

Preliminary communication

COMPLEXES DINUCLEAIRES PONTES DES METAUX d^8

II*. PREPARATION DE DEUX SERIES DE COMPOSES DU RHODIUM(I)
 PENTACOORDONNE

ANDRE MAISONNAT, PHILIPPE KALCK et RENE POILBLANC

*Groupe d'Etude et d'Application des complexes métalliques, Laboratoire de Chimie de
 Coordination du C.N.R.S., 31030 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 28 mars 1974)

Summary

In the course of the study of the reactivity of the dinuclear complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ and $[\text{RhSR}(\text{CO})_2]_2$ towards nucleophiles, two series of dinuclear pentacoordinated rhodium(I) complexes, $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]_2$ and $[\text{RhSR}(\text{CO})_2\text{PR}_3]_2$, have been isolated.

En vue de poursuivre l'étude de la réactivité des complexes $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n$ [1] une méthode générale de synthèse a pu être mise au point [2, 3] (Schéma 1) et au niveau $n = 2$, l'étude spectroscopique de ces complexes [3] a démontré l'existence en solution de mélanges de deux isomères; la structure cristallographique de l'isomère renfermant deux groupes CO en position *cis* par rapport au motif Rh_2Cl_2 , ($\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$) a également été déterminée [4].

Nous rapportons maintenant les premiers résultats d'une étude sur les réactivités du complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ vis-à-vis des ligands aminés et du complexe $[\text{RhSR}(\text{CO})_2]_2$ vis-à-vis des phosphines (Schéma 1).

Il nous a été possible d'isoler des complexes dinucléaires doublement penta-coordonnés tel $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}\text{Et}_2)]_2$ ($\nu(\text{CO})$ 1986, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1518 cm^{-1} , $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$ -4.12, $\delta(\text{CH}_3)$ -1.53, $\delta(\text{CH}_2)$ -3.10 ppm) de géométrie probablement très voisine de celle de l'état de transition lors de la substitution de l'éthylène par des nucléophiles. A partir de ces composés, il est possible par départ plus ou moins aisé d'éthylène, d'accéder aux dérivés $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]_2$, $\text{L} = n\text{-PrNH}_2$, NHEt_2 , pyridine, 3,5-lutidine. Toutefois, comme dans le cas des phosphines, l'utilisation de ligands encombrés conduit à des complexes mononucléaires *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, α -picoline). De plus, dans le cadre d'un encombrement stérique particulièrement important, la réaction s'arrête au stade intermédiaire, tel RhCl -

*Partie I voir réf. 3.

(CO)(C₂H₄)(2,6-lutidine). Au départ de ce complexe, nous avons pu préparer toute une famille de dérivés RhCl(CO)PR₃(2,6-lutidine).

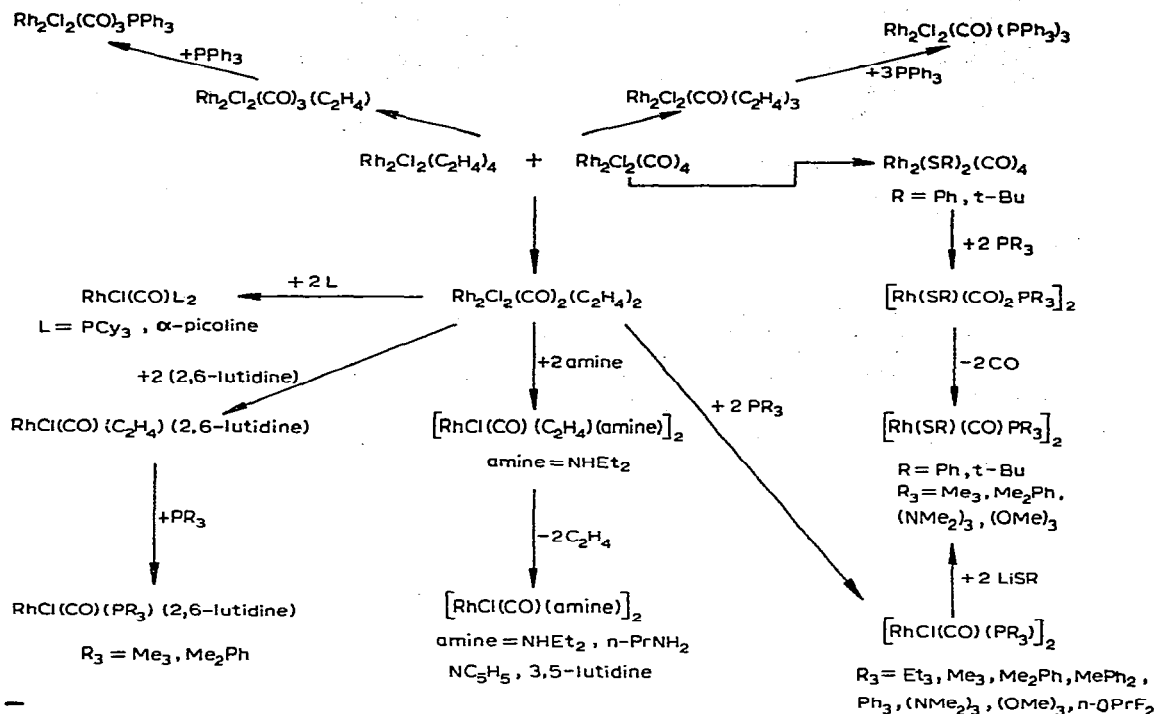


Schéma 1. Schéma général de réactivité.

Nous avons également obtenu des complexes présentant des ponts thiolato. Lors de l'addition de deux équivalents de phosphine aux dérivés $[\text{RhSR}(\text{CO})_2]_2$ [5-8] les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire montrent la formation d'un complexe dinucléaire doublement pentacoordonné $[\text{Rh}(\text{SR})(\text{CO})_2\text{L}]_2$ de symétrie C_{2v} ($\nu(\text{CO})$ 2053, 1990, 1970 cm^{-1} ; $\delta(t\text{-Bu}) -1.60$; $\delta(\text{Me}) -1.48$ ppm pour $\text{R} = t\text{-Bu}$ et $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$). La décarbonylation de ces composés intervient lentement et de façon incomplète, aussi avons-nous préparé les dérivés $[\text{Rh}(\text{SR})(\text{CO})\text{L}]_2$ au départ des homologues chlorés correspondants, par action des lithiens LiSR .

Suivant que les groupements CO sont *cis* ou *trans* par rapport au motif central $\text{Rh}_2(\text{SR})_2$ ou suivant que les groupements R sont dans des positions relatives *syn* ou *anti*, on peut attendre a priori sept isomères. L'existence de deux bandes CO de même intensité en infrarouge (1966 et 1952 cm^{-1}) comme en Raman (1967 et 1942 cm^{-1}) est compatible avec une structure *cis* avec un angle dièdre entre les deux plans carrés (symétrie C_s) comparable à celle que nous avons observée [4] en pont chlore.

En RMN, pour $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$, apparaissent deux signaux butyle nettement séparés ($\delta(t\text{-Bu}) -1.37$ et -1.90 ppm) et un seul signal dû au ligand ($\delta(\text{Me}) -1.48$ ppm pour $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$) en accord également avec un isomère *cis*. Mais dans ces conditions, à cause de l'encombrement stérique des groupements *t*-butyle, seul un des deux isomères représentés Figure 1 peut être retenu.



Fig. 1. Formes isomères proposées pour $[\text{RhSR}(\text{CO})\text{PR}_3]_2$.

Bibliographie

- 1 M. Doyle et R. Poilblanc, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 278 (1974) 159.
- 2 A. Maisonnat, P. Kalck et R. Poilblanc, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 276 (1973) 1263.
- 3 A. Maisonnat, P. Kalck et R. Poilblanc, Inorg. Chem., 13 (1974) 661.
- 4 J.J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc, à paraître.
- 5 W. Hieber et K. Heinicke, Z. Naturforsch., B, 16 (1961) 554.
- 6 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.W. Robinson et J.R. Miller, J. Chem. Soc. A, (1969) 2693.
- 7 E.S. Bolton, R. Havlin et G.R. Knox, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 153.
- 8 J.V. Kingston et G.E. Scollary, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 4373.