

Journal of Organometallic Chemistry, 219 (1981) 115–124
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES OLEFINIQUES DU RUTHENIUM

V *. STRUCTURE CRISTALLINE ET ETUDE RMN DE [RuClH(cod)(pyridine)₂]

C. POTVIN, J.-M. MANOLI, G. PANNETIER,

*Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse,
75005 Paris (France)*

et N. PLATZER

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu,
75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 7 avril 1981)

Summary

The complexes [RuClH(cod)(amine)₂] undergo amine exchange reactions with pyridine, γ -picoline or 4-(dimethylamino)pyridine. The crystal structure of [RuClH(cod)(py)₂] has been determined from three-dimensional X-ray data. It crystallizes in space group $P2_1/n$ of the monoclinic system; a 11.278(5); b 10.619(9); c 14.231(4) Å; β 90.34(3)°; $Z = 4$. The structure was solved by standard heavy atom methods and has been refined by least squares to a conventional R factor of 0.038 based on 5535 reflections. The coordination geometry around the ruthenium atom is octahedrally distorted with *cis*-aminepyridine ligands, the chloro and hydrido ligands being *trans* to each other and the cyclo-octadiene moiety bound through the two double bonds. Principal bond lengths are: Ru—H 1.60(3); Ru—Cl 2.584(1), Ru—N 2.167(2) and 2.153(2) Å.

¹H and ¹³C NMR data are presented for the three complexes. The ¹³C NMR shifts of the olefin group indicate a large degree of π -back-bonding.

Résumé

La réaction d'échange des coordinats aminés dans les complexes de formule [RuClH(cod)(amine)₂] a été étudiée avec la pyridine, la γ -picoline et la diméthyl-amino-4-pyridine. Les produits ainsi obtenus possèdent en solution une stabilité suffisante pour une étude en RMN.

La structure cristalline d'un de ces composés [RuClH(cod)(py)₂] a été déter-

* Pour la partie IV voir ref. 2.

minée. Il cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ avec: a 11.278(5); b 10.616(9); c 14.231(4) Å; β 90.34(3)° et $Z = 4$. L'affinement par moindres carrés (sur 5535 réflexions) conduit à des valeurs de $R = 0.038$ et $R_p = 0.048$. La géométrie autour de l'atome de ruthénium est celle d'un pseudo-octaèdre avec les atomes de chlore et d'hydrogène en *trans* l'un de l'autre et les deux coordinats pyridine en *cis* l'un de l'autre. Principales distances: Ru—H 1.60(3); Ru—Cl 2.548(1); Ru—N 2.167(2) et 2.153(2) Å.

L'étude RMN (^1H et ^{13}C) menée sur les trois complexes a permis de mettre en évidence une liaison de rétrocoordination entre les doubles liaisons de l'oléfine et le métal central plus forte que dans les complexes dichloro apparentés $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{amine})_2]$.

Introduction

La mise en solution dans la pyridine des complexes $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{amine})_2]$ (avec amine = pipéridine, cyclohexylamine ou diméthylamine) permet par réaction d'échange du coordinat aminé avec la pyridine d'obtenir à température ambiante le complexe $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{py})_2]$ [1]. Une étude structurale par diffraction X d'un complexe de type $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{amine})_2]$ (avec amine = pipéridine) a déjà été menée [2]. La transformation ou l'insolubilité dans les solvants usuels de la RMN de ces derniers complexes empêche toute étude en solution et par conséquent limite toute prévision de configuration.

Par contre le complexe $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{py})_2]$ ainsi que les complexes obtenus en remplaçant la pyridine par la picoline ou la diméthylamino-4-pyridine subissent une altération suffisamment lente après dissolution pour qu'une étude en solution par RMN ^1H et ^{13}C soit entreprise. Simultanément il nous a semblé intéressant d'obtenir sur l'un de ces complexes hydruro du ruthénium (amine = Py) des informations structurales à l'état solide.

Partie expérimentale

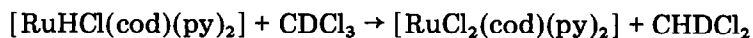
Préparation de $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{py})_2]$

Tous les solvants et amines sont distillés en atmosphère d'azote. Les complexes $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{amine})_2]$ ont été préparé comme précédemment décrit [1,2]. Le composé $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{py})_2]$ est obtenu directement cristallisé avec un rendement de 50% par réaction de $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$ (10^{-3} mole) avec la pyridine (1.5 ml) après 15 h de réaction à 20°C en atmosphère d'azote. Toute tentative de recristallisation de ce complexe entraîne une décomposition.

Etude spectrométrique

L'enregistrement des spectres RMN ^1H et ^{13}C a été effectué dans CDCl_3 à 0°C et -55°C à l'aide d'un appareil Varian XL100 au groupement régional de mesures physiques de Paris-Centre. Les solutions (0.15 M) ont été préparées sous pression réduite du solvant par piégeage du CDCl_3 vers -196°C dans le tube RMN, ce dernier est ensuite scellé et la dissolution effectuée par réchauffement du tube à une température voisine de 0°C juste avant l'enregistrement du spectre. Aux températures plus élevées la transformation en solution du complexe est rapide.

Ainsi à 22°C la réaction de décomposition suivante est observée dans le chloroforme:



Celle-ci est totale en 1 h à 30°C. Le complexe dichloro obtenu peut également être synthétisé à partir du polymère $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ et de la pyridine [3].

Etude cristallographique

Les cristaux de $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{py})_2]$ appartiennent au système monoclinique. Les extinctions systématiques observées conduisent à envisager le groupe $P2_1/n$. Les paramètres de maille sont a 11.278(5), b 10.616(9), c 14.231(4) Å et β 90.34(3)°. La masse volumique mesurée par flottaison dans une solution aqueuse de bromure de zinc (D_m 1.51 g/cm³) est en accord avec l'existence de quatre groupements formulaires par maille (D_c 1.57 g/cm³). Un cristal de forme bipyramidale à base rectangle a été utilisé pour enregistrer 8089 réflexions à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1100 (rayonnement Mo- K_α et $2.5^\circ < \theta < 36^\circ$). Les conditions de mesure sont comparables à celles décrites précédemment [3]. Le coefficient linéaire d'absorption étant pour le rayonnement Mo- K_α de l'ordre de 10.1 cm⁻¹ les corrections d'absorption ont été négligées. Les réflexions pour lesquelles $F_0^2 < 3\sigma(F_0^2)$ ont été éliminées. 5535 réflexions indépendantes, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été conservées pour la détermination de la structure.

La structure a été résolue en suivant le protocole précédemment développé [3] l'utilisation de la fonction de Patterson et des sections de "Fourier-différence" a permis de localiser les atomes de Ru, Cl, N et C. Les vingt-deux atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été repérés sur les sections de "Fourier-différence" en accord avec leurs positions théoriques calculées. L'atome d'hydrogène lié à l'atome de ruthénium a été localisé sans trop de difficulté. Ils ont été inclus dans l'affinement avec un facteur de température isotrope fixe égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. Deux cycles d'affinement sur les paramètres de position de tous les atomes d'hydrogène suivi d'un cycle comprenant l'ensemble des paramètres des atomes de Ru, Cl, N, C ainsi que les paramètres de position de l'atome d'hydrogène lié au métal ont fait converger les coefficients de corrélation R et R_p respectivement à 0.038 et 0.048 pour 5535 réflexions*. Les coordonnées atomiques et les facteurs de températures des atomes sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

Résultats et discussion

Etude cristallographique

Les principales distances interatomiques et une sélection d'angles caractéristiques sont donnés dans le Tableau 3. La Fig. 1 représente une vue perspective de

* La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès des auteurs. Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Nous avons utilisé les programmes suivants: AFFINE adaptation de ORFLS (W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy, 1961), programme d'affinement par moindres carrés en matrice complète, GEST pour le calcul des séries de FOURIER; DISTAL, adaptation de ORFFE (W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy, 1964), pour le calcul des distances interatomiques et des angles; ORTEP de C.K. Johnson (1965) pour représenter les structures.

TABLEAU 1

POSITIONS ET PARAMETRES THERMIQUES DES ATOMES DANS [RuCH(C₈H₁₂)(C₅H₅N)₂]Les coefficients β_{ij} des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont ceux de l'expression: $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$

| Atome | x | y | z | $10^4 \beta_{11}$ | $10^4 \beta_{22}$ | $10^4 \beta_{33}$ | $10^4 \beta_{12}$ | $10^4 \beta_{13}$ | $10^4 \beta_{23}$ |
|-------|------------|------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ru | 0.43165(2) | 0.54733(2) | 0.24976(2) | 56.6(1) | 55.5(1) | 27.2(1) | -1.2(1) | 4.5(1) | 0.2(1) |
| Cl | 0.49268(7) | 0.78103(7) | 0.23488(5) | 98.9(6) | 66.2(5) | 49.0(3) | -11.1(4) | 16.5(3) | 2.4(3) |
| N(1) | 0.3128(2) | 0.5984(2) | 0.3626(1) | 65(2) | 75(2) | 38(1) | 3(1) | 9(1) | 2(1) |
| N(2) | 0.2965(2) | 0.5938(2) | 0.1481(1) | 67(2) | 73(2) | 34(1) | 8(1) | 0(1) | -3(1) |
| C(1) | 0.3166(2) | 0.7118(3) | 0.4047(2) | 83(2) | 85(2) | 38(1) | 3(1) | 7(1) | -11(2) |
| C(2) | 0.2464(3) | 0.7421(3) | 0.4812(2) | 108(3) | 118(3) | 39(1) | 29(2) | 9(1) | -13(2) |
| C(3) | 0.1695(3) | 0.6546(4) | 0.5166(2) | 96(3) | 150(4) | 41(2) | 45(3) | 19(1) | 10(2) |
| C(4) | 0.1635(3) | 0.5403(3) | 0.4736(2) | 89(2) | 130(4) | 56(2) | 8(2) | 30(2) | 20(2) |
| C(5) | 0.2352(3) | 0.5134(3) | 0.3973(2) | 86(2) | 89(2) | 50(1) | -8(2) | 23(1) | 5(2) |
| C(6) | 0.3177(3) | 0.6679(3) | 0.0732(2) | 84(2) | 100(3) | 43(1) | 10(2) | -1(1) | 10(1) |
| C(7) | 0.2335(3) | 0.6948(3) | 0.0058(2) | 127(3) | 108(3) | 48(1) | 19(3) | -19(2) | 5(2) |
| C(8) | 0.1221(3) | 0.6445(3) | 0.0141(3) | 121(3) | 97(3) | 75(2) | 24(3) | -44(2) | -12(2) |
| C(9) | 0.0987(3) | 0.5692(3) | 0.0896(3) | 84(3) | 95(3) | 82(2) | 7(2) | -25(2) | -18(2) |
| C(10) | 0.1862(2) | 0.5444(2) | 0.1551(2) | 69(2) | 79(2) | 58(2) | 1(2) | -5(1) | -15(1) |
| C(11) | 0.5245(2) | 0.4210(3) | 0.3458(2) | 75(2) | 82(2) | 39(1) | 2(2) | 1(1) | 14(1) |
| C(12) | 0.5800(2) | 0.5391(3) | 0.3463(2) | 74(2) | 94(3) | 31(1) | -4(2) | -6(1) | 3(1) |
| C(13) | 0.6941(3) | 0.5688(3) | 0.2953(2) | 70(2) | 121(3) | 42(1) | -17(2) | -9(1) | 3(2) |
| C(14) | 0.6959(2) | 0.5250(3) | 0.1933(2) | 58(2) | 111(3) | 47(1) | -10(2) | 9(1) | 5(1) |
| C(15) | 0.5727(2) | 0.5193(3) | 0.1489(2) | 64(2) | 82(2) | 33(1) | 3(2) | 8(1) | -1(1) |
| C(16) | 0.4994(2) | 0.4130(3) | 0.1493(2) | 62(2) | 80(2) | 40(1) | 6(2) | 2(1) | -14(1) |
| C(17) | 0.5306(3) | 0.2888(3) | 0.1966(2) | 87(2) | 71(2) | 71(2) | 8(2) | 5(2) | -16(2) |
| C(18) | 0.5793(3) | 0.3075(3) | 0.2959(2) | 91(2) | 73(2) | 66(2) | 13(2) | 3(2) | 14(2) |

TABLEAU 2

POSITIONS DES ATOMES D'HYDROGENE DANS [RuClH(C₈H₁₂)(C₅H₅N)₂]

(H(C(...)) et H*(C(...)) sont deux atomes liés au même atome de carbone)

| Atome | x | y | z | B (Å ²) |
|-----------|------------|------------|-------------|---------------------|
| H(C(1)) | 0.3753(35) | 0.7737(39) | 0.3839(29) | 3.5 |
| H(C(2)) | 0.2565(39) | 0.8242(46) | 0.5225(30) | 4.4 |
| H(C(3)) | 0.1242(40) | 0.6832(44) | 0.5798(33) | 4.8 |
| H(C(4)) | 0.1020(42) | 0.4763(44) | 0.4894(36) | 4.7 |
| H(C(5)) | 0.2385(39) | 0.4282(40) | 0.3594(31) | 4.0 |
| H(C(6)) | 0.3934(38) | 0.6869(42) | 0.0629(30) | 3.9 |
| H(C(7)) | 0.2641(44) | 0.7484(43) | -0.0301(34) | 4.9 |
| H(C(8)) | 0.0635(43) | 0.6631(46) | -0.0333(34) | 5.2 |
| H(C(9)) | 0.0145(45) | 0.5335(42) | 0.1103(36) | 4.9 |
| H(C(10)) | 0.1686(39) | 0.4805(37) | 0.2074(32) | 3.7 |
| H(C(11)) | 0.4662(36) | 0.3988(42) | 0.3989(30) | 3.4 |
| H(C(12)) | 0.5645(36) | 0.6076(42) | 0.4036(33) | 3.3 |
| H(C(13)) | 0.7585(41) | 0.5234(41) | 0.3269(31) | 3.9 |
| H*(C(13)) | 0.7181(37) | 0.6629(40) | 0.2937(30) | 3.9 |
| H(C(14)) | 0.7388(40) | 0.4435(37) | 0.1807(31) | 3.7 |
| H*(C(14)) | 0.7361(37) | 0.5955(43) | 0.1610(29) | 3.7 |
| H(C(15)) | 0.5687(37) | 0.5794(38) | 0.0974(30) | 3.1 |
| H(C(16)) | 0.4394(35) | 0.4090(42) | 0.0911(30) | 3.2 |
| H(C(17)) | 0.5968(40) | 0.2400(42) | 0.1542(32) | 4.4 |
| H*(C(17)) | 0.4574(40) | 0.2286(44) | 0.2099(33) | 4.4 |
| H(C(18)) | 0.6692(40) | 0.3118(44) | 0.2819(32) | 4.3 |
| H*(C(18)) | 0.5578(40) | 0.2249(45) | 0.3256(32) | 4.3 |
| H(Ru) | 0.3641(30) | 0.4156(32) | 0.2583(22) | 2.4 |

la molécule. L'examen des distances intermoléculaires permet de mettre en évidence une courte distance H(C(2))...H*(C(14)) de 2.16(6) Å bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals pour l'hydrogène [4]. De plus, on peut également noter une autre courte distance entre atomes non liés Cl...H(C(3)) de 2.69(5) Å les autres contacts intermoléculaires H...H étant voisins de 2.30 Å. On peut en conclure que la structure de ce complexe consiste en un arrangement de groupements formulaires [RuClH(cod)(py)₂] dont la cohésion cristalline est assurée par des forces de type Van der Waals.

L'environnement du métal est un pseudo-octaèdre identique à celui précédemment décrit pour [RuClH(cod)(pip)₂] [2] et ne possédant aucune symétrie. Le plan équatorial est constitué par les deux atomes d'azote des ligands pyridine et par les centres des deux doubles liaisons de la dioléfine. L'atome de ruthénium est éloigné de 0.158 Å de ce plan.

Comme le montre le Tableau 3, dans ce composé l'angle H(Ru)—Ru—Cl (167(1)°) est un peu plus grand que dans le complexe équivalent avec la pipéridine. La contrainte d'origine stérique imposée par le dioléfine est, dans ce cas, contrebalancée par les contacts intramoléculaires particulièrement courts entre H(Ru) ou Cl et les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du ligand aminé (H(Ru)...H(C(5)) 2.03(6) Å; Cl...H(C(1)) 2.51(4) Å).

Le ligand hydruro est à 1.60(3) Å du métal, cette distance entre dans l'intervalle des distances Ru^{II}—H habituellement relevées [5—8]. De plus la grande valeur de la distance Ru^{II}—Cl (2.584(1) Å) vient corroborer les observations [2] sur

TABLEAU 3

SELECTION DE DISTANCES ET D'ANGLES DANS $\text{RuCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

(Pyridine C(1) à C(5) et C(6) à C(10), cyclooctadiène C(11) à C(18); Ct(1) et Ct(2) sont respectivement les milieux des doubles liaisons C(11)—C(12) et C(15)—C(16))

Distances (Å)

| | | | | | |
|----------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| Ru—Cl | 2.584(1) | N(1)—C(1) | 1.344(3) | C(11)—C(12) | 1.401(4) |
| Ru—N(1) | 2.167(2) | N(1)—C(5) | 1.351(3) | C(15)—C(16) | 1.399(4) |
| Ru—N(2) | 2.153(2) | C(1)—C(2) | 1.388(4) | C(11)—C(18) | 1.531(4) |
| Ru—C(11) | 2.179(2) | C(2)—C(3) | 1.369(5) | C(12)—C(13) | 1.515(4) |
| Ru—C(12) | 2.160(2) | C(3)—C(4) | 1.361(5) | C(13)—C(14) | 1.525(4) |
| Ru—C(15) | 2.169(2) | C(4)—C(5) | 1.388(4) | C(14)—C(15) | 1.525(4) |
| Ru—C(16) | 2.163(2) | | | C(16)—C(17) | 1.521(4) |
| Ru—H(Ru) | 1.60(3) | N(2)—C(6) | 1.347(3) | C(17)—C(18) | 1.526(5) |
| Ru—Ct(1) | 2.053 | N(2)—C(10) | 1.354(3) | | |
| Ru—Ct(2) | 2.050 | C(6)—C(7) | 1.376(4) | | |
| | | C(7)—C(8) | 1.370(5) | | |
| | | C(8)—C(9) | 1.367(5) | | |
| | | C(9)—C(10) | 1.379(4) | | |

Distances (Å) entre atomes non liés

| | | | | | |
|-----------------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| <i>(a) Intramoléculaire</i> | | | | | |
| H(Ru)...H(C(5)) | 2.03(6) | H(Ru)...H(C(10)) | 2.42(6) | H(Ru)...C(10) | 2.83(3) |
| H(Ru)...C(16) | 2.18(3) | H(Ru)...H(C(16)) | 2.53(6) | Cl...H(C(1)) | 2.51(4) |
| H(Ru)...C(11) | 2.19(3) | H(Ru)...C(17) | 2.48(3) | Cl...H(C(6)) | 2.86(5) |
| H(Ru)...H(C(11)) | 2.31(5) | H(Ru)...C(5) | 2.67(3) | H(C(6))...H(C(15)) | 2.33(6) |
| H(Ru)...H*(C(17)) | 2.35(6) | H(Ru)...C(18) | 2.73(3) | H(C(5))...H(C(10)) | 2.36(7) |
| <i>(b) Intermoléculaire</i> | | | | | |
| H(C(3))...Cl | 2.69(5) | H(C(2))...H*(C(14)) | 2.16(6) | H*(C(13))...H(C(18)) | 2.31(6) |
| H(C(10))...Cl | 2.91(5) | H*(C(13))...H(C(17)) | 2.36(6) | H(C(7))...H(C(17)) | 2.37(7) |
| H(C(9))...H*(C(18)) | 2.37(7) | | | | |

Angles (deg.)

| | | | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|-----------------|----------|
| Cl—Ru—N(1) | 89.24(5) | C(1)—N(1)—C(5) | 117.0(2) | C(6)—N(2)—C(10) | 116.9(2) |
| Cl—Ru—N(2) | 85.00(6) | N(1)—C(1)—C(2) | 122.7(3) | N(2)—C(6)—C(7) | 123.2(3) |
| N(1)—Ru—N(2) | 90.14(7) | C(1)—C(2)—C(3) | 119.8(3) | C(6)—C(7)—C(8) | 119.2(3) |
| N(1)—Ru—H(Ru) | 82(1) | C(2)—C(3)—C(4) | 118.0(3) | C(7)—C(8)—C(9) | 118.5(3) |
| N(2)—Ru—H(Ru) | 85(1) | C(3)—C(4)—C(5) | 120.5(3) | C(8)—C(9)—C(10) | 120.1(3) |
| Ct(1)—Ru—Ct(2) | 86.5 | C(4)—C(5)—N(1) | 122.0(3) | C(9)—C(10)—N(2) | 122.0(3) |
| C(12)—C(11)—C(18) | 121.7(2) | C(12)—C(13)—C(14) | 114.1(2) | | |
| C(11)—C(12)—C(13) | 124.3(2) | C(13)—C(14)—C(15) | 112.9(2) | | |
| C(15)—C(16)—C(17) | 124.5(2) | C(16)—C(17)—C(18) | 112.3(2) | | |
| C(16)—C(15)—C(14) | 124.5(2) | C(17)—C(18)—C(11) | 112.8(2) | | |

l'allongement de la liaison métal—chlore dû à la position en *trans* du ligand hydruro.

La coordination du cyclooctadiène (complexé dans la forme bateau) au ruthénium se fait selon la théorie admise de la liaison métal—oléfine [9,10]. Les longueurs des liaisons simples C—C et les angles de liaisons ne s'écartent pas des valeurs moyennes observées dans d'autres complexes contenant ce même ligand coordonné (de façon non symétrique) à un métal lourd. Les doubles liaisons C=C: 1.401(4) et 1.399(4) Å subissent un allongement déjà observé dans des composés analogues [2,3].

Par contre, nous avons mis en évidence une différence significative pour les

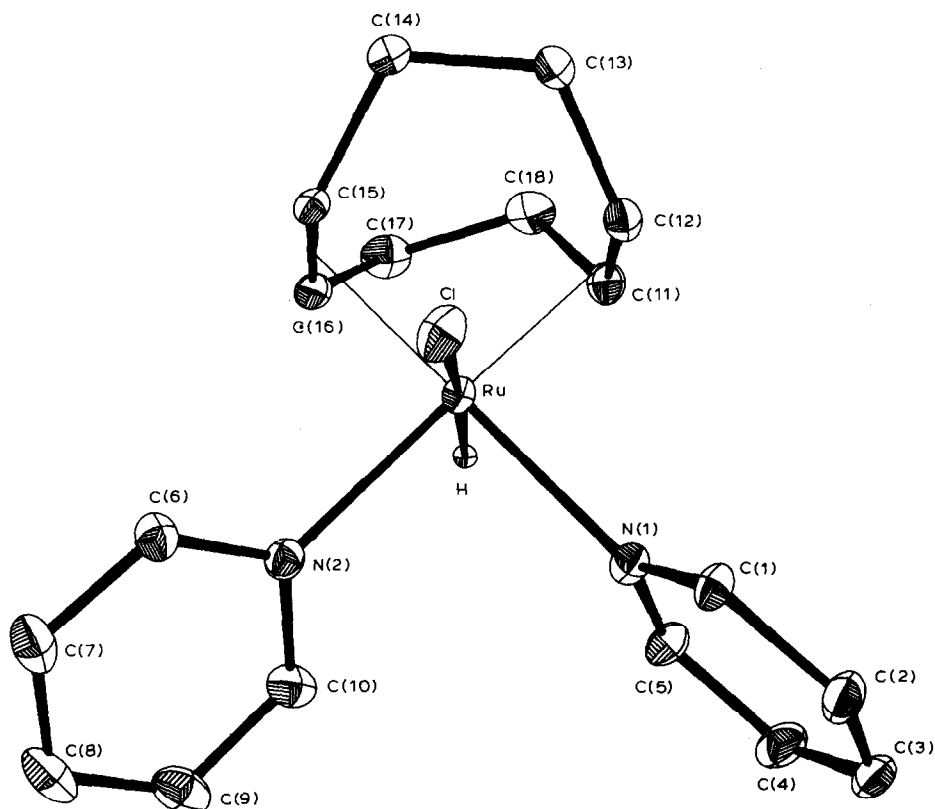


Fig. 1. Molécule de $\text{RuClH}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5\text{H})_2$.

longueurs de liaison $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{N}$ par rapport aux liaisons de même type dans $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$ [2]. Pour expliquer le raccourcissement de la longueur des liaisons $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{N}$ on peut invoquer l'intervention entre le métal central et la pyridine d'une liaison de rétrocoordination déjà mise en évidence en solution

TABLEAU 4

EQUATIONS DES PLANS MOYENS, ECARTS DES ATOMES A CES PLANS, ANGLES DIEDRES ENTRE LES PLANS

| Atomes définissant le plan | Plan | A ^a | B | C | D |
|-------------------------------------|------|----------------|--------|--------|--------|
| N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) | I | -0.707 | 0.339 | -0.620 | 3.512 |
| N(2), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) | II | 0.291 | -0.799 | -0.525 | 5.177 |
| N(1), N(2), Ct(1), Ct(2) | III | 0.433 | 0.899 | -0.051 | -6.988 |

Angles dièdres (degrés) entre les plans, tous les angles sont pris inférieurs à 90°
 (I, II) = 81.3° ; (I, III) = 88.2° ; (II, III) = 55.5°

Distances (Å) des atomes au plan moyen

| | |
|----------|---|
| Plan I | N(1) = -0.005; C(1) = 0.004; C(2) = 0.003; C(3) = -0.009; C(4) = 0.004; C(5) = 0.005 |
| Plan II | N(2) = -0.002; C(6) = 0.000; C(7) = 0.001; C(8) = 0.000; C(9) = -0.003; C(10) = 0.003 |
| Plan III | N(1) = -0.025; N(2) = 0.025; Ct(1) = 0.027; Ct(2) = -0.027; Ru = 0.158 |

^a Equation des plans: $Ax + By + Cz + D = 0$ dans le système d'axes orthonormés $a, c^* \wedge a, c^*$.

TABLEAU 5
 DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS ET DES ATOMES DE CARBONE DANS [RuCH(cod)L₂]
 (Valeurs (δ) en ppm, référence TMS, solvant CDCl₃ à -55°C; la précision des pointés des centres des signaux est de ±0.05 ppm en RMN ¹H)

| | Amine | | | Cyclooctadiène | | | Hydrure |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|--------------------------------|---------|
| | CH _α ^a | CH _β | CH _γ | CH ₃ | CH | CH ₂ | |
| <i>RMN</i> ¹ H | | | | | | | |
| L = pyridine | 8.49 ^b | 7.15 | 7.54 | | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 9.20 | 7.15 | 7.55 | | 3.00 | 2.90 ^c , 2.35, 1.75 | -5.40 |
| L = γ-picoline | 8.31 ^b | 6.97 | | 2.29 | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 9.05 | 7.00 | | 2.30 | 3.00 | 2.90 ^c , 2.30, 1.75 | -5.50 |
| L = 4-diméthylaminopyridine | 8.20 | 6.40 | | 2.90 | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 8.50 | 6.30 | | 3.00 | 3.00 | 2.85 ^c , 2.25, 1.75 | -5.65 |
| <i>RMN</i> ¹³ C | | | | | | | |
| L = pyridine | 149.8 | 123.8 | 135.9 | | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 150.0 ^b | 124.3 | 136.5 | | | | |
| L = γ-picoline | 153.5 | 124.1 | 135.5 | | 72.9, 70.2 | 32.8, 28.9 | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 149.4 | 124.7 | 147.1 | 20.8 | | | |
| L = 4-diméthylaminopyridine | 149.7 ^b | 125.3 | 147.7 | 21.5 | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 153.3 | 125.3 | 147.3 | 20.9 | 72.7, 70.1 | 33.0, 29.1 | |
| L = 4-diméthylaminopyridine | 149.0 | 105.9 | 153.5 | 38.0 | | | |
| [RuCH(cod)L ₂] | 149.5 ^d | 106.3 | 153.8 | 38.7 | | | |
| | 153.0 | 106.8 | 153.0 | 39.0 | 71.5, 69.6 | 33.3, 29.3 | |

^a Il s'agit de l'atome de carbone en α de l'atome d'azote de la pyridine. ^b Solvant CCl₄ [16]. ^c Epaulement. ^d Solvant CCl₄.

dans un autre complexe du ruthénium $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{ClO}_4)_2$ [11].

Les angles et les longueurs de liaisons dans les cycles pyridine sont ceux que l'on retrouve habituellement dans de tels ligands. Les cycles pyridine sont très proches de la planéité (plans I et II dans le Tableau 4). Les angles dièdres formés entre le plan équatorial (plan III) et les plans des cycles sont bien différents (88.2° et 55.5°). De plus les deux cycles aminés font entre eux un angle dièdre de 81.3° . On peut interpréter ce phénomène comme une répulsion intramoléculaire; en effet, nous avons observé des contacts particulièrement courts entre les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone des cycles pyridine et les ligands hydruro et chlore (Tableau 3).

Etude par spectrométrie RMN

Nous avons constaté l'identité des spectres RMN ^1H et ^{13}C du complexe $[\text{RuClH}(\text{cod})(\text{Py})_2]$ à 0°C et -55°C . Les déplacements chimiques sont reportés dans le Tableau 5. Ils sont compatibles avec l'existence en solution d'un isomère identique à celui observé à l'état solide.

L'asymétrie liée à la présence de deux ligands différents H et Cl se reflète clairement dans le spectre RMN ^{13}C du ligand cyclooctadiène: deux signaux pour les atomes de carbone éthyléniques, deux signaux pour les atomes de carbone aliphatiques. On n'observe par contre aucune différenciation entre les ligands pyridine qui semblent donc animés en solution d'un mouvement de libration.

En RMN ^1H le proton hydruro est observé à très haut champ ($\delta -5.40$ ppm); des déplacements chimiques de même signe et de même ordre de grandeur ont été relevés dans les complexes cationiques $[\text{RuH}(\text{cod})\text{L}_3]^+$ (L = pyridine $\delta -3$ ppm, L = picoline, $\delta -2.5$ ppm; L = N_2H_4 , $\delta -5.3$ ppm) [12,13]. Le spectre RMN des protons cyclooctadiène est plus difficile à analyser par suite de l'existence de multiples couplages. Il présente trois massifs assez larges centrés à 2.95 (6 H), 2.35 (2 H) et 1.75 ppm (4 H). La dissymétrie du premier massif peut s'expliquer par le recouvrement partiel d'un signal assez étroit à 3.0 ppm (4 H) et d'un signal plus large à 2.90 ppm (2 H). Le massif à 1.75 ppm très étalé semble également résulter du recouvrement partiel de deux signaux larges 1.83 ppm (2 H) et 1.68 ppm (2 H). Des expériences de découplage montrent que les protons les plus blindés (1.75 ppm) sont géminés aux protons qui résonnent à 2.35 ou 2.90 ppm. L'enregistrement d'une série de spectre RMN ^{13}C avec irradiation sélective des protons a permis d'établir la correspondance suivante: atomes oléfiniques ^{13}C 72.9 et 70.2 ppm, ^1H 3 ppm; atomes aliphatiques ^{13}C 32.8 ppm, ^1H 1.75 et 2.35 ppm et ^{13}C 28.9 ppm, ^1H 1.75 et 2.90 ppm.

La RMN se prête particulièrement bien à l'étude du phénomène de rétrocoordination [14–17]. Ainsi les très forts déplacements vers les champs forts des atomes oléfiniques (^1H et ^{13}C) du cyclooctadiène par rapport au ligand libre prouvent l'existence d'une très importante rétrocoordination du métal vers l'oléfine. Le blindage des atomes de carbone dans les trois complexes hydruro ($\Delta\delta$ de l'ordre de -56 ppm) est plus important que celui observé précédemment pour les complexes dichloro $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{amine})_2]$ ($\Delta\delta -40$ ppm) [3].

Nous avons rassemblé également dans le Tableau 5 les déplacements chimiques des protons et des atomes de carbone du ligand aminé dans $[\text{RuClH}(\text{cod})\text{L}_2]$ (L = pyridine substituée par un groupement électrodonneur:

CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). L'impossibilité de synthétiser d'autres complexes de même type avec des substituants électroaccepteurs (CN ou COCH_3) ainsi que les faibles variations des déplacements chimiques ne nous a pas permis comme le suggèrent de nombreux auteurs [15–17] de trancher sur l'existence d'une liaison de rétro-coordination entre le métal et le ligand aminé.

Bibliographie

- 1 C. Potvin et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 783.
- 2 C. Potvin, J.-M. Manoli, G. Pannetier et R. Chevalier, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 57.
- 3 C. Potvin, J.-M. Manoli, G. Pannetier, R. Chevalier et N. Platzter, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 273.
- 4 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley, New-York, 1972, p. 120.
- 5 L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1317.
- 6 F.A. Cotton, D.L. Hunter et B.L. Frenz, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 155.
- 7 K.D. Schramm et J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3287.
- 8 L.D. Brown, S.D. Robinson, A. Sahajpal et J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2728.
- 9 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) 18.
- 10 J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2935.
- 11 P. Ford, D.F.P. Rudd, R. Gaunder et M. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1187.
- 12 J.J. Hough et E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 371.
- 13 T.V. Ashworth, E. Singleton et J.J. Hough, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1809.
- 14 J.L. Templeton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4906.
- 15 J.M. Malin, C.F. Schmidt et H.E. Toma, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2924.
- 16 D.K. Lavalley, M.D. Baughman et M.P. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 718.
- 17 J.E. Figard, J.V. Paukstelis, E.F. Byrne et J.D. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8417.