

*Journal of Organometallic Chemistry*, 104 (1976) 241–251  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COMPLEXES AMINES DU RHODIUM(I). IV

D. BRODZKI et G. PANNETIER

*Laboratoire de cinétique chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy de la Brosse,  
 75930 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 11 Mars 1975)

### Summary

Aminopyridines and aminomethylpyridines have rarely been used as ligands for complexes of the platinum metals. However, they have several possibilities of coordination to the metal, viz.: through the heterocyclic nitrogen atom, the amino group or both the above, leading in the case of 2-aminopyridine and 2-aminomethylpyridine to the formation of cyclic compounds, and with 4-aminomethylpyridine to bridged compounds.

The following complexes were characterized by IR and NMR spectroscopy: cationic cyclic complexes with 2-aminomethylpyridine ( $[MCod-2-NH_2CH_2-C_5H_4N]^+A^-$ ), bridged complexes with 4-aminomethylpyridine ( $M_2Cl_2Cod_2-4-NH_2CH_2C_5H_4N$ ) and rhodium and iridium tetracoordinated complexes resulting from coordination of the aminopyridine to the metal by means of the heterocyclic nitrogen atom ( $MClCod-2-NH_2CH_2C_5H_4N$ ), or due to 4-aminomethylpyridine coordination to the amino group ( $MClCod-4-NH_2CH_2C_5H_4N$ ).

### Résumé

Les aminopyridines ou aminométhylpyridines ont été assez peu utilisées comme coordinaat, dans le cas des platinoides. Or elles offrent la possibilité de se coordiner au métal de plusieurs façons: soit par l'atome d'azote hétérocyclique, soit par le groupement amino latéral, soit enfin simultanément par les deux atomes d'azote, pour conduire dans le cas particulier des amino-2 pyridines ou des aminométhyl-2 pyridines, à des composés cycliques, ou dans le cas de l'aminométhyl-4 pyridine à des composés pontés.

Pour aborder ce problème nous avons utilisé conjointement la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du proton.

Ces méthodes spectroscopiques nous ont permis de mettre en évidence: des complexes cationiques cycliques avec l'aminométhyl-2 pyridine  $[MCodNH_2CH_2-2-Py]^+A^-$  (Py = pyridine), des complexes pontés avec l'aminométhyl-4 pyridine:  $(M_2Cl_2(Cod)_2NH_2CH_2-4-Py)$  et des complexes tétracoordinés, du rhodium et de

l'iridium, résultant: soit de la coordination de l'aminopyridine sur le métal par l'atome d'azote hétérocyclique ( $\text{MClCodNH}_2\text{CH}_2\text{-2-py}$ ), soit de la coordination de l'aminométhyl-4 pyridine par le groupement amino latéral ( $\text{MClCodNH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py}$ ).

## Introduction

Il est connu depuis plusieurs années que le composé dimère  $(\text{RhClCod})_2$  réagit avec les coordinats monodentés L, par coupure des ponts chlore, en donnant les complexes  $(\text{RhClCodL})$ .

Nous avons déjà décrit, dans des articles précédents [1,2]; la préparation et les propriétés physiques de complexes du type:  $(\text{RhClCodL})$  et  $[\text{RhCodL}_2]^+ \text{A}^-$  pour lesquels L = phosphines, amines et pyridines diversement substituées.

Il nous a donc paru intéressant de compléter cette étude en utilisant des coordinats aminopyridines ou aminométhylpyridines, car ceux-ci offrent la possibilité de se coordiner au métal de plusieurs façons: soit par l'atome d'azote hétérocyclique, soit par le groupement amino latéral, soit enfin simultanément par les deux atomes d'azote.

L'utilisation des aminopyridines ou des aminométhylpyridines comme ligand a été assez peu étudié dans le cas des platinoides. Sutton a préparé et étudié par conductimétrie quelques complexes du rhodium, du platine, et du palladium, avec l'aminométhyl-2 pyridine [3]. Poddar a synthétisé un complexe du ruthénium avec l' amino-2 pyridine [4], et il s'est intéressé au problème de la coordination du ligand sur le métal. Il a rejeté la possibilité de double coordination simultanée des deux atomes d'azote à partir des données présumées d'une géométrie octaédrique du complexe. Finalement les données du spectre infrarouge lui ont permis de trancher entre les deux possibilités de coordination restantes, et il a admis que celle-ci se faisait par l'atome d'azote hétérocyclique.

## Préparation des complexes

La réaction de coupure des ponts halogène du dimère  $(\text{RhClCod})_2$  par les amines a déjà été décrite. Nous nous contenterons de rapporter, à titre d'exemple une préparation type de chacune des deux familles de composés.

Dans un solvant peu polaire (pentane, ether diéthylique) contenant une quantité légèrement supérieure à la stoechiométrie de l'amine choisie, nous introduisons par petites quantités le complexe  $(\text{RhClCod})_2$ . On observe la formation d'un composé généralement jaune  $(\text{RhClCodL})$ , que l'on filtre, lave, et sèche sous vide primaire de façon à éliminer le solvant.

Dans un solvant polaire (méthanol, éthanol), la formation du complexe tétracoordiné  $(\text{RhClCodL})$  a bien lieu, mais il réagit immédiatement sur une autre molécule de "pyridine" pour conduire à une substitution complète du chlore et à la formation du cation:  $[\text{RhCodL}_2]^+ \text{Cl}^-$ . Ce cation étant soluble dans le milieu, on le précipite par addition d'un anion volumineux tel que  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , ou  $\text{I}^-$ .

Les mêmes méthodes de préparation sont utilisées pour obtenir les complexes de l'iridium(I).

## Méthodes physiques de caractérisation des complexes

### *Infrarouge*

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin—Elmer 457 ou 521 entre 4000 et 250  $\text{cm}^{-1}$ , le produit étant dispersé dans le bromure de potassium ou l'iodure et césium et pastillé sous pression.

### *Résonance magnétique nucléaire*

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton des produits préparés ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin—Elmer R 24 à 60 MHz, référence interne TMS, à la température de 35°C, en solution dans  $\text{CDCl}_3$  pour les composés du type  $(\text{RhClCodL})$ , et dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  pour les composés cationiques  $[\text{RhCodL}_2]^+\text{Cl}^-$ . Les spectres à basses températures ont été enregistrés avec un appareil Varian A60 (réf.: TMS; jusqu'à -59°C dans  $\text{CDCl}_3$ ).

## Interprétation des résultats

### *I. Cas des aminopyridines*

Nous nous sommes surtout intéressé aux amino-2 pyridines parce qu'elles pouvaient non seulement conduire aux complexes "plan carré" du type de ceux que nous avons déjà décrits (quel que soit l'atome d'azote coordiné), mais aussi former un cation cyclique correspondant à la formule:  $[\text{RhCodNH}_2\text{-2-Py}]^+\text{Cl}^-$  (Py = pyridine).

Pour aborder le problème de la connaissance du mode de coordination de ces pyridines, nous avons utilisé conjointement la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du proton.

### *Infrarouge*

Les données de la littérature concernant les modes de vibrations infrarouge des aminopyridines sont peu nombreuses; seul Spinner [5] a entrepris leur étude complète.

Dans nos composés, deux domaines spectraux peuvent nous permettre d'avoir une idée du mode de coordination du ligand basique: La région des vibrations de valence  $\nu(\text{N-H})$ , et la région comprise entre 1700 et 400  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux modes de vibration du cycle pyridinique.

Dans la région des vibrations de valence des groupes  $\text{NH}_2$ , nous n'avons pas observé de différences notables entre le complexe  $(\text{MCiDièneL})$  et le ligand libre (Tableau 1). Tous les complexes présentent deux bandes fines vers 3415  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asym}}(\text{N-H})$ ) et 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$ ).

Ces deux bandes s'observent également, aux mêmes fréquences, dans le composé obtenu avec la diamino-2,6 pyridine. Or il est vraisemblable que, dans ce cas précis, si la complexation se faisait par l'un des deux groupements amino latéraux, le spectre infrarouge ne présenterait pas seulement deux bandes  $\nu(\text{N-H})$ , car les deux  $\text{NH}_2$  ne seraient plus équivalents. L'ensemble de ces observations peut être interprété comme une non-coordination des groupements amino sur le métal.

Dans la région correspondant aux modes de vibration de valence propres aux coordinats, les spectres sont très complexes pour deux raisons: D'une part

TABLEAU 1  
VIBRATIONS CARACTERISTIQUES EN INFRAROUGE

Aminopyridines ou complexes <sup>a</sup>	$\nu_{\text{asym}}(\text{N-H})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_1$	$\nu_{8a}$	$\nu_{16b}$	$\nu(\text{M-Cl})$
NH <sub>2</sub> -2-Py	3445	3302	1627	984	1560	412	
NH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	3458	3312	1624	986	1574		
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	3440	3310	1627	990			
Aniline	3435	3360	1621			501	
RhClCodNH <sub>2</sub> -2-Py	3415	3315	1623	1016	1568	450	285
RhICodNH <sub>2</sub> -2-Py	3410	3305	1623	1022	1567	452	
RhClNbdNH <sub>2</sub> -2-Py	3415	3305	1627	1016	1568	455	274
IrClCodNH <sub>2</sub> -2-Py	3420	3310	1625	1020	1568	450	298
RhClCodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	3395	3292	1620	1013	1581		256
RhICodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	3405	3295	1620	1017	1583		
RhClNbdNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	3380	3285	1618	1012	1585		260
IrClCodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	3400	3290	1622	1018	1585		285
RhClCod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	3420	3310	1620	1020			255
RhICod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	3403	3300	1621	1021			
RhClNbd(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	3419	3312	1627	1026			264
IrClCod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	3405	3305	1625	1018			280
RhClCod-An	3240	3115	1601	1001			282

<sup>a</sup> Cod = cyclooctadiène, Py = pyridine, Nbd = norbornadiène, An = aniline.

à cause de la superposition avec les bandes dûes aux diènes; d'autre part du fait que les ligands basiques coordonnés ont en général une symétrie inférieure à celle qu'ils présentent à l'état libre. Donc certains modes inactifs dans le spectre d'absorption infrarouge de la molécule libre peuvent devenir actifs dans celui du complexe.

Nous avons déjà signalé dans un précédent article [2] que seules quelques bandes des pyridines sont modifiées de manières appréciables par la coordination. Ces déplacements sont essentiellement liés aux perturbations créés dans le cycle pyridinique par l'établissement de la liaison métal—ligand. En effet il est prévisible qu'il y a un transfert de charge électronique du noyau vers l'atome d'azote engagé dans la coordination.

Dans le cas présent, ces différences entre ligand coordonné et ligand libre ne sont pas très importantes. Ceci montre que la liaison métal—ligand pyridinique n'est pas très forte. On peut cependant remarquer (Tableau 1) que, dans le cas de l' amino-2 pyridine par exemple, les modes de vibration  $\nu_1$  et  $\nu_{16b}$  (selon l'attribution de Spinner) présentent un déplacement notable vers les hautes fréquences ( $\Delta\nu_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu_{16b} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est caractéristique de l'établissement d'une liaison entre le métal et l'atome d'azote du cycle.

En résumé l'étude infrarouge ne nous permet pas à elle seule de déterminer, sans ambiguïté, le mode de coordination des aminopyridines, mais elle permet de faire les hypothèses suivantes: La structure cationique cyclique est à rejeter car nous observons dans tous les cas la bande caractéristique  $\nu(\text{Rh-Cl})$ ; et il est vraisemblable que la complexation s'effectue par l'atome d'azote hétérocyclique, car si nous comparons les spectres infrarouges de nos composés avec celui correspondant au complexe (RhClCodAn) (An = aniline), nous observons de profondes différences (voir Tableau 1). Par exemple les fréquences des modes

de vibration de valence ( $\nu(\text{N}-\text{H})$ ) de l'aniline sont abaissées d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  par la complexation, alors que nous avons constaté pratiquement aucune différence pour nos composés.

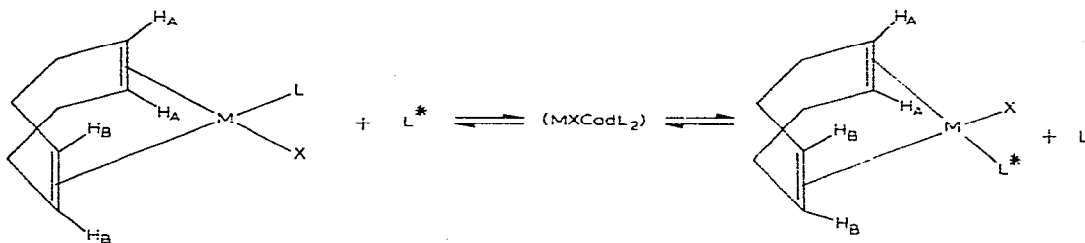
### Résonance magnétique nucléaire

Les résultats apportés par la résonance magnétique nucléaire du proton ont confirmé sans ambiguïté l'hypothèse de la coordination des amino-2 pyridines par l'atome d'azote hétérocyclique, déduite de l'examen des spectres infrarouges.

Si la RMN des composés de l'amino-2 pyridine elle même ne nous apporte pas de renseignements majeurs quant au mode de liaison entre le métal et le ligand pyridinique elle se montre très intéressante dans la cas des diamino-2,6 pyridine et amino-2 méthyl-6 pyridine.

L'examen du Tableau 2 montre que les complexes du rhodium et de l'iridium obtenus avec la diamino-2,6 pyridine ne donnent qu'un seul signal, fin, pour les deux groupes  $\text{NH}_2$  à environ 5.40 ppm. Si l'un de ces deux groupes amino était complexé au métal, il ne serait plus équivalent à l'autre. On devrait donc observer deux signaux, un pour chaque groupe, sauf si nous avons un phénomène d'échange rapide, dû à une trace de pyridine en excès, en ce cas nous n'aurions plus en effet qu'un seul signal pour les deux  $\text{NH}_2$ , qui correspondrait au pic moyen.

Vrieze et collaborateurs [6] ont montré que dans les complexes du rhodium et de l'iridium du type  $(\text{MClDieneL})$  l'échange des protons oléfiniques du diène était essentiellement dû à la mobilité du ligand L.



Or nous constatons effectivement qu'il y a échange rapide dans le cas du complexe avec le rhodium puisque les signaux des protons oléfiniques ( $\text{H}_A$  et  $\text{H}_B$ ) du cyclooctadiène ne sont pas différenciés à  $35^\circ\text{C}$ . Dans le complexe avec l'iridium nous n'avons pas d'échange puisque nous voyons bien les deux signaux attendus pour les protons  $\text{H}_A$  et  $\text{H}_B^*$ .

Or nous n'observons qu'un seul pic fin pour les deux groupes  $\text{NH}_2$  comme dans le cas du rhodium, et à peu près à la même position. Donc dans le complexe de l'iridium les deux groupes  $\text{NH}_2$  sont équivalents, et nous admettrons qu'il en est de même dans le cas du rhodium (nous avons par la suite vérifié cette hypothèse en faisant un spectre RMN à basse température. Ce sont ces valeurs qui figurent dans le Tableau 2).

\* Nous avons remarqué ce ralentissement de la vitesse d'échange, pour un même ligand, dans le cas de l'iridium, par rapport au rhodium, pour tous nos complexes.

TABLEAU 2

VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DANS LES SPECTRES DE RMN (en ppm, dans  $\text{CDCl}_3$ )

Complexes	Cyclooctadiène		Aminopyridine	
	CH	CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
(RhClCod) <sub>2</sub>	4.25	2.45, 1.75		
(IrClCod) <sub>2</sub>	4.20	2.25, 1.57		
NH <sub>2</sub> -2-Py			4.63	
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py			4.08	
NH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py			4.61	2.33
RhClCodNH <sub>2</sub> -2-Py	4.63, 3.63	2.46, 1.83	5.90	
RhICodNH <sub>2</sub> -2-Py	4.91, 3.61	2.46, 1.81	5.77	
IrClCodNH <sub>2</sub> -2-Py	4.43, 3.15	2.21, 1.55	5.83	
RhClCod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	4.63, 3.80	2.40, 1.78	5.42	
RhICod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	4.92, 3.80	2.45, 1.80	5.33	
IrClCod(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,6-Py	4.47, 3.50	2.30, 1.58	5.43	
RhClCodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	4.61, 3.71	2.48, 1.82	6.00	3.12
RhICodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	4.93, 3.71	2.42, 1.82	5.90	3.10
IrClCodNH <sub>2</sub> -2-Me-6-Py	4.47, 3.33	2.27, 1.60	6.01	3.00

Notons d'autre part que le sens de la valeur du déplacement du signal des groupements amino dans les complexes par rapport aux aminopyridines libres ( $\Delta\delta = 1.30$  ppm), sont conformes à ceux attendus pour les protons portés par un atome situé en position 2 sur le cycle pyridinique, (analogie avec les méthylpyridines précédemment étudiées [2]).

Ces résultats nous indiquent sans ambiguïté, que la complexation se fait par l'atome d'azote hétérocyclique.

Les spectres RMN obtenus avec les complexes de l' amino-2 méthyl-6 pyridine confirment pleinement l'hypothèse ci-dessus. Nous avons en effet constaté dans le cas des complexes obtenus avec des pyridines substitués en position 2 ou 6 par des groupes méthyles, que les signaux de ceux-ci subissaient un fort déplacement vers les champs faibles ( $\Delta\delta = 1$  ppm) lors de la complexation, alors que les groupes méthyles en position 3,4,5 n'étaient que peu affectés ( $\Delta\delta = 0.1$  ppm).

Dans le cas de l' amino-2 méthyl-6 pyridine, si la complexation se fait par l'atome d'azote du cycle pyridinique, nous attendons le même phénomène. C'est effectivement ce que nous avons observé ( $\Delta\delta = 0.8$  ppm).

En conclusion dans le cas des amino-2 pyridines les études des spectres infrarouges et de RMN montrent que la complexation s'effectue par l'atome l'azote hétérocyclique. Ce résultat s'explique vraisemblablement par le fait que la densité électronique sur l'atome d'azote hétérocyclique est plus importante que sur l'atome d'azote du groupe amino latéral dont le doublet électronique est engagé dans la conjugaison avec le noyau aromatique.

## II. Cas des aminométhylpyridines

### (A) aminométhyl-2 pyridine

Les complexes (RhClCod)<sub>2</sub> et (IrClCod)<sub>2</sub> insolubles dans le méthanol se solubilisent en présence d'aminométhyl-2 pyridine. Des mesures conductimétriques montrent que le produit formé est ionique. Dans le cas du rhodium on peut

TABLEAU 3  
VIBRATIONS CARACTERISTIQUES EN INFRAROUGE

Aminométhylpyridine et complexes	$\nu_{\text{asym}}(\text{N-H})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{N-H})$	$\nu_{8a}$	$\nu_1$	$\nu(\text{M-Cl})$
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}$	3420, 3380	3325, 3300	1598, 1600	996, 990	
$[\text{RhCodNH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}]^+\text{Cl}^-$	3302	3280	1605	1019	
$[\text{RhNbdNH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}]^+\text{Cl}^-$	3302	3267	1606	1012	
$(\text{RhClCodNH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})$ (I)	3285	3228	1600	984	263
$(\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{Cod}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})$ (II)	3305	3230	1613	1023	272
$(\text{Rh}_2\text{I}_2\text{Cod}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})$ (II)	3275	3165	1615	1027	
$(\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{Cod}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})$ (II)	3300	3247	1612	1025	265
$(\text{Ir}_2\text{Cl}_2\text{Cod}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})$ (II)	3290	3230	1615	1020	288
$(\text{RhClCod-Benzylamine})$	3283	3227			273

précipiter un composé jaune pâle bien cristallisé, par simple addition d'un anion volumineux comme  $\text{PF}_6^-$ , ou  $\text{ClO}_4^-$ , à la solution.

L'analyse élémentaire de ce composé nous apprend que nous avons une seule pyridine coordonnée par atome de rhodium. L'étude du spectre infrarouge montre clairement que les deux atomes d'azote sont complexés au métal parce que d'une part les vibrations de valence  $\nu(\text{N-H})$  sont abaissées d'environ  $130\text{ cm}^{-1}$ , et d'autre part la plupart des vibrations du cycle pyridinique apparaissent à plus hautes fréquences (Tableau 3). Dans le domaine des basses fréquences on n'observe, ni la bande habituellement très intense correspondant à  $\nu(\text{Rh-Cl})$  (normalement située entre  $260$  et  $290\text{ cm}^{-1}$ ), ni les bandes correspondant aux vibrations des

TABLEAU 4  
VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DANS LES SPECTRES DE RMN (en ppm)

Complexes	Cyclooctadiène		Amine		
	CH	CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	H <sub>α</sub>
$(\text{RhClCod})_2$	4.25	2.45, 1.75			
$(\text{IrClCod})_2$	4.20	2.25, 1.57			
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}$			1.80	3.93	8.53
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py}$			1.65	3.81	8.45
Benzylamine			1.42	3.80	
Bipyridine-2,2'					8.71
<i>ortho</i> -Phénantroline					8.69
$[\text{RhCodNH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}]^+\text{Cl}^-$ <sup>b</sup>	4.48	2.50, 1.95	5.05	4.37	7.86
$[\text{RhCodBipyridine}]^+\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	4.68	2.49, 1.95			8.02
$[\text{RhCod-}o\text{-Phénantroline}]^+\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	4.56	2.41, 1.94			8.04
$[\text{IrCodNH}_2\text{CH}_2\text{-2-Py}]^+\text{Cl}^-$ <sup>b</sup>	4.26	2.22, 1.76	6.58	4.63	7.95
$[\text{RhCodPy}_2]^+\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	4.10	2.48, 1.98			8.75 (8.50)
$[\text{IrCodPy}_2]^+\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	3.74	2.24, 1.74			8.72 (8.50)
$\text{RhClCodNH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py}$ <sup>b</sup>	4.13	2.43, 1.83	2.43	3.93	8.60
$\text{RhICodNH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py}$ <sup>c</sup>	4.91, 3.58	2.45, 1.80	2.40	3.91	8.60
$\text{RhClCodBenzylamine}$ <sup>b</sup>	4.07	2.40, 1.77	2.40	3.88	
$[\text{Rh}_2\text{Cod}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-4-Py})_2]^{2+}2\text{Cl}^-$ <sup>a</sup>	4.10	2.45, 1.96	?	3.88	8.58

<sup>a</sup> Dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$ . <sup>b</sup> Dans le  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> Basse température dans  $\text{CDCl}_3$  ( $-59^\circ\text{C}$ ).

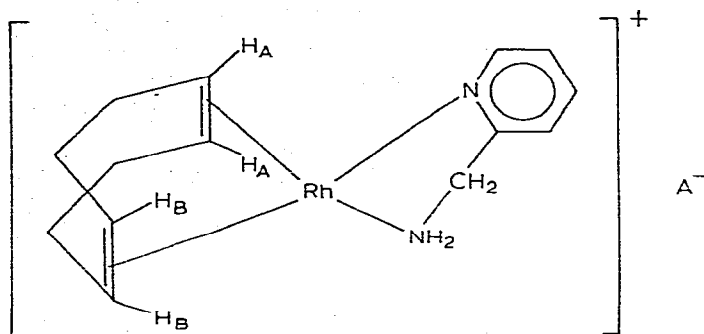
liaisons Rh—N vraisemblablement parce qu'elles se trouvent à des fréquences inférieures à  $250\text{ cm}^{-1}$  (limite de notre spectrophotomètre).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire est complètement différent de ceux obtenus avec les complexes "plan carré" neutres ( $\text{RhClCodPy}$ ), ou cationiques  $[\text{RhCodPy}_2]^+\text{A}^-$  habituels. En effet ces complexes ont dans tous les cas un déplacement chimique  $\delta$ , pour les protons oléfiniques du cyclooctadiène, inférieur au signal correspondant du composé dimère de départ ( $\text{RhClCod}$ )<sub>2</sub> (Tableau 4).

Or dans notre nouveau complexe, pour la première fois, le déplacement chimique  $\delta$  de ces mêmes protons est plus important que celui observé pour le complexe ( $\text{RhClCod}$ )<sub>2</sub> (Tableau 4).

D'autre part, généralement la complexation déplace le signal du ou des protons  $\alpha$  du cycle pyridinique vers les champs faibles. Or là également, notre complexe se comporte différemment; le signal du proton  $\alpha$  se retrouve dans le massif complexe correspondant aux protons  $\beta$  et  $\gamma$  du cycle pyridinique, soit à champ beaucoup plus fort que le signal normalement observé lorsque l'amino-méthylpyridine est libre (Tableau 4).

L'ensemble de ces observations s'explique assez bien, si l'on admet pour notre complexe une formule cationique cyclique:



En effet ce cation correspond bien à un complexe présentant en infrarouge à la fois les caractéristiques d'un groupement amino complexé au métal (analogie avec le complexe de la benzylamine) et les caractéristiques de la coordination du cycle pyridinique.

Pour mieux comprendre le spectre de résonance magnétique nucléaire de notre composé, nous avons été amené à faire la synthèse des complexes cationiques déjà décrits avec la 2,2'-bipyridine et l'*ortho*-phénantroline [7].

Si, comme nous le supposons, notre complexe est un cation cyclique, cela implique que le cycle pyridinique soit dans le plan défini par les quatre liaisons rhodium-coordinats. Or cette géométrie est précisément celle qui est imposée dans les composés obtenus avec la bipyridine ou l'*ortho*-phénantroline. Donc ces derniers devaient présenter les mêmes "anomalies" en résonance magnétique nucléaire que notre complexe, si toutefois ces "anomalies" sont dûes exclusivement à la géométrie particulière du complexe. C'est effectivement ce que nous avons observé (Tableau 4).

En utilisant les tables d'effet  $\pi$  d'après Johnson et Bovey [8] d'une part et les formules classiques pour calculer l'effet d'anisotropie magnétique d'une



double liaison dans l'espace [9], nous avons pu interpréter le sens et l'ordre de grandeur de nos variations de déplacement chimique dans le cas de nos différents types de complexes.

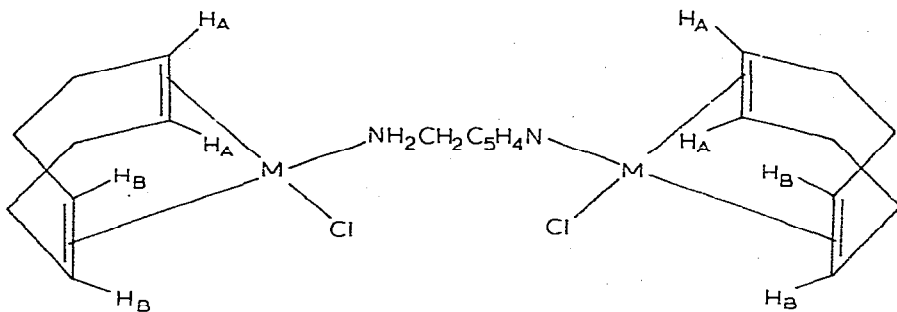
Avec le composé  $(\text{IrClCod})_2$ , nous avons pu mettre en évidence deux produits. Lorsque l'on introduit des quantités variables de l'aminométhyl-2 pyridine dans une solution du dimère de départ, et que l'on suit l'évolution de la réaction par résonance magnétique nucléaire, on observe plusieurs signaux pour les protons oléfiniques et méthyléniques du cyclooctadiène. Tant que le rapport  $\rho = \text{amine/dimère}$  est inférieur à 0.5, c'est à dire tant que l'on n'a pas atteint la stoechiométrie entre le métal et le coordinat, le spectre présente deux signaux, pour les protons oléfiniques. Nous noterons que leur intensité, et pour l'un d'entre eux la position, varient avec  $\rho$ .

En nous référant au complexe du rhodium, nous pouvons attribuer le signal à 4.26 ppm au cation cyclique; tandis que l'autre (variable de 4.06 à 3.86 ppm suivant  $\rho$ ) semble correspondre à un pic résultant de l'échange entre le dimère de départ et un complexe pentacoordiné dont nous ne connaissons pas la stéréochimie\*. Finalement pour un coordinat pyridinique par métal, comme pour le rhodium, nous n'observons que le cation cyclique.

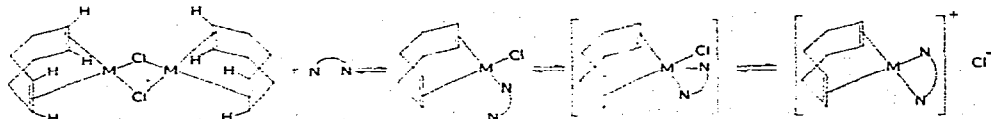
#### (B) Aminométhyl-4 pyridine

Avec l'aminométhyl-4 pyridine nous avons pu isoler deux composés. Lorsque l'on additionne l'amine à une solution de  $(\text{MClCod})_2$  dans le chloroforme on observe un précipité jaune vif, dont la quantité croît jusqu'à ce que l'on atteigne le rapport amine/métal égal 0.5. En continuant l'addition le précipité se redissout progressivement pour disparaître complètement pour un rapport amine/métal égal à 1.

Le spectre infrarouge montre, comme dans le cas de l'aminométhyl-2 pyridine, que les deux atomes d'azote participent à la coordination et que le chlore n'a pas été éliminé (Tableau 3). Nous pouvons donc attribuer à ce complexe la structure suivante:



\* En symbolisant l'aminométhyl-2 pyridine par  $\text{N-N}$  nous pouvons schématiser les étapes conduisant à la formation du cation cyclique comme ci-dessous:

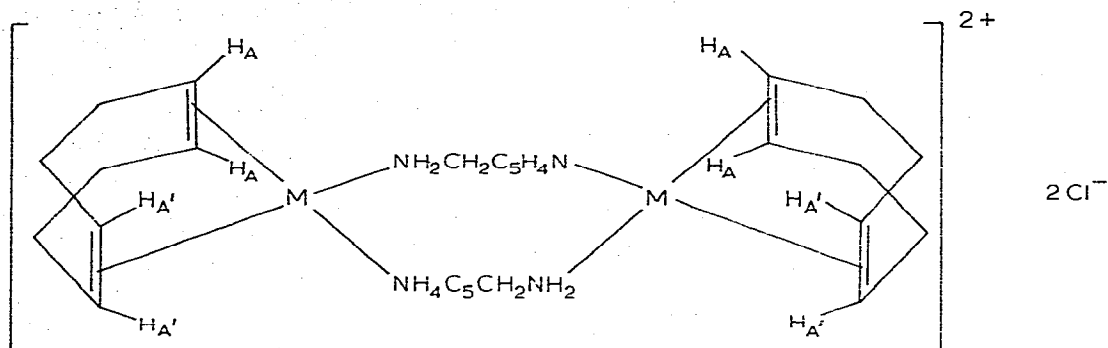


Pour l'iridium, la coordinance cinq est assez stable et la dernière étape doit être lente, tandis que pour le rhodium cette coordinance est peu stable, et celle-ci doit conduire très rapidement au cation cyclique.

Cette formule est en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire en: carbone, hydrogène, azote, et chlore.

Le composé soluble obtenu pour un rapport amine/métal égal à 1 est isolable sous forme d'une poudre microcristalline jaune. Ses spectres de RMN et IR présentent les mêmes caractéristiques que ceux du dérivé MClCodBenzylamine (complexe I dans le Tableau 3).

La même réaction conduite dans un milieu polaire (méthanol, éthanol) aboutit à la formation d'un dication, dans lequel les deux atomes de métal sont reliés par deux ponts pyridines:



Ce composé a été caractérisé par son spectre infrarouge, son spectre de résonance magnétique nucléaire, et son analyse élémentaire (Trouvé: C, 39.70; H, 5.01; N, 6.51.  $C_{28}H_{40}Cl_2N_4Rh$  calc.: C, 40.14; H, 4.78; N, 6.69%).

## Conclusion

Il nous a paru intéressant d'utiliser des coordinats aminopyridines et aminométhylpyridines parce qu'ils avaient la possibilité de se complexer au métal de plusieurs façons. Pour aborder ce problème nous avons utilisé conjointement la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du proton.

Nous avons pu ainsi constater que les deux types de pyridines se comportaient de façon différente.

Les amino-2 pyridines ne se complexent au métal que par l'atome d'azote hétérocyclique; en aucun cas nous avons isolé ou mis en évidence un complexe provenant de la coordination du groupement amino latéral et ceci quelque soit le métal (Rh ou Ir). Ce résultat s'explique vraisemblablement parce que la densité électronique sur l'atome d'azote hétérocyclique est plus importante que sur l'atome d'azote du groupement amino latéral, dont le doublet électronique est engagé dans la conjugaison avec le noyau aromatique.

Avec les aminométhylpyridines nous avons pu isoler plusieurs types de complexes: Un complexe cationique cyclique avec l'aminométhyl-2 pyridine, un complexe tétracoordiné classique avec l'aminométhyl-4 pyridine (la complexation s'effectuant par le groupe amino latéral), et également avec l'aminométhyl-4 pyridine deux types de complexes pontés: complexe neutre ( $Rh_2Cl_2-Cod_2NH_2CH_2-4-Py$ ) et un complexe dicationique  $[RhCodNH_2CH_2-4-Py]_2^{2+}2Cl^-$ .

Nous avons pu également mettre en évidence avec l'aminométhyl-2 pyridine, dans le cas de l'iridium, un complexe intermédiaire pentacoordiné.

D'autre part il est intéressant de noter que si on effectue l'addition de l'aminométhyl-2 pyridine sur le complexe  $(\text{RhClCod})_2$  dans l'éther diéthylique, nous obtenons le même complexe cationique cyclique que celui obtenu dans le méthanol. Toutefois la solution est beaucoup moins conductrice, et il est donc vraisemblable que dans le cas des solvants peu polaires, donc moins dissociants que le méthanol, nous obtenons une paire d'ions. (Rappelons que nous n'avons jamais observé ceci avec les autres pyridines déjà étudiées [1,2].)

### Bibliographie

- 1 B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 423.
- 2 D. Brodzki et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 431.
- 3 G.J. Sutton, *Aust. J. Chem.*, 15 (1962) 563.
- 4 R. Poddar et U. Agarwala, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 3769.
- 5 (a) E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3119; (b) S.S. Singh, *Labdev. J. Sci. Techn.*, 10 A (1972) 14.
- 6 K. Vrieze et H.C. Volger, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) P17; K. Vrieze, H.C. Volger et P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 185.
- 7 C. Cocevar, G. Mestroni et A. Camus, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 389; G. Mestroni et A. Camus, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9 (1973) 261; G. Mestroni, A. Camus et G. Zazzinovich, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 119.
- 8 C.E. Johnson, J.R. Bovey et F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 9 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay édit., Paris, 1971, p. 41.