

## Preliminary communication

### CHIMIE DES COMPLEXES NITROSYLES

#### I. COMPLEXES HYDRIDO ET ANIONIQUE DU GROUPE MÉTALLIQUE (BIS(TRIPHENYLPHOSPHINE))(CARBONYL)(NITROSYL)FER

J.L.A. ROUSTAN\* et A. FORGUES

*Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada)*

(Reçu le 13 juin 1979)

#### Summary

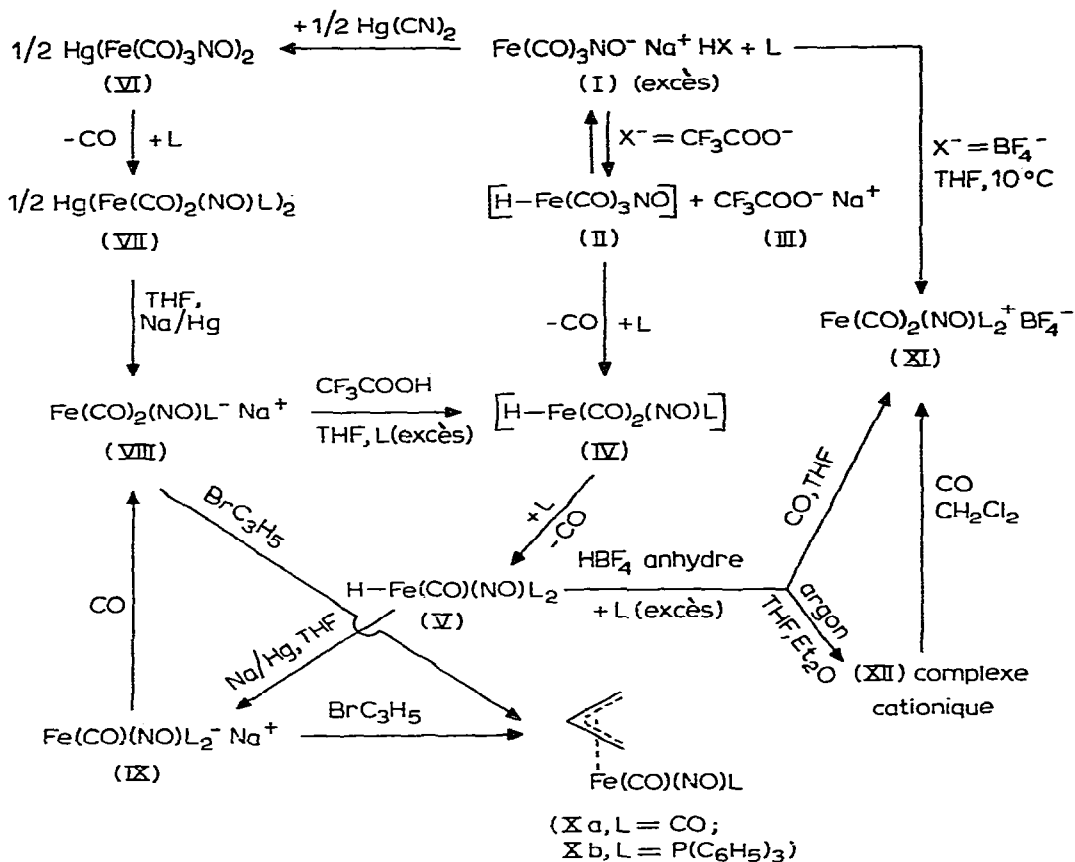
Protonation of  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^- \text{Na}^+$  (I) or  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}^- \text{Na}^+$  (VIII,  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) with trifluoroacetic acid and excess L yields the new hydrido complex  $\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2$  (V), which is reduced with sodium amalgam to yield the nucleophilic compound  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_2^- \text{Na}^+$  (IX) and converted back to VIII under CO. Protonation of V with  $\text{HBF}_4$  and excess L under CO yield the dicarbonyl cation  $(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{NO})\text{L}_2^+ \text{BF}_4^-$ .

Appliquée à la recherche de nouveaux catalyseurs de la réaction d'hydroformylation [1,2] où de la synthèse de composés oxygénés à partir du gaz de synthèse [3,4], la règle empirique du "déplacement NO" [5] suggère une similitude de réactivité entre les deux classes de complexes  $\text{HFe}(\text{CO})_x(\text{NO})\text{L}_y$  et  $\text{HCo}(\text{CO})_u\text{L}_v$  ( $x+y = 3$ ,  $u+v = 4$ , L = ligande phosphoré). Afin d'examiner la validité de cette hypothèse, la chimie des complexes nitrosyles du fer considérés étant pratiquement inconnue, nous avons étudié tout d'abord la synthèse de ces composés.

La présente note se rapporte au cas où le ligande phosphoré est la triphényl phosphine.

Des complexes hydrido du type retenu, seul  $\text{HFe}(\text{CO})_3\text{NO}$  (obtenu par protonation de l'anion I, Schéma 1) a été décrit [6] mais très peu étudié en raison de son instabilité (décomposition à  $-40^\circ\text{C}$ ).

L'augmentation de la stabilité cinétique résultant du remplacement de ligandes CO par des ligandes phosphorés est exploitée en effectuant la protonation de l'anion I [6] en présence de triphényl phosphine. L'acidité élevée de "l'hydrure" II (comportement analogue à  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  [7]) est démontrée par l'absence de protonation par l'acide trifluoroacétique dans le THF. Par contre, dans l'éther ( $10-15^\circ\text{C}$ ) l'anion I réagit rapidement et l'hydrure précipite en mélange avec le trifluoro acétate de sodium III insoluble dans ce solvant (ce qui permet de dé-

SCHÉMA 1. (L =  $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ )

placer l'équilibre de protonation vers II). L'hydruve V est extrait sélectivement par le benzène avec lequel il forme des solvates à l'état solide (spectrométrie de masse à température ambiante), la cristallisation est réalisée par addition de pentane (Trouvé: C, 71.9; H, 5.2; N, 1.6.  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{FeNO}_2\text{P}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  calc.: C, 72.0; H, 5.2; N, 1.9%). Ce nouveau composé est relativement stable à  $25^\circ\text{C}$  à l'état solide (aucune décomposition appréciable après plusieurs semaines, mais décomposition rapide par chauffage modéré) ou en solution dans le THF, le benzène ou le chlorure de méthylène\*. Sa structure est formulée sur la base des résultats de l'étude spectroscopique IR (Tableau 1) et RMN ( $^1\text{H}$ : Varian HA 100, TMS référence interne, solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{H}_{\text{aromatiques}})$ : massif complexe entre 7 et 8 ppm,  $\delta(\text{H-Fe})$ :  $-5$  ppm (caractéristique d'un ligande hydrido [8], triplet  $J(\text{P-H})$  80 Hz;  $^{31}\text{P}$  Varian FT 80 (32.2 MHz), référence  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% placée dans un tube coaxial, solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{P})$ :  $-77$  ppm (à champ fort de la référence), doublet  $J(\text{P-H})$  80 Hz).

\*V est instantanément décomposés dans le tétrachlorure de carbone pour donner un mélange complexe de produits non identifiés. En l'absence d'un excès de phosphine V est rapidement décomposés par CO dans le THF en un mélange de  $\text{Fe(CO)}_3\text{L}_2$ ,  $\text{Fe(CO)}_4\text{L}$  [16] et  $\text{Fe(NO)}_2\text{L}_2$  [17].

TABLEAU 1  
ETUDE SPECTROGRAPHIQUE INFRA-ROUGE<sup>a</sup>

Complexe	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{NO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Solvant
I	1990, 1980, 1930, 1860 1990, 1880	1660, 1620 1650	THF $\text{CH}_3\text{CN}$
VIII	1920, 1900(f), 1840, 1800(f) 1895, 1820	1620(f), 1570 1600	THF $\text{CH}_3\text{CN}$
IX	1830, 1780(f)	1540	THF
V	1930	1700	THF, $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CH}_3\text{CN}$
XII <sup>b</sup>	1960	1750	$\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>a</sup>Appareil Unicam SP 1100 calibré avec un film de polystyrène.  $\nu$  très fortes sauf indication contraire; f, faible. <sup>b</sup>Comme pour le complexe XI [15], on note dans le spectre en pastille KBr une très forte absorption vers  $1100 \text{ cm}^{-1}$  due à l'ion  $\text{BF}_4^-$ .

Une deuxième voie d'accès à ce composé est obtenue en modifiant la séquence d'introduction sur le fer des ligandes phosphorés et hydrido. Cette fois un ligande  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  est fixé en premier. A cette fin I est converti en VII [9] par l'intermédiaire de VI [10]. Comme dans le cas du composé analogue pour lequel  $\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  [11], le dérivé mercurique VII est réduit par l'amalgame de sodium en anion VIII utilisé in situ, un mélange des complexes  $\eta^3$ -allyliques Xa et Xb [12] est obtenu par réaction avec le bromure d'allyle.

L'examen de la modification des fréquences  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NO})$  de VIII (Tableau 1) apportée par un changement de solvant indique la présence de plusieurs paires d'ions en équilibre, l'anion 1 a le même comportement [13]. La protonation de VIII en présence de triphenyl phosphine conduit rapidement à l'hydrure V\*. Parmi les réactions de ce complexe sa réactivité vis à vis des acides est à noter. Le traitement de V par  $\text{HBF}_4$  anhydre sous CO, en présence d'un excès de triphénylphosphine, permet d'obtenir le complexe XI [15] (Rdt 55%)\*. La même réaction effectuée sous argon conduit à un complexe XII dont la structure n'est pas définitivement établie et qui fait actuellement l'objet d'une recherche approfondie. On remarque cependant que le déplacement vers les hautes fréquences des  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NO})$  de XII, comparées à celles de V, est compatible avec l'existence d'une charge positive sur le groupe métallique [18] (un effet analogue est constaté dans le cas de complexes nitrosyles de l'osmium [19,20]). Ce complexe XII est très sensible au milieu aqueux et il reforme le cation XI par réaction avec CO dans le chlorure de méthylène à  $35^\circ\text{C}$ .

Enfin nous avons constaté que l'hydrure V est réduit par l'amalgame de sodium pour former un anion IX extrêmement oxydable. Sa structure est proposée sur la base de la comparaison de ses fréquences  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NO})$  avec celles des anions I et VIII (dans la séquences  $\text{I} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{IX}$  on observe, comme dans d'autres séries [21,22], l'effet habituel du déplacement vers les faibles fréquences).

\*Dans le Schéma 1, l'hydrure IV (non détecté) est supposé être le composé intermédiaire résultant de la protonation de VIII.

\*\*Le traitement de l'anion I dans le THF par  $\text{HBF}_4$  anhydre en présence de triphenyl phosphine conduit aussi à l'anion XI avec des rendements variables de 20 à 50% suivant les conditions qui n'ont pas été optimisées.

ces des  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{NO})$  provenant du remplacement progressif d'un ligande CO par un ligande phosphoré plus électrodonneur [23]) et de ses réactions avec CO (transformation quantitative en anion VIII) ou le bromure d'allyle avec lequel il réagit instantanément (nucléophilie élevée) pour former le complexe  $\eta^3$ -allylique Xb comme seul complexe organométallique carbonylé.

## Remerciement

Les auteurs remercient vivement le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie du Canada ainsi que l'Université d'Ottawa pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois.

## Références

- 1 I. Wender, P. Pino (Eds.), *Organic Syntheses via metal carbonyls, Volume II*, Wiley Interscience, 1977 Chapter II.
- 2 R.B. King, A.D. King, M.Z. Iqbal et C.C. Frazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1687.
- 3 I. Wender, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 14 (1976) 97.
- 4 J.W. Rathke et H.M. Feder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3623.
- 5 F. Secl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 6 W. Hieber et H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 320 (1963) 91.
- 7 D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231.
- 8 H.D. Kaesz et R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231.
- 9 M. Casey et A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2258.
- 10 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1275.
- 11 A.J. Cleland, S.A. Friedhouse, B.H. Freeland, C.D.M. Mann et R.J. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 736.
- 12 G. Carducci et A. Foffani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1808.
- 13 K.H. Pannel, Yu. Sen. Chen et K.L. Belknap, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 362.
- 14 J.E. Mahlen, D.H. Gibson et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3959.
- 15 G.R. Crooks et B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1238.
- 16 *Inorg. Syntheses*, 8 (1966) 186.
- 17 D.W. McBride, S.L. Stafford et F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 386.
- 18 E.W. Abel et S.P. Tyfield, *Advan. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 117.
- 19 B.F.G. Johnson et J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 478.
- 20 G.R. Clark, K.R. Grundy, W.R. Roper, J.M. Waters et K.R. Whittle, *Chem. Commun.*, (1972) 119.
- 21 B.F.G. Johnson et J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1269.
- 22 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1220.
- 23 C.A. Tollman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.