

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE RAMAN ET INFRAROUGE DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$,
 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ ET *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3$)
I. ATTRIBUTION DES BANDES DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$

MICHAËL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, E.N.S.C.P., rue P. Curie, Paris 5e (France)

(Reçu le 17 mars 1970)

SUMMARY

New assignments of bands at middle and low frequency regions of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ are presented. These have been obtained through use of appropriate techniques such as: laser source and low temperature (-190°) for Raman spectra, use of harmonic and combination bands, and spectral analysis of the substituted complexes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$. IR intensities of bands due to Fe-C-O bending modes are discussed.

RÉSUMÉ

Une nouvelle attribution des bandes Raman et infrarouge de moyenne et basse fréquence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est présentée. Elle a été obtenue grâce à l'utilisation des techniques et méthodes caractéristiques suivantes: source laser et basse température (-190°) pour les spectres Raman, utilisation des bandes harmoniques et de combinaison, et celle des spectres des dérivés substitués $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$. Les intensités IR des bandes de déformation Fe-C-O sont discutées.

INTRODUCTION

Le fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est l'un des derniers métaux carbonyle mono-nucléaires dont le spectre de vibration ne soit pas encore bien connu, en raison probablement des difficultés expérimentales de son étude, en Raman surtout. Tandis que les attributions des bandes de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ situées vers 2000 cm^{-1} sont maintenant bien établies¹⁻³, celles des bandes de moyenne et basse fréquence sont parfois moins sûres. Edgell⁸ en particulier a publié une étude complète dans ce domaine, reconnaissant cependant qu'il attribuait arbitrairement certaines bandes.

Nous avons repris le problème du point de vue expérimental en utilisant un rayonnement laser (6328 \AA) comme source Raman et en examinant les produits à basse température (-190°), et du point de vue des attributions, en utilisant simultanément la méthode de corrélation³ au moyen des substitués $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$, et les bandes harmoniques et de combinaison de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ qui permettent de remonter à la symétrie des modes normaux des vibrations correspondantes.

Les diverses études de structure de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ faites jusqu'à maintenant¹⁻¹⁴ établissent sans ambiguïté que $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a une configuration de bipyramide trigonale (groupe ponctuel D_{3h}); les substitués ont une configuration dérivée de la précédente^{2,3,15}.

La méthode de corrélation^{2,3} trouve une application intéressante avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$: ces deux complexes possèdent chacun deux types de vibreurs C-O, M-C, M-C-O et C-M-C symétriquement indépendants: équatoriaux et axiaux; cette indépendance de symétrie se conserve dans la série $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$: seules les vibrations des groupements équatoriaux peuvent être corrélées entre elles, il en est de même pour les groupements axiaux (Tableau 1).

TABLEAU 1

CORRÉLATION DES VIBRATIONS C-O, Fe-C, Fe-C-O ET C-Fe-C DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n=0,1,2$ -*trans*)^a

Vibration	$n=0$ (D_{3h})		$n=1$ (C_{3v})		$n=2$ (D_{3h})		Mode normal
ν_1 et ν_3	A'_1	Raman	A_{1eq}	Raman; IR	A'_{1eq}	Raman	Extensions C-O et Fe-C
ν_2 et ν_4	A'_1	Raman					Extensions C-O et Fe-C
ν_5	A'_2		A_{2eq}		A'_{2eq}		Déformations Fe-C-O
ν_7 et ν_9	A''_2	IR	A_{1eq}	Raman; IR	A''_{2eq}	IR	Déformations Fe-C-O et C-Fe-C
ν_6 et ν_8	A''_2	IR	A_{1ax}	Raman; IR			Extensions C-O et Fe-C
ν_{10} et ν_{13}	E'_{eq}	Raman; IR	E_{eq}	Raman; IR	E'_{eq}	Raman; IR	Extensions C-O et Fe-C
ν_{11} et ν_{14}	E'_{eq}	Raman; IR	E_{eq}	Raman; IR	E'_{eq}	Raman; IR	Déformations Fe-C-O et C-Fe-C
ν_{12} et ν_{15}	E'_{ax}	Raman; IR					Déformations Fe-C-O et C-Fe-C
ν_{16}	E''_{eq}	Raman	E_{eq}	Raman; IR	E''_{eq}	Raman	Déformations Fe-C-O
ν_{17} et ν_{18}	E''_{ax}	Raman	E_{ax}	Raman; IR			Déformations Fe-C-O et C-Fe-C

^a La première vibration citée est celle de plus haute fréquence: $\nu_1 > \nu_3$, etc.

Naturellement des couplages existent entre les vibrations de même espèce de symétrie entre ces deux types de vibreurs pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$. Cependant ces couplages ne semblent pas modifier les fréquences de façon appréciable.

Il a été montré¹⁷ que, dans le cas de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et de ses dérivés, la méthode de corrélation est très efficace lorsqu'elle est appliquée aux vibrations C-O et M-C: les variations de fréquence des vibrations en corrélation sont très régulières d'un complexe à l'autre, ce qui permet de faire des attributions dans les cas douteux.

En ce qui concerne l'activité des bandes fondamentales, harmoniques et de combinaison, le Tableau 2 indique qu'en Raman toutes les bandes sont actives sauf les fondamentales A'_2 et A''_2 et les bandes de combinaison $A'_1 \cdot A'_2$, $A'_1 \cdot A''_2$ et $A'_2 \cdot A''_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les appareils IR utilisés sont le spectrographe Perkin-Elmer 225 pour le domaine de $5000-200 \text{ cm}^{-1}$, et l'interféromètre Beckman FS-720 de $400-40 \text{ cm}^{-1}$.

L'appareil Raman est un spectrographe à réseau Coderg; la source est un faisceau laser à hélium-néon utilisé à la fréquence de son premier harmonique (6328 \AA) et d'une puissance de 200 mW. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liquide ou en solution dans le THF est suffisamment stable dans ces conditions; il est très stable, solide, à -190° .

L'examen IR a été fait:

TABLEAU 2

 ACTIVITÉ DES BANDES FONDAMENTALES, HARMONIQUES ET DE COMBINAISON DES VIBRATIONS DES SQUELETTES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$ DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n^a$

Bandes fondamentales					Bandes harmoniques					Bandes de combinaison				
A'_1	A'_2	A''_2	E'	E''	A'_1	A'_2	A''_2	E'	E''	A'_1	A'_2	A''_2	E'	E''
R		IR	R, IR	R	R					R		IR	R, IR	R
						R					R		R, IR	R
							R					R	R	R, IR
								R, IR					R, IR	R, IR
									R, IR					R, IR
														A'_1
														A'_2
														A''_2
														E'
														E''

^a R = Raman.

(i). Sur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gazeux, liquide et en solution (n-hexadécane et THF) de $5000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, en solution dans le cyclohexane de $5000\text{--}40\text{ cm}^{-1}$.

(ii). Sur les solutions, soit dans le n-hexadécane soit dans le THF, des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$, *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{CH}_3)_3]_2$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_2$, ou encore sur les composés solides.

L'examen Raman a été fait sur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ solide, liquide ou en solution dans le THF, et sur ses dérivés à l'état solide (à températures étagées: -30 à -190°) ou en solution dans le THF.

Préparation des complexes

La méthode utilisée³ pour la préparation de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PET}_3$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)_2$ a été étendue aux cas où les ligands sont $\text{L} = \text{PMe}_3$, AsMe_3 et SbMe_3 . Une première séparation mono-di a été réalisée par sublimation fractionnée. Tous les complexes ont été purifiés par recristallisation dans l'hexane.

Les ligands PMe_3 , AsMe_3 et SbMe_3 ont été choisis pour des raisons déjà invoquées¹⁷, en particulier parce que leurs spectres sont parfaitement connus^{16,18} et n'interfèrent pas avec ceux des squelettes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$.

ATTRIBUTIONS

Le problème à résoudre étant de faire les attributions des vibrations C-O, Fe-C, Fe-C-O et C-Fe-C, seuls les squelettes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$ des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ seront étudiés, l'étude des squelettes FeL_n étant reportée à un autre article¹⁹. Ce procédé est tout à fait justifiable dans la mesure où les vibrations d'interaction des deux squelettes (déformations et torsions) n'interfèrent pas avec celles des squelettes.

Le dénombrement, la nature, l'activité et la corrélation des bandes des squelettes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$ ($n=0, 1, 2\text{-trans}$) figurent dans le Tableau 1. Les fréquences de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont numérotées d'après la convention utilisée par Edgell⁸, en précisant au surplus à quelles liaisons, équatoriales ou axiales, appartiennent les vibrations.

Les valeurs numériques des fréquences ainsi que les attributions des bandes des complexes étudiés figurent dans les Tableaux 3-9.

Le spectre IR de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ correspond exactement à celui qui avait été précé-

TABLEAU 3

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$

	IR			Raman			Attributions	
	Liq.	Soln. C_6H_{12}	Soln. THF	Liq.	Solide (-190°)	Soln. THF		
ν_1			^a	2116 m (P) ^b	2117	^a	C-O	$A'_{1\text{eq}}$
ν_2			^a	2030 TF (d)	2022	^a	C-O	$A'_{1\text{ax}}$
ν_6	2002	2022 F	^a			^a	C-O	$A'_{2\text{ax}}$
ν_{10}	1979	2000 TF	^a	1989 F (d)	1999 1971	^a	C-O	E'_{eq}
$2\nu_5$				755 f (P)		758	758	Fe-C-O
$\nu_{11} + \nu_{14}$	754	756 f					Fe-C-O	$E'_{\text{eq}} + \text{C-Fe-C } E'_{\text{eq}}$
ν_{11}	637	642 TF		653 if (d)	658	653	Fe-C-O	E'_{eq}
ν_7	615	615 TF					Fe-C-O	$A'_{2\text{eq}}$
ν_{12}	554	553 f	553	559 m (d)	562	560	Fe-C-O	E''_{ax}
ν_{16}				491 f (d)	496	488	Fe-C-O	E''_{eq}
ν_{13}	475	475 F	475	482 f (d)	490	478	Fe-C	E'_{eq}
ν_{17}				448 m (d)	450	448	Fe-C-O	E'_{ax}
ν_8	432	430 F	431				Fe-C	$A'_{2\text{ax}}$
ν_3				418 TF (P)	425	418	Fe-C	$A'_{1\text{eq}}$
ν_4				381 f (P)	380	377	Fe-C	$A'_{1\text{ax}}$
ν_{18}			^a		132 m		C-Fe-C	E''_{ax}
ν_{14}	112	114 TF	^a	107 TF (d)	118 F 113 m	107	C-Fe-C	E'_{eq}
ν_9	72 tf		^a					C-Fe-C
ν_{15}				64 m (d)	73 m 57 m	64	C-Fe-C	E'_{ax}

^a Domaine non examiné. ^b P, fortement polarisée; p, faiblement ou moyennement polarisée.

demment publié par Edgell⁸ dans la région des moyennes fréquences. Le spectre Raman observé sur le liquide et la solution diffère de celui présenté par Stammreich⁴ en ce que la bande 488 cm^{-1} paraît contenir deux composantes situées à 488 et 478 cm^{-1} , par des données de polarisation supplémentaires, et par l'observation de deux bandes seulement dans la région des basses fréquences.

Attributions des vibrations C-O

Ces attributions sont établies sans équivoque à partir du diagramme de corrélation² et des polarisations des bandes observées. La Fig. 1 s'applique aux complexes PMe_3 ; on obtient des diagrammes tout à fait identiques avec les ligands AsMe_3 et SbMe_3 .

Attributions des vibrations Fe-C

Il n'y a pas de difficultés d'attribution pour les vibrations symétriques des Fe-C équatoriaux: on remarque que tous les di-substitués (tableaux 8-10) présentent une bande très intense en Raman et fortement polarisée, qui ne peut être autre que Fe-C $A'_{1\text{eq}}$, seule bande de symétrie A'_1 attendue dans cette région (Tableau 1). Ce type de bande, très forte et fortement polarisée, se retrouvant dans les 3 termes $n=0, 1, 2$ -trans, elle est attribuée aux vibrations Fe-C $A'_{1\text{eq}}$: respectivement 418, 440

(continué p. 218)

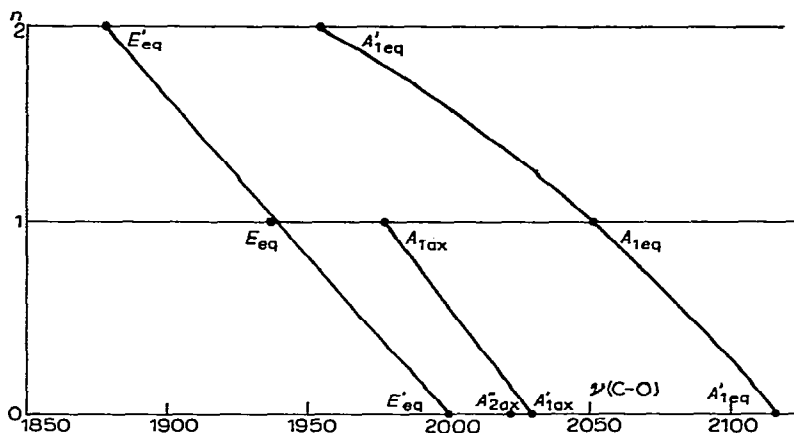


Fig. 1. Diagramme de corrélation des vibrations C-O de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$).

TABLEAU 4

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$ DE 2100 À 400 cm^{-1} ET DE 150 À 40 cm^{-1}

IR		Raman		Attributions	
Soln. cétane	Solide (20°)	Solide 20°	Solide -190°	Soln. THF	
2051 m	^a	2051	2056	2047 F (P)	C-O A_{1eq}
1977 m	^a	1967	1973	1969 F (d)	C-O A_{1ax}
1936 TF	^a	1911	1913	1932 F (d)	C-O E_{eq}
737 m	739	741	745	744 m (d)	P-C E
678 m	676	677	681	684 m (P)	P-C A_1
630 TF	625		645	634 tf	Fe-C-O A_{1eq}
622 TF	617		631	623 tf	Fe-C-O E_{eq}
523 m	531	537	543	532 m (d)	Fe-C-O E_{eq}
497 m	496	491	504 498	495 m (p)	Fe-C A_{1ax} et E_{eq}
440 f	446	452	455	445 TF (P)	Fe-C A_{1eq}
423 f	426				Fe-C-O E_{ax}
^a		122 F	129		C-Fe-C E_{ax}
^a	110 F	106 m	108	108 F (d)	C-Fe-C E_{eq}
^a	76 f	82 F	88		C-Fe-C A_{1eq}
^a	53 F	52 m	68		C-Fe-P E_{ax}

^a Domaine non examiné.

TABLEAU 5

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_3$ DE 2100 À 400 cm^{-1} ET DE 150 À 40 cm^{-1}

IR		Raman		Attributions	
Soln. cétane	Solide (20°)	Solide (20°)	Soln. THF		
2049 m	^a	2050	2043 F (P)	C-O	A_{1eq}
1973 m	^a	1964	1963 F (d)	C-O	A_{1ax}
1938 TF	^a	1911	1935 F (d)	C-O	E_{eq}
629 F	632		632 if	Fe-C-O	A_{1eq}
625 TF	622	621	622 f (d)	Fe-C-O	E_{eq} et As-C E
590 m	589	593	596 F (P)	As-C	A_1
515 m	523	531	526 f (d)	Fe-C-O	E_{eq}
492 m	492	499	497 f (p)	Fe-C	A_{1ax} et E_{eq}
437 f	443	450	443 TF (P)	Fe-C	A_{1eq}
422 f	426			Fe-C-O	E_{ax}
^a		120 F		C-Fe-C	E_{ax}
^a	104 F	97 f	104 m (d)	C-Fe-C	E_{eq}
^a	78 f	78 f		C-Fe-C	A_{1eq}
^a	53 F	53 f		C-Fe-As	E_{ax}

^a Domaine non examiné.

TABLEAU 6

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ DE 2100 À 400 cm^{-1} ET DE 130 À 40 cm^{-1}

IR		Raman		Attributions	
Soln. cétane	Solide (20°)	Solide (20°)	Soln. THF		
2046 m	2037	2035	2043 F (P)	C-O	A_{1eq}
1972 m } 1938 TF }	1932	1955	1965 F (d)	C-O	A_{1ax}
628 F	638	638 tf	1937 F (d)	C-O	E_{eq}
624 TF	618	622 tf		Fe-C-O	A_{1eq}
543 m	546	550	552 m (d)	Fe-C-O	E_{eq}
530 m	530	535	536 TF (p)	Sb-C	E
519 m	525			Sb-C	A_1
492 m	492	498	502 m (p)	Fe-C-O	E_{eq}
438 f	445	448	448 TF (P)	Fe-C	A_{1ax} et E_{eq}
418 f	421			Fe-C	A_{1eq}
^a		115 F		Fe-C-O	E_{ax}
^a	104 m	95 f	105 TF (d)	C-Fe-C	E_{ax}
^a	76 f	75 m		C-Fe-C	E_{eq}
^a	54 F			C-Fe-C	A_{1eq}
				C-Fe-Sb	E_{ax}

^a Domaine non examiné.

TABLEAU 7

 SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ DE 2000 À 400 cm^{-1} ET DE 150 À 40 cm^{-1}

IR		Raman		Attributions	
Soln. C_6H_{12}	Solide (20°)	Solide	Soln. THF		
		20°	-190°		
1877 TF	^a	1954 m	1957	^a	C-O $A'_{1\text{eq}}$
		{ 1857 F	{ 1858	^a	C-O E'_{eq}
		{ 1850 F	{ 1851		
731 F	733	738	{ 744	738 F (d)	P-C E'
			{ 740		
	680	685	689	683 F (P)	P-C A'_1
676 F	677		682		P-C A''_2
645 TF	646				Fe-C-O A'_2
582 TF	586	591	595	594 m (d)	Fe-C-O E'_{eq}
523 m	{ 529 m	532	535	531 m (d)	Fe-C E'_{eq}
	{ 523 m				
		512 f	516		Fe-C-O E''_{eq}
		465	468	465 TF (P)	Fe-C $A'_{1\text{eq}}$
^a	103 m	104 F	{ 114	103 F (d)	C-Fe-C E'_{eq}
			{ 108		
			{ 103		
^a	77 m				C-Fe-C $A''_{2\text{eq}}$
^a		68 m	{ 73		C-Fe-P E''_{ax}
			{ 69		
			{ 59		
^a	50 tf	46 f	50		C-Fe-P E'_{ax}

^a Domaine non examiné.

TABLEAU 8

 SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{CH}_3)_3]_2$ DE 2000 À 400 cm^{-1} ET DE 150 À 40 cm^{-1}

IR		Raman	Attributions	
Soln. C_6H_{12}	Solide (20°)	Solide (20°)		
1878 TF	1865	1950 m	C-O	$A'_{1\text{eq}}$
		{ 1856 F	C-O	E'_{eq}
		{ 1851 F		
638 TF	639		Fe-C-O	A''_2
609 F	611	615 TF	As-C	E'
	592	597 TF	As-C	A'_1
584 F	589		As-C	A''_2
568 TF	{ 574	579 m	Fe-C-O	E'_{eq}
	{ 571			
581 m	{ 525	527 m	Fe-C	E'_{eq}
	{ 520			
		503 m	Fe-C-O	E''_{eq}
		463 TF	Fe-C	$A'_{1\text{eq}}$
^a	95 f	^a	C-Fe-C	E'_{eq}
^a	73 m	^a	C-Fe-C	$A'_{2\text{eq}}$
^a	50 tf	^a	C-Fe-As	E'_{ax}

^a Domaine non examiné.

TABLEAU 9

SPECTRES RAMAN ET IR DE $trans\text{-Fe}(\text{CO})_3[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_2$ DE 2000 À 400 cm^{-1} ET DE 130 À 40 cm^{-1}

IR	Raman	Attributions	
Soln. cétane	Solide (20°)		
1880 TF	1855	C-O	E'_{eq}
630 TF	631	Fe-C-O	A''_2
572 TF	579 374	Fe-C-O	E'_{eq}
534 m		534	Sb-C
524 F	522	Sb-C	A''_2
515 m	517	Fe-C	E'_{eq}
^a	74 f	C-Fe-C	A''_{2eq}

^a Domaine non examiné.

et 465 cm^{-1} (Fig. 2 et Tableau 10). Ce même caractère de bande se retrouve d'ailleurs dans les autres métaux carbonyle dans lesquels les liaisons M-C-O forment un plan²⁰: $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, etc., ce qui permet d'attribuer facilement les bandes M-C équatoriales.

La bande Fe-C A'_{1ax} de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est détectée par la forte polarisation de la bande très faible à 381 cm^{-1} .

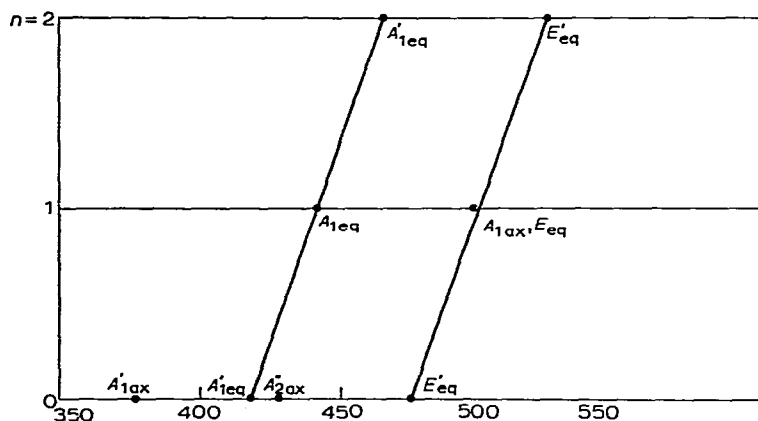


Fig. 2. Diagramme de corrélation des vibrations Fe-C de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, $trans\text{-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (L = PMe_3).

Les deux autres bandes Fe-C de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont de nature A''_{2ax} et E'_{eq} (Tableau 1). Le fait que A''_2 soit active en IR seulement indique immédiatement l'attribution de la bande 430 cm^{-1} qui n'a pas de correspondant en Raman (Tableau 10). Parce que la bande 475 cm^{-1} est active en Raman et en IR, elle est attribuée à la vibration Fe-C E'_{eq} .

Edgell⁸ avait considéré que la bande 430 cm^{-1} en IR et la bande 448 cm^{-1} en Raman se rapportaient à la même vibration, et qu'inversement la bande 475 cm^{-1}

en IR n'avait pas de correspondante en Raman: les attributions qu'il proposait étaient donc inverses de celles que nous donnons ici. En fait la bande Raman située à 492 cm^{-1} par Stammreich⁴ est une bande large qui peut être considérée comme ayant les composantes 488 et 478 cm^{-1} (Fig. 3).

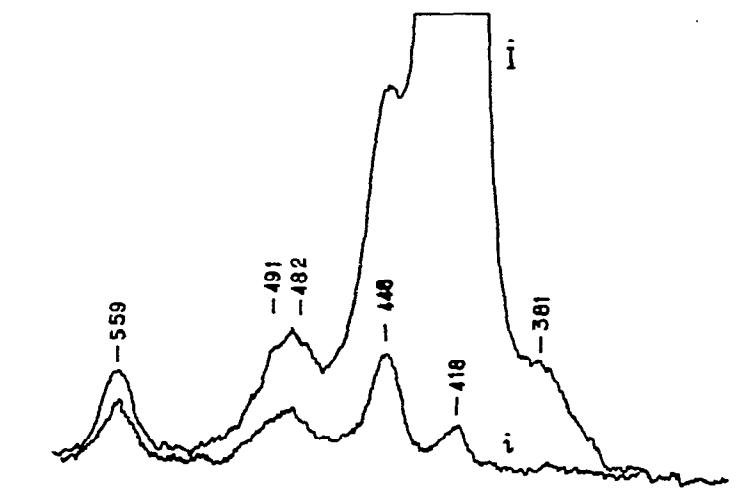


Fig. 3. Spectre Raman de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liquide dans la région $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

D'ailleurs un résultat définitif a été obtenu par l'examen du spectre de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ maintenu à -190° : la séparation des bandes est indiscutable (Figs. 4 et 5) et ne se produit, de 150 à 800 cm^{-1} , que sur cette bande.

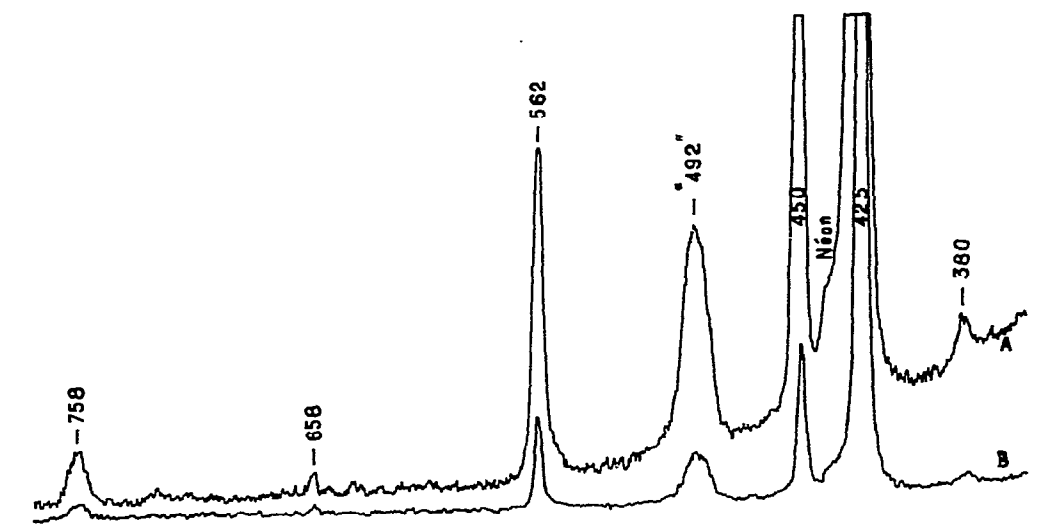


Fig. 4. Spectre Raman de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ solide à -190° (largeur de fente: 4 cm^{-1} (A); 2 cm^{-1} (B); vitesse d'exploration: $36\text{ cm}^{-1}/\text{min}$).

TABLEAU 10

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES SOULETTES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$ DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ [$n=0, 1, 2$ -*trans*; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$]

	$\text{Fe}(\text{CO})_5$			$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$			<i>trans</i> - $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$		
	IR (soln. C_6H_{12})	Raman (soln. THF)	Attributions	IR (soln. cétane)	Raman (soln. THF)	Attributions	IR (soln. C_6H_{12})	Raman (soln. THF)	Attributions
$2\nu_5$		758 f (P)	Fe-C-O $(A_{2,eq}^2)^2$						
$\nu_{11} + \nu_{14}$	754 f		C-Fe-C $E_{eq}^1 + \text{Fe-C-O } E_{eq}^2$						
ν_{11}	642 TF	653 f (d)	Fe-C-O E_{eq}^1	622 TF		Fe-C-O E_{eq}	582 TF	594 m (d)	Fe-C-O E_{eq}^1
ν_7	615 TF		Fe-C-O $A_{2,eq}^1$	630 TF		Fe-C-O $A_{1,eq}$	645 TF		Fe-C-O $A_{2,eq}^1$
ν_{12}	553 f	560 m (d)	Fe-C-O E_{ax}^1						
ν_{16}		488 f (d)	Fe-C-O E_{eq}^2	523 m	532 m (d)	Fe-C-O E_{eq}		512 m (d)	Fe-C-O E_{eq}^1
ν_{13}	475 F	478 f (d)	Fe-C E_{eq}^1	497 m	495 m (p)	Fe-C $A_{1,ax}^1$ et E_{eq}		531 m (d)	Fe-C E_{eq}^1
ν_{17}		448 m (d)	Fe-C-O E_{ax}^1	423 f		Fe-C-O E_{ax}			
ν_8	430 F		Fe-C $A_{2,ax}^1$						
ν_3		418 TF (P)	Fe-C $A_{1,eq}^1$	440 f	445 TF (P)	Fe-C $A_{1,eq}$		465 TF (P)	Fe-C $A_{1,eq}$
ν_4		381 f (P)	Fe-C $A_{1,ax}^1$						
ν_{18}		130 ^a m	C-Fe-C E_{ax}^1		122 ^a F	C-Fe-C E_{ax}			
ν_{14}	112 ^b TF	107 TF (d)	C-Fe-C E_{eq}^1	110 ^a F	108 F (d)	C-Fe-C E_{eq}	103 ^a m	103 F (d)	C-Fe-C E_{eq}^1
ν_9	72 ^b ff		C-Fe-C $A_{2,eq}^1$	76 ^a f	82 ^a F	C-Fe-C $A_{1,eq}$	77 ^a m		C-Fe-C $A_{2,eq}^1$
ν_{15}		64 m (d)	C-Fe-C E_{ax}^1						

^a Solide. ^b Liquide.

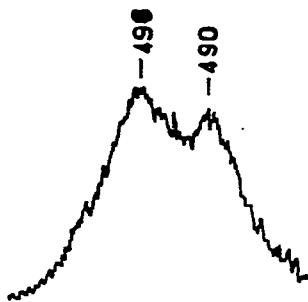


Fig. 5. Détail de la bande Raman "492" cm^{-1} de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ solide à -190° (largeur de fente: 1 cm^{-1} ; vitesse d'exploration: $2.5 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$).

Dans le di-substitué $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$, l'attribution de la bande $\text{Fe-C } E'_{\text{eq}}$ ne fait aucun doute puisqu'on n'observe qu'une bande active en Raman et en IR dans le domaine attendu: elle a la fréquence 523 cm^{-1} en IR (Tableau 10).

Plaçant ce point figuratif de fréquence (523 cm^{-1}) sur le diagramme de la Fig. 2, on s'attend à ce que la courbe de corrélation $\text{Fe-C } E'_{\text{eq}}$ soit parallèle à la courbe de corrélation $\text{Fe-C } A'_{1\text{eq}}$, comme cela est le cas avec les dérivés- PMe_3 de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Fig. 9 de la réf. 17): $\nu(B_1)^2 - \nu(A_1)^2 = \nu(F_2)^0 - \nu(A_1)^0 = 39 \text{ cm}^{-1}$, l'indice supérieur désignant le degré de substitution n . Dans le cas qui nous intéresse $\nu(E'_{\text{eq}})_{\text{IR}}^2 - \nu(A'_{1\text{eq}})_{\text{Raman}}^2 = 58 \text{ cm}^{-1}$; si la valeur $\nu(E'_{\text{eq}})_{\text{IR}}^0 - \nu(A'_{1\text{eq}})_{\text{Raman}}^0$ est aussi 58 cm^{-1} , la bande $\nu(E'_{\text{eq}})^0$ doit être située à 476 cm^{-1} . Le diagramme de corrélation attendu pour les vibrations Fe-C confirme donc aussi l'attribution de la bande $\text{Fe-C } E'_{\text{eq}}$ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ à 475 cm^{-1} .

Il reste enfin à attribuer les bandes $\text{Fe-C } A_{1\text{ax}}$ et E_{eq} du mono-substitué, même si le résultat ne contribue pas directement à l'attribution des bandes de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le diagramme de la Fig. 2 indique que $\text{Fe-C } E_{\text{eq}}$ de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ doit se trouver située entre 475 et 523 cm^{-1} en IR: une seule bande, 497 cm^{-1} , d'intensité moyenne est visible en Raman et en IR: elle doit donc être la bande cherchée (Tableau 10). On remarque, de plus, que cette bande est partiellement polarisée; or, de 400 à 700 cm^{-1} , on attend 3 bandes polarisées au plus (Tableau 1). L'une a déjà été attribuée à $\text{Fe-C } A_{1\text{eq}}$; une autre, située à 630 cm^{-1} , est attribuée à la déformation $\text{Fe-C-O } A_1$ (voir plus loin). La bande 497 cm^{-1} est donc à la fois la bande $\text{Fe-C } E_{\text{eq}}$ et la bande $\text{Fe-C } A_{1\text{ax}}$.

Ici, à nouveau, l'étude du spectre Raman à basse température (-190°) du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ fait apparaître que cette bande à 497 cm^{-1} (IR solution)—et cette bande seule dans tout le spectre—, est dédoublable en deux composantes situées à 504 et 498 cm^{-1} , qui se rapportent aux vibrations $\text{Fe-C } A_{1\text{ax}}$ et E_{eq} . Cette observation confirme qu'à température ordinaire la bande située à 497 cm^{-1} est accidentellement doublement dégénérée et se rapporte à deux vibrations différentes (Fig. 6).

Attributions des vibrations Fe-C-O

On observe une similarité frappante entre les spectres de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$: vers 600 cm^{-1} deux bandes très fortes en IR avec une seule correspondante en Raman pour chacun de ces deux complexes. Ces bandes ne peuvent se rapporter qu'à des vibrations Fe-C-O , qui, de plus, concernent des CO équatoriaux, seuls

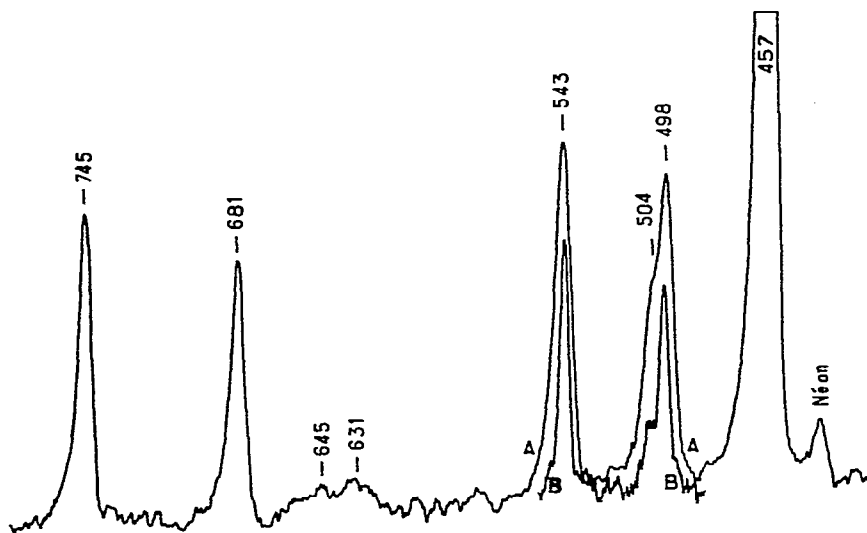


Fig. 6. Spectre Raman de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$ solide à -190° (largeur de fente: 4 cm^{-1} (A); 2 cm^{-1} (B); vitesse d'exploration: $36\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ (A), $12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ (B)).

présents dans les di-substitués; d'après le Tableau 1 ces bandes sont de nature E'_{eq} et $A''_{2\text{eq}}$.

Comme, dans le même domaine, les spectres des monosubstitués $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ laissent apparaître deux bandes très fortes en IR et d'intensité pratiquement nulle en Raman, l'attribution de ces bandes en est déduite facilement (Tableau 10): la bande de plus forte intensité, située à 622 cm^{-1} , est attribuée à E_{eq} , comme cela est observé avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (rapport d'intensité 2/1 respectivement pour E'_{eq} et $A''_{2\text{eq}}$). Une autre bande Fe-C-O de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est détectée comme étant d'espèce E' , donc E'_{ax} puisque E'_{eq} est déjà attribuée (642 cm^{-1}), à la fréquence 553 cm^{-1} en IR et 560 cm^{-1} en Raman.

Le di-substitué *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ a sa troisième bande Fe-C-O d'espèce E''_{eq} située à 512 cm^{-1} , puisque cette bande n'est active qu'en Raman; on doit donc trouver pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ une bande de fréquence voisine de 512 cm^{-1} d'espèce E''_{eq} active en Raman seulement: la seule bande répondant à ces conditions est située à 488 cm^{-1} (Tableau 10). La bande restante de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, non encore attribuée et située à 448 cm^{-1} , est donc d'espèce E''_{ax} : en effet elle n'a pas de correspondante en IR.

Dans le mono-substitué, les deux bandes restantes non attribuées concernent les déformations Fe-C-O E_{eq} et E_{ax} : à la première est donnée la fréquence IR 523 cm^{-1} , proche des fréquences des vibrations de même type pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (488 cm^{-1}) et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (512 cm^{-1}). L'autre bande, située à 423 cm^{-1} en IR, est donc E_{ax} .

On remarque que $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ a deux vibrations Fe-C-O E_{eq} : celle qui est située à 622 cm^{-1} concerne les déformations dans le plan des trois vibrateurs CO; celle qui est située à 523 cm^{-1} concerne les déformations perpendiculaires au plan des trois CO. Ceci est déduit du tableau de corrélation (Tableau 1).

La Fig. 7 représente les modes normaux approchés des vibrations de déformation Fe-C-O de $\text{Fe}(\text{CO})_5$: les espèces de symétrie, indiquées entre parenthèses, s'appliquent aux vibrations en corrélation des complexes dans l'ordre suivant: $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$.

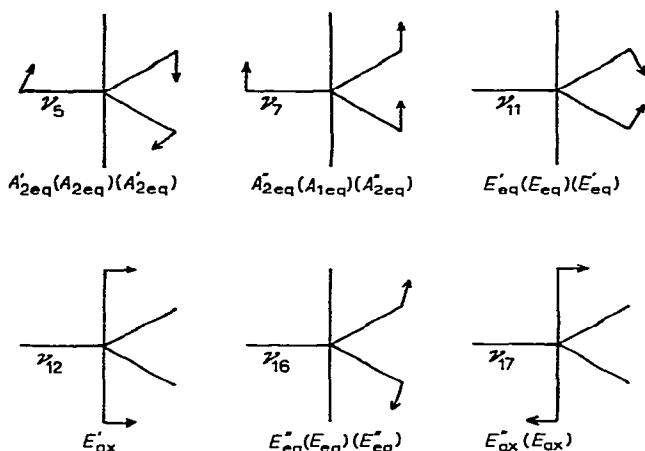


Fig. 7. Modes normaux des vibrations de déformation de Fe-C-O de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (les vecteurs déplacement figurés représentent les déplacements des atomes d'oxygène).

Attributions des vibrations C-Fe-C [$\delta(\text{Fe-C})$]

Un certain nombre de publications sont parues à ce sujet : Edgell⁹, McDowell et Jones⁷ et à nouveau ces deux mêmes auteurs¹ ont observé les spectres IR de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gaz, liquide et en solution, concluant que la bande unique visible en IR (104 cm^{-1} pour le gaz, 112 cm^{-1} pour le liquide) est une bande E' puisqu'elle est aussi visible sur le spectre Raman du liquide⁴.

Le Tableau 11 résume le nombre et la nature des bandes attendues en Raman et en IR pour les termes $n=0, 1, 2$ -*trans* de la série $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$.

TABLEAU 11

NOMBRE ET NATURE DES BANDES C-Fe-C ATTENDUES POUR LES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n=0,1,2$ -*trans*)

		$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$	<i>trans</i> - $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$
$\delta(\text{Fe-C})$	{	ν_9	$A'_{2\text{eq}}$ IR	$A'_{2\text{eq}}$ IR
		ν_{14}	E'_{eq} Raman; IR	E'_{eq} Raman; IR
		ν_{15}	E'_{ax} Raman; IR	E_{ax} Raman; IR
		ν_{18}	E''_{ax} Raman	
$\delta(\text{Fe-L})$	{		E_{ax} Raman; IR	E'_{ax} Raman; IR
				E''_{ax} Raman

Le Tableau 12 groupe les résultats obtenus d'après les spectres Raman et IR des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ à l'état solide, en solution (THF) et en liquide [pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$ seulement].

Des examens Raman en fonction de la température ont été faits pour étudier la variation des fréquences des bandes et la naissance de nouvelles. Sur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aucune bande Raman en épaulement haute fréquence de la bande 107 cm^{-1} n'a pu être détectée, même avec une largeur de fente spectrale aussi faible que 0.5 cm^{-1} . Par contre, le spectre IR de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liquide et en solution sous forte épaisseur (1 mm) laisse apparaître une bande très faible à 72 cm^{-1} .

TABLEAU 12
SPECTRES RAMAN ET IR DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - L_n [$\mu=0,1,2$ -*trans*; $L=\text{P}(\text{CH}_3)_3$] DANS LA RÉGION 0-150 CM^{-1} ^a

	$\text{Fe}(\text{CO})_5$					$\text{Fe}(\text{CO})_4L$					<i>trans</i> - $\text{Fe}(\text{CO})_3L_2$				
	IR		Raman			IR		Raman			IR		Raman		
	L		S1	S2	L, Sn	S3		S1	S3	Sn	S3		S1	S3	Sn
ν_{18}			132	130 m	E''_{ax}			129	122 F	E_{ax}					
ν_{14}	112 TF		118	118 F	107 TF	E'_{eq}	110 F	108	106 m	108 F	E_{eq}	103 m	108	104 F	103 F
ν_9			83	73	A''_{2eq}			76 f	88	82 F	A_{1eq}	77 m			
ν_{15}			75	73 m	64 m	E'_{ax}	53 F	68	52 m	E_{ax}	$[\delta(\text{Fe-P})]$	50 if	73	69	68 m
			34	31 f	Réseau cristallin										

^a Abréviations: S1 solide à -190° ; S2 solide à -30° ; S3 solide à $+20^\circ$; L liquide à $+20^\circ$; Sn solution dans le THF à $+20^\circ$.

Les attributions sont faites d'après les observations suivantes :

(a). Di-substitué : il comporte une bande commune Raman-IR à 103 cm^{-1} qui est donc (Tableau 11) immédiatement attribuable à la vibration C-Fe-C E'_{eq} . L'autre bande d'intensité moyenne en IR à 77 cm^{-1} est alors $A''_{2\text{eq}}$. Or on observe une bande Raman à 68 cm^{-1} : elle ne peut être $A''_{2\text{eq}}$ interdite en Raman, elle est donc E'_{ax} ou E''_{ax} et concerne les déformations P-Fe-P. Enfin la bande 46 cm^{-1} commune en Raman et IR est E'_{ax} (P-Fe-P), puisqu'active en absorption et en diffusion ; la bande 68 cm^{-1} est alors E''_{ax} (P-Fe-P).

On observe que la bande 103 cm^{-1} (Raman solution et IR solide et solution) se décompose à basse température (-190°) en 3 composantes situées à 114, 108 et 103 cm^{-1} ; cette décomposition répond aux conditions imposées par les symétries de site différentes pour chaque molécule de la maille cristalline. Il en est de même pour la bande 68 cm^{-1} dont les composantes à -190° sont situées à 73, 69 et 59 cm^{-1} .

(b). Les spectres Raman des 3 complexes en solution sont caractérisés par la présence d'une bande forte à environ 105 cm^{-1} : 107, 108 et 103 cm^{-1} respectivement pour $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$. Il est hors de doute que les attributions ne soient les mêmes pour ces 3 bandes : E'_{eq} . Ceci est confirmé par le fait qu'elles sont aussi actives en IR.

(c). La bande 72 cm^{-1} , active en IR seulement, de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ doit être, de ce fait, d'espèce $A''_{2\text{eq}}$; elle a d'ailleurs une fréquence proche de celle de la bande $A''_{2\text{eq}}$ du di-substitué (77 cm^{-1}) et d'une bande (76 cm^{-1}) du mono-substitué : cette dernière bande est ainsi, par corrélation (Tableau 11), d'espèce $A_{1\text{eq}}$.

(d). Des 4 bandes [$3 \delta(\text{Fe-C})$ et $1 \delta(\text{Fe-P})$] du mono-substitué, deux sont attribuées : E_{eq} et $A_{1\text{eq}}$. L'attribution des deux autres bandes visibles ne fait plus alors de difficulté : la bande à 52 cm^{-1} est du type $\delta(\text{Fe-P})(E_{\text{ax}})$, ce qui donne un bon accord avec l'attribution de la bande 46 cm^{-1} du di-substitué au type $\delta(\text{Fe-P})(E'_{\text{ax}})$ puisqu'elle est aussi active en IR ; la bande 122 cm^{-1} (129 cm^{-1} à -190°) est du type $\delta(\text{Fe-C})(E_{\text{ax}})$, ce qui conduit à attribuer la bande voisine de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, située à 130 cm^{-1} (132 cm^{-1} à -190°), à l'espèce E'_{ax} ou E''_{ax} (Tableau 11).

(e). Revenant à $\text{Fe}(\text{CO})_5$, on voit que la seule bande restant à attribuer à la fréquence 64 cm^{-1} : active en Raman, elle est d'espèce E'_{ax} ou E''_{ax} .

Par analogie avec la situation présentée par le di-substitué, dont la bande $\delta(\text{Fe-P})$ d'espèce E'_{ax} a une fréquence supérieure à celle de la bande $\delta(\text{Fe-P})$ d'espèce E'_{ax} , on peut dire que dans $\text{Fe}(\text{CO})_5$ c'est la bande 130 cm^{-1} qui est d'espèce E'_{ax} et la bande 64 cm^{-1} d'espèce E'_{ax} .

Bandes 754 cm^{-1} (IR) et 758 cm^{-1} (Raman)

Bien qu'ayant des fréquences très voisines, ces deux bandes se rapportent à des vibrations différentes : la bande 758 cm^{-1} est totalement polarisée en Raman, elle ne possède donc très probablement qu'une composante A'_1 . Comme aucune bande fondamentale d'espèce A'_1 n'est attendue dans cette région, c'est qu'elle est une bande harmonique ou de combinaison. De plus, cette bande étant d'espèce A'_1 ne peut être active en IR : la bande 754 cm^{-1} en IR ne se rapporte pas à la même vibration que la bande Raman 758 cm^{-1} . La première peut être considérée comme une bande de combinaison $E'_{\text{eq}} \cdot E'_{\text{eq}} ; \nu_{11} + \nu_{14} = 642 + 112 = 754 \text{ cm}^{-1}$. La seconde, située à 758 cm^{-1} , pourrait être le premier harmonique de la bande 381 cm^{-1} (Fe-C $A'_{1\text{ax}}$). Par analogie avec la situation présentée^{21,22} par $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [bande 600 cm^{-1} fortement polarisée,

d'intensité moyenne, et d'espèce (F_1)²], nous préférons attribuer la bande 758 cm^{-1} de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ à la bande $(A'_2)^2 = A'_1$ relative à la vibration de déformation Fe-C-O, ce qui place celle-ci (ν_5) à la fréquence 379 cm^{-1} .

Bandes harmoniques et de combinaison

De nombreuses bandes de cette nature ont été observées sur les spectres IR du liquide et de la solution. La grande majorité d'entre elles ou bien conduisent à retrouver une espèce de symétrie déjà sans équivoque pour leurs composantes, ou bien peuvent être interprétées comme étant le résultat de combinaisons différentes et n'apportent pas ainsi de décision quant aux espèces des composantes.

Les quatre bandes suivantes sont exploitables sans équivoque:

(a). Bande 2467 cm^{-1} , m (cétane). Elle peut être $\nu_6 + \nu_{17} = 2022 + 448 = 2470\text{ cm}^{-1}$; la bande 2022 cm^{-1} étant A''_{2ax} , la bande 448 cm^{-1} doit être (Tableau 2) A'_1 ou E'' ; étant dépolarisée en Raman, elle est obligatoirement E'' (Tableau 10). La bande 2467 cm^{-1} peut aussi être la combinaison $\nu_{10} + \nu_{13} = 2000 + 475 = 2475\text{ cm}^{-1}$; la bande 2000 cm^{-1} étant E' , la bande 475 cm^{-1} doit être (Tableau 2) A'_1 , A'_2 , E' ou E'' ; cette dernière bande, étant visible en IR, ne peut être A'_1 , A'_2 ni E'' ; la bande 475 cm^{-1} est donc E' (Tableau 11).

Au total, la bande de combinaison 2467 cm^{-1} indique soit que la bande 448 cm^{-1} est E'' , soit que la bande 475 cm^{-1} est E' .

(b). La bande 976 cm^{-1} , m (cétane) ne peut être que l'harmonique de la bande 491 cm^{-1} , ce qui conduit à attribuer à celle-ci l'espèce E' ou E'' puisqu'elle est active en Raman; si elle était E' elle devrait apparaître en IR à cette même fréquence. La bande 491 cm^{-1} est donc E'' .

(c). La bande 951 cm^{-1} , f (cétane) ne peut être que l'harmonique de la bande 475 cm^{-1} : celle-ci est donc E' ou E'' ; active en IR, elle ne peut être que E' .

(d). La bande 268 cm^{-1} , f (liquide) peut être $\nu_4 - \nu_{15} = 381 - 112 = 269\text{ cm}^{-1}$; la bande 112 cm^{-1} est alors A'_2 ou E' : apparaissant en Raman, elle ne peut être A'_2 ; active en Raman et en IR, elle est E' . La bande 268 cm^{-1} peut aussi être $\nu_5 - \nu_{15} = 379 - 112 = 267\text{ cm}^{-1}$; ν_5 étant A'_2 , la bande 112 cm^{-1} ne peut être que E' .

Au total la bande différence 268 cm^{-1} indique sans équivoque que la bande 112 cm^{-1} est d'espèce E' .

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus dans cette étude concernent:

(a). Les attributions des bandes du fer carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Elles sont résumées dans le Tableau 13.

(b). Les attributions des bandes des squelettes $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}$ des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ et $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3$)

Elles figurent dans les Tableaux 4-10. Celles des squelettes FeL_n sont données à part¹⁹.

Ces résultats ont été obtenus par l'étude des spectres à basse température et par l'analyse des spectres des substitués, notamment du di-*trans* qui ne contient que des CO équatoriaux: les spectres de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et de $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ sont très

TABLEAU 13

 ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$

A'_1	$\left\{ \begin{array}{l} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{array} \right.$	2116	C-O	$A'_{1\text{eq}}$	E'	$\left\{ \begin{array}{l} v_{10} \\ v_{11} \\ v_{12} \\ v_{13} \end{array} \right.$	2000	C-O	E'_{eq}
		2030	C-O	$A'_{1\text{ax}}$			642	Fe-C-O	E'_{eq}
		418	Fe-C	$A'_{1\text{eq}}$			553	Fe-C-O	E'_{ax}
		381	Fe-C	$A'_{1\text{ax}}$			475	Fe-C	E'_{eq}
A'_2	v_5	379	Fe-C-O	$A'_{2\text{eq}}$		$\left\{ \begin{array}{l} v_{14} \\ v_{15} \end{array} \right.$	114	C-Fe-C	E'_{eq}
A''_2	$\left\{ \begin{array}{l} v_6 \\ v_7 \\ v_8 \\ v_9 \end{array} \right.$	2022	C-O	$A''_{2\text{ax}}$	E''	$\left\{ \begin{array}{l} v_{16} \\ v_{17} \\ v_{18} \end{array} \right.$	488	Fe-C-O	E''_{eq}
		615	Fe-C-O	$A''_{2\text{eq}}$			448	Fe-C-O	E''_{ax}
		430	Fe-C	$A''_{2\text{ax}}$					
		72	C-Fe-C	$A''_{2\text{eq}}$			130	C-Fe-C	E''_{ax}

similaires en ce qui concerne ces vibrateurs (C-O, Fe-C, Fe-C-O et C-Fe-C).

Diverses observations ont été faites sur le déplacement des bandes (diagrammes de corrélation des Figs. 1 et 2) et sur les intensités.

(1). En Raman les bandes de vibration symétrique des liaisons Fe-C équatoriales sont très fortes et fortement polarisées, ce qui permet de les détecter facilement. Les bandes de vibration symétrique des liaisons Fe-C axiales sont faibles ou moyennes, et polarisées.

(2). En Raman les bandes de déformation Fe-C-O sont toujours moyennes ou faibles.

(3). En IR, les bandes Fe-C de symétrie E ou E' seulement des substitués ont une intensité moyenne; celles de symétrie A_1 sont faibles ou inactives (A'_1).

(4). Intensités IR des bandes de déformation Fe-C-O: seules les bandes $v_7(A''_{2\text{eq}})$ et $v_{11}(E'_{\text{eq}})$ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ont des intensités très fortes, l'autre bande $v_{12}(E'_{\text{ax}})$ a une intensité négligeable par rapport aux premières. L'examen des modes normaux de vibration (Fig. 7) fait apparaître que la déformation de chaque vibrateur Fe-C-O crée une variation du moment dipolaire $\partial\mu/\partial Q$ dirigée perpendiculairement à la liaison et dans le plan contenant les 3 atomes, c'est-à-dire *parallèlement au vecteur déplacement*: en effet, si le vecteur $\Delta\vec{\mu}$, variation du moment dipolaire moléculaire, était dirigé suivant l'axe des liaisons Fe-C-O, le vecteur résultant dans la vibration $A'_{2\text{eq}}$ serait nul, l'intensité de la bande $A'_{2\text{eq}}$ serait nulle. Si le vecteur $\Delta\vec{\mu}$ était dirigé perpendiculairement au plan de déformation Fe-C-O, l'intensité des bandes $A'_{2\text{eq}}$, E'_{eq} et E'_{ax} serait nulle. Certes, le vecteur $\Delta\vec{\mu}$ ne doit pas être dirigé rigoureusement selon le vecteur déplacement, mais la composante largement prépondérante est orientée ainsi.

Il reste à expliquer pourquoi la déformation $v_{12}(E'_{\text{ax}})$ ne crée qu'une variation négligeable du moment dipolaire moléculaire. La solution qui consisterait à dire que v_{11} et v_{12} se couplent, reportant toute l'intensité sur une seule des vibrations (v_{11}), est à écarter, puisque les intensités des bandes de déformation dans $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ sont très comparables. Une autre solution pourrait être que dans v_{12} la déformation d'un vibrateur Fe-C-O axial induirait dans l'autre vibrateur axial une variation du moment dipolaire de signe inverse: cette solution est aussi à rejeter parce que dans le monosubstitué $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ ce phénomène d'induction contraire ne peut se produire et que l'intensité de la bande de déformation Fe-C-O (E_{ax}) est également faible par rapport à celles des deux déformations des Fe-C-O équatoriaux.

Ainsi il ne reste apparemment qu'une solution: le $\partial\mu/\partial Q$ créé par les déformations des Fe-C-O axiaux est considérablement plus faible que le $\partial\mu/\partial Q$ créé par les déformations des Fe-C-O équatoriaux; en effet, admettant en première approximation que les diverses vibrations Fe-C-O sont suffisamment isolées par rapport aux vibrations voisines de même espèce de symétrie, on attendrait, si $(\partial\mu/\partial\delta)_{ax}$ (δ : coordonnée interne de déformation Fe-C-O) était égal à $(\partial\mu/\partial\delta)_{eq}$, des intensités dans les rapports 1, 1, 4/3 respectivement pour les vibrations $\nu_7(A''_{2eq})$, $\nu_{11}(E'_{eq})$, $\nu_{12}(E'_{ax})$: ces rapports sont à peu près observés pour A''_{2eq} et E'_{eq} (respectivement 1/2), non pour E'_{ax} (environ 0.01).

La raison exacte de cette différence profonde n'est pas bien comprise: elle ne tient pas à la présence en *trans* du CO axial d'un ligand tel que PR_3 largement différent de CO, puisque $Fe(CO)_5$ n'en contient pas. Les phénomènes analogues²⁰, qui sont observés avec $Mo(CO)_5L$, $Mn(CO)_5I$ et $Co(CO)_4M'R_3$ ($M' = Si, Ge, Sn, Pb$)²³, ne peuvent donc non plus être attribués aux ligands L, I ou $M'R_3$. [Dans $Mo(CO)_6$ il n'y a pas de distinction entre CO équatoriaux et CO axiaux]. Nous suggérons que la déformation E'_{ax} d'un vibreur Fe-C-O axial, qui s'effectue parallèlement à un plan de CO équatoriaux équivalents (3 dans le cas du fer et du cobalt, 4 dans le cas du molybdène et du manganèse), crée à la fois une variation du moment dipolaire sur les Fe-C-O axiaux (aussi importante que celle qui est créée par les déformations A''_{2eq} ou E'_{eq} des CO équatoriaux) et, par induction sur les Fe-C-O du plan équatorial, une variation de moment dipolaire aussi importante que la précédente mais de signe inverse.

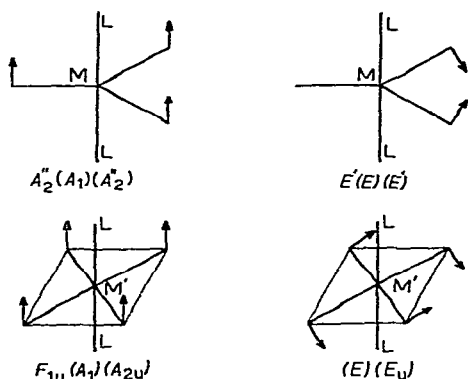


Fig. 8. Vibrations M-C-O des substitués des métaux carbonyle à forte intensité en IR et d'intensité très faible en Raman ($M = Fe, Co$; $M' = Mo, Mn$; $L = CO, PX_3$, halogène, $M'X_3$). Les espèces de symétrie, indiquées entre parenthèses, s'appliquent au mono- puis au di-substitué.

Cette suggestion respecte le fait expérimental que les liaisons Fe-C axiales sont quasi-identiques quant aux longueurs¹¹⁻¹⁴, aux constantes de force et, probablement, quant aux populations électroniques, aux liaisons Fe-C équatoriales; les $\partial\mu'/\partial Q$ ($\partial\mu'$ variation locale du moment dipolaire sur les atomes du vibreur Fe-C-O considéré) doivent aussi être quasi-identiques.

(5). La substitution des CO par des ligands plus basiques affecte les fréquences moyennes (pondérées d'après le degré de dégénérescence) des vibreurs C-O, Fe-C-O, Fe-C et C-Fe-C de la manière suivante, en passant de $Fe(CO)_5$ à *trans*- $Fe(CO)_3L_2$:

	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu/\nu$ (%)
C-O	-129	-7
Fe-C-O	+40	+7
Fe-C	+91	+20
C-Fe-C	0	0

On remarque que les carrés de ces variations relatives de fréquences donnent une bonne approximation des variations relatives de constantes de force. D'après un calcul récent¹⁸ tenant compte de tous les vibreurs de dérivés- PMe_3 du nickel carbonyle, on peut prévoir que l'augmentation de $k(\text{Fe}-\text{C})$ est $0.8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ et la diminution correspondante de $k(\text{C}-\text{O})$ $2.4\text{--}2.5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mme J. Henique et Melle D. Coindon pour leur assistance dans la préparation des complexes et les très nombreux examens spectrographiques effectués.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. JONES ET R. S. MCDOWELL, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 248.
- 2 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *C.R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 4065.
- 3 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 4 H. STAMMREICH, O. SALA ET Y. TAVARES, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 856.
- 5 C. W. F. T. PISTORIUS ET P. C. HAARHOFF, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1439.
- 6 W. F. EDGELL, J. HUFF, J. THOMAS, H. LEHMAN, C. ANGELL ET G. ASATO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1254.
- 7 R. S. MCDOWELL ET L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 3321.
- 8 W. F. EDGELL, W. E. WILSON ET R. SUMMITT, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 863.
- 9 W. F. EDGELL, C. C. HELM ET R. E. ANACREON, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2039.
- 10 W. F. EDGELL ET M. P. DUNKLE, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 452.
- 11 J. DONOHUE ET A. CARON, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 603.
- 12 M. I. DAVIS ET H. P. HANSON, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 775.
- 13 J. DONOHUE ET A. CARON, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 777.
- 14 A. ALMENNINGEN, A. HAALAND ET K. WAHL, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2245.
- 15 F. A. COTTON ET R. V. PARISH, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440.
- 16 G. BOUQUET ET M. BIGORGNE, *Spectrochim. Acta Part A*, 23 (1967) 1231.
- 17 G. BOUQUET, A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *J. Mol. Struct.*, 1 (1967-8) 211.
- 18 A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 67 (1970) 107.
- 19 M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 20 M. BIGORGNE, A. LOUTELLIER ET M. PANKOWSKI, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 201.
- 21 L. H. JONES, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1899.
- 22 M. BIGORGNE, *C.R. Acad. Sci.*, 251 (1960) 355.
- 23 O. KAHN ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137.