

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A LIAISONS METAL–METAL

VII *. COMPLEXES BIMETALLIQUES DU NICKEL AVEC DES METAUX DE TRANSITION INTERMEDIAIRES DANS LA REDISTRIBUTION DE COORDINATS PPh₃, CO ET NO

PIERRE BRAUNSTEIN, JEAN DEHAND * et BERNARD MUNCHENBACH

Laboratoire de Chimie de Coordination du LA 134 Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67008 Strasbourg (France)

(Reçu le 11 mai 1976)

Summary

The reactivity of the nickel complexes Ni(PPh₃)₂X₂ and NiNO(PPh₃)₂X (X = Cl, Br, I) towards carbonylmetallate anions (M²)⁻ (M² = Co(CO)₄⁻, Fe(CO)₃NO, Mn(CO)₅, η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂, η⁵-C₅H₅Mn(CO)₃, Fe(CO)₄⁻) has been studied. The nucleophilic substitution of X by M² leads initially to a metal–metal bonded intermediate which generally decomposes with ligands redistribution between the transition metals. This affords always as only Ni derivative Ni(CO)₂(PPh₃)₂ and, with Ni(PPh₃)₂X₂ a M² phosphine substituted complex, with NiNO(PPh₃)₂X a M² nitrosyl complex.

Only two metal–metal bonded complexes could be isolated: ON(PPh₃)₂Ni–Co(CO)₄ and ON(PPh₃)₂Ni–Fe(CO)₃NO which are the first bimetallic Ni to transition metal directly bonded complexes, without bridged ligand.

We suggest that the migrations of ligands between the metals follow an intermolecular mechanism with PPh₃ and an intramolecular one with CO and NO.

Résumé

Nous avons étudié la réactivité des complexes Ni(PPh₃)₂X₂ et NiNO(PPh₃)₂X (X = Cl, Br, I) vis à vis d'anions carbonylmétallates (M²)⁻. La substitution nucléophile de X par M² conduit initialement à un intermédiaire à liaison métal–métal. Celui-ci se décompose généralement avec redistribution des coordinats pour conduire, dans tous les cas, à Ni(CO)₂(PPh₃)₂ comme seul complexe du nickel et à un complexe phosphine ou nitrosyle de M² avec Ni(PPh₃)₂X₂ et NiNO(PPh₃)₂X respectivement. Deux complexes à liaison métal–métal ont pu

* Pour la partie VI voir réf. 1a. Résultats préliminaires voir réf. 1b.

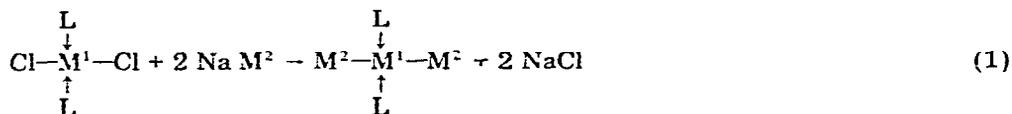
être isolés $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{Co}(\text{CO})_4$ et $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ qui sont les premiers exemples de complexes bimétalliques à liaison directe Ni—métal de transition, sans coordinat ponté entre les métaux.

Nous suggérons pour la migration de ces coordinats d'un centre métallique à l'autre un mécanisme intermoléculaire avec PPh_3 , intramoléculaire avec CO et NO.

Introduction

Au cours de nos études sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes moléculaires contenant des liaisons métal—métal entre métaux de transition, nous avons mis en évidence que la nature des coordinats fixés sur le centre métallique du substrat avait un rôle déterminant sur la structure des produits de réaction.

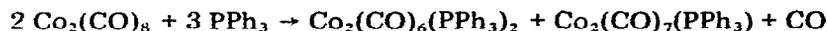
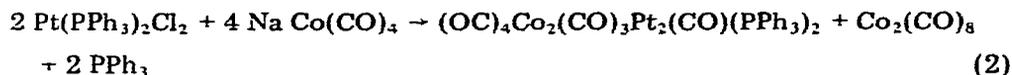
C'est toujours par réaction de substitution nucléophile d'un anion carbonylmallate sur un complexe halogéné que nous obtenons les produits recherchés. Ainsi, lorsque le coordinat monodenté fixé sur M^1 (= Pd(II) ou Pt(II)) dans un complexe *trans*- $\text{M}^1\text{L}_2\text{Cl}_2$ est la pyridine ou une méthyl pyridine, la réaction observée est invariablement



(L = Py, 3-MePy, 4-MePy, $\text{M}^2 = \text{Mn}(\text{CO})_5$ [2] $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [3])

Le géométrie autour de l'ion d^8 reste plan carrée et un enchaînement métal—métal $\text{M}^2-\text{M}^1-\text{M}^2$ linéaire trimétallique est obtenu.

Si, par contre, on part d'un substrat *cis*- ou *trans*- $\text{M}^1\text{L}_2\text{Cl}_2$ où L est la triphénylphosphine, on assiste à une migration de L sur le centre M^2 du métal carbonyle pendant qu'un ou plusieurs ligands CO migrent sur M^1 . L'enchaînement métal—métal obtenu n'est plus linéaire, mais tétraédrique, formant un cluster de type papillon à quatre atomes métalliques Pt_2Co_2 ou Pt_2Mo_2 [4].



Nous décrivons dans cet article les résultats obtenus avec deux séries de complexes du nickel utilisés comme substrats. Il s'agit d'une part des complexes tétraédriques du Ni(II), $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I), où l'ion central est de configuration électronique d^8 comme Pd(II) et Pt(II), d'autre part, des complexes $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ (X = Cl, Br, I), considérés comme des complexes tétraédriques du $\text{Ni}(\text{O})$ [5,6].

Il nous sera ainsi possible d'envisager:

(a) le rôle d'un environnement tétraédrique autour du nickel par rapport à plan carré autour de Pd(II), Pt(II). En outre, une seule synthèse du type de celles que

nous envisagions avait été mentionnée sur le nickel au moment d'aborder ce travail [7] Lors de la parution de nos résultats préliminaires [1b], il s'est révélé que Ugo et coll avaient abordé une étude semblable Leurs résultats ont depuis fait l'objet d'une publication [8]

(b) une comparaison de la labilité de PPh_3 lié au Pt(II) ou au Ni(II)

(c) Le rôle du coordinaat NO, envisagé dans le cadre plus général d'une étude de réactivité de complexes nitrosyles du nickel [9]

(d) Le cas où au lieu d'avoir deux X susceptibles d'être substitués (dans $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$), il n'en reste plus qu'un (dans $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$)

Les points a et b concernent la famille des complexes $d^8\text{M}^1(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$. Pour les points c et d par contre, on ne s'intéressera qu'au Ni puisque les complexes du Pd ou du Pt ne sont pas connus

Par action de $(\text{M}^2)^- = \text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ sur des complexes dinitrosyles $\text{M}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{Br}$ où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$, Hieber et Fuhrling [10] ont synthétisé les complexes à liaison métal—métal $\text{Ph}_3\text{P}(\text{OC})_3\text{Co—M}(\text{NO})_2\text{PPh}_3$ et $(\text{OC})_5\text{Mn—M}(\text{NO})_2\text{PPh}_3$ et observé des réactions de redistribution avec l'anion $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$, conduisant aux espèces mononucléaires $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ et $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{PPh}_3$. Cependant aucune réaction de ce type n'avait été faite avec des complexes soit monohalogénés, soit mononitrosylés du nickel

Résultats et discussion

Réactivité des complexes $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$

Nous nous limiterons ici à la description de la réactivité du substrat $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$, des essais sur les substrats chloré et iodé ayant montré un comportement analogue

Il y a deux groupes partants X dans ces complexes du Ni comme dans les analogues du Pt On peut s'attendre a priori à l'obtention soit de complexes trimétalliques (cf réaction 1), soit de clusters (cf. réaction 2).

Nous avons d'abord tenté la synthèse du complexe trimétallique $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni—}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ mentionné par Faraone et coll [7] dans une communication préliminaire. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu obtenir de dérivé à liaison métal—métal. Nous avons par contre obtenu le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ et un mélange de dérivés carbonylés du cobalt essentiellement $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ avec un peu de $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{PPh}_3$. Nous allons montrer qu'il est cependant vraisemblable qu'un intermédiaire métal—métal se forme, résultant de la substitution nucléophile d'un ou deux halogénures de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ par $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Cet intermédiaire se réarrangerait immédiatement pour donner les produits isolés qui résulteraient de la migration de 2 ligands CO du Co vers le Ni et de la PPh_3 du Ni vers le Co Faraone et coll. [7] n'indiquent pas la température, la durée, les rendements des réactions pas plus que les intensités relatives des bandes $\nu(\text{CO})$ observées en IR pour leur complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni—}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Les fréquences qu'ils donnent pourraient tout aussi bien correspondre à un mélange de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ avec les dérivés de substitution du dicobalt octacarbonyle que nous avons identifiés Ce mélange est d'ailleurs difficile à séparer par simple recristallisation.

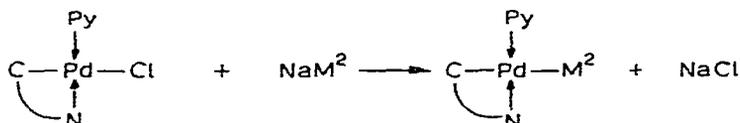
Ce point de vue s'est confirmé lors des réactions entre $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2-}$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ qui nous ont permis d'isoler et de caractériser $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ à côté d'oxydes métalliques Indépendamment de nous, Ugo et coll. [8] ont

refait les réactions entre $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ou $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$ et n'ont pu isoler aucun complexe à liaisons métal—métal Ni—Co stable. Comme nous, ils ont mis en évidence la redistribution de ligands conduisant à $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ et $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$. Leurs tentatives pour isoler des complexes Ni—Rh ou Ni—Ir n'ont pas été plus heureuses lors des réactions entre $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2^-$ ou $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{PPh}_3^-$. En remplaçant $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ par le *cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, ces auteurs montrent que la réaction avec $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3^-$ conduit à $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ et à un dérivé zérovalent du platine $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ [8]. Nous avons montré que lorsque cette réaction était menée avec $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ au lieu de $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3^-$, un cluster tétramétallique Pt_2Co_2 était obtenu [4].

La labilité du coordinat PPh_3 qui avait déjà pu être mise en évidence avec le substrat $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ se retrouve donc dans ces complexes du nickel.

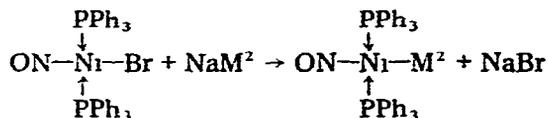
Réactivité des complexes $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$

Ces complexes n'ont qu'un seul groupe partant X à la différence de ceux étudiés plus haut. Nous avons déjà montré que lorsqu'il n'y a qu'un groupe partant X dans le substrat de départ, sa substitution par un anion carbonylmétallate pouvait conduire, sous réserve que les autres ligands du substrat soient bien choisis, à des complexes métal—métal bimétalliques parfois plus stables (ou plus inertes) que les trimétalliques homologues. Ainsi, avec le palladium [11]



$\text{M}^2 = \text{Co}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ où les bimétalliques Pd—Co et Pd—Mo sont plus aisément manipulables que les trimétalliques $\text{M}^2\text{-Pd}(\text{Py})_2\text{-M}^2$ [3]. On va maintenant voir ce qui se passe avec le nickel.

Nous nous sommes limités pour l'étude complète au substrat bromé $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$, des essais sur les substrats chloré et iodé ayant montré un comportement analogue. Les anions carbonylmétallates (M^2)⁻ mis en jeu ont été, d'une part la série isoélectronique $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$, d'autre part $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (Tableau 3). Dans tous les cas, la première phase de la réaction est la substitution nucléophile de l'halogénure selon.



Ce complexe à liaison métal—métal peut évoluer ensuite pour redonner des espèces mononucléaires après redistribution des coordinats autour des deux centres métalliques. Une telle interprétation des faits est basée sur les arguments expérimentaux suivants:

(i) avec $(\text{M}^2)^- = \text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$, nous avons pu isoler et caractériser les nouveaux complexes hétérobimétalliques Ni—Co et Ni—Fe: $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni—Co}(\text{CO})_4$ (I), $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni—Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ (II), qui sont décrits en détail plus loin.

Avec $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$, nous retrouvons le complexe bimétallique II. Dans ce cas, la redistribution des coordinats conduirait initialement à $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ qui réagirait alors sur le substrat $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ présent dans le milieu pour donner II.

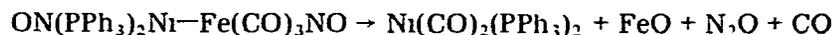
(ii) avec les autres $(\text{M}^2)^-$, nous avons isolé à côté des produits de décomposition, des complexes mononucléaires des deux métaux mis en jeu
 — Le dérivé du nickel est dans tous les cas $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ [12,13].
 — M^2 se retrouve sous forme de complexe nitrosyle. Ainsi avons nous pu caractériser

Avec $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, le complexe vert $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PPh}_3$ [14-15]. L'obtention d'un complexe trinitrosyle peut s'expliquer par une nitrosylation directe de $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ par $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ [16]. La présence de PPh_3 dans le milieu permet la substitution aisée du dernier carbonyle, pour obtenir $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PPh}_3$ [17]. Il est néanmoins certain que le mélange réactionnel est plus complexe.

Avec $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$, le complexe orange vif $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ [18].

Avec $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$, un mélange de consistance caoutchouteuse duquel nous avons isolé une substance donnant des cristaux noirs, blancs, une fois broyés. Les clichés de poudre RX et le spectre infrarouge indiquent la présence de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Mais l'analyse élémentaire montre la présence d'azote, même après recristallisation. Nous n'avons pas détecté de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})]_2$, si l'on se réfère travaux de Brunner sur ce composé [19], mais peut être une espèce $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{FeNO})_n$. La spectrométrie de masse, pas plus que la microanalyse ne permettent de conclure.

(iii) Si on laisse II se décomposer lentement, même sous atmosphère inerte (N_2), on isole d'une part $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ et d'autre part FeO . La réaction globale serait:



Ces observations vont dans le sens de celles de Hieber et Fuhrling [10] avec le même anion.



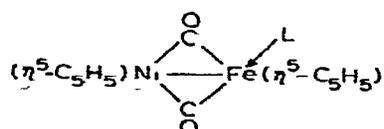
(intérmédiaire non isolé)

Nous tentons une rationalisation de ces réactions dans le Tableau 1.

Sur la base de nos résultats et de ceux de Hieber, le passage par le premier intermédiaire bimétallique est certain (colonne 2 du Tableau 1), bien qu'il n'ait pu être isolé pur que dans les cas où $\text{M}^2 = \text{Co}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$.

Les arguments pour une redistribution intramoléculaire des coordinats CO et NO (colonnes 3 et 4 du Tableau 1) ne peuvent être qu'indirects sans l'aide de marquage isotopique. Mais plusieurs faits sous-tendent nos hypothèses sans toutefois prouver les étapes élémentaires du mécanisme.

— Des complexes hétérobimétalliques du nickel à coordinats CO pontés ont déjà été isolés



(L = CO [20], L = PPh_3 [21])

TABLEAU I

REACTIONS DE NINO(PPh₃)₂ AVEC LES ANIONS CARBONYLMETALLAIQUES

Anion carbonylmétallate [M ²⁺]	Intermédiaire bimétallique (L = PPh ₃)	Intermédiaire ponté (18-18 e)	Intermédiaire ponté (18-16 e)	Complexe du nickel (18 e)	Complexe à 16 e et évolution vers les produits de réaction
(Ni ²⁺) ₂				L ₂ Ni(CO) ₂	Co(CO) ₂ NO + L → Co(CO) ₂ NO L
Fe(CO) ₄ ²⁻				L ₂ Ni(CO) ₂	Fe(INO) ₂ CO → FeO + N ₂ O + CO
Fe(CO) ₅ ²⁻				L ₂ Ni(CO) ₂	Fe(CO) ₅ NO ⁻ + CO → Fe(CO) ₅ NO ⁻
Mn(CO) ₅ ²⁻				L ₂ Ni(CO) ₂	Mn(CO) ₅ NO - 2 CO + 2 NO → Mn(INO) ₃ CO - CO + L → Mn(INO) ₃ L
Cr(CO) ₅ ²⁻				L ₂ Ni(CO) ₂	CpMo(CO)NO + CO → CpMo(CO) ₂ NO
CpFe(CO) ₂ ²⁻				L ₂ Ni(CO) ₂	CpFe(NO) → (CpFeNO) _n ?

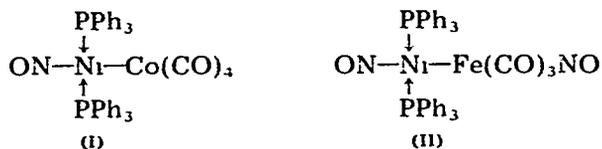
— La nature des produits de la décomposition sous azote du complexe II mentionnée plus haut

— La caractérisation de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ comme seul complexe du nickel.

On pourrait donc envisager dans les intermédiaires de la colonne 4 du Tableau 1, la rupture des liaisons $\text{Ni}-\text{NO}$ du NO ponté et M^2-CO ponté, conduisant d'un côté à une espèce stable à 18 électrons $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, de l'autre à une espèce réactive à 16 électrons. Cette dernière conduirait aux produits de la réaction (à 18 électrons) par fixation d'un coordinaat à doublet donneur (CO , PPh_3). Il reste cependant impossible de préciser comment se fait le passage des espèces 18—18 à 18—16 électrons

Etude des complexes bimétalliques $\text{Ni}-\text{Co}$ et $\text{Ni}-\text{Fe}$

Les deux complexes I et II sont à notre connaissance les premiers hétérobi-



métalliques du nickel présentant une liaison métal—métal directe, sans coordinaat ponté entre les deux métaux. Signalons quand même une complexe de type sandwich à forte interaction liante entre l'atome de fer d'un cycle ferrocyclopentadiène FeC_5 et un atome de nickel $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3)_2]\text{Ni}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$ [22a]. Des clusters homo- et hétéronucléaires du nickel ont par contre déjà été décrits comme par exemple $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9(\mu_2-\text{CO})_3]^{2-}$ [22b] et $[\text{M}_2\text{Ni}_3(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W) [22c].

Les complexes I et II ont été caractérisés par microanalyse élémentaire (voir partie expérimentale) et spectroscopie IR (Tableau 2). Ayant des clichés de poudre RX semblables, ces deux complexes paraissent isotypes. Contrairement aux substrats de départ, ils sont très solubles dans les solvants organiques, y compris les hydrocarbures saturés. On a donc pu vérifier qu'ils étaient diamagnétiques en solution (méthode RMN selon Evans [23]). Le complexe I a été obtenu sous forme de cristaux oranges, stables à l'air lorsqu'ils sont secs, moins stables en solution. Par contre II, obtenu en poudre orange microcristalline, se décom-

TABLEAU 2
FREQUENCES INFRAROUGES $\nu(\text{CO})$ ET $\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})

$\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{Co}(\text{CO})_4$		$\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$		Attributions
KBr	cyclohexane	KBr	cyclohexane	
2075 F	2080 M	2072 F	2072 M	$\nu(\text{CO})$
2039 F	2038 F	1995 TF	2001 TF	
1995 TF	1995 TF		1990 TF	
1979 TF	1980 TF			
1756 TF	1760 F	1764 TF	1770 F	$\nu(\text{NO})$ ($\text{Ni}-\text{NO}$)
		1728 TF	1726 TF	$\nu(\text{NO})$ ($\text{Fe}-\text{NO}$)

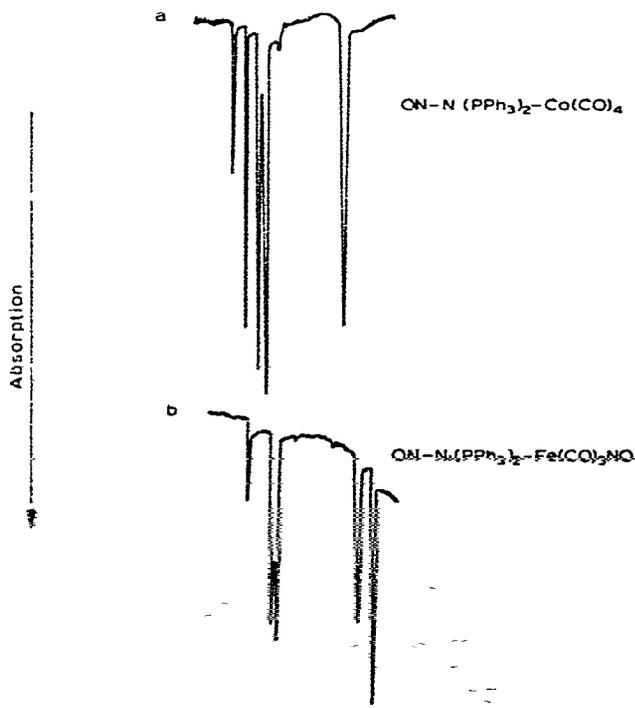
pose à -30°C en trois semaines en un mélange $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ et FeO (vide supra).

Etude infrarouge ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) Les deux complexes I et II présentent des vibrations dues au coordinaat PPh_3 pratiquement inchangées par rapport au substrat de départ. Nous nous consacrerons donc essentiellement à la zone des vibrations $\nu(\text{NO})$ et $\nu(\text{CO})$ dont les fréquences figurent dans le Tableau 2

Complexe Ni—Co I. Le spectre IR de I en solution présente quatre bandes $\nu(\text{CO})$ (Fig 1a), ce qui indique une perturbation de la symétrie locale C_{3i} couramment trouvée autour du cobalt dans $-\text{Co}(\text{CO})_4$ [3]. La symétrie locale C_{3i} en effet, seules trois vibrations sont actives en IR ($2 A_1 + E$)

L'allure du spectre et la comparaison avec d'autres complexes à liaison métal—métal contenant le groupe $-\text{Co}(\text{CO})_4$ indiquent que les bandes rapprochées à 1995 et 1980 cm^{-1} correspondent à la levée de dégénérescence de la vibration E . Ceci peut s'expliquer par des interactions stériques entre coordinaats. Les fréquences 2080 et 2038 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations A_1 . L'observation d'une seule fréquence $\nu(\text{NO})$, pour I solide (1756 cm^{-1}) ou en solution (1760 cm^{-1}), exclut la présence de plusieurs isomères

Comme nous l'avions fait pour d'autres complexes à liaison métal—métal contenant $-\text{Co}(\text{CO})_4$, [3] nous pouvons ici aussi avoir une estimation de la charge résiduelle sur le groupe $\text{Co}(\text{CO})_4$ lié à $\text{ONNi}(\text{PPh}_3)_2-$. Avec une fréquence mo-

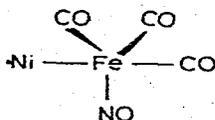
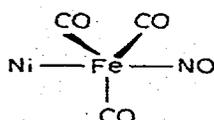


yenne $\nu(\text{CO})$ de 2023 cm^{-1} , on trouve une charge résiduelle négative de 0.13 électron sur le groupe $-\text{Co}(\text{CO})_3$. On peut dire que ce groupe est relativement peu anionique dans ce complexe par rapport notamment aux complexes Pt- (ou Pd)Py₂[Co(CO)₄]₂ [3] (charge résiduelle 0.55–0.60 électron). Ce bimétallique Ni–Co a également un caractère plus covalent que le premier Pd–Co récemment caractérisé [11]. Ceci tient certainement à la nature très différente des coordinats fixés sur le Ni et le Pd dans ces complexes.

Complexe Ni–Fe II. Le spectre IR de II en solution ou en solide présente deux bandes $\nu(\text{NO})$, ce qui exclut le mélange d'isomères (Fig. 1b), Tableau 2). Dans les complexes du type $\text{R}_3\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$, avec $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ et $\text{R} = \text{Ph}$ [24], Me, Et, Ph, Cl, Br, I. [25], $\nu(\text{NO})$ est compris entre 1760 et 1813 cm^{-1} .

En ajoutant à ce fait l'allure du spectre comparé à celui de $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$, où $\nu(\text{NO})$ 1718 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$), 1735 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Br}$), 1740 cm^{-1} ($\text{X} = \text{I}$), nous attribuons la fréquence 1770 cm^{-1} à $\nu(\text{NO})$ du groupe $-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$, celle à 1726 cm^{-1} étant attribuée à $\nu(\text{NO})$ du groupe $\text{ONNi}(\text{PPh}_3)_2-$.

L'observation de trois bandes $\nu(\text{CO})$ dans les spectres des complexes $\text{R}_3\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ a conduit ces auteurs à proposer une position *cis* pour le ligand NO [24,25]. Une position *trans* donnerait une structure de symétrie locale C_{3v} autour de Fe, autorisant deux vibrations actives en IR ($\text{A}_1 + \text{E}$). Les spectres correspondants sont en outre très voisins de celui de $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ [17] complexe pour lequel on sait que PPh_3 est en position axiale alors que NO est dans le plan équatorial avec deux CO [26]. Un raisonnement voisin a été mené pour $\text{Hg}-[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$ [27]. Puisque dans II le mélange d'isomères est exclu, l'observation de trois bandes $\nu(\text{CO})$ nous incite à proposer une structure IIa (symétrie locale C_s , vibrations actives en IR: $2\text{A}' + \text{A}''$) de préférence à IIb (symétrie locale C_{3v} , vibrations actives en IR: $\text{A}_1 + \text{E}$).

(II a) *cis*(II b) *trans*

Cette dernière n'est en toute rigueur pas à exclure sur la base de l'infrarouge seul puisque nous avons vu avec I que la vibration *E* voyait sa dégénérescence levée, ce qui pourrait aussi être le cas avec IIb.

Quant à valeur des fréquences $\nu(\text{CO})$, elle est tout à fait comparable à celle des complexe $\text{R}_3\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$. Mais du fait de la présence du coordinat NO, il ne nous est pas possible d'en déduire les charges résiduelles comme nous l'avions fait avec le groupe $-\text{Co}(\text{CO})_3$.

Conclusion

L'action des anions carbonylmétallates (M^2)⁻ sur les complexes du nickel $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ et $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ procède par substitution nucléophile de X par M^2 avec formation d'un complexe à liaison métal–métal. Dans la plupart des

mis en jeu Les coordinats PPh_3 de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$, respectivement NO ou $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$, migrent sur le métal M^2 alors que des CO de M^2 migrent sur le nickel pour conduire dans tous les cas à $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ Nous suggérons que PPh_3 se transfère selon un mécanisme intermoléculaire (décoordination du Ni et attaque de PPh_3 libre sur le métal de M^2) alors que NO et CO migreraient selon un mécanisme intramoléculaire

(a) Avec le substrat $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ et les anions $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2-}$, nous n'avons pas pu obtenir de complexe à liaison métal—métal Ceci est en contradiction avec les résultats préliminaires de Faraone et coll. [7], mais en parfait accord avec ceux que Ugo et coll. ont trouvé indépendamment de nous [8]

Nous relevons une analogie et une différence importante entre les réactivités de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ vis à vis des anions carbonylmétallates (cf points a et b de l'introduction) Aucun des deux ne conduit à un complexe trimétallique comme le fait le *trans*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [2,3] Mais si le premier conduit à des clusters hétéro tétramétalliques [4], le second ne conduit qu'à des espèces mononucléaires ou homodinuéaires

(b) Nous avons pu isoler les complexes bimétalliques $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}—\text{Co}(\text{CO})_4$ (I) et $\text{ON}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}—\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ (II) formés lors de la réaction de $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ avec $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ou $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ Ce sont les premiers complexes hétérobimétalliques à liaison métal—métal, sans coordiat ponté, entre le nickel et un métal de transition.

Dans la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5^{2-}$ avec $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$, la migration du NO conduit à $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ qui réagit avec le substrat présent pour donner II Avec les autres anions $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$, nous n'avons pu isoler que les produits résultant de la redistribution des coordinats

$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PPh}_3$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{NO})]_n$ et $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

Ce travail montre le rôle particulier joué par le coordiat nitrosyle dans le substrat $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ comparé à $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ (cf. points c et d de l'introduction) En réduisant de deux à un le nombre de groupes X substituables dans le complexe et en lui apportant ses propriétés électroniques particulières, il a permis de "stabiliser" deux complexes à liaison métal—métal Nous avons d'autre part montré que les réactions de redistribution des coordinats PPh_3 , CO et NO entre les centres métalliques Ni d'une part, Co , Mn , Fe , Mo , d'autre part, se faisaient très vraisemblablement de manière intermoléculaire pour PPh_3 et intramoléculaire par l'intermédiaire de complexes à liaison métal—métal pour CO et NO Notons enfin que si la migration de CO d'un métal à un autre s'était déjà souvent rencontrée, il n'en était pas de même avec la migration de NO [16].

Partie expérimentale

Préparation des substrats

Nous avons préparé les complexes $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), selon la méthode de Venanzi [28].

Les complexes $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ ont été préparés par action de NaNO_2 sur $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ en présence de PPh_3 comme réducteur [6]. Nous avons apporté quelques modifications améliorant le rendement et décrivons donc la prépara-

tion de $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ On procède de manière analogue pour $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$

Nous n'avons pas effectué les manipulations sous atmosphère inerte 13 46 mmol $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ (10.72 g) et 13 50 mmol PPh_3 (3.54 g) sont dissoutes dans 100 ml THF fraîchement distillé sur sodium. On ajoute 230 mmol NaNO_2 (15 86 g) sec et broyé et on chauffe la solution sous reflux pendant 30 à 40 min Après refroidissement, on filtre sur Buchner pour séparer NaNO_2 en excès et l'oxyde de triphénylphosphine formé. On évapore environ 1/3 du solvant puis 100 ml de pentane sont ajoutés, ce qui provoque l'apparition d'une huile Cette dernière est figée en plaçant le ballon à -80°C et en agitant vigoureusement Après avoir décanté la solution surnageante, on laisse réchauffer jusqu'à ce que l'huile redevienne légèrement fluide et l'on ajoute 200 ml de méthanol à -40°C en agitant vigoureusement On filtre et sèche alors les cristaux bleus de $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ obtenus. Rdt 8 2 g (90%) Analyse. trouvé C, 62 2, H, 4 47, N, 2 20. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NOP}_2\text{BrNi}$ calc C, 62 37, H, 4 33, N, 2 02%

Préparation des complexes à liaison métal—métal

Nous ne détaillerons que la préparation des complexes bimétalliques I et II Les autres expériences ont été effectuées dans des conditions analogues Seules diffèrent les températures et durées de réaction, comme indiqué dans le Tableau 3.

Tous les essais ont été effectués sous azote purifié Les solvants sont séchés et désoxygénés avant emploi Les anions carbonylmétallates ont été préparés selon les méthodes de la littérature [29,30]

(a) [*Nitrosyl-bis(triphénylphosphine)-nickelio*]tétracarbonylcobalt A une solution de 5 mmol $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ (3 46 g) dans 10 ml THF fraîchement distillé sur Na, est ajoutée lentement à -60°C une solution de 5 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (obtenue à partir de 2 5 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0 86 g) dans 20 ml THF. On laisse remonter la température jusqu'à 0°C et après 20 min on réduit le volume de solution à 20 ml par évaporation sous pression réduite. On ajoute 50 ml de pentane et on filtre. Du filtrat refroidit à -80°C précipite une poudre orange-rouge que l'on recristallise plusieurs fois dans un mélange éther éthylique/pentane Le produit I est obtenu sous forme de microcristaux oranges Rdt. 40%. Analyse trouvé C, 61 10, H, 3 84, N, 2 05, P, 7 60. $\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{P}_2\text{N CoNi}$ calc. C, 61 25, H, 3 83, N, 1 79, P, 7 91%

(b) [*Nitrosyl-bis(triphénylphosphine)nickelio*]nitrosylcarbonylfer A une solution de 5 mmol $\text{NiNO}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ (3 46 g) dans 10 ml THF, on ajoute à -60°C une solution de 5 mmol $\text{NaFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ (0 97 g) dans 50 ml THF. On laisse remonter la température jusqu'à $+10^\circ\text{C}$ et après 10 min on filtre, puis réduit le volume de la solution au quart par évaporation sous pression réduite. On sépare II d'un mélange de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ avec des produits de décomposition par plusieurs recristallisations dans le mélange éther éthylique/pentane à -80°C . On obtient II sous forme de poudre orange Rdt. 5%. Analyse trouvé C, 59.50, H, 4.05, N, 4.05, P, 7.92. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{N}_2\text{FeNi}$ calc. C, 59.80; H, 3 83; N, 3.58; P, 8.20%.

(c) Les autres produits de réaction

— $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Le dicarbonylbis-(triphénylphosphine)-nickel a été isolé sous forme de poudre microcristalline jaunâtre, qui fournit des cristaux blancs par recristallisation (diffusion de pentane dans le THF). Nous l'avons caractérisé par

TABLEAU 3
CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DUREE DES REACTIONS

(M ²) ⁻	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂		Ni(NO)(PPh ₃) ₂ Br	
	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
Co(CO) ₅ ⁻	0	20	0	20
Fe(CO) ₅ NO ⁻	0	15	+10	10
Mn(CO) ₅ ⁻			-10	15
η ⁵ -C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ ⁻			-30	10
η ⁵ -C ₅ H ₅ Fe(CO) ₃ ⁻			-40	immédiat
Fe(CO) ₄ ⁻	0	15	0	15

microanalyse (C, H, P). Le spectre IR ainsi que le point de fusion sont en accord avec les données de la littérature [12,13].

— Mn(NO)₃PPh₃. Le trinitrosyl-(triphénylphosphine)-manganèse a été séparé de Ni(CO)₂(PPh₃)₂ par recristallisation dans le THF/pentane. Nous avons obtenu une huile verte que l'on fait cristalliser par diffusion très lente de pentane dans le THF pour avoir des cristaux gris translucides qui deviennent verts par broyage.

Nous avons caractérisé le complexe par sa microanalyse (C, H, N) et ses fréquences infrarouges en accord avec les valeurs de la littérature [31,32].

— η⁵-C₅H₅Mo(CO)₂NO. Le *pentahapto*-cyclopentadiényl(nitrosyl)dicarbonylmolybdène a été séparé de Ni(CO)₂(PPh₃)₂ par recristallisation à -40°C dans un mélange éther/pentane.

On obtient des cristaux oranges, caractérisés par microanalyse (C, H, N). Spectre infrarouge et point de fusion correspondent aux données de la littérature [18].

Spectres infrarouges et microanalyses

Ceux-ci ont été réalisés comme indiqué précédemment [2].

Remerciements

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour son aide financière par le contrat no. 73-7-1111 ainsi que la B.A.S.F. pour le don de Co₂(CO)₈ et de Fe(CO)₅.

References

- (a) J. Dehand et M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, **104** (1976) 377; (b) Résultats Préliminaires Proc. XVIIth Intern. Conf. Coordin. Chem., Dublin, Août 1974 R 38.
- P. Braunstein et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 123.
- P. Braunstein et J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1997.
- P. Braunstein, J. Dehand et J.F. Nennig, *J. Organometal. Chem.*, **92** (1975) 117.
- G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2099.
- R. Feltham, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 116.
- F. Faraone, S. Sergi et R. Pietro Paolo *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5** (1969) 679.
- S. Cenini, B. Ratcliff et R. Ugo, *Gazz. Chim. Ital.*, **104** (1974) 1161.
- B. Munchenbach, Thèse de Docteur-Ingénieur Strasbourg, 1974, Archives C.N.R.S. A.O. 10925.
- W. Hieber et H. Führling, *Z. Naturforsch. B.*, **25** (1970) 663.
- P. Braunstein, J. Dehand et M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, **76** (1974) C35.

- 13 R D Feltham *Inorg Chem* 3 (1964) 119
- 14 W. Hieber W Beck et H Tengler *Z Naturforsch B* 15 (1960) 411
- 15 C.G Barraclough et J Lewis, *J Chem Soc* (1960) 4842
- 16 K G Caulton, *J Amer Chem Soc*, 95 (1973) 4076
- 17 H Wawersik et F Basolo, *J Amer Chem Soc* 89 (1967) 4626
- 18 B F G Johnson et J A McCleverty *Progr Inorg Chem* 7 (1966) 277
- 19 H Brunner, *J Organometal Chem* 14 (1968) 173
- 20 J F. Tilney-Bassett *J Chem Soc* (1963) 4784
- 21 J. Thomson et M C Baird, *Inorg Chim Acta* 7 (1973) 105
- 22 (a) E F Epstein et L Dahl, *J Amer. Chem Soc.* 93 (1970) 502 (b) G Longoni, P Chini L D Lower et L F. Dahl *J Amer Chem Soc* 97 (1975) 5034 (c) J K Ruff, R White, Jr et L F Dahl, *J Amer Chem Soc.* 93 (1971) 2159
- 23 D F Evans *J Chem Soc* (1959) 2003
- 24 A.J Cleland S A Fieldhouse, B H Freeland C D M Mann et R J O Brien, *J Chem Soc A*, (1971) 736
- 25 M Casey et A R Manning *J Chem Soc A* (1971) 256
- 26 J H Enemark et J.A Ibers, *Inorg Chem* 7 (1968) 2339
- 27 (a) W Beck et K Noack *J Organometal. Chem* 10 (1967) 307 (b) M Casey et A R Manning, *J Chem Soc A*, (1970) 2258
- 28 L.M Venanzi *J Chem Soc A* (1958) 719
- 29 R B King, *Organometal Synth* 1 (1965) 111
- 30 W. Hieber et H Reutner *Z Anorg Allg Chem* 320 (1963) 101
- 31 W Hieber et H. Tengler *Z Anorg. Allg Chem*, 318 (1962) 136
- 32 N G Connelly *Inorg Chim Acta Rev* 6 (1972) 7