

COMPLEXES DE L'IRIDIUM AVEC LE CYCLOOCTADIÈNE-1,5 IV. LE DI- μ -CHLORO-BIS(π -CYCLOOCTADIÈNE-1,5)-BIS(π -ÉTHÉR DI- ALLYLIQUE)-DIIRIDIUM

G. PANNETIER, R. BONNAIRE ET P. FOUGEROUX

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, É.R.A. au C.N.R.S. n° 24, 1, rue Guy de la Brosse, Paris V° (France)

(Reçu le 9 mars 1971)

SUMMARY

Di- μ -chlorobis(π -cycloocta-1,5-diene)diiridium, (I), reacts with allyl alcohol to give a complex, (II), of (I) and diallyl ether and byproducts: propene, propanal and diallyl ether. The same complex is readily obtained by direct reaction of (I) and diallyl ether. Some physicochemical properties of (II) are described (IR spectra, stability, reactivity, etc.). Its structure is discussed, and a mechanism for the transformation of allyl alcohol during the reaction is given.

RÉSUMÉ

Le di- μ -chloro bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium, (I), réagit avec l'alcool allylique en donnant un dérivé d'addition, (II), contenant le composé (I) et deux molécules d'éther diallylique. Il se forme également du propène, du propanal et de l'éther diallylique. Ce même composé (II) est préparé par réaction directe de l'éther diallylique avec (I). On décrit quelques unes de ces propriétés physicochimiques (spectre infrarouge, stabilité à l'état solide, en solution, réactivité, etc.). Un mécanisme est proposé pour la transformation de l'alcool allylique lors de la synthèse.

INTRODUCTION

Plusieurs études récentes ont montré que l'alcool allylique est un composé particulièrement intéressant pour l'étude des propriétés catalytiques des platinoïdes. Ainsi, Nicholson et Shaw¹ ont trouvé qu'un complexe du ruthénium(II) catalyse la décomposition de l'alcool allylique en propène, acroléine et propanal. Ils ont constaté une diminution de l'activité catalytique au cours de la réaction, qu'ils attribuent à la formation d'un autre complexe entre le ruthénium et des produits de la réaction. Par ailleurs, Milgrom et Urry² ont montré qu'un mélange d'acide hexachloroplatinique et d'alcool allylique chauffé à reflux, donnait de l'éther diallylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) avec un rendement de 55%. Dans certaines conditions ils ont isolé un complexe d'addition éther diallylique-PtCl₂ cristallisé dont ils ne précisent pas la nature. Plus récemment Kukushkin *et al.*³ ont préparé un complexe d'addition éther

diallylique-PtCl₂ qui semble identique à celui obtenu par Milgrom et Urry. Ils l'obtiennent par réaction sur K[Pt(DMSO)Cl₃] de l'alcool allylique, du chlorure d'allyle ou de l'éther diallylique.

Nous avons étudié la réaction de l'alcool allylique avec le di- μ -chlorobis-(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium, (I), et obtenu ainsi un complexe contenant de l'éther diallylique, qui semble apparenté au complexe précédent.

PRÉPARATIONS

La réaction de l'alcool allylique avec (I), à chaud, s'accompagne d'un dégagement gazeux vigoureux. La couleur du milieu réactionnel passe de l'orange au jaune pâle et par refroidissement, il se dépose des paillettes blanches, (II), qui sont filtrées, lavées à l'éthanol froid et séchées sous vide.

A côté de ce complexe, nous avons identifié :

- i. du propène (IR, CPV),
- ii. du propanal (IR, CPV, dinitro-2,4 phénylhydrazone),
- iii. de l'éther diallylique (IR, CPV, RMN).

Le produit cristallisé isolé, (II), est conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

Le même complexe (II) est également préparé par réaction de l'éther diallylique (3 moles) avec (I) (1 mole), en solution dans le benzène ou le THF, en atmosphère d'azote. Les cristaux obtenus par refroidissement sont filtrés, séchés. Le rendement est d'environ 80%. Il ne se forme pas de produit secondaire au cours de la réaction.

Les résultats des analyses élémentaires d'échantillons obtenus selon l'une ou l'autre méthode, sont rassemblés dans le Tableau 1. Ils nous permettent de proposer la formule brute C₂₈H₄₄O₂Ir₂Cl₂, soit deux molécules d'éther diallylique pour une molécule de (I). Nous noterons que la seconde méthode de préparation conduit à un composé répondant mieux à la formule proposée.

TABLEAU 1

RÉSULTATS DES ANALYSES ÉLÉMENTAIRES^a

| Échantillons de type | Analyses élémentaires, trouvé (calc.) (%) | | | |
|-------------------------|---|----------------|----------------|------------------|
| | C | H | Cl | Ir ^b |
| a ^c | 37.45 (38.60) | 5.14 (5.45) | 8.10 (8.14) | 44.10 (44.13) |
| b ^d | 38.55 (38.60) | 5.28 (5.45) | 8.30 (8.14) | 44.15 (44.13) |

^a Valeurs moyennes. Les résultats d'analyses élémentaires ne sont cohérents que lorsqu'elles sont effectuées sur des produits fraîchement préparés. ^b Titre déterminé par ATG en atmosphère d'hydrogène. ^c Préparations à partir de l'alcool. ^d Préparations à partir de l'éther diallylique.

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CIMIQUES

1. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée dans diverses atmosphères à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud B 60 sur des prises d'essai de l'ordre de 50-70 mg, (vitesse de chauffage 0.5°/min).

a. *Décomposition en atmosphère d'azote.* L'allure de la courbe d'ATG obtenue est rapportée dans la Fig. 1. Le premier palier de masse correspond au produit (I) pur, identifié par spectrométrie infrarouge. La perte de masse (22 %) correspond au départ de deux molécules d'éther diallylique (rapportée à deux atomes d'iridium).

Afin d'obtenir un résidu bien défini (iridium métallique), nous avons substitué l'hydrogène à l'azote et repris le chauffage.

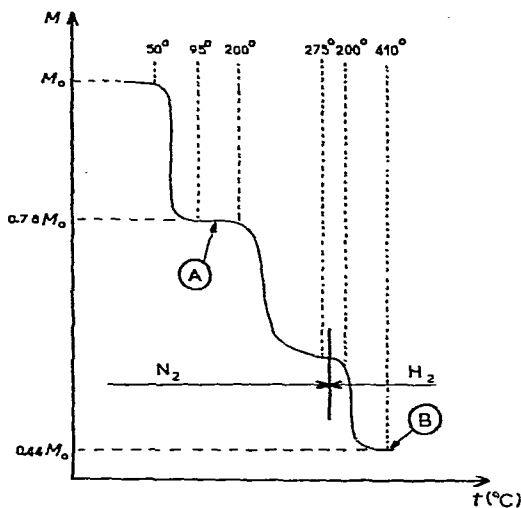


Fig. 1. ATG en atmosphère d'azote.

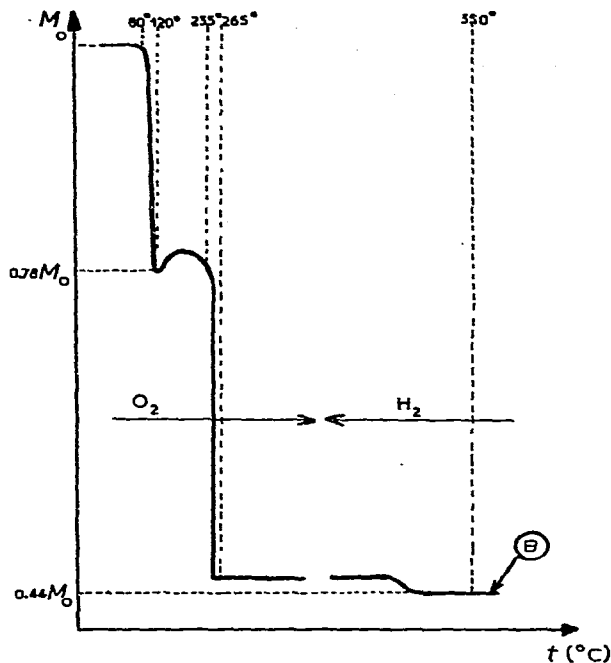


Fig. 2. ATG en atmosphère d'oxygène.

b. *Décomposition en atmosphère d'oxygène.* Sur la courbe représentée (Fig. 2) nous remarquons, au début du chauffage, une perte de masse correspondant aux deux moles d'éther diallylique. Il y a ensuite oxydation avec gain de masse et enfin décomposition très rapide. Un nouveau chauffage du résidu en atmosphère d'hydrogène conduit à l'iridium métallique.

c. *Décomposition en atmosphère d'hydrogène.* La décomposition en atmosphère d'hydrogène du complexe (II) conduit rapidement à l'iridium métallique, mais on note toutefois un début de palier de masse sur les thermogrammes, correspondant à une perte de 22 %, qui permet de conclure à la décomposition préliminaire en éther diallylique et (I), avant la réduction de ce dernier en iridium. Le titre en métal a été déduit de ces expériences.

Remarquons que le départ d'éther diallylique lors de la première perte de masse observée dans les expériences d'ATG est confirmé par le fait que le complexe (II) placé en tube scellé se dissocie réversiblement par chauffage et que les vapeurs en équilibre ont été identifiées par RMN et infrarouge comme étant de l'éther diallylique.

2. Sublimation

Un essai de sublimation sous une pression réduite de 10^{-5} mm montre que le composé, initialement blanc, jaunit puis devient rouge-orange et se sublime sans résidu. Le produit obtenu est un mélange des deux variétés du di- μ -chloro-bis-(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium^{4,5}.

3. Stabilité en solution

Le complexe (II) se dissout facilement dans les solvants usuels: chlorure de méthylène, chloroforme, éthanol, méthanol, benzène, etc. avec formation de solutions jaunes.

Par chauffage prolongé en atmosphère d'azote, il perd l'éther diallylique et au refroidissement on obtient (I) cristallisé. Nous avons pu cependant le recrystalliser en paillettes transparentes incolores par dissolution à 50° dans l'éthanol puis refroidissement, ce qui n'a pas été possible dans les autres solvants.

Nous avons constaté par RMN une décomposition du produit dans les solvants utilisés ce qui nous a empêché d'employer cette technique dans notre étude.

4. Réaction avec HCl

La dissolution de (II) dans une solution saturée de HCl gazeux sec dans le chloroforme, sous courant d'azote, conduit en quelques minutes au dépôt d'une poudre beige qui après filtration, lavage au chloroforme et séchage sous vide a été identifiée par spectrométrie infrarouge comme étant le di- μ -chloro-dichloro-dihydrido-bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium, (III)⁴. Les réactions observées précédemment sont rassemblées dans la Fig. 3.

5. Identification radiocristallographique

Les distances réticulaires du diagramme de poudres obtenu avec un montage

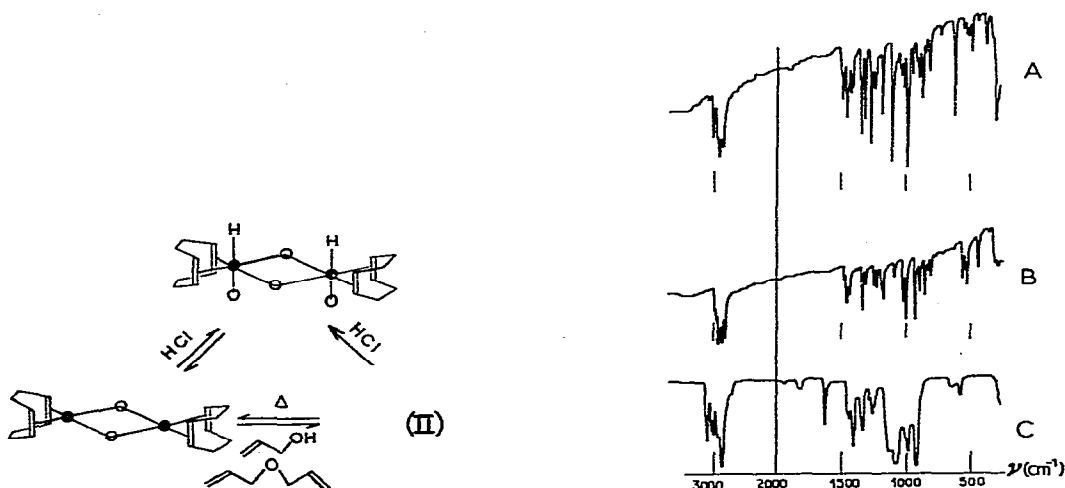


Fig. 3. Schéma des réactions observées: ●, iridium; ○, chlore.

Fig. 4. Spectres d'absorption infrarouge: A, complexe (II); B, $(\text{Cod-1,5 IrCl})_2$; C, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$.

TABLEAU 2

RAIES LES PLUS INTENSES DU DIAGRAMME DE POUDRES DE (II), $\lambda K_{\alpha 1}Fe$

| d_{hkl} | I/I_0 | d_{hkl} | I/I_0 |
|-----------|---------|-----------|---------|
| 8.38(1) | 40 | 3.08(4) | 30 |
| 7.40(3) | 20 | 2.98(8) | 30 |
| 6.29(0) | 20 | 2.94(2) | 50 |
| 6.08(1) | 40 | 2.87(6) | 20 |
| 5.96(4) | 90 | 2.81(6) | 40 |
| 5.56(8) | 100 | 2.73(4) | 20 |
| 5.47(7) | 90 | 2.70(7) | 20 |
| 5.41(4) | 80 | 2.59(6) | 20 |
| 4.86(7) | 30 | 2.58(0) | 20 |
| 4.70(9) | 20 | 2.46(9) | 30 |
| 3.52(6) | 30 | 2.45(7) | 30 |
| 3.43(5) | 20 | | |

Seemann-Bohlin par transmission (rayonnement K_{α} du fer) sont consignées dans le Tableau 2. Le diagramme nous montre bien que nous avons affaire à un produit différent de (I)^{6,7}. Les raies sont peu intenses et nous pensons que le rayonnement X décompose partiellement le produit.

6. Étude par spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges (Fig. 4 et Tableau 3) ont été étudiés entre 4000 et 250 cm^{-1} à l'aide des spectrophotomètres Perkin-Elmer 457 et 521, pour les complexes par la technique des pastilles de bromure de potassium et entre lames de KBr pour l'éther diallylique. L'étude de ces spectres nous apporte de précieux renseignements quant à la nature du complexe (II):

- i. Il n'apparaît pas de bande $\nu(OH)$ à 3350 cm^{-1} dans le spectre de ce complexe obtenu à partir de l'alcool allylique, lequel s'est donc transformé chimiquement lors de la réaction.
- ii. Les vibrations caractéristiques des doubles liaisons sont fortement modifiées. Les bandes observées à 3105, 3095 et 3030 cm^{-1} dans le cas de l'éther [région des $\nu(=C-H)$] se retrouvent déplacées vers 3000 cm^{-1} dans le complexe (II) et surtout l'abaissement de la fréquence $\nu(C=C)$, jusqu'en-dessous de 1500 cm^{-1} , est tel que la vibration ne se distingue plus des déformations des CH_2 . Ces faits peuvent s'expliquer par la fixation de l'éther diallylique sur (I) par liaison métal-double liaison.
- iii. Nous trouvons à côté de bandes du cyclooctadiène-1,5, des bandes caractéristiques de l'éther diallylique coordonné, en particulier ν antisymétrique (CH_2-O-CH_2) à 1090 cm^{-1} et ν symétrique à 965 cm^{-1} , selon l'attribution de Kukushkin *et al.*³.
- iv. Si nous considérons la région 450–250 cm^{-1} , nous notons que dans le complexe (I), tétracoordiné, le spectre présente une bande à 410 cm^{-1} , que nous attribuons à une vibration $\nu(Ir-Cod-1,5)$, par analogie avec le spectre $(Cod-1,5 RhCl)_2$ ⁸. Nous attribuons à une vibration analogue la bande observée à 350 cm^{-1} dans le complexe (II), que nous supposons hexacoordiné, par comparaison avec la bande à 355 cm^{-1} du complexe di- μ -chloro-dichloro-dihydrido-bis(π -cyclooctadiène-1,5)diiridium, (III). De la même façon, nous attribuons à des vibrations de la

TABLEAU 3

INTENSITÉ ET POSITION DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE^a

| (C ₃ H ₅) ₂ O ^b t. amb. ^d | (C ₃ H ₅) ₂ O ^b -180°C | [Cod-1,5 IrCl] ₂ ^c (I) t. amb. ^d | [Cod-1,5 IrHCl] ₂ ^c (III) t. amb. ^d | [Cod-1,5 (C ₃ H ₅) ₂ OIrCl] ₂ ^c (II) t. amb. ^d | [Cod-1,5 (C ₃ H ₅) ₂ OIrCl] ₂ ^c (II) -180°C |
|--|--|--|---|--|--|
| 3082 F | 3105 m 3095 m | | | 3085 f 3065 f | 3100 f |
| 3018 m | 3030 m | | 3025 m 3010 f | 3010 m | 3022 m 3018 (ep), f |
| 2985 m | 3002 m | 2985 f 2975 F | — | 2950 (ep), m | 2950 (ep), m |
| 2930 m | 2930 (ep), f | 2938 F 2910 f | — | 2900 F 2870 (ep), m 2850 F | 2930 (ep), f 2910 F 2880 f 2860 m |
| 2850 tF | 2855 (l), tF 2795 (ep), f | 2875 F 2825 F | — | | |
| 1850 m 1650 m | 1655 F | | | 1475 m | 1480 m |
| 1460 (ep), f | | 1467 m 1445 F | | 1445 m | 1445 m 1435 m |
| 1420 F | 1435 (ep), f 1425 F 1415 f | 1425 m | | 1430 f 1410 m 1395 m | 1415 m 1390 f |
| 1385 f | 1390 f | | | | |
| 1350 F | 1360 F 1350 F 1325 F | 1360 f | | 1340 f 1330 F 1300 F | 1345 f 1330 F 1305 F |
| 1290 f 1270 m 1260 (ep), f | 1290 f 1270 f 1250 f | 1295 m | | | |
| | | 1230 m 1205 m 1170 m 1155 m | | 1255 F 1235 f 1225 m 1210 f | 1255 F 1220 f 1210 f |
| 1140 (ep, l), tF | 1150 (ep, l), tF 1130 (ep, l), tF 1115 (ep, l), tF | | | 1160 m | 1160 m |
| 1075 (ep, l), tF | 1075 (l), tF | 1073 m | | 1090 tF | 1092 tF |
| 1010 (ep), f | 1030 (l), tF | 1002 F | | 1015 f | 1045 f 1025 f 1015 f |

(continué)

TABLEAU 3 (suite)

| $(C_3H_5)_2O^b$ t. amb. ^d | $(C_3H_5)_2O^b$ -180°C | $[Cod-1,5$ $IrCl]_2^c$ (I) t. amb. ^d | $[Cod-1,5$ $IrHCl_2]_2^c$ (III) t. amb. ^d | $[Cod-1,5$ $(C_3H_5)_2OIrCl]_2^c$ (II) t. amb. ^d | $[Cod-1,5$ $(C_3H_5)_2OIrCl]_2^c$ (II) -180° |
|---|---------------------------|--|---|--|---|
| 990 m | 995 F | 982 F | | 995 m | 995 m |
| | | 962 (ep), f | | 965 tF | 980 m |
| 930 (l), tF | 920 (l), tF | 910 F | | 925 m | 970 tF |
| | | 870 m | | 895 f | 925 m |
| | | 830 m | | 875 m | 895 f |
| | | 805 m | | 845 m | 870 m |
| | | 780 m | | 820 f | 850 F |
| | | 698 f | | 790 m | 820 f |
| 660 f | | | | 700 f | 790 m |
| | | | | 595 F | 600 F |
| 565 (l), m | 575 (l), m | 510 f | | 530 f | 525 f |
| | | 495 m | — | 500 f | 500 f |
| | | | — | 485 f | 485 f |
| | | 410 m | — | 460 m | 460 m |
| | | | — | 410 f | |
| | | | 355 m | 380 f | |
| | | | 305 F | 350 m | |
| | | 280 F | 280 F | 305 f | |
| | | 265 F | | 275 m | |
| | | 255 m | | 255 m | |

^a cm^{-1} : tF=très forte, F=forte, f=faible, m=moyenne, ep=épaulement, l=large. ^b $(C_3H_5)_2O$ =éther diallylique. ^c Cod=cyclooctadiène-1,5. ^d t. amb.=Température ambiante.

liaison Ir-Cl, les bandes observées à 305 et 275 cm^{-1} , qui apparaissent à 305 et 280 cm^{-1} dans le complexe (III) et à 280 et 265 cm^{-1} dans le complexe (I). Ces deux fréquences sont caractéristiques d'une structure pontée.

STRUCTURE PROPOSÉE

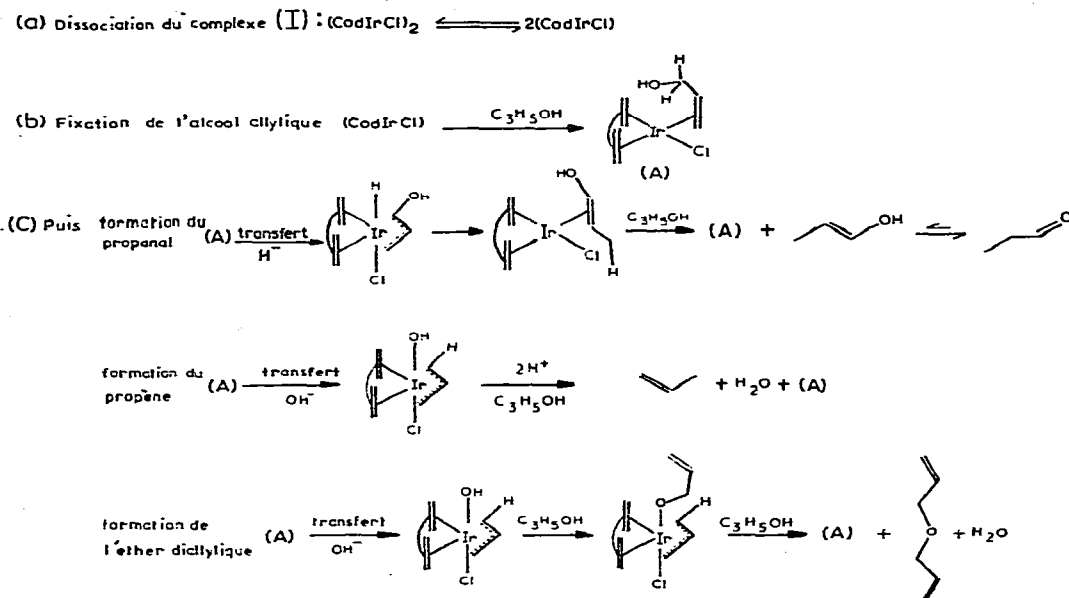
Parmi les éléments d'observation rapportés précédemment, nous retiendrons en particulier:

- i. Que la synthèse de (II) à partir de (I) et de l'éther diallylique est une réaction réversible dans laquelle nous n'avons pas pu mettre en évidence de sous produits.
- ii. Que l'acide chlorhydrique gazeux transforme (II) en (III) et que dans ces deux complexes les bandes de vibration des liaisons Ir-Cod-1,5 et Ir-Cl se retrouvent aux mêmes fréquences.
- iii. Que le spectre infrarouge de (II) ne présente plus de bande à 1650 cm^{-1} caractéristique des oléfines libres, mais conserve des bandes au-dessus de 3000 cm^{-1} attribuables à une oléfine liée à un iridium hexacoordiné⁴.

Compte tenu de ces éléments et des conditions de la synthèse de (II) à partir de l'alcool allylique, celle-ci nous paraît être une réaction catalytique. L'activité du complexe catalyseur disparaît par formation réversible d'un complexe hexacoordiné entre (I) et l'éther diallylique produit au cours de la réaction. La stabilité de (II) dans cette catalyse peut s'expliquer par la présence d'éther diallylique en excès qui déplace l'équilibre dans le sens de sa formation.

Nous proposons également, à la suite de Rinehart et Fuest⁹, des mécanismes possibles rendant compte de la formation du propène, du propanal et de l'éther diallylique (Schéma 1).

Schéma 1. Mécanismes réactionnels proposés.



La première étape supposée (a) est une dissociation dans le milieu réactionnel, déjà mise en évidence par des études de RMN¹⁰, qui conduit à des espèces tricoordinées. L'alcool allylique peut alors se fixer à l'iridium par liaison π (b). Reprenant les schémas généraux proposés par Rinehart et Fuest⁹, nous admettrons que le complexe formé peut être le siège :

- i. D'un transfert d'ion hydruure avec formation d'un complexe π -allylique ce qui conduit au propanal.
- ii. D'un transfert d'ion hydroxyle conduisant à un composé π -allylique dont la transformation en propène nécessite l'intervention de protons empruntés au milieu réactionnel.
- iii. Enfin un anion allyloxy peut substituer l'ion hydroxyle, attaquer le groupement π -allylique pour former l'éther diallylique.

En conclusion nous proposons deux configurations géométriques (A) et (B) compatibles avec nos observations (Fig. 5). Des configurations analogues de la molécule d'éther diallylique ont été observées par Jones¹¹ dans le cas de $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}-\text{PtCl}_2]$.

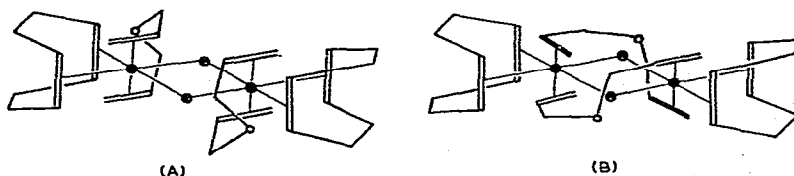


Fig. 5. Configurations proposées: ●, iridium; O, oxygène; ⊗, chlore.

Il faut noter que dans les conditions que nous avons employées $[\text{Cod-1,5 RhCl}]_2$ (Cod-1,5=cyclooctadiène-1,5) ne réagit ni avec l'alcool allylique, ni avec l'éther diallylique. Nous relierions ceci au fait que $[\text{Cod-1,5 RhCl}]_2$ donne plus difficilement des complexes hexacoordinés, en particulier il ne coordine pas l'acide chlorhydrique¹².

REMERCIEMENT

Nous tenons particulièrement à remercier Madame N. Platzer pour les analyses par RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. K. NICHOLSON ET B. L. SHAW, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 282.
- 2 J. MILGROM ET W. H. URRY, *Proc. 7th Int. Conf. Coord. Chem.*, Stockholm, 1962, p. 265; *U. S. Pat.*, 3173,958.
- 3 Y. N. KUKUSHKIN, I. V. PAKHOMOVA ET N. V. IVANNIKOVA, *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970) 1590.
- 4 G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. FOUGEROUX ET P. ALEPEE, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 103.
- 5 G. PANNETIER, R. BONNAIRE ET P. FOUGEROUX, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 437.
- 6 D. TABRIZI, J. M. MANOLI ET A. DEREIGNE, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 337.
- 7 G. PANNETIER ET D. TABRIZI, *J. Less-Common Metals*, 23 (1971) 110.
- 8 S. D. ROBINSON ET B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4997.
- 9 R. E. RINEHART ET R. W. FUEST, *Chem. Eng. News*, (1965) 40.
- 10 H. C. VOLGER, K. VRIEZE ET A. P. PRAAT, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 429.
- 11 R. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1969) 2477.
- 12 J. CHATT ET L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.

J. Organometal. Chem., 30 (1971) 411-419