

## COMPLEXES BISCYCLOPENTADIENYLES AVEC DES LIAISONS METAL DE TRANSITION—MERCURE

### III \*. STRUCTURE DE DEUX PHASES DE $(C_5H_5)_2Mo(HgSC_2H_5)_2$ ; ETUDE DE LA DISTRIBUTION ELECTRONIQUE DANS LES COMPLEXES $(C_5H_5)_2MoX_2$ PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

MAREK M. KUBICKI, RENE KERGOAT, JACQUES E. GUERCHAIS,

*Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire (Laboratoire de Recherche Associé au CNRS, No. 322), Université de Bretagne Occidentale, 29283 Brest-Cedex (France)*

ITKA BKOUCHE-WAKSMAN, CLAUDETTE BOIS,

*Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université de Paris VI, 75005 Paris (France)*

et PAUL L'HARIDON,

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Université de Rennes-Beaulieu, 35000 Rennes (France)*  
(Reçu le 24 février 1981)

#### Summary

$(C_5H_5)_2Mo(HgSC_2H_5)_2$  crystallizes in two different forms; a red one (A) which is insoluble in the usual organic solvents, the other one (B) is orange and soluble. Their structures were determined by X-ray diffraction. A:  $P2_1/c$ ,  $a$  10.342(5),  $b$  17.757(10),  $c$  10.193(6) Å,  $\beta$  113.39(4)°,  $Z = 4$ ; B:  $C2/c$ ,  $a$  31.503(8),  $b$  7.986(3),  $c$  20.843(11) Å,  $\beta$  97.87(3)°,  $Z = 12$ . The molecular geometry is nearly the same in the two phases (Mo—Hg: 2.677 Å (A) and 2.676 Å (B); Hg—S: 2.43 Å (A) and (B); Hg—Mo—Hg: 70.8° (A) and 73.1° (B); Mo—Hg—S: 167.6° (A) and 171.2° (B);  $C_5H_5$ —Mo— $C_5H_5$ : 140.5° (A) and 137.8° (B), whereas the overall structure is different. "Dimeric units" exist in A. The shortest distances Hg—S between two different molecules in the "dimeric units" are equal to 3.17 Å. An infinite system of mercury—sulfur interactions is shown to exist in the form B (Hg—S: 3.32–3.33 Å). The electronic structure of the  $(C_5H_5)_2Mo(HgSR)_2$  compounds is discussed on the basis of  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{199}Hg$  and  $^{95}Mo$  NMR results and compared with the geometrical parameters. A relation between the nature of the X-ligands in the  $(C_5H_5)_2MoX_2$  complexes (X = O, Cl, S, H, Hg), the  $C_5H_5$ —Mo— $C_5H_5$  angle and the  $^1H(C_5H_5)$  chemical shifts is evident.

\* Pour partie II voir réf. 1.

## Resumé

Le complexe  $(C_5H_5)_2Mo(HgSC_2H_5)_2$  cristallise sous deux formes différentes; l'une (A) de couleur rouge est insoluble dans les solvants organiques, l'autre, orangée (B) est soluble. La structure cristalline de ces deux phases a été déterminée par diffraction de rayons X, A:  $P2_1/c$ ,  $a$  10.342(5),  $b$  17.757(10),  $c$  10.193(6) Å,  $\beta$  113.39(4)°,  $Z = 4$ ; B:  $C2/c$ ,  $a$  31.503(8),  $b$  7.986(3),  $c$  20.843(11) Å,  $\beta$  97.87(3)°,  $Z = 12$ . La géométrie moléculaire est pratiquement identique dans les deux phases (Mo—Hg: 2.677 Å (A) et 2.676 Å (B); Hg—S 2.43 Å (A) et (B); Hg—Mo—Hg: 70.8° (A) et 73.1° (B); Mo—Hg—S: 167.6° (A) et 171.2° (B);  $(C_5H_5)_2Mo—(C_5H_5)_2$ : 140.5° (A) et 137.8° (B)) tandis que leur structure cristalline est différente. Des "motifs dimères" existent dans la forme A. Les contacts les plus courts Hg—S entre molécules dans le "dimère" valent 3.17 Å, tandis qu'un système infini d'interactions mercure—soufre a été établi dans la forme B (Hg—S 3.32—3.33 Å). La structure électronique des composés  $(C_5H_5)_2Mo(HgSR)_2$  a été discutée sur la base des résultats de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{199}Hg$  et  $^{95}Mo$  et confrontée aux paramètres géométriques. Une relation entre la nature du coordinaat X dans les composés  $(C_5H_5)_2MoX_2$  ( $X = O, Cl, S, H, Hg$ ), la valeur de l'angle  $C_5H_5—Mo—C_5H_5$  et les déplacements chimiques  $^1H$  ( $C_5H_5$ ) a été mise en évidence.

## Introduction

Dans un article précédent consacré à la formation, aux propriétés spectroscopiques et structurales de complexes biscyclopentadiényles de molybdène et de tungstène, contenant deux liaisons métal—mercure par molécule, nous avons signalé l'existence de deux formes cristallines de  $Cp_2Mo(HgSEt)_2$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ;  $Et = C_2H_5$ ) [2]. L'une d'elles est rouge (A) et l'autre orangée (B). La formation du composé A est toujours accompagnée d'intercalations d'aiguilles orangées, empêchant ainsi d'obtenir l'analyse élémentaire de la phase A pure. Les deux formes A et B cristallisent dans la même solution de THF, avec apparition préalable de la phase B; la précipitation de la phase A n'a d'ailleurs pas toujours lieu, car souvent avant sa formation les solutions se décomposent (apparition de précipités mal définis, dépôt de mercure métallique).

$Cp_2Mo(HgSEt)_2$  est obtenu par réaction de  $Cp_2Mo(HgX)_2$ ,  $xHgX_2$  ( $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, OAc^-$  ou  $CN^-$ ) avec HSEt et NaOH dans THF. Dans ce cas la soude introduite est dissoute dans un minimum d'eau. Afin de connaître les conditions nécessaires à la formation des deux phases A et B, nous avons fait évoluer un certain nombre de paramètres. Les mêmes réactions ont été réalisées dans le benzène, le méthanol et l'acétone avec des solutions aqueuses de NaOH. Dans tous ces cas, seule la phase B orangée a été obtenue.

En l'absence d'eau et dans le THF on n'observe aucune réaction entre  $Cp_2Mo(HgCl)_2$ ,  $xHgCl_2$  et (i) HSEt seul, (ii) HSEt et NaOH solide, (iii) NaSEt en suspension dans le THF, même après des périodes prolongées et à une température légèrement plus élevée ( $\sim 35^\circ C$ ).

D'autre part, la réaction entre  $Cp_2MoH_2$  et  $Hg(SEt)_2$  dans le THF (sans  $H_2O$ ) conduit à la formation de la seule phase B. Il semble donc qu'un certain nombre

de conditions doivent être réunies pour la formation simultanée des deux formes A et B, à savoir la présence du système THF/H<sub>2</sub>O. On peut supposer que la présence de l'eau modifie, à une certaine étape de la concentration, les propriétés physicochimiques de la solution (rapport THF/H<sub>2</sub>O, quantité d'ions Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) et fournit ainsi des conditions favorables à la cristallisation de la forme A.

Le comportement relatif des deux espèces mérite d'être souligné. La phase B, facile à obtenir, est assez bien soluble dans les solvants organiques courants (tétrahydrofurane, chloroforme, dichlorométhane, benzène, méthanol, acétone) mais les cristaux ne sont stables à l'air que pendant quelques jours. Par contre la phase A difficile à obtenir, est beaucoup plus stable, et pratiquement insoluble dans tous les solvants organiques, aucun spectre RMN n'a pu être enregistré.

Afin de mieux comprendre ces propriétés différentes des deux formes cristallines de Cp<sub>2</sub>Mo(HgSET)<sub>2</sub> on a déterminé leur structure aux rayons X. De plus, les résultats de RMN obtenus sur la phase soluble sont discutés dans cet article.

### Partie expérimentale

La préparation des deux formes cristallines de Cp<sub>2</sub>Mo(HgSET)<sub>2</sub> a déjà été publiée [2]. La même méthode a été adoptée pour préparer les complexes Cp<sub>2</sub>Mo(Hgdtc)<sub>2</sub> (dtc = diéthylthiocarbamate [1]), Cp<sub>2</sub>Mo(Hgxant)<sub>2</sub> (xant = éthylxanthate) et Cp<sub>2</sub>Mo(Hgntp)<sub>2</sub> (ntp = diéthylthiophosphate). Les produits nouveaux décrits dans cet article Cp<sub>2</sub>Mo(Hgxant)<sub>2</sub> et Cp<sub>2</sub>Mo(Hgntp)<sub>2</sub> ont été analysés au Centre de Microanalyse du CNRS. Les résultats obtenus correspondent exactement aux formules proposées.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre JEOL JNM-FX 100 à 99.60 MHz pour <sup>1</sup>H, 25.00 MHz pour <sup>13</sup>C, 17.78 MHz pour <sup>199</sup>Hg et 6.44 MHz pour <sup>95</sup>Mo. Les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport à une référence interne de tétraméthylsilane, ou aux protons résiduels des solvants. HgMe<sub>2</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ont été utilisés comme référence externe respectivement pour <sup>199</sup>Hg et <sup>95</sup>Mo.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés, en suspension dans le Nujol, entre 4000 et 200 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin—Elmer 225.

Les paramètres cristallographiques de la forme rouge (A) et de la forme orangée (B) sont présentés dans le Tableau 1. Les échantillons choisis pour les enregistrements des intensités (parallélépipèdes de dimensions 0.12 × 0.36 × 0.20 mm pour A et 0.08 × 0.12 × 0.24 mm pour B) ont été enrobés d'huile de vaseline et introduits dans des tubes capillaires en verre de Lindemann scellés ensuite aux deux extrémités. Les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre Nonius CAD-4 jusqu'à un angle  $\theta$  de 30° (radiation Mo-K $\alpha$ , monochromateur en graphite). L'amplitude  $S$  du balayage de type  $\omega/2\theta$  est donnée par l'équation  $S = 1.0 + 0.5 \operatorname{tg} \theta$ . Le fond continu a été mesuré de part et d'autre du pic de diffraction pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion. Trois réflexions standard ont été testées régulièrement pour vérifier que les cristaux ne se décomposaient pas. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption ( $\mu = 191.3 \text{ cm}^{-1}$  pour A et  $\mu = 190.0 \text{ cm}^{-1}$  pour B). On a conservé 1310 réflexions telles que  $F \geq 2a(F)$  pour la forme A et 1498 pour la forme B.

TABLEAU 1

PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DEUX PHASES DE  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSet})_2$ 

	A	B
	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.342(5)	31.503(8)
<i>b</i> (Å)	17.757(10)	7.986(3)
<i>c</i> (Å)	10.193(6)	20.843(11)
$\beta^0$	113.39(4)	98.87(3)
<i>Z</i>	4	12
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1718	5194
<i>d</i> <sub>calc.</sub>	2.90	2.87
<i>d</i> <sub>mes.</sub>	2.91	2.89

Les atomes lourds des deux structures ont été localisés par application du programme MULTAN, les autres atomes ont été placés par des séries de Fourier différence. Les affinements ont été conduits en minimisant la fonction  $\sum w(F_0 - |F_c|)^2$  par une méthode de moindres carrés, avec un facteur de pondération  $w = 1/\sigma^2(F)$ . La correction de diffusion anormale a été effectuée en tenant compte de la partie réelle pour Hg et Mo et de la partie imaginaire pour Hg seulement. Seuls les atomes de mercure, molybdène et soufre ont été affinés avec une agitation thermique anisotrope. Il a été difficile de localiser les atomes de carbone des groupements "éthyles"; en particulier pour le composé B, ces atomes ne se sont stabilisés qu'après de nombreux cycles d'affinement, à des distances très entachées d'erreur, et avec des coefficients d'agitation thermique élevés. Les facteurs de reliabilité se sont fixés aux valeurs suivantes:  $R = 4.9\%$  pour A et  $4.2\%$  pour B;  $R_w = 5.5\%$  pour A et  $4.5\%$  pour B. Les paramètres atomiques des deux formes sont indiqués dans les Tableaux 2A et 2B.

TABLEAU 2A

$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSet})_2$  (forme A). COORDONNEES ATOMIQUES ET FACTEURS THERMIQUES ANISOTROPES ( $\times 10^4$ ), ET FACTEURS THERMIQUES ISOTROPES. EXPRESSION DU FACTEUR THERMIQUE ANISOTROPE:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>B</i> ou $\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Hg(1)	6901(1)	677(1)	5547(1)	85(2)	26(1)	54(2)	-4(1)	29(2)	-3(1)
Hg(2)	4298(1)	731(1)	2661(2)	58(2)	27(1)	80(2)	3(1)	26(2)	0(1)
Mo	7006(3)	682(2)	2978(3)	60(3)	18(1)	60(4)	1(2)	30(3)	-2(2)
S(1)	7002(10)	911(5)	7934(10)	93(11)	21(4)	73(13)	-9(5)	44(11)	-8(5)
S(2)	2039(10)	1056(6)	2696(13)	62(11)	26(4)	153(18)	-7(6)	38(12)	-17(7)
C(1)	6277(41)	1894(26)	2175(46)	4.6(1.0)					
C(2)	7069(47)	1617(27)	1358(50)	5.1(1.0)					
C(3)	8429(41)	1497(24)	2501(46)	3.8(0.9)					
C(4)	8511(37)	1654(22)	3784(41)	3.2(0.8)					
C(5)	7145(43)	1916(26)	3706(46)	4.6(1.0)					
C(6)	6589(38)	-610(27)	3122(42)	4.2(0.8)					
C(7)	8159(52)	-394(28)	3856(55)	5.4(1.1)					
C(8)	8598(37)	-197(22)	2752(40)	2.9(0.8)					
C(9)	7310(38)	-167(23)	1463(41)	3.2(0.8)					
C(10)	6205(37)	-432(22)	1730(40)	2.9(0.7)					
C(11)	8948(34)	857(22)	9049(37)	3.1(0.7)					
C(12)	9786(40)	1466(24)	8633(42)	3.8(0.8)					
C(13)	2174(73)	2149(43)	2914(72)	11.5(1.9)					
C(14)	3081(86)	2533(56)	3716(91)	18.3(3.1)					

TABLEAU 2B

Cp<sub>2</sub>Mo(HgSEt)<sub>2</sub> (forme B). COORDONNEES ATOMIQUES ET FACTEURS THERMIQUES

	X	Y	Z	B ou β <sub>11</sub>	β <sub>22</sub>	β <sub>33</sub>	β <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>
Hg(1)	403(1)	-842(2)	3049(1)	9(0)	114(3)	30(0)	2(1)	1(0)	5(2)
Hg(2)	2397(1)	5725(1)	4091(1)	10(0)	91(3)	36(1)	-6(1)	-4(0)	0(1)
Hg(3)	1564(1)	5691(2)	3022(1)	10(0)	102(3)	35(1)	0(1)	-3(0)	17(1)
Mo(1)	0(0)	1856(6)	2500(0)	6(1)	102(10)	25(2)	0(0)	1(1)	0(0)
Mo(2)	1945(1)	3037(4)	3633(2)	7(1)	81(6)	20(1)	-2(1)	0(1)	2(2)
S(1)	742(4)	-3033(14)	3939(5)	14(2)	152(22)	27(4)	1(6)	0(2)	12(8)
S(2)	2879(4)	7953(13)	4508(5)	10(2)	120(20)	47(4)	-9(5)	-3(2)	-21(8)
S(3)	1216(4)	7859(14)	2312(6)	13(2)	152(23)	40(4)	17(6)	3(2)	26(8)
C(1)	421(12)	1277(55)	1669(17)	4.9(1.1)					
C(2)	70(12)	2425(47)	1515(16)	3.9(0.9)					
C(3)	165(12)	3877(43)	1801(16)	4.1(0.9)					
C(4)	528(12)	3784(44)	2280(16)	4.1(0.9)					
C(5)	689(15)	1990(63)	2151(21)	6.3(1.1)					
C(6)	1479(11)	1176(41)	4006(15)	3.1(0.8)					
C(7)	1264(11)	2857(46)	3966(16)	3.9(0.9)					
C(8)	1531(14)	3892(44)	4400(18)	4.6(0.9)					
C(9)	1890(13)	2949(52)	4715(17)	4.4(0.9)					
C(10)	1847(12)	1278(45)	4480(16)	4.0(0.9)					
C(11)	2571(13)	1579(52)	3459(18)	4.8(0.9)					
C(12)	2543(13)	3187(51)	3067(18)	4.3(0.9)					
C(13)	2178(12)	3038(47)	2579(16)	3.5(0.8)					
C(14)	1944(11)	1618(44)	3679(16)	3.7(0.8)					
C(15)	2179(14)	650(56)	3197(19)	5.4(0.9)					
C(16)	416(19)	-2789(70)	4520(26)	10.8(1.6)					
C(17)	439(32)	-1490(120)	4711(43)	22.7(3.3)					
C(18)	3438(21)	7547(75)	4167(30)	14.0(2.1)					
C(19)	3548(31)	6503(112)	4325(42)	20.5(3.0)					
C(20)	1178(15)	6554(56)	1513(20)	8.8(1.4)					
C(21)	854(17)	7085(64)	1079(22)	11.1(1.7)					

## Résultats et discussion

### Structure cristalline

La Fig. 1 représente une vue en perspective de la structure du composé A et la Fig. 2 la projection de la structure du composé B sur le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ). Dans les deux structures existent des motifs moléculaires Cp<sub>2</sub>Mo(HgSEt)<sub>2</sub>. Dans la structure de la phase A, 4 molécules occupent l'ensemble des positions générales du groupe *P2<sub>1</sub>/c*, tandis que dans la structure de la phase B, 8 molécules occupent l'ensemble des positions générales et 4 autres l'ensemble des positions spéciales *4e2* du groupe *C2/c* sur les axes binaires *C<sub>2</sub>*.

Bien que les géométries moléculaires des deux formes cristallines A et B discutées plus loin soient tout à fait comparables, la nature des interactions intermoléculaires est différente. La structure de la phase A est constituée d'entité dimères formées par deux motifs moléculaires Cp<sub>2</sub>Mo(HgSEt)<sub>2</sub> placés autour du centre de symétrie (*2d1*) et liés chimiquement entre eux par des interactions Hg-S. On constate dans ces "dimères" la présence d'une distance Hg-S courte (3.17 Å pour Hg(2)- - S(1')) et d'une autre plus longue (3.51 Å pour Hg(1) - - S(2')) et d'une distance relativement courte Hg(1)- - Hg(2') égale à 3.595 Å. Seules des interactions de type Van der Waals existent entre les "motifs dimères".

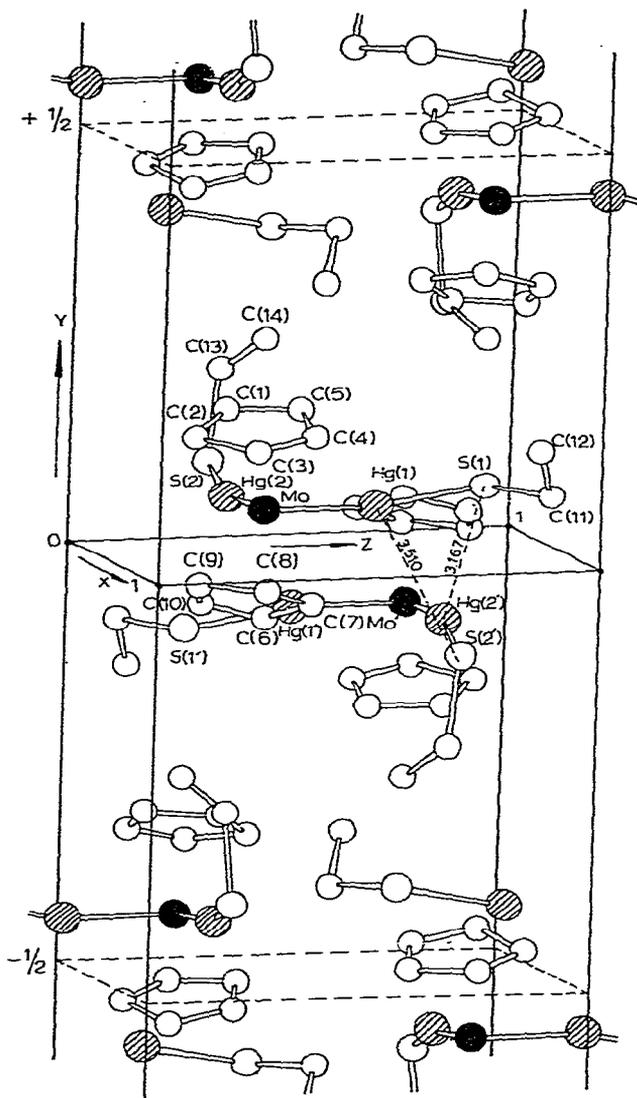


Fig. 1. Vue en perspective de la structure de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$ . Forme A: Opérations de symétrie pour ( $'$ ):  $1 - x, \bar{y}, 1 - z$ .

Par contre, dans la structure de la forme B des interactions Hg- -S forment des chaînes qui traversent la maille dans la direction [111]. De plus, toutes les distances Hg- -S sont pratiquement identiques, qu'il s'agisse des molécules placées sur les axes  $C_2$  (Hg(1)- -S(3) 3.33 Å, Hg(3)- -S(1) 3.32 Å) que de celles situées dans les positions générales (Hg(2)- -S(2'') 3.33 Å). Les distances intermoléculaires Hg- -Hg sont nettement plus longues que dans la phase A; la plus courte (Hg(1)- -Hg(3)) est égale à 4.594 Å. Des contacts de type Van der Waals existent entre les différentes chaînes.

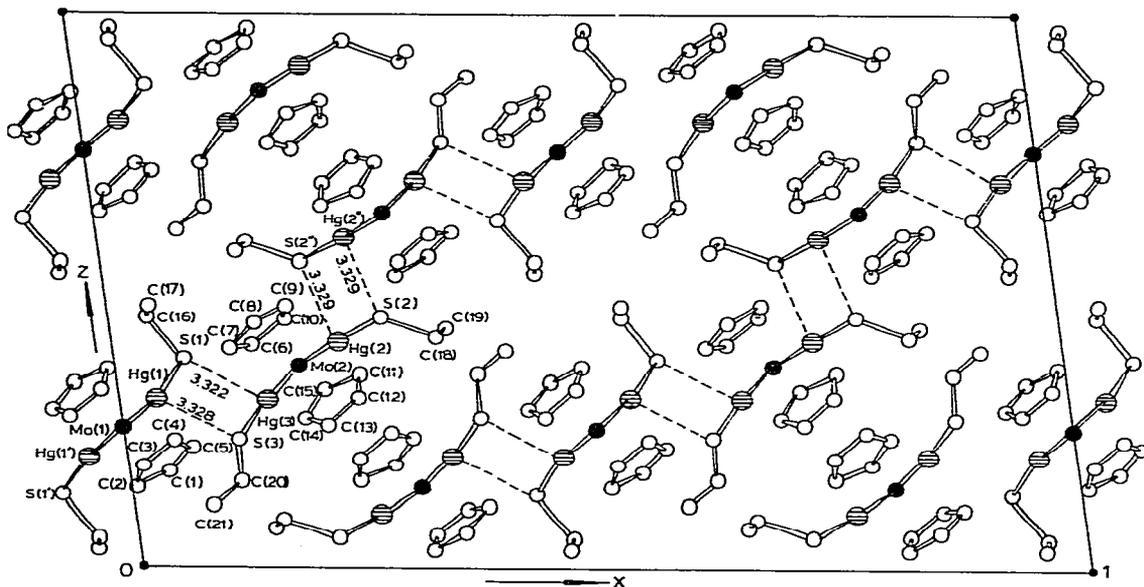


Fig. 2. Projection de la structure de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$ . Forme B: sur le plan  $\vec{a}, \vec{c}$ . Operations de symétrie pour (')  $x, y, 1/2 - z$  et pour (")  $1/2 - x, 3/2 - y, z$ .

### Géométrie moléculaire et spectroscopie RMN

La coordination autour du molybdène est la même que celle trouvée dans  $[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{-SEt})]\text{Cl}$  ainsi que dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtc})_2$  (dtc = diéthylthiocarbamate). On peut considérer que l'atome central est octacoordiné, six positions de coordination étant occupées par les deux cycles et les autres par deux atomes de mercure. Cette géométrie est typique des entités  $\text{Cp}_2\text{M}$  angulaires. Dans le Tableau 3 on a indiqué les paramètres géométriques des deux formes de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$  ainsi que, pour comparaison, ceux de  $[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{-SEt})]\text{Cl}$  [2] et de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtc})_2$  [1]. Les distances Mo—Hg (en moyenne 2.677(6) Å dans A et 2.676(6) Å dans B) sont les mêmes que celles établies dans  $[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{-SEt})]\text{Cl}$  (2.680(4) Å), mais un peu plus longues que dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtc})_2$  (2.643(8) Å). Plusieurs facteurs, tels que le nombre de coordination, le degré d'oxydation formel, l'électronégativité des coordinats, ont une influence sur la longueur des liaisons et les rayons covalents des ions métalliques dans les complexes.

On considère habituellement que le rayon covalent du molybdène dans les complexes organométalliques est égal à 1.62 Å, valeur égale à la moitié de la distance Mo—Mo dans  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  [3]. Formellement ce complexe contient du molybdène heptacoordiné au degré d'oxydation II, tandis que ceux présentés dans ce travail contiennent formellement du molybdène(IV) octacoordiné. Une augmentation du degré d'oxydation doit contribuer à la diminution du rayon covalent du molybdène, alors que l'extension du nombre de coordination doit provoquer son accroissement. Il semble alors raisonnable de choisir le rayon du molybdène en considérant les distances Mo—X dans des composés  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$  analogues du point de vue structural. La longueur de la liaison Mo—Cl dans  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  ( $\text{Mo}^{\text{IV}}, d^2$ ) est égale à 2.47 Å [4] indiquant pour Mo un rayon de 1.48 Å ( $r_{\text{cov}}$ ).

TABLEAU 3

LONGUEURS DE LIAISONS (Å) ET ANGLES (DEGRES) OBSERVES DANS LES DEUX FORMES CRISTALLINES (A) ET (B) DE  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$  AINSI QUE DANS  $[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{-SEt})\text{Cl}]$  [2] ET  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdte})_2$  [1].

Complexe	Mo—Hg	Hg—Mo—Hg	Hg— —Hg	Hg—S	Mo—Hg—S	Cp—Mo—Cp
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$ (A)	2.664(6) 2.690(6)	70.8(2)	3.102	2.43(2) 2.42(2)	169.0(1.3) 166.2(1.5)	140.5
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$ (B)	2.678(5) 2.679(6) 2.671(6)	72.8(2) 73.5(2)	3.177 3.201	2.42(2) 2.42(2) 2.44(2)	169.0(1.4) 173.4(1.5) 171.1(1.5)	137.8 137.7
$[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{SEt})\text{Cl}]$	2.684(3) 2.676(3)	70.5(1)	3.093	2.50(1) 2.48(1)	166.4(0.7) 171.8(0.7)	138.6
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdte})_2$	2.643(8)	76.2(3)	3.262	2.50(2)	166.6(0.7)	142.7

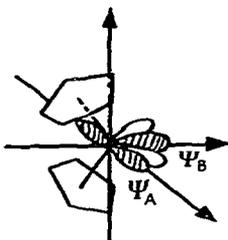
$\text{Cl}^-$  0.99 Å [5]). Dans  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]\text{PF}_6$  ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $d^1$ ) la distance Mo—Cl égale à 2.39 Å [4] suggère un rayon de 1.40 Å pour Mo. La distance Mo—C ( $\sigma$ ) dans le complexe  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{NO})(\sigma\text{-Cp})$ , pour lequel le molybdène possède soit la configuration électronique  $d^3(\text{Mo}^{\text{III}})$  soit la configuration  $d^4(\text{Mo}^{\text{II}})$  est égale à 2.29 Å [6] correspondant à un rayon du molybdène de 1.52 Å ( $r_{\text{cov. C}} 0.77$  Å [5]). Ainsi le rayon de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  devrait être compris entre 1.40 et 1.52 Å. La liaison Mo—C (carbone du groupement méthyle) dans  $\text{Cp}_2\text{MoNO}(\text{CH}_3)$  égale à 2.20 Å [7] suggère un rayon de Mo égal à 1.43 Å.

Les distances Mo—S dans  $[\text{Cp}_2\text{MoS}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3]$  [8],  $[\text{Cp}_2\text{MoNH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{S})\text{COO}]$  [9] et  $[\text{Cp}_2\text{MoS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$  [10] sont égales en moyenne à 2.45 Å indiquant un rayon de 1.43 Å pour Mo ( $r_{\text{cov. S}} 1.02$  Å [5]) et la distance Mo—Br (2.60 Å) dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnBr}_3)\text{Br}$  [11] correspond à un rayon de 1.45 Å ( $r_{\text{cov. Br}} 1.15$  Å [5]). Il est donc raisonnable de choisir une valeur voisine de 1.44 Å pour le rayon covalent de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  dans les complexes  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$ , donc significativement inférieure à 1.62 Å.

Le problème des rayons covalents du mercure est encore plus compliqué. Grdenić a proposé la valeur de 1.30 Å pour le rayon covalent du mercure(II) bicoordiné [12]. Or dans les complexes à liaisons Hg—S dans lesquels existent deux liaisons courtes et des interactions secondaires, on constate que les deux liaisons courtes varient selon les composés entre 2.36 et 2.49 Å [13]. Cette variation ne peut en fait être attribuée seulement aux interactions secondaires Hg— —S, car par exemple Hg—S 2.36 Å dans  $\text{Hg}(\text{SMe})_2$  et 2.45 Å dans  $\text{Hg}(\text{SEt})_2$ , tandis que les contacts secondaires sont égaux respectivement à 3.25 Å (3 contacts) et 3.54 Å (4 contacts). Une distance Hg—S égale à 2.36 Å correspondrait à une valeur du rayon de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  au moins égale à 1.34 Å. Par ailleurs, des distances métal—mercure très courtes ont été observées dans les complexes organo-métalliques contenant le mercure en pont entre deux métaux de transition ( $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ,  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ ) indiquant une valeur de 1.16 Å [14] pour le rayon du mercure. Une forte donation  $d\pi \rightarrow p\pi$  est responsable de ce raccourcissement de la liaison métal—mercure. Le rayon covalent du mercure peut encore être choisi égal à 1.25 Å, valeur correspondant à la moitié de la distance Hg—Hg dans  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [15]. Les longueurs des liaisons Mo—Hg dans

les composés discutés ici sont donc comprises entre 2.74 Å ( $r(\text{Mo})$  1.44 Å +  $r(\text{Hg})$  1.30 Å) et 2.60 Å ( $r(\text{Mo})$  1.44 Å +  $r(\text{Hg})$  1.16 Å) indiquant un caractère  $\pi$  moins fort de cette liaison que celui rencontré dans les systèmes M—Hg—M. Avec un rayon du mercure égal à 1.25 Å, une distance Mo—Hg de 2.69 Å est prévue. Dans le composé  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoHgCl}$  la distance Mo—Hg est égale à 2.673(3) Å [16] et dans [bipy Mo(CO)<sub>3</sub>(HgCl)Cl] 2.700(7) Å [17].

Prout et col. ont montré que la géométrie du fragment  $\text{MX}_2$  dans  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  dépend de la structure électronique du métal ( $d^0-d^2$ ) et que le doublet libre électronique dans ces complexes est localisé dans une orbitale de type Alcock ( $\psi_A$ ) plutôt que dans une orbitale de type Balhausen et Dahl ( $\psi_B$ ) [4,18] (à l'extérieur de l'angle X—Mo—X et non entre les liaisons Mo—X).



La distribution de la densité électronique entre ces deux parties dépend de la nature de X. Un angle X—M—X plus grand s'accompagne d'une diminution de la densité électronique sur  $\psi_A$ , conséquence d'une plus faible répulsion électrostatique entre la liaison M—X et  $\psi_A$ . Dans le cas des structures de type "adduit" par exemple ( $\text{AlMe}_3$ ) [19], ou plus généralement en présence d'un coordina-

supplémentaire lié au molybdène ( $\text{Cp}_2\text{Mo} \begin{matrix} \text{Li} \\ \text{H} \\ \text{Li} \end{matrix}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Mo} \begin{matrix} \text{Mg} \\ \text{H} \\ \text{Mg} \end{matrix}$ ), la densité électro-

que est déplacée sur l'orbitale  $\psi_B$  qui devient liante, ce qui se traduit par une augmentation de la valeur des angles (Li—Mo—Li 99° [20]; Mg—Mo—Mg 108.7(4)° [21]). Les angles correspondants X—Mo—X (X = N, O, Cl, S) se situent dans le domaine 76—82° avec des ligands X monodentes, et 73—79° avec des ligands bidentes. Les angles Hg—Mo—Hg des complexes  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$  (Tableau 3) sont plus petits que ceux observés dans les complexes carbonylés du fer *cis*-[Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>] 80.9° [22]; [AsPh<sub>4</sub>][Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)(HgCl<sub>2</sub>)] 80.3(1)° [23] et aussi plus petits que les angles X—Mo—X dans les systèmes  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$ .

Deux observations cependant semblent aller à l'encontre des règles précédentes: (i): l'angle S—Mo—S dans  $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}(\mu\text{-SMe})_2]_2\text{Ni}\}^{2+}$  est égal à 70.3° [24]; (ii): l'angle O—Mo—N dans  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OH})(\text{NH}_2\text{CH}_3)]^+$  est égal à 72.2° [4]. Dans le cas (i) les atomes de soufre sont en fait pontés entre le molybdène et le nickel, ce qui entraîne un allongement des liaisons Mo—S (2.50 Å), et donc des répulsions plus faibles entre les atomes de soufre. En conséquence l'angle pont—métal—pont est plus petit. Dans le deuxième exemple (ii) l'existence d'une liaison hydrogène O—H...N rapproche les atomes d'oxygène et d'azote. Compte tenu de ceci, plusieurs arguments peuvent être envisagés pour expliquer la faible valeur des angles Hg—Mo—Hg; (ia): les liaisons Mo—Hg sont plutôt longues entraînant une diminution des répulsions Hg—Hg, ou bien (iia) des interactions attractives apparaissent entre les deux atomes de Hg. La première hypothèse (ia) peut

être rejetée à priori, car en aucun cas on ne peut considérer que les liaisons covalentes Mo—Hg soient faibles. De plus, à cause du caractère mou du mercure, on s'attend à des attractions plutôt qu'à des répulsions entre les deux atomes de mercure. De fait un certain nombre d'observations vont dans le sens de l'hypothèse (iia), à savoir que le maintien en solution de manière prolongée des composés  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSR})_2$ , leur exposition durable à l'air, une légère élévation de la température, ainsi que l'irradiation des solutions par rayonnement ultraviolet provoquent la décomposition des produits et le dépôt de mercure métallique, tant dans les solutions que sur les cristaux.

Les distances Hg—Hg (Tableau 3) sont plus grandes que celles observées à l'intérieur d'une même couche dans le mercure métallique (3.000 Å), mais significativement plus petites que celles qui séparent les atomes de mercure de couches différentes (3.466 Å) [25].

Dans des dérivés tétracarboxylés du fer à entourage octaédrique, avec deux atomes de mercure en position *cis* [22,23], l'angle Hg—Fe—Hg s'écarte sensiblement de  $90^\circ$  ( $80.3^\circ$  et  $80.9^\circ$ ); on attribue cette déviation à des interactions attractives entre les deux mercures. Dans les structures discutées dans ce travail, où l'atome de molybdène est octacoordiné, on s'attend à ce que l'angle Hg—Mo—Hg soit encore plus petit, conduisant à des interactions Hg—Hg plus fortes.

A la question de savoir quel est l'effet de l'entité  $\text{MoHg}_2$  sur la structure électronique de la molécule  $\text{Cp}_2\text{Mo}$  et quelle est la nature des liaisons Mo—Hg dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgX})_2$  les points suivants demandent à être pris en considération: (a) la géométrie des entités trimétalliques  $\text{MoHg}_2$  elles-mêmes; (b) les postulats de Prout et col. [4] ainsi que ceux de Lauher et Hoffman [26] concernant la valeur de l'angle Cp—Mo—Cp dans les systèmes  $\text{Cp}_2\text{M}$ ; (c) l'effet "tampon" électronique des cycles cyclopentadiényles leur permettant d'attirer ou de fournir des électrons selon la densité électronique existant sur le métal; (d) la stabilité chimique de l'entité  $\text{Cp}_2\text{MoHg}_2$  montrée précédemment [2] et aussi (e) le caractère (par exemple l'électronégativité) des ligands fixés au mercure. La réponse définitive à la question posée ci-dessus pourrait être apporté par des calculs théoriques; en leur absence, nous présentons une discussion basée sur les résultats des structures cristallines et de la RMN. Tout d'abord la substitution facile des ligands  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  et même  $\text{SCN}^-$  dans les complexes  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgX})_2$ ,  $x\text{HgX}_2$  par des groupements  $\text{SR}^-$  ainsi que par des fonctions "dithio" telles que (dte), (xant) et (dtp) sans formation de molécules du type  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2$  montre la résistance chimique de l'entité  $\text{Cp}_2\text{MoHg}_2$  [2]. A ceci s'ajoutent les résultats des analyses structurales qui montrent que les liaisons Mo—Hg et Cp—Mo sont courtes (Tableaux 3 et 5). La conséquence directe de l'existence de liaisons Mo—Hg fortes et d'angles Hg—Mo—Hg petits est l'augmentation de l'occupation de l'orbitale  $\psi_A$  par le doublet libre du molybdène. Ceci conduit à accroître la participation de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  du molybdène à sa constitution. A des liaisons Mo—Hg fortes correspond également une augmentation de la participation des orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{z^2}$  de Mo dans la formation des orbitales "frontières" diminuant ainsi la participation des cycles [26]. Par suite la population électronique sur les cycles reste suffisante pour former des liaisons plus fortes avec le molybdène (Tableau 5).

En considérant la nature des ligands X, dans un système  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$  où X est fortement électronégatif, comme  $\text{Cl}^-$  par exemple, on peut envisager une polari-

sation du type  $\text{Mo}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ . Cette polarisation doit être accompagnée d'un départ de la densité électronique des cycles et donc d'un déblindage des atomes H et C de ces mêmes cycles (déplacement vers les champs faibles). Cette diminution de la densité électronique sur les cycles se traduit par l'observation d'angles  $\text{Cp-Mo-Cp}$  plus petits. Avec des ligands moins électronégatifs ou plutôt à caractère  $\sigma$ -donneur fort et  $\pi$ -accepteur faible on obtient à la limite une polarisation  $\text{Mo}^{\delta-} \leftarrow \text{X}^{\delta+}$ , obligeant ainsi les cycles à accueillir l'excès de densité électronique et donc à augmenter les répulsions entre eux et à accroître la valeur de l'angle  $\text{Cp-Mo-Cp}$ .

Dans le Tableau 4 sont rassemblées les valeurs des déplacements chimiques  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$  et  $\delta(^{199}\text{Hg})$  observées sur les spectres des produits étudiés. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses émises ci-dessus à savoir que les résonances des protons et des carbones des cycles dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SEt})_2$  se situent vers les champs faibles par rapport à celles des composés contenant le mercure.

Afin de tester le caractère "tampon" électronique des cycles, nous avons fait varier la nature des ligands soufrés liés au mercure en utilisant les dérivés éthylés des coordinats "dithio" ((dtc), (xant) et (dtp)). Les résonances  $^1\text{H}$  et

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ET  $^{199}\text{Hg}$  ( $\delta$  en ppm): s, singulet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet

	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$		$^{199}\text{Hg}$ CDCl <sub>3</sub>
	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SEt})_2$	5.22s	4.59	Cp	95.4	96.1	
	2.31q	2.22	CH <sub>2</sub>	31.2	31.7	
	1.27t	1.44	CH <sub>3</sub>	19.3	20.7	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$	4.79s	4.30	Cp	72.7	73.6	+202
	3.31q	3.56	CH <sub>2</sub>	23.1	24.8	
	1.44t	1.61	CH <sub>3</sub>	23.1	24.3	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgS-n-Pr})_2$	4.77s	4.45	Cp	72.7	—	+223
	3.25t	3.34	CH <sub>2</sub>	30.9	—	
	1.75m	1.86	CH <sub>2</sub>	30.8	—	
	1.04t	1.06	CH <sub>3</sub>	14.0	—	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtc})_2^a$	4.80s	4.10	Cp	74.1	74.5	
	3.84q	3.61	CH <sub>2</sub>	49.9	50.3	
	1.32t	1.10	CH <sub>3</sub>	12.2	13.0	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgxant})_2$	4.95s	4.16	Cp	74.5	—	
	4.53q	4.36	CH <sub>2</sub>	70.8	—	
	1.43t	1.05	CH <sub>3</sub>	14.1	—	
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hg dtp})_2$	5.07s	4.50	Cp	77.0	—	
	4.21 <sup>b</sup> q × 2	4.30 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub>	63.9 <sup>c</sup>	—	
	1.38t	1.23	CH <sub>3</sub>	16.2 <sup>d</sup>	—	
$\text{Hg}(\text{SEt})_2$	3.10q	—	CH <sub>2</sub>	24.5	—	-985
	1.43t	—	CH <sub>3</sub>	22.7	—	
$\text{Hg}(\text{S-n-Pr})_2$						-816
$\text{Cp}_2\text{MoH}_2$	4.68s	4.36	Cp	—	76.4	
	-9.64s	-8.80	H	—		

<sup>a</sup> Ref. 1. <sup>b</sup>  $^3J(\text{P-H})$  9 Hz. <sup>c</sup>  $^2J(\text{P-C})$  7 Hz. <sup>d</sup>  $^3J(\text{P-C})$  8 Hz.

$^{13}\text{C}$  des cycles se situent à des champs plus faibles dans le cas de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtp})_2$  par rapport à  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdtc})_2$ . Ceci s'explique, si on considère que (dtp) est un coordinaat potentiellement accepteur à cause des orbitales  $d$  vides sur le phosphore, tandis que (dte) et (xant) possèdent plutôt un caractère donneur, l'apport d'électrons dans le cas de (dte) provenant du doublet libre de l'azote. La donation plus forte dans le cas de (dte) et (xant) que dans celui de (dtp) est confirmée aussi par la différence des positions des résonances  $^1\text{H}$  des cycles enregistrées dans  $\text{CDCl}_3$  et  $\text{C}_6\text{D}_6$ . L'influence du benzène sur les déplacements chimiques de  $^1\text{H}$  (vers les champs forts par rapport au chloroforme) est interprétée habituellement comme le résultat de l'interaction des molécules de  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec les sites déficients en électrons dans les molécules des complexes dissous [27]. Les différences ( $\delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ ) sont plus grandes dans le cas de (dte) et (xant) ( $\sim 0.8$  ppm) que dans celui de (dtp) (0.57 ppm).

Dans le Tableau 4 sont également indiqués les déplacements chimiques enregistrés avec  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ . On constate que leurs valeurs sont proches de celles observées avec les complexes du mercure, laissant supposer dans ces deux cas une distribution proche de la densité électronique. Si on considère que l'entité  $\text{MoHg}_2$  possède formellement une charge +4 avec un minimum de charge positive résiduelle sur le mercure, la charge positive sur le molybdène est abaissée et donc la densité électronique augmentée. Ceci, allié à une forte densité électronique dans l'orbitale  $\psi_A(\alpha_1)$ , suggère que le noyau de molybdène est fortement blindé et donc que la résonance de ce noyau devrait se situer à des champs forts sur les spectres RMN. Il n'a cependant été possible d'enregistrer la résonance  $^{95}\text{Mo}$  que dans le cas de  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ . Aucun signal n'a été détecté avec les composés du mercure soit à cause de leur trop faible solubilité, soit à cause de temps de relaxation trop rapides menant à des signaux trop larges et trop faibles. En toute logique, on peut penser que le signal  $^{95}\text{Mo}$  dans les complexes possédant l'entité  $\text{Cp}_2\text{MoHg}_2$  serait proche de celui enregistré avec  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  ( $-2497 \pm 30$  ppm par rapport à  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) et qui se situe vers les champs les plus forts enregistrés jusqu'à présent pour la résonance du molybdène (+ 496 ppm pour  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ ; -1309 ppm pour  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  et -1856 ppm pour  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [28]) confirmant bien la supposition de l'existence d'une densité électronique forte sur le molybdène.

Les résonances de  $^{199}\text{Hg}$  dans les complexes  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSR})_2$  (Tableau 4) se situent aux environs de +200 ppm, par rapport à  $\text{HgMe}_2$ , donc à des champs plus faibles que pour les composés simples  $\text{Hg}(\text{SR})_2$ . Ceci indique l'existence d'un système à fort caractère covalent dans l'entité  $\text{MoHg}_2$  d'autant plus que le pic du mercure dans  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Hg}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$  est pointé lui aussi à +236 ppm. Pour le même composé, mais dans le DMSO cette résonance a été observée à +115 ppm [29].

Pour revenir aux conséquences de la distribution des charges dans les complexes  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$  sur leur géométrie, on a rassemblé dans le Tableau 5 les valeurs des déplacements chimiques des protons et du carbone des cycles et les paramètres géométriques de quelques composés représentatifs. Même si le nombre des données est plutôt limité, leur comparaison indique l'existence d'une corrélation nette entre  $\delta(^1\text{H})$  et l'angle  $\text{Cp}-\text{Mo}-\text{Cp}$  (Fig. 3). Les résonances des protons des cycles situées vers les champs faibles (densité électronique plus faible) accompagnent des angles  $\text{Cp}-\text{Mo}-\text{Cp}$  petits et correspondant aux ligands X les

TABLEAU 5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $^1\text{H}$  ET  $^{13}\text{C}$  DES CYCLES Cp, ANGLES Cp—Mo—Cp ET X—Mo—X ET DISTANCES Cp—Mo DANS QUELQUES COMPLEXES  $\text{Cp}_2\text{MoX}_2$

	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)		$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) $\text{C}_6\text{D}_6$	Cp—Mo—Cp ( $^\circ$ )	X—Mo—X ( $^\circ$ )	Cp—Mo (Å)
	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$				
1 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OCOCF}_3)_2$	6.03	<i>a,b</i>				
2 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OCOPh})_2$	5.90	<i>a,b</i>				
3 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnBr}_3)\text{Br}$	5.62	<i>a,c</i>		128.3 <i>d</i>	80.2	1.99
4 $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$	5.61 <i>e</i> {5.40} <i>f</i>			130.6 <i>g</i>	82.0	1.99
5 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SEt})_2$	5.22	4.59	96.1			
6 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2$	5.11 <i>h</i>			132.5 <i>i</i>	82.4	1.99
7 $\text{Cp}_2\text{MoClH}$	5.06 <i>e</i>					
8 $\text{Cp}_2\text{MoCl}(\text{Et})$		4.58 <i>j</i>		133.9 <i>g</i>	78.9	1.97
9 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSEt})_2$	4.79	4.30	73.6	138.7	72.4	1.99; 1.97
10 $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$	4.68	4.36	76.4	145.8 <i>k</i>	75.5	1.94
11 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdte})_2$	4.80 <i>l</i>	4.10	74.5	142.7	76.2	1.92

*a* Dans  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . *b* R<sup>e</sup>ef. 30. *c* Réf. 31. *d* Réf. 11. *e* Voir texte. *f* Dans  $\text{SO}_2$  liq. réf. 32. *g* Réf. 4. *h* Dans  $\text{CS}_2$ , réf. 33. *i* Réf. 8. *j* Réf. 34. *k* Réf. 35. *l* Réf. 1.

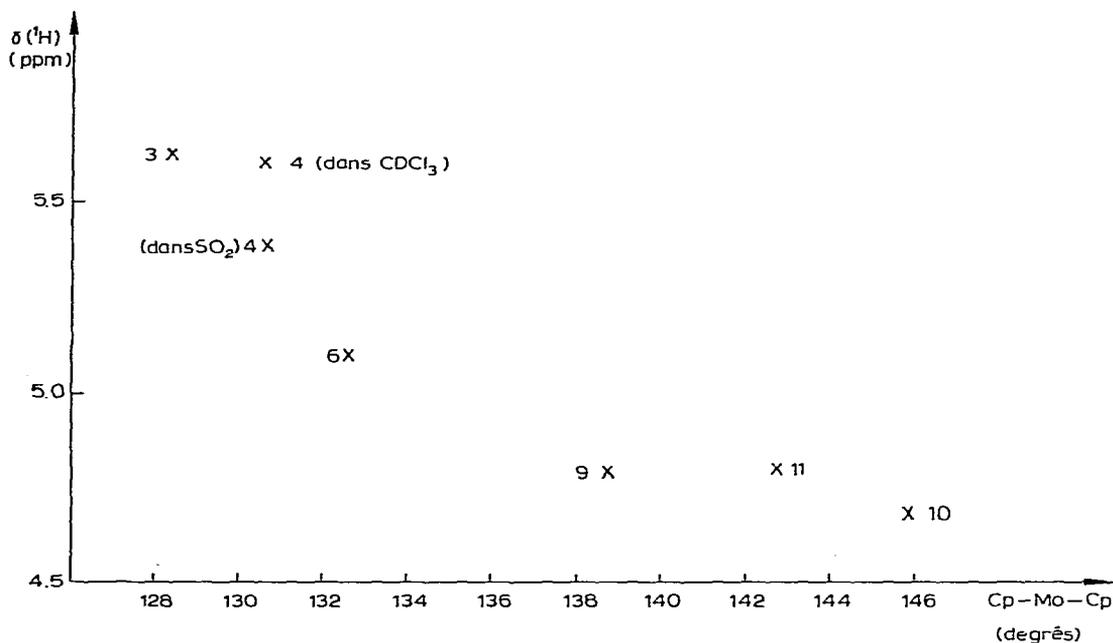


Fig. 3. Correlation entre les déplacements  $\delta(^1\text{H})$  des cycles et les angles Cp—Mo—Cp. Les numeros correspondent aux complexes du Tableau 5.

plus électronégatifs, tandis que les pics du proton sont pointés vers les champs forts pour les complexes dont l'angle Cp—Mo—Cp est plus grand et le caractère de la liaison Mo—X plus covalent. Les répulsions X- -H(Cp) sont les plus fortes dans le cas où X est le trifluoroacétate [30] ce qui confirme l'influence à la fois de l'électronégativité et de la taille du coordinat.

Les valeurs des déplacements chimiques  $\delta(^1\text{H})$  sont données sous toute réserve pour  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  et  $\text{Cp}_2\text{MoClH}$ , car le spectre de  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  n'a pas été enregistré à cause de sa très faible solubilité et que  $\text{Cp}_2\text{MoClH}$  n'a jamais été isolé (la résonance  $^1\text{H}$  de  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  dans  $\text{SO}_2$  liquide se situe à 5.4 ppm [32]). Les valeurs indiquées pour  $\text{Cp}_2\text{MoClH}$  proviennent de l'observation suivante: sur le spectre de  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  enregistré immédiatement après (1 minute) dissolution dans  $\text{CDCl}_3$  apparaissent seulement deux résonances correspondant aux protons de Cp (4.68 ppm) et à l'hydrure (−9.64 ppm). Un enregistrement effectué 5 minutes après la dissolution de  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  dans  $\text{CDCl}_3$  révèle la présence de deux nouveaux pics environ 8 fois moins intenses à 5.06 ppm (Cp) et à −8.9 ppm et dont les intensités relatives sont  $\approx 10/1.2$ . Enfin un troisième enregistrement après environ 8 minutes de dissolution montre la présence d'une nouvelle résonance très faible à 5.61 ppm attribuée aux protons des cycles de  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  existant de manière transitoire en solution. On observe d'ailleurs à cet instant le début de la précipitation de  $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$  qui d'une manière générale est obtenu à partir de  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  dissous dans un solvant organique chloré.

Les distances (Hg—S) (Tableau 3) sont normales pour le mercure digonal. Elles sont plus courtes que dans  $[\text{Cp}_2\text{MoHg}_2(\mu\text{-SEt})]\text{Cl}$  où le thiolate joue le rôle de pont et que dans  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Hgdte})_2$ .

Les positions des atomes de carbone ont été affinées avec une faible précision (voir partie expérimentale), en conséquence les écarts types des liaisons et des angles mettant en jeu ces atomes sont élevés. La discussion présentée dans cet article montre que le rôle des groupements "éthyles" dans les deux structures A et B peut être considéré comme secondaire par rapport à celui des entités  $\text{Cp}_2\text{MoHg}_2$ . On se limitera donc à présenter les moyennes suivantes dont les valeurs sont raisonnables: S—C(Et):  $1.91 \pm 0.10 \text{ \AA}$  (A) et  $2.00 \pm 0.11 \text{ \AA}$  (B);

TABLEAU 6

EQUATIONS DES PLANS MOYENS DES CYCLES DANS LE SYSTEME D'AXES TRI RECTANGLES: OX CONFONDU AVEC  $\vec{x}$ , OY AVEC  $\vec{y}$  ET OZ AVEC  $\vec{z}$ , L'UNITE ETANT L'ANGSTROM.

## Forme A

plan 1A	C(1)—C(5)
	$0.33X + 0.94Y - 0.098Z - 4.80 = 0$
plan 2A	C(6)—C(10)
	$0.29X - 0.94Y - 0.17Z - 2.11 = 0$
angles des plans 1A et 2A: $39.5^\circ$	

## Forme B

plan 1B	C(1)—C(5)
	$0.65X + 0.36Y - 0.66Z + 1.35 = 0$
plan 2B	C(6)—C(10)
	$0.64X + 0.25Y - 0.72Z + 3.53 = 0$
plan 3B	C(11)—C(15)
	$0.61X + 0.46Y - 0.64Z + 0.85 = 0$
angle des plans 1B et 1'B' ( $x, y, 1/2 - z$ ): $42.2^\circ$	
2B et 3B: $42.3^\circ$	

Hg—S—C:  $102(4)^\circ$  (A) et  $101(5)^\circ$  (B); Mo—C(Cp):  $2.30 \pm 0.06 \text{ \AA}$  (A) et  $2.33 \pm 0.06$  (B); C—C(Cp):  $1.43 \pm 0.10 \text{ \AA}$  (A) et  $1.45 \pm 0.10 \text{ \AA}$  (B).

Les équations des plans moyens des cycles sont données dans le Tableau 6.

Les résultats structuraux ne révèlent pas de différences sensibles au niveau de la géométrie moléculaire entre les deux phases A et B de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSet})_2$ , mais montrent l'existence de forces intermoléculaires différentes dans les deux réseaux. Cependant, l'impossibilité d'enregistrer des spectres de RMN de la A n'a pas permis de comparer son comportement en solution avec celui de la forme B. Vu l'analogie des deux géométries moléculaires, on ne devrait pas s'attendre à des différences notables, d'autant plus que les spectres infrarouges des deux espèces sont pratiquement identiques.

Les tableaux des facteurs de structure  $F_0$  et  $F_c$  de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSet})_2$  (forme A) et des facteurs de structure  $F_0$  et  $F_c$  de  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{HgSet})_2$  (forme B) sont disponibles pour des lecteurs intéressés.

### Remerciements

Nous remercions Mr. J.Y. Le Gall pour les enregistrements des spectres RMN et le Centre National pour l'Exploitation des Océans pour une aide financière partielle de ce travail.

### References

- 1 M.M. Kubicki, R. Kergoat, J.E. Guerschais, R. Mercier et J. Douglade, *J. Cryst. Mol. Struct.*, sous presse.
- 2 M.M. Kubicki, R. Kergoat, J.E. Guerschais, C. Bois et P. L'Haridon, *Inorg. Chim. Acta*, **43** (1980) 17.
- 3 R.D. Adams, D.M. Collins et F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1086.
- 4 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton et G.V. Rees, *Acta Cryst. B*, **30** (1974) 2290.
- 5 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, London, 1975, p. 184.
- 6 J.L. Calderon, F.A. Cotton et P. Legzdins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2528.
- 7 F.A. Cotton et G.A. Rusholme, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 402.
- 8 J.R. Knox et C.K. Prout, *Acta Cryst. B*, **25** (1969) 2013.
- 9 C.K. Prout, G.B. Allison, L.T.J. Delbaere et E. Gore, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 3043.
- 10 J.R. Knox et C.K. Prout, *Acta Cryst. B*, **25** (1969) 2482.
- 11 T.S. Cameron et C.K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1447.
- 12 D. Grdenic, *Quart. Rev.*, **19** (1965) 303.
- 13 S.L. Lawton, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 328.
- 14 M.L. Katcher et G.L. Simon, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1651 et les réf. indiquées.
- 15 E. Dorm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 466.
- 16 M.J. Albright, M.D. Glick et J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 221.
- 17 P.D. Brotherton, J.M. Epstein, A.H. White et S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, **27** (1974) 2667.
- 18 J.C. Green, M.L.H. Green et C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 421.
- 19 A. Storr et B.S. Thomas, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 2504.
- 20 R.A. Forder et K. Prout, *Acta Cryst. B*, **30** (1974) 2318.
- 21 K. Prout et R.A. Forder, *Acta Cryst. B*, **31** (1976) 852.
- 22 C.L. Raston, A.H. White et S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, **29** (1976) 1905.
- 23 P.D. Brotherton, D.L. Kepert, A.H. White et S.B. Wild, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1870.
- 24 K. Prout, S.R. Critchley et G.V. Rees, *Acta Cryst. B*, **30** (1974) 2305.
- 25 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, (3rd edn., Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1960, p. 410.
- 26 J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1729.
- 27 J. Ronayne et D.H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 712.
- 28 O. Lutz, A. Nolle et P. Kroneck, *Z. Naturforsch. A*, **31** (1976) 454.
- 29 M.N. Albright et J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 99.
- 30 M.G. Marris, M.L.H. Green et W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1453.
- 31 M.L.H. Green, A.H. Lynch et M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1446.
- 32 R.L. Cooper et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1155.
- 33 M.L.H. Green et W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1455.
- 34 F.W.S. Benfield et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1324.
- 35 A.J. Schultz, K.L. Stearley, J.M. Williams, R. Mink et G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 3303.