

*Journal of Organometallic Chemistry*, 127 (1977) 175—179  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPLEXES DU MOLYBDÈNE HEPTACOORDINÉ: LES CATIONS $[\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-Cl})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$

GILLES BOUQUET, BERNARD DEMERSEMAN et MICHAËL BIGORGNE

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

(Reçu le 8 juillet 1976)

### Summary

Synthesis, structural and chemical properties of complexes  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3]^+\text{ACl}^-$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{PBu}_3$ ;  $\text{A} = \text{FeCl}_3, \text{SbCl}_5$ ) are reported. While triply bridged molybdenum (chromium, tungsten) carbonyls are generally anionic species in which the metal is six coordinated, the triply bridged derivatives we have prepared are cationic species in which the metal is seven coordinated.

### Résumé

Des dérivés tripontés du molybdène carbonyle seuls étaient connus, jusqu'à présent ceux de formule  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{X}_3]^{3-}$  où le métal est hexacoordiné et au degré d'oxydation 0. Cette publication présente la synthèse et quelques propriétés d'ordre structural et chimique d'une nouvelle espèce de dérivés tripontés du molybdène carbonyle de formule  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3]^+\text{ACl}^-$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{PBu}_3$ ;  $\text{A} = \text{FeCl}_3, \text{SbCl}_5$ ) obtenus par oxydation de  $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$  par  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{SbCl}_5$ . Dans ces complexes les deux atomes de molybdène sont heptacoordinés et au degré d'oxydation +2.

### Introduction

Dans une récente publication [1] rapportant la synthèse de  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})_3]\text{NET}_4$ , les auteurs font un rappel des différents dérivés tripontés connus des métaux carbonyle. Ces dérivés concernent essentiellement les métaux des groupes VIB (Cr, Mo, W) et VIIB (Mn, Re). Exception faite de  $\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{NO}(\mu\text{-Cl})_3$ , électriquement neutre, ils sont tous de nature ionique et ont pour formule générale:  $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_3]^{x-}$ , M représente le métal qui est hexacoordiné par trois groupes CO terminaux et trois ponts X. Selon les cas x est égal à 1 (Mn) ou à 3 (Mo) et X est un halogène ou un groupe SCN, OH, OEt, etc.

Nous présentons ici la synthèse et quelques propriétés structurales et chimiques de nouveaux dérivés tripontés ioniques du molybdène carbonyle:  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3]^+\text{ACl}^-$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{PBU}_3$ ;  $\text{A} = \text{FeCl}_3, \text{SbCl}_5$ ). Les informations physicochimiques recueillies sur ces complexes (analyse élémentaire, spectroscopies infrarouge et RMN, conductivité électrique, mesures magnétiques) indiquent que leur constitution se différencie nettement de celle des composés tripontés jusqu'alors connus: ce sont les deux atomes de molybdène entourés de leur sphère de coordination qui forment la partie cationique du complexe, chacun de ces atomes étant heptacoordiné par deux groupes CO terminaux, deux ligands L terminaux et trois ponts chlore.

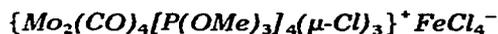
### Partie expérimentale

*cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$  est préparé selon une méthode décrite dans la littérature à partir de  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (mésitylène) [2]. Les solvants sont désoxygénés et déshydratés selon les moyens usuels.  $\text{SbCl}_5$  et  $\text{FeCl}_3$  anhydres sont les produits du commerce utilisés sans purification supplémentaire.



A une solution de  $6 \times 10^{-3}$  mol (3.31 g) de  $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  dans 30 ml d'éther éthylique est ajoutée lentement, sous agitation, une solution de  $9 \times 10^{-3}$  mol (1.15 ml) de  $\text{SbCl}_5$  dans 20 ml d'heptane. Une effervescence se produit en même temps qu'un solide jaune se dépose. L'addition terminée, la solution est décantée, le solide lavé à l'éther puis séché sous vide. On recueille ainsi 3.5 g de produit brut. Le rendement par rapport à  $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  est 94%. Le produit peut être recristallisé à  $-20^\circ\text{C}$  dans un mélange chloroforme/éther. [Analyse; trouvé: C, 15.54; H, 2.86; Cl, 25.76.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_9\text{Mo}_2\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Sb}$  calc.: C, 15.47; H, 2.90; Cl, 25.75%.]

Le rendement pratiquement quantitatif et les résultats de l'analyse élémentaire autorisent à écrire la réaction sous la forme suivante:



A une solution de  $4 \times 10^{-3}$  mol (2.21 g) de  $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  dans 25 ml d'éther éthylique est ajoutée lentement, sous agitation, une solution de  $1 \times 10^{-2}$  mol (1.62 g) de  $\text{FeCl}_3$  dans 20 ml d'éther. Un dégagement gazeux se produit en même temps qu'un précipité jaune, qui prend une consistance pâteuse en fin d'addition, se dépose. Le précipité est séparé par décantation, rincé à l'éther et dissous dans 40 ml de chloroforme. Cette dernière solution est filtrée et étendue d'éther jusqu'à dépôt de cristaux jaunes, puis, laissée quelques heures à  $-20^\circ\text{C}$ . On recueille ainsi 0.44 g de substance; rendement par rapport à  $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ : 20%. (Analyse: trouvé: C, 17.56; H, 3.34; Cl, 22.45.  $\text{Mo}_2\text{P}_4\text{FeCl}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$  calc.: C, 17.38; H, 3.25; Cl, 22.50%.)

Les composés  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{PBU}_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{FeCl}_4^-$  et  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{PPh}_3]_4\}^+\text{FeCl}_4^-$  se préparent selon une méthode analogue. Ils se présentent sous la forme de cristaux jaunes. Ils n'ont pas été analysés mais identifiés par l'analogie de leurs spectres infrarouge dans la région des vibrations CO. Tous ces complexes

sont stables en atmosphère inerte; exposés à l'air ils se décomposent lentement. Ils sont insolubles dans les hydrocarbures mais solubles dans le chloroforme et le dichlorométhane.

## Résultats et discussion

### (1) Structure des complexes $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{ACl}^-$

La configuration géométrique des composés  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{ACl}^-$  a été déduite des informations physicochimiques suivantes:

La conductivité spécifique trouvée égale à  $24.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , quel que soit l'anion pour des solutions  $10^{-3} \text{M}$  dans le nitrobenzène est celle que l'on attend pour des espèces carbonyles à ions univalents [3].

Les spectres infrarouge (Tableau 1) révèlent dans la région des basses fréquences une bande intense située, selon la nature de l'anion, à  $340 \text{cm}^{-1}$  ou à  $385 \text{cm}^{-1}$  qui sont respectivement les fréquences caractéristiques des ions  $\text{SbCl}_6^-$  et  $\text{FeCl}_4^-$  [4]. Dans le domaine des vibrations C—O, ils présentent deux bandes d'intensité moyenne ( $1990 \text{cm}^{-1}$ ) et forte ( $1920 \text{cm}^{-1}$ ) dans un rapport voisin de 1/3 quel que soit l'anion. Les valeurs de ces fréquences montrent que les quatre groupes CO sont terminaux. Le nombre des bandes et leurs intensités relatives montrent que deux groupes CO coordinent chacun des atomes de molybdène dans le même plan selon un angle se rapprochant de  $120^\circ$ .

Le spectre RMN est un triplet correspondant au schéma de couplage ( $X_n\text{-AA}'X_n'$ ) des protons de P—OCH<sub>3</sub> avec le phosphore dans les ligands phosphite ( $\delta(\text{ppm})$  3.89; 3.98; 4.07; solution dans  $\text{CDCl}_3$ ). Il est donc la preuve que chaque atome de molybdène coordine deux ligands phosphite en position *trans* [5,6].

Les mesures de magnétisme indiquent que tous les complexes sont diamagnétiques, donc qu'ici les atomes de molybdène ont probablement la structure électronique du xénon. En effet, s'ils avaient un nombre d'électrons moindre,

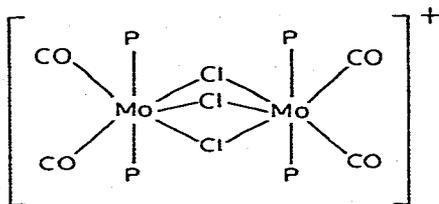
TABLEAU 1  
SPECTRES IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES COMPLEXES

	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{FeCl}_4^-)^b$	$\nu(\text{SbCl}_6^-)^b$
<i>cis</i> -Mo(CO) <sub>3</sub> [P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	1968 1875		
<i>cis</i> -Mo(CO) <sub>3</sub> [PPh <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	1934 1835		
<i>cis</i> -Mo(CO) <sub>3</sub> [PBu <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	1922 1815		
$\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+$	1990 1920	385	340
$\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{PPh}_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+$	1961 1883		
$\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{PBu}_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+$	1947 1865		
Mo(CO) <sub>2</sub> [P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	1963 1887		
Mo(CO) <sub>2</sub> [P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [PBu <sub>3</sub> ] <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub>	1950 1872		
Mo(CO) <sub>2</sub> [P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>1</sub> [PBu <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1937 1852		
Mo(CO) <sub>2</sub> [PBu <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	1923 1835		
$\{\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\text{Cl}\}^+\text{Cl}^-$	2012 1937		

<sup>a</sup> Solutions dans le dichlorométhane. <sup>b</sup> Dispersion dans le nujol.

ils seraient paramagnétiques comme dans les composés  $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{py}_2\text{Cl}_2$  [7] et  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diars})\text{I}_2$  [8].

Sur la base de ces résultats on peut donc attribuer au cation  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+$  la structure A dans laquelle les atomes de molybdène sont heptacoordinés et dans l'état d'oxydation +2:



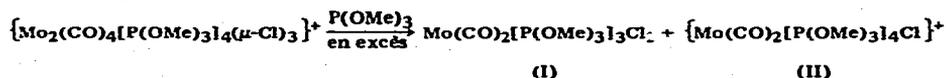
(A)

Ainsi ce nouveau type de composé complète la série des dérivés carbonyle tripontés:  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_3]^-$  contenant  $\text{Mn}^+$ ;  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_3]^{3-}$  contenant  $\text{Mo}^0$ ;  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-X})_3]^+$  contenant  $\text{Mo}^{2+}$ .

(2) Comportement de  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{ACl}^-$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PBu}_3$ ) vis à vis des ligands L

L'addition à température ambiante de ligands L à des solutions de  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3]^+\text{ACl}^-$  dans le dichlorométhane provoque la formation immédiate d'autres complexes carbonyles qui restent en solution; le relargage par l'éther permet de les précipiter, mais non sélectivement. La séparation de ces complexes carbonyles n'est pas possible par recristallisation, car leur dissolution dans un solvant ne contenant pas de ligand L s'effectue immédiatement avec retour au cation complexe initial. Néanmoins, leur identification a pu être faite, dans la plupart des cas, au moyen de leurs spectres infrarouge dans la région des vibrations C—O (Tableau 1).

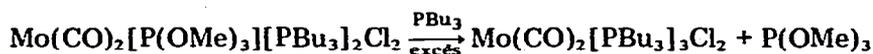
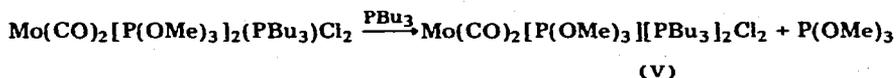
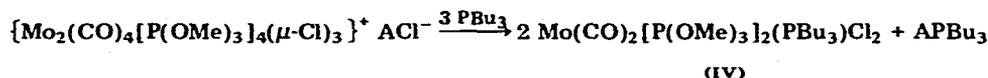
Lorsque les complexes  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{ACl}^-$  sont traités par les ligands L de même nature que ceux contenus dans le cation, ce dernier réagit pour donner les espèces carbonyles suivantes:



Les complexes I—III présentent deux bandes CO, le composé Z trois bandes CO. Les deux bandes de I ont les mêmes fréquences et le même rapport d'intensité que ceux que l'on observe sur le composé  $\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{Cl}_2$  préparé par action d'un excès de  $\text{P}(\text{OMe})_3$  sur  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  [9]; d'où la formule attribuée à I. La fréquence CO moyenne  $\nu(\text{CO})_m$   $1879 \text{ cm}^{-1}$  du composé III est inférieure de  $46 \text{ cm}^{-1}$  à celle du composé I ( $1925 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette différence est du même ordre de grandeur que celle qui sépare les fréquences moyennes CO des trisubstitués *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  et *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{PBu}_3]_3$  ( $\Delta\nu$   $55 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est due à la différence de basicité des ligands; d'où la formule attribuée à III.  $\nu(\text{CO})_m$

1975  $\text{cm}^{-1}$  de II est relevée d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à  $\nu(\text{CO})_m$  1873  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$  [10]. Cette augmentation est celle que l'on observe généralement par soustraction d'une charge négative à un complexe carbonyle; II pourrait donc s'écrire  $\{\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\text{Cl}\}^+\text{Cl}^-$ . Le composé Z n'a pas été identifié.

Lorsque les complexes  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{L}_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{Cl}^-$  sont traités par des ligands différents des ligands L de la partie cationique, les réactions suivantes se produisent successivement:



Les complexes IV et V se forment aussi lorsqu'on traite  $\{\text{Mo}_2(\text{CO})_4[\text{PBu}_3]_4(\mu\text{-Cl})_3\}^+\text{Cl}^-$  par des quantités croissantes de  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , leur ordre d'apparition est alors inversé. Ils présentent chacun deux bandes CO dont les fréquences moyennes respectives 1912 et 1894  $\text{cm}^{-1}$  se situent au 1/3 et aux 2/3 de l'intervalle séparant les fréquences moyennes de I et III. Ce sont donc les composés mixtes  $\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2[\text{PBu}_3]\text{Cl}_2$  et  $\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3][\text{PBu}_3]_2\text{Cl}_2$ .

Ces réactions mettent en évidence la facilité de rupture des ponts chlore par action des ligands L. Dans les composés chlorés résultants le degré d'oxydation du métal et son indice de coordination sont conservés.

## Bibliographie

- 1 J.L. Cihonski, M.L. Walker et R.A. Levenson, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 335.
- 2 M.C. Whiting et B. Nicholls, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152.
- 3 K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis et S.B. Wild, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2851.
- 4 J.R. Ferraro, *Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*, Plenum Press, New York, 1971.
- 5 J.M. Jenkins et B.L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 279.
- 6 F.B. Ogilvie, J.M. Jenkins et J.G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1916.
- 7 R. Colton et C.J. Rix, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 1155.
- 8 J. Lewis, R.S. Nyholm, C.S. Pande et M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3600.
- 9 A.D. Westland et N. Muriithi, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2971.
- 10 R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim.*, (1962) 1301.