

*Journal of Organometallic Chemistry*, 113 (1976) 273–292  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COMPLEXES OLEFINIQUES DU RUTHENIUM

### III \*. STRUCTURE CRISTALLINE DE $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{pipéridine})_2]$ ET DE $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{hexylamine})_2]$ , ETUDE SPECTRALE DES COMPLEXES $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$

C. POTVIN, J.M. MANOLI, G. PANNETIER \*

*Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)*

R. CHEVALIER

*Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

et N. PLATZER

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 21 janvier 1976)

#### Summary

The reactivity of about twenty amines towards  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})]_n$  has been studied. These polymeric compounds undergo chlorobridge splitting to give the mononuclear species  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$ . Two forms of these complexes can sometimes be isolated according to the temperature. The structures of two different isomers have been determined crystallographically to elucidate the stereochemical arrangement of the ligands about the ruthenium atom.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$  crystallizes in space group  $P\bar{1}$  with  $a = 14.864(4)$ ;  $b = 9.888(3)$ ;  $c = 6.695(1)$  Å;  $\alpha = 80.24(3)^\circ$ ;  $\beta = 102.31(2)^\circ$ ;  $\gamma = 104.50(9)^\circ$  and  $Z = 2$ . The structure was refined by least squares techniques to  $R = 0.035$  and  $R_p = 0.042$  for 6835 reflections. The coordination geometry about the ruthenium atom is distorted octahedral with *trans* chloro ligands, *cis* amine ligands and the norbornadiene moiety bound through the two double bonds. The C=C distances of the olefinic bonds are lengthened (1.388(3) and 1.389(3) Å) compared with 1.35 Å in the free ligand. The olefin exerts a slight *trans* influence on the Ru—N bonds (2.237(2) and 2.248(2) Å). The Ru—Cl distances (*trans* to Cl) are close to the expected values.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$  is monoclinic  $C2/c$  with  $a = 24.804(5)$ ;  $b = 7.760(2)$ ;  $c = 12.318(3)$  Å;  $\beta = 99.71(2)^\circ$  and  $Z = 4$ . The structure was refined by least

\* Pour la partie II voir réf. 33.

squares procedure to  $R = 0.047$  and  $R_p = 0.055$  for 2802 reflections. The complex has the same pseudo-octahedral geometry but a different arrangement of the ligands about the ruthenium atom. The complex possesses crystallographically imposed  $C_2$  symmetry with the amine ligands *trans* to each other. Principal bond lengths are: Ru—Cl 2.458(1) Å (demonstrating a slight *trans* influence of the olefinic double bonds), Ru—N 2.174(3) Å. The observed C=C distance of 1.389(6) Å in the coordinated cyclooctadiene is due to the participation of  $\pi$  electrons in the bonding to the metal.

The NMR spectra of all the complexes prepared are discussed. The structures of the two isomers being known, we show that a definite conclusion about the configuration of each compound could be drawn, using  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The characteristics of the infrared spectra are reported.

## Résumé

La réaction de coupure des ponts chlore par les amines dans les composés polymères  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})]_n$  a été étudiée avec une vingtaine d'amines. Elle conduit à la formation de complexes de formule  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$  dont deux isomères ont parfois pu être préparés. Dans le but de préciser la configuration de ces stéréoisomères, nous avons entrepris l'étude structurale de deux complexes dichloro du ruthénium(II).

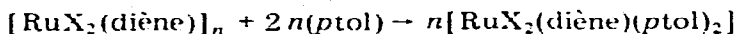
$[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  avec  $a = 14.864(4)$ ;  $b = 9.888(3)$ ;  $c = 6.695(1)$  Å;  $\alpha = 80.24(3)^\circ$ ;  $\beta = 102.31(2)^\circ$ ;  $\gamma = 104.50(9)^\circ$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés sur 6835 réflexions conduit à des valeurs de  $R = 0.035$  et  $R_p = 0.042$ . La géométrie autour de l'atome de ruthénium est celle d'un pseudooctaèdre avec les deux atomes de chlore en *trans* l'un de l'autre et les deux ligands amine en *cis* l'un de l'autre mais en *trans* des deux doubles liaisons du norbornadiène. Ce dernier est lié à l'atome de ruthénium par l'intermédiaire de ses doubles liaisons C=C; on constate un allongement des distances C=C de 1.35 Å dans l'oléfine libre à 1.388(3) et 1.389(3) Å. L'oléfine exerce une influence *trans* sur les liaisons Ru—N (Ru—N = 2.237(2) et 2.248(2) Å). Les longueurs des liaisons Ru—Cl sont proches des valeurs attendues.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$  cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  avec  $a = 24.804(5)$ ;  $b = 7.760(2)$ ;  $c = 12.318(3)$  Å;  $\beta = 99.71(2)^\circ$  et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés sur 2802 réflexions indépendantes fait converger les facteurs  $R$  à 0.047 et  $R_p$  à 0.055. On retrouve la même configuration autour de l'atome central de ruthénium mais avec une disposition relative des coordinats différente. Les deux ligands aminés sont cette fois en position *trans* l'un de l'autre. La molécule est de symétrie  $C_2$  avec Ru—Cl = 2.458(1) Å (légère influence *trans* de l'oléfine) et Ru—N = 2.174(3) Å. Le cyclooctadiène est coordonné au ruthénium par l'intermédiaire de ses doubles liaisons pour lesquelles on constate également un allongement (C=C = 1.389(6) Å).

Les spectres de résonance magnétique protonique et  $^{13}\text{C}$  des divers complexes sont discutés. Les structures cristallines des deux types d'isomères étant connues, ils permettent alors de préciser la stéréoisométrie de tous les complexes obtenus. Quelques caractéristiques des spectres infrarouges sont signalées.

## Introduction

Wilkinson et ses collaborateurs [1,2] ont obtenu par action de certaines oléfines chélatantes sur des halogénures de ruthénium des complexes de formule  $[\text{RuX}_2(\text{diène})]_n$  (avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ; diène représentant le cyclooctadiène-1,5 ou le bicyclo[2.2.1]heptadiène-2,5 plus communément appelé norbornadiène, abrégés respectivement *cod* et *nbd* dans la suite du texte). Ces composés du ruthénium(II) sont des polymères insolubles dont la structure présume l'existence de ponts halogène. Les auteurs ont signalé que la *para*-toluidine provoque la rupture de ces ponts suivant une réaction de type:



tandis que la pyridine déplace l'oléfine pour donner  $[\text{RuX}_2(\text{py})_4]$ .

Nous avons précédemment montré [3] que la réaction de coupure des ponts peut en fait être obtenue, dans le cas des dérivés chlorés, avec de nombreuses amines y compris la pyridine et nous avons observé la formation de différents isomères (deux au maximum).

Le présent travail est consacré à l'étude de la stéréoisomérisie des complexes  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$ . La disposition des ligands autour de l'atome de ruthénium permet d'envisager quatre isomères (Fig. 1). Les résultats de la spectrométrie RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) permettent de rejeter les deux structures énantiomères (C ou D) qui impliqueraient une dissymétrie des doubles liaisons de l'oléfine et de classer les composés en deux séries, mais sans qu'il soit possible d'attribuer univoquement à chacune la configuration A ou B. Sur les spectres infrarouge, la (ou les) bande de

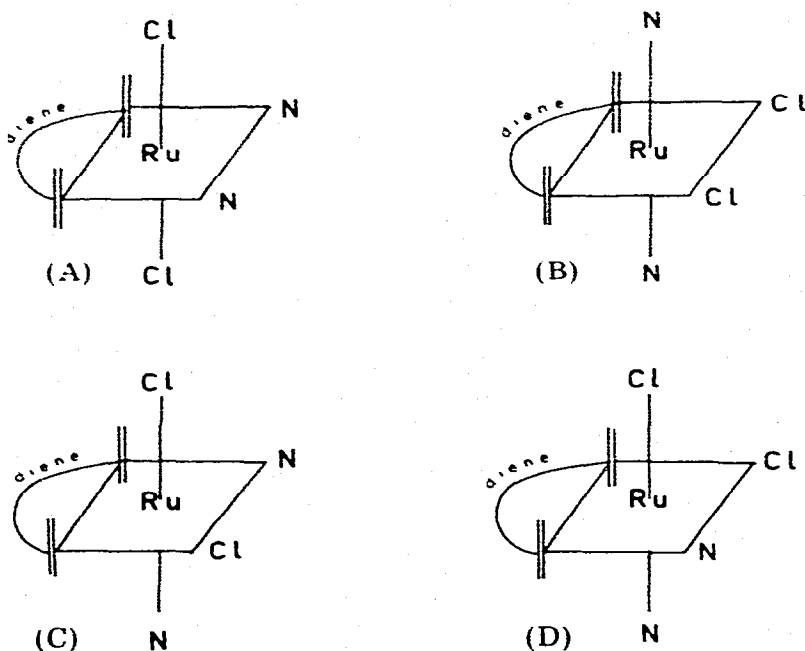


Fig. 1. Stéréoisomères possibles pour les complexes  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$ : la position de l'amine est symbolisée par N.

vibration Ru—Cl est parfois difficile à identifier ce qui ne permet pas non plus de trancher entre les stéréoisomères A ou B. Aussi avons nous entrepris l'étude de la structure cristalline de deux complexes appartenant à chacune des catégories distinguées dans l'étude RMN et choisis en fonction de la possibilité d'obtention de monocristaux de taille suffisante.

### Partie expérimentale

Tous les solvants et les amines sont distillés en atmosphère d'azote. Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin—Elmer 457, le produit étant dispersé dans le bromure de potassium et pastillé sous pression. Les spectres de RMN protonique ont été obtenus à l'aide de spectromètres Perkin—Elmer R 24 ou Varian XL-100. Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jeol PS 100 à 25.15 MHz par transformation de Fourier au Groupe-ment Régional de Mesures Physiques de Paris-Centre. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont mesurés par rapport au TMS (étalon interne) en solution dans le deutéro-chloroforme.

#### Préparation des complexes

Le composé polymère  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})]_n$  a été préparé comme précédemment décrit dans la littérature [1]. La réaction de coupure des ponts chlore de ces polymères a été essayée avec les amines suivantes: la méthylamine (I), l'éthylamine (II), l'allylamine (III), l'hexylamine (IV), la cyclohexylamine (V), la dodécylamine (VI), la benzylamine (VII), l'aniline (VIII), l'*ortho*-toluidine (IX), la *para*-toluidine (X), la diméthylamine (XI), la diéthylamine (XII), la pipéridine (XIII), la *N*-méthylaniline (XIV), la pyridine (XV), la 2-picoline (XVI), la triméthylamine (XVII), la triéthylamine (XVIII) et la *N,N*-diméthylaniline (XIX). Elle se produit seulement avec certaines amines (I—XI, XIII et XV), les autres amines ne réagissant pas, même après un temps de contact prolongé.

Avec  $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$  et certaines amines primaires (I, II, IV—VII), deux composés isomères ont pu être synthétisés. l'un de couleur crème obtenu aux plus basses températures (0—30°C), l'autre de couleur jaune clair (type B) préparé à une température plus élevée. Avec  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  seule la cyclohexylamine donne ces deux composés isomères. Notons que la transformation composé de type A  $\rightarrow$  composé de type B se produit en solution et en présence d'un excès d'amine à la température de synthèse du composé de type B, mais que la transformation inverse n'a jamais été observée.

#### Préparation de $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$

A 1.115 g de  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  ( $4.35 \times 10^{-3}$  mol) mis en suspension dans 5 ml d'acétone, on ajoute 2 ml ( $20.35 \times 10^{-3}$  mol) de pipéridine à 25°C. La solution brunit lentement et il se forme un précipité brun cristallisé. Au bout de 15 h, après filtration, lavage à l'alcool et séchage sous vide, on obtient 1.38 g ( $3.17 \times 10^{-3}$  mol) de cristaux. Le produit est stable à l'air et soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  et l'acétone. Les résultats de l'analyse élémentaire en carbone, hydrogène et chlore sont en accord avec la formule proposée. Le titre en ruthénium a été déterminé par analyse thermogravimétrique en atmosphère d'hydrogène avec une thermobalance Ugine—Eyraud B 60.

### Préparation de $[RuCl_2(cod)(C_6H_{15}N)_2]$

1.1 g de  $[RuCl_2(cod)]_n$  ( $3.9 \times 10^{-3}$  mol) sont traités de la même façon avec 2 ml ( $15.1 \times 10^{-3}$  mol) de n-hexylamine. Un composé bien cristallisé de couleur jaune clair précipite à 35°C (composé de type B), il est stable à l'air et soluble dans  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  et l'acétone. Le rendement calculé par rapport au métal est d'environ 60%.

### Etude cristallographique

Les études cristallographiques préliminaires ont été réalisées sur des chambres de Weissenberg (avec le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre) ou de précession de Buerger (rayonnement  $K_\alpha$  du molybdène). Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les différents résultats obtenus avec les deux cristaux étudiés. Nous y avons également consigné des détails concernant l'enregistrement des taches de diffraction. Aucun effet piézoélectrique n'ayant été décelé dans les deux cas, les deux groupes d'espace centro- et noncentrosymétrique ont été envisagés lors de la résolution des structures. Chaque réflexion a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée dans les deux cas par suite de la faible valeur du coefficient linéaire d'absorption pour la radiation utilisée.

Les structures ont été résolues par la méthode de l'atome lourd, les positions des atomes de ruthénium et de chlore sont directement déduites de l'étude de la fonction de Patterson calculée à partir des facteurs de structure observés. L'hypothèse est vérifiée par un premier affinement basé sur les facteurs de structure en utilisant une méthode de moindres carrés\*. L'évolution des calculs est suivi par la variation de deux coefficients de concordance ainsi définis:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{et} \quad R_p = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

ou  $|F_o|$  et  $|F_c|$  sont les facteurs de structure observés et calculés et  $w$  un poids attribué à chaque  $F_o$ . Les autres atomes, excepté les atomes d'hydrogène, apparaissent ensuite sur des sections de "Fourier-différences" obtenues en soustrayant des facteurs de structure observés les contributions des facteurs de structure des atomes déjà positionnés.

Les facteurs de diffusion atomique employés sont ceux publiés par Cromer et Waber [4] pour Ru, Cl, N et C et ceux calculés par Stewart [5] pour les atomes d'hydrogène. Nous avons également considéré dans les calculs de  $F_c$  le terme réel  $\Delta f'$  de la dispersion anormale [6].

### Résolution de la structure de $[RuCl_2(nbd)(C_5H_{11}N)_2]$

La résolution de la structure a été effectuée dans le groupe  $P\bar{1}$  en suivant le protocole décrit ci-dessus. L'affinement des coordonnées fractionnaires des atomes de Ru, Cl, N et C affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope conduit aux valeurs de  $R$  suivantes:  $R = 0.053$  et  $R_p = 0.065$  pour 5076

\* Programme AFFINE adaptation de ORFLS (W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy (1961)). Nous avons également utilisé les programmes suivants: GEST pour le calcul des séries de Fourier; DISTAL, adaptation de ORFFE (W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy (1964)), pour le calcul des distances interatomiques et des angles; ORTEP de C.K. Johnson (1965) pour représenter les structures. Tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 360/70 du CIRCE à Orsay.

**TABEAU 1**  
**PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES ET DONNEES EXPERIMENTALES**

|  | [RuCl <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N) <sub>2</sub> ] | [RuCl <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> ] |
|--|--|---|
| <i>a</i> (Å)   | 14,864(4)  | 24,804(5)   |
| <i>b</i> (Å)   | 9,888(3)   | 7,760(2)  |
| <i>c</i> (Å)   | 6,695(2)   | 12,318(3)   |
| $\alpha$ (deg.)  | 80,24(3)   |   |
| $\beta$ (deg.)   | 102,31(2)  | 99,71(2)  |
| $\gamma$ (deg.)  | 104,50(9)  |   |
| $D_{\text{obs}}$ (g cm <sup>-3</sup> ) (par flottation)                            | 1,57   | 1,35  |
| $D_{\text{cal}}$ (g cm <sup>-3</sup> )   | 1,56   | 1,37  |
| <i>Z</i>   | 2  | 4   |
| Groupe d'espace  | <i>P</i> $\bar{1}$   | <i>C</i> 2/c  |
| Dimension du cristal (mm)  | 0,4 × 0,2 × 0,1  | 0,4 × 0,2 × 0,1   |
| Diffractomètre   | Enraf - Nomus CAD-4  | Philips PW1100  |
| Coefficient d'absorption linéaire pour Mo-K $\alpha$                               | 10,61 cm <sup>-1</sup>   | 8,39 cm <sup>-1</sup>   |
| Radiation  | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$   |
| Monochromateur   | Graphite mosaïque  | Graphite mosaïque   |
| Méthode d'intégration  | $\omega = 2\theta$   | $\omega = 2\theta$  |
| Vitesse de balayage  | Variable suivant l'intensité de la réflexion   | 0,03 sec  |
| Amplitude d'intégration  | 0,7 + 0,4 tg $\theta$  | 1 + 0,1 tg $\theta$   |
| Temps de comptage du fond continu à chaque extrémité de l'intervalle d'intégration | Le quart du temps de balayage  | La moitié du temps de balayage  |
| Reflexion de référence   | 2 toutes les 200 réflexions  | 3 toutes les heures   |
| Limites en $2\theta$   | 0,0° à 70,0  | 2,0 à 60,0  |
| Nombre de réflexions mesurées  | 8681   | 3789  |
| Nombre de réflexions telles que $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)^2$                         | 6835   | 2802  |
| <i>p</i> facteur d'appareillage  | 0,033  | 0,04  |

<sup>a</sup> Les intensités ont été affectées d'une incertitude de la forme:  $\sigma(I_o) = [C + R(B_1 + B_2) + (pI_o)^2]^{1/2}$ . *C*, *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub>: nombre total de coups enregistrés pour la réflexion et le fond continu de part et d'autre de celle-ci, *R*: rapport du temps de balayage au temps de comptage du fond continu, *I*<sub>o</sub>: intensité de la réflexion suivant l'expression  $I_o = C + R(B_1 + B_2)$ , *p*: facteur d'incertitude de l'appareillage choisi arbitrairement pour le diffractomètre Philips, pour le diffractomètre Enraf - Nomus il correspond à la valeur de l'écart type sur les réflexions de références.

réflexions indépendantes. A ce stade, des sections des séries de "Fourier-différence" révèlent alors la position des trente atomes d'hydrogène indépendants en accord avec leurs positions théoriques (N-H = 0,87 Å et C-H = 0,95 Å [7]). Dans la suite de l'affinement, les coordonnées fractionnaires de 28 des atomes d'hydrogène sont fixées dans leur valeur calculée; les positions des atomes d'hydrogène H(C(13)) et H(C(15)) liés aux atomes de carbone C(13) et C(15) sont celles observées sur les sections des séries de "Fourier-différence", elles sont difficilement idéalisables par suite de la distortion du norbornadiène. L'affinement des coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène n'a pas été effectué en raison du prix de revient d'un tel calcul. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces derniers ont été fixés à une valeur supérieure de 1 Å<sup>2</sup> à celui de l'atome (C ou N) auxquels ils sont liés. Les derniers cycles d'affinement, en tenant compte de tous les atomes (199 paramètres variables pour 6875 réflexions) ont fait converger les coefficients de concordance à  $R = 0,035$  et  $R_p = 0,042$ .

Le Tableau 2 donne les valeurs finales des coordonnées fractionnaires des atomes accompagnées de l'écart type sur le dernier chiffre ainsi que les coefficients  $\beta_v$  des facteurs d'agitation thermique anisotrope obtenus à la fin de l'affinement\*.

#### Résolution de la structure de $[RuCl_2(cod)(C_6H_{15}N)_2]$

La structure a été résolue dans le groupe  $C2/c$ . L'affinement des coordonnées fractionnaires des atomes de Ru, Cl, N et C en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique de ces mêmes atomes conduit à des valeurs des coefficients de concordance de 0.059 pour  $R$  et de 0.072 pour  $R_p$ . Les 21 atomes d'hydrogène indépendants repérés sur les sections des séries de "Fourier-différence" ont été introduits dans l'affinement avec des paramètres de position variables, la valeur de leur facteur d'agitation thermique isotrope étant fixée comme précédemment. Deux cycles d'affinement sur 2802 réflexions indépendantes et pour 177 paramètres variables font converger les coefficients d'accord à:  $R = 0.047$  et  $R_p = 0.055$ . Dans les Tableaux 3 et 4 sont regroupées les valeurs finales des coordonnées atomiques de Ru, Cl, N, C et H ainsi que les composantes  $\beta_v$  du tenseur d'agitation thermique des atomes de Ru, Cl, N et C\*.

### Résultats et discussion

#### Etude cristallographique

La structure de  $[RuCl_2(nbd)(C_5H_{11}N)_2]$  est constituée d'arrangements de groupements formulaires entre lesquels il ne semble pas exister de liaisons intermoléculaires importantes, les distances intermoléculaires les plus courtes étant celles entre atomes d'hydrogène (H...H aux environs de 2.5 Å). Les Fig. 2 et 3 représentent des vues stéréoscopiques de la structure, la première montre plusieurs molécules et leur position par rapport à la maille cristalline, la seconde est limitée à une seule molécule (unité asymétrique). La Fig. 4 détaille le polyèdre de coordination du ruthénium, les diverses distances entre l'atome de ruthénium et ses voisins et entre les atomes de carbone du norbornadiène y sont mentionnées. Le Tableau 5 donne les distances interatomiques et les angles de liaisons.

La géométrie autour de l'atome de ruthénium est celle d'un pseudo-octaèdre ne possédant aucun élément de symétrie, avec les deux atomes de chlore (Cl(1) et Cl(2)) en trans l'un par rapport à l'autre, et un plan équatorial défini par les deux atomes d'azote (N(1) et N(2)) des ligands pipéridine et les points milieux des deux doubles liaisons (ct(1) et ct(2)) de la dioléfine chélatante. Le ruthénium est pratiquement au centre de l'octaèdre et s'écarte peu (0.05 Å) du plan équatorial. On peut remarquer une parfaite identité de conformation avec le composé  $[RuCl_2(nbd)(C_6H_7N)_2]$  précédemment étudié par l'un de nous [8]. Similairement, les deux atomes de chlore sont repoussés du côté opposé au norbornadiène de façon à éviter des contacts intermoléculaires avec les atomes d'hydrogène de l'oléfine (Cl(1)...H(C(17)) = 2.74; Cl(2)...H(C(11)) = 2.73;

(suite à la p. 283)

\* La liste des facteurs de structures observés et calculés, les positions idéalisées des atomes d'hydrogène (cas de  $[RuCl_2(nbd)(C_5H_{11}N)_2]$ ) et les valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de Ru, Cl, N et C peuvent être obtenues auprès des auteurs.

TABLEAU 2

POSITIONS ET PARAMETRES THERMIQUES DES ATOMES DANS  $[RuCl_2(C_7H_8)(C_5H_5)(N_2)]$ Les coefficients  $\beta_{ij}$  des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont ceux de l'expression:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ 

| Atome | x          | y          | z           | $10^4 \beta_{11}$ | $10^4 \beta_{22}$ | $10^4 \beta_{33}$ | $10^4 \beta_{12}$ | $10^4 \beta_{13}$ | $10^4 \beta_{23}$ |
|-------|------------|------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ru    | 0.24654(3) | 0.53434(4) | -0.04776(5) | 25.0(1)           | 62.2(1)           | 115.5(3)          | 5.0(1)            | 18.8(1)           | 8.0(1)            |
| Cl(1) | 0.16261(6) | 0.5744(1)  | 0.1850(1)   | 32.4(2)           | 117(1)            | 143(1)            | 9.1(3)            | 26.7(4)           | -31(1)            |
| Cl(2) | 0.35773(6) | 0.5815(1)  | -0.2788(1)  | 38.7(2)           | 101.5(5)          | 184(1)            | 18.7(3)           | 45.2(4)           | 2(1)              |
| N(1)  | 0.1883(1)  | 0.7147(2)  | -0.2372(3)  | 26(1)             | 77(1)             | 154(4)            | 9(1)              | 12(1)             | -6(2)             |
| N(2)  | 0.3597(1)  | 0.6639(2)  | 0.1624(3)   | 25(1)             | 77(2)             | 158(3)            | 7(1)              | 11(1)             | -12(2)            |
| C(1)  | 0.2406(1)  | 0.8103(2)  | -0.3885(3)  | 32(1)             | 96(2)             | 177(4)            | 10(1)             | 15(2)             | 7(2)              |
| C(2)  | 0.2026(2)  | 0.9391(3)  | -0.4787(4)  | 43(1)             | 85(2)             | 234(7)            | 11(1)             | 12(2)             | 24(3)             |
| C(3)  | 0.0979(2)  | 0.9920(3)  | -0.5687(5)  | 46(1)             | 126(3)            | 279(3)            | 31(1)             | 8(2)              | 44(4)             |
| C(4)  | 0.0451(2)  | 0.8036(3)  | -0.4153(4)  | 32(1)             | 117(3)            | 305(7)            | 22(1)             | 5(2)              | -5(4)             |
| C(5)  | 0.0863(1)  | 0.6775(2)  | -0.3247(4)  | 27(1)             | 98(2)             | 213(5)            | 7(1)              | 7(2)              | -8(3)             |
| C(6)  | 0.4610(2)  | 0.6200(3)  | 0.2125(4)   | 31(1)             | 104(2)            | 240(6)            | 18(1)             | 2(2)              | -22(3)            |
| C(7)  | 0.5241(1)  | 0.7002(3)  | 0.3717(4)   | 27(1)             | 134(3)            | 202(5)            | 10(1)             | 4(2)              | -8(3)             |
| C(8)  | 0.5401(2)  | 0.8580(3)  | 0.3097(4)   | 35(1)             | 120(3)            | 227(6)            | 9(1)              | 4(2)              | -28(3)            |
| C(9)  | 0.4460(2)  | 0.9004(3)  | 0.2717(4)   | 49(1)             | 93(2)             | 267(7)            | 6(1)              | -15(2)            | -54(3)            |
| C(10) | 0.3754(2)  | 0.8182(2)  | 0.1081(4)   | 41(1)             | 78(2)             | 227(6)            | 10(1)             | -16(2)            | -29(3)            |
| C(11) | 0.1757(2)  | 0.3761(2)  | -0.2554(3)  | 44(1)             | 73(2)             | 162(5)            | 2(1)              | 21(2)             | -28(2)            |
| C(12) | 0.1178(1)  | 0.3699(2)  | -0.1149(3)  | 38(1)             | 70(2)             | 186(5)            | -4(1)             | 22(2)             | -23(2)            |
| C(13) | 0.1432(2)  | 0.2606(2)  | 0.0662(4)   | 51(1)             | 80(2)             | 202(6)            | -2(1)             | 41(2)             | 3(3)              |
| C(14) | 0.1672(2)  | 0.1639(2)  | -0.0476(5)  | 71(1)             | 70(2)             | 295(7)            | 5(1)              | 50(3)             | -10(3)            |
| C(15) | 0.2371(2)  | 0.2698(2)  | -0.1609(4)  | 55(1)             | 73(2)             | 225(6)            | 13(1)             | 39(2)             | -22(3)            |
| C(16) | 0.3002(2)  | 0.3432(2)  | 0.0210(4)   | 45(1)             | 60(2)             | 206(5)            | 17(1)             | 27(2)             | 2(2)              |
| C(17) | 0.2429(2)  | 0.3389(2)  | 0.1621(4)   | 47(1)             | 77(2)             | 171(5)            | 12(1)             | 26(2)             | 15(2)             |



TABLEAU 3  
 POSITIONS ET PARAMETRES THERMIQUES DES ATOMES DANS  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]$

| Atome | x           | y          | z         | $10^4 \beta_{11}$ | $10^4 \beta_{22}$ | $10^4 \beta_{33}$ | $10^4 \beta_{12}$ | $10^4 \beta_{13}$ | $10^4 \beta_{23}$ |
|-------|-------------|------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ru    | 0           | 0.4082(1)  | 1/4       | 9.6(1)            | 74(1)             | 21.8(2)           | 0                 | 3.5(1)            | 0                 |
| Cl    | -0.04659(5) | 0.6256(1)  | 0.3456(1) | 15.2(2)           | 105(2)            | 37(1)             | 7.7(4)            | 6.4(3)            | -7(1)             |
| N     | 0.0649(1)   | 0.4741(5)  | 0.3850(3) | 11(1)             | 122(6)            | 33(2)             | -2(1)             | 2(1)              | -3(3)             |
| C(1)  | 0.0138(2)   | 0.2185(5)  | 0.1276(3) | 15(1)             | 90(6)             | 33(2)             | 3(2)              | 9(1)              | -2(3)             |
| C(2)  | 0.0566(2)   | 0.2089(5)  | 0.2159(3) | 13(1)             | 107(7)            | 36(2)             | 7(2)              | 8(1)              | -1(3)             |
| C(3)  | 0.0624(2)   | 0.0606(5)  | 0.2977(4) | 19(1)             | 104(7)            | 44(3)             | 13(2)             | 8(1)              | 5(4)              |
| C(4)  | 0.0327(2)   | 0.0901(6)  | 0.3959(4) | 19(1)             | 118(7)            | 41(3)             | 11(2)             | 5(1)              | 15(4)             |
| C(5)  | 0.1249(2)   | 0.4493(7)  | 0.3910(4) | 11(1)             | 174(9)            | 57(3)             | 4(2)              | 2(1)              | -3(4)             |
| C(6)  | 0.1577(2)   | 0.5397(7)  | 0.4905(4) | 12(1)             | 182(10)           | 55(3)             | 0(2)              | -3(1)             | 3(5)              |
| C(7)  | 0.1526(2)   | 0.7348(7)  | 0.4881(4) | 13(1)             | 198(11)           | 55(3)             | -5(2)             | -3(1)             | -2(5)             |
| C(8)  | 0.1880(2)   | 0.8237(8)  | 0.5856(4) | 12(1)             | 218(11)           | 69(4)             | -7(2)             | 1(1)              | -15(6)            |
| C(9)  | 0.1804(3)   | 1.0157(10) | 0.5880(7) | 25(1)             | 232(15)           | 109(6)            | 1(4)              | -11(8)            | -45(8)            |
| C(10) | 0.2153(4)   | 1.1034(12) | 0.6860(8) | 34(2)             | 331(20)           | 150(8)            | -2(6)             | -16(4)            | -111(12)          |

## TABLEAU 3

POSITIONS DES ATOMES D'HYDROGENE DANS  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$ 

$\text{H}^{\text{a}}(\text{C}10)$ ,  $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}10)$  et  $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}10)$  sont trois atomes liés au même atome de carbone

| Atome                             | x          | y           | z           | B ( $\text{\AA}^2$ ) |
|-----------------------------------|------------|-------------|-------------|----------------------|
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}1)$  | 0.0583(25) | 0.5830(81)  | 0.3915(54)  | 3.5                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}1)$  | 0.0546(25) | 0.4432(79)  | 0.4444(57)  | 3.5                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}1)$  | 0.0191(21) | 0.2802(67)  | 0.0751(47)  | 2.7                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}2)$  | 0.0668(21) | 0.2733(69)  | 0.2021(47)  | 2.7                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}2)$  | 0.1005(23) | 0.0428(68)  | 0.3241(49)  | 2.8                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}2)$  | 0.0451(22) | -0.0422(69) | 0.2478(47)  | 2.8                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}3)$  | 0.0591(24) | 0.1240(71)  | 0.4553(52)  | 3.0                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}3)$  | 0.0215(20) | -0.0138(87) | 0.4255(48)  | 3.0                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}3)$  | 0.1330(24) | 0.4895(89)  | 0.3214(58)  | 4.2                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}5)$  | 0.1328(24) | 0.3160(86)  | 0.3958(52)  | 4.2                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}5)$  | 0.1978(27) | 0.5089(96)  | 0.4890(58)  | 4.7                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}5)$  | 0.1488(24) | 0.5151(95)  | 0.5661(57)  | 4.7                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}7)$  | 0.1173(28) | 0.7756(87)  | 0.4893(58)  | 5.3                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}7)$  | 0.1622(28) | 0.7796(90)  | 0.4194(62)  | 5.3                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}7)$  | 0.2269(31) | 0.7987(97)  | 0.5872(63)  | 5.9                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}18)$ | 0.1831(28) | 0.7674(90)  | 0.6586(63)  | 5.9                  |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}18)$ | 0.1446(37) | 1.0277(125) | 0.6135(83)  | 9.1                  |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}18)$ | 0.1896(41) | 1.0538(122) | 0.5139(84)  | 9.1                  |
| $\text{H}^{\text{a}}(\text{C}10)$ | 0.2535(48) | 1.0680(138) | 0.6961(107) | 13.1                 |
| $\text{H}^{\text{b}}(\text{C}10)$ | 0.2066(47) | 1.2221(142) | 0.6920(106) | 13.1                 |
| $\text{H}^{\text{c}}(\text{C}10)$ | 0.2116(55) | 1.0711(159) | 0.7540(105) | 13.1                 |

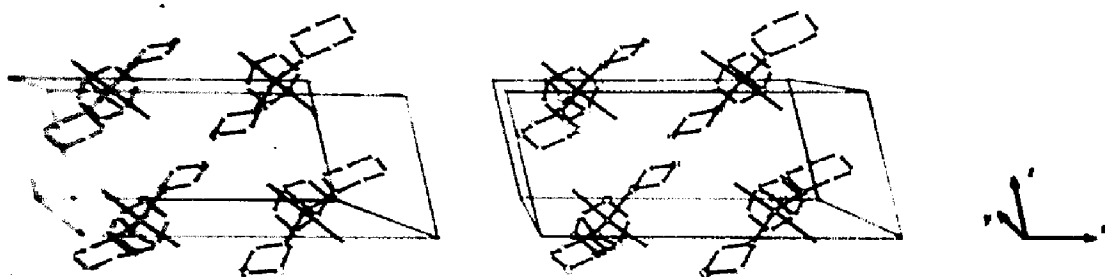


Fig. 2. Maille cristalline de  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$ ; quatre molécules sont représentées dont deux seulement dans la maille, les atomes d'hydrogène ont été omis pour la clarté de la figure.

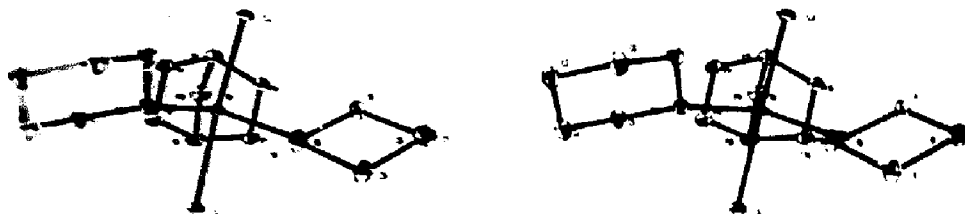


Fig. 3. Molécule de  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$ .

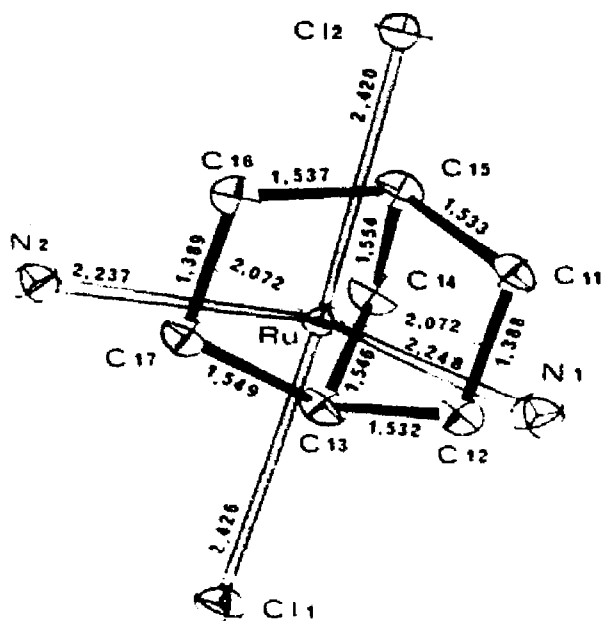


Fig. 4. Polyèdre de coordination du ruthénium dans  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$ .

$\text{Cl}(1)\cdots\text{H}(\text{C}(12)) = 2.67$ ;  $\text{Cl}(2)\cdots\text{H}(\text{C}(16)) = 2.62$  Å). De plus, les atomes de chlore s'orientent également de façon à minimiser toute interaction avec les atomes d'hydrogène fixés sur la pipéridine ( $\text{Cl}(1)\cdots\text{H}(\text{N}(2)) = 2.55$  Å et  $\text{Cl}(1)\cdots\text{H}(\text{N}(1)) = 2.61$  Å). Ces différentes valeurs des distances  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  sont nettement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals pour Cl et H [9]; une pareille situation se retrouve également dans  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PdCl}_2]$  [10] où les auteurs ont mis en évidence des contacts intermoléculaires  $\text{Cl}\cdots\text{H}$  de 2.59 Å. La distorsion angulaire observée dans  $[\text{RuCl}_2(\text{nb})_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2]$  ( $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$  ( $160.06(2)^\circ$ ) est probablement due à cet ensemble d'effets stériques. Notons une déformation de l'angle  $\text{Cl}-\text{Ru}-\text{Cl}$  ( $156.5(5)^\circ$ ) encore plus grande dans le composé  $[\text{RuCl}_2(\text{nb})(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]$  [8].

Les distances  $\text{Ru}-\text{N}(\text{sp}^3)$  peu différentes (2.237(2) et 2.248(2) Å) compte tenu de la précision des mesures, sont à notre connaissance les plus longues jamais observées pour des complexes du ruthénium(II). De telles distances sont habituellement comprises (pour  $\text{Ru}-\text{N}(\text{sp}^3)$  exclusivement) entre 2.108(9) [11] et 2.209(8) Å [12]; elles sont assez voisines de celles relevées dans  $[\text{RuCl}_2(\text{nb})(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]$  (2.213(3) Å) et confirment l'existence d'une influence *trans* due aux doubles liaisons du norbornadiène.

Les deux atomes de chlore sont éloignés de façon similaire de l'atome de ruthénium,  $\text{Ru}-\text{Cl}(1) = 2.4200(4)$  et  $\text{Ru}-\text{Cl}(2) = 2.4263(4)$  Å. Ces longueurs de liaison sont proches des distances habituellement relevées dans d'autres complexes octaédriques du ruthénium(II) où les atomes de chlore sont en *trans* l'un de l'autre (à l'exclusion des composés présentant des ponts  $\mu$ -chloro):  $[\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{PPh}_3)_2]$  2.394(2) [13];  $[\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{PMePh}_2)_2]$  2.391(2) et 2.405(2) [14];  $[\text{RuCl}_3(p\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2.392(2) et 2.382(2) [13];

TABLEAU 5

SELECTION DE DISTANCES ET D'ANGLES DANS [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>]. PIPERIDINE C(1) A C(10); NORBORNADIENE C(11) A C(17), ct(1) CENTRE DE LA DOUBLE LIAISON C(11)-C(12) ET ct(2) CENTRE DE LA DOUBLE LIAISON C(16)-C(17)

## Distances (Å)

|          |           |             |          |            |          |
|----------|-----------|-------------|----------|------------|----------|
| Ru-Cl(1) | 2.4263(4) | C(11)-C(12) | 1.388(3) | N(1)-C(1)  | 1.474(3) |
| Ru-Cl(2) | 2.4200(4) | C(16)-C(17) | 1.389(3) | N(1)-C(5)  | 1.481(3) |
| Ru-N(1)  | 2.248(2)  | C(13)-C(12) | 1.532(3) | C(1)-C(2)  | 1.504(3) |
| Ru-N(2)  | 2.237(2)  | C(13)-C(17) | 1.549(3) | C(2)-C(3)  | 1.520(4) |
| Ru-C(11) | 2.182(2)  | C(15)-C(11) | 1.533(3) | C(3)-C(4)  | 1.497(4) |
| Ru-C(12) | 2.189(2)  | C(15)-C(16) | 1.537(3) | C(4)-C(5)  | 1.505(3) |
| Ru-C(16) | 2.182(2)  | C(14)-C(13) | 1.546(4) |            |          |
| Ru-C(17) | 2.188(2)  | C(14)-C(15) | 1.554(4) | N(2)-C(6)  | 1.482(3) |
| Ru-ct(1) | 2.072     |             |          | N(2)-C(10) | 1.478(3) |
| Ru-ct(2) | 2.072     |             |          | C(6)-C(7)  | 1.517(3) |
|          |           |             |          | C(7)-C(8)  | 1.518(4) |
|          |           |             |          | C(8)-C(9)  | 1.517(4) |
|          |           |             |          | C(9)-C(10) | 1.532(3) |

## Distances entre atomes non liés

## Intramoléculaire

|               |           |                |          |                |      |
|---------------|-----------|----------------|----------|----------------|------|
| Cl(1)---Cl(2) | 4.7731(6) | H(C11)---Cl(2) | 2.73     | H(N2)---Cl(1)  | 2.55 |
| Cl(1)---N(1)  | 3.024(2)  | H(C16)---Cl(2) | 2.62     | H(C11)---Cl(1) | 2.97 |
| Cl(2)---N(1)  | 3.200(2)  | N(1)---N(2)    | 3.346(3) | H(C12)---Cl(1) | 2.67 |
| H(N1)---Cl(1) | 2.61      | Cl(1)---N(2)   | 3.012(2) | H(C17)---Cl(1) | 2.74 |
| H(N2)---Cl(2) | 2.92      | Cl(2)---N(2)   | 3.186(2) |                |      |

## Intermoléculaire

|                  |      |                |      |                |      |
|------------------|------|----------------|------|----------------|------|
| H(C2)---H*(C14)  | 2.52 | H*(C7)---Cl(2) | 2.74 | H(N2)---Cl(1)  | 2.92 |
| H*(C2)---H*(C15) | 2.50 | H(C1)---Cl(1)  | 2.89 | H(C11)---Cl(1) | 2.97 |
| H*(C3)---H(C13)  | 2.57 |                |      |                |      |

## Angles (deg.)

|                   |           |                 |          |
|-------------------|-----------|-----------------|----------|
| Cl(1)-Ru-Cl(2)    | 160.06(2) | ct(1)-Ru-ct(2)  | 69.7     |
| N(1)-Ru-N(2)      | 96.48(6)  | C(1)-N(1)-C(5)  | 110.5(2) |
| Cl(1)-Ru-N(1)     | 80.53(5)  | N(1)-C(1)-C(2)  | 114.8(2) |
| Cl(1)-Ru-N(2)     | 80.36(5)  | C(1)-C(2)-C(3)  | 112.0(3) |
| Cl(2)-Ru-N(1)     | 86.44(5)  | C(2)-C(3)-C(4)  | 110.1(2) |
| Cl(2)-Ru-N(2)     | 86.23(5)  | C(3)-C(4)-C(5)  | 114.0(2) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 106.9(2)  | C(4)-C(5)-N(1)  | 113.4(2) |
| C(12)-C(11)-C(15) | 105.7(2)  | Ru-N(1)-C(1)    | 120.8(1) |
| C(16)-C(17)-C(13) | 105.4(2)  | Ru-N(1)-C(5)    | 114.2(1) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 107.0(2)  | C(6)-N(2)-C(10) | 110.3(2) |
| C(12)-C(13)-C(17) | 100.6(2)  | N(2)-C(6)-C(7)  | 114.1(2) |
| C(11)-C(15)-C(16) | 100.9(2)  | C(6)-C(7)-C(8)  | 111.7(2) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 100.7(2)  | C(7)-C(8)-C(9)  | 108.8(2) |
| C(14)-C(13)-C(17) | 101.5(2)  | C(8)-C(9)-C(10) | 110.3(2) |
| C(14)-C(15)-C(11) | 101.2(2)  | C(9)-C(10)-N(2) | 113.4(2) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 100.8(2)  | Ru-N(2)-C(6)    | 115.2(1) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 93.0(2)   | Ru-N(2)-C(10)   | 116.2(1) |

## Angles diédraux

|                            |      |                            |      |
|----------------------------|------|----------------------------|------|
| C(11), C(12), C(13), C(15) | 89.8 | C(16), C(17), C(13), C(15) | 88.3 |
| Ru, ct(1), ct(2)           |      | Ru, C(16), C(17)           |      |
| C(16), C(17), C(13), C(15) | 89.6 | Ru, ct(1), ct(2)           | 89.3 |
| Ru, ct(1), ct(2)           |      | Ru, C(11), C(12)           |      |
| C(11), C(12), C(13), C(15) | 88.1 | Ru, ct(1), ct(2)           |      |
| Ru, C(11), C(12)           |      | Ru, C(16), C(17)           | 89.4 |

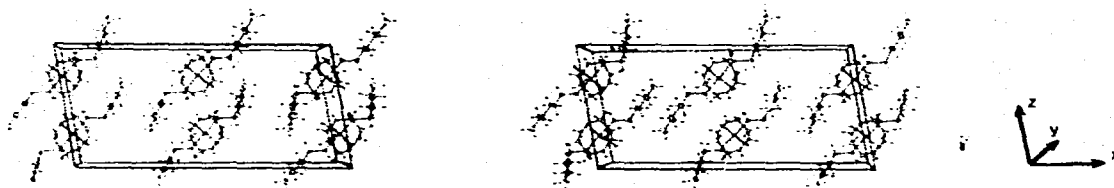


Fig. 5. Maille cristalline de  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$ : six molécules sont représentées dont quatre seulement dans la maille.

$[\text{RuCl}(\text{p-N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$  2.393(3) et 2.385(3) Å [15] \*. Cependant elles sont inférieures à celles trouvées dans  $[\text{RuCl}_3(\text{PPhEt}_2)_3]$ : 2.446(7) et 2.442(7) Å [16].

Les deux molécules de pipéridine, coordonnées par l'atome d'azote, adoptent une conformation chaise. La Fig. 3 montre qu'elles sont orientées différemment par rapport à l'octaèdre de coordination du métal. L'une est sensiblement dans le plan défini par Ru, N(1), N(2), ct(1) et ct(2), et l'autre est perpendiculaire à ce plan. Les distances et les angles ne révèlent pas de déformation de l'amine. Les angles C-N-C sont de  $110.5(2)^\circ$  et de  $110.3(2)^\circ$  et la moyenne des angles C-C-C ou N-C-C est respectivement de  $112.3(2)^\circ$  et de  $113.9(6)^\circ$ . Ces valeurs sont en parfait accord avec celles déjà rapportées pour la pipéridine dans  $[\text{Fe}(\text{tpp})(\text{pip})_2]$  [17] et  $[\text{Co}(\text{tpp})(\text{pip})_2]$  [18]. L'accord est aussi excellent pour les distances interatomiques (moyenne de N-C = 1.479(4) et de C-C = 1.514(11) Å).

L'oléfine est liée à l'atome de ruthénium par l'intermédiaire des deux doubles liaisons C=C selon le modèle de Dewar [19], Chatt et Duncanson [20]. La comparaison avec les résultats des études de diffraction électronique effectuées sur l'oléfine en phase vapeur ont déjà permis [8] de faire ressortir certaines variations dues à la complexation. Les deux doubles liaisons C(11)-C(12) et C(16)-C(17) subissent un allongement identique à celui observé dans  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]$ . Une augmentation de la distorsion angulaire dans l'oléfine est mise en évidence comme dans de nombreux composés contenant le norbornadiène complexé [8,21-23]. Ces distorsions permettent vraisemblablement un meilleur recouvrement des orbitales  $\pi$  de l'oléfine avec les orbitales hybrides du métal. Ceci semble confirmé par la valeur des divers angles diédraux entre plans particuliers (Tableau 5), ce qui amène Ru-ct(1) ou Ru-ct(2) à être sensiblement normal au plan contenant la double liaison.

La structure de  $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$  est constituée de molécules discrètes dont l'agencement dans la maille (Fig. 5) révèle l'existence d'une courte distance intermoléculaire Cl...H\*(N) de 2.68 Å (bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals pour Cl et H) qui peut correspondre à une liaison hydrogène, l'angle N-H\*(N)...Cl étant de  $166^\circ$  [24]. Une autre courte distance intermoléculaire entre deux atomes d'hydrogène du cyclooctadiène H\*(C4)...H\*(C4) est également à signaler.

L'environnement du ruthénium (Fig. 6) est un pseudo-octaèdre comparable à

\* Les abréviations utilisées dans le texte sont les suivantes: Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; Me =  $\text{CH}_3$ ; tpp = 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine; Et =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; pip =  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ ; anil =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; dppp = 1,3-bis(diphénylphosphino)propane; acac = acétylacétonato.

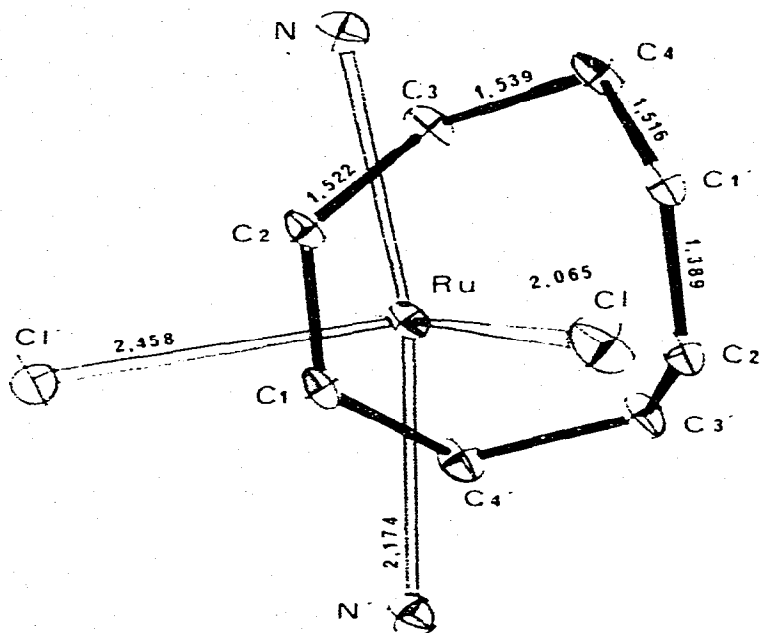


Fig. 6. Polyèdre de coordination du ruthénium dans  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$ ; les atomes se déduisant par l'axe binaire sont affectés d'un prime.

ceux précédemment décrits ( $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{anil})_2]$  et  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{pip})_2]$ ). La disposition relative des coordinats autour du métal est par contre différente, les deux ligands aminés sont en *trans* l'un par rapport à l'autre ce qui correspond à un isomère de type B (Fig. 1). Le métal est dans un site particulier qui impose un axe binaire pour la molécule, le plan équatorial est cette fois défini par les centres (ct et ct') des deux doubles liaisons du cyclooctadiène et les deux atomes de chlore (Cl et Cl'); par raison de symétrie, l'atome de ruthénium est dans ce plan. La géométrie interne du complexe semble également gouvernée par les contacts intramoléculaires entre les atomes d'hydrogène, d'azote et de chlore ( $\text{H}^*(\text{N})\cdots\text{H}(\text{C}'1) = 2.20 \text{ \AA}$ ;  $\text{H}^*(\text{N})\cdots\text{C}'(1) = 2.49 \text{ \AA}$ ;  $\text{H}(\text{N})\cdots\text{Cl} = 2.59 \text{ \AA}$ ). Il en résulte une déformation de l'angle  $\text{N}-\text{Ru}-\text{N}'$  ( $152.8(2)^\circ$ ). Les distances et les angles de liaison sont regroupés dans le Tableau 6.

Les deux molécules d'amine se déduisent l'une de l'autre par symétrie autour de l'axe binaire. L'enchaînement des atomes de carbone s'effectue sans contrainte ni déformation de la molécule. On remarque la plus grande imprécision sur la position des atomes de carbone terminaux C(9) et C(10) qui sont bien plus agités que les autres atomes de carbone de la chaîne. Les distances C-C et les angles C-C-C s'écartent peu des valeurs moyennes de  $1.52(1) \text{ \AA}$  et de  $113.5(9)^\circ$ . On peut encore noter la valeur de l'angle  $\text{Ru}-\text{N}-\text{C}(5)$  ( $127.8(3)^\circ$ ) plus importante que celles des angles similaires dans  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{anil})_2]$  et  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{pip})_2]$ .

Les longueurs de liaison C-H (de  $0.89(12)$  à  $1.05(7) \text{ \AA}$ ) et N-H  $0.85(7) \text{ \AA}$  sont voisines des distances observées par diffraction des rayons X pour ce type de liaisons [7] et justifient les valeurs théoriques que nous avons choisies pour la structure précédente.

TABLEAU 6. SELECTION DE DISTANCES ET D'ANGLES DANS [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>].  
CYCLOOCTADIENE C(1) A C(4), HEXYLAMINE C(5) A C(10). LES ATOMES MARQUES D'UN  
PRIME SONT EQUIVALENTS (AXE BINAIRE)

| Distances (Å) |           |                  |         |                            |          |
|---------------|-----------|------------------|---------|----------------------------|----------|
| Ru-Cl         | 2.458(1)  | C(1)-H(C1)       | 0.83(6) | C(5)-H(C5)                 | 0.97(7)  |
| Ru-N          | 2.174(3)  | C(2)-H(C2)       | 0.94(5) | C(5)-H*(C5)                | 1.05(7)  |
| Ru-C(1)       | 2.177(4)  | C(3)-H(C3)       | 0.95(6) | C(6)-H(C6)                 | 1.03(7)  |
| Ru-C(2)       | 2.180(4)  | C(3)-H*(C3)      | 1.05(6) | C(6)-H*(C6)                | 1.01(7)  |
| Ru-et         | 2.065     | C(4)-H(C4)       | 0.93(6) | C(7)-H(C7)                 | 0.94(7)  |
| C(1)-C(2)     | 1.389(6)  | C(4)-H*(C4)      | 0.95(7) | C(7)-H*(C7)                | 0.98(8)  |
| C(2)-C(3)     | 1.522(6)  | C-H <sup>a</sup> | 0.94(7) | C(8)-H(C8)                 | 0.98(8)  |
| C(3)-C(4)     | 1.539(6)  | N-H(N)           | 0.87(6) | C(8)-H*(C8)                | 1.03(8)  |
| C(4)-C(1)     | 1.516(6)  | N-H*(N)          | 0.85(7) | C(9)-H(C9)                 | 1.00(9)  |
|               |           |                  |         | C(9)-H*(C9)                | 1.02(10) |
| N-C(5)        | 1.490(5)  |                  |         | C(10)-H <sup>0</sup> (C10) | 0.98(11) |
| C(5)-C(6)     | 1.524(6)  |                  |         | C(10)-H*(C10)              | 0.95(11) |
| C(6)-C(7)     | 1.522(7)  |                  |         | C(10)-H(C10)               | 0.89(12) |
| C(7)-C(8)     | 1.527(7)  |                  |         | C-H <sup>a</sup>           | 0.99(5)  |
| C(8)-C(9)     | 1.505(9)  |                  |         |                            |          |
| C(9)-C(10)    | 1.524(10) |                  |         |                            |          |

Distances entre atomes non liés

| Intramoléculaire |      |              |      |              |          |
|------------------|------|--------------|------|--------------|----------|
| H*(N)---H(Cl')   | 2.21 | C(1)---C(1)' | 3.20 | Cl---N       | 2.974(4) |
| H*(N)---C(1)'    | 2.49 | C(2)---C(2)' | 3.06 | Cl'---N      | 3.038(4) |
| H(N)---Cl        | 2.59 | H(C2)---N    | 2.87 | C(3)---C(3)' | 3.12     |
| H(C1)---N'       | 2.69 | H(N)---Cl'   | 2.91 | C(4)---C(4)' | 3.68     |
| et---et'         | 2.81 | N*(N)---Cl   | 2.97 |              |          |

Intermoléculaire

|                 |      |                |      |            |      |
|-----------------|------|----------------|------|------------|------|
| H*(C4)---H*(C4) | 2.28 | H(C2)---H*(C8) | 2.56 | Cl---H*(N) | 2.68 |
|-----------------|------|----------------|------|------------|------|

Angles (deg.)

|                 |          |                                 |        |
|-----------------|----------|---------------------------------|--------|
| Cl-Ru-Cl'       | 93.18(5) | C(2)-C(3)-H(C3)                 | 108(4) |
| N-Ru-N'         | 152.8(2) | C(2)-C(3)-H*(C3)                | 102(3) |
| Cl-Ru-N         | 79.6(1)  | C(3)-C(4)-H(C4)                 | 107(4) |
| Cl-Ru-N'        | 81.7(1)  | C(3)-C(4)-H*(C4)                | 113(4) |
| Cl-Ru-et'       | 90.5     | C(5)-N-H(N)                     | 109(4) |
| N-Ru-et         | 102.2    | C(5)-N-H*(N)                    | 111(4) |
| N-Ru-et'        | 97.6     | N-C(5)-H(C5)                    | 106(4) |
| et-Ru-et'       | 85.9     | N-C(5)-H*(C5)                   | 108(3) |
| C(1)-C(2)-C(3)  | 122.3(4) | C(5)-C(6)-H(C6)                 | 105(4) |
| C(2)-C(1)-C(4)  | 124.9(4) | C(5)-C(6)-H*(C6)                | 119(4) |
| C(2)-C(3)-C(4)  | 113.8(4) | C(6)-C(7)-H(C7)                 | 114(4) |
| C(3)-C(4)-C(1)  | 113.5(4) | C(6)-C(7)-H*(C7)                | 110(4) |
| Ru-N-C(5)       | 127.8(3) | C(7)-C(8)-H(C8)                 | 111(4) |
| N-C(5)-C(6)     | 111.9(4) | C(7)-C(8)-H*(C8)                | 111(4) |
| C(5)-C(6)-C(7)  | 114.4(4) | C(8)-C(9)-H(C9)                 | 103(6) |
| C(6)-C(7)-C(8)  | 113.6(4) | C(8)-C(9)-H*(C9)                | 103(6) |
| C(7)-C(8)-C(9)  | 114.0(4) | C(9)-C(10)-H <sup>0</sup> (C10) | 113(7) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 113.7(7) | C(9)-C(10)-H*(C10)              | 113(8) |
| C(2)-C(1)-H(C1) | 116(4)   | C(9)-C(10)-H(C10)               | 119(9) |
| C(1)-C(2)-H(C2) | 111(4)   |                                 |        |

Angles diédraux

|                         |      |                    |      |
|-------------------------|------|--------------------|------|
| C(1), C(2), C(3), C(4)' |      | C(1), C(2), C(2)'  |      |
| Ru, C(1), C(2)          | 74.3 | C(1), C(1)', C(2)' | 6.6  |
| C(1), C(2), C(3), C(4)' |      | C(3), C(4)', C(3)' |      |
| Ru, et, et'             | 89.8 | C(4), C(3), C(4)'  | 17.5 |
| Ru, et, et'             |      |                    |      |
| Ru, C(1), C(2)          | 85.7 |                    |      |

<sup>a</sup> Valeur moyenne des distances C-H et écart-type,  $(\sum(X_i - X)/N - 1)^{1/2}$ , sur cette valeur.

Les distances Ru—N( $sp^3$ ) = 2.174(3) Å (en *trans* de l'autre ligand aminé) et Ru—Cl = 2.458(1) Å (en *trans* du cyclooctadiène) viennent confirmer l'influence *trans* des doubles liaisons de l'oléfine déjà mise en évidence dans la structure précédente et dans [RuCl<sub>2</sub>(nbd)(anil)<sub>2</sub>]

La coordination du cyclooctadiène (complexé dans la forme bateau) au ruthénium est conforme au modèle de Dewar [19], Chatt et Duncanson [20]; l'allongement de la double liaison (1.389(6) Å) est manifeste et rappelle les valeurs observées pour [RuCl<sub>2</sub>(nbd)(pip)<sub>2</sub>]. La distance Ru—ct de 2.065 Å et l'angle ct—Ru—ct' de 85.9° sont comparables à ceux relevés dans d'autres complexes où le cyclooctadiène est coordonné à des métaux différents: [IrCH<sub>3</sub>(cod)(dppp)] [25], [Rh(acac)(cod)] [26].

Les résultats obtenus sur le cyclooctadiène gazeux libre par diffraction électronique [27] ont montré que cette dioléfine avait la symétrie C<sub>2</sub> et que de plus elle était très distordue. On retrouve une distorsion semblable pour le cyclooctadiène coordonné au ruthénium. L'oléfine possède une symétrie C<sub>2</sub> et on constate des valeurs bien différentes pour les distances entre atomes non liés C(3)---C'(3) = 3.12 Å (3.31 Å étant la distance correspondante dans la molécule libre) et C(4)---C'(4) = 3.68 Å (3.815 Å dans le cyclooctadiène libre). De plus, les quatre atomes de carbone ( $sp^3$ ) ne sont pas dans un même plan, l'angle diédral entre les plans contenant C(3), C'(4), C'(3) et C(3), C'(4), C(4) est de 17.5°. De la même manière, la comparaison des distances entre atomes non liés C(1)---C'(1) et C(2)---C'(2) dans le complexe et dans la molécule libre (3.20 et 3.06 Å contre 3.302 et 3.318 Å) montre une plus grande torsion au niveau des atomes de carbone ( $sp^2$ ) de la dioléfine complexée, les deux doubles liaisons C=C n'étant en effet pas parallèles (Tableau 6). Cependant l'atome de ruthénium reste équidistant des atomes de carbone oléfiniques (Ru—C( $sp^3$ ) = 2.177(4) et 2.180(4) Å). Les distances C—C et les angles C—C—C s'écartent peu des valeurs relevées dans la molécule libre et dans d'autres complexes organométalliques contenant ce même ligand. Les liaisons C—H sont comprises entre 0.83(6) et 1.05(6) Å, soit une valeur moyenne très raisonnable de 0.94(7) Å.

### Etude en spectrométrie RMN

Les spectres de RMN protonique ont été enregistrés pour tous les composés obtenus à l'exception des isomères de type B préparés avec la méthylamine et l'éthylamine trop peu solubles.

L'existence d'un signal unique pour chaque type de proton est incompatible avec les configurations énantiomères C et D, sauf s'il se produit un échange rapide entre les positions de coordination de certains ligands; cette dernière hypothèse qui impliquerait une isomérisation de la molécule, est elle-même exclue par l'existence de spectres différents pour les isomères A et B.

En se basant sur les résultats structuraux précédents, il est possible par RMN <sup>1</sup>H de préciser la géométrie des complexes [RuCl<sub>2</sub>(diène)(amine)<sub>2</sub>] dans lesquels l'amine est aliphatique. Des valeurs caractéristiques de la configuration A ou B sont observées pour les déplacements chimiques des protons éthyléniques du cyclooctadiène ou du norbornadiène et des protons de l'amine liés à l'atome d'azote (NH) ou portés par l'atome de carbone en α de l'azote (H<sub>α</sub>): (Tableau 7). Lorsque l'amine est aromatique, à l'exception de la benzylamine dont le cycle insaturé est éloigné de l'oléfine, la position des signaux des protons éthyléniques



TABLEAU 7

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DANS LES COMPLEXES  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$ .La précision des pointés des centres des signaux est de  $\pm 0.05$  ppm

| Diène | Amine       | H éthylénique | NH   | H <sub>α</sub> | Isomère |
|-------|-------------|---------------|------|----------------|---------|
| cod   | I-VI        | 3.90          | 2.40 | 2.40           | A       |
|       | XI, XIII    |               |      |                |         |
| cod   | IV-VI       | 3.65          | 4.05 | 3.00           | B       |
| nbd   | I-VI        | 4.40          | 2.40 | 2.40           | A       |
|       | XI, XIII    |               |      |                |         |
| nbd   | V           | 4.00          | 4.35 | 3.15           | B       |
| cod   | VII         | 4.00          |      |                | A       |
| cod   | VII         | 4.70          |      |                | B       |
| cod   | XV          | 4.30          |      |                | A       |
| cod   | VIII, IX, X | 3.65          |      |                | A       |
| nbd   | VII         | 4.40          |      |                | A       |
| nbd   | XV          | 4.85          |      |                | A       |
| nbd   | VIII, X     | 4.00          |      |                | A       |

est perturbée par les courants de cycle. La RMN  $^1\text{H}$  ne permet plus l'attribution de la configuration. C'est ainsi que pour le complexe  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{anil})_2]$  la RMN  $^1\text{H}$  semblerait indiquer un isomère de type B alors que l'analyse cristallographique [8] montre qu'il s'agit d'un complexe de type A. Le recours à la spectrométrie RMN  $^{13}\text{C}$  très peu sensible aux effets de courants de cycle permet de lever toute ambiguïté ainsi que le montrent les résultats relevés dans le Tableau 8. On remarque que le complexe contenant l'aniline ne se singularise plus, le déplacement chimique des atomes de carbone éthyléniques du norbornadiène est comparable à celui observé pour les autres isomères de type A (environ 71 ppm) et plus grand

TABLEAU 8

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\delta(^{13}\text{C})$  DES ATOMES DE CARBONE DANS LES COMPLEXES  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})(\text{amine})_2]$ 

Les atomes de carbone de l'amine sont classés de gauche à droite à partir de l'atome d'azote

| Diène | Amine | $\delta$ (C diène) |                 |      | $\delta$ (C amine) |                   |       |       |                   | Iso-<br>mère |   |
|-------|-------|--------------------|-----------------|------|--------------------|-------------------|-------|-------|-------------------|--------------|---|
|       |       | C=C                | CH <sub>2</sub> | CH   |                    |                   |       |       |                   |              |   |
| cod   |       | 127.8              | 28.3            |      |                    |                   |       |       |                   |              |   |
| cod   | IV    | 87.3               | 29.9            |      | 41.5               | 33.3              | 26.3  | 31.4  | 22.5              |              | A |
|       |       |                    |                 |      |                    | 14.0              |       |       |                   |              |   |
| cod   | IV    | 84.8               | 29.8            |      | 45.4               | 33.2              | 26.3  | 31.5  | 22.5              |              | B |
|       |       |                    |                 |      |                    | 14.0              |       |       |                   |              |   |
| cod   | VI    | 87.3               | 29.8            |      | 41.4               | 33.3              | 26.6  | 31.9  | 29.8 <sup>a</sup> |              | A |
|       |       |                    |                 |      |                    | 29.6 <sup>a</sup> | 22.7  | 14.1  |                   |              |   |
| cod   | VI    | 84.7               | 29.6            |      | 45.4               | 33.2              | 26.8  | 31.9  | 29.6 <sup>a</sup> |              | B |
|       |       |                    |                 |      |                    | 22.7              | 14.1  |       |                   |              |   |
| nbd   |       | 143.2              | 50.3            | 75.2 |                    |                   |       |       |                   |              |   |
| nbd   | V     | 71.0               | 51.4            | 60.4 | 51.8               | 35.7              | 25.3  | 24.6  |                   |              | A |
| nbd   | V     | 63.3               | 49.9            | 59.1 | 55.2               | 36.1              | 25.4  | 25.0  |                   |              | B |
| nbd   | VIII  | 70.2               | 50.5            | 59.6 | 140.8              | 124.6             | 129.0 | 119.4 |                   |              | A |
| nbd   | XIII  | 71.4               | 50.8            | 60.1 | 48.3               | 28.1              | 23.7  |       |                   |              | A |
| nbd   | XV    | 75.5               | 51.6            | 60.5 | 152.9              | 123.9             | 136.7 |       |                   |              | A |

<sup>a</sup> Signal correspondant à plusieurs atomes de carbone de la chaîne.

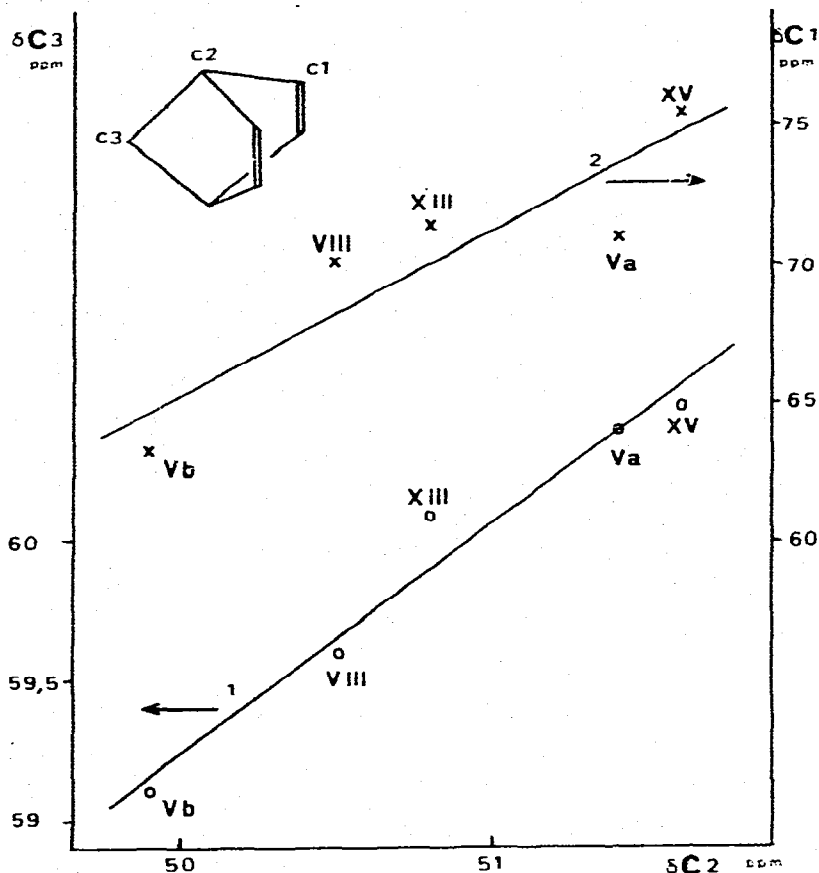


Fig. 7. Corrélation des déplacements chimiques  $\delta(^{13}\text{C}(3))$  ou  $\delta(^{13}\text{C}(1))$  en fonction de celui de C(2): les facteurs de concordance sont pour la courbe 1: 0.98 et pour la courbe 2: 0.90: les points correspondent aux complexes du Tableau 8.

que celui de l'isomère de type B (63.3 ppm). Le même genre d'observation peut être effectué sur les spectres des complexes contenant le cyclooctadiène, l'écart entre les déplacements chimiques des atomes de carbone pour les deux variétés isomères est moins important ( $\Delta\delta(\text{C}) = 2.5$  ppm). L'éventualité d'une liaison de type  $\pi$  entre le métal et la pyridine peut expliquer la position légèrement décalée des atomes de carbone éthyléniques dans  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{py})_2]$ .

Pour l'amine, la position du signal de résonance de l'atome de carbone en  $\alpha$  de l'azote est influencée par la géométrie du complexe: par exemple dans le cas des isomères de  $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})_2]$ , la comparaison avec l'amine libre ( $\delta(\text{C}) = 42.3$  ppm) montre une légère augmentation de la constante d'écran pour l'isomère A ( $\delta(\text{C}) = 41.5$  ppm) et une diminution de celle-ci pour l'isomère B ( $\delta(\text{C}) = 45.4$  ppm). Il est à noter que ces résultats sont différents de ceux obtenus lors de la protonation des amines, la variation la plus importante affectant alors l'atome de carbone en  $\beta$  de l'azote [28].

Les perturbations induites sur une oléfine par sa complexation à un métal ont déjà été étudiées par RMN  $^{13}\text{C}$  [29]. L'hypothèse de Cooper, Hughes et Powell

[30] selon laquelle le déplacement chimique des atomes de carbone serait gouverné par le blindage dû aux interactions non liantes des orbitales d du métal impliquerait dans le cas du norbornadiène une corrélation linéaire entre  $\delta(C(3))$  et  $\delta(C(2))$  et entre  $\delta(C(1))$  et  $\delta(C(2))$ . Les pentes des droites estimées d'après les données cristallographiques seraient:  $(Ru-C(2))^3/(Ru-C(3))^3 = (2.80)^3/(2.36)^3 = 0.46$  et  $(Ru-C(2))^3/(Ru-C(1))^3 = (2.80)^3/(2.18)^3 = 2.12$ . La corrélation expérimentale (Fig. 7) entre ces grandeurs est médiocre pour la courbe 2, et dans les deux cas les pentes observées (0.84 courbe 1 et 5.77 courbe 2) ne sont pas en accord avec les pentes calculées. L'alternance observée pour la variation des déplacements chimiques ( $\Delta\delta(C)$ ) lors de la complexation (68–80 ppm pour C(1), 0.3–1.3 pour C(2) et environ 15 ppm pour C(3)) semble plus caractéristique d'un effet se transmettant par l'intermédiaire des liaisons. Ainsi si l'on admet, d'une manière qualitative, qu'un déplacement du signal de résonance vers les champs forts traduit une augmentation de la densité électronique sur l'atome de carbone, nous avons lors de la complexation une perte du caractère oléfinique de la double liaison et une influence *trans* plus importante pour le chlore que pour les amines.

#### *Etude par spectrométrie infrarouge*

La spectrométrie IR permet l'identification rapide des complexes: nous retrouvons sur les spectres les bandes caractéristiques des amines; elles imposent l'allure générale du spectre surtout lorsqu'elles possèdent un grand nombre d'atome de carbone ou un cycle aromatique. La perte du caractère oléfinique du norbornadiène ou du cyclooctadiène complexé se manifeste par un abaissement de la fréquence de vibration  $\nu(CH)$  éthylénique vers 3020, 3000  $cm^{-1}$  et par la disparition de la vibration  $\nu(C=C)$ .

Les bandes de vibration métal-oléfine peuvent être attribuées par analogie avec les spectres des complexes  $[RuCl_2(diene)(amine)_2]$  et ceux des complexes  $[PdCl_2(nbd)]$  [31] et  $[RhCl(cod)]_2$  [32]. Elles sont situées vers 340, 450, 490 et 590  $cm^{-1}$  dans le cas du cyclooctadiène et vers 250, 340 et 505  $cm^{-1}$  dans le cas du norbornadiène.

Les bandes  $\nu(Ru-Cl)$  se trouvent entre 270 et 250  $cm^{-1}$  pour tous les complexes, ce qui explique l'impossibilité d'émettre une hypothèse structurale pour les stéréoisomères en se basant uniquement sur la (ou les) position des fréquences  $\nu(Ru-Cl)$ .

#### **Conclusion**

La rupture des ponts  $\mu$ -chloro dans les polymères  $[RuCl_2(diene)]_n$  a été effectuée au moyen d'une quinzaine d'amines et conduit, selon les conditions expérimentales et la nature de l'amine, à un ou deux isomères de formule  $[RuCl_2(diene)(amine)_2]$ . La stéréoisomérisation des complexes dichloro a été précisée à partir de l'étude cristallographique de quelques exemples. La résonance magnétique nucléaire  $^1H$  permet une identification aisée des isomères lorsque l'amine est aliphatique, la RMN  $^{13}C$  est plus générale et permet dans tous les cas de préciser l'appartenance d'un complexe à l'un des types d'isomère A ou B.

Avec les amines primaires (I-X) on obtient, suivant la température, les iso-

mères de type A ou B. La formation du composé de type B est plus fréquente avec le cyclooctadiène (amine I, II, IV—VII), le norbornadiène ne donne un complexe de ce type qu'avec la cyclohexylamine.

Avec les amines secondaires (XI, XIII), seul l'isomère de type A est isolé. En élevant la température de réaction, on n'obtient pas le complexe de type B, mais on observe parfois la formation d'un complexe hydruro de formule  $[\text{RuClH}(\text{diène})\text{(amine)}_2]$  qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

La pyridine est la seule amine tertiaire avec laquelle nous ayons obtenu des complexes de type A, le composé dans lequel les atomes de chlore sont en *trans* de l'oléfine n'a pu être synthétisé; le départ de l'oléfine et la formation de  $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$  se produit à des températures supérieures à 30°C.

## Remerciements

Nous tenons à remercier B. Bachet pour l'enregistrement et le traitement des données cristallographiques sur bandes magnétiques. Nous sommes reconnaissants à J.A. Osborn, R. Whyman et B.L. Haymore de nous avoir communiqué des renseignements complémentaires sur leurs travaux.

## Bibliographie

- 1 E.W. Abel, M.A. Bennett et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
- 2 M.A. Bennett et G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, (1959) 1516.
- 3 C. Potvin et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 783.
- 4 D.T. Cromer et J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Table 2.2 A, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 5 R.F. Stewart, E.R. Davidson et W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3173.
- 6 D.T. Cromer et D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 7 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 8 J.M. Manoli, A.P. Gauchan et J.A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 247.
- 9 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley, New-York, 1972, 120.
- 10 G.P. Khare, R.G. Little, J.T. Veal et R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2475.
- 11 B.R. Davis et J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2768.
- 12 F.C. March et G. Ferguson, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3590.
- 13 B.L. Haymore et J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2784.
- 14 A.J. Schultz, R.L. Henry, J. Reed et R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 732.
- 15 J.A. Mc Ardle, A.J. Schultz, B.J. Corden et R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1676.
- 16 K.A. Rospin, *J. Chem. Soc. A.*, (1959) 461.
- 17 L.J. Račonovich, A. Bloom et J.L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2073.
- 18 W.R. Scheidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 84.
- 19 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) 18.
- 20 J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 21 M.R. Churchill et K.K.G. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 76.
- 22 A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 597.
- 23 A.J. Jarvis et R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 562.
- 24 W.C. Hamilton et J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W.A. Benjamin, New York, 1968.
- 25 M.R. Churchill et S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 531.
- 26 P.A. Tucker, W. Scutcher et D.R. Russell, *Acta Crystallogr.*, B, 31 (1975) 192.
- 27 L. Hedberg et K. Hedberg, *Abstr. Amer. Crystallogr. Ass., Summer Meeting*, Bozeman, 1974.
- 28 I. Morishima, K. Yoshikawa, K. Okada, T. Yonezawa et G. Goto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 165.
- 29 R. Bonnaire et N. Platzler, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 107, et références citées.
- 30 D.G. Cooper, R.P. Hughes et J. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9244.
- 31 D.M. Adams et W.S. Fernando, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 277.
- 32 D.B. Powell et J.J. Chandle, *J. Spectrochim. Acta*, A, 25 (1969) 1657.
- 33 C. Potvin, J.M. Manoli, A. Dereigne et G. Pannetier, *J. Less-Common Metals*, 25 (1971) 373.