEYANOV, K. N. ANISIMOV, N. E. KOLOBOVA ET A. B. ANTONOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1309.
- 9 H. R. H. PATIL ET W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1401.
- 10 D. J. PATMORE ET W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1405.
- 11 W. JETZ, P. B. SIMON, J. A. J. THOMPSON ET W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2217.
- 12 F. BONATI, S. CENINI, D. MORELLI ET R. UGO, *J. Chem. Soc.*, A, (1966) 1052.
- 13 D. J. PATMORE ET W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2222.
- 14 D. J. PATMORE ET W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1586.
- 15 H. C. CLARK ET J. H. TSAI, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1407.
- 16 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 17 R. POILBLANC ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 18 R. W. TAFT, dans M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956, p. 587.
- 19 A. J. CHALK ET J. H. HARROD, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1133.
- 20 O. KAHN ET M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 263 (1966) 973.
- 21 W. EDGELL, M. YANG, B. BULKIN, R. BOYER ET N. KOIZUMI, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3080.
- 22 R. POILBLANC, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 4910.
- 23 O. KAHN ET M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 261 (1965) 2483.
- 24 G. BOR ET L. MARKO, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1105.
- 25 M. A. EL SAYED ET H. D. KAESZ, *J. Mol. Spectry.*, 9 (1962) 310.
- 26 R. E. RUNDLE ET L. F. DAHL, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1750.
- 27 A. R. MANNING ET J. R. MILLER, *J. Chem. Soc.*, (1966) 1521.
- 28 W. F. EDGELL, W. E. WILSON ET R. SUMMITT, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 863.

- 29 D. M. ADAMS, R. J. COOK ET R. D. W. KEMMIT, *Nature*, 205 (1965) 589.
- 30 O. KAHN ET M. BIGORGNE *Compt. Rend.*, 262 (1966) 906.
- 31 A. LOUPELLIER ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, 11 (1965) 3186.
- 32 J. TRIPATHI ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 307.
- 33 R. POILBLANC ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 93.
- 34 G. CAPRON, thèse 3ème cycle, Paris, 1967.
- 35 M. BIGORGNE ET C. MESSIER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 79.
- 36 J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- 37 K. NOACK, *Helv. Chem. Acta*, 47 (1964) 1555.
- 37bis G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 2065.
- 38 M. PANKOWSKI ET M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 263 (1966) 239.
- 39 M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 68.
- 40 W. KAUTZMAN, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1957, p. 346.
- 41 D. P. CRAIG ET T. THIRUNAMACHANDRAN, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3355.
- 42 M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO ET T. KIMURA, *Tables of Molecular Integrals*, Maruzen, Tokio, 1963.
- 43 M. PANKOWSKI ET M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 264 (1967) 1382.
- 44 W. HIEBER ET R. BREU, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1270.
- 45 R. UGO, F. CARIATI, F. BONATI, S. CENINI ET D. MORELLI, *Ric. Sci.*, 36 (1966) 253.

*J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137-167