

MOMENTS DIPOLAIRES DE DERIVES DE METAUX CARBONYLE

M. BIGORGNE ET C. MESSIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris (France)

(Reçu le 19 décembre, 1963)

On connaît seulement un nombre relativement restreint d'études systématiques sur les moments dipolaires des dérivés des métaux carbonyle: Weiss¹ a comparé les moments de $C_5H_5V(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_3$ et $C_5H_5Co(CO)_2$; Nicholls et Whiting², Randall et Sutton³ et Fischer et Schreiner⁴ ont étudié les moments des tricarbonyle chrome benzène substitué. Chatt et Hart⁵ ont mesuré les moments de $Ni(CO)_2L_2$ (L_2 : 2 ligands monodentates du type PR_3 ou AsR_3 , ou un ligand bidentate dans lequel l'atome ligand de P ou As est lié, dans tous les cas, à des atomes de carbone), et en ont déduit les caractères π des liaisons Ni-P et Ni-As. Enfin Chatt et Watson⁶ ont mesuré les moments dipolaires d'un certain nombre de dérivés des métaux hexa-carbonyle où le ligand est de même type que les précédents.

Une difficulté s'est toujours présentée dans ces travaux lorsqu'il s'est agi de déterminer les moments de liaison P-M; pour ce faire, il est nécessaire de connaître les moments de liaison M-CO. En fait, ceux-ci ne sont pas connus: Weiss a conclu, de l'observation que les moments moléculaires de $C_5H_5V(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_3$ et $C_5H_5Co(CO)_2$ sont très voisins, que les moments de liaison M-CO sont très faibles. En réalité, quels que soient les moments de liaison M-CO dans ces 3 composés et s'ils sont à peu près constants d'un composé à l'autre, les moments moléculaires doivent rester voisins, en résultat de la composition vectorielle des moments partiels M-CO. Cependant, depuis les travaux de Weiss, on a continué à admettre que ces moments sont faibles.

De plus, une équivoque naît de l'emploi des expressions "moments de liaison L-M" et "moments de liaison M-CO", d'autant plus qu'on admet que les "moments de liaison M-CO" sont uniformément petits, quels que soient les dérivés étudiés, c'est-à-dire indépendamment du nombre des ligands L contenus dans la molécule. Les moments de liaison M-CO semblent donc pouvoir être négligés, en première approximation; on est ainsi porté à raisonner sur des molécules se comportant, du point de vue des moments dipolaires, comme ML_n où le métal apparaît chargé négativement, en contradiction avec les résultats spectroscopiques.

Ce que l'on mesure expérimentalement est la grandeur du moment dipolaire moléculaire μ défini par (Fig. 1):

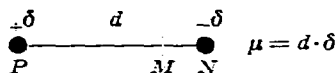


Fig. 1.

d est la distance qui sépare les centres de gravité des charges positives P et des charges négatives N de la molécule. Elles ont pour valeur absolue δ .

On peut considérer que tout point M du segment PN détermine 2 moments partiels μ_{PM} et μ_{MN} , à condition que ce point M porte une charge nulle ($-\delta + \delta$).

Si M ne porte pas une charge nulle, c'est que le centre de gravité des charges négatives n'est plus N . Les moments partiels n'ont plus, dans ce cas, de signification physique précise.

Lorsque les molécules dont on mesure les moments dipolaires sont des dérivés des métaux carbonyle, du type $Ni(CO)_{4-n}L_n$ ou $Mo(CO)_{6-n}L_n$ ($L = PA_3$ ou AsA_3 ; $A = R, Ph, OMe, Cl, F$), on sait que les L se chargent positivement par coordination et que les charges négatives apportées au métal se répartissent finalement sur l'atmosphère non liante des atomes d'oxygène de CO . Si toutes les charges négatives libérées par les L sont reportées vers les CO ,—cas où les atomes M et C sont parfaitement conducteurs⁸,—l'atome de métal est électriquement neutre. Les moments de liaison partiels $L-M$ et $M-CO$ peuvent avoir alors un sens; cependant leur rapport est déterminé, dans chaque composé, par le rapport des segments PM et MN ; ils sont donc en relation étroite avec la géométrie de la molécule, et ne donnent pas une information directe sur le déplacement des charges dans la molécule.

DÉTERMINATION DES DISTANCES d DANS LES DÉRIVÉS DE MÉTAUX CARBONYLE

Dans les composés dérivés des métaux carbonyle des types $Ni(CO)_4$, $Mo(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, la symétrie est telle que le segment PN , déterminant la distance entre le centre de gravité des charges positives et celui des charges négatives, passe, dans tous les cas, par le métal central M .

Il est donc plus simple de déterminer d comme la somme de 2 segments PM et MN .

Le calcul de la distance d , qui suit, s'appuie sur plusieurs hypothèses:

a) tous les dérivés possèdent des angles $C-M-C$ et $E-M-E$ égaux aux angles $C-M-C$ du métal carbonyle de départ.

b) les charges positives du complexe sont portées par les atomes ligands E .

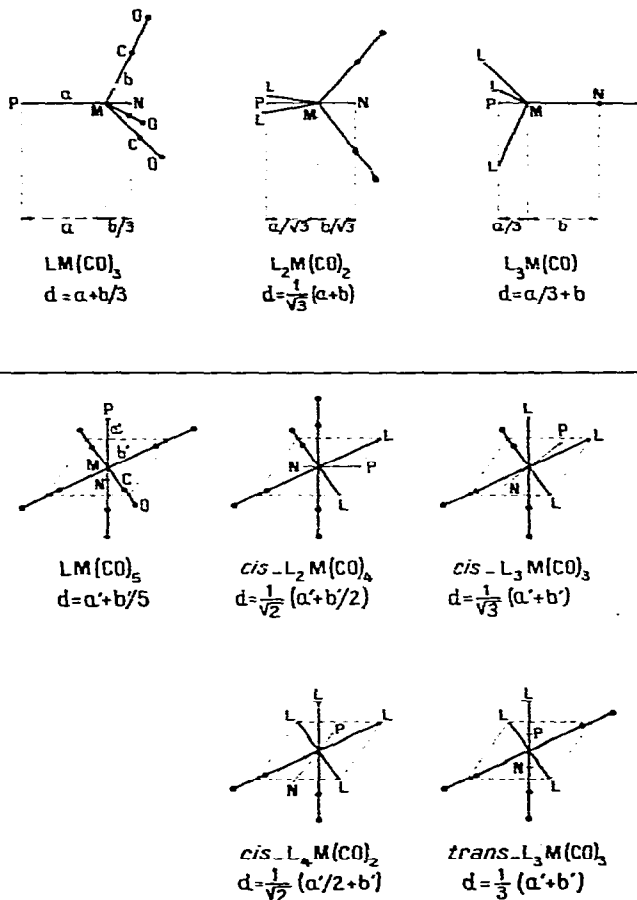
c) le centre de gravité des charges négatives est indiqué par les mesures spectrographiques: celles-ci montrent clairement que la liaison $M-C$ est alourdie lors des substitutions des CO par les ligands PA_3 , et la liaison $C-O$ allégée. Il apparaît donc bien que la charge négative libérée par PA_3 est repoussée du métal vers l'oxygène. Sans qu'on puisse situer exactement le centre de gravité de la charge négative de CO , on peut penser qu'il se trouve entre les atomes C et O . On supposera qu'il est toujours situé à la même distance du carbone, quel que soit le degré de substitution.

d) d'autres atomes appartenant aux ligands L peuvent avoir une légère charge négative; dans les ligands considérés ici, PEt_3 et $P(OMe)_3$, l'atome d'oxygène de $P(OMe)_3$ pourrait se présenter ainsi. L'effet global est de diminuer la distance MN .

En rigueur, ces hypothèses laissent craindre une incertitude trop élevée sur la détermination de la distance d séparant les centres de gravité des charges positives et des charges négatives, et sur la valeur de la charge elle-même. En fait, notre étude porte beaucoup plus sur les moments dipolaires comparés des ($c - 1$) substitués d'un métal carbonyle tel que $Ni(CO)_4$ ou $Mo(CO)_6$ que sur les valeurs absolues de leurs moments. Le caractère d'incertitude sur les conclusions qui peuvent être tirées de ces comparaisons est alors très diminué. Parmi les 4 hypothèses formulées, l'hypothèse c) reste alors la plus difficile à préciser.

Avec les bases ainsi énumérées du calcul, il est facile de déterminer les segments PM et MN , dans les principaux cas rencontrés. Nous appellerons $a(\text{Ni})$ et $a'(\text{Mo})$ les distances métal-phosphore, $b(\text{Ni})$ et $b'(\text{Mo})$ les distances séparant M du centre de gravité de la charge négative portée par un CO. Pour fixer les idées, b et b' sont du même ordre de grandeur que a et a' , soit environ 2 Å.

TABLEAU I



Le Tableau I contient les distances d pour les mono-, di- et tri-substitués de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, et les mono-, di-*cis*-, tri-*cis*-, tri-*trans*- et tétra-*cis*-substitués de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. $a' \approx 1.05 a$ et $b' \approx 1.05 b$.

Nous avons mesuré les moments dipolaires moléculaires des 3 substitués-P(OMe)₃ et de 2 substitués-PEt₃ du nickel carbonyle, dissous dans le cyclohexane; ils ont les valeurs:

	μ (D)
Ni(CO) ₃ [P(OMe) ₃] ₁	3.22
Ni(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂	3.11
Ni(CO)[P(OMe) ₃] ₃	2.80
Ni(CO) ₃ (PEt ₃)	4.24
Ni(CO) ₂ (PEt ₃) ₂	4.40

Le but de ces mesures est de déterminer, en utilisant la relation $\mu = d \cdot \delta$, quelle est la charge portée par les centres de gravité de molécules de plus en plus substituées. Nous appelons $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ les charges portées par les mono-, di- et tri-substitués respectivement.

Les termes d contiennent le segment a dont la longueur est connue⁷ avec une bonne approximation: $a = 2.2 \text{ \AA}$; et le segment b , beaucoup moins bien connu. Nous le supposons constant dans tous les dérivés, et, de plus, égal à la distance M-C:

$$\begin{aligned} a &= 2.2 \text{ \AA} \\ b &\simeq 0.8 a \end{aligned}$$

Les moments dipolaires des 3 substitués-P(OMe)₃ sont alors:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = (a + b/3) \delta_1 \longrightarrow 1.27 a \delta_1 \\ \mu_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (a + b) \delta_2 \longrightarrow 1.04 a \delta_2 \\ \mu_3 = (a/3 + b) \delta_3 \longrightarrow 1.13 a \delta_3 \end{array} \right. \quad (1)$$

Les mêmes relations sont valables pour les 2 substitués-PEt₃, mais δ_1 et δ_2 ne sont plus les mêmes.

Si, comme on l'admet implicitement d'une façon générale, les atomes ligands E (ici le phosphore) portaient la même charge du mono- au tri-substitué—ce qui revient à dire: si les pouvoirs donneur—accepteur des ligands restaient constants, quel que soit le degré de substitution—, les centres de gravité porteraient des charges dans le rapport $\delta_1/\delta_2/\delta_3 = 1/2/3$ respectivement pour le mono-, le di- et le tri-substitué, d'après les schémas du Tableau 1. On obtiendrait alors:

$$\mu_1/\mu_2/\mu_3 = 1.27/2.08/3.39$$

La simple confrontation des résultats expérimentaux et de ces rapports montre que cette solution est à rejeter entièrement: on prévoit au contraire que $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ doivent avoir des valeurs voisines pour qu'on puisse retrouver les valeurs expérimentales de μ_1, μ_2, μ_3 .

La représentation, proposée antérieurement⁸, des pouvoirs donneur—accepteur des ligands, comme fonctions de l'état électronique du reste de la molécule complexe,

peut alors être utilisée ici: elle fournit les charges $\delta_n = q_n$ [et non $q_n/(c - n)$] portées par les centres de gravité:

$$\begin{cases} \delta_1 = 3/4 \delta \\ \delta_2 = \delta \\ \delta_3 = 3/4 \delta \end{cases} \quad (2)$$

δ représentant la charge maximale que pourrait porter le ligand.

On doit alors observer les moments dipolaires suivants:

$$\begin{cases} \mu_1 = 0.95 a\delta \\ \mu_2 = 1.04 a\delta \\ \mu_3 = 0.85 a\delta \end{cases} \quad (3)$$

L'accord global entre ces valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très bon, bien que le moment expérimental de $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ soit plus faible que le moment prévu.

On peut donc conclure que les moments dipolaires des substitués du nickel carbonyle examinés confirment le schéma général proposé de variation des pouvoirs donneur-accepteur des ligands en fonction de l'état électronique du reste de la molécule complexe.

MOMENTS DIPOLAIRES D'UNE SÉRIE DE DÉRIVÉS DU MOLYBDÈNE CARBONYLE

Dans les publications citées en références 5 et 6, Chatt, Hart et Watson ont donné le résultat de leurs mesures de moments dipolaires d'un grand nombre de dérivés de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Dans tous ces dérivés, l'atome E du ligand est P ou As; cet atome est, de plus, toujours lié à des atomes de carbone (alkylique ou arylique); de sorte que, quel que soit le ligand utilisé parmi ceux-ci, les complexes possédant le même degré de substitution et le même atome central ont des moments dipolaires voisins.

Comme précédemment, nous chercherons à déterminer d'après ces mesures la loi de variation, en fonction du degré de substitution, des charges portées par chaque ligand: $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ sont les charges portées par les centres de gravité relatifs aux mono-, di-*cis*-, tri-*cis*- et tétra-*cis*-substitués respectivement.

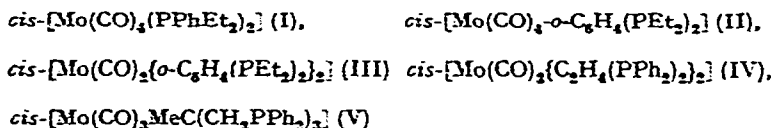
Les segments a' et b' , relatifs aux dérivés de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, sont environ 5 % plus grands que a et b . $b' \simeq 0.8 a'$.

Les moments dipolaires des 4 substitués sont alors:

$$\begin{cases} \mu_1 = (a' + b'/5) \delta_1 \longrightarrow 1.16 a' \delta_1 \\ \mu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (a' + b'/2) \delta_2 \longrightarrow 0.99 a' \delta_2 \\ \mu_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (a' + b') \delta_3 \longrightarrow 1.04 a' \delta_3 \\ \mu_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (a'/2 + b') \delta_4 \longrightarrow 0.92 a' \delta_4 \end{cases} \quad (4)$$

Si la charge portée par chaque atome ligand E ne varie pas d'un substitué à l'autre, $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$ sont dans les rapports 1/2/3/4. On voit immédiatement que les moments dipolaires devraient être dans les rapports approchés 1/2/3/4.

La série des 5 dérivés du molybdène carbonyle, dont les moments dipolaires ont été mesurés par Chatt *et al.*, n'est pas tout-à-fait homogène; il s'agit de:



Seuls (II) et (III) sont des di- et tétra-substitués homogènes. Les valeurs des moments dipolaires de ces complexes dissous dans le benzène ont les valeurs⁶:

di- <i>cis</i> (I):	6.95 D
di- <i>cis</i> (II):	7.8 D
tétra- <i>cis</i> (III):	6.4 D
tétra- <i>cis</i> (IV):	6.15 D
tri- <i>cis</i> (V):	8.75 D

Ainsi les moments dipolaires observés ne sont pas du tout dans les rapports 2/3/4 du di-*cis* au tétra-*cis*.

Comme dans le cas des dérivés du nickel carbonyle, nous devons chercher une solution telle qu'elle fournisse des valeurs à peu près équivalentes de $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$.

Nous sommes ainsi ramenés au schéma précédent qui indique les charges $\delta_n = q_n$ portées par les centres de gravité:

$$\begin{cases} \delta_1 = \frac{5}{6} \delta' \\ \delta_2 = \frac{5}{6} \delta' \\ \delta_3 = \frac{5}{6} \delta' \\ \delta_4 = \frac{5}{6} \delta' \end{cases} \quad (5)$$

On doit alors observer les moments dipolaires suivants:

$$\begin{cases} \mu_1 = 0.97 a' \delta' \\ \mu_2 = 1.32 a' \delta' \\ \mu_3 = 1.56 a' \delta' \\ \mu_4 = 1.23 a' \delta' \end{cases} \quad (6)$$

Ces valeurs des moments dipolaires calculés sont suffisamment en accord avec les résultats expérimentaux pour estimer que les éléments du calcul ont été correctement déterminés.

Notes r. Si l'on désire calculer les "moments de liaison L-M et M-CO", malgré les réserves faites plus haut, les expressions précédentes les fournissent. Il doit rester bien entendu que le métal porte une charge $-\delta_n \div \delta_n = 0$, et que P et N portent les charges $\div \delta_n$ et $-\delta_n$ respectivement.

Dans le cas des dérivés du nickel carbonyle et du molybdène carbonyle, le rapport du moment de liaison M-CO au moment total, dans chacun des substitués, est donné par les relations:

	$\frac{\mu_{M-CO}}{\mu_{total}}$	
	Ni	Mo
mono-substitué	$\frac{b/3}{a + b/3} = 0.21$	$\frac{b'/5}{a' + b'/5} = 0.14$
di-substitué	$\frac{b}{a + b} = 0.44$	$\frac{b'/2}{a' + b'/2} = 0.28$
tri-substitué	$\frac{b}{a/3 + b} = 0.71$	$\frac{b'}{a' + b'} = 0.44$
tétra-substitué		$\frac{b'}{a'/2 + b'} = 0.62$

On voit ainsi que, si le moment de liaison M-CO peut être considéré comme petit devant le moment de liaison L-M dans les mono-substitués, il n'en est plus de même dans les substitués suivants, au point que la situation est renversée dans les derniers substitués: les moments principaux de Ni(CO)L₃ et *cis*-Mo(CO)₂L₄ sont constitués par les moments M-CO.

Note 2. Il est à signaler que des rapports presque identiques des μ_n entre eux pour un même atome coordinateur, seraient obtenus si on supposait à la fois:

a) que les L portent une charge constante, indépendante de degré de substitution

b) que le segment MN = 0, c'est-à-dire que M porte toute la charge négative dans tous les substitués.

Pour les dérivés du nickel carbonyle, les hypothèses

$$b = 0 \text{ et } \delta_1 = \frac{2}{3} \delta_2 = 3\delta_3$$

conduisent aux rapports:

$$\mu_1/\mu_2/\mu_3 = 1/\frac{2}{\sqrt{3}}/1 = 1/1.16/1$$

D'après les éléments de calcul que nous proposons (éqn. 3), on observe:

$$\mu_1/\mu_2/\mu_3 = 1/1.09/0.89$$

De même, pour les dérivés du molybdène carbonyle, les hypothèses

$$b' = 0 \text{ et } \delta_4 = \frac{4}{3} \delta_3 = 2\delta_2 = 4\delta_1$$

fournissent les relations:

$$\mu_1/\mu_2/\mu_3/\mu_4 = 1/\sqrt{2}/\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1/1.41/1.73/1.41$$

qui peuvent être comparées aux rapports précédents (éqn. 6)

$$\mu_1/\mu_2/\mu_3/\mu_4 = 1/1.36/1.61/1.27$$

Cependant l'hypothèse $b = b' = 0$, qui permet d'obtenir ces analogies, conduit à repousser cette deuxième solution du problème. Les résultats spectrographiques

indiquent clairement que le métal M ne peut supporter toute la charge négative du complexe.

ESSAI DE DÉTERMINATION DES CHARGES PORTÉES PAR LES LIGANDS

Il est possible, en principe, de déterminer les charges portées par chacun des ligands de ces complexes, d'après la valeur du moment dipolaire d'un substitué. Cependant, on ne peut espérer qu'obtenir des ordres de grandeur assez bien approchés de ces charges, en raison de l'incertitude qui entache la valeur de b . La valeur adoptée de $b \simeq 0.8a$ doit, cependant, être assez voisine de la réalité, puisque les rapports des valeurs des moments obtenus sur les dérivés de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ s'accordent bien avec les rapports des valeurs calculées.

Le moment dipolaire d'un substitué donne directement δ (éqns. 3 et 6), valeur maximale de la charge que pourrait porter un ligand L, correspondant au transfert maximal. On en déduit (éqns. 2 et 4) la charge effective δ_n/n , portée par un ligand dans un substitué de degré n .

$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)$ et $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ ont pour moments: 4.24 D et 4.40 D respectivement. De la valeur 4.24 D du monosubstitué, on tire (éqn. 3):

$$\delta = \frac{4.24 \times 10^{-18}}{0.95 \times 2.2 \times 10^{-8}} = 2.03 \times 10^{-10} \text{ ues} = 0.42 \text{ électron}$$

Du di-substitué, on tire:

$$\delta = \frac{4.40 \times 10^{-18}}{1.04 \times 2.2 \times 10^{-8}} = 1.92 \times 10^{-10} \text{ ues} = 0.40 \text{ électron}$$

La charge effectivement portée par le ligand PEt_3 de $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)$ est (éqn. 2):

$$\delta_1/1 = 2/4\delta = 0.31 \text{ électron}$$

Celle effectivement portée par chacun des ligands PEt_3 de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$ est:

$$\delta_2/2 = 1/2\delta = 0.20 \text{ électron}$$

On peut prévoir que la charge effectivement portée par chacun des ligands PEt_3 de $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_3$ * est:

$$\delta_3/3 = 1/4\delta = 0.10 \text{ électron}$$

On retrouve bien la succession des δ_n/n dans l'ordre des ($v - v_n$) (réf. 8).

On s'attend à faire la même observation pour le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$, bien que $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ait un moment dipolaire un peu trop faible (Tableau 2).

Assurément ces valeurs doivent être considérées comme principalement indicatives. On remarque que les valeurs de δ ($\delta = 1/3 \delta_1$) de PEt_3 et $\text{P}(\text{OMe})_3$, obtenues à

* Nous avons préparé récemment ce complexe dont la fréquence d'extension C-O est $1913.2 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU 2

ORDRES DE GRANDEUR DES CHARGES EFFECTIVEMENT PORTÉES PAR CHACUN DES LIGANDS PEt_3 ET $P(OMe)_3$ DANS LES MONO-, DI- ET TRI-SUBSTITUÉES DE $Ni(CO)_4$

	PEt_3	$P(OMe)_3$
mono-substitué $\delta_1/1$	0.31 électron	0.24 électron
di-substitué $\delta_2/2$	0.20 électron	0.14 électron
tri-substitué $\delta_3/3$	0.10 électron	0.08 électron

partir des moments des mono-substitués, sont exactement dans le rapport des variations des fréquences des vibreurs C–O, ces dernières étant calculées sur la base des fréquences de $Ni(CO)_4$.

Nous avons essayé d'obtenir un recoupement de ces valeurs en comparant l'ion $Co(CO)_4^-$ et $Ni(CO)(PMe_3)_3$ dont les constantes de force M–C et C–O sont très voisines^{8,9}.

L'atome de cobalt de $Co(CO)_4^-$ doit répartir la charge négative unitaire sur les 4 CO, d'une façon uniforme (symétrie tétraédrique). Ainsi la diminution de la constante de force de C–O de $Co_2(CO)_8$ à $Co(CO)_4^-$ correspond à l'apparition d'une charge supplémentaire de 0.25 électron sur chacun des CO. Comme la diminution de la constante de force C–O est la même de $Ni(CO)_4$ à $Ni(CO)(PMe_3)_3$, il est légitime de penser que l'unique CO de ce complexe a reçu une charge supplémentaire de 0.25 électron environ, provenant de la substitution de 3 CO par 3 L.

L'estimation précédente du transfert de 0.10 électron amené par chaque ligand phosphine dans le tri-substitué montre que CO devrait porter 0.30 électron supplémentaire.

Les 2 méthodes d'estimation fournissent donc les 2 valeurs 0.25 et 0.30 électron, qui se trouvent en accord convenable au vu des approximations incluses.

Nous pouvons donc conclure que les valeurs des charges portées par les ligands dans les divers substitués, d'une part sont en bon accord entre elles d'après la description de l'action compétitive des ligands⁸ précédemment formulée, d'autre part représentent une approximation convenable des charges réelles. Fondamentalement, les charges portées par chaque ligand décroissent linéairement quand le degré de substitution du complexe croît. Les pouvoirs donneur–accepteur des ligands varient donc aussi à l'inverse du degré de substitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des complexes: $Ni(CO)_3(PEt_3)$, $Ni(CO)_2(PEt_3)_2$, $Ni(CO)_3[P(OMe)_3]$, $Ni(CO)_2[P(OMe)_3]_2$ et $Ni(CO)[P(OMe)_3]_3$

Elles ont été décrites précédemment⁸. Le choix de la température de réaction entre $Ni(CO)_4$ et le ligand est suffisant pour obtenir un rendement de 100 % dans le dérivé choisi. Les complexes sont purifiés soit par recristallisation dans le pentane à -80° (dérivés- PEt_3) soit par distillation sous vide de 10^{-3} mm de mercure [dérivés- $P(OMe)_3$].

Mesures des moments dipolaires

La méthode classique et la méthode de Guggenheim ont été concurremment utilisées, donnant les mêmes résultats. Il n'a pas été tenu compte de la polarisation atomique dans la méthode classique.

	méthode classique	méthode de Guggenheim
$\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_1$	$3.24 \pm 0.04 \text{ D}$	$3.21 \pm 0.04 \text{ D}$
$\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	$3.10 \pm 0.04 \text{ D}$	$3.12 \pm 0.04 \text{ D}$
$\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$	$2.78 \pm 0.05 \text{ D}$	$2.80 \pm 0.05 \text{ D}$
$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)$		$4.24 \pm 0.05 \text{ D}$
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2$		$4.40 \pm 0.05 \text{ D}$

REMERCIEMENTS

Nous sommes particulièrement heureux de remercier ici M. le Professeur J. BENARD de l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester au développement de ce travail.

RÉSUMÉ

Les moments dipolaires d'une série de dérivés- PEt_3 et $-\text{P}(\text{OMe})_3$ du nickel carbonyle ont été mesurés et interprétés en posant en principe que le centre de gravité des charges négatives ne se trouve pas sur le métal mais au voisinage de l'atome de carbone. On trouve alors que les charges portées par chacun des ligands dans les divers substitués doivent décroître d'une façon linéaire quand le degré de substitution croît; ce résultat vient en confirmation du schéma de l'action compétitive des ligands sur le métal des complexes, exposé précédemment.

Les mêmes conclusions sont amenées par l'examen des moments dipolaires de substitués du molybdène carbonyle, mesurés par Chatt.

Les valeurs des charges portées par les ligands PEt_3 dans les divers substitués- PEt_3 de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ont été obtenues avec une approximation convenable.

SUMMARY

Measurements have been performed on a series of PEt_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ derivatives of nickel carbonyl and have been interpreted starting from the assumption that the center of gravity of the negative charges is not on the metal but rather in the proximity of the carbon atom. It is then found that the charges residing on each of the ligands in the various substituted derivatives must decrease linearly when the degree of substitution increases. This result confirms the scheme previously put forward concerning the competitive action of ligands on the metal of complexes.

An examination of the dipole moments of substituted molybdenum carbonyls as measured by Chatt brought about the same conclusions.

The values of the charges on the PEt_3 ligands in the various PEt_3 -substituted nickel carbonyls have been obtained with a fair approximation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 2 B. NICHOLLS ET M. C. WHITING, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152.
- 3 E. W. RANDALL ET L. E. SUTTON, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 93.
- 4 E. O. FISCHER ET S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 5 J. CHATT ET F. A. HART, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1378.
- 6 J. CHATT ET H. R. WATSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980.
- 7 R. SCHMUTZLER, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 593.
- 8 M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 68 et références incluses.
- 9 H. STAMMREICH, K. KAWAI, Y. TAVARES, P. KRUMHOLZ, J. BEHMOIRAS ET S. BRIL, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1482.