

COMPLEXES AMINES DU RHODIUM(I)

II* COMPLEXES CATIONIQUES $[\text{RhCodL}_2]^+$ (L = PYRIDINES) ET LEURS PRODUITS DE RÉACTION AVEC L'OXYDE DE CARBONE

B DENISE et G PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 30 mars 1973)

SUMMARY

A new series of cationic rhodium complexes; $[\text{RhCodL}_2]^+$ (Cod = 1,5-cyclo-octadiene, L = pyridine, 2-vinylpyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine) has been prepared by treating $[(\text{RhClCod})_2]$ in ethanol with pyridines. IR and NMR spectral analyses lead to structures in agreement with those obtained from elemental analyses

Reactions of these complexes with carbon monoxide give the new cationic compounds $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$. Studies on the solid state indicate the existence of monomeric and dimeric species. The monomeric species preponderates when the pyridine has an α substituent. In CHCl_3 solution only the monomeric compound exists.

RÉSUMÉ

Nous avons préparé une nouvelle série de cations du type $[\text{RhCodL}_2]^+$ avec Cod = cyclooctadiène-1,5 et L = pyridine, vinyl-2 pyridine, méthyl-2 pyridine et méthyl-4 pyridine. Ils ont été obtenus par réaction dans l'éthanol de $[(\text{RhClCod})_2]$ avec une pyridine.

La structure de ces complexes, déduite de l'étude des spectres IR et RMN est en accord avec l'analyse élémentaire.

Ces composés traités par l'oxyde de carbone donnent les nouveaux cations $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$. À l'état solide des espèces monomère et dimères sont mises en évidence. L'espèce monomère est prépondérante lorsque la pyridine porte un substituant en α . En solution dans CHCl_3 seule la forme monomère existe.

INTRODUCTION

Depuis une quinzaine d'années on sait que le composé $\text{CodRh} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{RhCod}$

* Pour partie I voir réf 4

avec Cod = cyclooctadiène-1,5, réagit avec les coordinats L monodentés (contenant un atome donneur du Groupe V), par coupure des ponts Cl, en donnant les complexes $[\text{RhClCodL}]^1$.

Plus récemment il a été montré que la réaction pouvait se poursuivre et qu'il était possible de remplacer complètement les coordinats halogénés ce qui conduit aux cations $[\text{RhCodL}_2]^+$. Dans le cas de PR_3 cette réaction a déjà fait l'objet de plusieurs études^{2,3}. Pour les amines le seul complexe connu est celui de la cyclohexylamine².

La formation de ces composés semble être liée à la nature du solvant, seul un alcool permettant cette réaction. Nous avons donc fait réagir sur le complexe $[\text{RhClCod}]_2$ en solution dans l'éthanol une série de pyridines substituées (Py). Par addition d'un anion volumineux (PF_6^-), nous avons obtenu les complexes $[\text{RhCodPy}_2]\text{-PF}_6$. Ces composés ont été étudiés par spectrométrie RMN et IR.

Dans un précédent travail⁴ nous avons montré par ailleurs que le cyclooctadiène coordonné pouvait facilement être remplacé par l'oxyde de carbone dans les complexes $[\text{RhClCodPy}]$.

Nous avons voulu voir s'il en était de même avec les composés cationiques précédents. Ceci nous a permis d'obtenir un mélange de dérivés monomères et dimères répondant à la formule $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2\}^+]_n$ ($n = 1$ ou 2). L'association par des ponts carbonyle est empêchée dans les cas des pyridines encombrées en position α . En solution seule existe l'espèce monomère

LES FLUOPHOSPHATES D' η -CYCLOOCTADIÈNE-1,5 DIPYRIDINE RHODIUM(I) $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$

A. Préparation

Comme déjà indiqué, l'action de la pyridine sur le complexe $[\text{RhClCod}]_2$ conduit à la formation des composés $[\text{RhClCodPy}]^4$. Lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol, la substitution de l'halogène est complète. Le cation $[\text{RhCodPy}_2]^+$ ainsi obtenu est précipité par l'addition d'un anion volumineux PF_6^- . Le même type de réaction a lieu avec diverses pyridines substituées : vinyl-2 pyridine, méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine. Nous avons préparé la même série de composés en remplaçant dans les mêmes conditions $[\text{RhClCod}]_2$ par $[\{\text{Rh}(\text{OMe})\text{Cod}\}_2]$ ou $[\{\text{Rh}(\text{OAc})\text{Cod}\}_2]$.

B. Etude des spectres IR et RMN

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 521, le produit étant dispersé dans le bromure de potassium et pastillé sous pression. Les enregistrements sont présentés : Fig 1 ; la valeur des principales bandes d'absorption figure au Tableau 1.

Nous retrouvons les bandes caractéristiques du cyclooctadiène et des pyridines coordonnées. Les très fortes bandes à 840 et à 560 cm^{-1} sont dues à l'anion PF_6^- .

Les spectres RMN ont été obtenus en solution dans l'acétone- d_6 à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer R24. Les valeurs des déplacements chimiques observées figurent dans le Tableau 2. L'intégration des différents types de protons correspond à un complexe contenant deux groupements pyridine par coordinaat cyclooctadiène.

TABLEAU 1

INTENSITÉ ET POSITION DES BANDES D'ABSORPTION EN INFRAROUGE DES COMPLEXES $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible

<i>Pyridine</i>	<i>Vinyl-2 pyridine</i>	<i>Méthyl-4 pyridine</i>	<i>Méthyl-2 pyridine</i>
3115 f	3130 f	3105 f	3090 f
3012 m	3020 f	3018 m	3020 m
2960 m	2960 m	2960 m	2960 m
2930 m	2930 f	2935 m	2925 f
2895 m	2895 m	2900 f	2880 m
2865 f	2845 m	2875 f	2840 m
	1630 f		
1602 F	1603 F	1620 TF	1605 F
1487 F	1479 TF	1505 f	1480 F
1448 TF	1450 f		1450 F
1430 m	1437 m	1432 F	1433 F
1362 f	1418 f	1390 f	1380 m
1338 m	1340 m	1338 m	1332 m
1310 f	1310 m	1308 f	1300 F
1218 F	1220 m	1212 m	1218 m
1175 f	1170 m	1175 f	1165 m
1158 f	1162 m		1160 m
	1110 f		1110 f
1070 F	1082 f	1066 m	1080 f
1015 m	1035 f	1038 f	1030 m
998 m	1003 m	998 m	1000 m
970 f	945 F	970 f	970 f
	937 m		
840 TTF	840 TTF	840 TTF	840 TTF
767 TF	798 m	812 F	780 F
760 TF	770 f		763 F
758 TF	758 F		730 m
560 TF	553 TF	563 TF	563 TF
		512 F	
		503 F	
480 m	487 m	480 m	488 F
460 f	455 f	455 f	458 m

C. Structure et réactivité

L'ensemble de ces résultats ainsi que ceux de l'analyse élémentaire nous permet d'attribuer à ces complexes la formule $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$. Leur caractère ionique a été vérifié par conductimétrie (partie expérimentale).

Les deux groupements pyridine de ces composés peuvent être remplacés par la bipyridine ou par la triphénylphosphine en donnant respectivement les produits déjà connus: $[\text{RhBipyCod}]^{+5}$ ou $[\text{RhCod}(\text{Ph}_3)_2]^{+3}$

LES FLUOPHOSPHATES DE DICARBONYLE DIPYRIDINE RHODIUM(I) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]\text{PF}_6$

A. Préparation

Ces complexes s'obtiennent par simple barbotage d'oxyde de carbone dans une suspension de $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$ dans un hydrocarbure saturé.

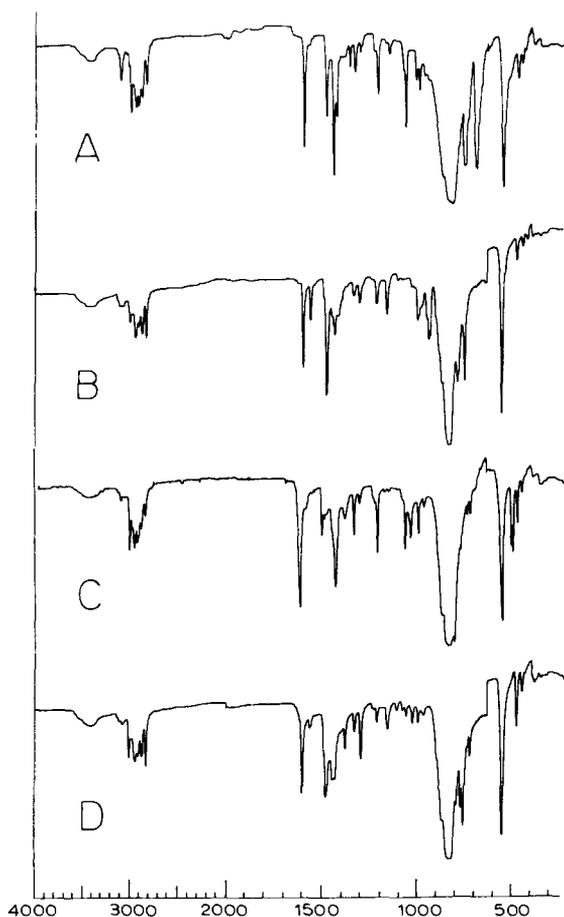


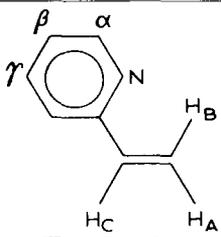
Fig 1. Spectres IR des complexes $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$, Py = pyridine (A), vinyl-2 pyridine (B), méthyl-4 pyridine (C), méthyl-2 pyridine (D)

Le remplacement du cyclooctadiène-1,5 par l'oxyde de carbone semble donc être une réaction assez générale dans les complexes du type $[\text{RhCodLL}']$ avec L = amine, phosphine et L' = halogène, amine, phosphine^{3,4,5}.

B. Etude en spectrographie RMN

Nous avons confirmé le départ du cyclooctadiène coordiné en effectuant une étude RMN dans l'acétone- d_6 . Les valeurs du déplacement chimique des protons de la pyridine sont indiquées dans le Tableau 3. La complexation provoque un déplacement des protons en position α dans les pyridines plus faible dans les complexes comportant des carbonyles que celui observé dans les composés avec le cyclooctadiène. Le phénomène s'inverse pour les protons β ou γ . Cet effet semble avoir lieu chaque fois que l'on substitue le cyclooctadiène par l'oxyde de carbone. Ce phénomène fera l'objet d'une publication ultérieure.

TABLEAU 2 SPECTRES RMN DES COMPLEXES $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$ Attribution des déplacements chimiques ($\delta(\text{ppm})$)

Py	Attribution									
	Cod	Py								
	CH_2	CH	α	β	γ	CH_3	A	B	C	
Pyridine	1 8 à 2 9 m c	4 20	9 00 d J 5Hz	7 52 m c	7 90 m c					
Vinyl-2 Pyridine	1 8 à 3 0 m c	4 18	9 21 d J 5Hz	β_1 7 35 β_2 7 70 d	7 70 d J 5Hz		6 24 d J 12Hz	6 10 d J 18Hz	8 65 q J_1 18Hz J_2 12Hz	
Méthyl-4 pyridine	1.9 à 2 9 m c	4 14	8 77 d J 5Hz	7 30 d J 5Hz		2 33 s				
Méthyl-2 pyridine	1.9 à 3 0 m c	4 08	9 05 d J 5Hz	7 35 m c	7 70 m c	3 42 s				

Nomenclature utilisée
 m c. = massif complexe
 q = quadruplet
 d = doublet
 s = singulet

TABLEAU 3 SPECTRES RMN DES COMPLEXES $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]\text{PF}_6$ Attribution des déplacements chimiques [$\delta(\text{ppm})$]

Py	α	β	γ	CH_3	A	B
Pyridine	8 92 d J 4Hz	7 60 m c	8 02 m c			
Vinyl-2 pyridine	9 10 d J 5Hz	β_1 7 50 m c β_2 7 90 m c	7 95 m c		6.08 d J 11Hz	6 32 d J 18Hz
Méthyl-4 pyridine	8 67 d J 6Hz	7.56 d J 6Hz		2 52 s		
Méthyl-2 pyridine	8 84 d J 5Hz	7 60 m c	7 85 m c	3 15 s		

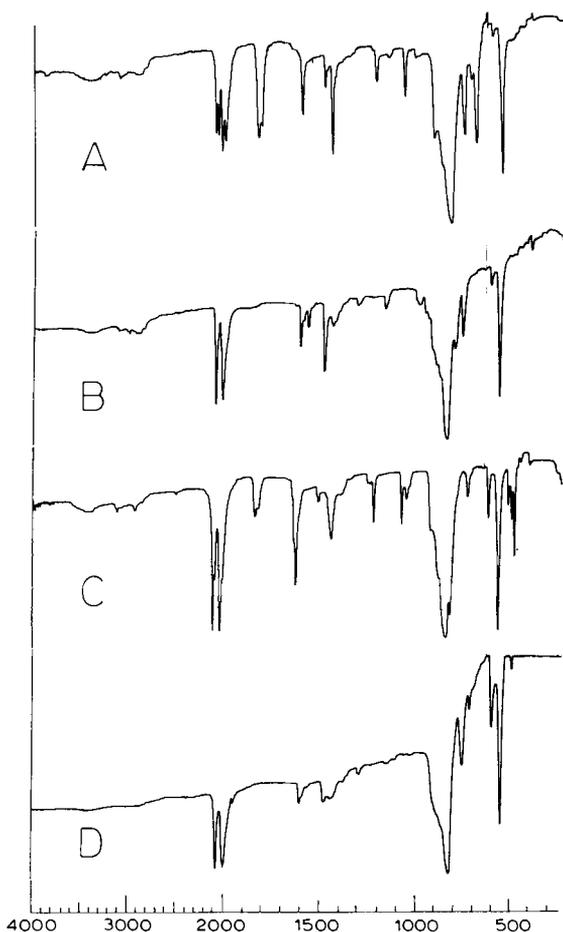


Fig. 2. Spectres IR des complexes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]\text{PF}_6^-$; Py = pyridine (A), vinyl-2 pyridine (B), méthyl-4 pyridine (C), méthyl-2 pyridine (D).

C. Etude par spectrométrie IR

Les spectres IR ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux des complexes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]\text{PF}_6^-$. Ils confirment la présence de l'anion PF_6^- et l'absence du coordinat cyclooctadiène (Fig. 2).

Afin d'essayer de résoudre le problème posé par les nombreuses bandes qui se trouvent dans la région des vibrations $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, nous avons effectué une étude en solution (Tableau 4).

Si l'on admet que le cyclooctadiène a été remplacé par deux molécules d'oxyde de carbone coordonnées en position *cis*, on doit normalement obtenir deux bandes $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$. On les observe en effet lorsque les complexes sont en solution dans CHCl_3 . Le spectre est déjà plus compliqué dans CH_2Cl_2 . Ce phénomène pourrait être dû à un effet de solvation :

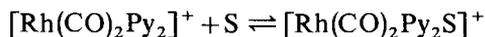
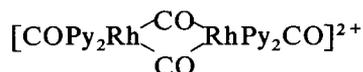


TABLEAU 4

POSITION DES BANDES D'ABSORPTION $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ DANS LES COMPLEXES $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Py}_2]\text{PF}_6$

Py	Solide	Solution	
		CH_2Cl_2	CHCl_3
Pyridine	2115 TF	2110 TF	
	2085 TF	2090 TF	2095 TF
	2040 TF	2048 TF	
	2020 TF	2018 TF	2020 TF
	1835 TF		
	1820 TF		
Vinyl-2 pyridine		2105 F	
	2080 TF	2090 TF	2090 TF
		2048 F	
Méthyl-4 pyridine	2010 TF	2018 TF	2018 TF
	2100 TF	2105 F	
	2082 F	2090 TF	2095 TF
	2030 TF	2045 F	
	1990 F	2019 TF	2020 TF
Méthyl-2 pyridine	1835 m		
	1820 m		
		2105 TF	
	2080 TF	2090 m	2095 TF
		2045 TF	
	2010 TF	2018 F	2020 TF
	1810 tf		
	1800 tf		

chaque espèce possédant deux bandes de vibrations différentes. A l'état solide dans le cas des pyridines ne possédant pas de substituant en α nous avons observée apparition de bandes vers 1800 cm^{-1} . Ces bandes sont en général attribuées à des carbonyles en pont⁶. On aurait alors des espèces dimères pentacoordinées du type



à côté de l'espèce monomère, ce qui expliquerait la complexité du spectre. Par contre dans le cas de la méthyl-2 et de la vinyl-2 pyridine la présence d'un groupe en position α gêne la formation du dimère. Le spectre est réduit à deux pics correspondant au monomère avec deux CO en *cis*; les ponts carbonyles pouvant exister à l'état solide sont coupés lors du passage en solution. L'espèce monomère ainsi formée peut être libre (CHCl_3) ou partiellement solvatée (CH_2Cl_2).

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Préparation de $[\text{RhCodPy}_2]\text{PF}_6$

À 0.320 g de $[(\text{RhClCod})_2]$ ($6.5 \cdot 10^{-4}$ mole) mis en suspension dans 15 cm^3 d'éthanol, on ajoute environ 1 cm^3 de pyridine. On observe une dissolution rapide.

Après 5 min on ajoute un excès de KPF_6 (0.5 g). Il se forme un précipité jaune que l'on filtre. On lave avec un mélange eau-alcool (50/50 en volume); puis avec de l'alcool. On sèche. Rendement 85 % (0.562 g).

B. Préparation de $[Rh(CO)_2Py_2]PF_6$

Dans 20 cm³ de pentane, on introduit 0.215 g de $[RhCodPy_2]PF_6$ ($4.2 \cdot 10^{-4}$ mole). Dans cette solution on fait barboter un courant d'oxyde de carbone. Après 1 h on filtre et on sèche le produit jaune pâle obtenu. Rendement: 90 % (0.175 g).

C. Analyses

Le titre en métal a été obtenu par A.T.G. sous atmosphère d'hydrogène avec une thermobalance Ugine-Eyraud B60.

La conductimétrie a été effectuée en solution dans le nitrobenzène sur un appareil Tacussel CD 7A (Tableau 5).

TABLEAU 5

ANALYSES ET CONDUCTIMÉTRIE DES COMPLEXES $[RhL_2(Py)_2]PF_6$

L_2	Py	A^a C (%)		H (%)		N (%)		Rh (%)		
		cal	obs	cal.	obs	cal	obs	cal	obs	
Cod	Pyridine	35	42.03	42.17	4.32	4.34	5.44	5.36	20.00	20.18
	Vinyl-2 pyridine	35	46.65	46.40	4.63	4.78	4.94	5.07	18.16	18.20
	Méthyl-4 pyridine	32	44.12	44.29	5.19	5.30	5.14	5.26	18.90	18.69
	Méthyl-2 pyridine	33	44.12	44.16	5.19	5.17	5.14	5.03	18.90	19.09
$(CO)_2$	Pyridine	37	31.18	31.06	2.18	2.24	6.06	6.10	22.26	22.54
	Vinyl-2 pyridine	34	37.37	37.17	2.75	2.80	5.45	5.60	20.01	20.84
	Méthyl-4 pyridine	33	34.16	34.50	3.28	3.22	5.69	5.83	20.90	21.02
	Méthyl-2 pyridine	35	34.16	34.29	3.28	3.14	5.69	5.63	20.90	21.50

^a Λ_0 en $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ valeurs de la littérature^{3,7}

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Chatt et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735
- 2 L. M. Haines, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1517
- 3 R. R. Shrock et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397
- 4 P. Fougeroux, B. Denise, R. Bonnaire et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 375
- 5 C. Cocevar, G. Mestroni et A. Camus, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 389
- 6 F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, (1972) 693
- 7 G. K. N. Reddy et C. H. Susheclamma, *Chem. Commun.*, (1970) 54