

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  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2$ , ( $\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$ ) 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  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$  -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  $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]_2$ ,  $\text{L} = n\text{-PrNH}_2$ ,  $\text{NH}\text{Et}_2$ , pyridine, 3,5-lutidine. Toutefois, comme dans le cas des phosphines, l'utilisation de ligands encombrés conduit à des complexes mononucléaires *trans*- $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\alpha$ -picoline). De plus, dans le cadre d'un encombrement stérique particulièrement important, la réaction s'arrête au stade intermédiaire, tel  $\text{RhCl}$ -

\*Partie I voir réf. 3.

(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(2,6-lutidine). Au départ de ce complexe, nous avons pu préparer toute une famille de dérivés RhCl(CO)PR<sub>3</sub>(2,6-lutidine).

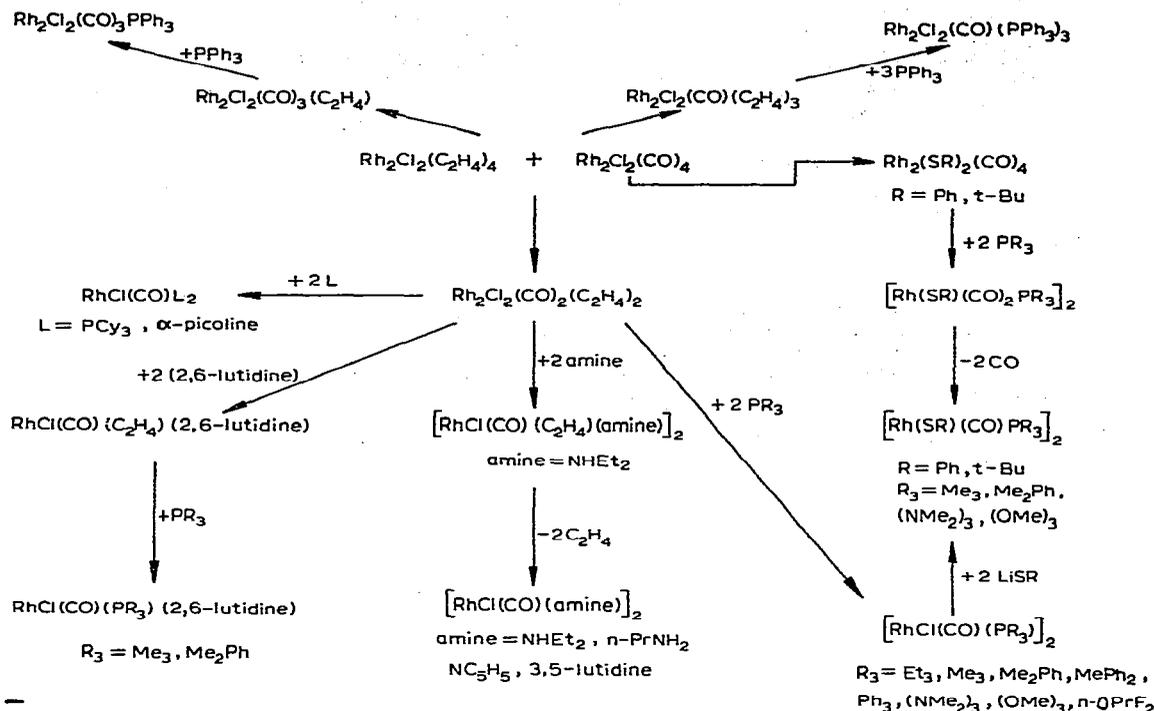


Schéma 1. Schéma général de réactivité.

Nous avons également obtenu des complexes présentant des ponts thiolato. Lors de l'addition de deux équivalents de phosphine aux dérivés  $[RhSR(CO)_2]_2$  [5-8] les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire montrent la formation d'un complexe dinucléaire doublement pentacoordonné  $[Rh(SR)(CO)_2L]_2$  de symétrie  $C_{2v}$  ( $\nu(CO)$  2053, 1990, 1970  $cm^{-1}$ ;  $\delta(t-Bu)$  -1.60;  $\delta(Me)$  -1.48 ppm pour  $R = t-Bu$  et  $L = PMe_2Ph$ ). La décarbonylation de ces composés intervient lentement et de façon incomplète, aussi avons-nous préparé les dérivés  $[Rh(SR)(CO)L]_2$  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  $Rh_2(SR)_2$  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  $R = t-C_4H_9$ , apparaissent deux signaux butyle nettement séparés ( $\delta(t-Bu)$  -1.37 et -1.90 ppm) et un seul signal dû au ligand ( $\delta(Me)$  -1.48 ppm pour  $L = PMe_2Ph$ ) 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.