

## Preliminary communication

### Nouveaux complexes mono- et dinucléaires dérivés du $\mu$ -dichlorotétracarbonyl dirhodium

R. POILBLANC\* et J. GALLAY

Université Paul Sabatier, U.E.R. de Chimie Inorganique, 38 rue des 36 Ponts, 31-Toulouse (France)

(Reçu le 12 janvier 1971)

Les complexes du type  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}$ , dérivés du  $\mu$ -dichlorotétracarbonyl dirhodium sont bien connus lorsque L est une base de Lewis comportant un atome ligand d'azote tricovalent<sup>1</sup>, mais il n'existait, encore récemment, aucun exemple où le ligand L aurait été une phosphine  $\text{PR}_3$ . L'existence d'un tel dérivé, pour le cas de la triphénylphosphine ayant été rapporté<sup>2</sup> nous tenons à publier maintenant quelques uns des résultats que nous avons obtenus dans le cadre d'une étude d'ensemble du "système":  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2/\text{PR}_3$ .

D'une façon générale, notre méthode d'étude consiste à suivre, par spectrographie infrarouge, l'évolution des mélanges réactionnels. Dans ces conditions nous avons pu observer, en solution, que le premier dérivé résultant de l'attaque du chlorocarbonyle par une phosphine se caractérise par l'existence de deux bandes d'absorption dans la région de vibration d'extension CO, soit dans le cas de la triphénylphosphine 2088, 2002  $\text{cm}^{-1}$  (I)\*\* et dans celui de la triméthylphosphine 2090, 1995  $\text{cm}^{-1}$  (II). La présente communication préliminaire ne concerne pas véritablement les dérivés (I) et (II) correspondant à ces spectres (il ne nous est, en effet, pas possible, à ce jour, d'en proposer une méthode d'isolement reproductible), toutefois ces deux bandes d'extension C—O, le fait que les dérivés (I) et (II) s'obtiennent au début de la réaction de la phosphine sur le carbonyle, nous permettent d'avancer l'hypothèse\*\*\* suivant laquelle ces dérivés pourraient être les complexes *cis*- $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  (I) et *cis*- $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  (II).

De fait, au cours des tentatives d'isolement de ces complexes (I) et (II), on a pu constater que les mélanges réactionnels placés sous léger vide, laissaient dégager de l'oxyde de carbone. Dans le cas du mélange résultant de l'action de phosphine sur le  $\mu$ -dichlorotétracarbonyl dirhodium en proportion  $\text{Rh/L} = 1$ , le dégagement gazeux total mesuré correspond à  $\text{CO/Rh} = 1$ .

\*Correspondance à adresser à R. Poilblanc.

\*\*Fréquences mesurées à  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  en solution dans l'héxadécane.

\*\*\*Nous avons également, comme Belluco et collaborateurs<sup>2</sup>, observé des bandes vers 2082 et 2019  $\text{cm}^{-1}$ , mais nous réservons notre opinion en ce qui concerne leur attribution.

Dans les milieux peu solvants (par exemple dans le toluène pour le cas de la réaction sur la triphénylphosphine) on peut également observer, en relation avec le dégagement gazeux, la précipitation d'un solide jaune. C'est ce genre de produit qui est obtenu lorsque sans précaution, on cherche à isoler, par concentration de la solution et relargage, les complexes résultant de l'action d'une phosphine sur le  $\mu$ -dichlorotetracarbonyl dirhodium pour le rapport Rh/L = 1.

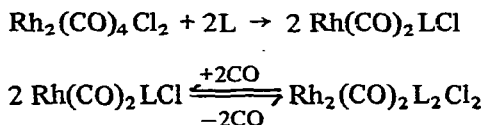
Les analyses élémentaires d'une part, et les masses molaires mesurées par osmométrie dans le benzène, d'autre part, permettent de caractériser les solides isolés en tant que dérivés *dinucléaires* disubstitués  $\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ . {Trouvé: C, 53.34; H, 3.7; Cl, 8.29; P, 7.20%, masse molaire  $860 \pm 40$ .  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  calc. C, 53.21, H, 3.50, Cl, 8.28, P, 7.23%, masse molaire 857 [ $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , III]}. {Trouvé: C, 19.82; H, 3.7; Cl, 14.62; P, 12.53%, masse molaire  $480 \pm 10$ .  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  calc. C, 19.79; H, 3.71; Cl, 14.64, P, 12.78%, masse molaire 485 [ $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ , IV]}

En ce qui concerne ces analyses, on notera que les écarts types observés sur diverses séries de dosages effectués, aussi bien sur un même échantillon que sur des complexes différents, permettent, en ce qui concerne les valeurs trouvées pour le carbone, le phosphore et le chlore, de garantir une erreur absolue inférieure à 3 unités du dernier ordre ( $\pm 0.03$ ).

D'autre part, il est intéressant de signaler pour l'un et l'autre de ces complexes (III) et (IV) en solution dans l'hexadécane, l'existence d'une seule bande d'adsorption dans la région des vibrations d'extension CO (à  $1980\text{ cm}^{-1}$ , sans différence notable entre (III) et (IV)).

Enfin les complexes dinucléaires (III) et (IV) en solution dans le toluène sont susceptibles d'absorber deux moles d'oxyde de carbone pour conduire à des mélanges réactionnels identiques à ceux obtenus par action directe de la phosphine sur le carbonyle.

En définitive, l'ensemble des observations rapportées ci-dessus peut être rationalisé par le schéma réactionnel:



Nos résultats sont à rapprocher de ceux de Belluco et de ses collaborateurs qui se rapporteraient à un dérivé "mono-substitué" mononucléaire *trans*- $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ . Pour notre part, nous n'avons pas réussi à obtenir par la méthode proposée<sup>2</sup> un dérivé qui se différencie du complexe dinucléaire. De fait la proximité des pourcentages pondéraux calculés pour les dérivés  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  (C, 52.57; H, 3.28; Cl, 7.78; P, 7.01%) et  $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (C, 53.21; H, 3.50; Cl, 8.28; P, 7.23%), rend délicate la distinction entre les deux possibilités même si l'on se réfère aux quatre pourcentages en carbone, hydrogène, phosphore et chlore; il nous est d'ailleurs arrivé d'obtenir pour certains échantillons des valeurs voisines de celle fournie par Belluco et coll.<sup>2</sup> pour le carbone, l'hydrogène et le phosphore. Dans ces conditions, il semble préférable de garantir la nature dinucléaire des complexes que nous avons isolés, en se basant sur l'exemple du dérivé de la triméthylphosphine (IV) qui analytiquement se différencie complètement d'un éventuel dérivé monosubstitué  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{Cl}$  (C, 22.18; H, 3.32; Cl, 13.12; P, 11.46%).

En conclusion, il nous semble possible que le complexe isolé à l'état solide<sup>2</sup> par Belluco et collaborateurs et considéré comme un dérivé *trans*-Rh(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Cl soit, en fait, le dérivé dinucléaire Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué grâce à l'aide matérielle de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et, pour l'un d'entre nous (J.G.), de la Société Progil.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.N. Lawson et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1900.
- 2 P. Uguagliati, G. Deganello, L. Busetto et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1625;  
G. Deganello, P. Uguagliati, B. Crociani et U. Belluco, *J. Chem. Soc., A.* (1969) 2726;  
P. Uguagliati, A. Palazzi, G. Deganello et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 724.

*J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C53-C55