

Preliminary communication

NOUVEAUX COMPOSES HETEROTRINUCLEAIRES FER–RUTHENIUM A PONTES HYDROXO ET HYDRURO

DENIS F. JONES et PIERRE H. DIXNEUF

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 16 janvier 1981)

Summary

Two new types of heteropolymetallic complexes $\text{FeRu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ and $\text{FeRu}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ have been obtained in acetone and isopropanol, respectively, from the reaction of $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ complexes with bases. They contained a Ru–Fe–Ru bent-chain with the bridging groups holding the ruthenium atoms.

Introduction

Les composés polynucléaires à ligands hydruro ou hydroxo sont des intermédiaires possibles pour les transformations de l'oxyde de carbone catalysées par les clusters telles que ses réactions d'hydrogénation [1] ou son oxydation par l'eau en milieu basique [2]. Des composés hétéropolymétalliques contenant des ponts hydroxo n'ont pas encore été décrits [3] et bon nombre des dérivés hydruropolymétalliques connus résultent de la protonation d'espèces anioniques [3].

Le but de cette note est de présenter la synthèse de deux nouveaux types de complexes à liaisons ruthenium–fer et à ponts hydroxo $\text{FeRu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ ou à ponts mixtes hydruro et hydroxo $\text{FeRu}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$.

Résultats et discussion

Nous avons décrit récemment une méthode générale de préparation de dérivés trinucéaires de type $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ (I) contenant des ligands phosphorés L variés et résultant de la déhalogénéation partielle de complexes $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{arène})$ [4]. Le potentiel synthétique de ces dérivés pouvait résider dans la présence de ponts halogéno réactifs et nous avons examiné le comporte-

ment des dérivés I en milieu basique, dans des conditions voisines de la transformation $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

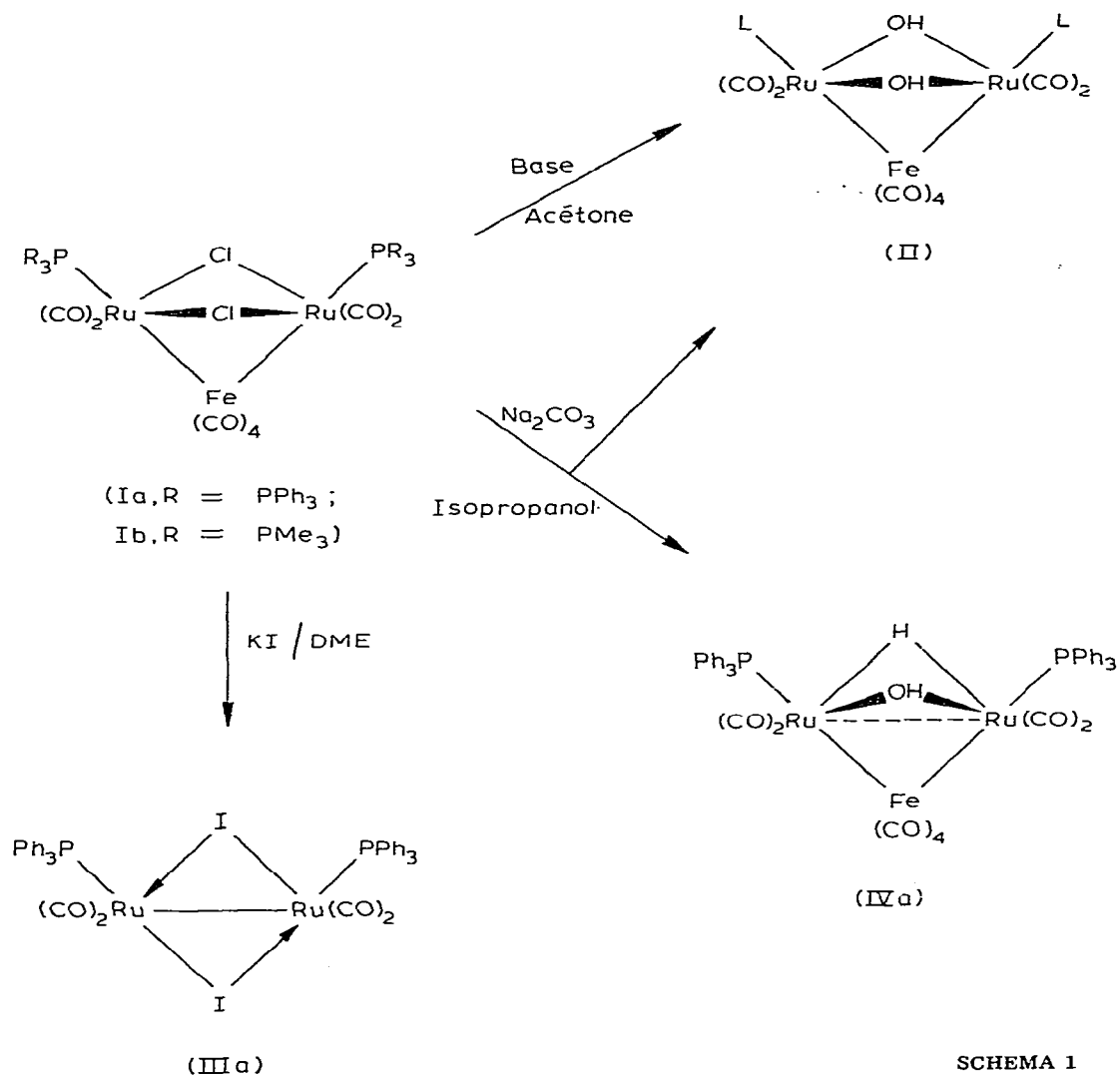
Le traitement des dérivés $\text{FeRu}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ (Ia, L = PPh_3 et Ib, L = PMe_3) par Na_2CO_3 aqueux (0.5 M), dans l'acétone au reflux, conduit essentiellement à un produit orange, stable à l'air, qui a pu être purifié par chromatographie sur couche épaisse de gel de silice et identifié respectivement aux dérivés IIa (65%, P.F. 180–185°C) et IIb (55%, P.F. 167–169°C) (Schéma 1). La structure proposée pour les dérivés II est basée sur les spectres IR qui montrent huit bandes dues à l'absorption des carbonyles et deux bandes dues à celle des hydroxyles (IR (Nujol); $\nu(\text{CO})$: IIa (2055, 2020, 1980, 1963, 1950, 1940, 1925 et 1908 cm^{-1}) et IIb (2043, 2020, 1975, 1955, 1903, 1895, 1878, 1867 cm^{-1}) et $\nu(\text{OH})$: IIa (3525 et 3575 cm^{-1}) et IIb (3640 et 3625 cm^{-1})). Le spectre de masse du dérivé volatile IIb montre le pic moléculaire m/e (M, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{FeRu}_2$: 669.798 (calc. 669.796)) et dans le spectre RMN (^1H) de IIb (CDCl_3) on observe un doublet à δ 1.45 ppm pour les deux ligands PMe_3 identiques ($^2J(\text{P-H}) = 10.7$ Hz) et un singulet à δ -2.16 ppm relatif aux protons équivalents des groupements μ -hydroxo et échangeables dans l'eau deutériée.

Cette substitution simple des deux ponts chloro par des ponts hydroxo dans les conditions douces est surprenante dans la mesure où des essais de substitution des mêmes ponts chloro, par action de KI dans le diméthoxyéthane, conduisent à la destruction de l'arrangement trinocléaires des dérivé I, à partir du dérivé Ia, un dérivé jaune est formé quantitativement et nous l'avons identifié au complexe binucléaire $\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ (IIIa), à liaison Ru-Ru (95%; p.f. 196–199°C; IR (nujol) 2026, 1986, 1956, 1945 cm^{-1} . Analyse: Trouvé: C, 43.37; H, 2.79; I, 21.12; Ru, 18.44. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ calc. C, 43.95; H, 2.74; I, 23.26; Ru, 18.49%) et dont la structure correspond à celle des dérivés analogues $\text{Ru}_2\text{I}_2(\text{CO})_4(\text{P-}t\text{-Bu}_2\text{R})_2$ [5]. L'élimination du groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$ au cours de la substitution des chlorures du dérivé Ia est vraisemblablement due à la grande taille des ions iodures qui ne peuvent s'inclore dans une entité $\text{FeRu}_2(\mu\text{-X})_2$.

Les mêmes dérivés II ont pu être obtenus à partir des dérivés I en milieu basique, dans les conditions légèrement différentes, telles que l'action de $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ dans l'acétone ou de Na_2CO_3 aqueux dans le diméthoxyéthane. Dans ces conditions, une accélération de la réaction de substitution est observée, mais sans modification notable du rendement.

L'action du carbonate de sodium aqueux sur le dérivé Ia, mais réalisée cette fois dans l'isopropanol au reflux, conduit à un résultat nouveau. Deux produits sont obtenus, et par chromatographie couche épaisse, on isole le dérivé attendu IIa (15%) et un produit rouge, stable à l'air, identifié à IVa (20%; P.F. 170–175°C) (Schéma 1). La structure proposée pour IVa s'appuie sur l'infrarouge (Nujol); $\nu(\text{OH})$ 3558 cm^{-1} et $\nu(\text{CO})$: 2058, 2022, 1990, 1970, 1960, 1935, et 1930 cm^{-1} et la RMN (^1H) que montre un singulet à $\delta = -1.71$ ppm (CDCl_3) du au proton échangeable dans D_2O du pont μ -hydroxo et un triplet à δ -10.55 ppm correspondant à un pont hydruro couplé avec les deux noyaux ^{31}P identiques ($^2J(\text{P-H})$ 4.2 Hz). De plus les analyses pondérales des dérivés II et IV correspondent aux compositions proposées.

La formation du dérivé IVa montre la dualité de substitution des ponts halo-



général des dérivés I et l'introduction du pont hydroxo résulte vraisemblablement de la simple substitution d'un pont chloro alors que celle de l'hydrure peut provenir de la β -élimination de l'entité $\text{RuOCH}(\text{CH}_3)_2$. La formation d'hydrures de ruthénium, à partir de dérivés halogénés dans l'isopropanol, a déjà pu être observée par Bennett et Coll. [6].

La géométrie du dérivé IVa, pour laquelle l'arrangement coudé Ru—Fe—Ru des dérivés I est conservée, ressemble en fait à celle du dérivé homotrinucléaire $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OMe})(\text{CO})_{10}$ dont la structure vient d'être déterminée [7] et qui méritera une comparaison avec celle du dérivé IVa.

La formation des dérivés II et IV et leur stabilité en présence de bases suggèrent qu'ils pourraient être des intermédiaires dans la catalyse par les dérivés I en milieu basique de la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [8].

Remerciements. Les auteurs remercient le CNRS pour son soutien et la DGRST pour l'attribution d'une bourse à D.F. Jones.

Bibliographie

- 1 E.L. Muetterties et J. Stein, *J. Chem. Rev.*, 79 (1979) 479.
- 2 C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R.G. Pearson, R.G. Rinker et P.C. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5922.
- 3 W.L. Gladfelter et G.L. Geoffroy, *Advan. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 207.
- 4 P.H. Dixneuf, D.F. Jones, U. Oehmichen et T.G. Southern, 9^e Conf. Intern. Chimie Organométallique, Dijon, 1979; D.F. Jones, U. Oehmichen, P.H. Dixneuf, T.G. Southern, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) C1.
- 5 H. Schumann, J. Opitz et J. Pickardt, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1385; D.F. Gill, B.E. Mann et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1973) 311.
- 6 M.A. Bennett, T.N. Huang et T.N. Turney, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, (1979) 312.
- 7 M.R. Churchill et H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2391.
- 8 D.F. Jones, A.W. Coleman et P.H. Dixneuf, résultats non publiés.