SUR LES LIAISONS DE COORDINATION METAL–CARBONE DES DERIVES DES METAUX CARBONYLE

M. BIGORGNE
avec la collaboration technique de A. BOUQUET
Laboratoire de Chimie Minérale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris (France)

(Reçu le 9 mai, 1963)

INTRODUCTION

L'étude spectrographique des dérivés-phénylisocyanure du nickel carbonyle et du molybdène carbonyle[1], $Ni(CO)_{4-n}L_n$ (n = 1, 2, 3, 4) et $Mo(CO)_{6-n}L_n$ (n = 1,2-*cis*, 3-*cis*) (L = CNPh), a apporté un certain nombre de résultats qu'il a été trouvé intéressant de vérifier et de développer avec les complexes analogues-CNR (R = alkyl). Ces résultats sont résumés ci-après:

1. Les vibrateurs C≡N se comportent indépendamment des vibrateurs C≡O, malgré la proximité de leurs fréquences. On observe, lorsque le degré de substitutino augmente, des courbes de filiation C–N, très analogues aux courbes de filiation C–O[5,8,11,13]: ceci a permis de déterminer la fréquence de vibration entièrement symétrique C–N de $Ni(CNPh)_4$.

2. Les constantes de force C–O et C–N des 4 substitués ont été calculées: celle de la liaison C–O s'abaisse de 2.6 mdyn/Å de $Ni(CO)_4$ à $Ni(CO)(CNPh)_3$, celle de la liaison C–N augmente de 1 mdyn/Å de $Ni(CNPh)_4$ à $Ni(CNPh)(CO)_3$. Le pouvoir donneur de CNPh est à peu près équivalent à celui de CO (~ 0.25 électron). La liaison Ni–C(CNPh) de $Ni(CO)_3(CNPh)$ est une liaison simple.

3. Ces phénomènes expérimentaux sont interprétés d'une façon qui fait ressortir le pouvoir récepteur π de CNPh comme nettement moins élevé que celui de CO, et variable avec le degré de substitution par suite de la compétition qui s'exerce entre ces 2 types de ligands.

Cette interprétation ne fait pas intervenir d'interaction entre la liaison C≡N et le noyau phényle, sous forme par exemple d'interaction de résonance, pour expliquer l'existence et la stabilité de $Ni(CNPh)_4$. On devrait en conclure que $Ni(CNMe)_4$ a à peu près autant de chances d'existence que le précédent. Ceci est l'une des raisons qui nous ont poussés à l'examen des substitués $Ni(CO)_{4-n}L_n$ (L = CNR), bien que les recherches précédentes aient amené Hieber et Böckly[2] à considérer qu'on ne pouvait obtenir le tétra-substitué $Ni(CNMe)_4$ à partir de $Ni(CO)_4$. Il semble d'ailleurs que $Ni(CNMe)_4$ n'ait été préparé d'aucune autre façon.

4. D'autre part, l'examen de $Ni(CO)_3(CNPh)$ et $Mo(CO)_5(CNPh)$, par spectrographie infrarouge dans le domaine de 2150 cm^{-1}, indique que la liaison C≡N n'a pas été perturbée lorsqu'on la compare à la liaison C≡N du ligand libre; nous en avions conclu que la liaison M–C devait être une liaison de coordination simple. Un examen par spectrographie Raman s'imposait, mais ces mono-substitués sont jaunes et ne

pouvaient être observés sous la longueur d'onde 4359 Å du mercure. C'est pourquoi nous avons reporté cette étude sur le composé $Ni(CO)_3(CNMe)$, parfaitement incolore et très soluble dans $Ni(CO)_4$.

I. PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DU NICKEL CARBONYLE ET DU MOLYBDÈNE CARBONYLE AVEC LES ALKYLISOCYANURES

A. Préparation des $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$

Les isocyanures d'éthyle et de butyle ont été préparés selon la méthode classique[3] de réaction entre CNAg et RI suivie d'une hydrolyse par une solution aqueuse de KCN et de 2 distillations.

L'isocyanure de méthyl a été préparé indifféremment par la méthode de Gautier[6] ou par celle de Lindemann[7].

Ces réactions sont complexes: la mise en présence de l'iodure alkylique et du cyanure d'argent sec amène rapidement, à la température ordinaire, un échauffement du mélange; il est alors nécessaire de refroidir, sinon la réaction amorcée peut s'emballer et conduire à la décomposition de l'iodure. Ensuite on chauffe lentement jusqu'à 80–100°. Les rendements finaux sont peu élevés: 30 à 50 %.

Il a été plus facile, que dans le cas du ligand CNPh, d'obtenir les 3 premiers substitués à l'état pur:

Le *mono-substitué* est obtenu par réaction de $Ni(CO)_4$ en excès et de CNMe, à une température quelconque, avec ou sans solvant; si l'on opère avec un excès de CNMe, la température ne doit pas dépasser 0° et on ne doit pas utiliser de solvant; la présence du solvant, même à 0°, entraîne la formation de substitués supérieurs. Le monosubstitué est insoluble dans CNMe, assez peu soluble dans les carbures saturés, plus dans l'éther et le chloroforme, et très soluble dans $Ni(CO)_4$. Sa tension de vapeur est notable.

Le *di-substitué* est obtenu généralement mélangé de mono- et de tri-substitué. On l'obtient par réaction d'un excès de CNMe et de $Ni(CO)_4$ en solution dans l'heptane à 20°. C'est un solide blanc, très peu soluble dans les solvants usuels.

Le *tri-substitué*, déjà préparé par Hieber et Böckly[2], est obtenu en laissant le système précédent, ou en solution dans l'éther, réagir pendant une demi-journée. Les cristaux blanc-jaune apparaissent au bout d'un jour environ. D'une façon mal expliquée, leur remise en solution dans l'éther s'effectue avec rétrogradation. Il est possible que les di- et tri-substitués existent en équilibre lorsqu'ils sont en solution dans l'éther, et que l'apparition du tri-substitué sous forme solide déplace cet équilibre.

Le *tétra-substitué*, enfin, a été obtenu en utilisant une méthode nouvelle permettant de maintenir une pression (ou une concentration) très élevée du ligand et une pression faible du CO dégagé, conditions qui doivent favoriser la substitution si la réaction de substitution est équilibrée.

Si on faisait le vide sur le système tri-substitué solide + CNMe liquide vers 0°, l'isocyanure bouillirait immédiatement et serait évacué du système.

Si maintenant on opère dans une ampoule où on a introduit $Ni(CO)(CNMe)_3$ solide + CNMe liquide à la température ordinaire, et que l'on scelle sous vide cette ampoule préalablement refroidie à −190°, au réchauffement vers 0°, l'espace vide de l'ampoule se sature de vapeur de ligand (environ 0.25 atmosphère); l'ampoule contient suffisamment de ligand pour qu'il en reste un gros excès sous forme liquide. Ainsi le

tri-substitué est baigné par CNMe liquide, et le CO peut s'échapper vers une atmosphère évacuée.

Dans le cas de $Ni(CNMe)_4$, on observe très distinctement les 2 phases: évaporation du CNMe pour remplir l'espace vide, puis réaction vive sur le tri-substitué solide dès environ 10°, tandis que le solide passe du jaune au jaune-brun et que la solution aussi devient jaune.

Comme nous l'avons vérifié par spectroscopie, le solide final contient toujours une quantité importante (environ 1/3) de tri-substitué. Nous n'avons pas réussi une réaction complète, même en augmentant le volume mort de l'ampoule. Mais il est possible qu'ici à nouveau la dispersion dans la vaseline-solvant pour l'examen spectrographique favorise une rétrogradation du tétra- en tri-substitué.

$Ni(CNMe)_4$ est très sensible à l'air, insoluble dans les solvants organiques communs. Il n'a pu être examiné spectroscopiquement qu'en le diluant dans la vaseline immédiatement après l'ouverture de l'ampoule.

Les mono-, di- et tri-substitués ont été préparés avec CNMe, CNEt et CNBu. La réaction de préparation du tétra-substitué n'a été essayée et réalisée qu'avec CNMe.

B. Préparation des $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$

Quand on porte à 90–100° un système composé de $Mo(CO)_6$, CNMe en excès et décaline, on obtient un mélange de $Mo(CO)_5(CNR)$ et *cis*-$Mo(CO)_4(CNR)_2$, toujours en faveur du premier; si le temps de chauffage est assez bref, 2 à 3 heures, il y a beaucoup de mono-substitué par rapport au di-substitué; si le chauffage est prolongé une douzaine d'heures, il y a presqu'autant de di-substitué que de mono-substitué. Une nouvelle introduction, dans le tube de réaction, de CNMe, suivie d'un nouveau chauffage, ne change pas les rapports. Un chauffage vers 110–120° amène la décomposition des complexes.

Il semble donc qu'avec les métaux hexacarbonyle comme avec le nickel carbonyle, il se forme des équilibres.

Nous n'avons pas cherché à isoler les mono- et di-substitués.

Pour obtenir le *tri-substitué*, déjà préparé par Cotton et Zingales[4], nous avons utilisé l'intermédiaire $Mo(CO)_3$(mésitylène), avec ou sans solvant: CNMe versé sur ce complexe, commence à réagir au bout de quelques secondes; puis la réaction se développe brusquement tandis que les cristaux jaunes de $Mo(CO)_3$(mésitylène) deviennent blancs en se transformant en $Mo(CO)_3(CNR)_3$ et qu'apparaît une notable élévation de température.

On peut également opérer en solution: une solution éthérée jaune de $Mo(CO)_3$(mésitylène) est mise en réaction avec une solution éthérée de CNMe, de préférence à l'abri de la lumière; au bout d'une douzaine d'heures la solution est incolore, son spectre indique que la réaction est terminée.

Le tri-substitué a été recristallisé facilement de sa solution éthérée sous forme de cristaux incolores: $Mo(CO)_3(CNMe)_3$. (Trouvé: C, 36.62; H, 3.36; N, 13.94. $C_9H_9MoN_3O_3$ calc.: C, 35.66; H, 2.98; N, 13.86 %.) $Mo(CO)_3(CNEt)_3$ (Trouvé: C, 41.55; H, 4.45; N, 12.15. $C_{12}H_{15}MoN_3O_3$ calc.: C, 41.75; H, 4.38; N, 12.17 %.)

Ces 2 complexes sont très peu solubles dans les carbures saturés, beaucoup plus dans l'éther.

Seuls les 2 ligands CNMe et CNEt ont été mis en réaction avec le molybdène carbonyle.

La méthode utilisée pour obtenir $Ni(CNMe)_4$ n'a donné aucun résultat avec le système $Mo(CO)_3(CNMe)_3 + CNMe$: il y a simplement dissolution du tri-substitué dans CNMe. Un léger chauffage n'a pas amené de réaction.

II. DÉTERMINATION DES FRÉQUENCES DES VIBRATIONS D'EXTENSION C–O ET C–N DES DÉRIVÉS

Une méthode, très analogue à celle qui a été utilisée dans le cas des ligands CNPh[1], a permis de faire les attributions recherchées, plus facilement encore puisque les substitués sont généralement séparables.

Cependant cette méthode sera utilisée à l'inverse au niveau du tétra-substitué: tandis que le problème, dans le cas des complexes-CNPh, était de savoir si les filiations A_1 (C–N) et F_2 (C–N) étaient linéaires, dans le cas présent nous supposons qu'il en est ainsi de façon à être capable de prévoir au moins la fréquence F_2 (C–N) [vibration triplement dégénérée des 4 vibrateurs C–N de $Ni(CNMe)_4$], puisque nous cherchons à nous assurer de son existence.

A. *Spectres de vibration des* $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$)

Ils appellent peu de commentaires par rapport à ce que l'on sait déjà des complexes $Ni(CO)_{4-n}(CNPh)_n$. Les spectres sont tout à fait comparables quoique de largeurs de bandes C–N plus faibles. Le Tableau 1 groupe les résultats obtenus avec CNMe, CNEt

TABLEAU 1

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS D'EXTENSION C–O ET C–N DES DÉRIVÉS $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$), EN SOLUTION DANS LE CÉTANE
(Précision moyenne des mesures: ± 0.5 à ± 1 cm^{-1})

				L		
				CNMe	*CNEt*	*CNBu*
$Ni(CO)_4$	C–O	A_1	2127			
		F_2	2044			
$Ni(CO)_3L$	C–N	A_1		2187.5	2178	2174.3
	C–O	A_1		2073.2	2071.5	2071.3
		E		2008.5	2007.8	2007.0
$Ni(CO)_2L_2$	C–N	A_1		2176.0	2166.5	2163.7
		B_1		2138.5	2131	2125.0
	C–O	A_1		2015.5	2013	2012
		B_1		1969.0	1968.0	1967.0
$Ni(CO)L_3$	C–N	A_1		(2165)	(2155)	(2153)
		E		2104	2096	2090
	C–O	A_1		(1952)	1950	1950
CNR	C–N			2157.5	2148	2143.5

et CNBu. Les courbes de filiation des fréquences C–O et C–N sont représentées sur la Figure 1.

On voit que toutes les fréquences des tri-substitués n'ont pu être relevées, parce que ces composés sont très peu solubles dans le cétane. Les fréquences indiquées entre parenthèses n'ont pas été observées, mais déduites, pour 1952 cm^{-1}, du réseau CNMe à CNBu de la filiation issue de la fréquence A_1 de $Ni(CO)_4$; pour les fréquences A_1 (C–N), la figure 3 de la Référence (1) montre que la courbe de filiation A_1 (C–N) est linéaire; on a admis qu'il en est de même ici.

Notre but étant de déterminer la fréquence de la vibration F_2, et, si possible, la fréquence de la vibration A_1 de $Ni(CNMe)_4$, nous avons fait l'essai d'autres solvants qui pourraient permettre d'observer une convergence. Le Tableau 2 groupe les fréquences d'extension C–N des 3 premiers substitués.

TABLEAU 2

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS D'EXTENSION C–N DES DÉRIVÉS $Ni(CO)_{4-n}(CNMe)_n$ (n = 1, 2, 3)

		éther	*solide (KBr)*
$Ni(CO)_3(CNMe)$	A_1	2195.5	
$Ni(CO)_2(CNMe)_2$	A_1	2182.7	2193
	B_1	2148.4	2161
$Ni(CO)(CNMe)_3$	A_1		2173.5
	E	2109.5	2120.5

Ici encore il manque des fréquences, en particulier A_1 du tri-substitué qui est englobée dans A_1 du di-substitué.

Cependant le graphique de la Figure 2 permet d'observer une convergence des fréquences des vibrations antisymétriques sur 2070–2080 cm^{-1}.

Or la fréquence mesurée du composé supposé être $Ni(CNMe)_4$, en dispersion dans la vaseline, est 2072 $\pm$ 2 cm^{-1}. On dispose ainsi d'un faisceau de preuves suffisant pour affirmer l'identité de ce composé: son mode de fabrication et le dégagement visible de CO, l'obtention de la fréquence attendue de la vibration C–N.

Très probablement ce composé n'est pas soluble dans la vaseline, comme le sont le mono- et le di-substitué; aussi la fréquence observée doit-elle être rapportée au solide.

De même, la convergence des courbes de filiation des vibrations symétriques C–N des substitués sur la valeur 2155 cm^{-1} amène à considérer que la fréquence de la vibration entièrement symétrique C–N de $Ni(CNMe)_4$ est 2155 $\pm$ 5 cm^{-1}.

Finalement nous sommes assurés de l'existence de $Ni(CNMe)_4$ par la fréquence attendue et observée (F_2) à 2072 $\pm$ 2 cm^{-1}; de plus nous prévoyons que l'autre fréquence (A_1) est située à 2155 $\pm$ 5 cm^{-1}.

Dégénérescence des bandes E(C–O) de $Ni(CO)_3(CNMe)$ et F_2(C–N) de $Ni(CNMe)_4$. Comme dans le cas de $Ni(CO)_3(CNPh)$, la bande E(C–O) de $Ni(CO)_3(CNMe)$ est dédoublée dans certains solvants comme le chloroforme (2008 et 1997 cm^{-1}), mais non dans d'autres comme les carbures saturés ou l'éther; les contours des bandes sont les mêmes dans les 2 cas (Fig. 1 de la Réf. 1).

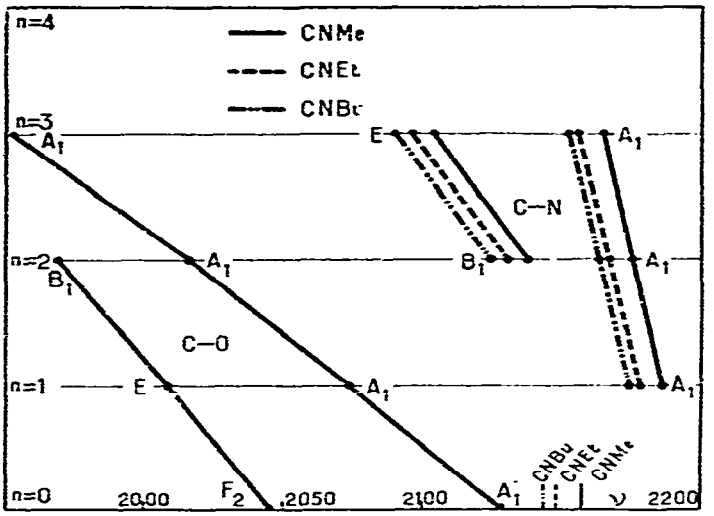


Fig. 1. Filiations des fréquences des vibrations C–O et C–N des $Ni(CO)_{4-n}L_n$ (n = 0, 1, 2, 3) (L = CNMe, CNEt, CNBu). (Pour la clarté du graphique, seule la filiation des fréquences C–O de $Ni(CO)_{4-n}(CNMe)_n$ a été représentée.)

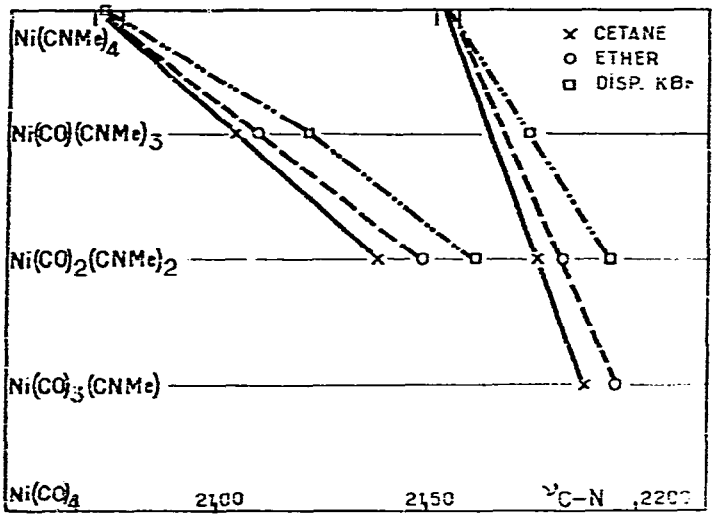


Fig. 2. Fréquences des vibrations C–N des $Ni(CO)_{4-n}(CNMe)_n$ dans divers milieux.

De même, la bande F_2 de $Ni(CNMe)_4$ examiné à l'état solide présente un épaulement à 2018 cm^{-1}.

Nous postulons, comme précédemment, que ces levées de dégénérescence sont dues aux interactions des molécules environnantes, mais ne sont pas représentatives d'une dissymétrie moléculaire propre.

B. Spectres de vibration des $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$ (n = 1,2-cis, 3-cis)

Ils ont été obtenus pour R = Me et Et, et sont tout à fait comparables aux spectres des $Mo(CO)_{6-n}(CNPh)_n$.

a) Les bandes A_1 et E(C–O) des mono-substitués sont confondues, comme avec CNPh.

b) Les bandes B_1 et B_2 des di-*cis* sont distinctes, alors que ces 2 bandes sont confondues avec le ligand CNPh. On obtient bien un rapport d'intensités:

$$\left(\frac{B_1, B_2}{A_1}\right)_{CNPh} \simeq \left(\frac{B_1 + B_2}{A_1}\right)_{CNR}$$

c) Les bandes C–O de $Mo(CO)_3(CNMe)_3$ se comportent un peu différemment de celles de $Mo(CO)_3(CNPh)_3$: quand le premier composé passe à l'état solide, la bande A_1 devient double et la bande E triple. Le spectre est tout à fait analogue à celui de $Mo(CO)_3$(mésitylène) solide. Il y a une forte probabilité pour que de tels spectres indiquent la présence, à l'état solide, soit de molécules différemment environnées, soit de molécules légèrement différentes entre elles.

Le Tableau 3 groupe les résultats obtenus, et la Figure 3 montre les courbes de filiation C–O et C–N.

TABLEAU 3

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS D'EXTENSION C–O ET C–N DES DÉRIVÉS $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$ (n = 1, 2-*cis*, 3-*cis*), EN SOLUTION DANS LE CÉTANE

(Précision moyenne des mesures: ± 0.5 à ± 1 cm^{-1})

				L	
				CNMe	*CNEt*
$Mo(CO)_6$	C–O	A_{1g}	2120		
		E_g	2020		
		F_{1u}	1987.7		
$Mo(CO)_5L$	C–N	A_1		2178	2165
	C–O	A_1		2070.8	2069
		A_1		1959.7	1958.5
		E			
cis-$Mo(CO)_4L_2$	C–N	A_1		2176	2165
		B_1		2140	2131
	C–O	A_1		2022.5	2018
		A_1		1943.4	1941.5
		B_2		1930.7	1930
		B_1		1923.0	1921.5
cis-$Mo(CO)_3L_3$	C–N	A_1		2174	2160
		E		2133	2122
	C–O	A_1		1957	1952
		E		1896	1895
cis-$Mo(CO)_3L_3$ (sol. éthérée)	C–N	A_1		2174	2160
		E		2133	2122
	C–O	A_1		1948.2	1933
		E		1880.7	1880
cis-$Mo(CO)_3L_3$ (dispersion KBr)	C–N	A_1		2187	2176
		E		2156	2146
	C–O	A_1		1945 1932	1917
		E		1873 1850 1837	1872 1841

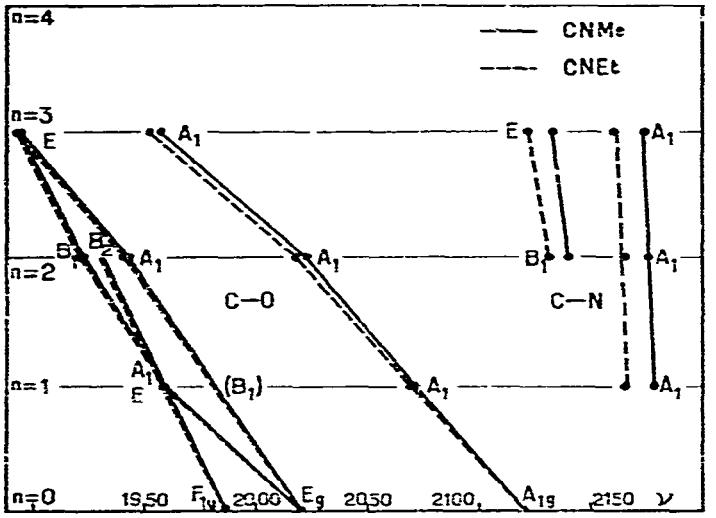


Fig. 3. Filiations des fréquences de vibration C–O et C–N des $Mo(CO)_{6-n}L_n$ (n = 0, 1, 2-*cis*, 3-*cis*) (L = CNMe, CNEt).

C. Spectre de diffusion Raman de $Ni(CO)_3(CNMe)$

L'intérêt de ce composé réside dans la nature de sa liaison Ni–C de la chaine Ni–C–N–Me (il en est de même pour $Mo(CO)_5(CNMe)$). Comme indiqué précédemment, le fait que la constante de force C–N de cette même chaine n'ait pas varié par rapport à sa valeur dans le ligand libre suggère fortement que la liaison Ni–C est une liaison de coordination simple, sans superposition de liaison π.

Le spectre Raman, mieux que le spectre IR, doit pouvoir fournir la valeur de la fréquence de la vibration Ni–C, bien que les intensités des bandes des vibrateurs Ni–L des mono-substitués soient faibles.

$Ni(CO)_3(CNMe)$ se prête à un tel examen: ce composé est peu soluble dans les carbures saturés, solvants idéaux du point de vue spectroscopique, mais l'est très fortement dans $Ni(CO)_4$ à raison au moins de 10 moles de complexe pour 1 mole de $Ni(CO)_4$; en fait, examiner spectrographiquement une telle solution revient à prendre le spectre du mono-substitué à l'état liquide.

Nous avons également obtenu un spectre d'une solution de rapport volumique: 0.25 $Ni(CO)_3(CNMe)$ + 0.02 $Ni(CO)_4$ + 0.75 pentane; de cette façon les pointés de fréquence dans la région 2000–2200 cm^{-1} doivent être les mêmes que ceux qui ont été obtenus en spectroscopie IR.

Les clichés de la Figure 4 montrent les spectres obtenus avec $Ni(CO)_3(CNMe)$ liquide soumis à une pose de 24 heures, à la température de 20°, sous filtre Schott GG3, et avec CNMe liquide (même température et même filtre).

Les résultats des mesures sont consignés dans le Tableau 4. Seules les vibrations importantes ont été relevées sur le spectre du complexe dissous dans $Ni(CO)_4$ + pentane, exposé moins longtemps. Les attributions des vibrations de CNMe libre sont celles qui ont été données par Herzberg[10] d'après les valeurs des fréquences fournies par Dadieu[9].

L'examen de ce tableau appelle plusieurs remarques:

a) Dans le spectre de $Ni(CO)_3(CNMe)$ on ne retrouve pas entièrement celui de CNMe libre[9,10]. Les vibrations symétriques de CNMe de fréquences 2954, 2164.5, 1419 cm^{-1} apparaissent à 2950, 2195, 1416 cm^{-1} dans $Ni(CO)_3(CNMe)$, tandis que les vibrations antisymétriques ne sont pas visibles.

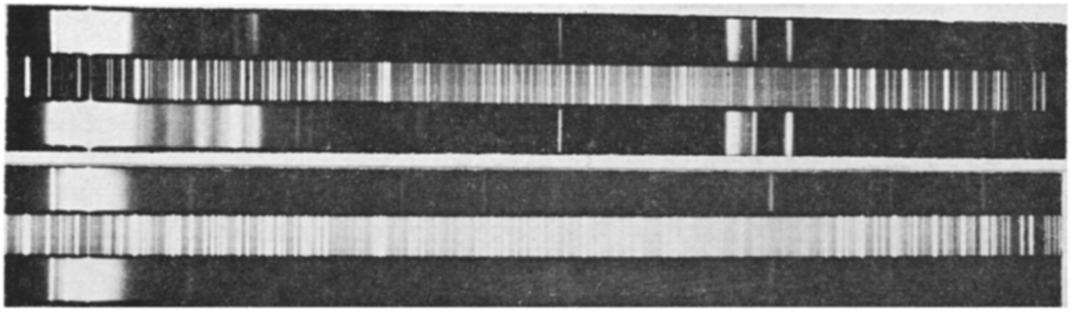


Fig. 4. Spectres Raman de $Ni(CO)_3(CNMe)$ liquide et de CNMe liquide.

TABLEAU 4

FRÉQUENCES DE VIBRATION OBSERVÉES SUR LES SPECTRES RAMAN DE $Ni(CO)_3(CNMe)$ ET CNMe LIQUIDES

$Ni(CO)_3(CNMe)$ liquide	*$Ni(CO)_3(CNMe)$ (pentane)*	*CNMe liquide (d'après Dadieu)*	*CNMe liquide observé*	*Attributions*
73 ± 2 TF d tl				OC–Ni–CO
		290 F	290 F d	C–N–CH_3 (E)
307 ± 2 f l				
317 ± 1 m p fine	317			Ni–C(CNMe) (A_1)
332 ± 2 f l				
[383 f l]				[Ni–C (A_1) de $Ni(CO)_4$]
414 ± 1 TF P l	414 ± 1			Ni–C(CO) (A_1)
449 ± 2 f d				Ni–C(CO) (E)
471 ± 2 m d l	470 ± 1			Ni–C–O
597 ± 1 m P	597 ± 1			
637 ± 2 f P				
		928 m	929.5 m P	CN–CH_3 (A_1)
967 ± 2				
		1041 f		CN–C≡H_3 (E)
			1135 ± 2 tf	
			1187 m P	2954 excitée par 4047 Å?
1416 ± 1 m p fine		1414 m	1419 ± 3 f d	H–C–H (A_1)
		1456 f		H–C–H (E)
1992 ± 3 TF d tl	2005.5 ± 1			C–O (E)
[2043 tf]				[C–O (F_2) de $Ni(CO)_4$]
2074 ± 1 F p fine	2072.5 ± 1			C–O (A_1)
[2127 tf]				[C–O (A_1) de $Ni(CO)_4$]
2195 ± 1 TF p	2192.5 ± 1	2161 F	2164.5 ± 1 TF P	C–NCH_3 (A_1)
2950 ± 1 m P		2951 F	2954 ± 1 F P	C–H (A_1)
		3002 f		C–H (E)

TF: très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; tf: très faible; P: fortement polarisée; p: partiellement polarisée; d: dépolarisée; l: large; tl: très large.

b) Dans le domaine 2000–2200 cm^{-1}, il n'y a pas accord parfait des fréquences observées en R et en IR: 2192.5, 2072.5 et 2005.5 cm^{-1}, alors que le spectre IR fournit pour la solution pentanique 2188.5, 2074.7 et 2011.0 cm^{-1}. De plus, l'intensité de la

bande C–N à 2192.5 cm^{-1} (pentane) ou 2195 cm^{-1} (liquide) est beaucoup plus forte en R qu'en IR.

c) Dans le domaine 600–1000 cm^{-1} apparaissent 3 bandes non attribuées: 597, 637 et 967 cm^{-1}. Il est possible que 967 cm^{-1} dérive de 928 cm^{-1} de la vibration d'extension $CN–CH_3$ (A_1) de CNMe libre, bien qu'un renforcement aussi important de cette liaison apparaisse improbable.

d) Le domaine 400–500 cm^{-1} est celui des extensions Ni–C(CO) et des déformations Ni–C–O. La valeur 414 cm^{-1} pour Ni–CO (A_1) confirme les résultats précédemment obtenus avec les phosphites[5]. De même la bande très intense 73 cm^{-1} est manifestement celle de la déformation OC–Ni–CO.

e) Il se pose une question au sujet de la bande 317 cm^{-1}: on peut se demander si elle ne provient pas de 290 cm^{-1} de CNMe libre (déformation dégénérée $C–N–CH_3$). Une telle supposition est cependant très improbable puisque les bandes dégénérées de CNMe libre n'apparaissent pas dans le complexe d'une part, parce que d'autre part ce relèvement de 10 % de la fréquence est beaucoup trop grand: cette vibration de déformation doit peu interférer avec les vibrations propres du squelette $[Ni(CO)_3C]$. Ces raisons, ainsi que l'état de polarisation de la bande 317 cm^{-1} et la comparaison des largeurs des 2 bandes, conduisent à attribuer la bande 317 cm^{-1} à la vibration d'extension Ni–C(CNMe) qu'on ne peut, en plus, détecter nulle part ailleurs.

III. CONSTANTES DE FORCE DES LIAISONS C–O ET C–N DES SUBSTITUÉS $Ni(CO)_{4-n}(CNMe)_n$.

CONSTANTES DE FORCE DES LIAISONS Ni–C(CNMe) ET Ni–C(CO) DU SUBSTITUÉ $Ni(CO)_3(CNMe)$

Le calcul de ces constantes de force a été conduit de la même façon que lorsqu'il s'agissait du ligand CNPh[1]. Nous indiquerons ici les résultats des calculs faits avec CNMe.

A. Liaisons C–O

Nous avons tenu compte de l'anharmonicité des vibrations CO, supposées constantes d'un substitué à l'autre pour un même type de vibration, et du couplage du vibrateur C–O avec le vibrateur Ni–C. Les valeurs des constantes de force des liaisons C–O sont, en mdyn/Å:

n =	0	1	2	3
k =	17.3	16.45	15.45	14.35

Ces valeurs ne sont qu'approchées, mais leurs variations d'un substitué à l'autre sont significatives.

B. Liaisons C–N

Nous n'avons pas tenu compte de l'anharmonicité des vibrations C–N, que nous n'avons pu mesurer, mais seulement du couplage des liaisons C–N et Ni–C(CNMe).

La fréquence 317 cm^{-1} de la vibration Ni–C(CNMe) du mono-substitué permet de faire le calcul du couplage d'une façon exacte (nous avions admis 350 cm^{-1} pour la

valeur de cette fréquence dans le cas du ligand CNPh). Elle sera, comme dans le cas de CNPh, conservée pour tous les substitués.

La fréquence du vibrateur C–N découplé de la molécule $Ni(CO)_3(CNMe)$ a ainsi la valeur 2162 cm^{-1}, qui doit être rapprochée de la valeur 2157.5 cm^{-1} pour CNMe libre: la liaison C–N n'a pas été perturbée par la coordination, sa constante de force reste inchangée: 16.3 mdyn/Å[12,13].

On obtient comme valeurs des constantes de force des liaisons C–N, en mdyn/Å:

n =	1	2	3	4
k =	16.3	15.85	15.50	15.29

La Figure 5 reproduit les courbes de variation des constantes de force C–O et C–N, de $Ni(CO)_4$ à $Ni(CNMe)_4$: ce sont approximativement des lignes droites dont les pentes sont nettement différentes: la constante de force de la liaison C–N s'est abaissée de 1.1 mdyn/Å de $Ni(CO)_3(CNMe)$ à $Ni(CNMe)_4$; celle de la liaison C–O s'est élevée de 2.95 mdyn/Å de $Ni(CNMe)_3(CO)$ à $Ni(CO)_4$.

Lorsque l'on compare ces résultats à ceux qui sont reproduits sur la Figure 5 de la Référence 1, on constate que les pentes $k_{C-N}(n)$ et $k_{C-O}(n)$ ont augmenté toutes deux d'environ 10 %. Il apparaît déjà que le ligand CNMe doit être légèrement plus donneur, globalement, que le ligand CNPh.

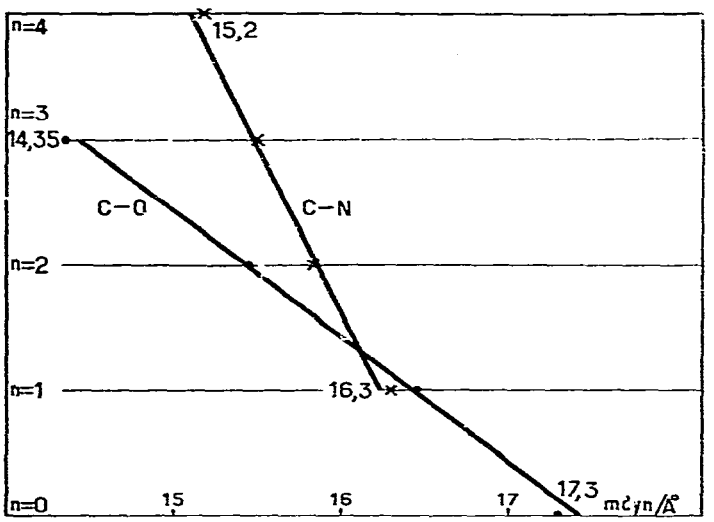


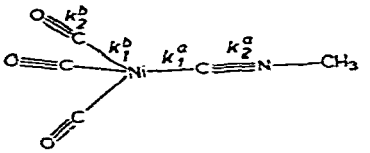
Fig. 5. Variations des constantes de force C—O et C—N des substitués $Ni(CO)_{4-n}(CNMe)_n$ (n = 0, 1, 2, 3, 4).

C. Liaisons Ni–C(CNMe) et Ni–C(CO) de $Ni(CO)_3(CNMe)$

Cette molécule, examinée en Raman à l'état liquide et en solution dans le pentane, en IR à l'état de solution dans le pentane et de gaz, possède les fréquences de vibration suivantes, approchées à ± 1 cm^{-1} (sauf 1992 cm^{-1}):

		IR		R	
		solution pentanique	*gaz*	*solution pentanique*	*liquide*
Ni–C(CNMe)	A_1	—	—	317	317
C–NMe	A_1	2188.5	2187	2192.5	2195
Ni–C(CO)	A_1	—	—	414	414
C–O	A_1	2074.7	2082.5	2072.5	2074
	E	2011.0	2025.5	2005.5	1992

Ce système de fréquences doit permettre de déterminer les 4 constantes de force d'extension: k_1^a de la liaison Ni–C(CNMe), k_2^a de la liaison C≡N, k_1^b de la liaison Ni–C(CO) et k_2^b de la liaison C≡O:



$k_1^a = 1.55$ mdyn/Å
$k_2^a = 16.3$ mdyn/Å
$k_1^b = 2.3$ mdyn/Å
$k_2^b = 16.65$ mdyn/Å

Les calculs sont faits sur les fréquences de la molécule en solution pentanique: 317, 2188.5, 414, 2074.7 et 2011 cm^{-1}. A la fin du calcul nous ferons la transformation nécessaire pour passer de la solution au gaz.

1) *Vibrations Ni–C(CNMe) et C≡N.* On n'a pas tenu compte de l'anharmonicité des vibrations, seulement du couplage de ces 2 vibrations[15]. Les vibrations découplées Ni–C(CNMe) et C≡N ont des fréquences égales respectivement à 460 et 2162 cm^{-1}.

Il en résulte immédiatement, suivant le type de calcul effectué précédemment[5], les valeurs de k_1^a et k_2^a:

$$k_1^a = 1.50 \text{ mdyn/Å} \qquad k_2^a = 16.3 \text{ mdyn/Å}.$$

Nous considérons que ces valeurs s'appliquent aussi à la molécule gazeuse, en raison de la remarque, faite à propos de $Ni(CO)_4$, que[16] l'état gazeux y augmente les fréquences de vibration des liaisons extérieures (C–O) et, en conséquence, abaisse celles des liaisons intérieures (Ni–C); dans le cas présent, la liaison la plus extérieure (C≡N) n'est pas modifiée par l'état de solution; il est donc très probable que la liaison intérieure ne l'est pas non plus.

2) *Vibrations Ni–C(CO) et C≡O.* L'anharmonicité des vibrations C–O a été prise en compte, ainsi que le couplage des vibrations Ni–C et C–O. Les vibrations découplées Ni–C(CO) et C≡O ont des fréquences égales respectivement à 596 et 2017 cm^{-1}. Les valeurs de k_1^b et k_2^b sont alors:

$$k_1^b = 2.51 \text{ mdyn/Å} \qquad k_2^b = 16.45 \text{ mdyn/Å}.$$

Pour obtenir des valeurs de k_1^b et k_2^b plus exactes, se rapportant au gaz, on peut faire le calcul de k_2^b à partir des fréquences observées (gaz) des vibrations C≡O: on obtient $k_2^b = 16.65$ mdyn/Å. Pour k_1^b, il paraît légitime d'appliquer à $Ni(CO)_3(CNMe)$ la même correction que celle que l'on applique à $Ni(CO)_4$, lorsqu'on évalue la variation de sa constante de force Ni–C de l'état solution à l'état gazeux[16]; k_1^b prend alors la valeur $2.51 \times \frac{1.95}{2.1} = 2.33$ mdyn/Å.

Ainsi les 4 constantes recherchées sont obtenues et permettent de distinguer les 2 liaisons Ni–C du mono-substitué. Il est clair que les valeurs ainsi déterminées des constantes de force ne sont qu'approchées, puisque les interactions ont été réduites au minimum. On doit noter cependant que les résultats de ce calcul peuvent donner lieu à comparaison avec ceux qui ont été faits[5] sur des molécules voisines. En particulier, la constante de force k_1^b a été calculée de la même façon que la constante de force Ni–C de $Ni(CO)_4$ (respectivement 2.5 et 2.1 mdyn/Å pour l'état solution).

IV. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les courbes de fréquences (Figs. 1 et 3) des vibrateurs C–O et C–N des substitués, ainsi que les courbes de constantes de force (Fig. 5), permettent de tracer un parallèle très étroit entre les ligands CNR et les ligands CNPh.

Les courbes de la Figure 1 montrent que les ligands CNMe, CNEt et CNBu, une fois que les groupes R ont apporté leurs légères modifications propres aux liaisons C≡N, se comportent comme des ensembles de pouvoirs donneurs bien définis, pratiquement égaux entre eux. A cause de la liaison C≡N, qui forme écran en captant les transferts dûs aux groupes R, ceux-ci ne transmettent pas leurs effets le long de la chaîne N–C–Ni–C–O.

Le pouvoir donneur global du ligand CNPh est quelque peu moins élevé (~ 10 %) que celui des ligands CNR.

L'interprétation générale qui a été présentée pour les substitués-CNPh[1] est donc aussi valable pour les substitués-CNR, avec quelques très légères modifications dues à la différence de pouvoir donneur entre CNMe et CNPh. Elle est résumée brièvement ci–après:

1. Le transfert* π entre nickel et carbone de $Ni(CNMe)_4$ correspond approximativement à 0.15 électron, si l'on compare les constantes de force C≡N de CNMe et de $Ni(CNMe)_4$ (Fig. 5), et si l'on admet que la densité de charge reste constante sur le carbone avant et après la coordination.

2. Au niveau du tri-substitué le transfert global (σ–π) dû aux 3 CNMe du complexe correspond environ à 0.45 électron; ceci suggère qu'un seul groupe CNMe apporte globalement (σ–π) 0.15 électron, dans le tri-substitué. Si le transfert π est égal à 0.10 électron dans ce même substitué, le transfert σ, définissant le pouvoir donneur de CNMe, a la valeur de 0.25 électron, égale numériquement à celle qui s'applique au ligand isoélectronique CO[5,17].

CNMe et CNPh sont des ligands de pouvoir donneur σ identique à celui de CO, mais beaucoup moins π-récepteurs que celui-ci.

Les groupes R de CNR et Ph de CNPh ne jouant pas de rôle particulier, tel qu'une résonance C≡N avec Ph dans CNPh, dans l'établissement de l'équilibre électronique, il est attendu d'obtenir des complexes tétra-substitués aussi bien avec CNR qu'avec CNPh.

* Le mot "transfert" ne doit pas prêter à équivoque: il signifie que la formation de la liaison de coordination a fait apparaître une charge supplémentaire positive sur l'un des atomes, négative sur l'autre; le processus de cette opération n'est pas considéré.

De même, nous entendons par liaison π tout phénomène électronique qui a pour conséquence de diminuer la grandeur d'un transfert σ, quelle que soit la représentation proposée pour rendre compte de ce phénomène.

Au total, du mono- au tétra-substitué, le transfert σ (MeNC→Ni) reste égal à 0.25 électron, le transfert π (Ni→CNMe) croît de 0 à 0.15 électron ; la liaison C≡N, inchangée dans le mono-substitué par rapport à ce qu'elle est dans CNMe libre, perd 0.15 électron dans le tétra-substitué. De $Ni(CO)_4$ à $Ni(CO)(CNMe)_3$ la liaison C–O perd, par étapes, 0.45 électron ; la liaison Ni–C(CO) en gagne autant par transfert π.

V. CONSTANTE DE FORCE DE LA LIAISON MÉTAL–CARBONE DANS LES MÉTAUX CARBONYLE.

Les recherches visant à déterminer les liaisons métal–ligand dans les métaux carbonyle et leurs dérivés sont nombreuses et font appel à différentes méthodes: mesures des énergies de liaison[18,19], des constantes de force, des moments dipolaires[20,33,34].

En particulier, les constantes de force ont été calculées à plusieurs reprises pour les métaux carbonyle simples $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W). De récentes déterminations montrent que leurs valeurs sont voisines[16,22] de 2 mdyn/Å, ou 2.5 mdyn/Å[30]. Par comparaison, celles des liaisons M–P dans des nickel carbonyle tétra-substitués ont été évaluées[23,24] à 2.7–2.8 mdyn/Å.

Enfin des mesures de fréquence des vibrations M–C dans des nickel[5] ou des molybdène[21] carbonyle substitués montrent que ces liaisons se renforcent lorsque le degré de substitution croît. La liaison Ni–C de $Ni(CO)(PR_3)_3$ n'est pas loin d'être double.

De ces données, il est difficile de déterminer la valeur de la liaison simple de coordination M–C, puisque cette liaison apparaît toujours comme accompagnée d'un transfert π, sauf sans doute dans les ions de métaux carbonyle nouvellement préparés[25,26] du type $Mn(CO)_6^+$. Mais ces ions n'ont pas permis jusqu'à présent leur observation en spectroscopie Raman.

La molécule $Ni(CO)_3(CNMe)$ est une molécule particulièrement intéressante pour cette détermination, parce qu'elle possède une liaison de coordination simple (sans transfert π) de MeNC→Ni et une liaison de coordination OC→Ni, comportant un certain transfert π. Les transferts σ dans ces liaisons sont, tous deux, égaux à 0.25 électron.

Nous avons déterminé la constante de force Ni–C(CNMe) : $k_1^d = 1.5$ mdyn/Å ; elle peut maintenant être confrontée avec celles de la liaison Ni–C(CO) de $Ni(CO)_4$ et de $Ni(CO)_3(CNMe)$, si on connaît leurs ordres de liaison. Ceux-ci sont déterminés par les constantes de force des liaisons C–O correspondantes[5] : Ni–C de $Ni(CO)_4$ a un ordre de liaison de 1.25 ; Ni–C(CO) de $Ni(CO)_3(CNMe)$ a un ordre de liaison de 1.40. Pour autant que les constantes de force varient proportionnellement aux ordres de liaison, la constante de force de la liaison de coordination simple Ni–C est $\frac{1.95}{1.25} = 1.55$ mdyn/Å, calculée à partir de celle de $Ni(CO)_4$, et $\frac{2.3}{1.40} = 1.65$ mdyn/Å, calculée à partir de $Ni(CO)_3(CNMe)$. On doit accorder plus de confiance à la valeur provenant de $Ni(CO)_4$, puisque la constante de force Ni–C de $Ni(CO)_4$ et l'ordre de cette liaison sont mieux approchés que dans l'autre cas.

L'accord, aussi bon qu'on pouvait l'espérer, entre la valeur de k_1^d calculée de la fréquence correspondante (1.5 mdyn/Å) et celle qui dérive de $Ni(CO)_4$ (1.55 mdyn/Å), fait apparaître que l'estimation du transfert π entre nickel et carbone dans $Ni(CO)_4$, soit 0.25 électron, est correcte.

La valeur finalement adoptée de la constante de force de la liaison de coordination simple M–C est 1.55 ± 0.1 mdyn/Å.

Sur le Tableau 5 se trouvent reportées les informations obtenues sur les diverses liaisons de $Ni(CO)_4$ et $Ni(CO)_3(CNMe)$.

TABLEAU 5

CONSTANTES DE FORCE DES LIAISONS Ni–C, C–O ET C–NMe DES MOLÉCULES $Ni(CO)_4$ ET $Ni(CO)_3(CNMe)$

Molécule	*Liaison*	*Transfert σ*	*Transfert π*	*Constante de force Ni–C*	*Constante de force C–O ou C–N*
$Ni(CO)_4$ gaz	Ni–C(CO)	0.25	0.25	1.95 mdyn/Å	17.3 mdyn/Å
$Ni(CO)_3(CNMe)$ gaz	Ni–C(CO)	0.25	0.40	2.3 mdyn/Å	16.65 mdyn/Å
	Ni–C(CNMe)	0.25	0	1.55 mdyn/Å	16.3 mdyn/Å

Sur ce tableau apparaissent bien la distinction des 2 liaisons Ni–C de $Ni(CO)_3$-(CNMe) et l'origine de cette distinction, c'est-à-dire la variation du transfert π, due finalement aux comportements largement différents des ligands CO et CNR, ce dernier se rapprochant sensiblement des ligands du type PA_3.

La liaison de coordination simple M–C, ici observée, doit être comparée à la liaison covalente simple M–C que l'on rencontre dans les métaux alkyle du type $ZnMe_2$: dans ces derniers composés elle a pour valeur moyenne 2.3–2.4 mdyn/Å[21,28].

Les différences d'électronégativité entre M et C de MMe_n et entre Ni et C(CNMe) de $Ni(CO)_3(CNMe)$ sont du même ordre de grandeur; dans le premier cas on ne peut donc parler de liaison ionique.

La seule distinction entre ces 2 types de liaison réside donc dans le transfert électronique provenant de la formation de la liaison Ni–C(CNMe) de $Ni(CO)_3(CNMe)$.

De cette comparaison on observe une très nette différence entre les 2 liaisons considérées, mises en évidence par le rapport de leurs constantes de force: 2.3–2.4 et 1.55 mdyn/Å. *La liaison de coordination simple* apparaît ainsi comme un édifice fragile, ne devant sa stabilité qu'au transfert modéré qui lui est attaché, la fusion des atmosphères électroniques n'y est que très partielle, à l'inverse de la liaison covalente simple.

Une conséquence attendue de cet état de fait doit être une grande réversibilité de la formation et de la rupture de ce type de liaison: déjà, la molécule $Ni(CO)_4$, où la liaison de coordination simple est renforcée par un transfert π, possède une énergie de dissociation en nickel solide et CO gaz égale à seulement 9 kcal par liaison[27,29]; elle est sans doute encore plus basse pour la liaison Ni–C(CNMe) de $Ni(CO)_3(CNMe)$. On peut supposer qu'à une liaison de coordination simple, accompagnée d'un transfert σ plus important, serait attachée une constante de force plus élevée, caractéristique d'une liaison plus intense. Il est possible de trouver de tels ligands, par exemple PR_3, mais la comparaison est discutable puisque l'atome ligand n'est plus le même.

VI. MISE EN ÉVIDENCE DES LIAISONS π ENTRE MÉTAL ET LIGAND

Il est apparu possible de mettre en évidence les liaisons π entre métal et ligands, tels que CO ou CNR et CNPh, en examinant comparativement leurs courbes de filiation.

On a choisi, pour cette comparaison, les 3 ligands PMe_3, CNEt et CNPh parce que

les vibrations entièrement symétriques C–O de leurs complexes avec les métaux carbonyle ont pratiquement les mêmes fréquences pour les divers substitués. Si on trace leurs courbes respectives de filiations F_{1u} (C–O) et E_g (C–O), on observe que, partant du même point (relatif à $Mo(CO)_6$), elles divergent fortement lorsque le ligand est changé de PMe_3 à CNEt, puis à CNPh.

Sur la Figure 6 sont représentées:

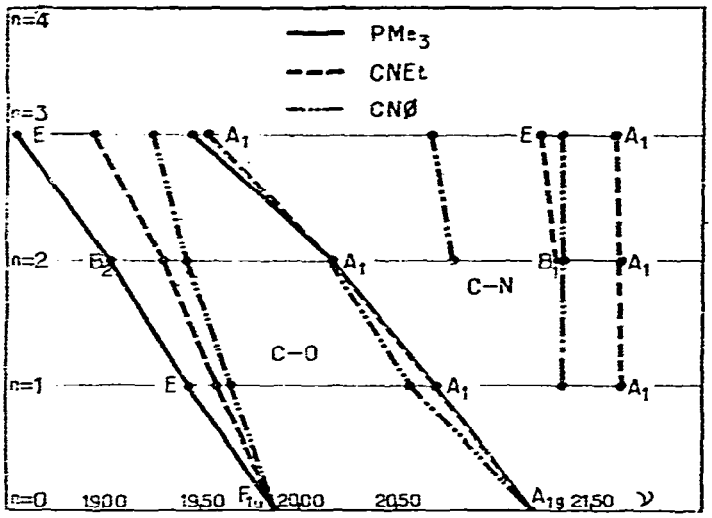


Fig. 6. Courbes de filiation des $Mo(CO)_{6-n}L_n$ (n = 0, 1, 2-*cis*, 3-*cis*) (L = PMe_3, CNEt, CNPh).

a) les 3 courbes de filiation A_{1g} (C–O) pour les 3 ligands considérés.

b) 3 courbes joignant les points représentatifs des fréquences des vibrations F_{1u}–E–B_2–E des $Mo(CO)_6$, mono-, di- et tri-substitués respectivement. Ces courbes ne sont pas rigoureusement des courbes de filiation[1,11], mais le tracé du graphique est simplifié, permettant une lecture plus facile, sans altérer la nature du phénomène que nous voulons montrer. Les filiations réelles pour CNEt sont représentées Fig. 3.

c) les courbes de filiation (C–N) se rapportant aux ligands CNEt et CNPh.

Le recouvrement des 3 courbes de filiation A_{1g} et la divergence des 3 courbes partant de F_{1u} font que les fréquences C–O de $Mo(CO)_3(CNPh)_3$ sont très voisines (1953 et 1923.5 cm^{-1}), au contraire des fréquences C–O de $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$ qui sont très éloignées (1944 et 1854 cm^{-1}). Ceci est l'indication que la constante de force d'interaction F'_{CO-CO} pour le complexe–CNPh est beaucoup plus faible que la constante correspondante pour le complexe–PMe_3.

Jones a présenté une théorie[32] de l'état vibrationnel des molécules de métaux carbonyle, propre à donner un sens physique aux diverses constantes de force d'interaction: en particulier, les constantes de force d'interaction des vibrations d'extension C–O sont supposées provenir de l'interaction, au cours de leurs vibrations, des liaisons π (C–O) au moyen des liaisons π (M–C) et au travers de l'atome métallique; l'importance des liaisons π (M–C) détermine l'écart des fréquences A_{1g}, E_g et F_{1u} des hexacarbonyles.

Il est possible d'utiliser le même postulat, à savoir l'interaction mutuelle des

vibrateurs C–O par l'intermédiaire des liaisons π (métal–carbone ou métal–ligand), pour essayer d'expliquer les phénomènes observés avec les ligands PMe_3, CNEt et CNPh.

1. On sait[11,31] que les ligands de type PR_3 n'admettent qu'une liaison π (M–P) très faible. Dans ces conditions, les CO du *cis*-$Mo(CO)_3(PMe_3)_3$, tous trois opposés aux 3 ligands PMe_3, ne peuvent résonner avec les phosphores, ils peuvent seulement interagir mutuellement au moyen des liaisons π (M–C) correspondantes. Comme toute l'interaction des CO est reportée sur eux-mêmes, celle-ci est maximale, de même que F'_{CO-CO}: l'écart des fréquences (C–O) est élevé.

2. Au contraire, avec les ligands CNPh, l'action des CO se répercute partie vers les CO opposés, puisque les liaisons M–C(CNPh) sont π-liantes, partie vers les CO adjacents. L'interaction des CO sur eux-mêmes est donc plus faible que celle que l'on observe avec les complexes–PR_3: F'_{CO-CO} est plus faible, de même que l'écart des fréquences (C–O). Le ligand CNR représente un cas intermédiaire, beaucoup plus proche de CNPh que de PR_3.

3. Cette explication entraîne la conséquence qu'on doit observer une constante de force d'interaction F'_{CN-CN} du trisubstitué plus grande avec CNPh qu'avec CNR, donc un écart de fréquences (C–N) plus grand avec le premier ligand qu'avec le second: en effet, les constantes d'interaction sont d'autant plus grandes que les liaisons π (métal-isocyanure) sont plus importantes. On observe bien expérimentalement que le rapport des écarts (C–O) pour CNPh et CNR est approximativement égal au rapport inverse des écarts (C–N) pour ces 2 mêmes ligands (Fig. 6).

Ainsi CNPh apparaît comme un peu plus π-liant que CNEt; cette distinction n'a pas été aussi nettement établie à l'examen des constantes de force C–N, par suite d'une certaine imprécision, déjà signalée, des calculs.

Finalement, il paraît possible d'utiliser l'interprétation des constantes de force d'interaction comme fonction des liaisons π (métal–ligand) pour expliquer le comportement vibrationnel des complexes $-PR_3$, –CNR et –CNPh, à condition d'admettre un caractère non-directionnel de l'interaction d'un ligand CO sur les autres ligands. L'absence d'effet directif a déjà été montrée par une autre méthode[11].

En conclusion, on doit pouvoir utiliser un diagramme, tel que celui de la Figure 6, pour détecter le caractère π des liaisons métal–ligand: on compare les courbes de filiation données par les complexes du ligand étudié aux courbes de filiation observées avec les complexes du ligand PA_3 (mieux: NA_3), dont le groupe A est choisi de sorte que les courbes de filiation A_{1g} pour les 2 ligands se recouvrent; les complexes $-PA_3$ ($-NA_3$) étant pris comme base de complexes où la liaison π (métal–ligand) est très faible, l'existence d'une liaison π (métal–ligand) pour le ligand étudié doit se manifester par une pente moyenne de la filiation $[F_{1u}]$ (ou $[E_g]$) plus élevée que la pente de la même filiation relative au ligand PA_3 (NA_3).

CONCLUSIONS

Plusieurs composés nouveaux, dérivés du nickel et du molybdène carbonyle ont été préparés avec les ligands CNR: ce sont les mono-, di- et tétra-substitués de $Ni(CO)_4$, et les mono- et di-*cis* -substitués de $Mo(CO)_6$. De la sorte, on a disposé de la série entière $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$ (n=0, 1, 2, 3, 4) et de la série $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$ (n=0, 1, 2-*cis*, 3-*cis*).

Les spectres de vibration de ces composés ont été examinés dans la région 1800–2200 cm^{-1} qui fait apparaître les vibrations C–O et C–N. Les attributions de ces

fréquences ont été faites entièrement grâce aux résultats précédemment obtenus avec le ligand CNPh. Les courbes de filiation ont été tracées, montrant l'extrême régularité des variations des fréquences C–O et C–N.

Les constantes de force des liaisons C–O et C–N ont été calculées pour les substitués du nickel carbonyle: la constante de force de la liaison C–O s'abaisse de 2.95 mdyn/Å de $Ni(CO)_4$ à $Ni(CO)(CNMe)_3$, la constante de force de la liaison C–N s'élève de 1.1 mdyn/Å de $Ni(CNMe)_4$ à $Ni(CNMe)(CO)_3$. Cette détermination a permis d'évaluer le pouvoir σ donneur de CNMe, égal à celui de CNPh et de CO, comme correspondant à un transfert de 0.25 électron, constant pour tous les substitués; le transfert π entre M et C (CNMe), nul au niveau du mono-substitué, atteint sa valeur maximale, 0.15 électron, dans le tétra-substitué. Ce faible pouvoir récepteur de CNMe, comparé à son pouvoir donneur, explique l'abaissement des constantes de force C–O lorsque le degré de substitution croît.

Le spectre Raman de $Ni(CO)_3(CNMe)$ a été pris pour observer la fréquence de la liaison Ni–C(CNMe), soit 317 cm^{-1}, et celle de la liaison Ni–C(CO), soit 414 cm^{-1}. Le calcul approché des 2 constantes de force M–C et des constantes de force C–O et C–N de cette molécule a mis en évidence la différence des 2 liaisons M–C.

Ces 2 liaisons comportent le même transfert σ, égal à 0.25 électron; mais la première est une liaison de coordination simple, sans transfert π: sa constante de force est 1.55 mdyn/Å; la deuxième est une liaison de coordination renforcée par un transfert π, elle a une constante de force égale à 2.3 mdyn/Å. Le rapport de ces constantes de force correspond aux transferts π, déterminés indépendamment.

La comparaison de la liaison de coordination simple M–C et de la liaison covalente simple M–C au moyen de leurs constantes de force, respectivement 1.55 et 2.3–2.4 mdyn/Å, fait apparaître que la liaison de coordination simple est beaucoup plus fragile que la liaison covalente simple, parce que sa stabilité n'est due qu'au transfert σ qui la caractérise.

L'examen comparé des courbes de filiation des dérivés $-PMe_3$,–CNEt et –CNPh a permis de mettre en évidence, et par là même de confirmer, l'existence des liaisons π (métal–ligand) lorsque le ligand est CNR ou CNPh.

REMERCIEMENTS

Nos vifs remerciements vont à M. le Professeur J. BENARD pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu manifester pour ce travail tout au long de sa progression.

RÉSUMÉ

Les composés de la série $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$ (n = 1, 2, 3 pour R = Me, Et, Bu; n = 4 pour R = Me) et ceux de la série $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$ (n = 1, 2-*cis*, 3-*cis* pour R = Me, Et) ont été préparés et leurs spectres de vibration examinés dans la région des vibrations d'extension C–O et C–N. — Le spectre Raman de $Ni(CO)_3(CNMe)$ a été pris et les fréquences Ni–C(CNMe) et Ni–C(CO) déterminées. Le calcul approché des constantes de force des liaisons Ni–C, C–O et C–N a permis de décrire ces liaisons. — Un examen comparatif des liaisons de coordination simple M–C et de covalence simple M–C est présenté. — La liaison π entre métal et ligand peut être mise en évidence sur les graphiques des courbes de filiation C–O et C–N des substitués.

SUMMARY

The compounds of the series $Ni(CO)_{4-n}(CNR)_n$ (n = 1, 2, 3 for R = Me, Et, Bu; n = 4 for R = Me) and those of the series $Mo(CO)_{6-n}(CNR)_n$ (n = 1,2-*cis*, 3-*cis* for R = Me, Et) have been prepared, and their vibrational spectra examined in the region of the C–O and C–N stretching vibrations. — The Raman spectrum of $Ni(CO)_3(CNMe)$ has been obtained and the Ni–C(CNMe) and Ni–C(CO) frequencies determined. The approximate calculation of the Ni–C, C–O and C–N bonds force constants has permitted the description of these bonds.—A comparative examination of the M–C simple coordination bonds and of the M–C simple covalent bonds is presented.—The π-bond between metal and ligand can be shown from graphs of the C–O and C–N *courbes de filiation* of the substituted derivatives.

BIBLIOGRAPHIE

1 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 295.
2 W. HIEBER ET E. BÖCKLY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 262 (1950) 344.
3 H. L. JACKSON ET B. C. MCKUSICK, *Org. Syn.*, 35 (1955) 62.
4 F. A. COTTON ET F. ZINGALES, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.
5 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 1986.
6 A. GAUTIER, *Ann. chim. et. phys.*, 17 (1859) 215.
7 H LINDEMANN ET L. WIEGREBE, *Chem. Ber.*, 63 (1930) 1650.
8 G. BOUQUET ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 433.
9 A. DADIEU, *Wien. Ber.*, 139 (1930) 629; *Monatsh. Chem.*, 57 (1931) 437.
10 G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1945, p. 333.
11 R. POILBLANC ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
12 R. M. BADGER ET S. H. BAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 303.
13 J. W. LINNETT, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 91.
14 D. BENLIAN ET M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1583.
15 J. P. MATHIEU, *Spectres de vibration et Symétrie des molécules et des cristaux*, Hermann, Paris, 1945, p. 427.
16 M. BIGORGNE ET A. CHELKOWSKI, *Compt. Rend.*, 251 (1960) 538.
17 G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1209.
18 F. A. COTTON, A. K. FISCHER ET G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 800.
19 E. O. FISCHER ET A. RECKZIEGEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2204.
20 J. CHATT ET F. A. HART, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1378.
21 J. CABLE ET R. SHELINE, *Chem. Revs.*, 56 (1956) 1.
22 L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 1215; autre publication sous presse.
23 M. BIGORGNE, *Compt. Rend.*, 250 (1960) 3484.
24 L. A. WOODWARD ET J. R. HALL, *Nature*, 181 (1958) 831.
25 E. O. FISCHER, K. FICHTEL ET K. OEFELE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
26 W. BECK ET R. E. NITZSCHMANN, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 577.
27 M. BIGORGNE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8 (1958) 113.
28 R. K. SHELINE, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 602.
29 E. O. FISCHER, F. A. COTTON ET G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2044.
30 H. STAMMREICH, K. KAWAI ET O. SALA, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 2168.
31 M. BIGORGNE, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, S. KIRSCHNER Ed., Macmillan, New York, 1961, p. 199.
32 L. H. JONES, *id.*, p 398.
33 E. W. RANDALL ET L. E. SUTTON, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 93.
34 E. O. FISCHER ET S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.