

Preliminary communication

Hexaméthyl phosphotriamide, coordinat dans les dérivés de substitution des métaux hexacarbonyle

O. ROGUES et R. POILBLANC

Faculté des Sciences, Département de Chimie Inorganique, 38, rue des 36 Ponts, 31-Toulouse (France)

(Reçu le 4 juillet 1970)

L'hexaméthylphosphotriamide $OP[N(CH_3)_2]_3$ (HMPT)¹ est un coordinat très basique et peut être considéré au sens de Pearson² comme une base "dure", alors que les atomes métalliques engagés à l'état d'oxydation zéro dans les complexes sont des acides "mous". C'est pourquoi il nous a paru intéressant de déterminer si le HMPT donnait des complexes simples de substitution avec les métaux hexacarbonyle $M(CO)_6$ ($M = W, Mo, Cr$).

Pour ces trois métaux, nous avons trouvé que la synthèse du dérivé monosubstitué pouvait être réalisé par irradiation ultraviolette d'une solution de métal carbonyle et de HMPT dans le pentane. Après cristallisation par refroidissement de la solution, on obtient des cristaux jaunes que l'on débarasse de l'excès de métal carbonyle par lavage au pentane. Les dérivés du tungstène et du molybdène peuvent être aussi obtenus par chauffage à 80° dans l'hexane. Toutefois, la réaction est plus lente et il se forme des produits de décomposition.

Les dérivés homologues du molybdène et du chrome sont très instables et de ce fait leur analyse élémentaire par les méthodes usuelles ne conduit pas toujours à des résultats reproductibles. Pour le dérivé du tungstène, plus stable, l'analyse conduit avec sécurité à la formule du composé monosubstitué $W(CO)_5HMPT$ (I) (Trouvé: C, 26.46; H, 3.59; N, 8.24; P, 6.41%. Calc.: C, 26.29; H, 3.60; N, 8.36; P, 6.17 %).

Finalement, pour les complexes du molybdène et du chrome, c'est la similitude de leurs spectres infrarouge avec celui du complexe (I) qui permet de les considérer comme des dérivés monosubstitués (voir Tableau 1).

Nous avons également tenté de préparer les composés di- et tri-substitués. D'une façon générale, l'irradiation ultraviolette dans le THF ou un chauffage à une température supérieure à 80° ne nous ont pas permis d'observer spectrographiquement d'autres degrés de substitution que celui de monosubstitution. De même les essais de synthèse par voie indirecte ont échoué: l'action du HMPT sur les dérivés $M(CO)_4L$ ($L = 1,5$ -cyclooctadiène), $M(CO)_3(CH_3CN)_3$, et $M(CO)_3L$ ($L =$ mésitylène) ne donne lieu à aucune réaction pour des températures comprises entre -20° et -5°. Elle conduit encore au dérivé monosubstitué pour des températures comprises entre -5° et +20°.

En définitive, il apparaît que les méthodes que nous avons utilisées conduisent au seul dérivé monosubstitué.

TABLEAU 1

FRÉQUENCE DE VIBRATION DES COMPLEXES $M(\text{CO})_5\text{HMPT}$ Spectres enregistrés sur Perkin-Elmer 225 IR et sur spectromètre Raman Coderg PH₁ équipé d'un laser "Argon ionisé".

f, faible; F, forte; TF, très forte; (p), polarisée; (ép), épaulement

Composés	Fréquences $\nu(\text{CO})^{d,e}$ et mode de symétrie en IR			Fréquences $\nu(\text{CO})$ et mode de symétrie en Raman			Fréquences $\nu(\text{PO})^{b,c}$ en IR	Fréquences P-N ^{b,e} en IR
	A	E	A	A	B	E		
HMPT								
W(CO) ₅ HMPT	2068f	1919TF	1890F	2067(p)	2005	1918	1889	1208 F ^d 984-742 (ép), 737
Mo(CO) ₅ HMPT	2072f	1930.STF	1890.5F					987, 755-745
Cr(CO) ₅ HMPT	2068f	1929TF	1891.5F					984, 744(ép)-754 743(ép)-752

^a Fréquence mesurée à $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ près. ^b Fréquence mesurée à $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ près. ^c En solution dans l'hexadécane. ^d Spectre du liquide pur entre lamelles NaCl. ^e En solution dans le cyclohexane.

Les trois dérivés étudiés présentent, comme attendu pour la symétrie C_{4v} , respectivement 3 et 4 bandes de vibration d'extension CO actives en infrarouge et Raman (Tableau 1).

En ce qui concerne les bandes de vibration attribuables au coordinaat, on observe deux types de comportement (Tableau 1): dans le cas général, les fréquences varient peu lorsqu'on passe du coordinaat libre au coordinaat lié; par contre, dans le cas de la bande située à 1208 cm^{-1} , généralement attribuée à la vibration d'extension P—O, on observe un abaissement de près de 73 cm^{-1} . Celui-ci est d'ailleurs pratiquement indépendant de l'atome métallique central. Cette observation conduit à penser, comme de nombreux auteurs dans des cas analogues (voir notamment réf. 3 et 4), que la fixation du coordinaat se réalise par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène.

Il est intéressant de comparer cet abaissement de fréquence à celui observé dans le cas de complexes de métaux à des valences positives⁵. Par exemple dans $\text{Co}(\text{HMPT})_4^{2+}[\text{ClO}_4^-]_2$ la fréquence $\nu(\text{P—O})$ est égale à 1188 cm^{-1} ★ et l'on peut admettre pour expliquer l'abaissement de fréquence observé que, lors de la coordination, l'atome d'oxygène tend à diminuer son transfert de charge $p_\pi-d_\pi$ vers le phosphore. Cet abaissement de fréquence devrait être d'autant plus important que le métal est dans un état de valence positive élevée. Dans ces conditions, il est curieux de constater qu'il est encore plus grand dans le cas des dérivés $\text{M}(\text{CO})_5(\text{HMPT})$ que dans celui des ions complexes chargés positivement.

En résonance magnétique protonique, le spectre du HMPT libre ou lié présente un doublet dû au couplage phosphore—hydrogène. Dans ce domaine, nous avons surtout voulu nous assurer qu'il n'existait pas de phénomène d'échange entre le coordinaat lié et le coordinaat libre. Nous avons choisi comme solvant le chloropentafluorobenzène $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ en raison de son bon pouvoir dissolvant et de son inertie chimique vis à vis des composés étudiés (au contraire du toluène ou du chlorure de méthylène). On constate notamment que si on ajoute un excès de coordinaat libre à une solution de I, on obtient deux doublets séparés, et ce pour des températures comprises entre $+33^\circ$ et $+70^\circ$. Il semble donc que le phénomène "d'échange" entre coordinaat libre et coordinaat lié n'existe pas ou qu'il reste "lent" par rapport à la fréquence d'observation.

Dès lors, en résonance magnétique du phosphore ^{31}P (Tableau 2), il est intéressant de noter que le déplacement chimique à la coordination, c'est-à-dire, la

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES DÉRIVÉS $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^{a,b}$
Spectre enregistré sur Varian DP 60.

Composé	HMPT	TDP	$\text{W}(\text{CO})_5\text{HMPT}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{HMPT}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{TDP}$
δ_x ou δ_0	-23.4	-122	-27	-28.2	-145.6
$\delta = \delta_x - \delta_0$			- 3.6	- 4.8	- 23.6

^aSolvant: benzène, $T = +33^\circ$. ^bDéplacement chimique exprimé en ppm par rapport à une solution de H_3PO_4 à 85%.

★Nous avons d'ailleurs confirmé l'ordre de grandeur de ce résultat sur le dérivé $\text{Co}(\text{HMPT})_4^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4^-]_2$ dont l'anion, au contraire de ClO_4^- , ne présente pas de bande d'absorption dans la région $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ (réf.6).

différence entre le déplacement chimique de coordinat lié (δ_x) et celui du coordinat libre (δ_o) est nettement moins important dans le cas du HMPT que dans le cas d'un coordinat lié directement par l'atome de phosphore. Ceci apparait plus particulièrement par comparaison avec le dérivé $M(CO)_5TDP$ ($TDP = \text{tris}(\text{diméthylamino})\text{phosphine}$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 791.
- 2 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 3 J.T. Donoghue et R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 866; *ibid.*, 2 (1963) 572.
- 4 E. Le Coz, J.E. Guerschais et D.M.L. Goodgame, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3855.
- 5 J.T. Donoghue, *Ph.D. Thesis*, (1963) Univ. Microfilms (Ann Arbor Mich.), Order no. 64-2873.
- 6 O. Rogues et R. Poilblanc, Résultats non publiés.
- 7 R. Mathieu, M. Lenzi et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, sous presse.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) C47–C50