

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE LA TRANSMISSION DES EFFETS ELECTRONIQUES DANS LES ETHYLBIS (diméthylglyoximato) COBALT III.

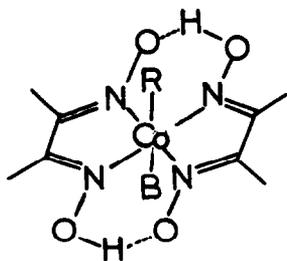
Claude Bied-Charreton et Alain Gaudemer

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette, France.

(Received in France 28 July 1969; received in UK for publication 18 September 1969)

Dans les complexes octaédriques du cobalt, on a montré que la nature d'un ligand axial peut affecter notablement les propriétés physiques et chimiques du deuxième ligand axial (effet trans), ainsi que celles des ligands équatoriaux (effet cis) (1, 2, 3, 4). Les variations de densité électronique induites à travers le complexe par la substitution d'un ligand axial par un autre se traduisent, non seulement par des effets cinétiques et thermodynamiques, mais également par des modifications des propriétés spectroscopiques des autres ligands. En étudiant les spectres de RMN de quelques complexes du cobalt III avec la diméthylglyoxime (cobaloximes) ayant la formule générale 1, Hill et Morallee (4) ont établi une relation entre les déplacements chimiques des méthyles des anions diméthylglyoximates et la constante de Hammett σ_{para} du ligand axial R. Cet effet cis est interprété par un changement de la densité électronique au niveau des ligands équatoriaux.

Dans cette note, nous présentons une étude par RMN de quelques éthylcobaloximes 2 différant entre elles par la nature de la base B. Les résultats obtenus démontrent l'existence dans ces composés d'un effet trans de même nature que l'effet cis.



1

2 R = CH₂-CH₃

B = amine, H₂O, Et₂S

Dans les composés du type CH₃-CH₂-X, il existe une relation empirique entre l'électronégativité E_X de l'atome X et la différence $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ des déplacements chimiques des groupements CH₃ et CH₂ (5, 6). Si la densité électronique autour du cobalt varie avec la nature de la base axiale B de l'éthylcobaloxime, on doit observer une relation entre $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ et le pK_b des bases B.

Les éthylcobaloximes 2 ont été préparées en utilisant les méthodes de Schrauzer (7). Certaines d'entre elles ont été obtenues en substituant la base B d'une éthylcobaloxime par une base formant une liaison cobalt-base plus solide. Du fait de l'insolubilité des complexes dans CCl_4 , les spectres de RMN ont été mesurés à 60 MHz en solution dans CDCl_3 contenant du TMS. Des mesures à dilution variable ont montré que la différence $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ est pratiquement indépendante de la concentration.

Sur le tableau I figurent les déplacements chimiques du groupement CH_2-CH_3 des différentes éthylcobaloximes préparées (8), la valeur $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ et le pK_b des bases axiales. Les courbes de la figure 1 représentent la variation de $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ en fonction du pK_b des bases. On constate que les points expérimentaux obtenus s'alignent sur deux droites approximativement parallèles, l'une relative aux amines aliphatiques et aromatiques (courbe A), la deuxième comprenant les amines hétérocycliques aromatiques (courbe B).

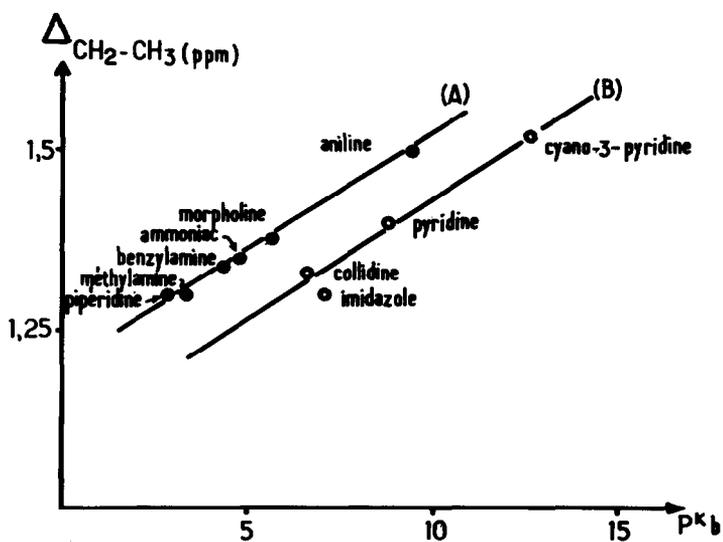
Pour chaque groupe d'amines on observe donc une relation linéaire entre $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ et le pK_b de la base : la valeur de $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ augmente lorsque la force de la base diminue, ce qui indique une diminution de la densité électronique autour du cobalt. Les valeurs élevées des $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ observées dans le cas où B est un ligand très faiblement basique tel que H_2O ou Et_2S confirment cet effet trans. En utilisant la relation empirique de Dailey-Shoolery (5) $E_X = 0,684 \Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} + 1,78$, on constate que la variation globale de $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ (0,33 ppm) correspondrait à une variation de 0,23 de l'électronégativité du cobalt III de ces complexes.

L'obtention de deux courbes distinctes pour les deux familles d'amines peut s'expliquer de deux manières différentes. Les valeurs plus faibles de $\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ obtenues dans le cas des amines aromatiques hétérocycliques pourraient être dues à l'anisotropie magnétique de leur noyau aromatique, bien que la distance entre l'amine et le groupement éthyle semble trop grande pour qu'une telle contribution soit importante. Les différences constatées entre les deux types d'amines pourraient également s'interpréter par des différences dans leur mode de liaison avec le cobalt. Alors que la liaison Co-N est simple dans le cas des amines aliphatiques et aromatiques, elle a sans doute un caractère de double liaison dans les complexes avec les amines aromatiques hétérocycliques. L'existence de cette double liaison a été postulée par différents auteurs, en particulier pour expliquer la stabilité particulière de certains complexes métalliques de la pyridine (8, 9). La participation des électrons 3d du cobalt à cette double liaison est susceptible de modifier la contribution anisotropique du cobalt aux déplacements chimiques des protons du groupement éthyle.

Tableau I

Base	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}	$\Delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	pK_b
Aniline	0,24	1,75	1,51	9,4
Morpholine	0,24	1,62	1,38	5,67
Ammoniac	0,29	1,64	1,35	4,75
Benzylamine	0,31	1,65	1,34	4,38
Méthylamine	0,29	1,59	1,30	3,34
Pipéridine	0,23	1,53	1,30	2,88
Cyano-3-pyridine	0,31	1,83	1,52	12,61
Pyridine	0,33	1,73	1,40	8,79
Collidine	0,34	1,67	1,33	6,57
Imidazole	0,36	1,66	1,30	7,05
Eau	0	1,60	1,60	14
Diéthylmercaptan	0,26	1,84	1,63	19

Figure I



Nous remercions vivement Monsieur E. Lederer et Madame J. Polonsky pour l'intérêt porté à ce travail.

1. F. Basolo et R. G. Pearson, Prog. Inorg. Chem., 1962, 4, 381.
2. H. A. O. Hill, K. G. Morallee, G. Pellizer, G. Mestroni et G. Costa, J. Organometallic Chem., 1968, 11, 167.
3. R. A. Firth, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, R. G. Thorp et R. J. P. Williams, Chem. Comm., 1967, 400.
4. H. A. O. Hill et K. G. Morallee, J. Chem. Soc. (A), 1969, 554.
5. B. P. Dailey et J. N. Shoolery, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3977.
6. P. T. Narasimhan et M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5983.
7. G. N. Schrauzer et R. J. Windgaseen, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3738.
8. Les analyses des composés préparés sont en bon accord avec les formules proposées.
9. R. K. Murmann et F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3484.
10. F. P. Dwyer et D. P. Mellor, "Chelating agents and metal chelates", Academic Press, 1964, p. 457.