

Journal of Organometallic Chemistry, 104 (1976) 377–386
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A LIAISONS METAL—METAL

VI *. NOUVEAUX COMPOSES BIMETALLIQUES A LIAISONS Pd—Co ET Pd—Mo **

JEAN DEHAND et MICHEL PFEFFER

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

(Reçu le 29 mars 1975)

Summary

The reaction of a chelated palladium compound $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{LCl}$ with $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ and $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ gives new bimetallic Pd—Co and Pd—Mo complexes when $\text{L} = \text{pyridine}$. The metal—metal bond is *trans* with respect to the Pd—carbon σ -bond. With $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ and $\text{Fe}(\text{CO})_2-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ the complexes are too unstable to be isolated.

No reaction is observed between $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ or $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ and $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{LCl}$ when $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$, nor between $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ and the anionic complex $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{Cl}_2]^-$. These results are ascribed to steric hindrance.

The bimetallic complexes react with PPh_3 with cleavage of the metal—metal bonds, affording ionic complexes. One of them, $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{PPh}_3\text{Py}] [\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]$, decomposes with loss of the C—N and Py ligands to give a new tetrametallic $[\text{PPh}_3\text{PdMo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ cluster.

Résumé

La réaction d'un composé cyclopalladé monomère $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{LCl}$ avec $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ conduit aux nouveaux complexes bimétalliques à liaison Pd—Co et Pd—Mo lorsque $\text{L} = \text{pyridine}$. La liaison métal—métal est en *trans* de la liaison Pd—carbone. Avec $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_2-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ les complexes sont trop instables pour être isolés.

Il n'y a pas réaction entre $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ou $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ et $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{LCl}$ lorsque $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3$, ni entre $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ou $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ et le complexe anionique $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{Cl}_2]^-$ ce qui est mis sur le compte d'un encombrement stérique trop grand autour du palladium.

* Pour Partie V voir réf. 1.

** Les résultats préliminaires ont fait l'objet de la réf. 2.

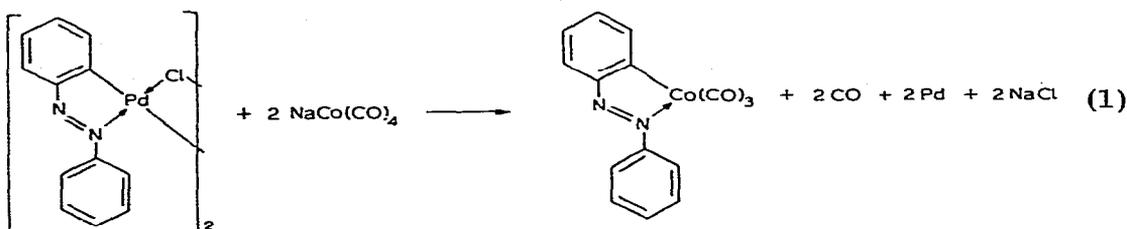
La liaison métal—métal est rompue en présence de PPh_3 et des complexes ioniques sont isolés. L'un d'eux $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})(\text{PPh}_3)\text{Py}] [\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]$ se décompose en perdant le coordinaat C—N et la pyridine pour donner le nouveau cluster tétramétallique: $[\text{PPh}_3\text{PdMo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$.

Introduction

Les résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité des composés cyclopalladés $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{Cl}]_2$ (où C—N représente la *N,N*-(phénylamino)méthylbenzylidène-2-*C,N*) nous ont permis de mettre en évidence un effet antisymbiotique [3] au niveau du métal [4-6]. Cependant pour expliquer certains résultats, nous devons tenir compte des différences d'encombrements stériques des positions en *trans* du carbone et en *trans* de l'azote.

Pour tenter de pondérer l'importance relative de ces facteurs, nous avons envisagé de comparer entre eux les comportements de groupements, fixés en *trans* du carbone, pour lesquels l'encombrement stérique est suffisamment voisin alors que leur nucléophilie est très différente. Notre choix s'est porté sur les anions carbonyles métallates utilisés par ailleurs au laboratoire comme nucléophiles sur des complexes de l'or, du platine, du palladium ou du nickel [1,7,8]. Les anions que nous utilisons sont les suivants (entre parenthèses nous donnons les valeurs des nucléophilies relatives établies par Dessy [9]): $\text{Fe}(\text{CO})_2-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ (7×10^7), $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ (77), $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ (67), $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (1).

L'idée d'étudier l'action de tels anions sur les composés cyclopalladés n'est pas nouvelle puisque Heck [10] avait déjà étudié l'action de deux de ces anions ($\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ et $\text{Co}(\text{CO})_4^-$) sur le dimère $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{Cl}]_2$ (C—N = phénylazophényl-2-*C,N*). Il observait ainsi le transfert de l'azobenzène orthométallé sur le cobalt (ou le manganèse) suivant la réaction 1. Nous avons, pour notre part, étudié la



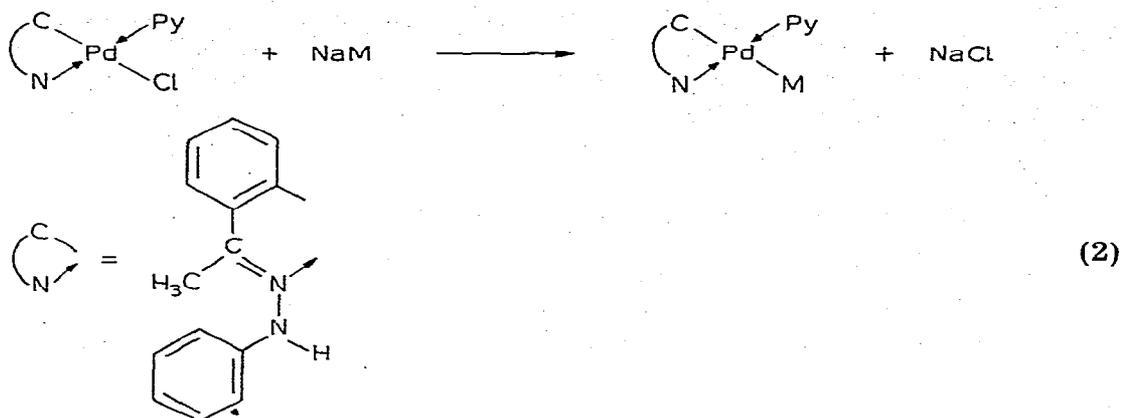
réactivité de quelques uns des composés cyclopalladés monomères [4,5] vis à vis des anions carbonyles métallates.

Résultats et discussion

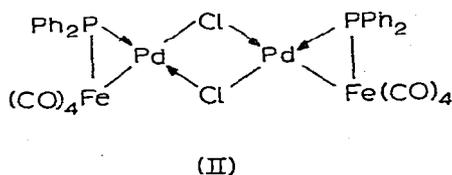
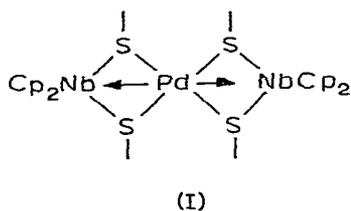
1. Réaction avec $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{PyCl}$

La réaction que nous avons observée avec ce composé cyclopalladé et les anions M^- est tout à fait différente de celle observée par Heck [10]. Il y a substitution nucléophile du chlorure par M^- et obtention des premiers composés bimétalliques du palladium [2] suivant la réaction 2.

Bien que les composés à liaison métal—métal suscitent un intérêt considérable [11], il existe peu de travaux concernant les composés à liaison palladi-



um-métal de transition. Les seuls composés connus sont soit des composés trimétalliques du type *trans*-PdL₂M₂ (L = pyridine et pyridines substituées) obtenus dans notre laboratoire [7], soit du type I [12], soit des composés dimères du type II [13].



(a) *Etude vibrationnelle des composés Pd(C-N)PyM (M = Co(CO)₄, Mo(CO)₃-η-C₅H₅)*

Nous ne sommes parvenus à isoler que les complexes où M = Co(CO)₄ et Mo(CO)₃-η-C₅H₅; les composés où M = Mn(CO)₅ et Fe(CO)₂-η-C₅H₅ se décomposent trop rapidement en solution. Nous n'avons pas pu obtenir de spectre Raman de nos composés à cause de leur mauvaise diffusion et de leur décomposition rapide dans le faisceau Laser.

TABLEAU 1

FREQUENCES INFRAROUGES DES COMPOSES BIMETALLIQUES A LIAISON Pd-Co ET Pd-Mo pastilles KBr

Composés	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^a$	$\delta(\text{M}\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\gamma(\text{CH})$	$\varphi(\text{CC})$	$\nu(\text{Py})$	$\nu(\eta\text{-Cp})$
Pd(C-N)PyCo(CO) ₄	2022 TF	552 TF	3330 m	1603 F	1578 F	764 F	723 F	1447 F	--
	1942 TF	536 (ép)							
	1883 TF								
Pd(C-N)PyMo(CO) ₃ -η-C ₅ H ₅	1910 TF	604 (ép)	3324 m	1602 F	1576 m	759 F	724 m	1448 F	800 F
	1812 TF	580 F							
	1775 TF	487 F							

^a En solution dans le THF on observe les valeurs Pd(C-N)PyCo(CO)₄: 2027, 1946, 1885; Pd(C-N)PyMo(CO)₃-η-C₅H₅: 1910, 1827, 1780.

Les valeurs des fréquences IR de ces deux composés sont données dans le Tableau 1 et les spectres de 4000 à 400 cm^{-1} sont représentés sur la Fig. 1. Les fréquences caractéristiques du groupement C—N et de la pyridine sont peu modifiées par rapport à celles du composé $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{PyCl}$, exceptée la fréquence $\nu(\text{N}-\text{H})$ qui est caractéristique d'un composé ne possédant plus de chlore en *trans* du carbone σ lié [5].

Vibrations du groupe $\text{Co}(\text{CO})_4$. En appliquant une symétrie locale C_{3v} au groupe $\text{Co}(\text{CO})_4$ on prévoit trois modes normaux de vibration pour les vibrations d'élongation $\nu(\text{C}-\text{O})$ ($2A_1 + E$) actifs en infrarouge. En accord avec les travaux concernant le *trans*- $\text{PdPy}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [7c], (l'allure du spectre IR dans cette région de ce composé étant similaire à celle de notre complexe), la fréquence à 2022 cm^{-1} est attribuée au mode $A_1^{(2)}$, 1942 cm^{-1} au mode $A_1^{(1)}$ et 1883 cm^{-1} au mode E .

En ce qui concerne les autres vibrations du groupe $\text{Co}(\text{CO})_4$, nous attendons 5 modes normaux de vibrations pour les vibrations $\delta(\text{Co}-\text{C}-\text{O})$ (4 sont actifs en IR) et 3 modes normaux pour $\nu(\text{Co}-\text{C})$ (tous actifs en IR). Cependant, ou bien ces modes donnent lieu à des bandes d'intensité trop faible pour être décelables [7c], ou bien elles sont masquées par les vibrations du coordinaat C—N ou de la pyridine et nous ne pouvons attribuer que 2 fréquences à des vibrations de déformation (voir Tableau 1).

Vibrations du groupe $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta-\text{C}_5\text{H}_5$. Pour une symétrie locale C_s du groupe $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta-\text{C}_5\text{H}_5$ on doit avoir trois modes normaux de vibrations d'élongation $\nu(\text{C}-\text{O})$ ($2A' + A''$) et six modes normaux de vibration de déformation d'angle $\delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$ ($3A' + 3A''$) tous actifs en IR. On observe bien trois bandes d'absorption intenses dans la région des $\nu(\text{C}-\text{O})$ qu'il est difficile d'attribuer aux

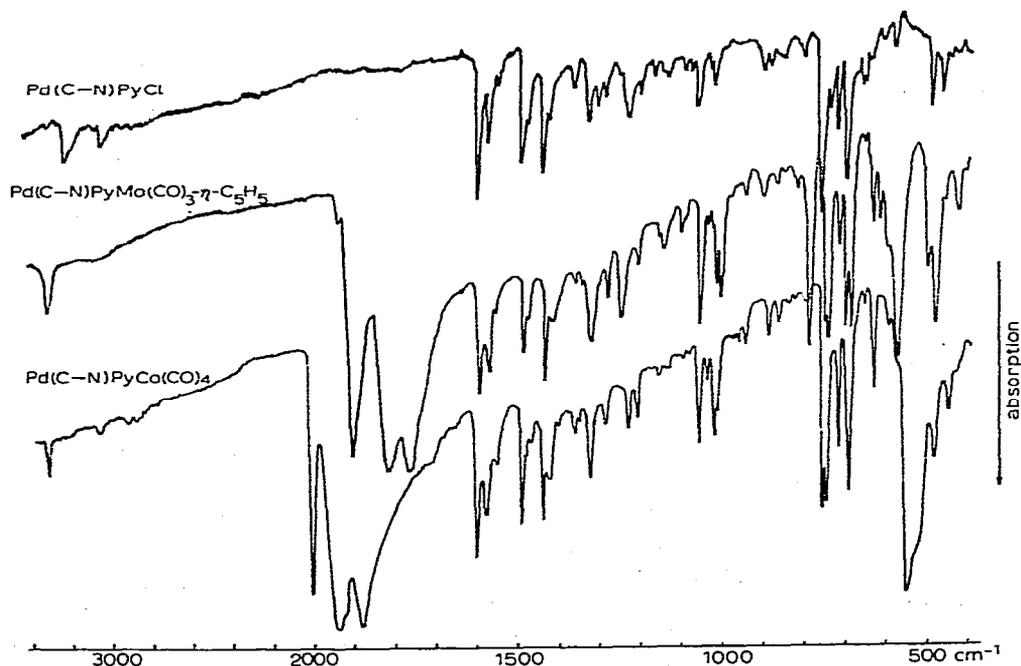


Fig. 1. Spectres IR du complexe cyclopalladé chloré et des composés à liaisons Pd—Co et Pd—Mo.

modes normaux correspondants, le mode A'' pouvant être attribué à la fréquence à 1812 cm^{-1} ou à 1775 cm^{-1} [7c]. Nous tenons cependant la deuxième hypothèse comme plus vraisemblable [14]. On ne peut attribuer là aussi que trois fréquences aux déformations $\delta(\text{Mo}-\text{C}-\text{O})$ alors que nous n'observons aucune fréquence attribuable à $\nu(\text{Mo}-\text{C})$ ou $\delta(\text{C}-\text{Mo}-\text{C})$.

Pour les composés trimétalliques $\text{Mo}-\text{Pd}-\text{Mo}$ et $\text{Co}-\text{Pd}-\text{Co}$ la liaison métal-métal a été "visualisée" par une fréquence infrarouge attribuée à la vibration d'élongation asymétrique $\nu(\text{Pd}-\text{M})$. Elle a été trouvée à 134 cm^{-1} (Mo) et à 168 cm^{-1} (Co) [7b]. Nous ne pouvons bien sûr pas extrapoler simplement ces valeurs aux systèmes bimétalliques discutés ici. Elles indiquent néanmoins un domaine de fréquence plausible mais n'oublions pas qu'en raison de l'influence *trans* considérable du carbone σ lié, nous attendons les vibrations $\nu(\text{Pd}-\text{Co})$ ou $\nu(\text{Pd}-\text{Mo})$ à des fréquences très basses. Mais les spectres infrarouges de nos composés ne présentent aucune fréquence attribuable à ces modes de vibration.

Cependant grâce aux fréquences $\nu(\text{C}-\text{O})$, il nous est possible de mettre en évidence l'influence *trans* du carbone σ lié sur la liaison $\text{Pd}-\text{M}$. Par un calcul de la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})$ moyenne [15] il est possible d'avoir une idée de la charge résiduelle portée par les groupements métaux carbonyles dans nos complexes. Ces résultats sont donnés dans le Tableau 2 et comparés aux valeurs trouvées pour des complexes voisins.

Pour le composé *trans*- $\text{PdPy}_2[\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ la référence 7c ne donne pas les valeurs de $\nu(\text{C}-\text{O})$ moyen. Nous avons de ce fait considéré le composé homologue du platine qui a, en général, des spectres IR très voisins de ceux du palladium [7c].

Il ressort du Tableau 2 que les anions carbonyles dans nos complexes ont un caractère très anionique puisqu'ils portent une charge résiduelle proche de 1 électron alors que les composés trimétalliques ont une charge proche de 0.5 électron. L'influence *trans* du carbone est donc bien supérieure à celle de $\text{Co}(\text{CO})_4$ ou $\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5$.

TABLEAU 2

FREQUENCES MOYENNES INFRAROUGES ET CHARGES RESIDUELLES POUR LES COMPOSES A LIAISONS Pd-Mo, Pd-Co, Mo-Mo ET Co-Co

Composé	Fréquence moyenne ^a $\nu(\text{C}-\text{O})\text{ cm}^{-1}$	Charge résiduelle (électron)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [7c]	2044(a)	0
$[\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ [7c]	1962	0
<i>trans</i> - $\text{PdPy}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [7c]	1958	-0.54
<i>trans</i> - $\text{PtPt}_2[\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ [7c]	1875	-0.58
$\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{PyCo}(\text{CO})_4$	1939	-0.70
$\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{PyMo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5$	1840	-0.81
$\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [7c]	1885	-1
$\text{Mo}(\text{CO})_3-\eta\text{-C}_5\text{H}_5^-$ [7c]	1812	-1

^a $\nu(\text{C}-\text{O})$ moyen est calculé à partir des valeurs $\nu(\text{C}-\text{O})$ obtenues en solution dans le THF excepté pour (a) dans l'heptane. Pour les composés du cobalt cette valeur est calculée d'après l'équation: $\nu(\text{CO})\text{moyen} = \frac{1}{4}(\nu A_1^{(1)} + \nu A_1^{(2)} + 2\nu E)$. Pour les composés du molybdène: $\nu(\text{CO})\text{moyen} = \frac{1}{3}(\nu A' + \nu A'' + \nu A''')$.

(b) *Stabilité relative des composés Pd(C-N)PyM (M = Co(CO)₄, Mo(CO)₃- η -C₅H₅, Mn(CO)₅ et Fe(CO)₂- η -C₅H₅)*

Les composés bimétalliques à liaison Pd-Co et Pd-Mo que nous venons d'étudier sont stables puisqu'en solution dans le THF (sous N₂ purifié), ils ne se décomposent qu'au bout de plusieurs heures à la température ordinaire alors qu'à l'état solide ils sont stables à l'air pendant plusieurs heures (pour M = Mo(CO)₃- η -C₅H₅) ou même plusieurs jours (pour M = Co(CO)₄). Cette stabilité les distingue notamment des composés à liaisons M-Pd-M isolés précédemment [7c], particulièrement instables (rappelons que leurs solutions dans le THF sous N₂ sont décomposées au bout de quelques minutes).

La stabilité plus grande de nos composés a sans doute son origine dans le remplacement d'un groupe M relativement labile, dans les composés trimétalliques, par un atome de carbone σ lié non labile, et dans l'effet stabilisant du cycle $\overline{N \rightarrow Pd-C}$.

Dans le cas où M = Mn(CO)₅ et Fe(CO)₂- η -C₅H₅ nous ne sommes pas parvenus à isoler le complexe contenant une liaison Pd-Mn ou Pd-Fe, le mélange réactionnel contenant Pd(C-N)PyCl + NaM dans le THF se décomposant au-dessus de -20°C pour M = Mn(CO)₅ alors que pour Fe(CO)₂- η -C₅H₅ cette décomposition intervient déjà à -80°C (cf. partie expérimentale). Nous en déduisons l'ordre de stabilité suivant pour les espèces bimétalliques en fonction de M: Co(CO)₄ > Mo(CO)₃- η -C₅H₅ \gg Mn(CO)₅ > Fe(CO)₂- η -C₅H₅.

On obtient l'ordre inverse des nucléophilies relatives mentionné plus haut:

Pour Fe(CO)₂- η -C₅H₅, le moins encombré de ces anions, sa trop forte nucléophilie est vraisemblablement responsable de la non stabilité de l'espèce bimétallique "Pd-Fe".

La grande différence de stabilité du complexe à liaison Pd-Mn par rapport à celle du complexe à liaison Pd-Mo peut être mise sur le compte d'un encombrement stérique plus grand de Mn(CO)₅ par rapport à Mo(CO)₃- η -C₅H₅ [16] puisque ces deux anions ont une nucléophilie voisine.

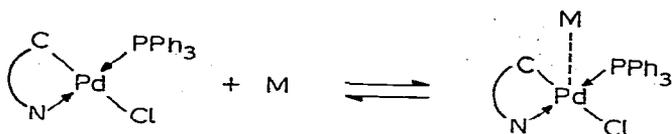
Par conséquent nous avons cette fois encore mis en évidence l'effet anti-symbiotique sur le palladium qui préfère fixer en *trans* du carbone un nucléophile faible. Cependant l'encombrement stérique du nucléophile joue un rôle important pour la stabilité du complexe formé.

2. Autres tentatives pour former des composés bimétalliques

Toutes les autres tentatives pour former des composés à liaison Pd-M avec les composés cyclopalladés ont échoué.

(a) *Pd(C-N)PR₃Cl (R = Et, Ph)*

Si pour le Pd(C-N)PyCl les réactions avec les anions carbonyles sont rapides (cf. partie expérimentale), lorsqu'on remplace la pyridine par une phosphine la réaction de substitution de Cl par M n'a plus lieu. Au bout de plusieurs heures à la température ordinaire l'anion M⁻ (Co(CO)₄⁻ ou [Mo(CO)₃- η -C₅H₅]⁻) est présent non modifié dans le mélange réactionnel ainsi que le complexe cyclopalladé de départ. L'encombrement plus grand d'une phosphine par rapport à la pyridine peut être invoqué pour expliquer cette inertie chimique. En effet, une substitution nucléophile de type S_N2 (c'est en général le type de réaction qu'on observe pour les composés carrés plans) passe par un intermédiaire penta-coordiné:



En augmentant l'encombrement stérique sur le métal (en remplaçant la pyridine par une phosphine) cette première étape serait inhibée et la substitution ne se ferait pas. Cette explication n'est pas entièrement satisfaisante parce que des travaux en cours au laboratoire [17] ainsi que des résultats récents parus dans la littérature [18] montrent que les composés *trans*-Pd(PPh₃)₂Cl₂ réagissent bien avec ces mêmes anions carbonyles.

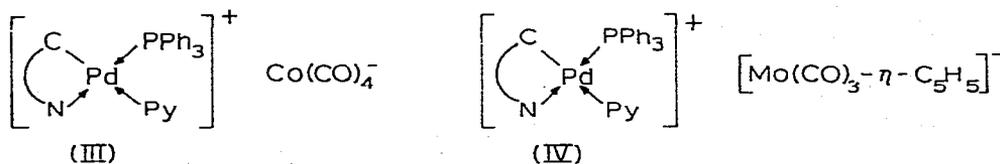
(b) Avec Bu₄N⁺[Pd(C-N)Cl₂]⁻

Là aussi nous n'avons pas observé de réaction entre ce composé [19] et les anions M⁻ (Co(CO)₄⁻ et [Mo(CO)₃-η-C₅H₅]⁻). Au bout de plusieurs heures le mélange des deux composés est resté identique. Tout au plus avons-nous pu isoler des traces de dimère [Pd(C-N)Cl]₂ en présence de Bu₄NM que nous avons identifié par spectroscopie infrarouge. Mais l'essentiel du complexe de départ est resté inchangé. La structure radiocristallographique de Bu₄N⁺[Pd(C-N)ClBr]⁻ [4,20] a montré la proximité du groupement Bu₄N⁺ et du palladium. On peut penser qu'en solution une interaction non négligeable continue à exister: le Pd serait cette fois aussi plus encombré stériquement que dans le Pd(C-N)PyCl ce qui expliquerait que la substitution nucléophile ne se fasse pas.

3. Réaction de Pd(C-N)PyM avec la triphénylphosphine

Nous venons de voir qu'il n'a pas été possible d'obtenir les composés Pd(C-N)PPh₃M par substitution nucléophile du chlore sur Pd(C-N)PPh₃Cl. En utilisant les résultats de la réactivité des composés cyclopalladés [6] nous avons pensé pouvoir contourner l'obstacle et obtenir les composés bimétalliques avec une phosphine par action de PPh₃ sur Pd(C-N)PyM puisque dans le cas des complexes cyclopalladés chlorés la phosphine substitue la pyridine.

Lorsqu'à une solution de Pd(C-N)PyM (M = Co(CO)₄, Mo(CO)₃-η-C₅H₅) dans le THF (solution rouge) on ajoute une quantité stoechiométrique de triphénylphosphine, cette solution devient immédiatement jaune. On peut précipiter de cette solution un produit jaune par addition de pentane. Les spectres IR des deux composés ainsi obtenus montrent que les métaux carbonyles sont présents sous forme d'anions: les fréquences ν(C-O) sont caractéristiques respectivement de Co(CO)₄⁻ (2005 f, 1890 TF) et [Mo(CO)₃-η-C₅H₅]⁻ (1895 TF, 1780 TF, 1760 TF). Le reste du spectre est très voisin de celui de [Pd(C-N)PyPPh₃]⁺-PF₆⁻ [6]. La liaison métal-métal a donc été rompue et nous avons formé les composés III et IV.



Des réactions similaires ont déjà été observées sur les complexes à liaison Pt—Co: *trans*-PtPy₂[Co(CO)₄]₂ [21]. Par addition de triphénylphosphine ou de tributylphosphine, ces auteurs avaient isolé les composés [PtPy₂(PR₃)₂][Co(CO)₄]₂ (R = Ph, Bu) et avaient déduit de la vitesse de cette réaction que le groupe Co(CO)₄ est un aussi bon groupe partant que le chlore. Avec la pyridine la réaction est trop lente et ces auteurs n'avaient pas pu en étudier la loi de vitesse. Dans le cas de nos composés par contre, nous pensons que dans un premier temps la phosphine a déplacé la pyridine [6] qui a déplacé l'anion carbonylmétallate, celui-ci jouant le rôle de contre-anion stabilisant le cation [Pd(C—N)PyPPh₃]⁺.

Le composé III est stable et peut être conservé sous azote purifié à -20°C. Le composé IV, même sec et conservé sous N₂ à -20°C, se décompose rapidement. Nous avons pu isoler un des produits de décomposition qui se présente sous la forme de cristaux violets. Son spectre IR montre la présence simultanée de phosphine, de carbonyle et de cyclopentadiényle mais le coordinat C—N et la pyridine ne sont plus présents dans ce composé. En RMN du proton on observe un pic unique à 5.32 ppm pour C₅H₅, alors que pour la triphénylphosphine on observe un massif complexe centré à 2.56 ppm. Les analyses quantitatives de C, H, Pd et Mo permettent de proposer comme formule [Pd-PPh₃Mo(CO)₃-η-C₅H₅]_n.

La masse moléculaire étant 1114 nous avons probablement affaire à un dimère (*n* = 2). Il est intéressant de noter que ce composé peut être obtenu par action de [Mo(CO)₃-η-C₅H₅]⁻ sur le *trans*-Pd(PPh₃)₂Cl₂ [17]. Ce composé pourrait être un "cluster" ayant une stéréochimie voisine de celle du [PPh₃PtMo(CO)₃-η-C₅H₅]₂ isolé récemment au laboratoire [1].

A notre connaissance seuls des "clusters" homonucléaires du palladium, du type Pd₃(CO)₃(PPh₃)₄ [22], étaient connus à ce jour.

Conclusion

Grâce à l'étude de la réaction de substitution nucléophile sur les composés cyclopalladés monomères par des anions carbonylmétallates nous avons pu isoler et caractériser les premiers composés bimétalliques stables à liaison Pd—Mo ou Pd—Co. L'emploi d'anion de nucléophilie différente à d'autre part confirmé l'effet antisymbiotique déjà mis en évidence sur les complexes cyclométallés [4, 6]. La nucléophilie de l'anion et son encombrement stérique sont déterminants pour la stabilité de l'espèce bimétallique formée. La liaison métal—métal est cependant facilement rompue en présence d'un coordinat nucléophile tel qu'une phosphine, ce qui conduit à des composés ioniques. La décomposition de l'un d'eux conduit à un nouveau complexe polymétallique pour lequel nous proposons une structure "cluster Pd₂Mo₂".

Partie expérimentale

La préparation des composés cyclopalladés est décrite ailleurs [5]. Toutes les réactions faisant intervenir les métaux carbonylés ont été faites sous azote desoxygéné et sec. Les solvants sont distillés avant l'emploi selon des techniques

publiées [7d]. Les anions carbonylmétallates [23,24] sont préparés comme indiqué dans la littérature.

Préparation de Pd(C-N)PyCo(CO)₄

On ajoute 9 ml d'une solution de THF contenant 1.75 mmol de NaCo(CO)₄ à une suspension de Pd(C-N)PyCl (0.7 g; 1.65 mmol) dans 10 ml de THF agitée dans un ballon plongé dans un bain acétone/carboglace. Le mélange est alors réchauffé doucement jusqu'à la température ambiante et la solution prend une coloration rouge. Celle-ci est filtrée au bout de 15 minutes pour éliminer le NaCl formé. On évapore cette solution à sec sous pression réduite. Le précipité est redissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ et 20 ml de pentane sont ajoutés. Par évaporation lente sous pression réduite de cette solution le composé Pd(C-N)PyCo(CO)₄ précipite sous forme de cristaux rouges (650 mg, rdt. 70%). (Trouvé: C, 49.1; H, 3.4; N, 7.35. C₂₃H₁₈CoN₃O₄Pd calc.: C, 48.8; H, 3.2; N, 7.45%.)

Préparation du composé Pd(C-N)PyMo(CO)_{3-η}-C₅H₅

Le processus expérimental est le même que précédemment où [Mo(CO)_{3-η}-C₅H₅]⁻ a remplacé Co(CO)₄⁻. Cependant le composé se décompose dans le dichlorométhane et doit donc être recristallisé dans un mélange THF/pentane: il se présente aussi sous la forme de cristaux rouges. (Trouvé: C, 50.55; H, 3.9; N, 6.55. C₂₇H₂₃MoN₃O₃Pd calc.: C, 50.65; H, 3.6; N, 6.55%.)

Réaction de Pd(C-N)PyCl + NaMn(CO)₅ et NaFe(CO)_{2-η}-C₅H₅

La méthode est la même que celle utilisée précédemment, mais pour Mn(CO)₅⁻ la solution devient rouge déjà à ~-20°C. Si la température s'élève la solution devient brune et le précipité qu'on isole alors n'a pas les analyses (C, H, N) du composé bimétallique "Pd-Mn" escompté. Pour [Fe(CO)_{2-η}-C₅H₅]⁻, dès que la solution de l'anion entre en contact avec la solution de Pd(C-N)PyCl dans le THF à la température du bain acétone/carboglace (~-80°C), celle-ci devient brun-noir, signe de la décomposition du composé bimétallique "Pd-Fe".

Réaction Pd(C-N)PyM + PPh₃

(a) M = Co(CO)₄

490 mg de Pd(C-N)PyCo(CO)₄ (0.87 mmol) sont dissous dans 20 ml de THF. On y ajoute 227 mg de triphénylphosphine (0.87 mmol). La solution rouge devient immédiatement jaune foncé. 50 ml de pentane sont ajoutés et un précipité jaune-vert apparaît. Il est recueilli sur un filtre, lavé plusieurs fois au pentane et séché sous vide. (Trouvé: C, 59.8; H, 4.75; N, 4.75. C₄₁H₃₃CoN₃O₄-PPh₃ calc.: C, 59.65; H, 4.0; N, 5.1%.)

(b) M = Mo(CO)_{3-η}-C₅H₅

La méthode expérimentale est la même que celle décrite ci-dessus mais le composé [Pd(C-N)PyPPh₃]⁺[Mo(CO)_{3-η}-C₅H₅]⁻ se décompose rapidement et nous n'avons pu le caractériser que par son spectre infrarouge.

Préparation du cluster (PPh₃PdMo(CO)_{3-η}-C₅H₅)₂

Le composé précédent décomposé est dissous dans le dichlorométhane. On

ajoute du pentane jusqu'à l'apparition d'un louche. La solution est refroidie à -20°C et le cluster cristallise en premier sous forme d'aiguilles violettes (la solution de ce composé est verte). (Trouvé: C, 50.4; H, 3.35; Mo, 15.5; Pd, 17.1; masse moléculaire, 1114. $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{MoO}_3\text{PPd}]_2$ calc.: C, 50.85; H, 3.25; Mo, 15.65; Pd, 17.35%; masse moléculaire, 1227.)

Microanalyses

Les microanalyses de C, H, N, ont été effectuées dans notre Institut par le Service de Microanalyses du C.N.R.S. Nous avons dosé le palladium par extraction à la diméthylglyoxime et colorimétrie dans le chloroforme [25], et le molybdène par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Spectres infrarouges

Ils ont été obtenus sur des appareils décrits dans la référence [7d].

Bibliographie

- 1 P. Braunstein, J. Dehand et J.F. Nennig, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 117.
- 2 P. Braunstein, J. Dehand et M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) C35.
- 3 R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 713.
- 4 M. Pfeffer, Thèse Strasbourg 1975, Archives CNRS AO 11657.
- 5 J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 229.
- 6 J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer et M. Zinsius, *C.R. Acad. Sci. C*, 281 (1975) 651.
- 7 (a) P. Braunstein et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) C24; (b) P. Braunstein et J. Dehand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 164; (c) P. Braunstein et J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. France*, (1975) 1997; (d) P. Braunstein et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 123.
- 8 (a) J. Dehand et J.F. Nennig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 875; (b) B. Munchenbach, Thèse Strasbourg 1974, Archives CNRS AO 10925.
- 9 R.E. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1968) 5121.
- 10 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 313.
- 11 M.C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.*, 9 (1968) 1; F.A. Cotton, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 389; N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev. (A)*, 3 (1968) 323.
- 12 W.E. Douglas, M.L.H. Green, C.K. Prout et G.V. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 896.
- 13 B.C. Benson, R. Jackson, K.K. Joshi et D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 1506.
- 14 R.B. King et L.W. Houk, *Canad. J. Chem.*, 47 (1968) 2959.
- 15 O. Kahn et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137.
- 16 L.F. Dahl et R. Rundle, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 419; F.C. Wilson et D.P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 17 R. Bender et J. Dehand, travaux non publiés.
- 18 S. Cenini, B. Ratcliff et R. Ugo, *Gazz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 1161.
- 19 P. Braunstein, J. Dehand et M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 581.
- 20 J. Fischer, A. Mitschler, J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, à paraître.
- 21 R.G. Pearson et J. Dehand, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1968) 485.
- 22 K. Kudo, H. Hidai et Y. Vehida, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 393.
- 23 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2486.
- 24 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 25 E.B. Sandell, *Colorimetric Determination of traces of Metals*, Interscience, New York, 3e Ed., 1965, p. 726.