

COMPLEXES DE L'IRIDIUM AVEC LE CYCLOOCTADIÈNE-1,5

V. RÉACTION ENTRE LE DI- μ -CHLORO-BIS(π -CYCLOOCTADIÈNE-1,5)-DIIRIDIUM ET LE CHLORURE D'ALLYLE: LE CHLORO(π -CHLORURE D'ALLYLE)(π -CYCLOOCTADIÈNE-1,5)IRIDIUM

G. PANNETIER, P. FOUGEROUX et R. BONNAIRE

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, E.R.A. au C.N.R.S. no 24, 1 rue Guy de la Brosse, Paris V° (France)

(Reçu le 4 décembre 1971)

SUMMARY

Di- μ -chlorobis(π -1,5-cyclooctadiene)diiridium reacts with allyl chloride in various solvents to give a complex with the formula $(C_{11}H_{17}Cl_2Ir)_n$. The study by thermogravimetric analysis under different gaseous conditions and by infrared spectroscopy has enabled us to propose a tetracoordinate structure for the complex in which the iridium atom is π -bonded to the allyl chloride.

Characterisation of the complex is completed by analysis of its X-ray powder diffraction pattern.

RÉSUMÉ

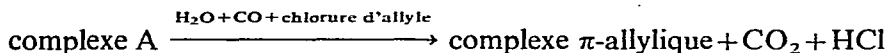
Le di- μ -chloro-bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium réagit, en solution dans divers solvants, avec le chlorure d'allyle, pour donner un complexe de formule $(C_{11}H_{17}Cl_2Ir)_n$. Son étude par analyse thermogravimétrique sous différentes atmosphères et l'examen de son spectre infrarouge nous permettent de proposer pour ce complexe une structure tétracoordinée dans laquelle le chlorure d'allyle est lié à l'atome d'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison. Une analyse radiocristallographique sur diagramme de poudre permet de compléter la caractérisation de ce produit.

INTRODUCTION

Après avoir obtenu¹ un complexe d'addition entre le di- μ -chloro-bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium (complexe noté I dans la suite du texte) et l'éther diallylique, nous avons étudié la réaction du même complexe I avec d'autres composés allyliques et notamment le chlorure d'allyle.

Nous avons pu constater la fixation réversible d'une molécule de cette oléfine par atome d'iridium; le produit d'addition, isolé, a été étudié.

On peut remarquer que de nombreux auteurs²⁻⁶ ont fait appel au chlorure d'allyle pour synthétiser des complexes π -allyliques selon le schéma global :



Dans ces réactions, effectuées avec des métaux tels que Pd ou Pt, on peut supposer, à la suite de Nicholson et coll.³, l'existence de complexes intermédiaires résultant de la fixation du chlorure d'allyle sur le métal de transition ; mais, à notre connaissance, aucun produit défini de ce type n'avait encore été isolé.

Par addition de chlorure d'allyle à une solution de I dans le THF*, on précipite instantanément une poudre blanc-crème. Le produit est filtré, séché sous pression réduite et conservé à l'abri de l'air. Son analyse élémentaire permet de proposer la formule brute : $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{Ir})_n$ qui correspond à une mole de $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ par at-g d'iridium.

Ce dérivé (noté II) est peu soluble dans les solvants usuels et n'a pu faire l'objet d'une détermination de masse moléculaire. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pas pu utiliser la RMN dans cette étude.

Il se décompose réversiblement par chauffage en atmosphère inerte pour redonner I et le chlorure d'allyle. Parmi les études physicochimiques entreprises, nous rapportons celles susceptibles d'en préciser la nature.

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES

(A) Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une balance Uginé-Eyraud type B-60. Les prises d'essais sont d'environ 60 mg et la vitesse de montée en température a été réglée à $1.3^\circ/\text{min}$ à l'aide d'un programmeur linéaire.

La décomposition *en atmosphère d'azote* est représentée sur la Fig. 1. On peut y remarquer une amorce de palier de masse à 135° qui correspond au départ d'une molécule de chlorure d'allyle par atome d'iridium. La décomposition s'achève lentement vers 700° pour laisser un résidu d'iridium.

La décomposition *en atmosphère d'oxygène*, représentée sur la Fig. 2, permet d'observer que l'oxydation avec gain de poids intervient avant la perte totale du chlorure d'allyle (qui correspondrait à un palier de masse noté à $0.82 M_0$). La décomposition brutale intervient vers 210° pour conduire à un résidu d'iridium souillé de produits indéfinis.

La décomposition *en atmosphère d'hydrogène* permet d'obtenir rapidement, par réduction complète, l'iridium métallique (à partir de 130°) sans pouvoir observer un début de palier qui corresponde au départ du chlorure d'allyle.

(B) Sublimation

La sublimation du complexe (II) s'accompagne d'une décomposition en I sans résidu et sans palier de masse intermédiaire. Il faut noter toutefois que les conditions opératoires (pression réduite 10^{-4} mm, température croissant linéairement à raison de $1.1^\circ\text{C}/\text{min}$) ne permettent pas une étude précise de ce phénomène. Nous remarquons toutefois que la perte de poids commence dès 80° .

* THF = tétrahydrofuranne.

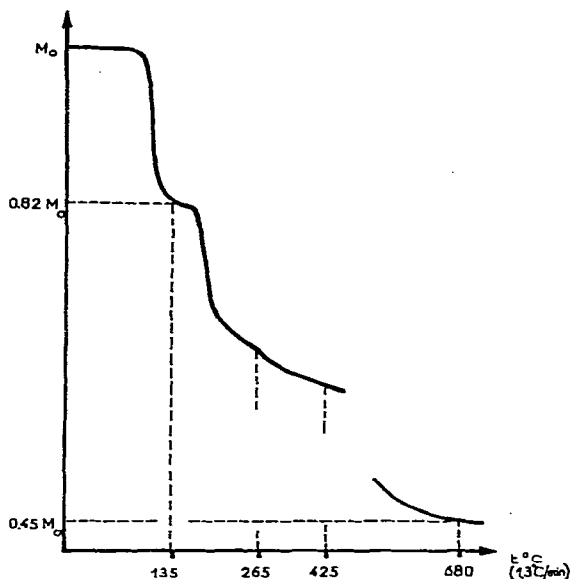


Fig. 1. ATG en atmosphère d'azote.

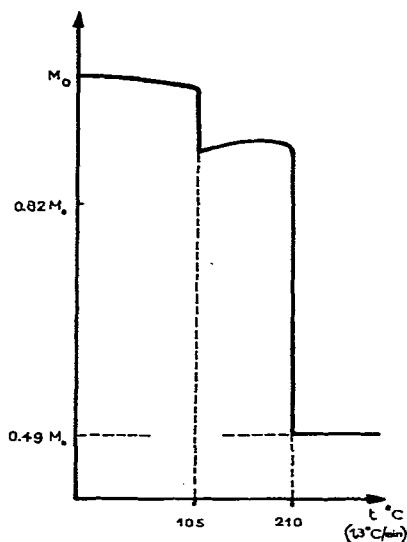


Fig. 2. ATG en atmosphère d'oxygène.

(C) Identification radiocristallographique

À l'aide d'une chambre Seeman Bohlin (circonférence 240 mm, montage en transmission, raie K_{α} du fer), on a obtenu le cliché du diagramme de poudre. Les distances réticulaires sont rapportées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

RAIES LES PLUS INTENSES DU DIAGRAMME DE POUDRE DU COMPLEXE II ET INTENSITÉS RELATIVES À PARTIR D'UN ENREGISTREMENT DENSITOMÉTRIQUE

d_{hkl} (Å)	7.38	6.09	5.63	5.40	3.75	3.37	3.01	2.98	2.62	2.46	2.28	2.14	2.01	1.98
I/I_0	30	40	25	100	30	30	35	25	20	25	30	40	20	25

(D) Étude par spectrométrie infrarouge

Les appareils utilisés sont : Perkin-Elmer 457 et 521. Les solides sont dispersés dans KBr ou CsI puis pastillés sous pression ; les liquides sont étudiés en cuve d'épaisseur : 0.025 mm, fenêtres de KBr. Le spectre du complexe II ainsi obtenu est présenté en Fig. 3, la position des bandes est rapportée dans le Tableau 2.

Nous remarquerons que la complexation du chlorure d'allyle s'accompagne de modifications spectrales, notamment au niveau de la vibration $\nu(=C-H)$: ainsi, la bande observée à 3090 cm^{-1} dans C_3H_5Cl se retrouve à 3070 cm^{-1} dans le complexe II, mais surtout pour la vibration de valence $\nu(C=C)$ qui est abaissée vers 1500 cm^{-1} (1640 cm^{-1} dans l'oléfine libre), ce qui suggère une interaction entre la double liaison de C_3H_5Cl et l'iridium.

TABLEAU 2

POSITION (en cm^{-1}) ET INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE DU COMPLEXE II

tf = très faible, f = faible, m = moyenne, F = forte, tF = très forte, ép. = épaulement

3100 f	1470 m	1190 m	820 F
3110 m	1460 m	1160 F	790 F
3030 f	1440 m	1095 f	700 F
3020 f	1430 m	1075 f ép.	600 m
2980 m	1425 m	1065 F	550 m
2955 m	1395 F	1045 m	520 m
2930 m	1375 m	1025 F	490 F
2890 m	1335 F	1005 F	465 m
2860 m	1305 m	975 m	410 m
1920 f	1260 m	955 tF	380 m
1510 tf	1250 m	900 m	340 m
1500 f	1240 f ép.	870 F	280 F
1480 m	1215 m	840 F	250 F

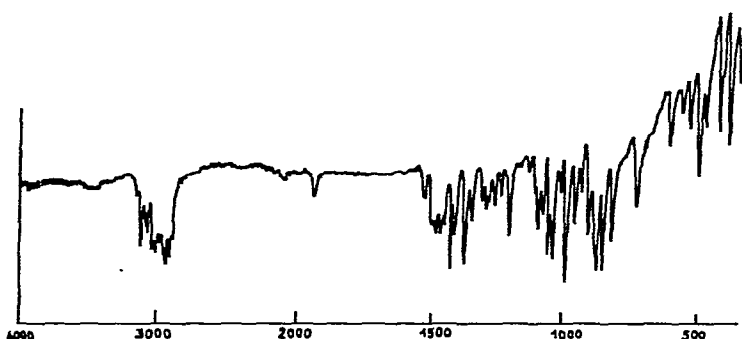


Fig. 3. Spectre infrarouge du complexe II.

Enfin, dans la région des vibrations métal-coordinats, nous attribuons à des vibrations de la liaison Ir-Cl les bandes observées à 250 et 280 cm^{-1} par analogie avec le complexe plan-carré I⁷ et son homologue avec le rhodium⁸.

STRUCTURE PROPOSÉE

Parmi les éléments d'observation rapportés précédemment, nous retiendrons en particulier:

que la formation du complexe II à partir de I et de $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ est une réaction réversible, sans formation de produits secondaires,

que la formule brute $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{Ir})_n$ correspond à une molécule de chlorure d'allyle par atome d'iridium, ce qui, si l'on exclut la possibilité d'une structure pentacoordinée, n'est compatible qu'avec une structure tétracoordinée monomérique,

que le spectre infrarouge II ne présente pas de bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ libres mais que l'on peut y observer des bandes attribuables aux vibrations de la liaison Ir-Cl et que celles-ci apparaissent aux mêmes fréquences que dans le complexe I de départ.

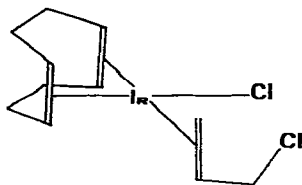


Fig. 4. Structure proposée pour le complexe II.

Ces données nous permettent de proposer pour le complexe II une structure plan-carrée (Fig. 4) dans laquelle le chlorure d'allyle est lié à l'atome d'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison pour former un complexe π -oléfinique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du chloro(π -chlorure d'allyle)(π -cyclooctadiène-1,5)iridium

Sous courant d'azote on dissout 1 g de I ($1.5 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 2 ml de THF. On ajoute, à température ambiante, 4 ml de chlorure d'allyle. La solution rouge orangé vire instantanément au jaune pâle et il apparaît un précipité blanc-crème qui est filtré, lavé avec deux fois 1 ml de THF et enfin séché sous pression réduite. Il est conservé à l'abri de l'air. Rendement: 0.98 g ($1.2 \cdot 10^{-3}$ mole) soit 80% par rapport à l'iridium.

Analyses élémentaires

Chloro(π -chlorure d'allyle)(π -cyclooctadiène-1,5)iridium. M: 412.32. $C_{11}H_{17}Cl_2Ir$.

Calc. (%): C, 32.04; H, 4.16; Cl, 17.19; Ir, 46.61.

Trouvé (%): C, 31.75; H, 4.65; Cl, 16.80; Ir, 46.45.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Pannetier, R. Bonnaire et P. Fougeroux, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 411.
- 2 W. T. Dent, R. Long et A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1585.
- 3 J. K. Nicholson, J. Powell et B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, 6 (1966) 174.
- 4 J. Powell et B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, 9 (1966) 236.
- 5 J. Powell et B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, 11 (1966) 323.
- 6 L. M. Haines, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C85.
- 7 G. Pannetier, R. Bonnaire, P. Fougeroux et P. Alepee, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 103.
- 8 S. D. Robinson et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4997.

J. Organometal. Chem., 38 (1972)