

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 287–290
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

APPLICATION DE LA RMN DU ^{95}Mo A L'ETUDE D'ORGANO-COMPLEXES CARBONYLES DU MOLYBDENE

J.-Y. LE GALL,

Centre de Résonance Magnétique Nucléaire, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Bretagne occidentale, 29283 Brest-Cedex (France)

M.M. KUBICKI et F.Y. PETILLON

Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire Associé au C.N.R.S. (LA 322), Faculté des Sciences et Techniques, Université de Bretagne Occidentale, 29283 Brest-Cédex (France)

(Reçu le 9 juin 1981)

Summary

Molybdenum-95 NMR spectra of a variety of cyclopentadienylmolybdenum-(II) carbonyl species are reported. Shielding of the ^{95}Mo nucleus increases in the sequences (i) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO}) \sim (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2 < (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$, (ii) chelate 4-ring < chelate 5-ring < chelate 6-ring, (iii) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCl} < (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoBr} < (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoI}$. The results are discussed in terms of general applications of the technique to organomolybdenum chemistry.

La réactivité des complexes organométalliques est déterminée par leur structure électronique, et une telle structure est généralement établie, de manière empirique, par analyses spectrales. La RMN est une méthode particulièrement intéressante pour ces analyses. Jusqu'à présent les noyaux les plus fréquemment employés sont le ^1H , ^{13}C , ^{31}P et ^{19}F , cependant, ces dernières années, quelques noyaux métalliques ont été étudiés. De nombreux travaux sont consacrés aux complexes organométalliques du molybdène, et l'utilisation du ^{95}Mo (abondance 15.8%) en RMN peut constituer une sonde intéressante pour l'étude de tels composés.

Lutz et coll. [1] ont enregistré les spectres de résonance du molybdène-95 et noté les déplacements chimiques par rapport à $[\text{MoO}_4]^{2-}$ pour une série de complexes de symétrie élevée $[\text{MoS}_4]^{2-}$ (+496 ppm), $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (0 ppm), $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ (−1309 ppm) et $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (−1856 ppm). Les déplacements chimiques observés sont fonction du degré d'oxydation du métal et sont situés vers les champs les plus forts pour les plus faibles degrés d'oxydation. Plus récemment Masters et coll. [2] ont étudié la RMN du ^{95}Mo dans les complexes carbonylés de type $[\text{Mo}(\text{CO})_6 -_n\text{L}_n]$ ($n = 1-3$) et de symétries pseudo-octaédriques; deux dérivés

TABLEAU 1
PARAMETRES RMN DU ^95Mo . DEPLACEMENTS CHIMIQUES ^1H ET ^{13}C DU CYCLOPENTADIENYLE

Composé ^a	Solvant	δ (Mo) (ppm) ^b	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	Cyclopentadiényle $\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^c	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) ^c
I ₁ [Cp(OC)Mo(μ -SMe) ₃ Mo(CO) ₃]	CDCl ₃	-560	300	5,55	91,25
I ₂ [Cp(OC)MoC(O)C(CF ₃) ₃ =C(CF ₃)C(O)SMe]	(CD ₂) ₂ CO	-870	110	5,59	95,8
II ₁ [Cp(OC) ₂ MoSMe ₂]	CDCl ₃	-883	185	5,65	—
		-158	124	5,48	—
		-213	124	5,45	95,2
II ₂ [Cp(OC) ₂ Mo dtp]	CDCl ₃	-340	170	5,45	—
	C ₆ D ₆	-341	180	—	—
III ₃ [Cp(OC) ₂ Mo thioxant]	CDCl ₃	-422	130	5,49	93,3
III ₄ [Cp(OC) ₂ Mo dtc]	CDCl ₃	-544	171	5,48	94,2
III ₅ [Cp(OC) ₂ Mo xant]	CDCl ₃	-559	100	5,47	93,3
III ₆ [Cp(OC) ₂ MoC(CF ₃) ₃ =C(CF ₃)C(CO)SMe]	CDCl ₃	-845	114	5,57	—
III ₇ [Cp(OC) ₃ MoC(CH ₃) ₂ =C(CH ₃) ₂]	CDCl ₃	-607	110	5,37	—
III ₂ [Cp(OC) ₃ MoCl]	CDCl ₃	-836	120	5,65	95,8
III ₃ [Cp(OC) ₃ MoBr]	CDCl ₃	-966	115	5,64	—
III ₄ [Cp(OC) ₃ MoI]	CDCl ₃	-1248	105	5,61	94,1
III ₅ [Cp(OC) ₃ Mo(CH ₃)]	C ₆ D ₆	-1736	40	4,44	93,2
III ₆ [Cp(OC) ₃ Mo ₂ Hf]	CDCl ₃	-1834	160	5,42	88,1
III ₇ [Cp(OC) ₃ MoH]	C ₆ D ₆	-2047	25	4,55	89,7
III ₈ [Cp(OC) ₃ MoSnMe ₃]	CDCl ₃	-2072	60	5,22	89,2
	C ₆ D ₆	-2072	60	4,45	—

^a Abréviations utilisées dans le tableau: Cp = cyclopentadiényle; dtp = diéthylthiophosphate; thioxant = éthylthioxanthate; dtc = diéthylthiocarbamate; xant = éthylxanthate. ^b Une valeur négative de δ représente la résonance vers les champs forts par rapport à la référence Na₂[MoO₄]. ^c $\delta(^1\text{H}$ et $^{13}\text{C})$ en ppm/TMS.

“cyclopentadiényle” de type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoX}]$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$) ont été introduits dans cette série. Les pics de résonance ont été enregistrés entre -1087 et -2034 ppm.

Dans cette communication nous reportons quelques résultats de RMN du ^{95}Mo d'organo-complexes carbonylés du molybdène(II) de type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_x\text{MoA}]$ ($x = 1-3$; $\text{A} = \text{X}$, LX ou L_2X) *. Les spectres des composés, solubilisés dans des solvants préalablement dégazés [C_6D_6 , CDCl_3 ou $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] avec des concentrations proches de la saturation, ont été enregistrés sur un spectromètre F.T. JEOL FX. 100 équipé d'une sonde multi-noyaux NM 3980. Les mesures ont été effectuées à température ordinaire. Du molybdate de sodium (2 M) à pH 11 a été utilisé comme référence externe; la fréquence de Larmor est de 6.517 MHz. L'angle d'impulsion à 90° est obtenu pour une durée d'impulsions de 82 μs (^{13}C : 30 μs). Le temps de relaxation des noyaux du molybdène-95 sont courts et inférieurs à 50 ms. La résonance acoustique de la sonde limite l'observation des raies larges. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Une analyse des données expérimentales permet de faire les observations suivantes: (i) Les complexes étudiés peuvent être divisés en trois groupes selon le nombre de carbonyles terminaux liés au molybdène (voir Tableau 1).

(ii) Les pics de résonance pour ces organo-composés du molybdène(II) sont observés dans un domaine très large, près de 2000 ppm; ce résultat est remarquable car, dans tous ces complexes, le métal a le même degré d'oxydation.

(iii) C'est dans les composés tricarbonylés que le molybdène résonne vers les champs les plus forts, ce qui peut paraître surprenant puisque le carbonyle est un bon π -accepteur.

(iv) Dans la séries de complexes di- et tricarbonylés (II et III), les ligands meilleurs σ -donneurs blindent le molybdène et les ligands meilleurs électro-attracteurs le déblindent. En particulier, dans les composés $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) le molybdène résonne vers les champs les plus faibles pour $\text{X} = \text{Cl}$; ce résultat, logique, est en accord avec celui décrit dans la littérature pour le tungstène dans les halogénocomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{X}]$ [4]. De même, dans les composés de type “dithio”, la résonance à champ faible est observée pour le complexe phosphoré, en effet, le ligand dithiophosphate peut être considéré comme un électro-attracteur du fait de la présence d'une orbitale d vide sur le phosphore; par contre, la présence d'un doublet libre sur l'azote du dithiocarbamate donne à ce coordinat un caractère donneur, ce qui explique une résonance à champ fort pour le molybdène dans II_4 . Le déplacement chimique observé pour le complexe fluoré II_6 est quelque peu anormal, en effet le coordinat $(\text{CF}_3)\text{C}=\text{C}-(\text{CF}_3)$ est habituellement considéré comme possédant un caractère électro-attracteur;

(v) La détection des signaux RMN du ^{95}Mo et leur largeur à mi-hauteur sont dépendantes de la symétrie du champ des ligands. Du spin $I = \frac{5}{2}$ du molybdène-95 il résulte une relaxation d'origine quadripolaire importante pour des composés disymétriques. Ainsi, aucun pic n'est observé sur les spectres des complexes du type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{PPh}_3)\text{MoX}]$, certes cette absence peut être partiellement due à un couplage $\text{Mo}-\text{P}$. Par ailleurs, sur le spectre de $\text{I}_1 [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mo}^1-(\mu\text{SMe})_3\text{Mo}^2(\text{CO})_3]$ deux pics sont notés, une largeur à mi-hauteur de 300 Hz

* La préparation des complexes a été effectuée selon des méthodes décrites dans la littérature [3].

suggère l'attribution de la résonance détectée à -560 ppm au Mo(1), celui-ci possédant une symétrie de champ inférieure à celle du Mo(2).

(vi) Il n'existe pas de corrélation évidente pour l'ensemble des produits entre les déplacements chimiques du ^{95}Mo et ceux du proton et du carbone-13 des cycles cyclopentadiényles. Cependant, dans les séries $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$, les déplacements chimiques du molybdène-95 et du carbone-13 se font dans le même sens. Les différentes anomalies, sans doute apparentes, que nous avons signalées ci-dessus, en particulier dans les paragraphes (iii) et (iv), montrent qu'il est nécessaire de tenir compte de tous les paramètres de l'équation 1

$$\delta = \delta_{dia} + \delta_{para} = \delta_{dia} - K \cdot \Delta E^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{nd} k'^2 \quad (1)$$

(le terme δ_{dia} peut être considéré comme constant pour un noyau donné [5]). Si l'augmentation du nombre de carbonyles, bons π -accepteurs, entraîne une diminution de la valeur du rayon r_{3d} et de k' qui mesure le caractère covalent de la liaison métal-ligand, par contre elle augmente ΔE qui mesure la force du champ de ligands. Ce dernier terme et k' primeraient ici sur $\langle r^{-3} \rangle$, ce qui explique le blindage du molybdène dans les complexes tricarbonylés par rapport aux mono- ou dicarbonylés. La comparaison des déplacements chimiques dans les complexes II_6 et II_4 , qui possèdent tous les deux dans leurs ligands LX un donneur (L) commun, le soufre, montre un blindage du molybdène dans le composé fluoré II_6 . Ce résultat, a priori surprenant, puisque le ligand "thio-fluoré" est plus électro-attracteur que le dithiocarbamate, peut s'expliquer par l'importance du cycle métal-ligand. En effet, dans un cycle à quatre atomes (dithiocarbamate) par suite des angles et de différentes contraintes le recouvrement des orbitales du métal et du ligand est plus difficile que dans un cycle à cinq atomes. Il en résulte une diminution de ΔE et donc un déplacement vers les champs faibles de la résonance du molybdène dans II_4 par rapport à II_6 . Ce travail montre l'importance déterminante de la contribution σ -para dans l'équation 1 et la difficulté d'établir une échelle rigoureuse des déplacements chimiques du molybdène.

References

- 1 O. Lutz, A. Nolle et P. Kroneck, Z. Naturforsch. A, 31 (1976) 454.
- 2 A.F. Masters, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor, A.G. Wedd et J.D. Cotton, J. Organometal. Chem., 195 (1980) C17.
- 3 F.Y. Petillon, F. Le Floch-Perennou, J.E. Guerschais, D.W.A. Sharp, Lj. Monojlovic-Muir et K.W. Muir, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 23; F.Y. Petillon, J.L. Le Quere, Je Roue, J.E. Guerschais et D.W.A. Sharp, ibid., 204 (1981) 207; T.S. Piper et G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3 (1956) 104; W.K. Dean et B.L. Heyl, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 171.
- 4 H.C.E. McFarlane, W. McFarlane and D.S. Rycroft, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 1616.
- 5 H. Schmidt et D. Rehder, Trans. Metal. Chem., 4 (1980) 214.