

ADDITION DES ACIDES DE LEWIS AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ET FeCl_3 SUR LES LIGANDS HALOGENÉ DES DÉRIVÉS HALOGENÉS DES MÉTAUX CARBONYLE

MAREK PAŃKOWSKI, BERNARD DEMERSEMAN, GILLES BOUQUET
ET MICHAËL BIGORGNE

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

(Reçu le 23 juillet 1971)

SUMMARY

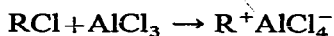
Metal carbonyl halides $(\text{CO})_5\text{MnX}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$, $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{NiI}_2$ react, in solution, with Lewis acids AlX_3 , FeCl_3 , SbCl_5 to form adducts which have been characterized by their infrared spectra. These adducts are formulated as halogen donor-acceptor complexes: $\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-(\text{X} \rightarrow \text{acceptor})_n$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3, \text{Cp}$; $n = 1, 2$).

RÉSUMÉ

L'action des acides de Lewis AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), FeCl_3 , SbCl_5 sur les dérivés halogénés des métaux carbonyle $(\text{CO})_5\text{MnX}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$, $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$, $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{NiI}_2$ a été étudiée par examen spectroscopique infrarouge des solutions réactionnelles. Cet examen a révélé la formation de complexes par transfert de charge entre l'halogène lié au métal carbonyle et l'accepteur, du type: $\text{L}_x(\text{CO})_y\text{M}-(\text{X} \rightarrow \text{acceptor})_n$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3, \text{Cp}$; $n = 1, 2$).

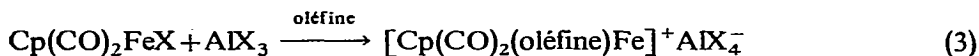
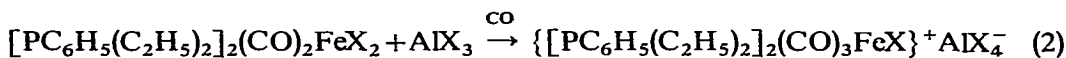
INTRODUCTION

Les trihalogénures d'aluminium et de fer sont de très bons accepteurs de ligands halogène. Ainsi, dans les multiples réactions Friedel-Crafts ils interviennent comme générateurs de centres électrophiles très réactifs tels, par exemple, les ions carbonium dans les réactions d'alkylation:

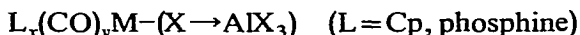


Des réactions analogues se produisent, sous pression d'oxyde de carbone, ou, parfois, d'oléfine, entre les accepteurs AlX_3 , FeCl_3 et les dérivés halogénés des métaux carbonyle; elles conduisent aux complexes cationiques, souvent stables, de ces métaux. On peut citer, en particulier, les réactions¹⁻³:





Il est naturel de penser que dans ces réactions la liaison halogène—métal carbonyle, avant d'être rompue, a été perturbée par l'accepteur grâce à la formation d'un complexe intermédiaire par transfert de charge local entre l'halogène lié au métal carbonyle et l'accepteur :



Des complexes de ce type formés entre les dérivés $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ et les accepteurs Cl_2 , Br_2 , I_2 sont déjà connus⁴.

Afin de vérifier l'existence de ces complexes quand l'accepteur est FeCl_3 ou AlX_3 les réactions (1)–(3) ont été réexaminées en l'absence de pression de CO ou d'oléfine; de plus cette étude a été étendue au complexe $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{NiI}_2$ récemment préparé⁵.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les complexes $(\text{CO})_5\text{MnX}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature^{6,7}. Les modes de préparation de $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3\text{FeX}_2$, $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$, (deux PMe_3 en *trans*, deux CO en *cis*, deux X en *cis*) et de $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{NiI}_2$ seront publiés prochainement.

Les accepteurs FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_5 sont des produits du commerce (Prolabo); enfin AlI_3 a été synthétisé selon une méthode décrite dans la littérature⁸.

Les mélanges réactionnels étudiés ont été obtenus en ajoutant une solution saturée de l'accepteur dans le chlorure (bromure, iodure) de méthylène à une solution $10^{-2} M$ de dérivé halogéné dans le même solvant.

L'évolution de ces mélanges a été suivie par spectroscopie infrarouge dans le domaine des fréquences de vibration C–O des métaux carbonyle.

RÉSULTATS

L'ensemble des résultats apportés par l'étude spectroscopique des solutions réactionnelles permet d'affirmer que dans celles-ci se sont formés des complexes définis (Tableaux 1 et 2) bien qu'aucun d'entre eux n'ait été isolé. Les arguments qui permettent de caractériser ces complexes se déduisent des observations expérimentales suivantes (dont deux sont résumées dans les Tableaux 1 et 2).

1. Allure générale des spectres

Dans tous les cas on constate une similitude parfaite dans le nombre et les intensités relatives des bandes des spectres du dérivé halogéné avant et après mélange avec l'accepteur; mais le spectre du nouveau complexe montre des fréquences CO plus élevées que celles du complexe halogéné initial.

2. Variation des fréquences C–O

Deux cas sont à distinguer :

TABLEAU 1

Complexe	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})		
$(\text{CO})_5\text{MnCl}$	2138 tf		2053 TF 2007 F
$(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{Cl}-\text{FeCl}_3)$	2156 f		2075 TF 2033 F
$(\text{CO})_5\text{MnBr}$	2136 f		2050 TF 2005 F
$(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{Br}-\text{AlBr}_3)$	2153 f	2104 tf(B_1) ^b	2071 TF 2032 F
$(\text{CO})_5\text{MnI}$	2125 f		2040 TF 2001 m
$(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{I}-\text{AlI}_3)$	2140 f	2093 tf(B_1) ^b	2058 TF 2029 m
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	2054 F	2008 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Cl}-\text{AlCl}_3)$	2077 F	2035 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Cl}-\text{FeCl}_3)$	2076 F	2035 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Cl}-\text{SbCl}_5)$	2076 F	2037 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$	2048 F	2002 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Br}-\text{AlBr}_3)$	2070 F	2028 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$	2037 F	1994 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{I}-\text{FeCl}_3)$	2062 F	2020 F	
$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{I}-\text{AlI}_3)$	2056 F	2017 F	

^a Solution CH_2X_2 ; X = halogène du dérivé carbonyle; tf: très faible, f: faible, m: moyenne, F: forte, TF: très forte. ^b Attribution déduite du spectre de $(\text{CO})_5\text{MnX}^9$.

TABLEAU 2

Complexe (L = PMe_3)	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a		
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeCl}_2$	2032 F	1979 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeCl}(\text{Cl}-\text{FeCl}_3)$	2051 F	2003 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeCl}(\text{Cl}-\text{AlCl}_3)$	2053 F	2007 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cl}-\text{AlCl}_3)_2$	2071 F	2030 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeBr}_2$	2026 F	1973 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Br}-\text{AlBr}_3)_2$	2064 F	2023 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{FeI}_2$	2016 F	1965 F	
$\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{I}-\text{AlI}_3)_2$	2045 F	2004 F	
$\text{L}(\text{CO})_3\text{FeI}_2$	2087 F	2040 F	2015 F
$\text{L}(\text{CO})_3\text{FeI}(\text{I}-\text{AlI}_3)$	2105 F	2062 F	2036 F
$\text{L}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{I}-\text{AlI}_3)_2$	2120 F	2080 F	2056 F
$\text{L}_2(\text{CO})\text{NiI}_2$	2015 F		
$\text{L}_2(\text{CO})\text{Ni}(\text{I}-\text{AlI}_3)_2$	2062 F		

^a Solution CH_2X_2 ; X = halogène du dérivé carbonyle; F: forte.

(a). *Dérivés monohalogénés*: $(\text{CO})_5\text{MnX}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeX}$ (Tableau 1). Quelle que soit la quantité d'accepteur ajoutée en excès à une quantité donnée de dérivé monohalogéné, le spectre du mélange est invariant: il reste décalé vers des fréquences plus élevées, 24 cm^{-1} en moyenne ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature de l'accepteur), par rapport au spectre du complexe initial.

(b). *Dérivés dihalogénés*: $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeX}_2$, $\text{PMe}_3(\text{CO})_3\text{FeI}_2$, $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{NiI}_2$ (Tableau 2). En ajoutant des quantités croissantes d'accepteur aux dérivés dihalogénés on observe, généralement, l'apparition successive de deux spectres. Le premier qui apparaît est décalé d'environ 22 cm^{-1} par rapport au spectre du dérivé de départ (comme dans le cas précédemment étudié); puis, au fur et à mesure de l'ap-

port d'accepteur, l'intensité de ce premier spectre décroît alors qu'apparaît et se développe le second spectre qui est décalé d'environ 45 cm^{-1} par rapport à celui du composé de départ.

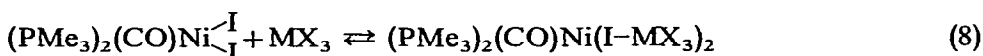
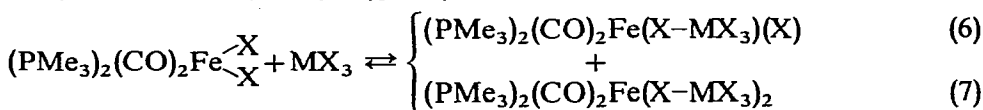
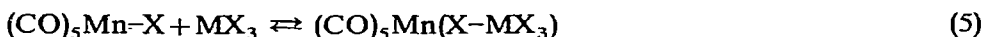
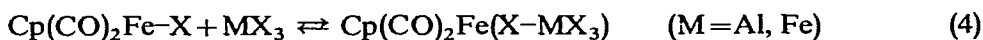
3. Dilution d'un mélange réactionnel

En diluant de plus en plus un mélange réactionnel l'intensité du spectre du complexe qui s'y est formé diminue jusqu'à s'annuler tandis que, dans le même temps, apparaît et croît le spectre caractéristique du complexe initial.

INTERPRÉTATION

Le premier résultat indique que la symétrie des groupes carbonyle dans le complexe dérivé halogéné-accepteur est la même que celle de ces mêmes groupes dans le complexe initial. Le deuxième résultat montre qu'un dérivé monohalogéné ne forme qu'un seul complexe avec l'accepteur alors qu'un dérivé dihalogéné peut en former deux. De ces deux premières conclusions on déduit que ces complexes sont formés par fixation des accepteurs sur les ligands halogène liés au métal carbonyle*. Cette interprétation est en accord avec l'augmentation observée de la fréquence moyenne C-O. En effet, si l'accepteur s'était fixé sur un groupe carbonyle la fréquence de ce dernier aurait dû être fortement abaissée comme c'est le cas pour le complexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2 \cdot 2 \text{AlEt}_3$ ¹⁰ dont la fréquence des CO ponts sur lesquels sont fixés les AlEt_3 est abaissée de 112 cm^{-1} . Le dernier résultat expérimental est caractéristique d'une réaction réversible.

L'ensemble de ces résultats et leur interprétation peuvent être résumés par les schémas réactionnels :



L'augmentation des fréquences moyennes CO d'une vingtaine de cm^{-1} par molécule d' AlX_3 ou FeCl_3 fixée témoigne d'un certain transfert de charge de la partie métal carbonyle vers l'accepteur. Le même accroissement (une vingtaine de cm^{-1}) de la fréquence moyenne CO est observé pour le complexe¹¹ $(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\text{FeCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ qui contient une ou deux liaisons $\text{Cl}-\text{HgCl}_2$, d'une part, et, d'autre part, pour le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Cl}-\text{SbCl}_5)$ (Tableau 1). Il semble donc que cette augmentation de fréquence moyenne et, corrélativement, la fraction de charge transférée à une mole d'accepteur par l'intermédiaire d'une liaison halogène-accepteur soient non seulement les mêmes pour tous les accepteurs constitués par des halogénures, mais

* Le spectre de $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{X}-\text{AlX}_3)$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) fait apparaître la bande CO d'espèce B_{1g} , théoriquement interdite en infrarouge pour une symétrie C_{4v} . Une des causes de cette activation pourrait être que les liaisons $\text{Mn}-\text{X}$ et $\text{X}-\text{AlX}_3$ ne sont pas colinéaires.

aussi caractéristiques de ce type de liaison.

Si cette proposition est exacte, on peut alors considérer les complexes $L_2(CO)RhX \cdot BX_3$ [$L = P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$; $X = Cl, Br$] préparés par Nöth¹² comme résultant de l'établissement d'une liaison $X-BX_3$ et non d'une liaison $Rh-BX_3$. En effet, l'augmentation de la fréquence C-O par complexation de $L_2(CO)RhX$ par BX_3 est de 20 cm^{-1} environ, tandis que, lorsqu'un accepteur est directement lié au métal d'un complexe carbonylé, l'augmentation de fréquence est, généralement, bien plus importante: 50 à 110 cm^{-1} selon les cas^{11,13-15}.

Cette étude met donc en évidence la formation de complexes (métal carbonyle halogéné)-(acide de Lewis). Il se pose maintenant la question de savoir si ces complexes jouent un rôle dans la fixation de CO ou d'oléfine [réactions (1)-(3)].

Sur le complexe $(PMe_3)_2(CO)_2Fe(Cl-AlCl_3)_2$ il a été possible de faire réagir de l'oxyde de carbone par simple barbotage de ce gaz dans la solution: le complexe obtenu est $[(PMe_3)_2(CO)_3FeCl]^+AlCl_4^-$. On peut donc considérer comme certain que la première étape des réactions (1)-(3) est la formation des complexes intermédiaires décrits.

On suggère que la liaison M-X du complexe initial se trouve labilisée par la formation du complexe intermédiaire, favorisant ainsi la formation d'un site vacant de coordination utilisable par un CO ou une oléfine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. HIEBER ET TH. KRUCK, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 580.
- 2 W. HIEBER, V. FREY ET P. JOHN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1961.
- 3 E. O. FISCHER ET K. FICHTEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2063.
- 4 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, *C.R., Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 1899.
- 5 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 397.
- 6 E. W. ABEL ET G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.
- 7 B. F. HALLAM ET P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3030.
- 8 *Inorg. Syn.*, 4 (1953) 117.
- 9 I. J. HYAMS ET E. R. LIPPINCOTT, *Spectrochim. Acta, Part A*, 25 (1969) 1845.
- 10 N. J. NELSON, N. E. KIME ET D. F. SHRIVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5173.
- 11 B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 341.
- 12 P. POWELL ET H. NÖTH, *Chem. Commun.*, (1966) 637.
- 13 D. J. COOK, J. L. DAWES ET R. D. W. KEMMITT, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1547.
- 14 L. VASKA, R. N. SCOTT ET D. F. SHRIVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1079.
- 15 D. M. ADAMS, D. J. COOK ET R. D. W. KEMMITT, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1067.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)