

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE LA LIAISON OLEFINIQUE DANS LES COMPLEXES π -TETRACARBONYLFER-OLEFINE

M. BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination; Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue P. et M. Curie, Paris 5 (France)

(Reçu le 10 juin 1976)

Summary

A series of complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ [$\text{ol} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{X}_4, \text{cis-}$ and $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{HCl}_3$, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, vinylene carbonate, acenaphthylene, divinylsulfone, $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{COOH}$)] has been synthesized, for the first time for four of them ($\text{ol} = \text{C}_2\text{HCl}_3, \text{C}_2\text{Br}_4$, vinylene carbonate, divinylsulfone), using Weiss's method, in order to make a vibrational study, and, more particularly, to detect the band assignable to the olefinic vibration. This was done by determining in every case the "frequency $\text{C}-----\text{C}$ decoupled", i.e. the frequency of the olefinic vibration assuming that the vibration is not coupled to any other. The coupling between $\nu(\text{C}-----\text{C})$ and $\delta(\text{CH}_2)$ or $\delta(\text{CH})$ varies considerably from one complex to another. However the method leads to unambiguous results and produces a very regular relation of $\nu(\text{C}-----\text{C})_{\text{dec}}$ vs. $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{mean}}$. This relationship is confirmed by the concomitant variation of $\nu[\text{Fe}-\text{C}(\text{ol})]$.

It appears that the decrease in the olefinic frequency is much more important (260 to 370 cm^{-1}) than generally admitted (about 100 cm^{-1}), which suggests that the coordinated olefinic bond is nearer a single bond than a double bond (bond order between $5/4$ and $3/2$, depending on the complex). These results agree with the known lengthening of the coordinated olefinic bonds. From the values of $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$, between free olefin and coordinated olefin, and of $\Delta\nu(\text{C}-\text{O})$, between $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$, σ and π transfers between the olefin and the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ group have been determined for each olefin.

Résumé

Une vingtaine de complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ [$\text{ol} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{X}_4, \text{cis-}$ et $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{HCl}_3$, acide maléique, anhydride maléique, acide fumarique, carbonate de vinylène, acénaphthylène, divinylsulfone, $\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{COOH}$)] ont été synthétisés, dont quatre nouvellement ($\text{ol} = \text{C}_2\text{HCl}_3, \text{C}_2\text{Br}_4$, carbonate de vinylène, divinylsulfone), par la méthode de Weiss, dans le but d'en

faire l'étude vibrationnelle, et, plus particulièrement, de détecter la bande attribuable à la vibration oléfinique dans ces complexes. Ce résultat a été obtenu en déterminant, dans chaque cas, la "fréquence C-----C découplée", c'est-à-dire celle que présenterait le complexe si cette vibration n'était couplée à aucune autre. Le couplage entre la vibration $\nu(\text{C-----C})$ et la vibration $\delta(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CH})$ du complexe est extrêmement variable d'un composé à l'autre. Néanmoins le procédé est inambigu et fournit une relation très régulière de $\nu(\text{C-----C})_{\text{dec}}$ en fonction de $\nu(\text{C-O})_{\text{moyen}}$. Cette relation est confirmée par la variation concomitante de $\nu[\text{Fe-C(ol)}]$.

Il apparaît que l'abaissement de la fréquence oléfinique est bien supérieure (260 à 370 cm^{-1}) à celui qui est généralement admis (environ 100 cm^{-1}), ce qui place la liaison oléfinique coordonnée plus près d'une simple liaison que d'une double liaison (ordre de liaison compris entre $5/4$ et $3/2$, selon les cas). Ces résultats sont en accord avec les allongements connus des liaisons oléfiniques coordonnées. A partir des valeurs de $\Delta\nu(\text{C=C})$ entre oléfine libre et oléfine coordonnée et de $\Delta\nu(\text{C-O})$ entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$, les transferts σ et π entre l'oléfine et le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ont été déterminés pour chaque oléfine.

L'importance scientifique et industrielle des complexes qui se forment entre un métal et une oléfine n'a cessé de croître durant ces trente dernières années environ. La littérature scientifique est tellement abondante sur ce sujet que la parution récente d'une revue d'ensemble très bien fournie et documentée sur les spectres vibrationnels des complexes métal-oléfine par Davidson [1] d'une part, d'autre part de l'excellent et très complet ouvrage de Herberhold [2] sur tout ce qui concerne ces complexes, a été une aide inappréciable pour beaucoup. De la lecture de cette revue et de ce livre il ressort que, même si l'on s'en tient aux complexes monooléfiniques, il y a une sorte de décalage, sinon d'opposition, entre les résultats obtenus de la diffraction des rayons X et de la RMN en particulier et ceux obtenus par spectroscopie vibrationnelle. Les premiers établissent de façon assez générale que la liaison oléfinique dans le complexe, qui est bien au centre de la recherche dans ce domaine, s'est notablement allongée, se rapprochant d'une liaison entre carbones aliphatiques; la RMN confirme cette interprétation, montrant qu'il s'établit un retour important de charge électronique du métal vers les atomes de carbone. Au contraire, dans presque toutes les publications relatant des résultats spectroscopiques, l'accent est mis sur le faible abaissement de fréquence de la liaison C=C par coordination. Les deux-cents exemples cités dans l'ouvrage d'Herberhold [2] montrent un abaissement compris entre 11 et 187 cm^{-1} et dont la moyenne est 110 cm^{-1} .

Un seul cas semble faire exception: c'est celui de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ [ou du sel de Zeise, $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$] pour lequel on ne savait s'il fallait placer la bande C-----C à 1200 ou 1500 cm^{-1} . Les différents auteurs [5, 23] se sont mis d'accord pour interpréter ces deux bandes comme résultat d'un couplage de C-----C avec la déformation HCH.

Tous les exemples étudiés jusqu'à maintenant souffrent de posséder, en dehors de C-----C, des vibrateurs susceptibles d'avoir leurs fréquences dans la région 1500 — 1200 cm^{-1} , de sorte que l'attribution ne peut être sûre. En particulier, les oléfines examinées ont un groupe CH_2 ou des groupes substituants CH_3 vibrant

dans ces régions. La règle est alors de dire que la bande C-----C est la première bande située au-dessous de 1600 cm^{-1} , ce qui n'est pas toujours convaincant.

Dans le travail présenté ici, un choix d'oléfines a été fait, exemptes autant que possible du défaut signalé plus haut. Elles ont pour beaucoup une symétrie élevée et un petit nombre d'atomes, ce qui devrait permettre de raisonner sur un faible nombre de bandes de vibration parfaitement identifiées au moins dans le ligand libre.

Au moyen de ces oléfines, une série de complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ ont été synthétisés et étudiés en Raman et en IR. Malheureusement les solutions des complexes obtenus, sauf $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$, ne sont pas stables sous le rayonnement du laser pour les études Raman, et ainsi la détection des vibrations symétriques n'a pu être faite avec sécurité. Dans ces complexes, le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ joue le rôle de témoin, grâce à ses vibreurs C—O, des modifications d'ensemble subies par l'oléfine lors de sa coordination.

Les résultats obtenus concernent les fréquences des vibrations C-----C et leur relation homogène avec celles des vibrations C—O et des vibrations Fe—C(ol). Une estimation des transferts σ et π entre l'oléfine et le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ a été faite pour la série des oléfines étudiées.

Considérations de symétrie

Dans tous les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$, comme le montrent les études de structure [3,4] aux rayons X, le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ a la symétrie locale C_{2v} , l'oléfine les différentes symétries locales suivantes: D_{2h} pour C_2H_4 , C_2Cl_4 et C_2Br_4 ; C_{2v} pour *cis*-CHCl=CHCl, *cis*-CHBr=CHBr, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, l'acide maléique, l'anhydride maléique, le carbonate de vinylène; C_{2h} pour *trans*-CHCl=CHCl, *trans*-CHBr=CHBr, l'acide fumarique; C_s pour $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, acénaphthylène.

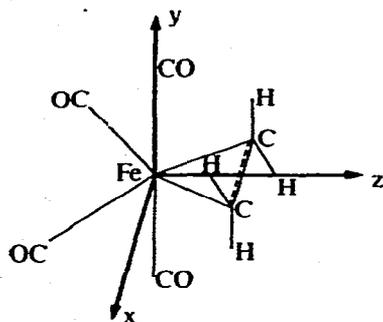
Les symétries moléculaires doivent être précisées par le choix des axes (Fig. 1).

Nous reprenons le choix de Davidson et al. [5] qui conserve à la molécule $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ mêmes directions des axes x, y et z que dans C_2H_4 libre, et nous conservons ces directions d'axes pour tous les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$:

Oléfine-type	Groupe de symétrie de l'oléfine	Groupe de symétrie du complexe	Éléments de symétrie conservés
C_2H_4	D_{2h}	C_{2v}	$C_2(z)$, $\sigma(zx)$, $\sigma(yz)$
<i>cis</i> -CHCl=CHCl	C_{2v}	C_s	$\sigma(yz)$
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	C_{2v}	C_s	$\sigma(zx)$
<i>trans</i> -CHCl=CHCl	C_{2h}	C_2	$C_2(z)$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	C_s	C_1	(E)

Il en résulte que dans le premier groupe la vibration B_1 des CO concerne uniquement les CO du plan équatorial (zx) et la vibration B_2 uniquement les CO du plan vertical (yz); cette terminologie est donc la même que celle que nous avons choisie initialement [6].

Avec cet arrangement les groupes de symétrie des complexes, C_{2v} , C_s , C_2 et C_1 , sont sous-groupes à la fois des groupes de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et de l'oléfine considérée (Schéma 1).

Fig. 1. Choix des axes pour les molécules $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ole})$.

SCHEMA 1

Groupe de l'oléfine	Groupe du complexe	Groupe de $\text{Fe}(\text{CO})_4$
D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}
C_{2v}	C_s	C_{2v}
C_{2h}	C_2	C_{2v}
C_s	C_1	C_{2v}

Comme par ailleurs C_{2v} , C_{2h} et C_s sont des sous-groupes de D_{2h} (colonne oléfine), il résulte que C_s , C_2 et C_1 sont des sous-groupes de C_{2v} (colonne complexe). Il est alors possible de déterminer de façon homogène pour tous les complexes monooléfiniques des corrélations vibrationnelles, permettant de passer sans difficulté d'un type de complexe à l'autre.

Le Tableau 1 indique les espèces de symétrie des bandes correspondantes des ligands étudiés. Le Tableau 2 indique les corrélations ligand \rightarrow complexe. Ces deux tableaux permettent d'établir, au moyen du Schéma 2 par exemple, qu'il existe une bande B_2 de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ correspondant à une bande A' de $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

TABLEAU 1

CORRELATIONS ENTRE LES VIBRATIONS DES LIGANDS DERIVES DE C_2H_4

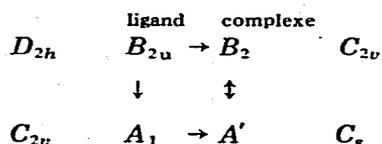
Ligand \rightarrow Ligand				
C_2H_4	<i>cis</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	CH_2Cl_2	<i>trans</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{X}$
D_{2h}	$C_2(y)$ C_{2v}	$C_2(x)$ C_{2v}	$C_2(z)$ C_{2h}	$\sigma(xy)$ C_s
A_g	A_1	A_1	A_g	A'
B_{1g}	B_1	B_2	A_g	A'
B_{2g}	A_2	B_1	B_g	A''
B_{3g}	B_2	A_2	B_g	A''
A_u	A_2	A_2	A_u	A''
B_{1u}	B_2	B_1	A_u	A''
B_{2u}	A_1	B_2	B_u	A'
B_{3u}	B_1	A_1	B_u	A'

TABLEAU 2
CORRELATIONS ENTRE LES VIBRATIONS DES LIGANDS ET CELLES DE LEURS COMPLEXES

Ligand → complexe							
C_2H_4	$C_2(z)$	$cis-C_2H_2Cl_2$	$\sigma(yz)$	CH_2CCl_2	$\sigma(zx)$	$trans-C_2H_2Cl_2$	
D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_s	C_{2v}	C_s	C_{2h}	C_2
A_g	A_1	A_1	A'	A_1	A'	A_g	A
B_{1g}	A_2	A_2	A''	A_2	A''	B_g	B
B_{2g}	B_1	B_1	A''	B_1	A'	A_u	A
B_{3g}	B_2	B_2	A'	B_2	A''	B_u	B
A_u	A_2						
B_{1u}	A_1						
B_{2u}	B_2						
B_{3u}	B_1						

(*cis*-CHCl=CHCl); il s'agit en l'occurrence de la vibration de déformation des vibrateurs CH dans le plan ou de la vibration d'extension C—Cl.

SCHEMA 2



Dénombrement des bandes de vibration

Il est commode de considérer que les bandes de vibration des molécules $M(CO)_4(ol)$ sont celles additionnées des groupes $M(CO)_4$ et (ol) auxquelles il faut ajouter les six vibrations correspondant aux translations et aux rotations pures de l'oléfine si elle était libre.

Nous prenons comme oléfine de référence C_2H_4 puisque le Tableau 1 permet aisément de passer aux autres moins symétriques. Les douze vibrations de C_2H_4 libre ont les dénominations suivantes:

$$\Gamma^{ol} = 3A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + A_u + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

Toutes les bandes de l'oléfine changent de dénomination dans le complexe qui n'a jamais une symétrie aussi élevée que D_{2h} . De même elles changent généralement avec $M(CO)_4$. Un tableau analogue au Tableau 2 fournit la correspondance.

Les 21 vibrations de $M(CO)_4$ sont:

$$\Gamma(\text{ext } M-C) = 2A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma(\text{ext } C-O) = 2A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma(\text{déf } MCO) = 2A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

$$\Gamma(\text{déf } CMC) = 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

et se retrouvent dans tous les complexes $M(CO)_4(ol)$.

Les quatre bandes d'extension C—O de $M(CO)_4$ qui nous intéresseront particu-

lièrement s'appellent: $2A_1 + B_1 + B_2$ en symétrie C_{2v} ; $3A' + A''$ en symétrie C_s ; $2A + 2B$ en symétrie C_2 . On note que la bande A'' avec les ligands tels que *cis*-CHCl=CHCl concerne les deux CO du plan équatorial, et les deux CO axiaux avec CH₂=CCl₂.

Les six vibrations, retranchées de la structure globale des mouvements de C₂H₄, sont caractérisées de la façon suivante (les axes x, y et z se rapportent ici au ligand libre; ils ont les mêmes directions que celles de la Fig. 1):

B_{1u} par une translation T_z : donne (Tableau 2) une vibration A_1 d'extension M—C(ol)

B_{2u} par une translation T_y : donne une vibration B_2 de balancement (wagging) [7], $w(MC_2)$

B_{3u} par une translation T_x : donne une vibration B_1 de rotation (rocking) [7] dans le plan, $r(MC_2)$

B_{1g} par une rotation R_z : donne une vibration A_2 de torsion (twisting) [7], $t(MC_2)$

B_{2g} par une rotation R_y : donne une vibration B_1 d'extension M—C(ol)

B_{3g} par une rotation R_x : donne une vibration B_2 de torsion (twisting) [7] de C₂H₄

Donc, en dehors des 21 vibrations de M(CO)₄ et des 12 vibrations dérivées de C₂H₄, toutes bien caractérisées, on doit observer les 6 vibrations représentées sur la Fig. 2 dans laquelle les espèces de symétrie, déterminées au moyen des Tableaux 1 et 2 se rapportent, dans l'ordre, aux groupes des complexes: C_{2v} issu de D_{2h}, C_s issu de C_{2v} (type *cis*-CHCl=CHCl), C_s issu de C_{2v} (type CH₂=CCl₂), et C₂ issu de C_{2h} (type *trans*-CHCl=CHCl). Elles sont dénotées ν_1 à ν_6 : ν_1 et ν_2 sont attendues vers 400 cm⁻¹, ν_3 , ν_4 et ν_5 entre 50 et 250 cm⁻¹, ν_6 vers 900–1000 cm⁻¹.

Au problème de la symétrie de ces ligands et complexes est lié celui des intensités vibrationnelles en Raman et en IR. Nous considérerons seulement ce dernier

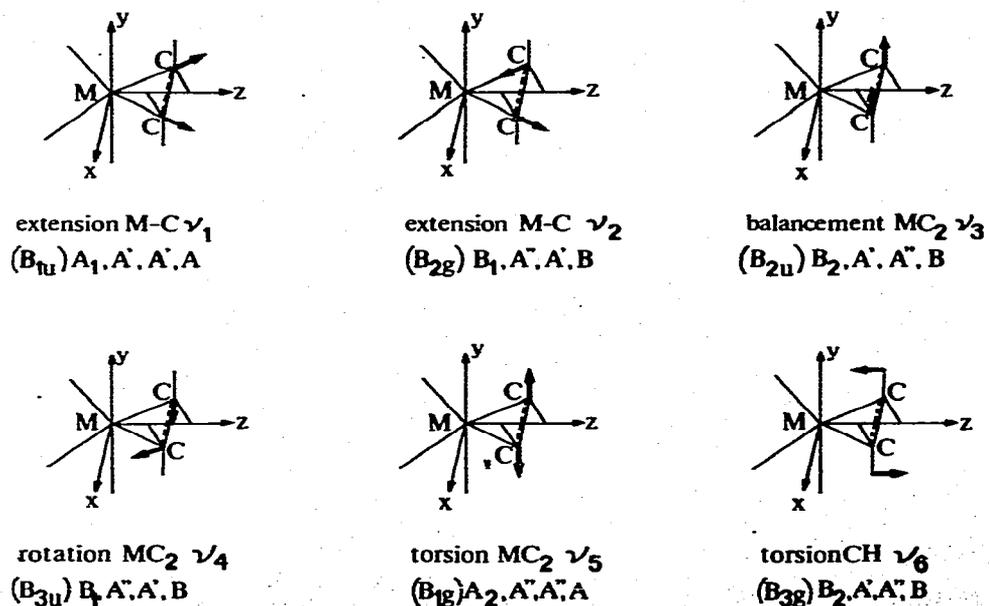


Fig. 2. Modes de vibration de la partie MC_2 des complexes $M(CO)_4(ol)$.

cas, en nous attachant aux vibrations C=C, C—X et de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CH})$.

Les vibrations C=C et C—X existent déjà dans le ligand libre; leurs intensités sont très variables selon la symétrie du ligand et ne correspondent pas toujours à la prévision que l'on peut faire en considérant les vibrations normales comme des vibrations isolées et le maintien d'une structure plane pour l'oléfine coordonnée. Le Tableau 3 montre qu'on doit attendre de façon générale des intensités comparables $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{X})$ et $\delta(\text{CH})$ pour le ligand et pour le complexe.

Pour avoir les meilleures chances de détecter les bandes C-----C dans les complexes, il faudrait donc utiliser des oléfines dont la bande C=C est forte en IR. Ce cas se présente le plus couramment avec les oléfines de symétrie C_s : $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, etc.,

Cependant nous montrerons plus loin que l'intensité IR de la bande C-----C du complexe dépend de trois facteurs, dont la symétrie moléculaire ne constitue qu'un seul.

Résultats

Les oléfines expérimentées sont au nombre de 19; les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ de certaines d'entre elles ont donné lieu à une étude vibrationnelle assez complète:

symétrie D_{2h} : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CBr}_2=\text{Br}_2$

symétrie C_{2v} : *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, *cis*- $\text{CHBr}=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$

symétrie C_{2h} : *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, *trans*- $\text{CHBr}=\text{CHBr}$

symétrie C_s : $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (acide acrylique), $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

tandis que d'autres, de spectres trop compliqués, n'ont été étudiés que dans la région des vibrations CO:

symétrie C_{2v} : *cis*- $\text{CHCOOH}=\text{CHCOOH}$ (acide maléique), $(\text{CHCO})_2\text{O}$ (anhydre maléique), $(\text{CH})_2\text{O}_2\text{CO}$ (carbonate de vinylène), $(\text{CH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)$ (acénaphtylène) sans doute $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}_2$ (divinylsulfone)

symétrie C_{2h} : *trans*- $\text{CHCOOH}=\text{CHCOOH}$ (acide fumarique)

Les synthèses de presque tous ces complexes ont été rapportées antérieurement et s'appuient, d'après la méthode de Weiss et al. [8], sur la réaction:



effectuée à la température ordinaire avec ou sans solvant. Pour isoler le produit, on filtre le mélange réactionnel et on fait le vide à 5°C sur la solution: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et le solvant (benzène, acétone, hexane) sont ainsi éliminés. Une recristallisation à -80°C, généralement dans le pentane, donne des cristaux qui sont séparés. Habituellement les rendements sont de 20 à 80%.

Les oléfines chlorées et bromées en particulier ont été très étudiées par Koerner von Gustorf et al. [9, 10]. Nous avons utilisé leurs procédés de préparation.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2\text{-----CCl}_2)$ a été préparé selon la même méthode; le spectre IR que nous avons obtenu (région CO) diffère de celui présenté par Haszeldine et al. [11]. 1 g de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ est versé dans une solution de 0.8 g de C_2Cl_4 dans 2.5 ml de benzène. On agite le mélange pendant deux jours à 5°C. Après filtration on évapore sous vide à 5°C puis à 0°C en agitant pendant 15 minutes; le résidu

TABLEAU 3

PREVISION (prév.) ET OBSERVATION (obs.) DES INTENSITES IR DES BANDES C=C, C-X ET DE DEFORMATION (CH) DES OLEFINES LIBRES OU COMPLEXES

	Intensités IR du ligand libre				Intensités IR prévues du complexe						
	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{C}-\text{X})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{C}-\text{X})_{\text{asym}}$		$\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$				
	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.	prév. obs.			
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	A_g 0	0	$O(\text{CH})$ 0	$O(\text{CH})$ 0	0	0	T_z A_1	0	0	0	0
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	A_g	0	0	0	0	0	T_z A_1	0	0	0	0
	B_{1g}	0	0	0	0	0	A_2	0	0	0	0
	B_{2u} B_{3u}	0	0	0	0	0	B_2 T_y H_1	0	0	0	0
<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	A_1'	0	F	F	F	F	T_x A''	0	F	F	F
	B_1'	0	F	F	F	F	T_x A''	0	F	F	F
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	A_1	m	m	F	F	F	T_x A''	m	F	F	F
	B_2	0	0	0	0	0	T_y A	0	0	0	0
<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	A	0	0	0	0	0	T_z A	0	0	0	0
	B	0	0	0	0	0	T_x, T_y, B	0	0	0	0

pâteux est repris par CS₂: la solution, contenant encore un peu de C₂Cl₄, est assez stable à 25°C à l'abri de l'air. Le rendement est très faible, de l'ordre de 1%.

Quatre complexes ont été préparés pour la première fois: Fe(CO)₄(CBr₂-----CBr₂) se prépare comme son homologue chloré en utilisant de l'hexane comme solvant. Le rendement est encore plus bas que pour le dérivé chloré; il est assez stable en solution CCl₄ mais non en solution CS₂. Fe(CO)₄(CHCl-----CCl₂), Fe₂(CO)₄(CHO)₂CO et Fe(CO)₄(CH₂-----CH)SO₂(CH=CH₂) ont été préparés aussi selon la même méthode (le premier sans solvant); seul le dernier complexe est assez stable pour permettre son isolement à la température ordinaire sous forme de grands cristaux jaunes (Trouvé: C, 33.77; H, 2.03; S, 11.09. C₈H₆FeO₆S calc.: C, 33.59; H, 2.10; S, 11.21%). Masse molaire (dans le benzène): 282 (calc. 286).

Sept des treize oléfines qui ont donné lieu à une étude IR étendue ne possèdent pas de groupe CH₂, mais seulement des groupes CH dont la fréquence de vibration de rotation symétrique dans le plan, δ(CH), est comprise entre 1180 et 1270 cm⁻¹, ou encore pas de groupe CH(C₂Cl₄). C'est à partir de l'interprétation des spectres de ces complexes que les autres complexes contenant des groupes CH₂ ont été étudiés.

TABLEAU 4

SPECTRES RAMAN ET IR DE CH₂=CHCl ET SPECTRE IR DE Fe(CO)₄(CH₂-----CHCl)

CH ₂ =CHCl, C _g			Fe(CO) ₄ (CH ₂ -----CHCl), C ₁		
R(liq)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr. [32]	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr.	Δν
3112 f	3110 f	ν(C-H) A'	3063 f	ν(C-H)	-47
3080 m	3076 m	ν(C-H) A'	3028 f	ν(C-H)	-48
3028 F	3022 f	ν(C-H) A'	2998 f	ν(C-H)	-24
			2098 m ^b	ν(C-O) A _{1eq} ^a	
			2031,5 F ^b	ν(C-O) A _{1ax} ^a	
			2018,5 F ^b	ν(C-O) B _{2ax} ^a	
			1999 F ^b	ν(C-O) B _{1eq} ^a	
1605 F	1603 TF	ν(C=C) A'	1199 F	ν(C-----C)	-404
1365 m	1362 F	δ(CH ₂) A'	1452 F	δ(CH ₂)	+90
1275 m	1274 F	δ(CH) A'	1299 F	δ(CH)	+25
1026 f	1024 F	r(CH ₂) A''	1057 f	r(CH ₂)	+33
	935 TF	ω(CH ₂) A''	923 m	ω(CH ₂)	-12
903 f	892 TF	t(CH ₂) A''	883 m	t(CH ₂)	-9
			772 m	ν ₆	
705 F	709 TF	ν(C-Cl) A'	679 TF	ν(C-Cl)	-30
626 f	620 F	t(HCCl) A''	628 TF		
			592 TF	δ(FeCO)	
			555 tf	+ t(HCCl)	
			500 m		
			482 F	ν ₂	
			463 f	ν(Fe-C) B _{1eq} ^a	
			448 m	ν(Fe-C) A _{1ax} ^a	
			438 f	ν(Fe-C) B _{2ax} ^a	
			412 m	ν(Fe-C) A _{1eq} ^a	
			375 F	ν ₁	
398 F	395 f	r(CCl) A'	344 f	r(CCl)	-51
			192 f	ν ₄	
			152 f		
			110 m	δ(CFeC)	
			87 f		

^a Attribution par rapport à la symétrie locale C_{2v} de Fe(CO)₄. ^b Pour le complexe en solution dans l'hexane.

Du point de vue chimique les groupes liés aux carbones oléfiniques couvrent une gamme étendue d'électronégativité: H, Cl, Br, CN, C, O, CO, SO₂.

Les Tableaux 4 à 15 présentent les spectres Raman et IR des complexes Fe(CO)₄(ol) pour les oléfines de la première série, sauf celui de Fe(CO)₄(C₂H₄) qui a déjà été publié [5, 12]: notre attribution, appuyée sur des mesures de polarisation en Raman, ne diffère de celle de Davidson et al. [5,12] que sur des points de détail. Elle sera reprise, en même temps que celle de Fe(CO)₃(butadiène), dans une publication ultérieure.

Les Tableaux 4 à 15 présentent également les spectres Raman et IR des oléfines libres, que nous avons tous réexaminés, et dont nous avons reproduit les attributions connues. Généralement les complexes se décomposent sous le faisceau laser lorsqu'ils sont en solution: les spectres Raman ont donc été pris sur les

TABLEAU 5

SPECTRES RAMAN ET IR DE CH₂=CHBr ET Fe(CO)₄(CH₂-----CHBr)

CH ₂ =CHBr, C _s			Fe(CO) ₄ (CH ₂ -----CHBr), C ₁			
R(liq)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr. [32]	R(-160°C)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr.	Δν
3104 tf	3102 f	ν(C-H) A'	3071 f	3060 f	ν(C-H)	-42
3074 f	3077 m	ν(C-H) A'	3058 f	3035 f	ν(C-H)	-42
3014 m	3015 f	ν(C-H) A'	3008 f	2995 f	ν(C-H)	-20
			2100 m			
			2094 F	2097 m ^b	ν(C-O) A _{1eq} ^a	
			2040 f	2032 F ^b	ν(C-O) A _{1ax} ^a	
			2023 TF	2019 F ^b	ν(C-O) B _{2ax} ^a	
			1995 f	1999.5 F ^b	ν(C-O) B _{1eq} ^a	
			1977 F			
1595 F	1595 F	ν(C=C) A'	1215 f	1194 F	ν(C-----C)	-401
			1202 m			
1368 F	1368 m	δ(CH ₂) A'	1457 m	1450 F	δ(CH ₂)	+82
1252 F	1250 F	δ(CH) A'	1272 m	1276 F	δ(CH)	+26
1003 tf	1001 m	r(CH ₂) A'	1051 f	1041 f	r(CH ₂)	+40
940 tf	940 F	ω(CH ₂) A''	935 f	929 f	ω(CH ₂)	-11
902 tf	902 m	t(CH ₂) A''	885 f	884 m	t(CH ₂)	-18
			779 m	788 m	ν ₆	
				767 F		
			633 tf	630 TF		
			599 f	601 F		
603 TF	601 F	ν(C-Br) A'	581 m	586 F	δ(FeCO)	
	585 m	t(HCBr) A''	564 tf	555 tf	+ ν(C-Br)	
			507 m		+ t(HCBr)	
			497 f	500 m		
			479 f	480 F	ν ₂	
			468 m		ν(Fe-C) B _{1eq} ^a	
			457 f	450 F	ν(Fe-C) A _{1ax} ^a	
			442 tf	438 m	ν(Fe-C) B _{2ax} ^a	
			427 F	417 F	ν(Fe-C) A _{1eq} ^a	
			416 tf			
			402 F	395 tf		
			394 F	380 F	ν ₁	
347 TF	348 tf	r(CBr) A'	325 m	327 f	r(CBr)	-20
			178 F			
			154 F	156 f	δ(CFeC)	
				145 tf		
				108 f		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CH}_2)$	(A)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl---CCl}_2)$	(L)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHCl})$	(B)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2\text{---CCl}_2)$	(N)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHBr})$	(C)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CBr}_2\text{---CBr}_2)$	(O)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHCN})$	(D)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCOOH---CHCOOH})$	(P)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHCOOH})$	(E)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCOOH---CHCOOH})$	(Q)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl---CHCl})$	(F)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCO})_2\text{O}$	(R)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHBr---CHBr})$	(G)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH})_2\text{O}_2\text{CO}$	(S)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCl---CHCl})$	(H)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)$	(T)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHBr---CHBr})$	(I)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CH})\text{SO}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$	(U)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CCl}_2)$	(J)		

solides à basse température, tandis que les spectres IR ont été examinés sur les solutions dans CCl_4 ou CS_2 , selon la région étudiée.

1. *Extensions C-H* (3000 cm^{-1}). Il est déjà connu [13,14] que $\nu(\text{C-H})$ décroît dans la coordination de l'oléfine, en accord avec le blindage renforcé des atomes H, observable par RMN. Cet apport de charge négative sur H est dû au retour π des électrons du métal vers l'oléfine [8, 15, 16]. L'abaissement observé

TABLEAU 6
SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ET $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHCN})$

$\text{CH}_2=\text{CHCN}, C_2$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CHCN}), C_1$			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [33]	R(-160°C)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	$\Delta\nu$
3120 tf	3118 f	$\nu(\text{C-H}) A'$	3086 tf	3070 f	$\nu(\text{C-H})$	-48
3072 tf	3068 m	$\nu(\text{C-H}) A'$	3040 f	3028 m	$\nu(\text{C-H})$	-40
3034 m	3032 f	$\nu(\text{C-H}) A'$	3018 f	3010 f	$\nu(\text{C-H})$	-22
2230 TF	2225 F	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) A'$	2205 F	2202 F	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	-23
			2106 m	2105 m ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{eq}}^a$	
			2045 f	2042 F ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{ax}}^a$	
			2033 F	2029 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{2\text{ax}}^a$	
			2002 m	2009 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{1\text{eq}}^a$	
			1186 m	1183 F	$\nu(\text{C---C})$	-426
1609 TF	1609 m	$\nu(\text{C=C}) A'$	1471 f	1466 m	$\delta(\text{CH}_2)$	+55
1414 F	1411 F	$\delta(\text{CH}_2) A'$	1366 f	1362 m	$\delta(\text{CH})$	+77
1286 F	1285 f	$\delta(\text{CH}) A'$		1112 f	$r(\text{CH}_2)$	+6
1095 f	1091 m	$r(\text{CH}_2) A'$	959 tf	954 m	$w(\text{CH}_2) A''$	-8
975 f	962 TF	$w(\text{CH}_2) A''$	952 tf	945 m	$t(\text{CH}_2) A''$	-10
970 f	955 F	$t(\text{CH}_2) A''$	897 m	890 m	$\nu(\text{C-C})$	+20
873 m	870 m	$\nu(\text{C-C}) A'$	868 f	858 f	ν_6	
			799 m	782 m	$t(\text{HCCN})$	+95
			638 tf	629 TF		
			598 f	597 m	$\delta(\text{FeCO})$	
			575 f	570 f	+ $r(\text{CCC})$	
568 m		$r(\text{CCC}) A'$	554 m			
			492 m	481 F	ν_2	
			447 m	452 m	$\nu(\text{Fe-C}) B_{1\text{eq}}^a$	
				432 f	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{ax}}^a$	
			425 F		$\nu(\text{Fe-C}) B_{2\text{ax}}^a$	
			417 F	410 m	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{eq}}^a$	
			366 TF	358 m	ν_1	
362 tf	350 tf	$w(\text{CCN}) A''$	255 m	255 f	$r(\text{CCN})$	+10
240 TF	236 m	$r(\text{CCN}) A'$	172 F	171 f		
				143 f	$\delta(\text{CFeC})$	
				110 f		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

TABLEAU 7

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ET $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2=\text{CHCOOH})$

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}, C_s$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2=\text{CHCOOH}), C_1$			$\Delta\nu$
R(liq)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr. [34, 36]	R(-160°C)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	
			2104 TF	2100.5 m ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_{1\text{eq}}^a$	
			2052 m			
			2031 F	2035 F ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_{1\text{ax}}^a$	
			2022 m	2023 F ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_{2\text{ax}}^a$	
			1998 F	1997 F ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_{1\text{eq}}^a$	
			1980 m			
1655 TF ph ^c	1705 TF oph ^c	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1622 m	1675 TF	$\nu(\text{C}=\text{O})$	-30
			1611 m			
1635 TF ph	1637 F ph	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1198 m	1195 m	$\nu(\text{C}=\text{C})$	-442
1435 f	1430 F	$\delta(\text{CH}_2)$	1477 m	1472 F	$\delta(\text{CH}_2)$	+42
1398 F	1392 f	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1382 m	1372 f	$\nu(\text{C}-\text{O})$	-20
	1378 f	$\delta(\text{CH})$	1441 m	1428 F	$\delta(\text{CH})$	+50
1295 f oph	1292 F oph	$\delta(\text{OH})$		1282 m	$\delta(\text{OH})$	-10
1280 F ph	1275 m ph	$\delta(\text{OH})$				
1237 f ph	1236 F ph	$\nu(\text{C}-\text{C})$		1232 F	$\nu(\text{C}-\text{C})$	-8
1070 f ph	1064 f ph	$r(\text{CH}_2)$	1095 f	1085 f	$r(\text{CH}_2)$	+21
1045 f oph	1041 m oph	$r(\text{CH}_2)$				
980 f	986 m	$w(\text{CH}_2)$	968 tf	950 m	$w(\text{CH}_2)$	-36
	973 m	$t(\text{CH}_2)$				
	928 m oph	$\delta(\text{OH})$	940 m	921 f	$\delta(\text{OH})$	-7
862 TF ph	864 m ph	$\delta(\text{OH})$	873 m	860 m	$\delta(\text{OH})$	-4
821 f	805 F	$t(\text{HCCO})$	817 F	817 f	$t(\text{HCCO})$	0
650 f	650 m	$\delta(\text{OCO})$	658 f	657 m	$\delta(\text{OCO})$	+7
			643 f			
			627 f	628 TF	$\delta(\text{FeCO})$	
			595 m	592 F		
			572 F	557 f		
515 m	532 f	$\delta(\text{CCO})$	490 f	484 F	ν_2	
			461 f	450 m	$\nu(\text{Fe}-\text{C}) B_{1\text{eq}}^a$	
			436 m	435 f	$\nu(\text{Fe}-\text{C}) A_{1\text{ax}}^a$	
			431 m		$\nu(\text{Fe}-\text{C}) B_{2\text{ax}}^a$	
			415 TF	410 m	$\nu(\text{Fe}-\text{C}) A_{1\text{eq}}^a$	
			378 TF	368 m	ν_1	
309 m	337 m		319 tf	328 F	ligand	
189 TF			207 F		ligand	
			174 F	180 m	ν_4	
153 m			165 F	155 f	ligand	
143 TF			129 F		ligand	
			119 F	122 f	$\delta(\text{CFeC})$	
			94 m	106 tf		

^a et ^b voir notes du Tableau 4. ^c Selon les auteurs [34, 36] l'acide acrylique libre existe sous forme de dimère: ph, vibration en phase des deux molécules du dimère; oph, vibration en opposition de phase.

varie de 40 à 100 cm^{-1} pour l'ensemble des vibreurs C-H présents.

2. *Déformations (CH) perpendiculaires au plan de l'oléfine (700 à 900 cm^{-1}).* Dans le ligand libre il y a autant de ces vibrations que de liaisons C-H; elles sont situées régulièrement entre 700 et 900 cm^{-1} . Dans le complexe on doit en observer une supplémentaire ν_6 (Fig. 2) dans la même région: elle est bien visible dans le cas des complexes F à J.

3. *Extensions C-X (500 à 900 cm^{-1}).* La comparaison des oléfines chlorées et bromées a été très utile pour la recherche de ces bandes dans les complexes.

C—X asymétriques, comme attendu (Tableau 3) et une intensité nulle ou faible pour les bandes C—X symétriques des complexes H et I. Dans J cette bande n'est pas vue, sans doute à cause des bandes IR très fortes dues aux déformations $\delta(\text{FeCO})$ (640–550 cm^{-1}).

Dans le complexe N l'attribution des bandes C—Cl est tout à fait inambigüe en raison du très faible nombre de bandes du domaine et de leur intensité.

En résumé les fréquences des bandes C—X décroissent par complexation de l'oléfine de 40 à 120 cm^{-1} en résultat du transfert de charge du métal vers l'oléfine [9]. Une étude systématique et complète ne peut cependant en être faite à cause de la difficulté de détection dans les cas où $\nu(\text{C—X})$ symétrique de l'oléfine libre est situé vers 600 cm^{-1} .

4. Déformations FeCO et extensions Fe—C (350 à 650 cm^{-1}). Dans tous les

TABLEAU 8
SPECTRES RAMAN ET IR DE cis-CHCl=CHCl ET $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl=CHCl})$

cis-CHCl=CHCl , C_{2v}			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl=CHCl})$, C_s			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [27]	R(-160°)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	$\Delta\nu$
3081 F		$\nu(\text{C—H}) A_1$	3027 m	3027 m	$\nu(\text{C—H}) A'$	—54
	3072 F	$\nu(\text{C—H}) B_1$	3014 f	3010 m	$\nu(\text{C—H}) A''$	—62
			2108 TF	2106.5 m ^b	$\nu(\text{C—O}) A_{1\text{eq}}^a$	
			2046 F	2046.5 F ^b	$\nu(\text{C—O}) A_{1\text{ax}}^a$	
			2030 F			
			2022 F	2024.5 F ^b	$\nu(\text{C—O}) B_{2\text{ax}}^a$	
			2001 F	2008 F ^b	$\nu(\text{C—O}) B_{1\text{eq}}^a$	
			1994 TF			
1587 F	1589 TF	$\nu(\text{C=C}) A_1$	1271 f	1271 m	$\nu(\text{C—C}) A'$	—318
	1290 F	$\delta(\text{CH}) B_1$	1326 m	1326 m	$\delta(\text{CH}) A''$	+31
1180 m	1180 f	$\delta(\text{CH}) A_1$	1165 m	1162 m	$\delta(\text{CH}) A'$	—18
			995 f	994 f	ν_6	
876 tf	876 tf	$t(\text{C}_2\text{H}_2) A_2$				
	840 TF	$\nu(\text{C—Cl}) B_1$	770 f	769 F	$\nu(\text{C—Cl}) A''$	—74
709 TF	709 TF	$\nu(\text{C—Cl}) A_1$	667 f	672 F	$\nu(\text{C—Cl}) A'$	—39
	697 TF	$w(\text{C}_2\text{H}_2) B_2$		668 F		
			858 m	847 m	$w(\text{C}_2\text{H}_2) A'$	+146
			850 m	838 m		
			627 f	630 TF		
				621 TF		
			594 f	590 F	$\delta(\text{FeCO})$	
567 m	569 F	$\delta(\text{CCl}) B_1$	557 ép	569 tf	+ $\delta(\text{CCl}) A''$	
	565 F		550 m	548 f		
			502 m	489 m	ν_2	
			477 m	477 m	$\nu(\text{Fe—C}) B_{1\text{eq}}^a$	
			455 m	444 m	$\nu(\text{Fe—C}) A_{1\text{ax}}^a$	
			448 f			
			424 TF	428 m	$\nu(\text{Fe—C}) B_{2\text{ax}}^a$	
			418 F	412 m	$\nu(\text{Fe—C}) A_{1\text{eq}}^a$	
			412 TF	400 F	ν_1	
406 m	406 tf	$t(\text{C}_2\text{Cl}_2) A_2$				
			218 F	223 f	ν_4	
173 TF	173 f	$\delta(\text{CCl}) A_1$	189 F		$\delta(\text{CCl}) A'$	
			157 m	162 tf	$\delta(\text{CFeC})$	
				127 tf		
				95 tf		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

TABLEAU 9

SPECTRES RAMAN ET IR DE *cis*-CHBr=CHBr ET Fe(CO)₄(*cis*-CHBr-----CHBr)

<i>cis</i> -CHBr=CHBr, C _{2v}			Fe(CO) ₄ (<i>cis</i> -CHBr-----CHBr), C _s			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [28]	R(-160°C)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr.	Δν
3060 F	3070 F	ν(C-H) A ₁	3016 m	3016 f	ν(C-H) A'	-44
		ν(C-H) B ₁	3004 f	3010 m	ν(C-H) A''	-60
			2104 TF	2106 m ^b	ν(C-O) A _{1eq} ^a	
			2049 f			
			2043 m	2047 F ^b	ν(C-O) A _{1ax} ^a	
			2036 f			
			2028 f	2026 F ^b	ν(C-O) B _{2ax} ^a	
			2018 m			
			1995 m	2009 F ^b	ν(C-O) B _{1eq} ^a	
			1991 F			
1585 F	1585 TF	ν(C=C) A ₁	1291 m	1288 m	ν(C-----C) A'	-297
	1250 TF	δ(CH) B ₁	1239 f	1237 m	δ(CH) A''	-13
1150 m	1147 m	δ(CH) A ₁	1150 m	1144 m	δ(CH) A'	-6
			979 f	969 f	ν ₆	
872 tf		t(C ₂ H ₂) A ₂				
678 tf	749 TF	ν(C-Br) B ₁	699 f	698 F	ν(C-Br) A''	-51
	669 TF	w(C ₂ H ₂) B ₂	853 f	832 m	w(C ₂ H ₂) A'	+163
581 TF	581 m	ν(C-Br) A ₁	839 f			
			559 m	562 m	ν(C-Br) A'	-19
			629 f	627 TF		
			602 m	624 TF	δ(FeCO)	
			522 m	599 F		
			494 m	516 f		
466 m	461 m	ε(CBr) B ₁	465 f	463 f	ν ₂	
			447 f	444 f	ν(Fe-C) B _{1eq} ^a	
			425 f	422 m	ν(Fe-C) A _{1ax} ^a	
			414 F	408 f	ν(Fe-C) B _{2ax} ^a	
			405 F	395 m	ν(Fe-C) A _{1eq} ^a	
371 m		t(C ₂ Br ₂) A ₂			ν ₁	
			172 m			
			169 m	169 f		
			149 m		δ(CFeC)	
				130 tf		
118 TF		δ(CBr) A ₁		116 f		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

Dans le complexe D, l'augmentation de 870 à 890 cm⁻¹ de ν(C-C), et l'abaissement corrélatif de 2225 à 2202 cm⁻¹ de ν(C≡N) indiquent que la coordination de l'oléfine apporte des charges négatives sur le groupe X. On attend donc un abaissement de ν(C-X).

Dans les complexes F et G on observe une intensité forte pour les bandes complexes examinés on trouve un groupe de trois bandes très fortes en IR, situées entre 640 et 585 cm⁻¹; elles sont toutes attribuables à des déformations FeCO, si l'on se réfère au spectre de Fe(CO)₅ [17]. La plus élevée en fréquence du groupe des trois bandes est d'espèce A₁, ainsi qu'en témoigne la polarisation de la bande 639 cm⁻¹ du spectre Raman de Fe(CO)₄(C₂H₄).

L'atome de fer est entouré d'un octaèdre de six atomes de carbone: les six vibrateurs correspondants se couplent certainement, de sorte que les attributions des six vibrations Fe-C sont malaisées. Elles s'appuyent (symétrie locale C_{2v}):

TABLEAU 10

SPECTRES RAMAN ET IR DE *trans*-CHCl=CHCl ET Fe(CO)₄(*trans*-CHCl----CHCl)

<i>trans</i> -CHCl=CHCl, C _{2h}			Fe(CO) ₄ (<i>trans</i> -CHCl----CHCl), C ₂			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [27]	R(-160°C)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr.	Δν
3073 F		ν(C-H) A _g	3059 F		ν(C-H) A	-14
	3080 F	ν(C-H) B _u		3050 F	ν(C-H) B	-30
			2116 f			
			2105 TF	2107.5 m ^b	ν(C-O) A _{1eq} ^a	
			2054 TF	2042.5 m ^b	ν(C-O) A _{1ax} ^a	
			2038 m	2038.5 F ^b	ν(C-O) B _{2ax} ^a	
			2031 F			
			2022 tf			
			2011 f	2012.5 F ^b	ν(C-O) B _{1eq} ^a	
			2002 m			
1577 m		ν(C=C) A _g	1195 m	1191 m	ν(C----C) A	-387
1270 F		δ(CH) A _g	1346 f	1335 tf	δ(CH) A	+65
	1200 F	δ(CH) B _u	1216 f	1212 F	δ(CH) B	+12
			991 m		ν ₆	
	898 F	ω(C ₂ H ₂) A _u	898 f	888 F	ω(C ₂ H ₂) A	-10
846 F		ν(C-Cl) A _g				
	829 TF	ν(C-Cl) B _u	743 f	738 TF	ν(C-Cl) B	-88
	818 TF			732 TF		
762 f	761 tf	ω(C ₂ H ₂) B _g	786 tf		ω(C ₂ H ₂) B	+24
				625 F		
			620 f	618 TF		
			596 f	597 F		
			558 f	552 tf		
			525 m	517 f		
			493 F		ν ₂	
			465 m	475 F	ν(Fe-C) B _{1eq} ^a	
			453 F	452 f	ν(Fe-C) A _{1ax} ^a	
				448 m	ν(Fe-C) B _{2ax} ^a	
			418 TF	415 F	ν(Fe-C) A _{1eq} ^a	
			392 m	390 f	ν ₁	
350 TF		δ(CCl) A _g	309 F	310 f	δ(CCl) A	-41
346 TF						
	242 F	δ(CCl) B _u	275 m	275 f	δ(CCl) B	+33
				209 m	ν ₄	
			191 m	196 f		
	178 tf	ω(C ₂ Cl ₂) A _u	175 m			
			155 m	159 m	δ(CFeC)	

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

(a) sur la valeur de la fréquence Fe-C A_{1eq} dans Fe(CO)₄(C₂H₄), soit 424 cm⁻¹: bande Raman très forte et entièrement polarisée.

(b) sur la prévision que la bande Fe-C A_{1ax} est forte en Raman, comme la bande de même type de Fe(CO)₅ [17-19]. On observe que dans tous les complexes les deux bandes Fe-C A_{1eq} et A_{1ax} ont des fréquences sensiblement égales à celles des bandes correspondantes de Fe(CO)₅ (418 et 450 cm⁻¹). On peut alors penser qu'il en est de même pour les deux bandes Fe-C(CO) restantes, B_{1eq} et B_{2ax}, qui devraient donc être situées approximativement à 475 et 430 cm⁻¹.

(c) sur la détermination antérieure [12] de la fréquence ν₁ (Fig. 2) dans Fe(CO)₄(C₂H₄), soit 356 cm⁻¹. On attend donc que dans la plupart des com-

TABLEAU 11
SPECTRES RAMAN ET IR DE *trans*-CHBr=CHBr ET Fe(CO)₄ (*trans*-CHBr-----CHBr)

<i>trans</i> -CHBr=CHBr, C _{2h}			Fe(CO) ₄ (<i>trans</i> -CHBr-----CHBr), C ₂			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [28]	R(-160°C)	IR(CCl ₄ /CS ₂)	Attr.	Δν
3087 F		ν(C-H) A _g	3050 f		ν(C-H) A	-37
	3078 F	ν(C-H) B _u		3050 f	ν(C-H) B	-28
			2115 f			
			2106 TF	2107 m ^b	ν(C-O) A _{1eq} ^a	
			2055 TF	2044.5 m ^b	ν(C-O) A _{1ax} ^a	
			2039 m			
			2035 F	2039 F ^b	ν(C-O) B _{2ax} ^a	
			2029 f			
			2012 f	2014 F ^b	ν(C-O) B _{1eq} ^a	
			2005 F			
1579 m		ν(C=C) A _g	1189 f	1186 f	ν(C-----C) A	-390
1247 F		δ(CH) A _g	1307 f	1302 } tf	δ(CH) A	+55
				1290 }		
	1156 TF	δ(CH) B _u	1175 f	1172 f	δ(CH) B	+16
			976 m	963 tf	ν ₆	
	894 TF	ω(C ₂ H ₂) A _u	882 tf	873 f	ω(C ₂ H ₂) A	-21
746 F		ν(C-Br) A _g	674 m	669 f	ν(C-Br) A	-72
735 f		ω(C ₂ H ₂) B _g				
	679 TF	ν(C-Br) B _u	649 f	644 F	ν(C-Br) B	-35
				621 F		
			618 f	614 F	δ(FeCO)	
				594 m		
			556 f			
			515 tf	506 tf		
			489 F	490 m	ν ₂	
				463 f	ν(Fe-C) B _{1eq} ^a	
			454 F	447 m	ν(Fe-C) A ₁ , B _{2ax} ^a	
			414 TF	414 m	ν(Fe-C) A _{1eq} ^a	
			389 f	388 tf	ν ₁	
215 TF		δ(CBr) A _g	210 F	204 m ^b	δ(CBr) A	-5
	203 F	δ(CBr) B _u	245 f	246 f ^b	δ(CBr) B	+44
			178 tf			
			157 f	152 f ^b	δ(CFeC)	
				118 f ^b		
				108 f ^b		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

plexes étudiés cette bande ait une fréquence inférieure à 400 cm⁻¹.

(d) sur l'attribution [23, 25] de ν₂ (Fig. 2) à une fréquence supérieure d'environ 100 cm⁻¹ à celle de ν₁, dans l'anion complexe [C₂H₄PtCl₃] en solution aqueuse. Cette attribution fait peu de doute dans ce complexe qui n'a pas d'autres bandes dans ce domaine, et doit ainsi pouvoir être étendue aux complexes-oléfine de ce travail.

Les attributions présentées dans les Tableaux 4 à 15 dérivent de ces observations; la prévision des intensités IR est une aide peu efficace, en raison des couplages, surtout importants dans les complexes sans symétrie. Des mesures de polarisation des bandes Raman permettraient de confirmer partiellement ces attributions, s'il était possible d'obtenir des solutions stables de ces composés, tout au moins pour les bandes Fe-C A_{1eq} et ν₁ qui probablement sont les seules polarisées [19].

TABLEAU 12

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ET $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2=\text{CCl}_2)$

$\text{CH}_2=\text{CCl}_2, C_{2v}$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2=\text{CCl}_2), C_s$			
R(liq)	IR(liq)	Attr. [29]	R(-160°C)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	$\Delta\nu$
3130 f	3128 F	$\nu(\text{C-H}) B_2$	3095 F	3080 tf	$\nu(\text{C-H}) A''$	-48
3035 F	3035 F	$\nu(\text{C-H}) A_1$	3022 F	3005 tf	$\nu(\text{C-H}) A'$	-30
			2107 F	2106.5 m ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{eq}}^a$	
			2043 m	2043 m ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{ax}}^a$	
			2034 TF	2037 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{2\text{ax}}^a$	
			1997 TF	2010 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{1\text{eq}}^a$	
1616 F	1615	$\nu(\text{C=C}) A_1$	1254 m	1242 f	$\nu(\text{C}=\text{C}) A'$	-378
			1241 m	1232 f		
1390 f	1380 f	$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1434 m	1431 m	$\delta(\text{CH}_2) A'$	+51
	1083 F	$r(\text{CH}_2) B_2$	1062 tf	1055 F	$r(\text{CH}_2) A''$	-25
	1077 F					
873 tf	868 TF	$\omega(\text{CH}_2) B_1$	933 m	930 m	$\omega(\text{CH}_2) A'$	+62
	785 TF	$\nu(\text{C-Cl}) B_2$	728 m	725 F	$\nu(\text{C-Cl}) A''$	-60
			719 F			
685 tf	685 tf	$\tau(\text{CH}_2) A_2$				
			639 F	637 F		
			625 m	622 F		
			615 m	605 m	$\delta(\text{FeCO})$	
			597 f	590 m	+ $\nu(\text{C-Cl}) A'$	
			554 m	553 f		
			493 F	488 F	ν_2	
			476 m		$\nu(\text{Fe-C}) B_{1\text{eq}}^a$	
			459 m	442 F	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{ax}}^a$	
457 f	453 m	$\omega(\text{CCl}_2) B_1$	432 TF	430 m	$\nu(\text{Fe-C}) B_{2\text{ax}}^a$	
			416 F	412 f	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{eq}}^a$	
			395 TF	392 F	ν_1	
375 m	373 tf	$r(\text{CCl}_2) B_2$	345 f		$r(\text{CCl}_2) A''$	-30
299 F	299 tf	$\delta(\text{CCl}_2) A_1$	303 F	300 tf	$\delta(\text{CCl}_2) A'$	+4
			205 F	203 f	ν_4	
			186 F	183 f		
				116 f	$\delta(\text{CFeC})$	
				98 f		

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

5. *Extensions C-O* (2000 à 2120 cm^{-1}). Pour commodité, la notation en symétrie locale C_{2v} sera conservée. Il y a eu des débats [10, 20, 21] au sujet de l'attribution des quatre bandes CO observées, le point d'accord portant sur la nature de la bande de fréquence la plus élevée: vibration en phase des quatre CO, dénotée $A_{1\text{eq}}$. Par analogie [6] avec les complexes *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{phosphine}$), on devrait attendre la succession en fréquences décroissantes: $A_1(\text{ph})^*$, $A_1(\text{oph})$, $B_{2\text{ax}}$, $B_{1\text{eq}}$; ou: $A_{1\text{eq}}$, $A_{1\text{ax}}$, $B_{2\text{ax}}$, $B_{1\text{eq}}$.

Notre attribution correspond à cette succession (Tableau 16). Elle est basée sur l'observation d'après laquelle les dispositions particulières des groupes substituants dans C_2H_4 affectent uniquement les fréquences des deux bandes centrales. Comme les groupes substituants sont beaucoup plus proches des CO axiaux que des CO équatoriaux, on déduit que les bandes centrales sont relatives essentielle-

* ph: vibration des deux types de CO(eq et ax) en phase; oph: vibration des deux types de CO(eq et ax) en opposition de phase.

TABLEAU 13

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ET SPECTRE IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl}=\text{CCl}_2)$ DE 3100 A 350 cm^{-1}

$\text{CHCl}=\text{CCl}_2, C_s$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl}=\text{CCl}_2), C_1$		
R(liq)	IR(liq)	Attr. [30]	IR(liq)	Attr.	$\Delta\nu$
3084 m	3080 F	$\nu(\text{C-H}) A'$	3032 m	$\nu(\text{C-H})$	-48
			2114 m ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{eq}}^a$	
			2055 F ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{ax}}^a$	
			2046 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{2\text{ax}}^a$	
			2020 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{1\text{eq}}^a$	
1587 F	1583 F	$\nu(\text{C=C}) A'$	1191 m	$\nu(\text{C}=\text{C})$	-388
1246 m	1244 F	$\delta(\text{CH}) A'$	1290 F	$\delta(\text{CH})$	+48
928 f	929 TF	$\nu(\text{C-Cl}) A'$	807 F	$\nu(\text{C-Cl})$	-122
839 m	839 TF	$\nu(\text{C-Cl}) A'$	751 TF	$\nu(\text{C-Cl})$	-88
779 f	779 TF	$\iota(\text{HCCl}) A''$	950 F	$\iota(\text{HCCl})$	+171
			636 TF	$\delta(\text{FeCO})$	
629 TF	629 F	$\nu(\text{C-Cl}) A'$	619 TF	$\nu(\text{C-Cl})$	-10
624 TF	624 F				
			588 TF	$\delta(\text{FeCO})$	
			550 f		
			519 m		
			495 m	ν_2	
455 m	451 m	$\omega(\text{CCl}_2) A''$	472 m	$\nu(\text{Fe-C}) B_{1\text{eq}}^a$	
			449 F	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{ax}}^a$	
			436 tf	$\nu(\text{Fe-C}) B_{2\text{ax}}^a$	
			420 tf	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{eq}}^a$	
			412 m	ν_1	
383 TF		$\delta(\text{CCl}_2) A'$	389 f	$\delta(\text{CCl}_2)$	+6

^a et ^b voir notes du Tableau 4.

TABLEAU 14

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ET SPECTRE IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2=\text{CCl}_2)$ DE 2200 A 400 cm^{-1}

$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2, D_{2h}$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2=\text{CCl}_2), C_{2v}$		
R(liq)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr. [31]	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	$\Delta\nu$
			2121 m ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{eq}}$	
			2061 F ^b	$\nu(\text{C-O}) A_{1\text{ax}}$ et $B_{2\text{ax}}$	
			2029 F ^b	$\nu(\text{C-O}) B_{1\text{eq}}$	
1574 TF		$\nu(\text{C=C}) A_g$	1201 f	$\nu(\text{C}=\text{C}) A_1$	-373
1000 tf		$\nu(\text{C-Cl}) B_{1g}$			
	908 TF	$\nu(\text{C-Cl}) B_{2u}$	794 F	$\nu(\text{C-Cl}) B_2$	-114
	777 F	$\nu(\text{C-Cl}) B_{3u}$	709 F	$\nu(\text{C-Cl}) B_1$	-68
			641 m	$\delta(\text{FeCO})$	
			622 m		
			612 F		
			585 F		
			565 tf		
			547 m		
512 f		$\omega(\text{CCl}_2) B_{2g}$	515 tf		
			475 m	$\nu(\text{Fe-C}) B_{1\text{eq}}$	
447 TF		$\nu(\text{C-Cl}) A_g$	448 m	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{ax}}$	
			423 f	ν_1	
			411 f	$\nu(\text{Fe-C}) A_{1\text{eq}}$	

^b voir note du Tableau 4.

TABLEAU 15

SPECTRES RAMAN ET IR DE $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$ ET SPECTRE IR DE $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CBr}_2\text{---}\text{CBr}_2)$ DE 2200 A 400 cm^{-1}

$\text{CBr}_2=\text{CBr}_2, D_{2h}$			$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CBr}_2\text{---}\text{CBr}_2), C_{2v}$		
R(CS_2)	IR(CCl_4/CS_2)	Attr. [31]	IR(CCl_4/CS_2)	Attr.	$\Delta\nu$
			2117 m ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_{1\text{eq}}$	
			2061 m ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) A_{1\text{ax}}$	
			2058 F ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_{2\text{ax}}$	
			2028 F ^b	$\nu(\text{C}-\text{O}) B_{1\text{eq}}$	
			?	$\nu(\text{C---}\text{C}) A_1$	
1547 m		$\nu(\text{C}=\text{C}) A_g$			
882 f		$\nu(\text{C}-\text{Br}) B_{1g}$			
	764 TF	$\nu(\text{C}-\text{Br}) B_{2u}$	683 F	$\nu(\text{C}-\text{Br}) B_2$	-81
			635 F	$\delta(\text{FeCO})$	
			609 TF	$\delta(\text{FeCO})$	
	632 F	$\nu(\text{C}-\text{Br}) B_{3u}$	582 m	$\nu(\text{C}-\text{Br}) B_1$	-50
			565 tf	$\delta(\text{FeCO})$	
			510 m	$\delta(\text{FeCO})$	
464 f		$\omega(\text{CBr}_2) B_{2g}$	462 m	$\nu(\text{Fe}-\text{C}) B_{1\text{eq}}$	
			437 m	$\nu_1 + \nu(\text{Fe}-\text{C}) A_{1\text{ax}}$	
			410 f	$\nu(\text{Fe}-\text{C}) A_{1\text{eq}}$	

^b voir note du Tableau 4.

ment aux CO axiaux. Du même coup on montre qu'ici il y a interaction directe entre ligands, sans passage par le métal. Ces observations sont portées sur la Fig. 3 sous forme de graphique: les complexes sont classés d'après leur $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ et la variation des fréquences spécifiques est montrée pour l'ensemble des complexes.

TABLEAU 16

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS C-O DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ EN SOLUTION DANS L'HEXANE

Complexe	Oléfine correspondante	$A_{1\text{eq}}$	$A_{1\text{ax}}$	$B_{2\text{ax}}$	$B_{1\text{eq}}$	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$	$\Delta\nu$ ($A_{1\text{ax}}$ - $B_{2\text{ax}}$)
A	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2087	2013	2007	1986	2023.2	6
T	$(\text{CH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6$	2083	2020	2008	1982.5	2023.5	12
B	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	2098	2031.5	2018.5	1999	2036.8	13
C	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	2097	2032	2019	1999.5	2037	13
E	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	2100.5	2035	2023	1997	2040.2	12
P	<i>cis</i> - $\text{CHCOOH}=\text{CHCOOH}$	2108 ^a	2040 ^a	2019 ^a	2000 ^a	2041.8 ^a	
S	$(\text{CH})_2\text{O}_2\text{CO}$	2105.5	2042	2024	2009	2045	18
Q	<i>trans</i> - $\text{CHCOOH}=\text{CHCOOH}$	2108 ^a	2043 ^a	2030 ^a	2004 ^a	2046.2 ^a	
D	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2105	2042	2029	2009	2046.2	13
F	<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	2106.5	2046.5	2024.5	2008	2046.2	22
G	<i>cis</i> - $\text{CHBr}=\text{CHBr}$	2106	2047	2026	2009	2047	21
J	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	2106.5	2043	2037	2010	2049	6
U	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}_2$	2108	2051.5	2028.5	2009	2049.2	23
H	<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	2107.5	2042.5	2038.5	2012.5	2050.2	4
I	<i>trans</i> - $\text{CHBr}=\text{CHBr}$	2107	2044.5	2039	2014	2051	5
L	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	2114	2055	2046	2020	2058.8	9
R	$(\text{HCO})_2\text{O}$	2117	2058	2047	2028	2063.5	11
O	$\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$	2117	2061	2058	2028	2066	3
N	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	2121	2061	2061	2029	2068	0

^a En solution dans l'éther.

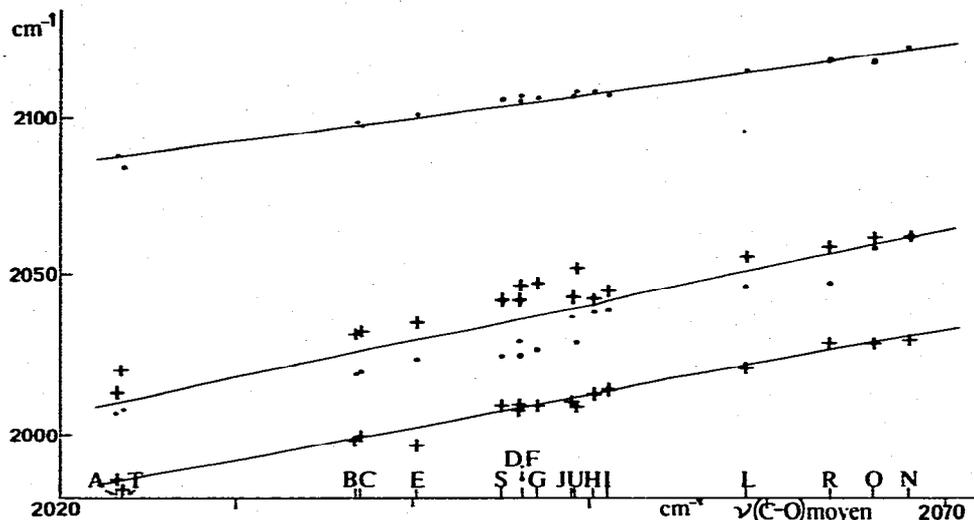


Fig. 3. Variations des fréquences des vibreurs CO dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ole})$ en fonction du pouvoir donneur—accepteur global $[\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}]$ de l'oléfine; - - - : fréquences de la 1^{ère} et de la 3^{ème} bande, + + + : fréquences de la 2^{ème} et de la 4^{ème} bande.

Quand le plan des CO équatoriaux partage le complexe en deux parties chimiquement égales ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ et *trans*- $\text{CHBr}=\text{CHBr}$), c'est-à-dire quand les deux CO axiaux sont soumis à des actions identiques de la part de chaque moitié de l'oléfine coordonnée, la séparation des deux bandes centrales est minimale et comprise entre 0 et 6 cm^{-1} (ligne médiane de la Fig. 3 pour les complexes A, N, O, J, H, I). Dans ce cas aussi on observe que le rapport d'intensité des bandes IR, $I(B_2)/I(B_1)$ est égal à environ 1.4, comme attendu [22] pour un angle de 115° des CO équatoriaux [4].

Quand un des CO axiaux est soumis à un champ différent de l'autre CO axial, la séparation des deux bandes centrales peut croître jusqu'à 23 cm^{-1} , selon l'importance de la dissymétrie de l'oléfine, et symétriquement de part et d'autre de la ligne médiane de la Fig. 3. Par contraste, les fréquences supérieure et inférieure sont insensibles à cette dissymétrie de l'oléfine.

Cette action à distance des substituants des oléfines sur les CO rend aléatoires les calculs simplifiés de constantes de force C—O et les études d'intensité IR des bandes CO dans ces complexes.

6. *Extensions C-----C et déformations CH dans le plan de l'oléfine* (1000 à 1600 cm^{-1}). L'étude de ce domaine est compliquée par l'existence, dans certains cas, de forts couplages entre les vibrations symétriques de ces types dans les complexes, comme en témoignent les études effectuées sur le sel de Zeise [23] $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et sur [5] $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$.

Les oléfines des complexes F à I, ainsi que L, ont des bandes $\delta(\text{CH})$ de fréquences inférieures à 1300 cm^{-1} ; N et O n'en ont pas. Il est donc tout indiqué d'examiner soigneusement le spectre de N (Fig. 4): la bande 1201 cm^{-1} doit être attribuée, d'évidence, à la vibration C-----C. A partir de là, les attributions des bandes C-----C et $\delta(\text{CH})$ des complexes F à I et L sont facilitées: la méthode

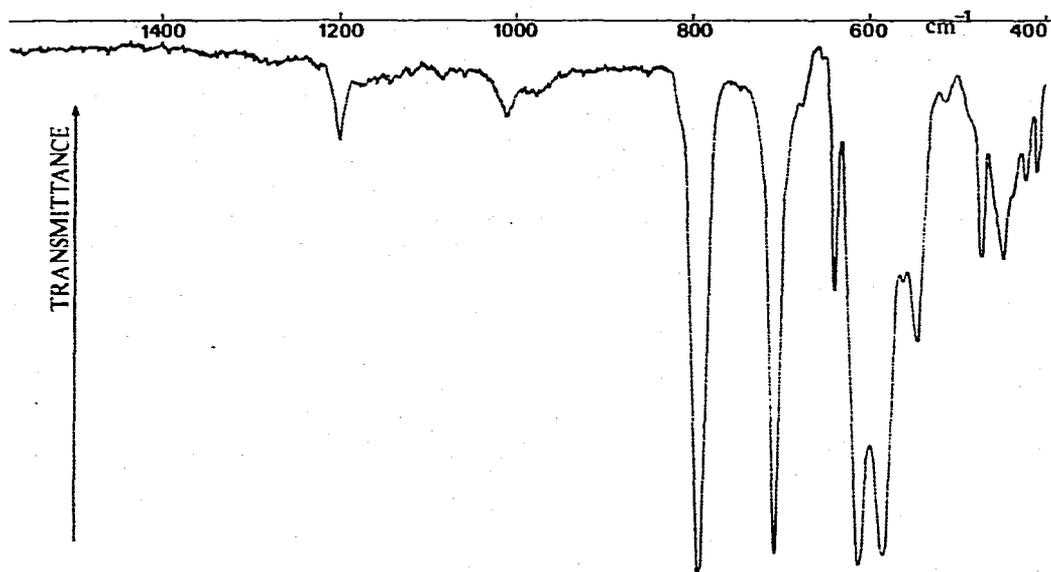


Fig. 4. Spectre IR de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2)_2$ en solution dans C_2Cl_4 (1600 à 1400 cm^{-1}) et dans CS_2 (1400 à 400 cm^{-1}).

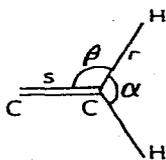
pour les obtenir est décrite au chapitre Discussion. Les résultats figurent sur les Tableaux 4 à 15.

Discussion

Il reste maintenant à résoudre le problème central de cette étude: parmi les trois ou quatre bandes situées entre 1100 et 1500 cm^{-1} quelle est la bande $\text{C}-\text{C}$?

Couplage des vibrations d'extension $\text{C}-\text{C}$ et de déformation CH

Comme on s'attend [5, 23] à un couplage entre $\text{C}-\text{C}$ et les vibrations de déformation CH , il est d'abord nécessaire de délimiter celui-ci. Un calcul simplifié a été effectué sur le squelette:



en limitant le couplage aux vibrations (symétriques) des deux seuls vibrateurs de coordonnées internes s et α et en supposant que les quatre atomes sont dans le même plan. α a été pris comme coordonnée interne, au lieu de $(\alpha-\beta)$, pour simplification: ce procédé ne change ni les résultats ni la signification du calcul. L'angle α est pris égal à 120° .

On en conclut que le type de calcul simplifié, présenté ici pour illustrer les modes de couplage, est valable qualitativement pour les complexes oléfiniques $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ et quantitativement pour les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CXX}')$. La figure 5 montre (ligne inférieure) quelle séparation des fréquences ν_1 et ν_2 on doit attendre pour diverses séparations hypothétiques $|\nu_1^0 - \nu_2^0|$ (ligne supérieure) de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CXX}')$: l'écartement des fréquences par couplage, c'est-à-dire $|\nu_1 - \nu_2| - |\nu_1^0 - \nu_2^0|$ est évidemment maximal quand $\nu_1^0 = \nu_2^0$. La représentation est symétrique en $\Lambda (= a \nu^2)$, c'est-à-dire à peu près symétrique en ν .

Sur la même figure est représentée la contribution χ du vibreur C---C à l'énergie potentielle, calculée sous la forme du rapport

$$\chi = \frac{L_{11}^2 F_{11}}{\Lambda_1} / \sum_k \frac{L_{k1}^2 F_{kk}}{\Lambda_1} = L_{11}^2 F_{11} / \sum_k L_{k1}^2 F_{kk}$$

Les éléments L_{kp} de la matrice L sont eux-mêmes obtenus au moyen des équations: $GFL = LA$ et $LL' = G$.

La Fig. 5 montre que la vibration est pratiquement une vibration C---C "pure" ($\chi \geq 90\%$) si la séparation $|\nu_1^0 - \nu_2^0|$ est au moins 150 cm^{-1} , correspondant à $|\nu_1 - \nu_2| = 203 \text{ cm}^{-1}$; par contre si le couplage est maximum, c'est-à-dire si les deux fréquences découplées sont superposées comme dans le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$, chacune des bandes mérite, au même titre que l'autre, l'appellation de "vibration C---C".

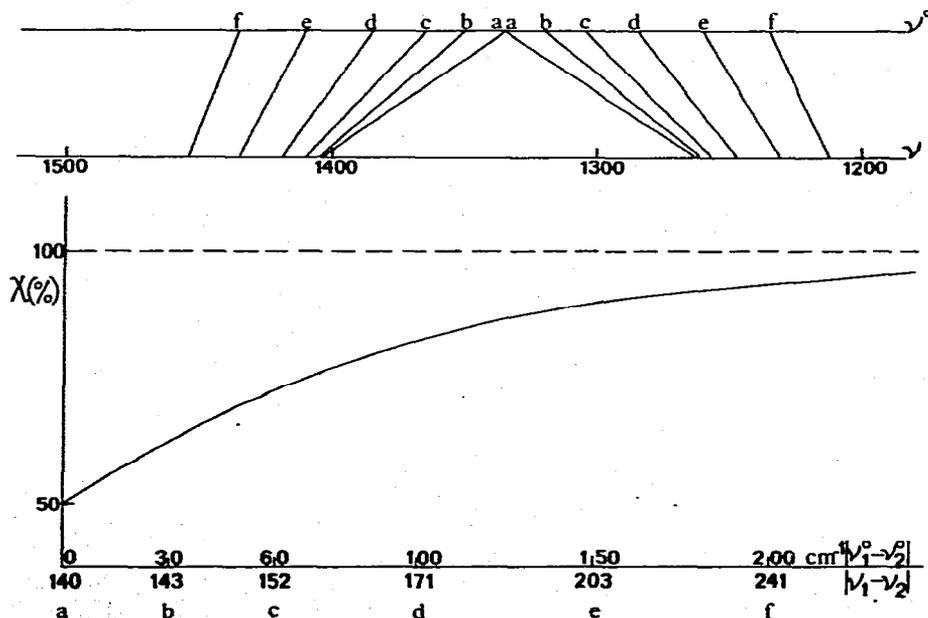


Fig. 5. Partie supérieure: variation de $|\nu_1 - \nu_2|$ en fonction de $|\nu_1^0 - \nu_2^0|$ dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---CXX}')$. Partie inférieure: contribution du vibreur C---C à l'énergie potentielle.

Détermination des vibrations C-----C

Le principe de cette détermination repose sur les considérations précédentes. Rappelons que le couplage est supposé limité aux vibrations $\nu(\text{C-----C})$, $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CH})$ (entièrement symétriques) aussi bien dans les ligands libres que dans les complexes. D'après la Fig. 5, on peut estimer que dans tous les ligands libres dont les bandes C-----C sont séparées d'au moins 300 cm^{-1} des bandes de déformation CH symétriques, le couplage est nul: $\nu_1 \approx \nu_1^0$ et $\nu_2 \approx \nu_2^0$ pour le ligand libre. C'est le cas du ligand $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ et des quatre dichloro- et dibromo-1,2 éthylène. Pour $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, le couplage est estimé d'après la Fig. 5 à 20 cm^{-1} ; pour $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à 20 cm^{-1} aussi, d'après le calcul précédent.

On applique donc cette correction, soit 0 soit $+20 \text{ cm}^{-1}$, à la fréquence de la vibration de déformation symétrique $\delta(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CH})$, que nous appellerons génériquement dans la suite $\delta(\text{CH})$: on obtient $\delta(\text{CH})_{\text{dec}} [= (\nu_b + \text{cor})$ de la Fig. 6]. Si on admet que dans le complexe le couplage a lieu uniquement entre $\nu(\text{C-----C})$ et $\delta(\text{CH})$, son effet doit être symétrique sur ν_1 et ν_2 , comme déjà souligné. En conséquence la différence entre $\delta(\text{CH})$ expérimentale du complexe et $\delta(\text{CH})$ corrigée précédente du ligand libre, soit d (Fig. 6), doit être la même qu'entre la fréquence $\nu(\text{C-----C})$ expérimentale du complexe et sa fréquence $\nu(\text{C-----C})_{\text{dec}}$ recherchée.

Sur la Fig. 6, les fréquences des vibrations symétriques du ligand libre sont représentées par ν_a et ν_b (ligne supérieure). Les fréquences dans le complexe sont déterminées par le couplage entre $(\nu_b + \text{cor})$, c'est-à-dire $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$, et $\nu(\text{C-----C})_{\text{dec}}$ (point M de la ligne intermédiaire). Cette dernière fréquence se trouve déterminée puisque les deux différences d doivent être égales.

Dans le Tableau 17 les complexes sont classés en commençant par ceux qui possèdent seulement une ou deux bandes dans la région $1500-1100 \text{ cm}^{-1}$.

On rencontre des situations pour lesquelles il y a ambiguïté d'attribution des bandes C-----C. Toutes peuvent être levées:

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2\text{-----CCl}_2)$ (Tableau 14): pas d'ambiguïté.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl}\text{-----CCl}_2)$ (Tableau 13): l'ambiguïté d'attribution entre les bandes 1290 et 1191 cm^{-1} n'est pas possible: un renversement de l'attribution proposée conduirait à un croisement des fréquences de vibrations possédant la

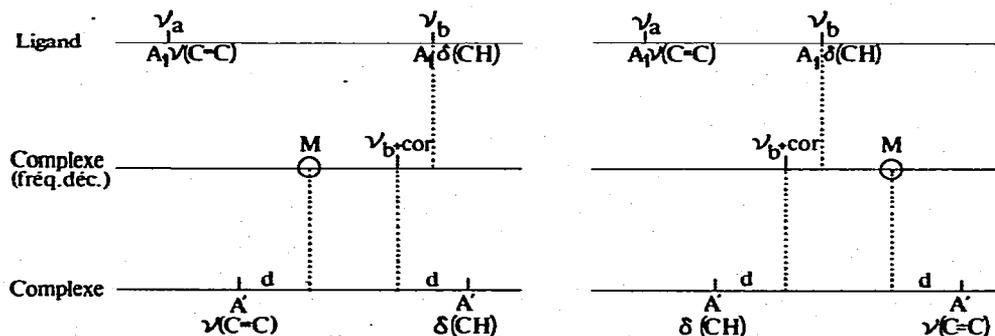


Fig. 6. Détermination de la fréquence $\nu(\text{C-----C})_{\text{dec}}$ dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$. Partie gauche: $\text{ol} = \text{cis-CHX}=\text{CHX}$, partie droite: les autres oléfines étudiées.

TABLEAU 17

FREQUENCES $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$ ET $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})_{\text{dec}}$ DANS CERTAINS COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$

		Ligand libre		Complexe		
		$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})_{\text{dec}}^a$	$\delta(\text{CH})$	$\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$	$\nu(\text{C}\text{---}\text{C})_{\text{dec}}$
N	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2\text{---}\text{CCl}_2)$				1201	1201
L	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl}\text{---}\text{CCl}_2)$	1245	1245	1290	1191	1236
J	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CCl}_2)$	1385	1405	1431	1237	1263
A	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2)$	1342	1362	1508	1195	1341
F	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl}\text{---}\text{CHCl})$	1180	1180	1165	1271	1256
G	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHBr}\text{---}\text{CHBr})$	1150	1150	1144	1288	1282
H	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCl}\text{---}\text{CHCl})$	1270	1270	1335	1191	1256
I	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHBr}\text{---}\text{CHBr})$	1247	1247	1302	1188	1243
D	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CHCN})$	1286	(1386)	1262	1183	1259

^a Dec = découplée.

même symétrie: par couplage deux telles bandes ne peuvent que se repousser ($\Lambda = (\Lambda_1^0 + \Lambda_2^0)/2 \pm \Delta^{1/2}$).

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CCl}_2)$ (Tableau 12): l'ambiguïté est levée pour la même raison.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2)$: l'ambiguïté est levée pour la même raison.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl}\text{---}\text{CHCl})$ (Tableau 8) et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHBr}\text{---}\text{CHBr})$ (Tableau 9): les bandes de plus faible fréquence, situées à 1162 et 1144 cm^{-1} respectivement ne peuvent être attribuées à $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$ pour la même raison que ci-dessus. Mais on peut hésiter entre les deux autres bandes pour l'attribution de la vibration $\text{C}\text{---}\text{C}$. Notre choix tient compte du fait que $\nu(\text{C}=\text{C})$ du ligand libre est très peu affecté par X (+4 cm^{-1} de Cl à Br) tandis que les vibrations $\delta(\text{CH})$ décroissent de 30 à 40 cm^{-1} . On doit donc s'attendre à ce que $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$ ait à peu près la même valeur dans les deux complexes dont les ligands ont par ailleurs le même pouvoir donneur-accepteur. L'attribution présentée dans les Tableaux 8 et 9 s'ensuit.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCl}\text{---}\text{CHCl})$ (Tableau 10) et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHBr}\text{---}\text{CHBr})$ (Tableau 11): le même raisonnement est appliqué et fournit les $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CHCN})$ (Tableau 6): dans la région attendue il y a trois bandes correspondant à des vibrations de même symétrie; les bandes 1466 et 1379 cm^{-1} peuvent être éliminées au départ comme bandes $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})$, d'après les résultats précédents et la règle de non-croisement. Mais il est impossible d'estimer $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$. Si on applique une correction nulle à $\delta(\text{CH})$ du ligand libre, on obtient un point situé sur la droite de la Fig. 7.

$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CHCl})$ (Tableau 4) et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{---}\text{CHBr})$ (Tableau 5): de la même façon les bandes de fréquence supérieure, 1452 et 1299 cm^{-1} pour X = Cl, 1450 et 1276 cm^{-1} pour X = Br, doivent être attribuées respectivement aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des complexes, ce qui place les bandes $\text{C}\text{---}\text{C}$ de ceux-ci à 1199 (Cl) et 1194 cm^{-1} (Br).

Il est à noter que l'appellation "vibration $\text{C}\text{---}\text{C}$ " signifie seulement que l'énergie potentielle dans la vibration visée concerne davantage le vibreur $\text{C}\text{---}\text{C}$ que le vibreur $\delta(\text{CH})$ (vide supra). La fréquence qui nous intéresse est en fait la fréquence découplée $\nu(\text{C}\text{---}\text{C})_{\text{dec}}$ qui est à peu près proportion-

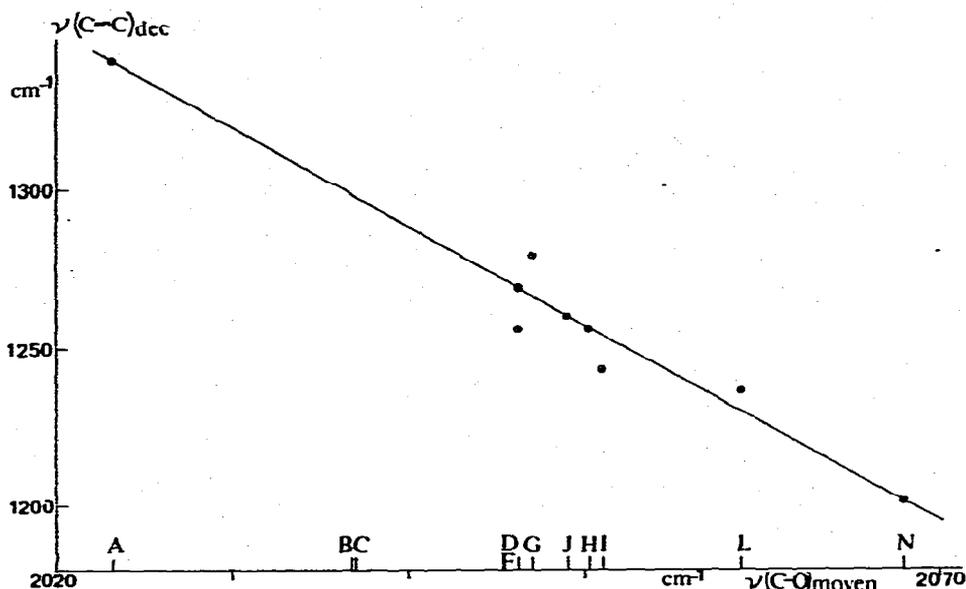


Fig. 7. Variation de $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ en fonction de $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$.

nelle à la constante de force de la liaison $\text{C} \cdots \text{C}$ réelle.

Sur la Fig. 7 on compare la fréquence $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ à la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ pour chaque complexe. On observe une variation très régulière et un bon groupement des points représentatifs, alors que $\nu(\text{C} \cdots \text{C}) = f[\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}]$ est une fonction en dents de scie.

Les deux composés extrêmes, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2)$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2 \cdots \text{CCl}_2)$ ont les mêmes fréquences expérimentales $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$, soit environ 1200 cm^{-1} . Cependant les liaisons oléfiniques dans ces deux complexes sont très différentes: la première est couplée au maximum (50% de l'énergie potentielle) dans chacune des vibrations 1195 et 1508 cm^{-1} [23], elle a une constante de force "proportionnelle" à 1340 cm^{-1} ; la seconde est "pure", sa constante de force est "proportionnelle" à 1201 cm^{-1} .

A l'inverse, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl} \cdots \text{CHCl})$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCl} \cdots \text{CHCl})$ ont même $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$, 1256 cm^{-1} . Dans le premier complexe, le couplage de $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ avec $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$ est modéré et $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ est supérieur à $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$; dans le second, le couplage est fort et $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ est un peu plus faible que $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$. Ainsi dans ces deux complexes les $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ expérimentales sont-elles nettement éloignées: 1271 et 1191 cm^{-1} .

Le même phénomène de couplage maximum entre $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ et $r(\text{CH})$ se rencontre avec $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl} \cdots \text{CCl}_2)$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHBr} \cdots \text{CHBr})$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2 \cdots \text{CHCN})$, tandis qu'il est modéré avec les autres complexes.

Intensités des bandes $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ et $\delta(\text{CH})$ ou $r(\text{CH})$

Le Tableau 18 présente les intensités relatives observées des bandes $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ et $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ en face des prévisions basées sur l'approximation que les vibrations normales sont des vibrations pures et celle du maintien d'une structure plane

TABLEAU 18

INTENSITES OBSERVEES ET PREVUES DES BANDES $\nu(\text{C}-----\text{C})$ ET $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ DES COMPLEXES $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$ EN FONCTION DU COUPLAGE

	Observé		Prévu		Couplage $\nu(\text{C}-----\text{C})/\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$
	$\nu(\text{C}-----\text{C})$	$\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C}-----\text{C})$	$\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$	
N $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2-----\text{CCl}_2)$	f	—	0	—	0
O $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CBr}_2-----\text{CBr}_2)$	0	—	0	—	0
L $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CHCl}-----\text{CCl}_2)$	F	m	F	F	F
J $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2-----\text{CCl}_2)$	f	m	m	F	f
A $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2-----\text{CH}_2)$	F	m	0	0	TF
F $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHCl}-----\text{CHCl})$	m	m	0	F	f
G $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHBr}-----\text{CHBr})$	m	m	0	F	f
H $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHCl}-----\text{CHCl})$	m	tf	0	0	F
I $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHBr}-----\text{CHBr})$	f	tf	0	0	F
D $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2-----\text{CHCN})$	F	m	F	F	F
C $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2-----\text{CHBr})$	F	F	F	F	F

pour l'oléfine coordonnée. Une dernière colonne indique le couplage déterminé précédemment.

Il y a accord approximatif de la prévision et de l'observation dans les complexes dont les oléfines sont: $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ et $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$.

Le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2-----\text{CH}_2)$ est caractéristique et s'oppose à ceux de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2-----\text{CCl}_2)$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CBr}_2-----\text{CBr}_2)$: le couplage très intense ne peut expliquer à lui seul que les bandes $\nu(\text{C}-----\text{C})$ et $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ aient des intensités importantes, puisqu'il a pour seul effet de déplacer une partie de l'intensité d'une bande sur une autre bande. C'est donc qu'un autre facteur doit être considéré: c'est évidemment le rejet des atomes H vers l'extérieur de la molécule (hybridation sp^3 des atomes C) qui est responsable de ce phénomène, mais cette distorsion de la partie C_2H_4 ne donne de l'intensité qu'à $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ (distorsion selon T_2 , voir Tableau 3). L'intensité de $\nu(\text{C}-----\text{C})$ ne peut provenir, la liaison $\text{C}-----\text{C}$ restant perpendiculaire à l'axe z, que du couplage avec $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$.

Le cas est identique avec les deux complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{trans-CHX}-----\text{CHX})$: seul $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ acquiert de l'intensité par la déformation du ligand: le fort couplage $\nu(\text{C}-----\text{C})/\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ transfère la majeure partie de cette intensité à la bande $\nu(\text{C}-----\text{C})$.

Enfin le cas des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{cis-CHX}-----\text{CHX})$ est particulier, puisque déjà dans le ligand libre (Tableau 3) $\nu(\text{C}=\text{C})$ a une intensité IR très élevée, indice d'un transfert de charge le long des liaisons $\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{X}$ durant la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$. Les intensités de ces bandes dans le complexe doivent être contrôlées en partie par celles du ligand libre.

Pour conclure avec les intensités dans ces complexes, elles sont influencées par trois facteurs: la symétrie moléculaire du complexe, le couplage des bandes $\nu(\text{C}-----\text{C})$ et $\delta(\text{CH})_{\text{sym}}$ et le couplage de $\nu(\text{C}-----\text{C})$ avec d'autres vibrateurs de l'oléfine, qui existe déjà dans l'oléfine libre.

Elles sont utilisables dans les complexes les plus symétriques pour mettre en

évidence un couplage élevé ou l'absence de couplage, donc pour faciliter la recherche de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Détermination des transferts σ et π entre partie oléfinique et partie $\text{Fe}(\text{CO})_4$

Selon la théorie admise [24, 25] de la liaison métal-oléfine, une partie des électrons qui forment la double liaison dans l'oléfine libre est utilisée à la formation d'une liaison entre métal et oléfine ($dsp/\pi 2p_u$); une liaison π , plus ou moins forte selon la nature des autres ligands attachés au métal, se forme entre le métal et les atomes de carbone de l'oléfine ($d/\pi^* 2p_g$); la liaison π correspond à un transfert d'électrons du métal vers l'oléfine. Les résultats obtenus dans cette étude permettent de donner un ordre de grandeur de ces transferts, selon la nature des oléfines coordonnées.

La Fig. 8 représente l'abaissement en fréquence de la vibration oléfinique par coordination, en fonction de la nature de l'oléfine. Ces abaissements ont été calculés naturellement sous la forme: $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}) = \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dec}}$ de l'oléfine libre $-\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dec}}$ de l'oléfine coordonnée. $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{dec}}$ de l'oléfine libre a été obtenu de la même manière que $\delta(\text{CH})_{\text{dec}}$ de l'oléfine libre, mais en appliquant la correction dans l'autre sens; de plus la correction appliquée dans le cas de $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ est -20 cm^{-1} .

Dans tous les cas, ces abaissements de fréquence sont très supérieurs à ceux qu'on admet le plus souvent (110 cm^{-1}): ils s'étalent ici de 262 à 373 cm^{-1} . Ils permettent d'évaluer l'abaissement du caractère de double liaison de l'oléfine par coordination, si l'on prend comme points de référence: 1600 cm^{-1} pour la double liaison et 1100 cm^{-1} pour la simple liaison.

Par ailleurs les CO sont des témoins utiles pour la détermination de la quantité globale d'électrons reçue par la partie $\text{Fe}(\text{CO})_4$, si l'on admet comme base

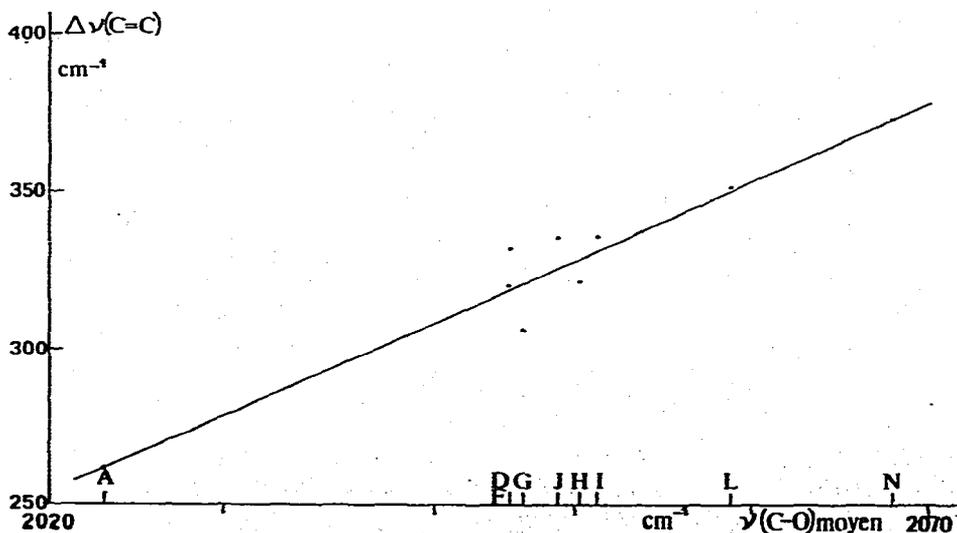


Fig. 8. Abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'oléfine par coordination dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$.

[26] que l'acquisition d'un électron par $\text{Fe}(\text{CO})_4$ amène un abaissement de 100 cm^{-1} de $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$.

Dans le cas du complexe C_2H_4 , $(\sigma - \pi)_{\text{ol}}$ est mesuré par l'abaissement de $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ de 12 cm^{-1} (différence entre 2035 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, et 2023 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{moyen}}$ de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$): $\sigma_1 - \pi_1 = 0.12$ électron.

L'abaissement $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ mesure * la somme $(\sigma + \pi)_{\text{ol}}$; avec C_2H_4 , il est 262 cm^{-1} , correspondant donc approximativement à 0.52 électron.

Il en résulte: $\sigma_1 = 0.32$ électron et $\pi_1 = 0.20$ électron. Cette charge de 0.20 électron provient du transfert de 0.32 électron de $\text{C}=\text{C}$ vers $\text{Fe}(\text{CO})_4$ qui en conserve une partie, soit 0.12 électron.

Dans le cas du complexe C_2Cl_4 , $\sigma_2 - \pi_2 = -0.33$ électron et $\sigma_2 + \pi_2 = 0.75$ électron, correspondant à $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}) = 373 \text{ cm}^{-1}$. D'où $\sigma_2 = 0.21$ électron et $\pi_2 = 0.54$ électron. Cette charge de 0.54 électron provient du transfert de 0.21 électron de $\text{C}=\text{C}$ vers $\text{Fe}(\text{CO})_4$ qui fournit une quantité supplémentaire de 0.33 électron (Fig. 9).

La différence entre les deux complexes vient de la charge positive induite sur les carbones de l'oléfine libre, plus grande dans le cas de C_2Cl_4 que dans celui de C_2H_4 : il en résulte à la fois un transfert σ plus petit et un transfert π plus grand avec le complexe C_2Cl_4 qu'avec le complexe C_2H_4 . Cet effet est si accusé que $\sigma - \pi$, négatif dans le premier complexe, devient positif dans le second.

Des valeurs assez comparables des transferts σ et π ont été obtenues par Veillard et Demuynck [37] par un calcul ab initio sur la molécule $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$: $\sigma = 0.22$ électron et $\pi = 0.36$ électron. Ces auteurs soulignent toutefois que ces valeurs ont un caractère indicatif et font apparaître principalement une balance approximative de ces deux transferts. Leurs valeurs conduisent à un ordre de liaison $\text{C} \cdots \text{C}$ de l'éthylène coordonné égal à 1.42.

Dans notre calcul, nous trouvons un ordre égal à 1.48 pour la liaison oléfinique dans $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$, et à 1.25 dans le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{Cl}_4)$. L'ordre de $\text{C} \cdots \text{C}$ dans $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$, calculé par l'une ou l'autre de ces méthodes, se trouve être égal à celui qui est calculable pour le sel de Zeise, soit 1.45, à partir des constantes de force $\text{C} \cdots \text{C}$, déterminées par Hiraishi [23], dans les composés C_2H_4 (8.58 mdyne/Å), $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.55 mdyne/Å) et $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (4.91 mdyne/Å) (oxyde d'éthylène).

Les résultats obtenus sur les fréquences ν_1 (vibrations $\text{Fe}-\text{C}(\text{ol})$) vont dans le

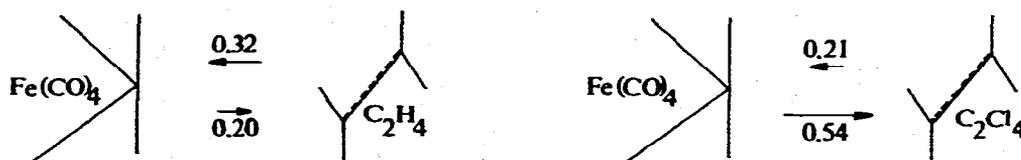


Fig. 9. Transferts σ et π dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2)$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CCl}_2 \cdots \text{CCl}_2)$.

* Nous sommes redevable à H. van Gaal (Université de Nymegen) et J. Demuynck (Université de Strasbourg) de nous avoir signalé que les transferts σ et π ont tous deux pour effet de dépeupler la liaison $\text{C}=\text{C}$ du ligand oléfine (coordination latérale), contrairement à ce qui se passe pour le ligand $\text{C}=\text{O}$ (coordination longitudinale).

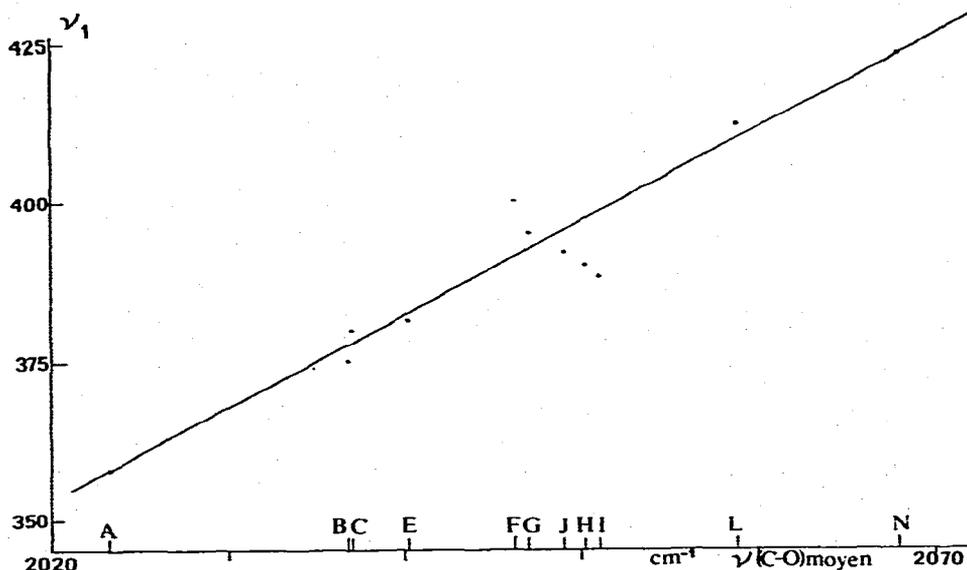


Fig. 10. Fréquences ν_1 [Fe-C(ol)] dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$.

même sens: le transfert π_2 très supérieur à π_1 , accompagné d'un transfert σ_2 assez peu différent de σ_1 , doit amener des fréquences ν_1 supérieures dans le cas du chlorocomplexe. La Fig. 10 montre nettement cette tendance, même s'il n'y a pas toute sécurité dans l'attribution de ν_1 dans les complexes les plus chlorés: ce qui est sûr, c'est que ces derniers complexes n'ont aucune bande située entre 300 et 400 cm^{-1} (sauf celles qui dérivent du ligand libre).

Conclusion

Le procédé simple de détermination des bandes $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ dans les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ol})$, présenté ici, ne fonctionne bien que parce que les oléfines utilisées sont simples et ont des attributions connues. Le procédé peut prêter à critique, certes, mais les résultats obtenus le justifient entièrement: les deux complexes extrêmes (C_2H_4 et C_2Cl_4) donnent des résultats inambigus, on doit donc attendre des fréquences $\nu(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{dec}}$ intermédiaires pour les cas intermédiaires. Enfin la courbe obtenue est régulière, ce qu'il est impossible d'obtenir en considérant les fréquences $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ expérimentales.

Dans la très grande majorité des complexes étudiés antérieurement, l'oléfine contient des groupes CH_2 ou des noyaux aromatiques non coordonnés dont les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$ sont supérieures à 1400 cm^{-1} : dans la présente étude, seuls de tels complexes (oléfines $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHX}$) ont des fréquences supérieures à 1400 cm^{-1} , preuve supplémentaire, s'il en était besoin, que ces bandes ne doivent pas être attribuées à $\nu(\text{C} \cdots \text{C})$.

Par ailleurs, la gamme ici utilisée des oléfines couvre à peu près la gamme des caractères donneur et accepteur que l'on peut attendre pour les monooléfines C_2X_4 (X de H à Cl). Les résultats obtenus ont donc un caractère général: toutes

les monooléfinés, y compris les cycliques, doivent trouver leur place parmi celles qui ont été étudiées ici.

Enfin ces résultats réconcilient entièrement les points de vue du cristallographe et du spectroscopiste sur la liaison C---C de l'oléfine coordonnée, et permettent d'estimer les valeurs des transferts σ et π entre le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et les différentes oléfines.

Remerciements

Nos très vifs remerciements vont à Mmes Hénique et Simons pour les synthèses des complexes et les prises des spectres.

Références

- 1 G. Davidson, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 303.
- 2 M. Herberhold, *Metal π -Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1972-1974.
- 3 C. Pedone et A. Sirigu, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 759.
- 4 F.A. Cotton et P. Lahuerta, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 116.
- 5 D.C. Andrews, G. Davidson et D.A. Duce, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 113.
- 6 R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301.
- 7 Cf. *Multilingual Dictionary of important terms in molecular spectroscopy*. I.U.P.A.C., publ. par National Research Council of Canada, Ottawa, 1966.
- 8 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster et H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 9 E. Koerner von Gustorf, M.C. Henry et C. DiPietro, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 42.
- 10 F.W. Grevels et E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 1821.
- 11 R. Fields, G.L. Godwin et R.N. Haszeldine, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C70.
- 12 D.C. Andrews et G. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 161.
- 13 H.W. Quinn, J.S. McIntyre et D.J. Peterson, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2896.
- 14 M.J. Grogan et K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5454.
- 15 E. Koerner von Gustorf, M.J. Jun et G.O. Schenck, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 503.
- 16 A.N. Nesmeyanov, K. Ahmed, L.V. Rybin, M.I. Rybinskaia et Yu. A. Ustynuk, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 121.
- 17 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 211.
- 18 L.H. Jones, R.S. McDowell, M. Goldblatt et B.I. Swanson, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 2050.
- 19 M. Bigorgne, *Spectrochim. Acta, A*, 32 (1976) 1365.
- 20 R.E. Dessy, J.C. Charkoudian, T.P. Abeles et A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3947.
- 21 D.J. Darensbourg, H.H. Nelson, III et C.L. Hyde, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2135.
- 22 M. Bigorgne et D. Benlian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1967) 4100.
- 23 J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta A*, 25 (1969) 749.
- 24 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) C71.
- 25 J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 26 M. Pankowski et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 231.
- 27 H.J. Bernstein et D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 556.
- 28 J.C. Evans et H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 33 (1955) 1171.
- 29 F. Winther et D.O. Hummel, *Spectrochim. Acta A*, 23 (1967) 1839.
- 30 G. Allen et H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 32 (1954) 1044.
- 31 D.E. Mann, J.H. Meal et E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 1018.
- 32 P. Torkington et H.W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1944) 303.
- 33 F. Halverson, R.F. Stamm et J.J. Whalen, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 808.
- 34 W.R. Fairheller et J.E. Katon, *Spectrochim. Acta A*, 23 (1967) 2225.
- 35 L.A. Woodward, *Pure Appl. Chem.*, 11 (1965) 473.
- 36 P.F. Krause, J.E. Katon et Kevin K. Smith, *Spectrochim. Acta A*, 32 (1976) 957.
- 37 A. Veillard et J. Demgynck, *Transition Metal Compounds in Applications of electronic structures and Theory (Modern Theoretical Chemistry, Vol. IV)* (H.F. Schaefer, Ed.), Plenum Press, 1977.