

COMPLEXES DINUCLEAIRES PONTES DES METAUX d^8

VII *. REACTIONS D'ADDITION OXYDANTE D'HALOGENURES D'ALKYLE ET D'ACYLE AUX COMPLEXES μ -HALOGENES DU RHODIUM(I) $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$. STRUCTURE CRISTALLINE DE $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{Br})]_2$

MICHAEL J. DOYLE, AUGUSTE MAYANZA, JEAN-JACQUES BONNET, PHILIPPE KALCK et RENE POILBLANC *

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., B.P. 4142, 31030 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

The halogen bridged binuclear complexes of rhodium(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$ undergo oxidative addition with methyl halides to yield the complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{Me})(\text{X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). The crystal and molecular structures of $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{Br})]_2$ have been determined from a single crystal by use of X-ray crystallographic methods. The space group is $Pca2_1$ or $Pacm$ with a 19.501(5), b 10.381(4), c 13.641(5) Å, $Z = 4$. Parameters of 30 nonhydrogen atoms in the space group $Pca2_1$ were refined by the full-matrix least squares technique to a conventional R factor of 0.073. In a binuclear unit, each rhodium atom is in an octahedral environment being bonded to a carbonyl group, a methyl group and a tertiary phosphine ligand and three halogen atoms for which, due to a disorder phenomenon, the diffusion factors have been determined as the average between those of chlorine and bromine atoms. In solution the *cis*-migration of the methyl groups occurs, leading to the acetyl complexes. In the case of CH_3I , it is shown that an equilibrium is present in solution:



Carbonylation reactions shift this equilibrium to give the complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PR}_3)(\text{I})]_2$. Such complexes are readily prepared by direct oxidative addition of acyl halides to the compounds $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$.

* Pour partie VI voir réf. 1, communications préliminaires voir réf. 2.

Résumé

Les complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ et $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ réagissent avec MeCl et MeBr pour donner par réaction d'addition oxydante les dérivés $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{Me})(\text{X})]_2$. La structure cristalline du complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CH}_3)(\text{Br})]_2$ a été déterminée à partir d'un monocristal. Le groupe d'espace est $Pca2_1$ ou $Pacm$ pour une maille de dimensions a 19.501(5) b 10.381(4) c 13.641(5) Å. La densité est égale à 1.921 g cm^{-3} et il y a quatre molécules par maille. L'affinement des paramètres par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales, dans le groupe d'espace $Pca2_1$ a permis d'atteindre un facteur R de 0.073. Dans chaque entité dinucléaire chaque atome de rhodium est dans un environnement octaédrique et se trouve lié à un ligand phosphoré, un groupement carbonyle, un groupement méthyle ainsi qu'à trois atomes d'halogènes fictifs possédant un facteur de diffusion moyenne arithmétique de ceux des atomes de chlore et de brome. Lorsque ces complexes sont mis en solution, on observe la formation d'un composé acyle. Dans le cas de CH_3I , l'étude montre que l'on a l'équilibre $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{Me})\text{I}]_2 \rightleftharpoons [\text{RhCl}(\text{COMe})(\text{PR}_3)(\text{I})(\text{solvant})]_2$. La carbonylation des dérivés acétylés déplace complètement cet équilibre vers la formation de complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PR}_3)\text{I}]_2$. On peut préparer des dérivés de ce type par addition oxydante directe d'halogénures d'acyle aux dérivés $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$.

Introduction

Les composés de coordination mononucléaires dans lesquels le métal présente une configuration électronique externe d^8 ou d^{10} ont été très largement étudiés du point de vue de leur réactivité vis-à-vis des petites molécules [3–9]. Ces études, consacrées en particulier au complexe $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et dans une moindre mesure au complexe $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [3–9], ont montré l'influence essentielle de la densité électronique créée au niveau du métal par la sphère de coordination. Toutefois, plus récemment, l'utilisation de divers ligands phosphorés a permis de mettre en évidence l'importance des facteurs stériques [10,11]. Enfin, le mécanisme de l'addition oxydante peut être notablement influencé tant par la nature du substrat que par les conditions expérimentales mises en jeu [12].

L'activation des petites molécules par les complexes métalliques polynucléaires retient notre attention depuis plusieurs années. En particulier, la réactivité du complexe dinucléaire $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ [13–16] nous a semblé intéressante et nous a incité à développer une méthode générale de préparation des complexes homologues $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n$ [17,18] et à nous attacher, dans la présente publication, à l'examen de leurs réactions d'addition oxydante avec les halogénures d'alkyle et d'acyle.

Partie expérimentale

Les complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ [19], $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ [17] (I), $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ [17] (II) et $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ [17] (III) ont été préparés selon les méthodes décrites. Les complexes à ponts μ -bromo ont été préparés par réac-

tion d'échange avec du bromure de lithium en grand excès dans des solutions d'acétone.

Tous les solvants utilisés ont été distillés et conservés sur tamis moléculaire en atmosphère d'azote. Les halogénures d'alkyle et d'acyle sont d'origine commerciale et ont été distillés et utilisés sous atmosphère d'azote.

Les analyses pondérales ont été effectuées par le "Service central de micro-analyses du C.N.R.S.". Les points de fusion ont été déterminés sous le microscope binoculaire à l'aide d'une platine chauffante.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer 225 à réseaux pourvu d'un expanseur d'échelle pouvant travailler en densité optique. Dans la région des vibrations d'extension CO, les spectres ont été étalonnés par rapport au spectre de la vapeur d'eau atmosphérique. Les mesures en RMN du proton ont été effectuées sur un spectromètre Varian A-60 A. Les mesures de masse molaire ont été faites sur des solutions de benzène, par tonométrie, à l'aide d'un appareil Mechrolab 301A.

Synthèse des complexes

$[RhCl_2(CO)(COMe)(PMe_3)]_2$ (IV). A une solution orange de I (0.130 g, 0.27 mmol) dissous dans 20 ml de toluène, on ajoute 0.050 g de chlorure d'acétyle (0.64 mmol) à 20°C. La solution s'éclaircit progressivement et un solide blanc commence à précipiter après environ 3 min de réaction. En fin de réaction le solide est séparé, lavé au toluène et à l'hexane, séché sous vide puis recristallisé à partir de solutions $CHCl_3$ /hexane pour donner 0.155 g de IV (0.24 mmol, 90% de rendement). Trouvé: C, 22.13; H, 3.73; Cl, 21.40; P, 10.03. $C_{12}H_{24}Cl_4O_4P_2Rh_2$ calc.: C, 22.45; H, 3.77; Cl, 22.09; P, 9.65%. Point de fusion 135—155°C décomp.

$[RhCl_2(CO)(COEt)(PMe_3)]_2$ (V). De façon tout à fait analogue, en faisant réagir I avec du chlorure de propionyle le complexe V est obtenu. Trouvé: C, 25.06; H, 4.23; Cl, 21.03; P, 9.65. $C_{14}H_{28}Cl_4O_4P_2Rh_2$ calc.: C, 25.10; H, 4.21; Cl, 21.17; P, 9.25%. Point de fusion 115—120°C décomp.

$[RhBr_2(CO)(COMe)(PMe_3)]_2$ (VI). L'addition d'un large excès de bromure d'acétyle (0.380 g, 3.09 mmol) au complexe I (0.205 g, 0.42 mmol) conduit dans les mêmes conditions que précédemment à 0.296 g de VI (0.36 mmol, rendement 86%). Trouvé: C, 17.82; H, 3.01; Br, 38.71; P, 7.80. $C_{12}H_{24}Br_4O_4P_2Rh_2$ calc.: C, 17.58; H, 2.95; Br, 38.99; P, 7.56%. Point de fusion 140—147°C décomp.

$[RhCl_2(CO)(COPh)(PMe_3)]_2$ (VII). 0.074 g (0.53 mmol) de chlorure de benzoyle sont ajoutés à 0.100 g de I (0.21 mmol) en solution de toluène. Après 16 h de réaction un solide jaune pâle s'est déposé. Celui-ci est séparé, lavé au toluène puis à l'hexane et séché sous vide. On recueille 0.107 g de VII (0.14 mmol, rendement 67%). Trouvé: C, 35.18; H, 3.82; Cl, 18.26; P, 8.38. $C_{22}H_{28}Cl_4O_4P_2Rh_2$ calc.: C, 34.50; H, 3.68; Cl, 18.51; P, 8.09%.

$[RhCl_2(CO)(Me)(PMe_3)]_2$ (VIII). 0.185 g de I (0.38 mmol) sont dissous dans 7 ml de benzène. On ajoute 3 ml de chlorométhane et on scelle le tube. De petits cristaux jaune pâle apparaissent et au bout de deux semaines de réaction à température ordinaire la solution surnageante est pratiquement incolore. Le tube est alors ouvert, les cristaux sont recueillis, lavés au benzène et séchés sous vide. On obtient 0.181 g de produit (85% de rendement) ayant une analyse

répondant à la formule: $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]_2 \cdot 0.28 \text{ C}_6\text{H}_6$. Trouvé: C, 22.94; H, 4.39; Cl, 23.67; P, 9.72. $\text{C}_{11.68}\text{H}_{25.68}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 22.97; H, 4.21; Cl, 23.25; P, 10.16%.

$[\text{RhCl}(\text{Br})(\text{CO})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]_2$ (IX). On scelle dans un tube 0.160 g de I (0.33 mmol) et environ 3 ml de CH_3Br que l'on laisse réagir à température ambiante une semaine pour obtenir 0.153 g de IX avec un rendement de 80%. Trouvé: C, 18.13; H, 3.64; Cl, 10.51; Br, 22.99; P, 9.64. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 17.80; H, 3.55; Cl, 10.51; Br, 23.68; P, 9.19%. Point de fusion 165°C décomp.

$[\text{RhCl}(\text{I})(\text{CO})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]_2$ (X). A une solution de 10 ml de benzène contenant 0.335 g de I (0.69 mmol) on ajoute à température ambiante 0.134 ml d'iodométhane (2.15 mmol). On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 h à l'obscurité. On recueille par précipitation avec du n-hexane, lavage à l'hexane et séchage sous pression réduite 0.350 g d'un précipité marron (rendement 66%) ayant pour analyse: $[\text{RhCl}(\text{I})(\text{CO})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]_2 \cdot 0.35 \text{ C}_6\text{H}_6$. Trouvé: C, 18.04; H, 3.50; Cl, 8.56; I, 30.86; P, 8.00. $\text{C}_{12.10}\text{H}_{26.10}\text{Br}_2\text{I}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 18.28; H, 3.22; Cl, 8.92; I, 31.73; P, 7.80%. Masse molaire calc. 769 pour X et 796 pour $X \cdot 0.35 \text{ C}_6\text{H}_6$; trouvé 810.

Les réactions avec le complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ (II) conduisent de même à l'obtention des dérivés XI—XIII.

$[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})]_2$ (XI). Trouvé: C, 34.32; H, 4.12; P, 8.95; Cl, 19.33. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 33.83; H, 3.97; P, 8.72; Cl, 19.97%.

$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{Br})]_2$ (XII). Trouvé: C, 30.03; H, 3.56; P, 7.94; Cl, 9.24; Br, 21.20. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 30.05; H, 3.50; P, 7.76; Cl, 8.87; Br, 19.90%. Point de fusion 150°C décomp.

$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{I})]_2 \cdot 0.40 \text{ C}_7\text{H}_8$ (XIII). Trouvé: C, 29.82; H, 3.43; P, 6.39; Cl, 7.88; I, 26.83. $\text{C}_{22.8}\text{H}_{31.2}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 29.45; H, 3.38; P, 6.66; Cl, 7.62; I, 27.30%.

Il a été possible de préparer de même les composés XIV—XVI.

$[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COMe})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ (XIV). Trouvé: C, 19.50; H, 3.25; Cl, 19.19; P, 8.73. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 19.53; H, 3.28; Cl, 19.22; P, 8.40%. Point de fusion $88\text{--}100^\circ\text{C}$ décomp.

$[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COEt})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ (XV). Trouvé: C, 22.13; H, 3.73; Cl, 18.48; P, 8.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 21.95; H, 3.68; Cl, 18.51; P, 8.09%.

$[\text{RhBr}_2(\text{CO})(\text{COMe})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ (XVI). Trouvé: C, 15.80; H, 2.68; Br, 34.86; P, 7.15. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 15.74; H, 2.64; Br, 34.90; P, 6.77%.

Produit de carbonylation de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Me})(\text{I})(\text{PMe}_3)]_2 \cdot 0.35 \text{ C}_6\text{H}_6$ (XVII).

On fait barboter pendant 2 h de l'oxyde de carbone dans une solution benzénique de $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Me})(\text{I})(\text{PMe}_3)]_2 \cdot 0.35 \text{ C}_6\text{H}_6$ (0.210 g; 0.273 mmol). Un solide jaune précipite que l'on sépare, lave à l'hexane et sèche sous vide pour obtenir $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{I})(\text{PMe}_3)]_2$ (0.143 g, rendement 80%). Trouvé: C, 17.88; H, 2.38; Cl, 8.39; I, 28.95; P, 7.71. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ calc.: C, 17.51; H, 2.91; Cl, 8.61; I, 30.60; P, 7.51%. Point de fusion 105°C décomp.

Essai d'addition de CH_3COCl à *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]]_2$. On ajoute à température ambiante 0.165 g (2.10 mmol) de chlorure d'acétyle à une solution toluénique de *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]]_2$ [20] (0.120, 0.29 mmol). Après 8 h on n'observe aucun changement apparent de la couleur de la solution. Les spectres infrarouge indiquent seulement la présence du produit de départ. Ce dernier complexe est recueilli intact après la manipulation.

Etude cristallographique [RhCl(CO)(PMe₂Ph)(CH₃)(Br)]₂

La maille cristallographique de ce complexe a été déterminée par la méthode de précession, en utilisant la radiation K_{α} du molybdène. Le composé cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres réticulaires ont été déduits d'un affinement par moindres carrés de 25 taches centrées sur un diffractomètre automatique: a 19.501(5); b 10.381(4); c 13.641(5) Å. Les extinctions systématiques observées: $0kl$ ($l = 2n + 1$) et $h0l$ ($h = 2n + 1$), indiquent les groupes spaciaux $Pca2_1$ ou $Pacm$.

Du volume de la maille V 2761.5 Å³ et de la masse molaire 798.9 g on déduit la masse volumique théorique égale à 1.921 g cm⁻³. La maille contient quatre molécules de ce complexe. La masse volumique expérimentale mesurée par la technique de flottation dans une solution aqueuse de chlorure de zinc est égale à 1.90 ± 0.01 g cm⁻³. Cette valeur est donc en bon accord avec la valeur calculée et montre que la maille contient effectivement quatre molécules dinucléaires [RhCl(CO)(P(CH₃)₂C₆H₅)(CH₃)(Br)]₂.

Le cristal choisi pour l'enregistrement des intensités est un parallélépipède de dimensions 0.20 × 0.25 × 0.32 mm monté sensiblement suivant l'axe $h00$.

Les mesures d'intensité ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 à géométrie Kappa. Le rayonnement issu d'un tube à anticathode de molybdène est monochromatisé à l'aide d'un cristal de graphite orienté. Le réglage de l'angle de prise de vue est de 4.5°.

2442 taches hkl indépendantes appartenant à un seul octant ($h, k, l \geq 0$) ont été enregistrées à la température ambiante. 1872 taches ont été considérées comme non observées car leur intensité a été trouvée inférieure à l'erreur statistique. La mesure de l'intensité intégrée a été réalisée en balayage $\theta - 2\theta$ et le fond continu déduit de deux mesures effectuées également en balayage $\theta - 2\theta$ pendant un temps égal, pour chacune, au quart du temps de balayage de la tache. Quatre taches choisies comme étalons ont été enregistrées toutes les heures afin de vérifier la stabilité du système et celle-ci s'est avérée parfaite.

Détermination de la structure

La structure a été résolue dans le groupe non centrosymétrique $Pca2_1$ par les méthodes classiques (séries de Patterson et de Fourier) et affinée par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales. La quantité minimisée est $\sum |w(|F_o| - |F_c|)|$ où F_o et F_c sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés mis à une même échelle et w le facteur de pondération pris égal à l'inverse de l'écart standard $\sigma(F_o)$. Les rapports de convergence utilisés sont définis de la façon suivante: $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ et $R_w = (\sum w^2 \cdot (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w^2 F_o^2)^{1/2}$. Les facteurs atomiques utilisés sont ceux proposés par Cromer et Waber [21], ceux du rhodium, du chlore, du brome et du phosphore ont été corrigés de la diffusion anormale [21].

Une série tridimensionnelle de Patterson a permis de repérer les atomes de rhodium chlore et brome. En affectant aux facteurs de structure observés les phases des facteurs de structure calculés [22] sur cette base, une série de Fourier tridimensionnelle a été calculée. Tous les autres atomes ont été alors aisément repérés.

Après affinement par moindres carrés des paramètres atomiques de ces atomes il est apparu que pour les deux atomes de chlore placés en pont entre les

TABLEAU 1
PARAMETRES ATOMIQUES POUR LE COMPLEXE [RhCl(CO)(PMe₂Ph)(Me)(Br)]₂

Atome	x	y	z	β_{11}^a	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rh(1)	0.2003(1)	0.2044(2)	0.0	0.0018(1)	0.0069(2)	0.0041(1)	0.0000(1)	0.0000(1)	-0.0001(2)
Rh(2)	0.0414(1)	0.2883(2)	0.1435(2)	0.0017(1)	0.0070(2)	0.0045(1)	0.0000(1)	0.0001(1)	0.0000(2)
X(1)	0.1038(2)	0.3698(4)	-0.1050(4)	0.0024(1)	0.0105(5)	0.0052(3)	0.0011(2)	0.0001(2)	0.0018(4)
X(2)	0.1407(2)	0.1205(4)	0.1645(4)	0.0017(1)	0.0081(4)	0.0046(3)	0.0005(2)	0.0003(1)	0.0008(3)
X(3)	0.2680(3)	0.3614(6)	0.0871(6)	0.0036(2)	0.0143(7)	0.0111(5)	-0.0019(3)	-0.0006(3)	-0.0015(5)
X(4)	-0.0238(3)	0.1344(6)	0.0524(6)	0.0040(2)	0.0130(7)	0.0110(5)	-0.0012(3)	-0.0018(3)	0.0009(5)
F(1)	0.2018(4)	0.0707(8)	0.0169(7)	0.0018(2)	0.0088(8)	0.0051(6)	0.0007(3)	0.0002(3)	0.0009(6)
F(2)	-0.0467(4)	0.4282(8)	0.1191(7)	0.0018(2)	0.0082(8)	0.0057(6)	0.0005(3)	0.0000(3)	0.0005(5)
O(1)	0.1202(15)	0.0121(27)	-0.1201(27)	0.0036(9)	0.0149(37)	0.0081(23)	-0.0004(15)	-0.0033(13)	-0.0036(24)
O(2)	0.1223(14)	0.4774(34)	0.2523(31)	0.0030(9)	0.0230(48)	0.0128(30)	0.0008(17)	-0.0019(14)	-0.0135(33)
C(1)	0.1492(19)	0.0882(41)	-0.0721(34)	0.0019(11)	0.0118(47)	0.0093(32)	0.0018(19)	-0.0002(16)	-0.0003(33)
C(2)	0.0902(16)	0.4108(33)	0.2157(21)	0.0026(9)	0.0110(37)	0.0022(16)	0.0008(15)	-0.0009(10)	-0.0030(21)
C(3)	0.2378(18)	0.2683(30)	-0.1339(27)	0.0032(12)	0.0085(34)	0.0059(25)	0.0025(16)	0.0026(14)	-0.0004(24)
C(4)	-0.0007(17)	0.2204(35)	0.2775(24)	0.0031(10)	0.0099(39)	0.0032(18)	-0.0019(17)	0.0009(11)	0.0034(24)
C(5)	0.3687(15)	0.1343(34)	-0.0438(32)	0.0018(8)	0.0119(41)	0.0107(35)	0.0022(16)	0.0011(13)	0.0054(30)
C(6)	0.3168(15)	0.0390(35)	0.1481(22)	0.0026(9)	0.0173(45)	0.0018(14)	0.0012(17)	-0.0020(10)	-0.0021(24)
C(7)	-0.1268(14)	0.3933(39)	0.1869(30)	0.0011(8)	0.0195(56)	0.0072(27)	-0.0025(17)	0.0006(12)	0.0039(33)
C(8)	-0.0792(16)	0.4254(32)	-0.0091(31)	0.0032(10)	0.0109(36)	0.0058(23)	0.0009(16)	-0.0018(15)	0.0000(30)

x_c	y_c	z_c	δ	ϵ	η
Groupe 1:	0.2617(9)	-0.2124(17)	-0.0720(14)	2.69(2)	1.10(2)
Groupe 2:	0.0019(7)	0.7147(14)	0.1784(12)	-0.51(1)	-1.24(2)

^a La forme du facteur anisotrope de température est: $\exp[-(\beta_{11}l^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

TABLEAU 2

PARAMETRES ATOMIQUES POUR LES ATOMES DES GROUPES RIGIDES

Atome	x	y	z	β (Å ²)
C(9)	0.2751(13)	-0.0904(19)	-0.0344(19)	4.54(0.7)
C(10)	0.2348(13)	-0.1765(25)	0.0185(15)	5.99(0.9)
C(11)	0.2214(13)	-0.2986(22)	-0.0191(21)	5.67(0.8)
C(12)	0.2483(16)	-0.3345(20)	-0.1096(22)	7.35(1.1)
C(13)	0.2886(16)	-0.2483(28)	-0.1625(17)	7.23(1.2)
C(14)	0.3020(13)	-0.1263(24)	-0.1248(19)	6.85(1.0)
C(15)	-0.0213(10)	0.5929(16)	0.1515(16)	2.20(0.4)
C(16)	0.0146(12)	0.6681(22)	0.0844(13)	6.71(1.0)
C(17)	0.0378(13)	0.7899(21)	0.1113(17)	6.16(0.9)
C(18)	0.0251(12)	0.8364(17)	0.2052(19)	4.66(0.7)
C(19)	-0.0107(13)	0.7612(23)	0.2723(14)	5.56(0.9)
C(20)	-0.0339(11)	0.6395(21)	0.2455(15)	5.12(0.8)

atomes de rhodium, les facteurs d'agitation thermique isotropes étaient anormalement faibles alors que l'inverse se produisait pour les deux atomes de brome terminaux. Dès lors un atome de chlore et un atome de brome ont été superposés dans chacune des deux positions en ponts et de la même manière dans chacune des deux positions terminales. Lors du nouvel affinement, les facteurs de multiplicité de ces atomes ont été laissés variables et se sont stabilisés à 0.5. Les affinements suivants ont été réalisés en utilisant des tables de facteurs atomiques de diffusion moyenne arithmétique de ceux des atomes de chlore et de brome. Le même processus a été retenu pour les facteurs de diffusion anomaux. C'est la raison pour laquelle la lettre X a été utilisée dans les tableaux et figures qui suivent: elle désigne un atome d'halogène fictif possédant un facteur de diffusion atomique, intermédiaire entre ceux des atomes de chlore et de brome.

TABLEAU 3

AMPLITUDES QUADRATIQUES MOYENNES (Å) DES ELLIPSOIDES DE VIBRATION

Atome	Min	Int.	Max
Rh(1)	0.186(5)	0.193(9)	0.199(7)
Rh(2)	0.180(3)	0.197(3)	0.209(3)
X(1)	0.188(7)	0.214(6)	0.264(6)
X(2)	0.178(6)	0.192(6)	0.226(6)
X(3)	0.219(7)	0.300(7)	0.326(7)
X(4)	0.239(7)	0.271(7)	0.349(8)
P(1)	0.175(11)	0.205(12)	0.238(12)
P(2)	0.180(11)	0.213(11)	0.231(12)
O(1)	0.146(41)	0.297(34)	0.367(41)
O(2)	0.140(51)	0.254(33)	0.471(43)
C(1)	0.162(49)	0.291(51)	0.305(52)
C(2)	0.108(59)	0.212(39)	0.272(41)
C(3)	0.115(60)	0.236(46)	0.320(47)
C(4)	0.082(80)	0.245(40)	0.299(44)
C(5)	0.133(49)	0.216(47)	0.371(48)
C(6)	0.048(92)	0.241(39)	0.324(39)
C(7)	0.114(61)	0.265(44)	0.350(50)
C(8)	0.173(47)	0.241(41)	0.303(49)

TABLEAU 4
 DONNEES INFRAROUGE ET RMN ¹H DES COMPLEXES [RhCl(CO)L(CH₃)X]₂ ET DU COMPLEXE [RhCl(CO)(COMe)(PMe₃(t))₂]

Complexe	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)		$\nu(\text{CO})$ acyle (cm ⁻¹) (CH ₂ Cl ₂)	$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ (cm ⁻¹) (C ₆ H ₅)	$\delta(\text{PCH}_3)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$J(\text{Rh}-\text{H})$ (Hz)	$\delta(\text{COCH}_3)$ (ppm)
	(CH ₂ Cl ₂)	(C ₆ H ₅)						
[RhCl(CO)(PMe ₃)(Me)(Cl)] ₂ (VIII)	2077 TF	2069 TF	1688 m	312 m				
[RhCl(CO)(PMe ₃)(Me)(Br)] ₂ (IX)	2076 TF	2068 TF	1687 m	258 m				
[RhCl(CO)(PMe ₃)(Me)(I)] ₂ (X)	2070 TF		1685 m	260 m	-0.93 ^a	12.1	0.9	-3.42 ^a
[RhCl(CO)(PMe ₂ Ph)(Me)(Cl)] ₂ (XI)	2078 TF	2068 TF	1687 f	317 m	-1.75 ^a	12.1	0.9	
[RhCl(CO)(PMe ₂ Ph)(Me)(Br)] ₂ (XII)	2077 TF	2068 TF	1689 m	317 m				
[RhCl(CO)(PMe ₂ Ph)(Me)(I)] ₂ (XIII)	2070 TF		1683 F	252 m	-1.90 ^a			
					-2.10 ^a			-3.15 ^a
					-2.24 ^a			-3.22 ^a
					-3.84 ^b			
					-3.87 ^b			
					-3.98 ^b			-3.17 ^b
[RhCl(CO)(COMe)(PMe ₃ (t)) ₂ (XVI)]	2080 TF	2070 TF	1695 F		-1.75 ^b	12.1	1.1	-2.92 ^b

^a Dans C₆H₆. ^b Dans CDCl₃.

Les atomes de carbone des cycles benzéniques n'ont pas été affinés indépendamment mais ont été introduits dans un cycle rigide de symétrie D_{6h} avec une distance C—C égale à 1.392 Å. Leurs facteurs d'agitation thermique isotropes ont cependant été affinés individuellement.

L'introduction enfin des facteurs anisotropes de température pour chaque atome a conduit dans un dernier cycle d'affinement aux valeurs de R et R_w égales à 7.3 et 7.8% respectivement.

Un tableau ressemblant les différentes valeurs des amplitudes des facteurs de structures observés et calculés pour chaque tache hkl peut être obtenu auprès des auteurs. Les Tableaux 1 et 2 précisent les différents paramètres des atomes indépendants ainsi que ceux des atomes des groupes rigides avec leur écarts standards correspondants. Le Tableau 3 présente les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes des ellipsoïdes de vibrations pour les atomes indépendants.

Résultats et discussion

(1) Addition de CH_3Cl et CH_3Br

Les dérivés $[RhCl(CO)(PMe_3)]_2$ et $[RhCl(CO)(PMe_2Ph)]_2$ réagissent lentement avec CH_3Cl et CH_3Br en phase liquide. Les composés obtenus se présentent sous forme de petits cristaux jaune pâle, stables à l'air et peu solubles dans les solvants usuels. La présence d'une bande de vibration d'extension CO à environ 2070 cm^{-1} montre sans ambiguïté que le rhodium est passé au degré d'oxydation III [5,23,24]. Cependant les bandes de vibration d'extension Rh—Cl ne permettent pas d'établir en toute certitude la rétention de la structure à ponts chlore des complexes de départ. En effet, on admet en général qu'une bande située vers 300 cm^{-1} caractérise un atome de chlore terminal [25,26] alors que des bandes situées vers 250 cm^{-1} caractérisent le coeur Rh_2Cl_2 [25,27] des complexes dinucléaires pontés. Les spectres infrarouge des complexes obtenus par addition soit de CH_3Cl soit de CH_3Br font apparaître à l'état solide (Tableau 4) les deux types de bandes. Il semble donc résulter en première analyse que les deux types d'atomes de chlore sont simultanément présents dans ces composés. Si cette conclusion, en ce qui concerne les adduits avec CH_3Cl , est évidemment attendue, le fait pour ce qui est des complexes avec CH_3Br de trouver des atomes de chlore à la fois en pont et en position terminale, semble a priori surprenant. Or, une analyse au premier ordre peut s'avérer délicate, d'une part parce qu'il a été montré que les vibrations du motif Rh_2Cl_2 sont fortement couplées avec les vibrations Rh—P [27] et d'autre part parce que, même dans un composé mononucléaire, il est possible d'observer des bandes de vibration Rh—Cl situées aux environs de 250 cm^{-1} [28]. La présence d'une seule bande $\nu(CO)$ active en infrarouge permet certes d'envisager l'hypothèse d'un complexe dinucléaire centrosymétrique mais aussi celle d'un dérivé mononucléaire. Dans le premier cas, l'autre bande CO serait active en Raman; or la forte décomposition des produits étudiés dans le faisceau laser ne nous a pas permis d'enregistrer les spectres Raman à l'état solide.

C'est donc pour recueillir davantage d'informations structurales sur ces adduits que nous avons entrepris une étude cristallographique de $[RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Br)]_2$.

(2) Structure cristalline de $[RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Br)]_2$

La maille cristalline de ce complexe est occupée par des entités dinucléaires dont l'architecture moléculaire est illustrée par la Fig. 1. Celle-ci montre que chacun des deux atomes de rhodium possède un environnement octaédrique, deux atomes X (sites occupés à 50% par des atomes de chlore et à 50% par des atomes de brome) "pontant" ces deux atomes métalliques. Chaque atome de rhodium est donc lié à deux halogènes X, à un atome de phosphore d'une phosphine ainsi qu'à un atome de carbone d'un groupement méthyle. En positions axiales se trouvent un autre halogène X et un atome de carbone d'un groupement carbonyle. L'octaèdre de coordination peut être considéré comme peu déformé ainsi que le montrent d'une part les valeurs des angles de liaison (Tableau 5) et d'autre part la valeur moyenne (0.02 Å) de la distance du rhodium au plan équatorial formé par les atomes X(1), X(2), P(1), C(3) et X(1), X(2), P(2), C(4) (Tableau 6). Ce tableau montre qu'il est finalement possible de considérer que les atomes de rhodium, les deux atomes d'halogène en pont et les atomes de phosphore et de carbone des groupes phosphine et méthyle sont tous contenus dans le plan équatorial. Il en résulte un allongement de la distance métal-métal par rapport à celle trouvée dans le complexe dinucléaire de départ puisque l'on passe respectivement de 3.167 Å dans $[RhCl(CO)(PMe_2Ph)]_2$ [18] à 3.768(3) Å. Toutes les distances Rh-P et Rh-C (Tableau 5) sont du même ordre de grandeur que celle couramment observées dans des complexes dinucléaires du rhodium(I) [1 et références citées] ou du rhodium(III).

Un point intéressant concerne les longueurs des liaisons rhodium-halogène X. On peut noter tout d'abord la déformation du quadrilatère Rh(1)-X(1)···Rh(2)-X(2) qui se traduit par des longueurs de liaisons Rh-X *trans* aux groupes mé-

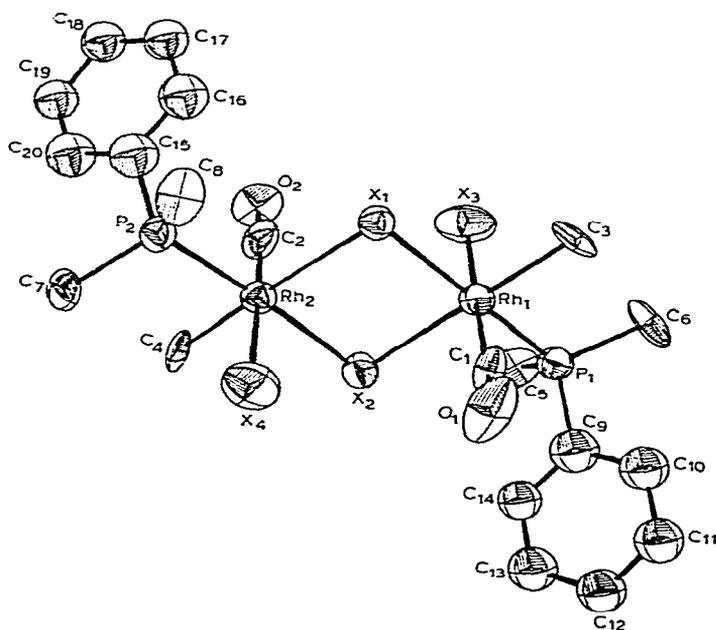


Fig. 1. Diagramme ORTEP de la molécule $[RhCl(CO)(PMe_2Ph)(CH_3)(Br)]_2$.

TABLEAU 5

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES ET PRINCIPAUX ANGLES DANS LE COMPLEXE $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{Br})]_2$

Distances (Å)			
Rh(1)—C(1)	1.858(46)	Rh(2)—C(2)	1.872(30)
Rh(1)—C(3)	2.073(33)	Rh(2)—C(4)	2.130(28)
Rh(1)—P(1)	2.274(8)	Rh(2)—P(2)	2.273(8)
Rh(1)—X(3)	2.429(6)	Rh(2)—X(4)	2.374(7)
Rh(1)—X(1)	2.555(5)	Rh(2)—X(2)	2.584(4)
Rh(1)—X(2)	2.681(6)	Rh(2)—X(1)	2.620(6)
P(1)—C(5)	1.831(32)	P(2)—C(7)	1.850(29)
P(1)—C(6)	1.882(30)	P(2)—C(8)	1.853(38)
P(1)—C(9)	1.841(30)	P(2)—C(15)	1.835(30)
C(1)—O(1)	1.169(48)	C(2)—O(2)	1.051(34)
Rh(1)—Rh(2)	3.768(3)	C(1)—X(2)	3.611(5)
Angles (deg.)			
C(5)—P(1)—C(6)	107.2(1.6)	C(7)—P(2)—C(8)	100.0(1.6)
C(5)—P(1)—C(9)	107.7(1.6)	C(7)—P(2)—C(15)	106.9(1.6)
C(6)—P(1)—C(9)	106.7(1.6)	C(8)—P(2)—C(15)	109.8(1.6)
C(5)—P(1)—Rh(1)	111.9(1.0)	C(7)—P(2)—Rh(2)	116.3(1.2)
C(6)—P(1)—Rh(1)	114.7(1.0)	C(8)—P(2)—Rh(2)	112.5(1.0)
Rh(1)—C(1)—O(1)	176.9(3.7)	Rh(2)—C(2)—O(2)	174.2(2.9)
X(1)—Rh(1)—X(2)	87.2(0.2)	X(1)—Rh(2)—X(2)	87.9(0.1)
C(1)—Rh(1)—C(3)	86.2(1.7)	C(2)—Rh(2)—C(4)	88.3(1.4)
C(1)—Rh(1)—P(1)	94.2(1.0)	C(2)—Rh(2)—P(2)	91.5(1.0)
C(1)—Rh(1)—X(3)	178.4(1.4)	C(2)—Rh(2)—X(4)	178.1(0.9)
C(1)—Rh(1)—X(1)	90.5(1.0)	C(2)—Rh(2)—X(2)	89.7(0.9)
C(1)—Rh(1)—X(2)	91.1(1.3)	C(2)—Rh(2)—X(1)	88.7(0.9)
C(3)—Rh(1)—P(1)	90.8(0.9)	C(4)—Rh(2)—P(2)	92.4(0.9)
C(3)—Rh(1)—X(3)	92.2(1.0)	C(4)—Rh(2)—X(4)	90.3(1.0)
C(3)—Rh(1)—X(1)	88.4(0.8)	C(4)—Rh(2)—X(2)	88.2(0.9)
C(3)—Rh(1)—X(2)	174.8(1.0)	C(4)—Rh(2)—X(1)	175.1(0.9)
P(1)—Rh(1)—X(3)	86.0(0.3)	P(2)—Rh(2)—X(4)	87.3(0.3)
P(1)—Rh(1)—X(1)	175.2(0.3)	P(2)—Rh(2)—X(2)	178.7(0.2)
P(1)—Rh(1)—X(2)	93.8(0.2)	P(2)—Rh(2)—X(1)	91.7(0.2)
X(3)—Rh(1)—X(1)	89.4(0.2)	X(4)—Rh(2)—X(2)	91.5(0.2)
X(3)—Rh(1)—X(2)	90.5(0.2)	X(4)—Rh(2)—X(1)	92.7(0.2)

thyle plus longues que celles situées en position *trans* par rapport aux phosphines (Tableau 5). Cet allongement est provoqué par l'influence *trans* plus marquée des groupements méthyle [31,32].

Dans les complexes dinucléaires du rhodium(III) la longueur moyenne des liaisons rhodium—halogène en ponts opposées à des atomes de carbone (environ 2.63 Å) est pratiquement la même pour les ponts μ -chloro [30,33] que pour les ponts μ -bromo [34]. La distance moyenne attendue pour un atome d'halogène X en pont est tout à fait en accord avec celle observée dans le cas présent (2.65 Å).

En ce qui concerne la longueur de liaison rhodium—halogène *trans* à un atome de phosphore d'une phosphine on observe un allongement significatif (en moyenne 0.13 Å) quand on passe du complexe dinucléaire du rhodium(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ [18] au complexe étudié du rhodium(III). Cet allongement ne peut s'expliquer par la seule ouverture de l'angle dièdre du composé dinucléaire

TABLEAU 6

DISTANCES EN Å DES ATOMES DU PLAN EQUATORIAL AUX PLANS MOYENS PASSANT PAR LES ATOMES X(1), X(2), P(1), C(3) ET X(1), X(2), P(2), C(4)

Distances au plan moyen X(1)—X(2)—P(1)—C(3) dont l'équation est:

$$-0.52763 X - 0.69063 Y - 0.49460 Z + 3.55072 = 0$$

X(1)	-0.0703
X(2)	0.0694
P(1)	-0.0771
C(3)	0.0844
Rh(1)	0.0242
Rh(2)	0.0895
P(2)	0.1535
C(4)	0.1107

Distances au plan moyen X(1)—X(2)—P(2)—C(4) dont l'équation est:

$$-0.49818 X - 0.68904 Y - 0.52634 Z + 3.51189 = 0$$

X(1)	-0.0370
X(2)	0.0413
P(2)	0.0430
C(4)	-0.0453
Rh(1)	0.1038
Rh(2)	0.0170
P(1)	0.0453
C(3)	0.2442

puisque cette ouverture rencontrée lorsque l'on passe de $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{10})_2]_2$ [35] à $[\text{RhClC}_8\text{H}_{12}]_2$ [36] ne se manifeste pas par une variation importante de la longueur Rh—Cl.

Par ailleurs, la longueur de la liaison rhodium(III)—halogène axial égale en moyenne à 2.40 Å, semble correspondre à la moyenne des distances rhodium—chlore et rhodium—brome habituellement observées [30,33,37].

L'architecture moléculaire de ce composé se différencie nettement de celle du complexe du rhodium(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ [18] (II) quant aux positions relatives des différents ligands: en effet, les groupements carbonyle des deux plans carrés situés dans le dérivé (II) en position *cis* l'un par rapport à l'autre se trouvent placés en position *trans* et de plus dans des positions axiales.

Dès lors que d'une part, il existe en solution une isomérisation *cis,trans* pour le composé de départ et que, par ailleurs, dans le complexe du rhodium(III) obtenu, les atomes de chlore et de brome obéissent à une distribution statistique, il ne nous est pas possible d'analyser les relations structurales entre les deux composés en termes de mécanisme probable pour la réaction d'addition oxydante.

(3) Etudes en solution. Addition de l'iodure de méthyle

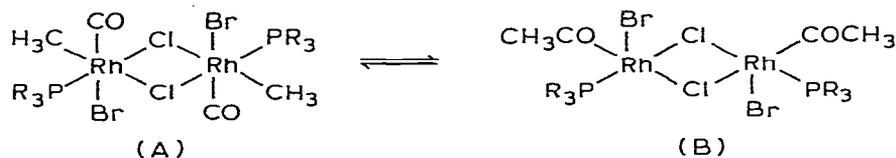
Bien que les dérivés d'addition précédemment étudiés soient faiblement solubles, il a été néanmoins possible d'enregistrer leurs spectres infrarouge en solution diluée de dichlorométhane (Tableau 4).

En plus de leur vibration $\nu(\text{CO})$ située vers 2080 cm^{-1} et qui correspond à la bande A_u caractéristique des groupements CO terminaux, on détecte une bande de faible intensité à environ 1700 cm^{-1} témoignant de la présence de groupements acétyle (Tableau 4).

Le fait que dans le complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me})(\text{Br})]_2$ les deux

groupes CH_3 et CO , portés par un même atome de rhodium soient en position *cis* permet d'envisager qu'une migration du groupement méthyle vers le groupement carbonyle a eu lieu pour former un groupement acétyle.

L'existence d'un équilibre entre le complexe A à groupements CO terminaux et le complexe B à groupements CO acétyle, peut être proposée de préférence



à l'hypothèse d'un complexe mixte [16] dans lequel un atome de rhodium serait porteur d'un groupe CO terminal, l'autre atome de rhodium portant un groupe acétyle.

Par ailleurs, l'addition d'iodométhane aux complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$ ne permet pas d'isoler le composé de type A. En revanche nous avons pu suivre par IR et RMN le déroulement de l'addition. Les complexes de type A se forment en premier lieu et se transforment au bout de quelques minutes en complexes de type B (Tableau 4). Lorsque tout le produit de départ est transformé on observe les formes A et B. L'addition de faibles quantités de CH_3I ne nous a pas permis de détecter la formation d'un complexe de monoaddition sur un seul centre métallique, bien que nous ayons observé, dans d'autres systèmes [29] cette monoaddition qui se traduit en infrarouge par une remontée d'environ 10 cm^{-1} de la fréquence CO terminal. Les complexes que nous avons isolés sont toujours des mélanges de formes A et B. La masse molaire de ces mélanges, compte tenu des erreurs expérimentales, peut correspondre aux deux formes dinucléaires proposées puisqu'elles ont la même formule brute. Les analyses pondérales révèlent la présence de solvant. En fait le complexe B apparaît comme doublement sous coordonné et on peut concevoir que le benzène complète la sphère de coordination de chaque atome métallique. Les analyses pondérales permettent de calculer, dans cette hypothèse, les proportions entre les complexes A et le complexe B $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ et celles-ci s'avèrent être les mêmes que celles déterminées par spectrographie infrarouge en se fondant sur le rapport des intensités des vibrations d'extension CO . De plus la masse molaire trouvée est en meilleur accord avec un mélange de composition A + B $\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. La position de l'équilibre $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ est faiblement influencée par la nature des solvants étudiés (benzène, dichlorométhane, chloroforme). En revanche l'addition d'oxyde de carbone déplace complètement cet équilibre vers la forme acétyle, le rhodium(III) complétant ainsi à 6 ligands sa sphère de coordination: $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)_2\text{I}]_2$. Le complexe est tout à fait analogue à ceux résultant de l'addition d'un halogénure d'acétyle aux composés $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$.

Ainsi l'analyse pondérale est compatible avec la formule $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)_2\text{I}]_2$, les spectres infrarouge dans CH_2Cl_2 font apparaître une augmentation de fréquence de 10 cm^{-1} par rapport au complexe B. Les fréquences infrarouge ainsi que les déplacements chimiques en RMN du proton sont tout à fait comparables à ceux par exemple du dérivé $[\text{RhBr}_2(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (Tableaux 4 et 7).

La transformation $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ résulte d'une réaction bien connue [30] de *cis-mi-*

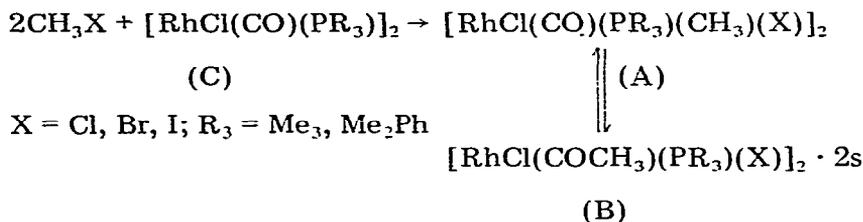
TABLEAU 7
 DONNEES INFRAROUGE, RAMAN ET RMN ¹H DES COMPLEXES [RhX₂(CO)(COR)₂]₂

Complexe	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) (CsBr)	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) acyle (CsBr)	$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{COCH}_3)$ $\delta(\text{COCH}_2\text{CH}_3)$ (CDCl ₃)	$\delta(\text{PMe}_3)$ $\delta(\text{P(OMe)}_3)$ (CDCl ₃)	J(P-H)	J(Rh-H)
[RhCl ₂ (CO)(COMe)(PMe ₃) ₂] ₂ (IV)	2100 (Raman) 2080 (IR) TF	1700 F	340 m 290 m 280 m	-2,92 (s)	-1,78 (dd)	12,1	1,1
[RhBr ₂ (CO)(COMe)(PMe ₃) ₂] ₂ (VI)	2060 (IR) TF	1692 F	—	-2,98 (s)	-1,85 (dd)	12,1	1,1
[RhCl ₂ (CO)(COMe)(P(OMe) ₃) ₂] ₂ (XIII)	2082 (IR) TF	1700 F	340 m 270 mLarge	-2,95 (s)	-4,00 (d)	11,8	—
[RhCl ₂ (CO)(COEt)(P(OMe) ₃) ₂] ₂ (XIV)	2082 (IR) TF	1700 F	350 m	-1,03 (t)	-4,00 (d)	11,8	—
[RhBr ₂ (CO)(COMe)(P(OMe) ₃) ₂] ₂ (XV)	2082 (IR) TF	1700 F	280 mLarge —	$\delta(\text{CH}_2)$ -3,63 (q) -3,05 (s)	-3,98 (d)	11,8	—

^a (s) singulet, (d) doublet, (dd) doublet dédoublé, (t) triplet, (q) quadruplet.

gration et celle-ci requiert une faible variation d'enthalpie, voisine de 2 kcal/mole dans le cas des complexes mononucléaires $\text{RhCl}(\text{PAR}_3)_3$ [31], (l'étude portant sur la décarbonylation de $\text{RhCl}(\text{PAR}_3)_3(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}$). De même avec le complexe du platine(II) Mawby et al. [32] ont montré que la *cis*-migration intervient avant que le ligand entrant ne pénètre dans la sphère de coordination alors que jusque-là on considérait dans tous les cas que c'était l'approche du ligand L qui provoquait la migration du groupe alkyle [30]. Notre étude montre également que la *cis*-migration intervient aisément avant que l'introduction d'un ligand tel que CO ne stabilise le système sous forme acétyle.

L'addition de CH_3I a déjà été étudiée sur le complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ [14–16]. La présente étude apporte une preuve définitive aux suggestions faites par Steele et Stephenson [15] et permet de rejeter les conclusions proposées par Belluco et coll. [14]. Ces derniers auteurs, en effet, interprétaient leurs résultats en proposant que la formation du complexe $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_3)$ à partir de $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ passait par un intermédiaire difficile à saisir. En dehors du fait que les complexes qu'ils étudiaient ont été depuis reformulés sous forme dinucléaire [15,16], le composé A apparaît certes comme un intermédiaire mais n'est labile qu'en présence d'un fort excès de ICH_3 . Nous avons vérifié que ICH_3 déplace l'équilibre $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ vers la droite. En définitive on peut représenter par le schéma suivant la réaction d'addition oxydante étudiée:



Dans le cas du complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ on montre aisément lors de l'addition de CH_3Cl en tube scellé et de CH_3Br ou de CH_3I que la première étape $\text{C} \rightleftharpoons \text{A}$ est également équilibrée.

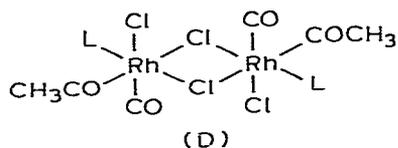
En conclusion l'ordre de réactivité correspond bien aux séquences généralement observées [9] $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$ et $\text{PMe}_3 \sim \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{P}(\text{OMe})_3$.

Il faut souligner que le schéma précédent ne contient aucune hypothèse sur le mécanisme de l'addition oxydante et, en particulier, n'exclut pas, en solution, une attaque de CH_3X sur des fragments " $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)$ ".

Nous avons étudié cependant l'addition de CH_3Br gazeux sur le complexe *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ finement broyé. Dans les conditions de l'expérience (température ambiante, 1 atm), la réaction s'effectue très certainement sans coupure des ponts μ -chloro. L'adduit A' obtenu présente à l'état solide deux bandes $\nu(\text{CO})$ à 2072 et 2066 cm^{-1} et par conséquent n'aurait pas la structure centrosymétrique de A. Celle-ci peut d'ailleurs être obtenue directement ni par *cis*- ni par *trans*-addition. Mais en solution le dérivé A' s'isomériserait rapidement et redonne le complexe A déjà décrit dans le paragraphe 3. En définitive l'addition directe sur le complexe dinucléaire semble possible. En revanche les réarrangements ultérieurs pour conduire à A puis à B restent pour le moment non déterminés.

(4) Addition des halogénures d'acyle RCOX aux complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ et $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$

L'addition de chlorure d'acétyle ou de propionyle à ces deux complexes se traduit à température ambiante par la formation des adduits $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{RCO})(\text{X})\text{L}]_2$ (D) que l'on peut isoler sous forme cristalline du milieu réactionnel. Ces complexes ont été caractérisés par analyse pondérale et par spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire protonique (Tableau 7). Comme pour les complexes A (vide supra) on n'observe en infrarouge qu'une bande $\nu(\text{CO})$ à environ 2080 cm^{-1} . Nous avons pu obtenir dans le cas du complexe $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PMe}_3)]_2$ le spectre Raman dans la zone des vibrations d'extension CO; une bande à 2100 cm^{-1} confirme bien que ces complexes sont centrosymétriques et présentent par conséquent une bande A_u active en infrarouge ($\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$) et une bande A_g active en Raman ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$). Par analogie avec le complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{Br})]_2$, nous leurs attribuons la structure D.



Ici encore il ne nous est pas possible d'analyser le mécanisme de l'addition oxydante puisque le complexe de départ se présente sous forme d'un mélange en équilibre des isomères *cis* et *trans*.

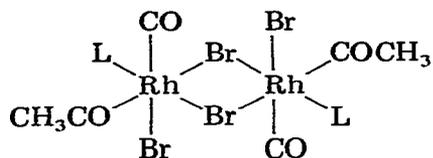
Les spectres infrarouge font apparaître également une bande $\nu(\text{CO})$ acyle à 1700 cm^{-1} et les bandes $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ à ~ 340 et $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques respectivement d'une liaison $\text{Rh}-\text{Cl}$ terminale et du cœur Rh_2Cl_2 . Les spectres RMN sont de plus en bon accord avec la formulation proposée; cependant les complexes $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COR})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ dissous dans CDCl_3 font apparaître en plus des signaux qui les caractérisent, les signaux du complexe de départ $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$ et du chlorure d'acyle libre RCOCl . On est donc en présence de l'équilibre:



L'addition d'un excès de réactif RCOCl déplace l'équilibre vers la gauche.

De même, lorsque des suspensions de ces adduits ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sont chauffées dans du benzène (à environ 50°C) on observe une dissolution progressive pour obtenir des solutions jaunes contenant le complexe de départ. Le composé $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)]_2$ chauffé sous vide perd également lentement du chlorure d'acétyle.

Lorsqu'on ajoute un excès de bromure d'acétyle aux complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]_2$ on obtient les complexes $[\text{RhBr}_2(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}]_2$ (E) dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 7. On obtient ces mêmes complexes lorsque l'on fait agir du bromure d'acétyle sur les composés μ -bromo $[\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ et $[\text{RhBr}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$. Dans ce cas également nous retiendrons une structure centrosymétrique E.



(E)

L'échange d'halogènes intervient très certainement au niveau des complexes du rhodium(III). En effet, l'addition progressive de bromure d'acétyle au dérivé $[\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{COEt})(\text{PMe}_3)]_2$ provoque d'abord l'élimination de chlorure de propionyle, puis de chlorure d'acétyle pour conduire, lorsque la stoechiométrie 4/1 est atteinte, à la formation du complexe $[\text{RhBr}_2(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)]_2$. L'ensemble s'interprète donc aisément comme une succession d'éliminations réductrices et d'additions oxydantes.

Alors que pour l'addition de bromure de méthyle sur les complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ et $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ la présence d'un large excès de substrat ne conduit qu'à l'addition de deux équivalents de CH_3Br , ici au contraire l'addition oxydante suivie d'une élimination réductrice explique la facilité avec laquelle l'échange des atomes d'halogènes se produit.

L'addition d'halogénures d'acyle RCOX aux complexes mononucléaires $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ où L est une phosphine ou une arsine a, en réalité, été essentiellement étudiée pour les ligands les plus basiques [3–9]. Afin de disposer d'un point de comparaison, nous avons préparé le complexe $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2$ [20] et l'avons fait réagir avec du chlorure d'acétyle à température ordinaire dans les mêmes conditions expérimentales que pour le complexe dinucléaire $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$. Dans le premier cas, au bout de 8 h, la réaction n'a pas lieu alors que dans le second l'addition est complète en l'espace de quelques minutes. La basicité apportée par les ligands $\text{P}(\text{OMe})_3$ peut sembler, a priori, dans le complexe $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ beaucoup plus importante que dans un complexe où chaque atome métallique est porteur d'un groupement carbonyle et d'un groupement phosphoré. On s'attendrait par conséquent à une réactivité accrue du complexe mononucléaire par rapport au dinucléaire. On peut donc conclure que, sauf si un rôle tout à fait particulier de l'encombrement stérique se manifestait au niveau du dérivé $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, le complexe dinucléaire possède une réactivité spécifique. Dans ce cas également, on est tenté d'imaginer que le complexe réagit sous sa forme dinucléaire à moins qu'il ne le fasse sous forme de "fragments" $\text{RhCl}(\text{CO})\text{P}(\text{OMe})_3$ qui, bien que moins basiques que le complexe mononucléaire $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, seraient plus réactifs en raison de leur sous-coordination.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Professeur D. Grandjean (Laboratoire de cristallographie, Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cédex) pour nous avoir facilité l'accès au diffractomètre Enraf Nonius CAD4, et Monsieur Leclère de la Compagnie des Métaux Précieux pour la fourniture d'échantillons de trichlorure de rhodium.

Bibliographie

- 1 J.J. Bonnet, P. Kalck et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1514.
- 2 (a) M.J. Doyle et R. Poilblanc, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 278 (1974) 159; (b) A. Mayanza, P. Kalck et R. Poilblanc, *ibid.*, 282 (1976) 963.
- 3 S. Carra et R. Ugo, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1 (1967) 49.
- 4 J.P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 136.
- 5 L. Vaska, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 335.
- 6 L. Vaska et M.F. Werneke, *Trans. New York Acad. Sci.*, 33 (1971) 70.
- 7 J. Halpern, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 386.
- 8 J.P. Collman et W.R. Roper, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 54.
- 9 A.J. Deeming, *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. 1*, Butterworths, Londres, vol. 9 (1972) 117.
- 10 R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi et S. Cenini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7364.
- 11 R. Erady, W.H. de Camp, B.R. Flynn, M.L. Schneider, J.D. Scott, L. Vaska et M.F. Werneke, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2669.
- 12 Voir par exemple: (a) J.P. Collman et C.T. Sears, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 27; (b) A.J. Deeming et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 152; 443, 1128, 1563; (c) R.G. Pearson et W.R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5519; (d) J.P. Collman et M.R. McLaury, *ibid.*, 96 (1974) 3019; (e) J.A. Labinger, R.J. Braus, D. Dolphin et J.A. Osborn, *J. Chem. Soc. D*, (1970) 612; (f) J.A. Labinger, A.V. Kramer et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7908.
- 13 P. Uguagliati, G. Deganello, L. Busetto et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1625.
- 14 P. Uguagliati, A. Palazzi, G. Deganello et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 724.
- 15 D.F. Steele et T.A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2161.
- 16 J. Gallay, D. de Montauzon et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 179.
- 17 A. Maisonnat, P. Kalck et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 661.
- 18 J.J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 14 (1973) 743.
- 19 J.A. McCleverty et G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 211.
- 20 B.E. Mann, C. Masters et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1104.
- 21 D.T. Cromer et J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, England, 1973, table 2.2A.
- 22 Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux, les programmes utilisés sont des versions du programme NUCLS de Ibers et Doedens, du programme FOURIER de Zalkin, du programme ORFFE de W.R. Busing, K.O. Martin et H.A. Levy (Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee) et du programme ORTEP de C.K. Johnson (Report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee).
- 23 M.C. Baird, J.T. Mague, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1347.
- 24 B.R. James, G.R. Rempel et F.T.T. Ng, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2454.
- 25 M.A. Bennett, R.J.H. Clark et D.L. Milner, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1647.
- 26 D.M. Adams et P.J. Chandler, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 588.
- 27 R. Pince et R. Poilblanc, *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 1087.
- 28 A.J. Deeming et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 597.
- 29 A. Mayanza, J.J. Bonnet, J. Galy, P. Kalck et R. Poilblanc, à publier.
- 30 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 88.
- 31 D. Egglestone et M.C. Baird, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C25.
- 32 C.J. Wilson, M. Green et R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1293.
- 33 G.W. Adamson, J.J. Daly et D. Forster, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C17.
- 34 J.A. Evans, D.R. Russell, A. Bright et B.L. Shaw, *Chem. Commun.*, (1971) 841.
- 35 F.R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 163.
- 36 T.G. Appleton, H.C. Clark et L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 37 A. Bright, J.F. Malone, J.K. Nicholson, J. Powell et B.L. Shaw, *Chem. Commun.*, (1971) 712.
- 38 H. Pasternak, T. Glowiak et F. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 11.
- 39 M.G.B. Drew, S.M. Nelson et M. Sloan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1484.
- 40 J.A. Ibers et R.G. Snyder, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962) 923.
- 41 C. Nave et M.R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2202.