

BASICITÉ DES COMPLEXES $\text{trans-L}_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ LIAISONS FER-MERCURE DANS LES COMPLEXES $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgX}_2 \leftrightarrow [\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ \text{X}^-$

BERNARD DEMERSEMAN, GILLES BOUQUET ET MICHAËL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e (France)

(Reçu le 23 juillet 1971)

SUMMARY

$\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe}$, when L is $\text{P}(\text{OMe})_3$, reacts with HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) to form 1/1 adducts which are formulated, on the basis of infrared spectra and conductivity measurements, as metal donor-acceptor complexes $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgX}_2$, and 1/4 ($\text{X} = \text{Cl}$) or 1/2 ($\text{X} = \text{Br, I}$) adducts that dissociate in nitrobenzene solution, affording ionic species $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ [\text{HgX}_3]^-$.

When L is PMe_3 , only 1/1 adducts are formed which are formulated $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgI}_2$ or $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$).

When L is $\text{P}(\text{OMe})_3$, an equilibrated reaction occurs between the two species $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgX}_2$ and $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ [\text{HgX}_3]^-$, allowing to compare the bonds $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ and Fe-Hg .

RÉSUMÉ

Les dérivés $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ réagissent avec les halogénures mercuriques HgX_2 pour donner, quand $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, les composés d'addition 1/1 qui d'après leurs spectres IR et les mesures de conductivité répondent à la formule $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgX}_2$, ainsi que les composés 1/4 ($\text{X} = \text{Cl}$) ou 1/2 ($\text{X} = \text{Br, I}$), qui se dissocient en solution dans le nitrobenzène en libérant les ions $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ [\text{HgX}_3]^-$. Quand $\text{L} = \text{PMe}_3$, seuls les complexes 1/1 sont obtenus, mais ils doivent être formulés différemment selon la nature de X: $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgI}_2$ et $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$).

Quand $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, le passage facile de $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe} \rightarrow \text{HgX}_2$ à $[\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe-HgX}]^+ [\text{HgX}_3]^-$ permet d'établir une comparaison entre les liaisons $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ et Fe-Hg .

INTRODUCTION

Les propriétés basiques des métaux carbonyle $\text{L}_n(\text{CO})_m\text{M}$ ($\text{L} = \text{CO, PR}_3$, etc.) se manifestent, en particulier, par la formation de complexes d'addition avec les acides de Lewis. Ceux qui se forment avec les halogénures mercuriques sont sans doute les plus nombreux et ont pour formule brute: $\text{L}_n(\text{CO})_m\text{M} \cdot x \text{HgX}_2$, x étant généralement égal à 1 mais pouvant prendre la valeur 2 voire 3. A cette écriture corres-

pondent, en fait, deux catégories de complexes. Ceux qui appartiennent à la première catégorie sont des complexes donneur-accepteur dans lesquels les deux partenaires sont unis par une liaison de coordination intermétallique $M \rightarrow Hg$; c'est le cas de $Cp(CO)_2Co \cdot HgCl_2$ ¹ dont la structure² est bien établie, de $L_2(CO)_3Fe \cdot HgX_2$ ³ ($L = PPh_3, AsPh_3$) et de certains composés d'addition des métaux carbonyle du Groupe VIB⁴. Ceux qui appartiennent à la deuxième catégorie, moins fréquents, sont les complexes qui s'ionisent en solution pour donner la cation $[L_n(CO)_mM-HgX]^+$; dans ce cation la liaison $M-Hg$ est alors du type covalent (le terme covalent étant employé ici par opposition au terme coordination). Tels sont les complexes $[L_2(CO)_3Ru(Os)-HgX]^+ HgX_3^-$ ($L = PPh_3$)⁵.

Nous avons préparé deux séries de complexes: d'une part, les complexes $(PMe_3)_2(CO)_3Fe \cdot HgX_2$ que l'on a pu montrer appartenir à la première catégorie quand $X = I$ et à la deuxième quand $X = Cl, Br$; d'autre part, les complexes $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot xHgX_2$ qui appartiennent à la première catégorie quand $x = 1$ et à la deuxième quand x est supérieur à 1. L'intérêt présenté par ces deux séries est que, dans chacune d'elles, un même métal carbonyle peut être lié à un atome de mercure soit par une liaison de coordination, soit par une liaison de covalence; la situation est donc particulièrement favorable pour comparer ces deux types de liaison.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les méthodes d'étude des complexes sont, d'une part, la spectroscopie infra-rouge et, d'autre part, la conductimétrie dans le nitrobenzène. Les appareils utilisés sont un spectrographe Perkin-Elmer 225 et un conductimètre Philips.

Le mode de préparation de *trans*- $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ est celui qui est décrit dans la littérature⁶; *trans*-(PMe_3)₂(CO)₃Fe a été préparé suivant la même méthode mais à une température finale plus élevée (200°). La méthode de préparation de $(PMe_3)_2(CO)_2FeX_2$ ($X = Cl, I$; deux PMe_3 en *trans*, deux CO en *cis*, deux X en *cis*) doit être publiée prochainement.

Les composés d'addition ont été préparés de la façon suivante.

$[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgCl_2$

Une solution de 136 mg de $HgCl_2$ (0.5 mmole) dans 15 ml d'éther est ajoutée, en agitant, à une solution de 194 mg (0.5 mmole) de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ dans 15 ml d'éther. $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgCl_2$ précipite sous forme de cristaux blancs qui sont lavés à l'éther et recristallisés dans un mélange chloroforme/éther, par refroidissement à -20°. Le produit d'addition fond à 155° avec décomposition. (Trouvé: C, 16.5; H, 2.7; Cl, 10.8; P, 9.4. $C_9H_{18}O_9Cl_2P_2FeHg$ calc.: C, 16.4; H, 2.7; Cl, 10.8; P, 9.4 %.)

$[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgBr_2$

Ce complexe est préparé de la même façon que le précédent. Cristaux jaune pâle. Fusion: 160° avec décomposition.

$[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgI_2$

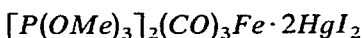
HgI_2 (226 mg; 0.5 mmole) et $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ (194 mg; 0.5 mmole) sont dissous dans 20 ml de chloroforme. La solution jaune obtenue est additionnée d'éther et refroidie à -20°. Il se forme alors des cristaux jaunes de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgI_2$. Point de fusion: 165° avec décomposition.



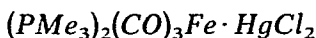
Une solution de 194 mg de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ (0.5 mmole) dans 15 ml d'éther est ajoutée, en agitant, à une solution de 0.7 g (2.5 mmole) de $HgCl_2$ dans le minimum d'éther. Le précipité blanc formé est lavé plusieurs fois avec 50 ml d'éther, séché, puis, dissous dans le minimum de chloroforme bouillant. Par refroidissement de cette solution à -20° on obtient des cristaux jaune pâle de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot 4HgCl_2$. Point de fusion: 118° . (Trouvé: C, 7.4; H, 1.2; Cl, 19.0; P, 4.5. $C_9H_{18}O_9Cl_8 \cdot P_2FeHg$ calc.: C, 7.3; H, 1.2; Cl, 19.2; P, 4.2 %)



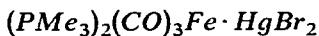
La méthode de préparation est la même que celle qui précède. Le produit est recristallisé dans un mélange chloroforme/éther. Cristaux jaune clair; point de fusion: 90° .



Une solution de 400 mg de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ (1 mmole) dans 30 ml de chloroforme est saturée en HgI_2 , additionnée d'éther, puis refroidie à -20° . Les cristaux jaunes de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot 2HgI_2$ se déposent. Point de fusion: 115° . Ce complexe noircit par exposition à la lumière solaire; mais cette réaction est réversible si l'exposition n'est pas de trop longue durée. La même phénomène est observé avec les cristaux de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot 2HgBr_2$.



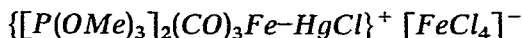
On mélange une solution de 292 mg de $(PMe_3)_2(CO)_3Fe$ (1 mmole) dans 20 ml d'éther et une solution de 272 mg de $HgCl_2$ (1 mmole) dans 20 ml d'éther. Le précipité blanc, insoluble dans les solvants usuels, est lavé à l'éther. Le produit fond avec décomposition à 165° .



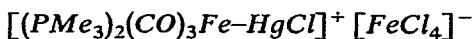
Ce complexe se prépare de la même façon que le précédent. Le précipité est jaune pâle et insoluble dans les solvants usuels. Le produit fond à 180° avec décomposition.



$(PMe_3)_2(CO)_3Fe$ (292 mg; 1 mmole) et HgI_2 (455 mg; 1 mmole) sont dissous dans 30 ml d'acétone. La solution jaune obtenue est additionnée d'éther. Par refroidissement à -20° , il se forme des cristaux oranges de $(PMe_3)_2(CO)_3Fe \cdot HgI_2$. Le produit se décompose à 165° . (Trouvé: C, 14.7; H, 2.6; P, 8.7. $C_9H_{18}O_3I_2P_2FeHg$ calc.: C, 14.5; H, 2.4; P, 8.3 %)



Ce complexe s'obtient à l'état de précipité jaune lorsque l'on ajoute une solution de $HgCl_2$ et $FeCl_3$ dans l'éther à une solution de $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ dans le même solvant. Il peut être recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'éther.

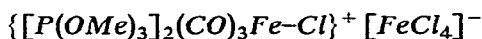


Ce complexe se prépare de la même façon que le précédent. C'est un solide jaune.

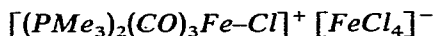
TABLEAU I
FRÉQUENCES (cm^{-1}) DES VIBRATIONS C-O DE COMPLEXES D'ADDITION ENTRE $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ ET DES ACIDES DE LEWIS

Complexe	$\nu(\text{C-O})^a$		$\Delta\nu(\text{C-O})^b$	
	Vaseline	Nitrobenzène		
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$	1920 F	1910 F	1920 F	0
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgCl}_2$	2062 m	2064 m	1998 F	77
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgBr}_2$	2061 m	2063 m	2000 F	74
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgI}_2$	2054 m			68
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{FeCl} + [\text{FeCl}_4]^-$	2137 f	2085 F	2088 F	155
$\{[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}\}^+ [\text{FeCl}_4]^-$	2084 m	2071 m	2033 F	107
		2008 F	2015 F	
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot 4 \text{HgCl}_2$	2088 m	2049 m	2033 F	108
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot 2 \text{HgBr}_2$	2080 m	2043 m	2016 F	102
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot 2 \text{HgI}_2$	2073 F	2039 m		97

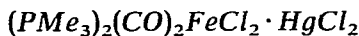
^a F: forte; m: moyenne; f: faible. ^b $\Delta\nu(\text{C-O})$ m: accroissement de la fréquence moyenne C-O par rapport à celle du complexe initial. ^c Bande de $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$.



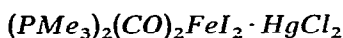
Ce complexe est extrait du précipité formé lorsque l'on mélange des solutions dans l'éther de FeCl₃ et de [P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe par le chlorure de méthylène. La solution jaune obtenue est additionnée d'éther, puis refroidie à -20° : le complexe cristallise.



On le prépare de la même façon que le précédent. Cristaux jaunes. (Trouvé : C, 20,7; H, 3,4; Cl 34,8; P, 11,8. C₉H₁₈O₃Cl₅P₂Fe₂ calc. : C, 20,5; H, 3,4; Cl, 33,8; P, 11,8 %.)



C'est un solide jaune obtenu à l'état de précipité par mélange de solutions dans l'éther de HgCl₂ et de (PMe₃)₂(CO)₂FeCl₂.



Ce complexe est obtenu de la même façon que le précédent à partir de HgCl₂ et de (PMe₃)₂(CO)₂FeI₂. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune.

RÉSULTATS

HgX₂ réagit sur les complexes (PMe₃)₂(CO)₃Fe pour donner les composés d'addition 1/1 (le deuxième chiffre représente le nombre de molécules de HgX₂ fixées par molécule de complexe initial) et sur les complexes [P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe pour donner les complexes 1/1 mais aussi les complexes 1/4 (X=Cl) et 1/2 (X=Br, I). D'autres complexes ont été obtenus qui ont apporté des renseignements utiles à cette étude : [L₂(CO)₃Fe-HgCl]⁺[FeCl₄]⁻, [L₂(CO)₃Fe-Cl]⁺[FeCl₄]⁻ et L₂-(CO)₂FeX₂ · HgX₂ (L=PMe₃, P(OMe)₃).

(a). Résultats spectroscopiques

Les fréquences des vibrations de valence C-O des complexes sont reportées dans les Tableaux 1 et 2. Théoriquement, en raison de l'abaissement de symétrie entraîné par la formation de la liaison fer-mercure, la bande dégénérée (qui est celle de plus basse fréquence) du complexe-mère doit donner naissance à deux composantes. En fait, on observe ou bien 3 bandes comme attendu, ou bien 2 seulement. Dans ce dernier cas, il est très probable que la bande basse fréquence, qui est la plus intense et la plus large, contient les deux composantes cherchées. Dans le calcul des fréquences moyennes $\nu(CO)_m$ qui seront utilisées par la suite, il sera tenu compte de ces particularités.

Trois observations essentielles ont été faites :

1. Le passage de [P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe aux complexes, [P(OMe)₃]₂(CO)₃-Fe · HgX₂ et de (PMe₃)₂(CO)₃Fe au complexe (PMe₃)₂(CO)₃Fe · HgI₂ s'accompagne d'un accroissement de fréquence $\Delta\nu(CO)_m$ de 75 cm⁻¹ environ [$\Delta\nu(CO)_m$ est l'accroissement de $\nu(CO)_m$ par rapport à celle du complexe-mère] :

2. Par contre, le passage de (PMe₃)₂(CO)₃Fe aux complexes (PMe₃)₂(CO)₃-Fe · HgX₂ (X=Cl, Br) s'accompagne d'un accroissement $\Delta\nu(CO)_m$ beaucoup plus important : 118 cm⁻¹ ; cette dernière valeur est à rapprocher de celle correspondant

au passage de $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ à $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgCl}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ qui est 123 cm^{-1} .

3. $\Delta\nu(\text{CO})_m$ augmente en moyenne de 30 cm^{-1} quand on passe des composés 1/1 aux composés 1/2 et 1/4.

(b). Résultats conductimétriques

Dans la mesure où cela a été possible, les conductivités des complexes, en solution 10^{-3} M dans le nitrobenzène ont été mesurées; elles sont reportées dans le Tableau 3. La fig. 1 représente la courbe relative au titrage conductimétrique de HgX_2 par $[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$.

TABLEAU 2

FRÉQUENCES (cm^{-1}) DES VIBRATIONS C-O DE COMPLEXES D'ADDITION ENTRE $[\text{PMe}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ ET DES ACIDES DE LEWIS

Complexe	$\nu(\text{C-O})^a$		$\Delta\nu(\text{C-O})^b$	
	Vaseline		Nitrobenzène	
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}$		1874 F	1877 F	0
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgCl}_2$	2069 F	2010 m	1969 F	118
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgBr}_2$	2065 F	2019 m	1970 F	117
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgI}_2$	2028 F		1960 F	82
$[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{FeCl}]^+[\text{FeCl}_4]^-$	2118 f	2063 F	2051 F	176
$[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}]^+[\text{FeCl}_4]^-$	2060 F	2017 m	1996 F	123
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeCl}_2$	2034 F	1976 F		0
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeCl}_2\cdot\text{HgCl}_2$	2052 F	1998 F		20
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeI}_2$	2020 F	1970 F		0
$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeI}_2\cdot\text{HgCl}_2$	2040 F	1995 F		22

^a F: forte; m: moyenne; f: faible. ^b $\Delta\nu(\text{C-O})_m$ accroissement de la fréquence moyenne C-O par rapport à celle du complexe initial.

TABLEAU 3

CONDUCTIVITÉ ÉQUIVALENTE ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mole}^{-1}$; CONCENTRATION DES SOLUTIONS: 10^{-3} M) DE COMPLEXES D'ADDITION DANS LE NITROBENZÈNE

Complexe	Conductivité équivalente	Complexe	Conductivité équivalente
$[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgCl}_2$	3.7	$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgCl}_2$	Insoluble
$[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgBr}_2$	5.5	$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgBr}_2$	Insoluble
$[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgI}_2$	5.3	$(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot\text{HgI}_2$	0.65
$[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}\cdot 4\text{ HgCl}_2$	18.0		
$\{[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}\}^+[\text{FeCl}_4]^-$	17.5	$\{(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{FeHgCl}\}^+[\text{FeCl}_4]^-$	13.9
$\{[\text{P(OMe)}_3]_2(\text{CO})_3\text{FeCl}\}^+[\text{FeCl}_4]^-$	28.4	$\{(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{FeCl}\}^+[\text{FeCl}_4]^-$	23.6

INTERPRÉTATION

Avant de faire une interprétation plus détaillée des résultats, il faut remarquer que les fréquences C-O de tous les complexes préparés sont bien plus élevées que

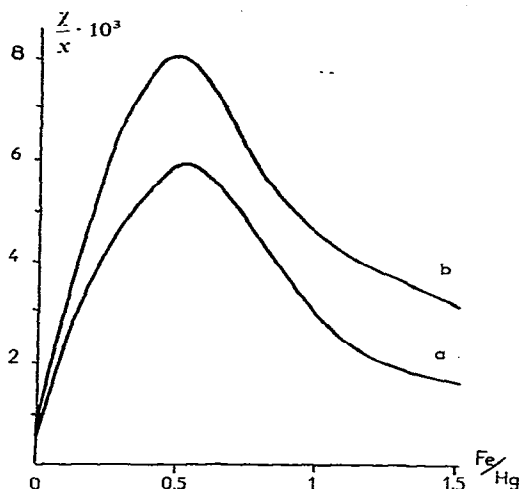
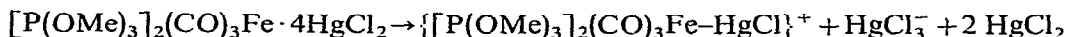


Fig. 1. Titrage conductimétrique d'une solution $3 \times 10^{-3} M$ de HgX_2 par une solution $2 \times 10^{-2} M$ de *trans*-[P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe dans le nitrobenzène (a: X = Cl, b: X = Br; x: concentration initiale de HgX_2).

celles du complexe initial. Ceci traduit un appauvrissement de la charge négative portée par les groupes carbonyle, conséquence d'une modification dans l'entourage de l'atome de fer.

(a). *Nature des complexes 1/1*

Les complexes $[L_2(CO)_3Fe-Cl]^+ [FeCl_4]^-$ et $[L_2(CO)_3Fe-HgCl]^+ [FeCl_4]^-$, en solution dans le nitrobenzène, sont dissociés en ions comme le montrent leurs conductivités équivalentes qui sont celles que l'on attend pour des électrolytes de ce type⁴. De ce résultat on déduit que le complexe $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot 4HgCl_2$ qui, en solution dans le même solvant, présente les mêmes fréquences C-O et la même conductivité équivalente que celles de l'ion $\{[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe-HgCl\}^+$ est dissocié selon :

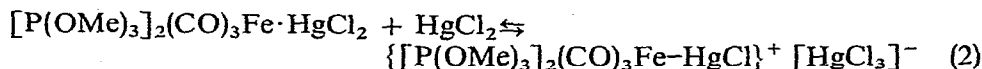


Si donc le complexe $[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe \cdot HgCl_2$ était ionique, il devrait présenter les mêmes fréquences C-O que celles de l'ion correspondant. Or, les premières sont plus basses de 30 cm^{-1} ; on en conclut que le complexe 1/1 n'est pas chargé.

Cependant, le spectre infrarouge du complexe 1/1 en solution dans le nitrobenzène montre que ce complexe libère $HgCl_2$ en se dissociant partiellement :

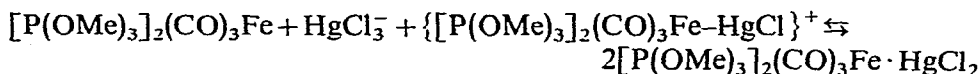


En outre, sa conductivité dans ce même solvant n'est pas négligeable. Ces deux remarques suggèrent alors l'équilibre :



Les équilibres (1) et (2) permettent alors d'interpréter la courbe conductimétrique du système $HgCl_2/[P(OMe)_3]_2(CO)_3Fe$ (Fig. 1) : $HgCl_2$ étant covalent, sa conductivité dans le nitrobenzène est initialement très faible. Elle croît rapidement par addition de

$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe}$, tant que HgCl_2 est en excès, jusqu'à atteindre un maximum pour un rapport molaire Fe/Hg 0.5. Elle décroît lorsque ce rapport augmente au delà de 0.5 par formation du complexe 1/1 neutre, l'équilibre:



se déduisant des précédents. Cet équilibre indique que la conductivité de la solution doit continuer à diminuer pour des rapports supérieurs à 1, ce qui est effectivement constaté (compte tenu de la dilution résultant de l'addition de la solution de dérivé carbonylé).

Une courbe et une interprétation semblables sont trouvées quand $\text{X} = \text{Br}$.

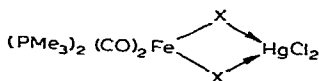
Les autres complexes 1/1 $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) et $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgI}_2$ sont analogues au complexe $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgCl}_2$ et doivent être considérés comme résultant de l'établissement d'une liaison $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$.

Les équilibres (1) et (2) peuvent être généralisés aux systèmes $\text{HgX}_2/\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Fe}$ pour lesquels existe un complexe 1/1 du même type que les précédents. Enfin, un calcul relativement simple, moyennant quelques approximations, permet de retrouver l'allure des courbes conductimétriques.

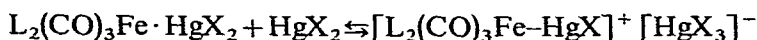
La différence (40 cm^{-1} environ) entre les $\Delta\nu(\text{CO})_m$ des complexes $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) et ceux des autres complexes 1/1 qui, on vient de le voir, ne sont pas chargés, suggère qu'il existe une différence de nature entre eux; ce qui amène à penser que les complexes $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sont ioniques. De plus, les $\Delta\nu(\text{CO})_m$ de $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{HgCl}_2$ et du complexe $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{HgCl}]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ sont très voisins.

(b). *Nature des complexes renfermant plus d'une molécule de HgX_2*

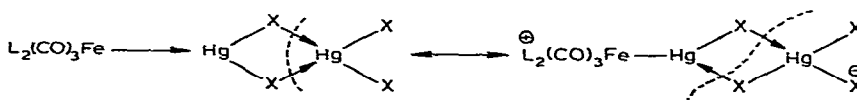
Les complexes $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) forment des complexes d'addition 1/1 avec HgCl_2 . Le fer étant déjà hexacoordiné dans le complexe initial, l'établissement d'une liaison de coordination $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$ est peu probable. Dans $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$ les halogènes sont chargés négativement, ce qui suggère que HgCl_2 , dans le complexe d'addition, est lié au reste de la molécule par des liaisons de coordination $\text{X} \rightarrow \text{Hg}$. On aboutit alors à une structure représentée par:



L'existence de tels complexes laisse penser que dans les réactions:

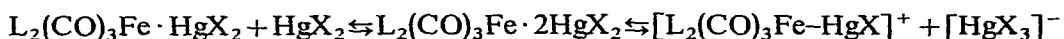


il existe un état de transition:



qui se caractérise par deux modes de dissociation (courbes en pointillé). Cette hypothèse est vérifiée par le comportement des complexes $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CO})_3\text{Fe} \cdot \text{I}$

(et 4) HgX₂ qui sont totalement dissociés en ions et en espèces neutres selon l'équilibre :



Les complexes 1/2 sont parfois isolables à l'état solide. Le complexe 1/4 obtenu avec HgCl₂ peut être représenté par des schémas analogues à ceux décrivant les complexes 1/2.

De plus, les $\Delta\nu(CO)_m$ observés sur les complexes (PMe₃)₂(CO)₂FeX₂ · HgCl₂ sont voisins de la variation de $\Delta\nu(CO)_m$ (30 cm⁻¹) lorsque l'on passe des complexes 1/1 aux complexes 1/2 et 1/4 : le mode de liaison de HgCl₂ à (PMe₃)₂(CO)₂FeX₂ doit donc être que celui qui existe entre HgCl₂ et (PMe₃)₂(CO)₃Fe · HgCl₂.

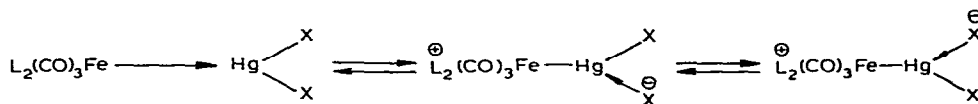
(c). *Localisation des charges dans les complexes d'addition*

Dans Fe(CO)₅ la charge du fer et des ligands CO est nulle⁷. Cette charge est encore nulle dans (CO)₄Fe(HgCl)₂ qui a même $\nu(CO)_m$ (2044 cm⁻¹)⁸ que Fe(CO)₅ (2033 cm⁻¹). On en conclut que la charge des ligands HgCl dans (CO)₄Fe(HgCl)₂ est nulle. La situation est analogue pour l'ion {[P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe-HgCl}⁺ dont $\nu(CO)_m$ est encore voisine de celle de Fe(CO)₅. La charge + de l'ion est donc portée par les ligands L.

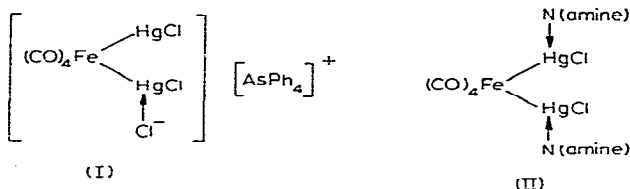
Par conséquent, le passage de [P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe à l'ion {[P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe-HgCl}⁺ (la nature de l'halogène n'a qu'une très faible importance sur $\Delta\nu(CO)_m$) correspond à la perte d'une charge négative d'un électron par le groupe [P(OMe)₃]₂(CO)₃Fe. En admettant que $\Delta\nu(CO)_m$ est la traduction de cette variation de charge, un $\Delta\nu(CO)_m$ de 110 cm⁻¹ correspond à 1 électron. Lorsque L = PMe₃, on établit la correspondance : $\Delta\nu(CO)_m$ de 120 cm⁻¹ pour un électron ; la légère différence (10 cm⁻¹) trouvée entre les deux valeurs de $\Delta\nu(CO)_m$ peut être attribuée au caractère π accepteur du ligand P(OMe)₃.

Le passage de L₂(CO)₃Fe à un complexe neutre 1/1 s'accompagne d'un $\Delta\nu(CO)_m$ de 75 cm⁻¹ en moyenne. On en déduit que l'établissement de la liaison de coordination Fe→Hg se fait avec un transfert de charge, de L₂(CO)₃Fe sur HgX₂, d'environ 0.7 électron ; ce transfert devient pratiquement égal à un électron dans les complexes 1/2 et 1/4.

L'importance du transfert de charge, résultant de la coordination, dans les complexes 1/1 d'une part, et, d'autre part, l'équilibre (2) qui en est la conséquence permettent de formuler plus exactement ces complexes :



Cette interprétation est en bonne concordance avec l'existence des complexes⁸ [(CO)₄Fe(HgCl)₂Cl]⁻ [AsPh₄]⁺ et (CO)₄Fe(HgCl)₂(Amine)₂ pour lesquels on observe un abaissement de $\nu(CO)_m$ de l'ordre de 30 cm⁻¹. Dans le complexe (I) on voit apparaître le groupe fonctionnel Fe · HgCl₂ déjà rencontré dans les complexes 1/1.



En outre, l'existence des liaisons N→Hg dans les complexes (II) se trouve confirmée.

CONCLUSION

En conclusion, la formation des complexes neutres $L_2(CO)_3Fe \rightarrow HgX_2$ entraîne un transfert de charge du groupe donneur vers le groupe accepteur exceptionnellement élevé: 0.7 électron alors qu'en général, le transfert résultant de l'établissement d'une liaison de coordination ne dépasse guère 0.5 électron. Ce transfert signifie que le centre de gravité des charges de la liaison de coordination Fe→Hg est situé non loin du milieu de la liaison. Cette situation est donc comparable à celle existant dans les complexes chargés $[L_2(CO)_3Fe-HgCl]^+$ où la liaison intermétallique est covalente et non polaire. Par ailleurs, l'expérience montre que le passage du complexe neutre au complexe chargé est facile puisqu'ils participent à une réaction équilibrée.

Les liaisons fer-mercure dans ces deux complexes ayant des répartitions de charge assez voisines, il est difficile de faire une distinction nette entre elles. Cette situation-limite est due à la très grande valeur du transfert de charge. De cette situation-limite, il ne faudrait cependant pas déduire que, d'une manière générale, liaison de coordination et liaison covalente ont les mêmes caractéristiques: la formation de la liaison de coordination induit l'apparition de charges importantes sur les différents atomes des groupes donneur et accepteur, ce qui n'est généralement pas le cas avec la liaison covalente, de sorte que les comportements chimiques des composés de coordination sont différents des ceux des autres composés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. J. COOK, J. L. DAWES ET R. D. W. KEMMITT, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1547.
- 2 I. M. NOWELL ET D. R. RUSSELL, *Chem. Commun.*, (1967) 817.
- 3 D. M. ADAMS, D. J. COOK ET R. D. W. KEMMITT, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1067.
- 4 K. EDGAR, B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS ET S. B. WILD, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2851.
- 5 J. P. COLLMAN ET W. R. ROPER, *Chem. Commun.*, (1966) 244.
- 6 A. RECKZIEGEL ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 7 O. KAHN ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137.
- 8 A. A. CHALMERS, J. LEWIS ET S. B. WILD, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1013.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)