

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 331–338
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES D'ADDITION DES METAUX HALOCARBONYLE ET HALONITROSYLE AVEC LES ACIDES DE LEWIS

MAREK PAŃKOWSKI *, MICHAËL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

et YVES CHAUVIN

Institut Français du Pétrole, 1 et 4, Avenue du Bois Préau, 92502 Rueil-Malmaison (France)

(Reçu le 28 octobre 1975)

Summary

This work deals with the reactions of metal carbonyl-halide adducts with Lewis acids $[M(X \rightarrow \text{Lewis acid})(CO)_aL_b]$ ($L = PR_3, \pi\text{-Cp}$). Results are given regarding electric conductivity measurements in solution and IR spectra, as well as the preparation and study of a new class of metal nitrosyl-halide adducts, $[M(X \rightarrow \text{Lewis acid})(NO)_aL_b]$. A classification of Lewis acids is attempted following their electron-acceptor properties.

Résumé

Ce travail présente des résultats complémentaires sur les complexes $M(X \rightarrow \text{acide de Lewis})(CO)_aL_b$ ($L = PR_3, \pi\text{-Cp}$): conductivité électronique, spectres IR ainsi que la préparation d'une nouvelle classe de complexes des halogénures de métaux nitrosyle, $M(X \rightarrow \text{acide de Lewis})(NO)_aL_b$. Une classification des acides de Lewis est proposée d'après leur caractère accepteur dans ces complexes.

Introduction

Il est connu que l'action combinée des acides de Lewis et des halogénures métalliques, en particulier les métaux halocarbonyle, permet de réaliser avec de bons rendements les opérations telles que l'oligomérisation des oléfines [1] ou leur métathèse [2,3].

Dans le but de déterminer le processus d'action des acides de Lewis de ces systèmes, nous avons entrepris l'étude systématique de la réactivité des halocomplexes carbonyle avec les acides de Lewis [4,5], et présentons ici les nouveaux résultats obtenus.

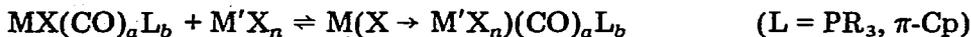
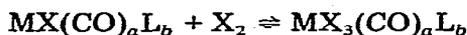
TABLEAU 1

FREQUENCES (cm^{-1}) DES BANDES C—O DES COMPLEXES D'ADDITION DES ACIDES DE LEWIS AVEC LES COMPLEXES CARBONYLE DIHALOGENES

	$\nu(\text{C—O})(B_1)$	$\nu(\text{C—O})(A_1)$
$\text{FeBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^a$	1973F	2026F
$\text{FeBr}(\text{Br} \rightarrow \text{AlBr}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	1998F	2045F
$\text{Fe}(\text{Br} \rightarrow \text{AlBr}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	2023F	2064F
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2^b$	1983F	2049F
$\text{RuCl}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	2006F	2066F
$\text{Ru}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	2024F	2080F
$\text{NiI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2^c$	—	2021F
$\text{NiI}(\text{I} \rightarrow \text{GaI}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	—	2050F
$\text{Ni}(\text{I} \rightarrow \text{GaI}_3)_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	—	2067F

^a Solvant CH_2Br_2 . ^b Solvant CH_2Cl_2 . ^c Solvant CHCl_3

Il a été établi précédemment que les halogènes X_2 [4] et les halogénures $\text{M}'\text{X}_n$ [5] (AlX_3 , FeCl_3 , SbCl_5) forment avec les halocarbonyles $\text{MX}(\text{CO})_a\text{L}_b$ des complexes dans lesquels l'halogène X du complexe carbonyle se trouve ponté entre le métal M et l'acide de Lewis. Ces nouveaux complexes sont représentés par les formules suivantes:



D'une façon générale ils sont détectés par l'examen de leurs spectres IR dans la région des vibrations de leurs ligands CO: le spectre dans cette région garde le même aspect quant à la forme et à l'intensité des bandes avant et après addition de l'acide de Lewis, mais se trouve décalé de 6 à 26 cm^{-1} environ vers les hautes fréquences après l'addition.

C'est le sens de cette variation et l'examen UV de certains de ces complexes qui ont permis de proposer le type de liaison entre le complexe halocarbonyle et l'acide de Lewis.

Dans cet article, nous présentons une étude portant sur:

- (a) la nature des composés formés lorsque le métal halocarbonyle renferme deux atomes d'halogène,
- (b) un complément d'information sur la structure de ces composés, obtenu par

TABLEAU 2

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE MOLAIRE ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) DE COMPLEXES HALOCARBONYLE

Solutions à 10^{-3}M ; 20°C, solvant CH_2Cl_2

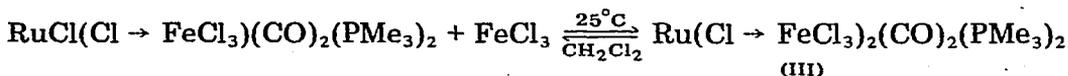
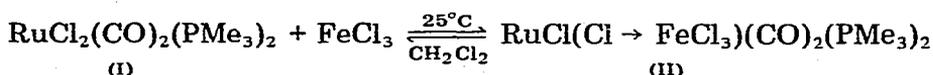
$\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	2.3
$\text{Fe}(\text{I}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	3.0
$\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$	0.2
$\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}$	0.53
$\text{FeCl}(\text{CO})_2\text{Cp}$	1.1
$\text{Fe}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2.3
$[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$	19.2
$[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}_3$	22.2

l'étude de la conductivité de leurs solutions et celle de leurs spectres IR,
 (c) la préparation des complexes halonitrosyle,
 (d) enfin le classement de la série étudiée d'acides de Lewis.

Résultats

(a) Si le métal halocarbonyle renferme deux atomes d'halogène, ce qui est le cas des complexes bivalents suivants du nickel, du fer et du ruthénium: $\text{NiI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ [6], $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 1, 2$) [7] et $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ [8], on observe d'abord la complexation d'un seul ligand halogène ($\Delta\nu(\text{C}-\text{O}) + 20 \text{ cm}^{-1}$), puis, par augmentation de la concentration de l'acide de Lewis, la complexation du 2ème ligand halogène ($\Delta\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{total}} + 40 \text{ cm}^{-1}$) (Tableau 1).

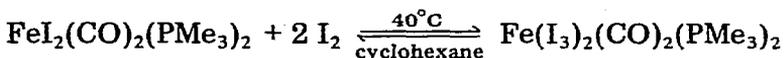
Le complexe octaédrique du ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ * illustre cette suite de réactions réversibles:



Des suites de réactions analogues ont été observées avec tous les complexes dihalogénés étudiés. La Fig. 1 représente l'évolution du spectre de $\text{FeBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ quand on l'additionne de AlBr_3 .

Ces complexes sont obtenus en solution dans CH_2Cl_2 et en présence d'un excès d'acide de Lewis, ce qui n'a pas permis de les séparer.

Il a été observé que, d'une façon tout à fait générale, ces réactions d'addition moléculaire sont réversibles. Par exemple la constante d'équilibre dans la réaction suivante [4]:



$$\text{est: } K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{I}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]}{[\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2][\text{I}_2]^2} = 1300 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

(b) La mesure de la conductivité électrique du complexe $\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}$ [4] n'est possible que sur des solutions contenant de l'iode libre en excès du fait de la dissociation du complexe perhalogéné en I_2 et $\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$. La conductivité molaire du $\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$ est $\Lambda = 0.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, celle du $\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}$ est $\Lambda = 0.53 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Ces valeurs de Λ sont très différentes de celles des complexes ioniques tels que $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2][\text{I}_3]$ ($\Lambda = 31.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Il en est de même avec $\text{Fe}(\text{I}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$ (Tableau 2). On en conclut que les complexes d'addition moléculaire étudiés sont non polaires, ce qui est en accord avec la formulation présentée précédemment [4].

De même l'existence dans ces complexes de groupements X_3 lorsque l'acide de Lewis est X_2 a été confirmée par l'étude IR en basse fréquence de FeI_3 -

* De configuration: Cl_2 -cis; $(\text{CO})_2$ -cis; $(\text{PMe}_3)_2$ -trans [8].

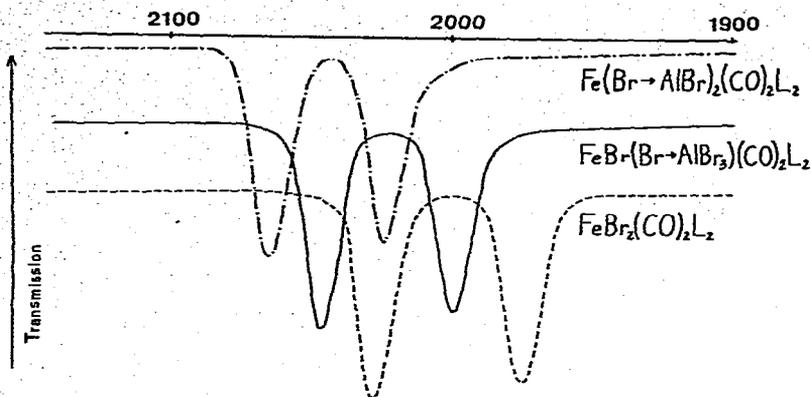
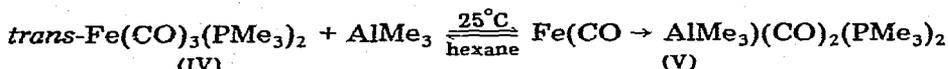


Fig. 1. L'évolution du spectre de $\text{FeBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ quand on l'additionne de AlBr_3 .

$(\text{CO})_2\text{Cp}^*$: par rapport à $\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$ il présente dans cette région 2 bandes supplémentaires à 169TF et 93F cm^{-1} (Tableau 3). Les autres bandes d'extension symétrique $\text{Fe}-\text{I}$ (199 cm^{-1}) et de déformation des angles autour du métal central restent pratiquement inchangées en fréquence. Les deux nouvelles bandes IR observées avec le complexe $\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}$ correspondent à deux vibrations du groupe I_3 . Nous avons attribué la plus forte de ces bandes, 169 cm^{-1} , en raison de son intensité, à la vibration d'extension asymétrique $\text{I}-\text{I}$, par comparaison avec les attributions connues [9] pour $[\text{NBu}_4][\text{I}_3]$ (140TF cm^{-1}) et CsI_3 (152TF cm^{-1}), l'autre à 93 cm^{-1} pourrait être la déformation $\text{I}-\text{I}-\text{I}$ (située à 64 cm^{-1} dans CsI_3).

En résumé, la bande à 199 cm^{-1} indique l'existence d'une liaison $\text{Fe}-\text{I}$, celle à 169 cm^{-1} , celle du groupe I_3 , ce qui conduit à la représentation $\text{Fe}-\text{I}-\text{I}-\text{I}$.

Un troisième argument en faveur de la représentation proposée est offert par la comparaison des spectres IR ($\text{C}-\text{O}$) des complexes carbonyle halogénés et non halogénés avec les acides de Lewis. Nous avons préparé un complexe, V, appartenant à cette dernière catégorie au cours de la réaction suivante:



Deux CO terminaux du complexe V sont relevés de 34 cm^{-1} en moyenne (Tableau 4) d'une façon analogue aux fréquences de vibration CO des complexes

TABLEAU 3

FREQUENCES (cm^{-1}) DES BANDES IR DANS LA REGION $300-40\text{ cm}^{-1}$ DE COMPLEXES MONO- ET TRIODES

Spectres en phase solide (dispersion dans le polyéthylène); Interféromètre Beckman FS-720

$\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$	202F		151m	132m	117F		62F	50m
$\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}$	199F	169TF	156(ép)	132F	114m	93F	68F	56F

* L'étude IR a été faite sur le produit ne contenant pas d'iode en excès. Analyse: tr.: C, 15.10; H, 0.89; I, 69.34. $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{I}_3\text{O}_2$ calc.: C, 15.10; H, 0.89; I, 68.30%.

TABLEAU 4

FREQUENCES (cm^{-1}) DES BANDES C—O DES COMPLEXES CARBONYLE NON HALOGENES

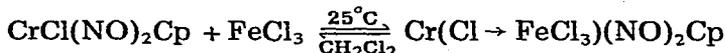
Solvant hexane

	$\nu(\text{C—O})_{\text{terminaux}}$	$\nu(\text{C—O})_{\text{pont}}$
<i>trans</i> -Fe(CO) ₃ (PMe ₃) ₂	1967 ^a	1877TF
Fe(CO→AlMe ₃)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ ^b	1977F	1905TF 1763F

^a Visible seulement en Raman [16]. ^b De configuration bipyramide-trigonale (deux ligands phosphines en position *trans*).

halocarbonyle avec les acides de Lewis. Cependant ces derniers complexes se distinguent nettement des complexes du type V, en ce qui concerne le nombre et la symétrie des CO terminaux restants qui sont modifiés avec le complexe V (par rapport au complexe de départ IV) et surtout par la présence d'un CO pont dans le complexe V. La fréquence du CO pont est fortement abaissée (-144 cm^{-1}) par rapport aux fréquences des CO du complexe initial IV, par suite du transfert d'électrons de la liaison CO du complexe initial vers l'acide de Lewis: $\text{M—CO} \rightarrow \text{AlMe}_3$ [10].

(c) Le comportement des complexes halonitrosyle, parents très proches des complexes halocarbonyle, a été testé vis-à-vis des acides de Lewis. Le complexe $\text{CrCl}(\text{NO})_2\text{Cp}$ [11a] réagit avec un excès de FeCl_3 suivant la réaction:



L'augmentation des fréquences de vibration NO, 22 cm^{-1} (Tableau 5) par rapport à celles du composé de départ est du même ordre que pour les composés $\text{FeCl}(\text{CO})_2\text{Cp}$ et $\text{Fe}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$ (24.5 cm^{-1}). Dans le cas du complexe dichloré $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PMe}_3)_2$ [11b] la différence de fréquence moyenne NO entre ce complexe et son composé d'addition avec FeCl_3 est 40 cm^{-1} (Tableau 5), ce qui indique que chaque ligand chloré est coordonné à une molécule d'acide de Lewis. La formule du composé d'addition est donc : $\text{Mo}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)_2(\text{NO})_2(\text{PMe}_3)_2^*$. Ainsi les complexes halonitrosyle réagissent avec les acides de Lewis de la même façon que les complexes halocarbonyle.

TABLEAU 5

FREQUENCES (cm^{-1}) DES BANDES N—O DES COMPLEXES D'ADDITION ENTRE LES COMPLEXES HALONITROSYLE ET FeCl_3 Solvant CH_2Cl_2

	$\nu(\text{N—O})(B_1)$	$\nu(\text{N—O})(A_1)$
$\text{CrCl}(\text{NO})_2\text{Cp}$	1715F	1821F
$\text{Cr}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)(\text{NO})_2\text{Cp}$	1738F	1842F
$\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PMe}_3)_2$	1658F	1782F
$\text{Mo}(\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3)_2(\text{NO})_2(\text{PMe}_3)_2$	1706F	1814F

* Dans une publication récente [12] Bencze et Markó ont décrit la préparation d'un composé analogue de formule $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot 2 \text{AlCl}_3$.

TABLEAU 6

FREQUENCES (cm^{-1}) DES BANDES C—O DES COMPLEXES D'ADDITION DES ACIDES DE LEWIS AVEC $\text{FeX}(\text{CO})_2\text{Cp}$

Solvant CH_2X_2 (X = halogène du dérivé carbonyle)

	$\nu(\text{C—O})(B_1)$	$\nu(\text{C—O})(A_1)$
$\text{FeCl}(\text{CO})_2\text{Cp}^a$	2008F	2054F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{SbCl}_5)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2037F	2076F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{AlCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2035F	2077F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{FeCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2035F	2076F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{MoCl}_5)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2034F	2076F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{GaCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2034F	2076F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{NbCl}_5)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2029F	2071F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{SnCl}_4)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2027F	2069F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{InCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2024F	2070F
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{TiCl}_4)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2025F	2069F
$\text{FeCl}_3(\text{CO})_2\text{Cp}^b$	2022F	2063F
$\text{FeBr}(\text{CO})_2\text{Cp}^c$	2002F	2048F
$\text{Fe}(\text{Br}\rightarrow\text{AlBr}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2028F	2070F
$\text{Fe}(\text{Br}\rightarrow\text{FeBr}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2027F	2068F
$\text{FeBr}_3(\text{CO})_2\text{Cp}^b$	2015F	2054F
$\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}^d$	1992F	2036F
$\text{Fe}(\text{I}\rightarrow\text{AlI}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2017F	2056F
$\text{Fe}(\text{I}\rightarrow\text{GaI}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	2016F	2056F
$\text{FeI}_3(\text{CO})_2\text{Cp}^b$	2010F	2048F

^a $\text{FeCl}(\text{CO})_2\text{Cp}$ /cyclohexane 2010.5F, 2053.0. ^b Cyclohexane. ^c $\text{FeBr}(\text{CO})_2\text{Cp}$ /cyclohexane 2007.5, 2048.5. ^d $\text{FeI}(\text{CO})_2\text{Cp}$ /cyclohexane 2001.5, 2041.0.

(d) La gamme des acides de Lewis a été élargie à d'autres halogénures métalliques, les catalyseurs Friedel et Crafts $\text{M}'\text{X}_3 = \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{AlI}_3, \text{GaCl}_3, \text{GaI}_3, \text{InCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{FeBr}_3$; $\text{M}'\text{X}_4 = \text{TiCl}_4, \text{SnCl}_4$; $\text{M}'\text{X}_5 = \text{NbCl}_5, \text{SbCl}_5, \text{MoCl}_5$.

Ceux-ci ont été mis en réaction avec un complexe "témoin", $\text{FeX}(\text{CO})_2\text{Cp}$, dans le solvant CH_2X_2 à 25°C (X = halogène du même type).

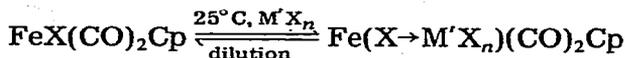


TABLEAU 7

FREQUENCES $\nu(\text{Fe—C})$ ET $\delta(\text{Fe—C—O})$ (cm^{-1}) DES COMPLEXES D'ADDITION DES ACIDES DE LEWIS $\text{Fe}(\text{X}\rightarrow\text{M}'\text{X}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$

Solvant CH_2X_2 (X halogène du dérivé carbonyle)

	$\delta(\text{Fe—C—O})$			$\nu(\text{Fe—C})$	
$\text{FeCl}(\text{CO})_2\text{Cp}$	603TF	565TF	534TF	479m	437m
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{FeCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	585TF	555TF	523TF	465m	^a
$\text{Fe}(\text{Cl}\rightarrow\text{GaCl}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	584TF	553TF	521TF	462m	^a
$\text{FeBr}(\text{CO})_2\text{Cp}$	604TF	566TF	538TF	478m	438m
$\text{Fe}(\text{Br}\rightarrow\text{AlBr}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	^a	554TF	523TF	470m	^a
$\text{Fe}(\text{Br}\rightarrow\text{FeBr}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$	595TF	557TF	530TF	471m	429m

^a Bandes $\text{M}'\text{—X}$ provenant de l'acide de Lewis en excès.

TABLEAU 8

DIFFERENCES $\Delta\nu(\text{C—O})$ (cm^{-1}) ENTRE LES FREQUENCES MOYENNES C—O DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{X} \rightarrow \text{M}'\text{X}_n)(\text{CO})_2\text{Cp}$

SbCl ₅	25.5				
AlCl ₃	25.0	AlBr ₃	24.0	AlI ₃	22.5
FeCl ₃	24.5	FeBr ₃	22.5		
MoCl ₅	24.0				
GaCl ₃	24.0			GaI ₃	20.5
NbCl ₅	19.0				
SnCl ₄	17.0				
InCl ₃	16.0				
TiCl ₄	16.0				
HgCl ₂	~10.0 [13]				
Cl ₂	10.0	Br ₂	6.5	I ₂	8.3

Les complexes d'addition moléculaire étudiés ont été caractérisés par leurs spectres IR dans la région des vibrations C—O (Tableau 6) et, pour certains d'entre eux, dans la région des vibrations Fe—C et des déformations Fe—C—O (Tableau 7).

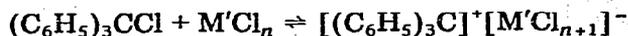
On observe une augmentation des fréquences $\nu(\text{C—O})$ et un abaissement des fréquences $\nu(\text{M—C})$ et $\delta(\text{M—C—O})$ à la suite de la formation des complexes d'addition; l'allure générale des spectres n'est changée ni quant au nombre ni quant aux intensités relatives des bandes IR. Les autres bandes IR des complexes $\text{FeX}(\text{CO})_2\text{Cp}$ dans la région 4000—350 cm^{-1} ne sont pas affectées.

La différence $\Delta\nu(\text{C—O})$ entre les fréquences moyennes CO des complexes d'addition $\text{Fe}(\text{X} \rightarrow \text{M}'\text{X}_n)(\text{CO})_2\text{Cp}$ et celles des complexes $\text{FeX}(\text{CO})_2\text{Cp}$, dont les premiers dérivent, correspond à un déplacement de la charge électronique du système des liaisons MCO, vers l'acide de Lewis le long de la liaison métal—halogène. L'effet accepteur de $\text{M}'\text{X}_n$ sur les déplacements de la charge à l'intérieur des liaisons CO est beaucoup moins important que dans le cas des complexes à liaison $\text{M} \rightarrow \text{M}'$: $(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgCl}_2$ [13,17], $\text{Cp}(\text{PR}_3)(\text{CO})\text{Co} \rightarrow \text{M}'\text{X}_n$ [18], pour lesquels $\Delta\nu(\text{C—O})$ varie entre 70 et 100 cm^{-1} . Dans les complexes étudiés ici, le groupe $\text{X} \rightarrow \text{M}'\text{X}_n$ se comporte comme un pseudohalogène d'électronégativité supérieure à celle de X, d'où une plus grande fragilité de la liaison $\text{M—XM}'\text{X}_n$ que de la liaison M—X .

Ce déplacement supplémentaire de la charge électrique dépend de la nature de l'acide de Lewis $\text{M}'\text{X}_n$. Il peut être estimé approximativement sur la base de la correspondance 1 e/100 cm^{-1} observée sur des complexes comparables*.

Le Tableau 8 permet alors d'établir un classement des acides de Lewis dans l'ordre de leur pouvoir électroattracteur relatif: $\text{SbCl}_5 \approx \text{AlCl}_3 \approx \text{FeCl}_3 > \text{MoCl}_5 \approx \text{GaCl}_3 \approx \text{AlBr}_3 > \text{FeBr}_3 \approx \text{AlI}_3 > \text{GaI}_3 > \text{NbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{InCl}_3 \approx \text{TiCl}_4 > \text{HgCl}_2 \approx \text{Cl}_2 > \text{I}_2 > \text{Br}_2$.

Ce classement d'acides de Lewis est identique à celui établi par Cotter et Evans [14] pour certains d'entre eux: SbCl_5 , FeCl_3 , SnCl_4 , HgCl_2 , à partir des valeurs décroissantes des constantes d'équilibre dans les réactions:



* $[\text{MnI}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]^0$, 1936F, 1857F [7]; $[\text{FeI}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]^+$, 2042F, 1985F [7] et $[\text{Ti}(\text{CO})_2\text{Cp}_2]^0$, 1975F, 1897F [19]; $[\text{V}(\text{CO})_2\text{Cp}_2]^+$ 2050F, 2010F cm^{-1} [20].

de plus, il se recouvre bien avec le classement général [15] établi d'après leur activité dans les réactions Friedel et Crafts.

L'analogie de ces classements confirme notre conclusion précédente [5] au sujet du mode d'action des acides de Lewis dans l'activation des métaux halocarbonyle au cours des réactions catalytiques: formation de sites vacants par labilisation des liaisons métal-halogène sous l'influence des acides de Lewis.

Bibliographie

- 1 G. Lefèbvre et Y. Chauvin, dans R. Ugo (Réd.), *Aspects of homogeneous catalysis*, Vol. 1, Carlo Monfredi, Milano, 1970, p. 108.
- 2 L. Bencze et L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 271.
- 3 J.L. Bihou, J.M. Basset et R. Mutin, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 64.
- 4 M. Pańkowski et M. Bigorgne, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1809.
- 5 M. Pańkowski, B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 155.
- 6 M. Pańkowski et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 397.
- 7 M. Pańkowski, Thèse de Doctorat, 1973.
- 8 M.S. Lupin et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 791.
- 9 S.G.W. Ginn et J.L. Wood, *Chem. Commun.*, (1965) 262.
- 10 J.C. Kotz et C.D. Turnispeed, *Chem. Commun.*, (1970) 41.
- 11 (a) T.S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38; (b) W.B. Hughes et E.A. Zuech, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 471.
- 12 L. Bencze et L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) C19.
- 13 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 341.
- 14 J.L. Cotter et A.G. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2988.
- 15 R.E. Burk, XII Report Committee on Catalysis. National Research Council, Wiley, New-York, 1940, p. 251.
- 16 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 211.
- 17 D.M. Adams, D.J. Cook et R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1067.
- 18 A.J. Oliver et W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2653.
- 19 J.G. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1287.
- 20 F. Calderazzo et S. Bacciarelli, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 721.