

## SYNTHÈSE ET CONFIGURATION D'UN COMPLEXE PENTACOORDINÉ DÉRIVÉ DU NICKEL CARBONYLE: DIODOCARBONYLE BIS(TRIMÉTHYLPHOSPHINE)NICKEL

MAREK PAŃKOWSKI ET MICHAËL BIGORGNE

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

(Reçu le 23 juillet 1971)

### SUMMARY

Preparation of compound  $\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  from  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  and iodine or  $\text{NiI}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$  and carbon monoxide is presented. These are the first syntheses of dihalogen derivatives of nickel carbonyl. The diiodocarbonylbis(trimethylphosphine)nickel very likely has a trigonal bipyramidal structure with the two axial positions occupied by trimethylphosphine ligands.

### RÉSUMÉ

La préparation du composé  $\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  à partir de  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  et iode ou  $\text{NiI}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$  et oxyde de carbone est présentée. Ce sont les premières synthèses de dérivés dihalogénés du nickel carbonyle. Le diiodocarbonyle bis(triméthylphosphine)nickel a très probablement une structure de bipyramide trigonale dont les positions axiales sont occupées par les ligands triméthylphosphine.

---

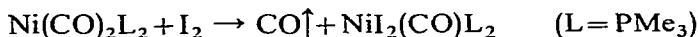
### INTRODUCTION

Malgré le nombre et la diversité des travaux parus sur le nickel carbonyle et ses dérivés on ne trouve pas dans la littérature d'étude de leurs réactions d'addition oxydante avec les halogènes.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  est rapidement décomposé quand on le met en présence d'iode:  $\text{NiI}_2$  et CO sont les seuls produits de la réaction.

L'existence du complexe  $\text{NiX}_2(\text{CO})_3$  (X = halogène) a été discutée par Ormont<sup>1</sup> qui prévoit que ce complexe doit être très instable. Les complexes  $\text{FeX}_2(\text{CO})_4$  du fer<sup>2</sup> et  $\text{CoX}(\text{CO})_4$  du cobalt<sup>3</sup> sont connus, mais les derniers sont instables et n'ont pu être étudiés que par spectroscopie à basse température.

Cependant la substitution des ligands CO par des ligands phosphine rend les dérivés halogénés des métaux carbonyle beaucoup plus stables. La présente étude décrit la première préparation d'un complexe dérivé de  $\text{NiI}_2(\text{CO})_3$  dans lequel deux ligands CO sont substitués par deux triméthylphosphine, ligand particulièrement stabilisant<sup>4</sup>.

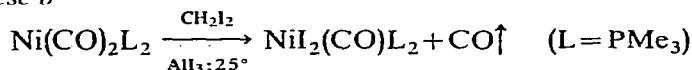
## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Synthèse a*

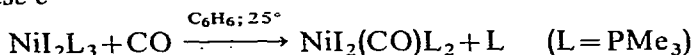
$\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$  (5.3 g; 0.02 mole) en solution saturée d'éther éthylique à  $-80^\circ$  est introduit dans un tricol purgé par un courant d'azote. À la solution refroidie on ajoute très lentement et en agitant une solution d'iode dans l'éther éthylique (correspondant à la saturation à  $-80^\circ$ ) contenant 5.07 g (0.02 mole) d'iode.  $\text{NiI}_2(\text{CO})\text{L}_2$  précipite sous forme de fins cristaux violet très foncé. La solution est décantée à  $-80^\circ$  et le précipité est séché sous vide en élevant lentement la température jusqu'à  $25^\circ$ . Le produit ainsi obtenu est pur. (Trouvé: C, 17.20; H, 3.69; I, 51.51; P, 12.56.  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{I}_2\text{Ni}$  calc.: C, 17.10; H, 3.65; I, 51.50; P, 12.60%. Le rendement est d'environ 80%.

Le complexe diiodocarbonyle bis(triméthylphosphine)nickel est très stable en tube scellé à  $0^\circ$  sous vide. Il se décompose à l'air ambiant en donnant un complexe ne contenant pas CO mais contenant le ligand  $\text{OPMe}_3$ .

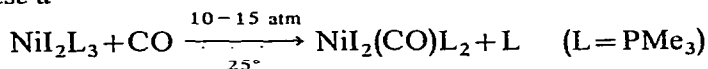
La réaction peut aussi être conduite à la température ordinaire, mais elle donne lieu également à la formation des produits de décomposition du complexe.

*Synthèse b*

La réaction est conduite à température ordinaire dans le solvant  $\text{CH}_2\text{I}_2$  à faible concentration de  $\text{AlI}_3$ : ce dernier composé joue le rôle de fournisseur d'iode. Le rendement n'a pas été déterminé.

*Synthèse c*

On fait barboter un courant de CO dans la solution benzénique de  $\text{NiI}_2\text{L}_3$ <sup>6,7</sup>. Le rendement, vraisemblablement élevé, n'a pas été déterminé.

*Synthèse d*

Le rendement n'a pas, non plus, été déterminé. Il est probablement très élevé.

*Analyse physico-chimique*

*Spectres IR.* Les spectres ont été pris sur les solutions et les solides à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 225 et d'un interféromètre Beckman FS 720.

*Conductivité.* Elle a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Philips sur une solution du complexe dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

*Susceptibilité magnétique.* Elle a été mesurée au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay sur une balance magnétique, selon la méthode de Faraday.

*Moment dipolaire.* Il a été mesuré au moyen d'un dipolmètre DM 01 de la firme WTW sur une solution benzénique du produit.

## ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

$\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  est trop coloré et trop instable pour qu'une étude Raman ait pu être effectuée. Nous avons examiné ce composé par spectroscopie infra-rouge dans la région  $4000$  à  $40\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 1).

TABLEAU 1  
FRÉQUENCES ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES BANDES IR DE  $\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$

$\nu(\text{C-H})$	2975 <sup>a</sup> F	2912 <sup>a</sup> F	2905 <sup>a</sup> F	
$\nu(\text{C-O})$	2020.0 <sup>d,c</sup> F	1974.0 <sup>d</sup>	$\nu(^{13}\text{CO})$	
$\delta(\text{H-C-H})$	1416 <sup>a</sup> m	1408 <sup>a</sup> F	1403 <sup>a</sup> ep.	1386 <sup>a</sup> m
	1297 <sup>a</sup> m	1285 <sup>a</sup> F	1279 <sup>a</sup> F	
$\rho(\text{CH}_3)$	941 <sup>a</sup> TF	856 <sup>a</sup> F	849 <sup>a</sup> F	
$\nu(\text{P-C})$	738 <sup>a</sup> F	679 <sup>a</sup> F		
$\nu(\text{Ni-C})$	482.5 <sup>d</sup> m			
$\delta(\text{Ni-C-O})$	463 <sup>a</sup> TF			
$\delta(\text{C-P-C})$	374 <sup>a,b</sup> F	277 <sup>a,b</sup> m	266 <sup>a,b</sup> m	
$\nu(\text{Ni-P})$	228 <sup>b</sup> f			
$\nu(\text{Ni-I})$	194 <sup>b</sup> f	153 <sup>b</sup> F		
Déform. des angles autour du nickel	99 <sup>b</sup> F	63 <sup>b</sup> F		

<sup>a</sup> Pastille KBr. <sup>b</sup> Pastille polyéthylène. <sup>c</sup>  $2010.5\text{ cm}^{-1}$  dans l'hexane. <sup>d</sup> Solution dans  $\text{CHCl}_3$ .

La bande à  $2020\text{ cm}^{-1}$  dans la région des vibrations des CO terminaux est la bande  $A_1$  de l'unique CO. La fréquence de cette bande est environ  $60\text{ cm}^{-1}$  plus élevée que la fréquence moyenne de  $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>5</sup> ( $1964\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est dû à l'effet attracteur des deux ligands iode. Ce relèvement des fréquences était prévu de la comparaison<sup>8</sup> des complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ .

En solution dans le n-hexane la fréquence passe à  $2010.5\text{ cm}^{-1}$ . Ce relèvement de la fréquence,  $9.5\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des dérivés halogénés des métaux carbonyle dont les halogènes sont terminaux<sup>9</sup>; si l'halogène était en pont, on attendrait un relèvement presque nul, comme c'est le cas avec  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$  et  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ .

Enfin la bande à  $2020\text{ cm}^{-1}$  est accompagnée d'une bande de très faible intensité à  $1974\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration de  $^{13}\text{CO}$  des complexes monocarbonyle non enrichis en  $^{13}\text{C}$ , comme c'est le cas avec  $\text{CoCl}_2(\text{CO})(\text{PET}_3)_2$ <sup>10</sup>,  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$  et  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{PF}_3)_4$ <sup>11</sup>.

Les attributions des bandes d'extension Ni-C à  $482\text{ cm}^{-1}$  et de déformation Ni-C-O à  $463\text{ cm}^{-1}$  ont été faites par comparaison avec celles des complexes<sup>12</sup>  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  et  $\text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$ : dans ceux-ci on observe des bandes très fortes à environ  $450\text{ cm}^{-1}$  qui ont été attribuées aux bandes de déformation et des bandes plus faibles en intensité situées à des fréquences plus élevées qui ont été attribuées aux bandes d'extension Ni-C. La bande  $463\text{ cm}^{-1}$  est asymétrique et peut contenir une deuxième bande de déformation Ni-C-O prévue d'après la symétrie  $C_{2v}$  du complexe.

Les vibrations d'extension P-C et de déformation C-P-C du ligand  $\text{PMe}_3$  ont été attribuées comme à l'habitude<sup>12</sup>. La bande à  $228 \text{ cm}^{-1}$  correspond sans doute à la vibration d'extension Ni-P<sup>12,13</sup>.

Enfin les deux bandes à 194 et  $153 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux deux vibrations Ni-I dont c'est le domaine lorsque les deux iode sont en position *cis* [*cis*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , 162 et  $178 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CoI}_2(\text{OPMe}_3)_2$ , 154 et  $208 \text{ cm}^{-1}$ ]<sup>14</sup>. Cependant le spectre infra-rouge ne permet pas de conclure à coup sûr au sujet de la configuration des deux liaisons Ni-I.

#### CONFIGURATION MOLÉCULAIRE

Les complexes pentacoordinés du nickel sont rares. Le complexe le plus voisin  $\text{NiI}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$  a été étudié par Dahl<sup>7</sup> qui pense que les deux atomes d'iode sont en position *cis* dans une bipyramide trigonale. Pour déterminer la configuration moléculaire du complexe  $\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  nous nous sommes basés sur les résultats suivants :

(1). *Susceptibilité magnétique*. Le complexe  $\text{NiI}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  est diamagnétique,  $\chi_M^{25^\circ} - 220 \times 10^{-6}$  cgsu (valeur non corrigée).

(2). *Conductivité électrique*. La mesure a été faite sur une solution  $10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\Lambda^{25^\circ} 1.29 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ , valeur caractéristique des complexes non ioniques.

(3). *Données spectroscopiques*. Les complexes contiennent un seul CO, qui est terminal; les atomes d'iode sont terminaux et en position *cis* probablement.

(4). *Moment dipolaire*. La mesure a été faite sur une solution benzénique à la température ordinaire (méthode de Guggenheim):  $\mu_{\text{mol}}^{25^\circ} 3.05 \text{ D}$ .

Des cinq configurations bipyramidales trigonales, seule la suivante (Fig. 1) doit posséder un moment dipolaire d'environ 3 D, les autres devant avoir des valeurs comprises entre 5.3 et 9 D.

Des six configurations pyramidales à base carrée, l'une doit avoir un moment dipolaire compris entre 0.5 et 1 D, quatre autres un moment dipolaire supérieur à 7 D, la sixième un moment d'environ 3 D.

Les différences de configuration entre les deux possibilités retenues sont, en fait, assez faibles (Fig. 1); il n'est d'ailleurs pas impossible que la configuration réelle soit intermédiaire entre ces deux représentations. Nous pensons cependant que la configuration (I) (bipyramide trigonale) est plus probable que la configuration (II)

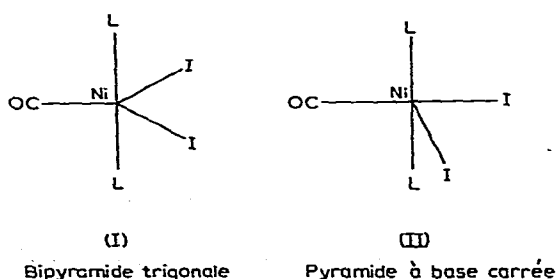


Fig. 1. Les deux configurations possibles de  $\text{NiI}_2(\text{CO})\text{L}_2$ ; dans les deux configurations, l'axe L-Ni-L est perpendiculaire au plan  $\text{NiI}_2(\text{CO})$ .

(pyramide à base carrée), en raison de l'égalité des répulsions exercées dans ce cas par le CO sur les deux atomes d'iode.

Le résultat positif que nous avons obtenu dans la préparation de  $\text{NiI}_2(\text{CO})\text{-}(\text{PMe}_3)_2$  est dû sans doute à l'utilisation du ligand  $\text{PMe}_3$  peu encombrant. Yamamoto<sup>15</sup> d'une part et Booth et Chatt<sup>16</sup> d'autre part ont essayé de préparer le même type de complexe dans la réaction de  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  et  $\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2$  respectivement avec CO ; l'insuccès de ces deux essais est dû probablement à la présence des ligands  $\text{PPh}_3$  et  $\text{PEt}_3$ .

#### REMERCIEMENTS

Nous adressons nos remerciements à Mme. J. Hénique pour certaines des synthèses et la prise de spectres IR.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. ORMONT, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. XII, No. 5 (1940) 759.
- 2 W. HIEBER ET G. BADER, *Chem. Ber.*, 61 (1928) 1717.
- 3 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, *C. R. Acad. Sci.*, 264 (1967) 1382.
- 4 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971), 227.
- 5 M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1986.
- 6 K. A. JENSEN, P. H. NIELSEN ET C. TH. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 1115.
- 7 O. DAHL, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2342.
- 8 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, *C. R. Acad. Sci.*, 263 (1966) 239.
- 9 C. C. BARRACLOUGH, J. LEWIS ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2582.
- 10 G. BOR, B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS ET P. W. ROBINSON, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 696.
- 11 J. B. PD. TRIPATHI ET M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 307.
- 12 G. BOUQUET, A. LOUTELLIER ET M. BIGORGNE, *J. Mol. Struct.*, 1 (1967-1968) 211.
- 13 J. TSAI WANG, C. UDOVICH, K. NAKAMOTO, A. QUATROCCHI ET J. R. FERRARO, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2675.
- 14 M. PAŃKOWSKI ET M. BIGORGNE, à paraître.
- 15 K. YAMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 27 (1954) 516.
- 16 G. BOOTH ET J. CHATT, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2099.

*J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)