

## APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE AUX PROPRIETES MOLECULAIRES

### XXI \*. SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES He(I) ET He(II) DE THIO- ET SELENOALKYLES, THIO- ET SELENOARYLES METALLOCENES (M = Ti, Zr, Hf)

C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO,

*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UA 474, I.U.R.S., Avenue de l'Université, 64000 Pau (France)*

PH. MEUNIER, B. GAUTHERON, G. TAINURIER et S. POULY

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 25 mai 1984)

#### Summary

The electronic structures of alkyl-(or aryl)-thio-(or -seleno)-metallocenes (M = Ti, Zr, Hf) have been determined by He(I) and He(II) spectroscopy. The analysis allows the structures of these complexes to be established, especially the conformations of the aryl groups with respect to the other groupings and also the influence of the metal atoms on the energies of the highest occupied molecular orbitals.

#### Résumé

La structure électronique de sélénio(thio) alkyles ou aryles métallocènes (M = Ti, Zr, Hf) a été analysée sur la base des données de spectroscopie photoélectronique (He(I) et He(II)).

Cette analyse a permis de préciser la conformation de ces complexes, en particulier au niveau de la position des groupements aryles par rapport aux autres fragments et également de montrer l'influence du métal sur l'énergie des dernières orbitales occupées.

---

#### Introduction

Ces dernières années, la spectroscopie photoélectronique a été appliquée avec succès à l'étude de la structure électronique de complexes des métaux de transition

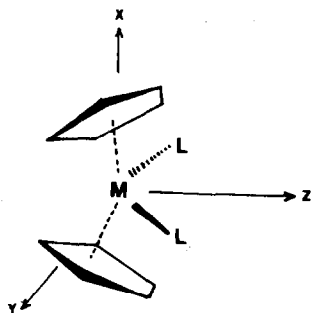
\* Pour partie XX voir la réf. 1.

[2]. A côté des métallocènes très largement étudiés [3] quelques travaux seulement concernent les complexes métallocéniques trihalogénés [4] et les complexes métallocéniques pliés porteurs de ligands halogènes [5–9], carbonyles et alkyles [10–12]. Récemment, certains d'entre-nous ont synthétisé des complexes de ce type qui présentent dans la sphère de coordination du métal des ligands thio ou sélénoaryles [13].

L'objet de ce travail est l'étude par spectroscopie photoélectronique de la structure spatiale d'un certain nombre de ces complexes pliés des métaux de la colonne IVA (Ti, Zr, Hf). Une telle approche largement utilisée pour les systèmes conjugués  $\pi$  et hétéroatomiques s'est révélée également bien adaptée en chimie de coordination [14,15].

### Résultats et discussion

Pour tous les complexes étudiés, qui présentent un environnement tétraédrique du métal [16], nous avons adopté une conformation éclipsée pour les deux cycles cyclopentadiényles en accord avec de nombreux auteurs et compte tenu de la faible différence énergétique [17] qui existe avec la conformation décalée. Cette forme a l'avantage de présenter une plus haute symétrie ( $C_{2v}$ ) ce qui facilite l'analyse des interactions entre les orbitales localisées sur les différentes parties des complexes.



Les métaux de la colonne IVA (configuration atomique  $(n-1)d^2ns^2$ ) présentent dans ce type de complexe une configuration  $d^0$ , deux électrons participant aux liaisons M–L, les deux autres étant transférés de manière formelle sur les cycles pentadiényles. Dans le cas où les ligands L ne possèdent que des orbitales relativement profondes (groupements alkyles par exemple), les orbitales occupées de plus haute énergie (HOMO) sont essentiellement localisées sur les cycles cyclopentadiényles et sont de symétrie (par ordre décroissant de stabilité)  $a_1$ ,  $b_2$ ,  $a_2$  et  $b_1$  (Fig. 1) [8,18]. Ces orbitales ont toutefois une participation non négligeable des orbitales  $d$  vacantes du métal du fait de leur recouvrement relativement important (Tableau 1). Cette participation est mise en évidence dans le spectre de  $(\eta^5\text{-t-BuCp})_2\text{ZrMe}_2$  (1) (Fig. 2) par l'augmentation d'intensité du premier massif (8–9 eV) par rapport aux autres bandes du spectre lorsqu'on passe du rayonnement He(I) à He(II). Cette augmentation d'intensité caractéristique des ionisations associées à des orbitales  $d$  est un fait bien établi [19].

Lorsque le métal est lié à deux hétéroatomes (S ou Se), on observe des interactions entre leurs orbitales non liantes  $\pi$  et  $\sigma$  et les orbitales des cycles cyclopentadiényles.

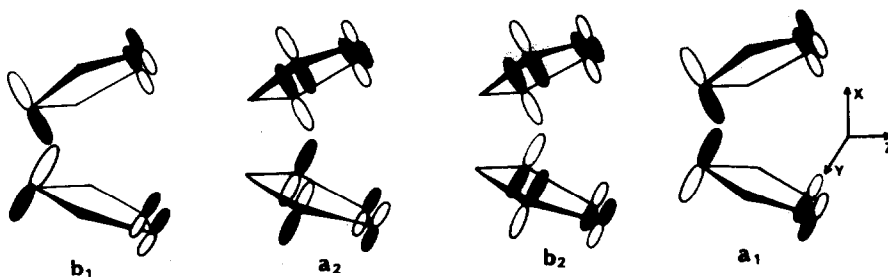


Fig. 1. Orbitales moléculaires occupées les plus hautes du fragment dicyclopentadiényle pour une conformation de symétrie  $C_{2v}$ .

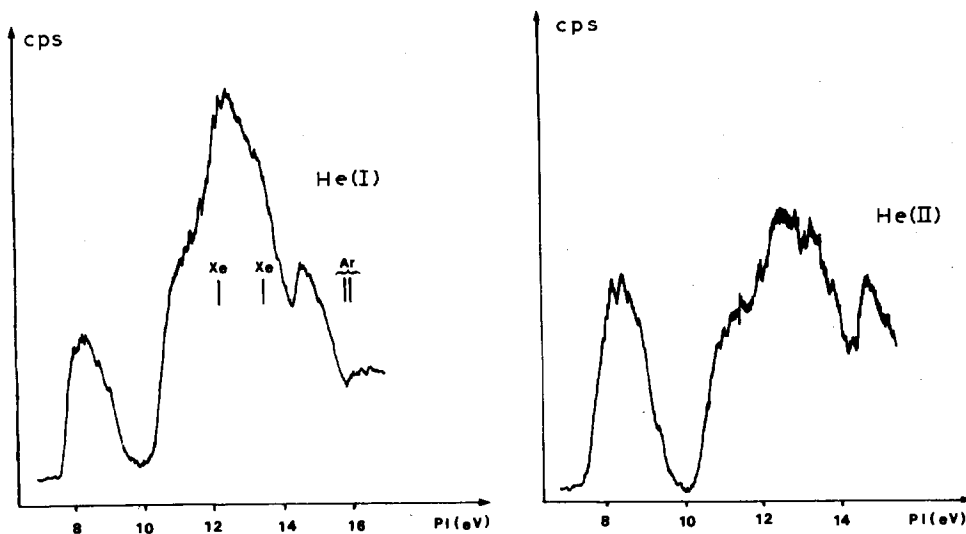


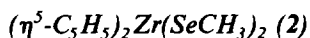
Fig. 2. Spectres photoélectroniques (He(I), He(II)) de 1.

Ces interactions dépendent, d'une part des recouvrements (donc de la symétrie), d'autre part de la position énergétique des orbitales moléculaires localisées sur les hétéroatomes.

TABLEAU 1

RECOUVREMENTS CALCULÉS ENTRE LES ORBITALES  $3d$  DU TITANE ET LES QUATRE ORBITALES OCCUPÉES LES PLUS HAUTES DU FRAGMENT DICYCLOPENTADIÉNYLE

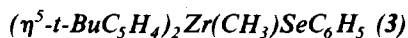
$\pi_{C_p}$	$3d_{Ti}$				
	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$b_1$	0	0	0	-0.24	0
$a_2$	0	0	0.29	0	0
$b_2$	0	0	0	0	-0.11
$a_1$	0.11	-0.18	0	0	0



Le spectre de ce composé **2** est présenté dans la Fig. 3. Seule la première bande à 7.2 eV (Tableau 2) diminue très fortement d'intensité à l'hélium II. Cette diminution indique une forte localisation sur le sélénium des orbitales correspondantes. A cette bande, nous associons les combinaisons  $b_1$  et  $a_2$  des paires libres de symétrie  $\pi$  des atomes de sélénium. Le fait d'observer une bande unique implique une interaction relativement faible entre ces paires libres et est en bon accord avec une conformation quasiment plane du système des liaisons Me–Se–Zr–Se–Me. En outre, la combinaison symétrique  $n_{\text{Se}}^{\pi^+}(b_1)$ , plus stable au départ que  $n_{\text{Se}}^{\pi^-}(a_2)$ , est plus destabilisée que cette dernière du fait de son recouvrement plus important avec l'orbitale localisée sur les cycles pentadiényles (l'orbitale  $b_1$  est en effet plus localisée sur les carbones les plus proches des séléniums que l'orbitale  $a_2$ ) et se retrouve ainsi accidentellement dégénérée avec la combinaison  $n_{\text{Se}}^{\pi^-}$  (Fig. 4).

Au niveau du second massif, on observe une augmentation d'intensité pour les bandes à 8.8 et 9 eV par rapport aux bandes à 8.1 eV et surtout à 8.5 eV. Ces dernières correspondraient donc aux orbitales de symétrie  $b_1$  et  $a_2$  du cycle pentadiényle mélangées aux orbitales de même symétrie des paires  $\pi$  du sélénium (Fig. 4). Compte tenu de la participation plus importante des orbitales  $d$  dans l'orbitale  $a_2$  (Tableau 1), on est amené à proposer sur la base des variations d'intensité observées l'ordre suivant pour les états ioniques  ${}^2A_2$   ${}^2B_1$   ${}^2B_2$   ${}^2A_1$ . Cette observation confirme le diagramme orbitalaire (Fig. 4) impliquant l'interaction la plus importante entre les orbitales de symétrie  $b_1$ .

Le troisième massif voit également son intensité diminuer lors du passage He(I)–He(II). Nous l'associons aux combinaisons des paires  $n_{\text{Se}}^{\sigma}$  des atomes de sélénium et aux orbitales de liaison Zr–Se.



Pour ce composé il faut prendre en compte, à côté des interactions précitées, les interactions sélénium-noyau phényle dépendantes de l'orientation de ce noyau. Deux conformations **A** et **B** sont envisageables, les autres étant exclues par suite de l'encombrement stérique.

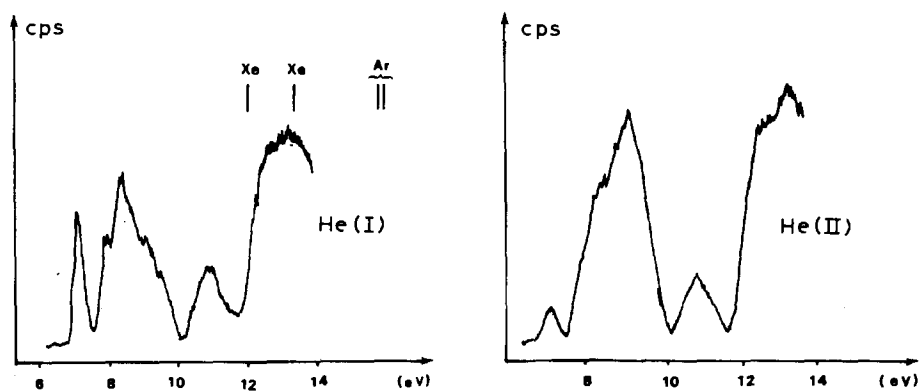
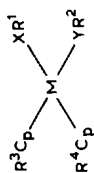


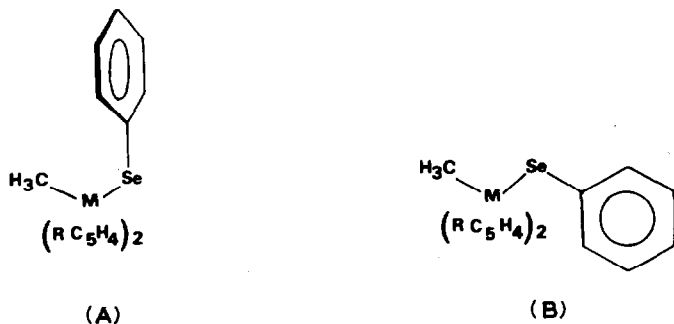
Fig. 3. Spectres photoélectroniques (He(I), He(II)) de **2**.

TABLEAU 2  
 POTENTIELS D'IONISATION VERTICAUX DE DIVERS COMPLEXES DE MÉTAUX DU GROUPE IVA



M	X	R¹	Y	R²	R³	R⁴	$\pi_X^a$	$\pi_{Cp}^a, \pi_{Ph}^a$	$\pi_{Ph}$	$\pi_X^b, \sigma_{M-X}$
1	Zr	Me	Me	Me	t-Bu	t-Bu	7.20	entre 8. et 9.		10.9
2	Zr	Se	Se	Me	H	H	7.50	8.1, 8.5, 8.8, 9.		9.5
3	Zr	Se	Me	Me	t-Bu	t-Bu	7.3	entre 7.9 et 8.7		10.95
4	Ti	S	S	Ph	H	H	7.15	7.9, 8.55, 8.95	9.80	
5	Zr	S	S	Ph	t-Bu	t-Bu	6.95	7.95, 8.15, 8.8	9.80	
6	Ti	Se	Se	Ph	H	H	7.15	7.75, 8.4, 8.9	9.65	10.6
7	Zr	Se	Se	Ph	H	H	7.15	7.9, 8.5, 8.95	9.65	10.7
8	Hf	Se	Se	Ph	H	H	6.95	7.9, 8.6, 8.95	9.7	10.7
9	Zr	Se	Se	Ph	t-Bu	t-Bu	7.05	7.8, 8.35, 8.8	9.6	
10	Hf	Se	Se	Ph	t-Bu	t-Bu	7.05	8., 8.5, 8.8	9.65	
11	Zr	Se	PhMe	PhMe	H	H	7.05	7.8, 8.25, 8.8	9.45	10.7
12	Zr	Se	PhMe	PhMe	t-Bu	t-Bu	6.85	7.55, 8.1, 8.6	9.25	
13	Hf	Se	PhMe	PhMe	t-Bu	t-Bu	6.95	7.65, 8.2, 8.7	9.35	
14	Zr	Se	C₆H₄	Se	t-Bu	t-Bu	7.1	8.35, 8.9	9.35	

<sup>a</sup> Valeurs correspondant aux maxima d'un massif qui regroupe les bandes associées à quatre orbitales localisées sur les noyaux cyclopentadiényles (Cp) et à deux (pour 3) ou trois orbitales (pour 4 à 13) localisées sur les noyaux phényles (Ph). <sup>b</sup> La bande correspondante est cachée par un massif associé à l'ionisation d'électrons  $\sigma$  des groupements t-butyles dans les composés 3, 5, 9, 10, 12 et 13, 14.



Ces deux conformations doivent être rapprochées de celles observées pour les sélénures d'alkyles et de phényles; l'analyse des spectres photoélectroniques de ces derniers composés montre la coexistence d'une conformation plane et d'une conformation non plane [20].

A ces deux conformations correspondent pour le fragment  $\text{SeC}_6\text{H}_5$  des interac-

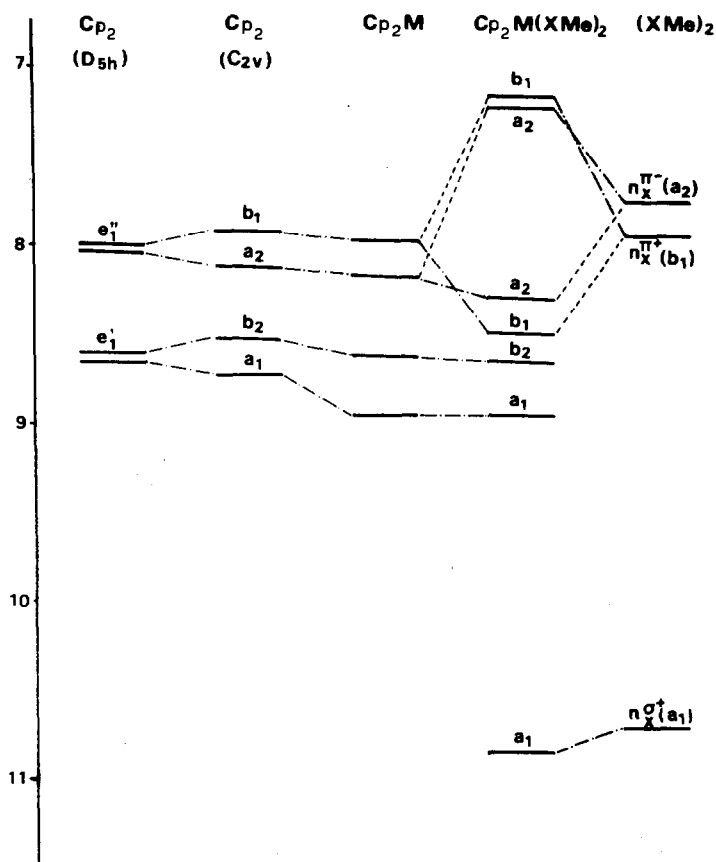


Fig. 4. Diagramme orbitalaire décrivant l'origine des orbitales moléculaires de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{XMe})_2$ . Les positions énergétiques de ces orbitales moléculaires correspondent à celles du composé  $2 \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SeMe})_2$  (Fig. 3, Tableau 2).

tions différentes entre le système benzénique et les paires non liantes du sélénium (Fig. 5) ( $n^\pi$  et  $n^\sigma$ ).

Dans la conformation **A**, l'orbitale non liante  $\pi$  n'interagit qu'avec les orbitales  $\sigma$  du cycle benzénique et n'est que faiblement destabilisée; par contre, l'orbitale  $n_\sigma$  interagit avec les orbitales  $\pi$  du cycle aromatique notamment l'orbitale  $1b_1$  et sera donc nettement destabilisée. Dans la forme **B** au contraire l'orbitale de symétrie locale  $2b_1$  se mélange avec  $n^\pi_{Se}$  et l'orbitale associée à cette paire non liante est destabilisée.

Les potentiels d'ionisation  $8(b_1)$ ,  $9.3(a_2)$ ,  $9.9(b_1)$  eV [20] associées à la conformation plane de PhSeCH<sub>3</sub> peuvent servir de valeurs de référence pour les complexes étudiés.

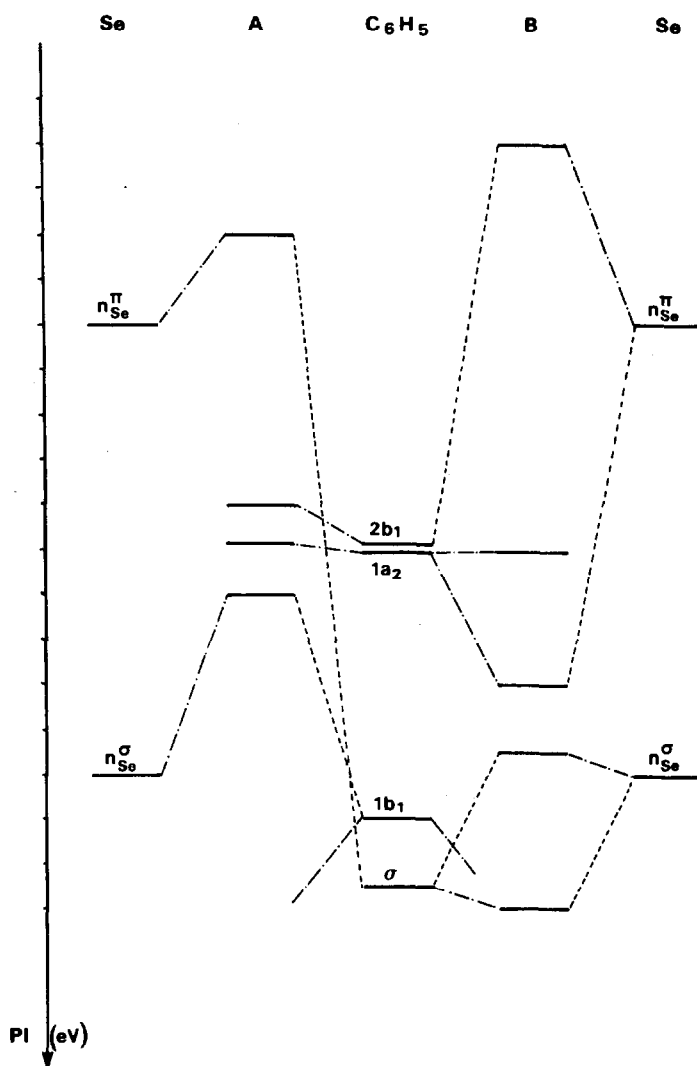
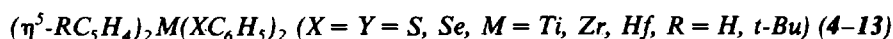


Fig. 5. Diagramme qualitatif d'interaction entre les orbitales non liantes du sélénium ( $n^\pi_{Se}$  et  $n^\sigma_{Se}$ ) et les orbitales occupées les plus hautes du noyau phényle pour les deux conformations A et B (réf. texte).

Le spectre du composé **3** est présenté dans la Fig. 6. On note par rapport au spectre du composé **2** un premier potentiel plus élevé (7.50 eV). Seule cette bande et celle observée à 9.50 eV diminuent nettement d'intensité par passage He(I) à He(II). Nous les attribuons ainsi à l'arrachement d'électrons localisés sur les paires non liantes  $\pi$  et  $\sigma$  du sélénium. Le fait d'observer une telle destabilisation de l'orbitale  $n_{Se}^2$  associée à ce dernier potentiel par rapport notamment à la valeur observée pour **2** (10.90 eV), laisse présumer pour le composé **3** une conformation de type A. Cette hypothèse est cohérente avec la position de la première bande. En effet, par rapport à **2**, bien que le recouvrement (un seul ligand au lieu de deux) avec les cyclopentadiényles soit plus faible, si l'on prend en considération la première ionisation de  $CH_3SeCH_3$  à 8.40 eV [21] et les valeurs précitées pour le conformère plan du méthyl phényl sélénure, seule une conformation non plane permet d'interpréter les valeurs observées de 7.50 eV pour l'ionisation de la paire  $n_{Se}^2$  du sélénium dans **3** et de 7.20 eV dans **2**.

L'allure même du second massif large (7.9 à 8.7 eV) qui recouvre les ionisations des cyclopentadiényles et du noyau benzénique traduit également une quasi dégénérescence des deux premières orbitales moléculaires du benzène (Fig. 6) et n'est compatible qu'avec la conformation A.

Cette conclusion est d'ailleurs en accord avec un calcul EHT (Extended Hückel Technique) qui donne cette forme nettement favorisée.



Nous présentons dans la Fig. 7 les spectres He(I) et He(II) de  $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(SeC_6H_5)_2$  (**7**) représentatif de toute cette série pour laquelle, quel que soit le métal Ti, Zr, Hf et l'hétéroélément S ou Se, nous observons la même allure de spectre.

Les composés **4** à **13** peuvent également présenter deux conformations différentes de type C ou D, les autres étant exclues à cause des gênes stériques.

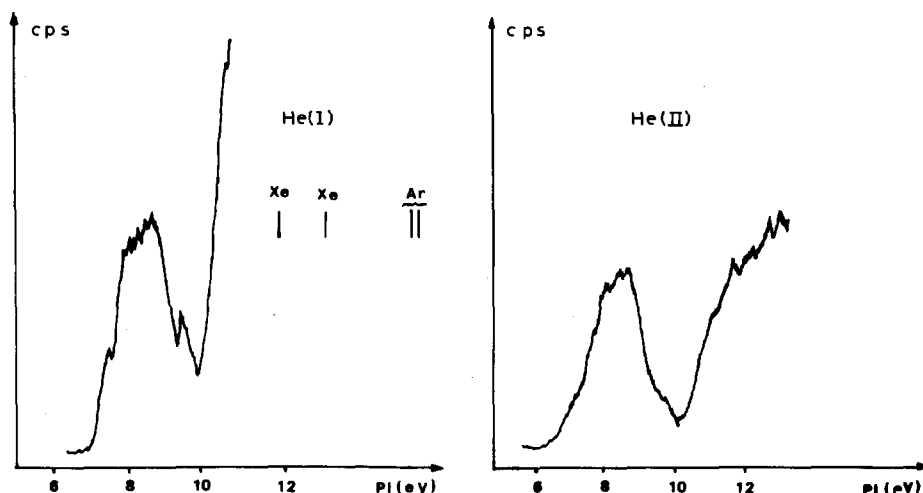


Fig. 6. Spectres photoélectroniques (He(I), He(II)) de **3**.



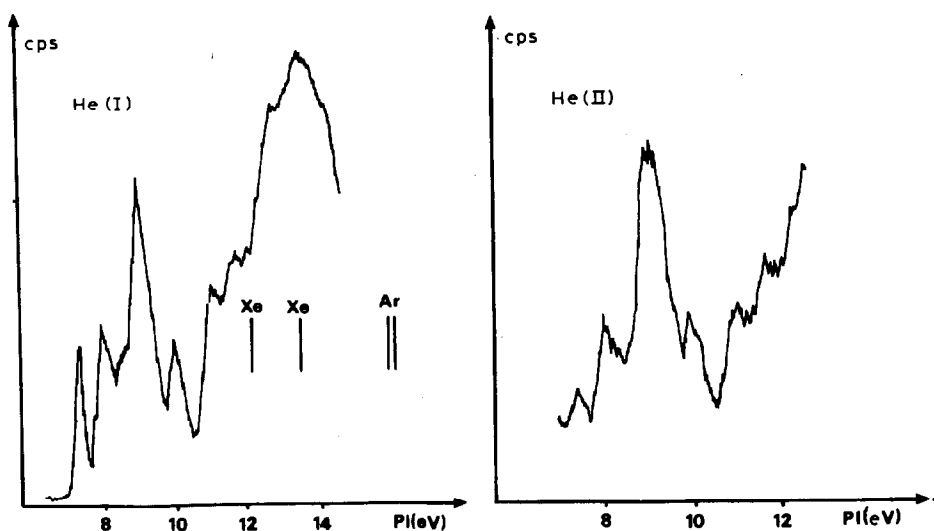
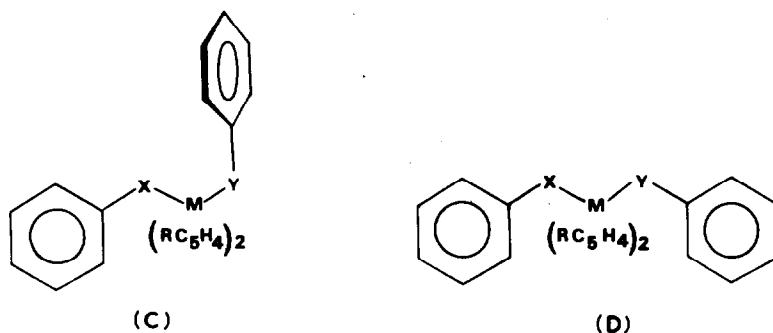


Fig. 7. Spectres photoélectroniques (He(I), He(II)) de 7.



Un des faits marquants lors du passage He(I)–He(II) est la diminution d'intensité des bandes observées à 7.15 et 10.7 eV. Cette diminution traduit ainsi une nette localisation sur le sélénium. La position de la bande à 10.7 eV, qui provient de l'ionisation des électrons non liants  $\sigma$ , ne s'explique que si l'on admet une conformation de type D. Dans ce cas la forme C serait défavorisée par l'interaction entre la paire non liante  $\sigma$  de l'hétéroatome X (système  $\varphi$ XM coplanaire) et les orbitales  $\pi$  de l'autre noyau (système  $YC_6H_5$ ). Remarquons que si l'on compare précisément les spectres de 3 et 7 les nettes modifications de l'allure générale des spectres ne peuvent s'expliquer qu'en invoquant les interactions nettement différenciées liées à des conformations différentes, type A pour 3, type D pour 7.

Pour tous les composés étudiés, les autres bandes observées entre 7.5 et 9 eV correspondent aux ionisations des noyaux phényles et des noyaux cyclopentadiényles en interaction. Les modifications des valeurs des potentiels d'ionisation, selon la nature de l'hétéroatome et les effets de substitution (des cycles cyclopentadiényles par un groupement *t*-butyle ou des cycles benzéniques par un groupe méthyle en position *para*), permettent d'identifier la nature des bandes correspondantes.

Les deuxième et troisième potentiels sont sensibles au changement d'hétéroatomes.

On peut ainsi les associer aux orbitales moléculaires à caractère  $b_1$  et  $a_2$  du cyclopentadiényle en interaction avec les combinaisons de même symétrie des paires  $\pi$  de l'hétéroatome. Par rapport au composé **2** ces ionisations sont déplacées vers les faibles énergies étant donné l'interaction des orbitales des cyclopentadiényles avec celles de même symétrie des noyaux phényles.

Comme pour le composé **2**, il semble que par suite du recouvrement plus élevé, le mélange avec les paires  $\pi$  du sélénium soit plus important pour l'orbitale de symétrie  $b_1$  qui serait associée à la troisième bande. Cette attribution va dans le sens de la plus grande sensibilité de cette bande à l'effet d'un groupement méthyle en *para* du noyau phényle (l'orbitale localisée sur cette position est de même symétrie  $b_1$ ). La quatrième bande très intense recouvre alors les ionisations des orbitales  $b_2$  et  $a_1$  du cyclopentadiényle et des orbitales de symétrie locale  $a_2$  du phényle.

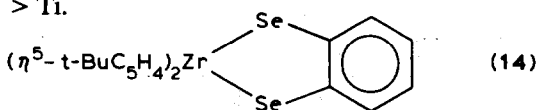
La cinquième bande correspond ainsi aux deux orbitales, combinaisons  $b_1$  et  $a_2$  des orbitales  $\pi$  (de symétrie locale  $b_1$ ) du cycle benzénique, et des paires non liantes de l'hétéroatome. Cette bande est en effet sensible à la nature de l'hétéroatome (destabilisation d'environ 0.15 eV lorsqu'on passe de S à Se) et surtout à l'effet du groupement méthyle en *para*: destabilisation de 0.2, 0.35, 0.30 eV quand on passe respectivement de **7** à **11**, de **9** à **12** et de **10** à **13**.

La présence de cette bande est un argument supplémentaire en faveur de la conformation plane **D** du système PhXMYPh des complexes **4** à **13**, puisqu'elle ne peut s'interpréter que comme le résultat d'une interaction notable entre l'hétéroatome et le noyau phényle. Sa position énergétique (Tableau 2) est d'ailleurs à rapprocher de celle observée pour PhSeCH<sub>3</sub> (9.9 eV).

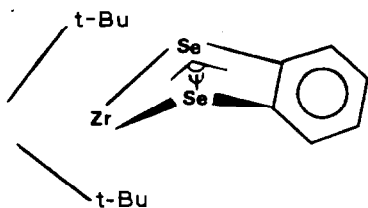
Remarquons également que bien que l'ensemble des potentiels d'ionisation soient sensibles à l'effet du groupement *t*-butyle, le troisième potentiel est le plus destabilisé; ceci va bien dans le sens de l'attribution que nous avons proposée en l'associant à l'orbitale de symétrie  $b_1$  du cyclopentadiényle.

Enfin, si comme nous l'avons vu, la nature de l'hétéroatome induit une destabilisation plus ou moins marquée de l'ensemble des potentiels en passant du soufre au sélénium, ce qui suit l'effet d'électronégativité, au contraire, la nature du métal n'induit que de très faibles perturbations.

Une stabilisation allant dans le sens Ti, Zr, Hf est constatée pour les trois premières bandes. Il semblerait que l'électronégativité du métal est contrebalancée par un effet stabilisant dû à l'interaction des orbitales  $d$  du métal avec les orbitales du cyclopentadiényle et les orbitales  $\pi$  du soufre ou du sélénium. Cet effet stabilisant traduit un transfert électronique de l'hétéroatome vers le métal dans le sens Hf ~ Zr > Ti.



Pour ce composé le problème posé est celui de la planéité de l'hétérocycle.



Parallèlement à l'analyse du spectre photoélectronique nous avons effectué des calculs EHT sur trois des formes envisageables ( $\psi$  180°, 155° et 130°). Dans la Fig. 8 sont reportées l'évolution de l'énergie totale du complexe et celle des dernières orbitales moléculaires occupées lors d'un pincement de l'angle  $\psi$ . D'après ce diagramme de corrélations "naturelles", il est évident que la stabilité de la conformation non plane ( $\psi \sim 150^\circ$ ) est liée essentiellement à la position énergétique des trois orbitales  $11b_1$  (ou  $28a'$  pour  $\psi \neq 180^\circ$ ),  $10b_1$  ( $27a'$ ) et  $6a_2$  ( $17a''$ ), celle des

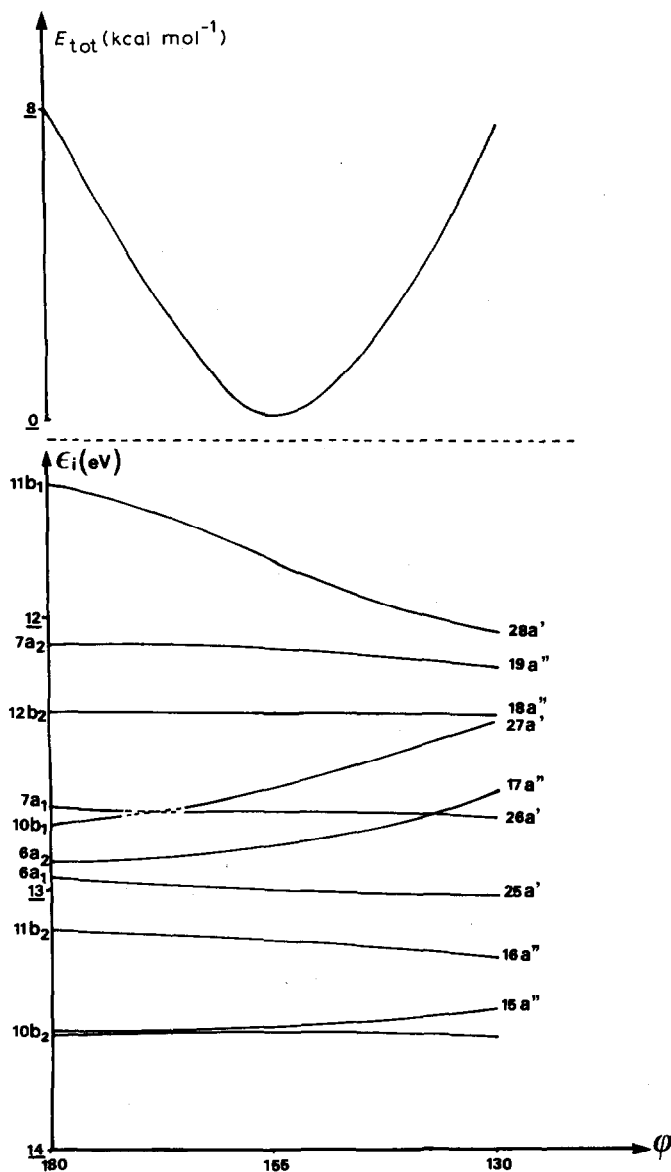


Fig. 8. Evolution des énergies associées aux dernières orbitales occupées de 14 ainsi que de son énergie totale en fonction de l'angle dièdre  $\psi$  (cf. texte).

autres orbitales étant remarquablement constante par rapport aux variations de l'angle  $\psi$ . La nature de ces trois orbitales est précisément décrite à partir des interactions entre les orbitales  $\pi$  non liantes des atomes de sélénium ( $n_{\text{Se}}^{\pi}$ ) et les orbitales  $\pi$  de plus haute énergie du groupement benzo ( $1a_2$  et  $2b_1$ ) (Fig. 9). Ce sont ces interactions qui gouvernent donc la stabilisation électronique du système.

Pour les deux conformations limites ( $\psi = 180^\circ$ , symétrie  $C_{2v}$  et  $\psi < 180^\circ$ , symétrie  $C_s$ ) correspond en premier lieu un recouvrement différent entre les orbitales non liantes  $n_{\text{Se}}^{\pi}$ . Ce recouvrement sera d'autant plus élevé que l'angle  $\psi$  est plus faible, ce qui se traduit par l'éclatement  $n_{\text{Se}}^{\pi-} (a'') - n_{\text{Se}}^{\pi+} (a')$  des deux combinaisons antiliante (la moins stable en dehors de toute autre interaction) et liante (la plus stable). L'interaction entre ces deux combinaisons  $n_{\text{Se}}^{\pi+}$  et  $n_{\text{Se}}^{\pi-}$  et les orbitales des groupements cyclopentadiényles conduit comme nous l'avons vu antérieurement à l'ordre  $n^{\pi+} (b_1)$ ,  $n^{\pi-} (a_2)$  dans la conformation plane (Fig. 4). Une telle inversion ne semble pas a priori envisageable pour une conformation non plane. L'orbitale du groupement benzo de symétrie locale  $2b_1$  présentant une nette localisation sur les carbones en  $\alpha$  du sélénium a un recouvrement nettement plus important avec la combinaison de même symétrie  $n_{\text{Se}}^{\pi+}$  que l'orbitale  $1a_2$  avec  $n_{\text{Se}}^{\pi-}$ ; ces recouvrements sont plus importants dans la forme plane  $C_{2v}$  que dans les formes non planes  $C_s$ . Il s'ensuit (Fig. 8 et 9) que lors d'une pliure du ligand (diminution de  $\psi$ ), l'orbitale  $n_{\text{Se}}^{\pi+} (28a')$  est stabilisée alors que les deux orbitales  $27a'$  et  $17a''$  provenant essentiellement des orbitales du groupement aromatique  $2b_1$  et  $1a_2$  sont destabilisées; la somme de ces trois évolutions traduitent la courbe de variation de l'énergie totale du système (Fig. 8).

Un facteur complémentaire contribue également à favoriser une conformation non plane: c'est le gain de stabilisation dû au mélange des combinaisons  $n_{\text{Se}}^{\pi+}$  et  $n_{\text{Se}}^{\pi-}$  avec les orbitales vacantes  $d_{xz}$  et  $d_{xy}$  (recouvrement plus important).

Le spectre photoélectronique de **14** (Fig. 10) présente une première bande qui diminue nettement d'intensité entre les enregistrements He(I) et He(II). Ce comportement prouve que cette bande correspond aux deux orbitales localisées en

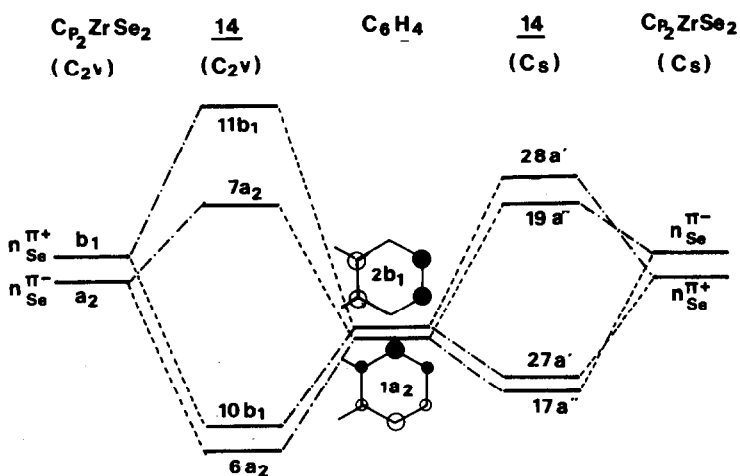


Fig. 9. Diagramme qualitatif d'interaction entre les orbitales non liantes de type  $\pi$  des séléniums et les orbitales  $1a_2$  et  $2b_1$  du groupement benzo pour une conformation plane ( $C_{2v}$ ) et pliée ( $C_s$ ) de **14**.

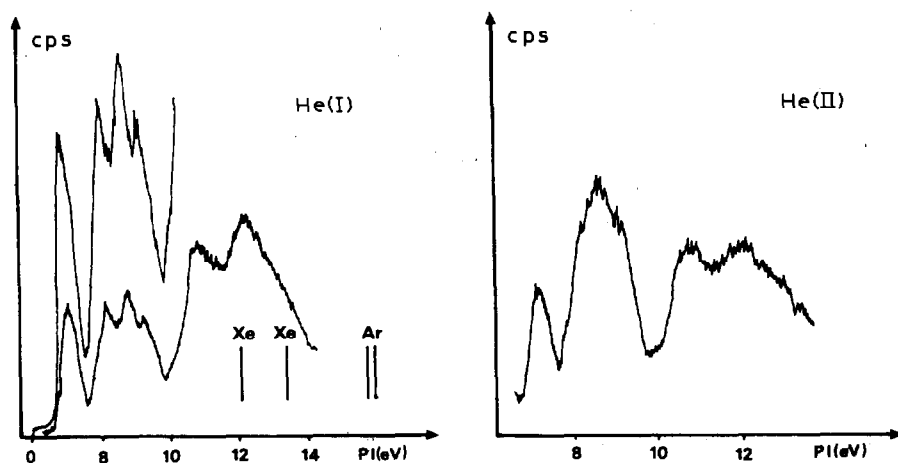


Fig. 10. Spectres photoélectroniques (He(I), He(II)) de 14.

majeure partie sur les séléniums ( $n_{Se}^+$  et  $n_{Se}^-$ ). Cette quasi dégénérescence s'interprète, compte tenu du diagramme qualitatif discuté précédemment, par la prépondérance en phase vapeur d'une conformation pliée. Ce résultat rejoint d'ailleurs celui obtenu à l'état solide par une étude cristallographique (rayons X) [22].

La bande à 8.35 eV est associée aux ionisations  $a_2$  et  $b_1$  du ligand cyclopentadiényle et la bande à 8.90 eV à celles de symétrie  $b_2$  et  $a_1$ . Le potentiel d'ionisation à 9.35 eV correspond aux deux orbitales du noyau phényle. Par rapport au composé 9 de la série précédente, le déplacement de cette bande vers les hauts potentiels est plus faible; cette observation va bien dans le sens d'une conformation non plane.

### Conditions expérimentales

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un spectromètre Modèle 0078 de "PES Laboratories" muni d'une source He(I) et He(II). Ils ont été étalonnés par les bandes  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  de l'argon et du xénon.

### Remerciements

Nous remercions Monsieur J. Besançon de nous avoir aimablement fourni un échantillon du composé 4 et Madame F. Gracian qui a enregistré les spectres photoélectroniques.

### Bibliographie

- 1 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, D. Ilavski M. Marchalin et A. Martvon, à paraître.
- 2 C. Furlani et C. Cauletti, *Structure and Bonding*, 35 (1978) 119 et réf. incluses.
- 3 J.C. Green, *Structure and Bonding*, 43 (1980) 37 et réf. incluses.
- 4 A. Terptrak, J.N. Louwee et J.H. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 207.
- 5 G. Condorelli, I. Fragala, A. Centineo et E. Tondello, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 311.
- 6 J.L. Pertersen, D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske et L.F. Dohl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6433.
- 7 J.P. Clark, J.C. Green, *J. the Less Commun. Metals.*, 54 (1977) 63.
- 8 C. Cauletti, J.P. Clark, J.C. Green, S.E. Jackson, I.L. Fragala, E. Ciliberto et A.W. Coleman, *J. Elect. Spect.*, 18 (1980) 61.

- 9 M.R.M. Bruce, A. Kenter et D.R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 639.
- 10 J.C. Green, S.E. Jackson, J. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 403.
- 11 I. Fragala, E. Ciliberto et J.L. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) C 25.
- 12 E. Ciliberto, G. Condorelli, P.J. Fagan, J.M. Manriquez, I. Fragala et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4755.
- 13 B. Gautheron, G. Tainturier et Ph. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C49 et réf. incluses. S. Pouly, G. Tainturier et B. Gautheron, *ibid.*, 232 (1982) C65 et réf. incluses. *Composés* 5, 11, 12, 13: B. Gautheron et Coll., non encore publié.
- 14 R. Gleiter, M.C. Bohm, A. Haaland, R. Johansen et J. Lusztyk, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 285.
- 15 I. Fragala, E. Ciliberto, P. Finocchiaro et A. Recca, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 240.
- 16 F.G.A. Stone et R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 2
- 17 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B.R. Denton et G.V. Rees, *Acta Cryst. B*, 30 (1974) 2290.
- 18 J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 19 M.C. Bohm, R. Gleiter et C.D. Fatich, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 990 et réf. incluses.
- 20 A.D. Baher, G. Horozoglu Armen, Y. Guangdi, D. Liotta, N. Flannagan, C. Barnum, M. Daindane, G.C. Zima et J. Grossman, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 4127.
- 21 G. Tschmatowa et H. Bock, *Z. Naturforsch B*, 31 (1976) 1616
- 22 B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Theobald, H. Vivier et A. Laarif, *Organometallics*, (1984) à paraître