

Journal of Organometallic Chemistry, 160 (1978) 455–466
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE COMPLEXES OLEFINIQUES DE L'IRIDIUM ET DU RHODIUM AVEC QUELQUES BASES DE SCHIFF DERIVEES DE L'ALDEHYDE SALICYLIQUE

N. PLATZER, N. GOASDOUE,

Groupe de Mesures Spectrochimiques, Laboratoire de Chimie Structurale, Université P. et M. Curie, E.R.A. No. 557, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

et R. BONNAIRE*

Laboratoire de Cinétique Chimique, Université P. et M. Curie, 1 Rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, (France)

(Reçu le 6 avril 1978)

Summary

[M(bds)(cod)] compounds (M = Ir or Rh, cod = 1,5-cyclooctadiene, bds = Schiff's base) have been studied by ^1H and ^{13}C NMR.

Signals corresponding to the atoms of the double bond *trans* to the oxygen atom appear at higher field than those of the *trans* nitrogen side. ^1H and ^{13}C attributions have been related by selective decoupling. Some structural data have been also obtained.

Résumé

Les composés [M(bds)(cod)] (M = Ir ou Rh, cod = cyclooctadiène-1,5, bds = base de Schiff) ont été étudiés par résonance magnétique RMN ^1H et ^{13}C .

Les signaux correspondant aux atomes de la double liaison située en *trans* de l'oxygène apparaissent à champ plus élevé que ceux de la double liaison *trans*-azote. L'accord entre les attributions des spectres de RMN ^1H et ^{13}C a été démontré par des expériences d'irradiation sélective. Quelques informations structurales ont également été déduites des spectres RMN.

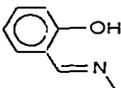
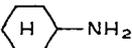
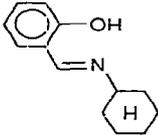
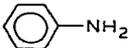
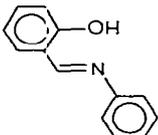
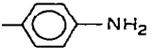
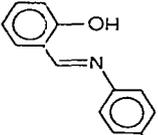
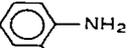
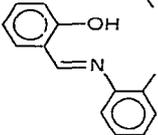
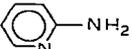
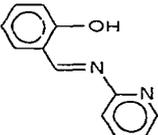
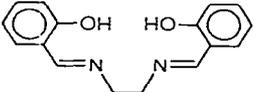
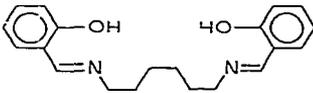
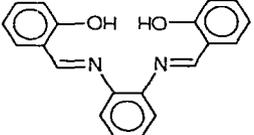
Introduction

Ce travail s'inscrit dans une série d'études physicochimiques consacrées à des dérivés oléfiniques des platinoïdes et dont le but est de préciser les interactions électroniques entre les divers ligands.

Nous nous intéressons plus particulièrement à des composés du type $[M(\text{diène})\text{-}(\text{LX})]$ dans lesquels le diène est le cyclooctadiène-1,5 (cod) et M est le rhodium ou l'iridium.

Nous avons montré [1,2] dans le cas des composés où LX est un anion β -diketonato que les signaux RMN des atomes des doubles liaisons de l'oléfine sont

TABLEAU 1
DÉSIGNATIONS DES BASES DE SCHIFF ET DES COMPLEXES UTILISÉS DANS CE TRAVAIL

Base libre	RNH ₂	Base de Schiff	Complexe
Hsalmet	CH ₃ NH ₂		$[M(\text{salmet})(\text{cod})]$
Hsalchx			$[M(\text{salchx})(\text{cod})]$
Hsalanil			$[M(\text{salanil})(\text{cod})]$
Hsaipol			$[M(\text{saipol})(\text{cod})]$
Hsalotol			$[M(\text{salotol})(\text{cod})]$
Hsal- α -NH ₂ py			$[M(\text{sal-}\alpha\text{-NH}_2\text{py})(\text{cod})]$
H ₂ salen	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂		$[(M(\text{cod}))_2(\text{salen})]$
H ₂ salhxd	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂		$[(M(\text{cod}))_2(\text{salhxd})]$
H ₂ salophen			$[(M(\text{cod}))_2(\text{salophen})]$

des sondes sensibles des perturbations électroniques résultant des modifications du ligand LX. Les atomes liés au métal étant identiques il était toutefois difficile de préciser si, en RMN, la perturbation s'effectuait au travers des liaisons (influence *trans*) ou bien à travers l'espace (influence *cis*).

Voisines des ligands β -dicétonato, les bases de Schiff β -hydroxylées (bds), s'avèrent particulièrement intéressantes pour de telles études, en effet: —les atomes coordonnés au métal sont différents ce qui permet de bien distinguer les effets électroniques; —les complexes obtenus présentent en général une stéréochimie simple déductible de celle des ligands.

Les travaux sur les composés $[M(\text{bds})(\text{oléfine})_2]$ sont relativement peu nombreux et anciens [3—6]. Notre étude sur les complexes $[M(\text{bds})(\text{diène})]$ ($M = \text{Rh}$ ou Ir , diène = cyclooctadiène-1,5 (cod)) met en jeu la RMN du proton et du carbone-13.

Les bases de Schiff que nous avons utilisées résultent de la condensation de l'aldéhyde salicylique et de diverses amines primaires. Afin de respecter les désignations courantes de tels ligands ("salen") et bien que cette dénomination ne soit pas conforme aux règles récentes de la nomenclature, nous avons choisi de désigner les bases de Schiff que nous avons synthétisées par une notation (Tableau 1) résultant de la concaténation de "sal" (aldéhyde salicylique) et d'un symbole rappelant l'amine.

Préparations

(1) Bases de Schiff

Dans la majorité des cas, nous les avons synthétisées en traitant à chaud une solution méthanolique d'aldéhyde salicylique par une solution de l'amine dans le méthanol en quantités stoechiométriques. La réaction est rapide, le produit formé précipite par concentration du milieu réactionnel, puis refroidissement. Il est essoré, lavé avec du méthanol froid et séché sous vide. Avec les amines aliphatiques que nous avons utilisées, la base de Schiff obtenue est liquide à température ambiante. Nous l'avons isolée, après réaction, en évaporant le solvant sous vide à chaud. Les liquides jaunes ainsi obtenus se solidifient à basse température.

Tous ces composés présentent des spectres de RMN ^1H conformes aux formules proposées. Les résultats des analyses élémentaires ne diffèrent pas de plus de 0.5% des valeurs calculées.

(2) Complexes oléfiniques

Les seuls dérivés $[M(\text{bds})(\text{cod})]$ ($M = \text{Rh}$ ou Ir) connus ont été préparés par West et al. par action du complexe de la base de Schiff avec le thallium(I) sur le composé dimère $[(\text{MCl}(\text{cod}))_2]$ dans le chlorure de méthylène [4]. Ils n'avaient pas réussi à obtenir de complexe avec $\text{H}_2\text{salophen}$, ni à synthétiser directement le dérivé $[(\text{Ir}(\text{cod}))_2(\text{salen})]$. Reichert et West ont préparé d'autres composés dans lesquels le ligand "salen" pouvait jouer le rôle de pont dans des dérivés binucléaires [7].

Notre méthode de synthèse a été légèrement différente. Nous partons du dérivé $[(\text{M}(\text{OMe})(\text{cod}))_2]$ (plus réactif que le dérivé chloré), sur lequel nous faisons réagir la base de Schiff dans l'éther ou le chlorure de méthylène. Cette réaction est effectuée sous azote à l'ébullition du solvant. Le complexe précipite après concentration à chaud, addition de pentane puis refroidissement. Il est essoré,

lavé avec du pentane et séché sous vide. Notons qu'elle permet, en particulier, l'obtention directe de $[(\text{Ir}(\text{cod}))_2(\text{salen})]$ et la synthèse des complexes $[(\text{M}(\text{cod}))_2(\text{salophen})]$ inconnus jusqu'ici. Remarquons que le ligand "salophen" y joue le rôle de pont entre les deux centres métalliques, comme dans le complexe $[(\text{Me}_2\text{Au})_2(\text{salophen})]$ obtenu par West et al. [8].

L'intégration des spectres de RMN protonique et les résultats des analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(A) Mise en évidence de la nature *trans* de l'influence des ligands

Résultats de RMN protonique et du carbone-13

Les spectres de RMN ^1H ont été obtenus à partir de solutions dans CDCl_3 , la référence interne étant le TMS, à la fréquence de 60 MHz (sauf indication spéciale) avec un appareil Hitachi-Perkin-Elmer R24. Les déplacements chimiques observés sont présentés dans le Tableau 2 (δ , ppm).

Le spectre du ligand base de Schiff est peu modifié par rapport à celui de la base libre. Il y a disparition du signal correspondant au proton hydroxylique du phénol. Le proton du groupement imine est fortement déblindé du fait de la proximité du cycle pseudo-aromatique du chélate et des cycles benzéniques. Il donne un signal entre 7.9 et 9 ppm dans le cas des composés de l'iridium comme du rhodium. Dans ce dernier cas, du fait du spin $\frac{1}{2}$ du rhodium, nous observons

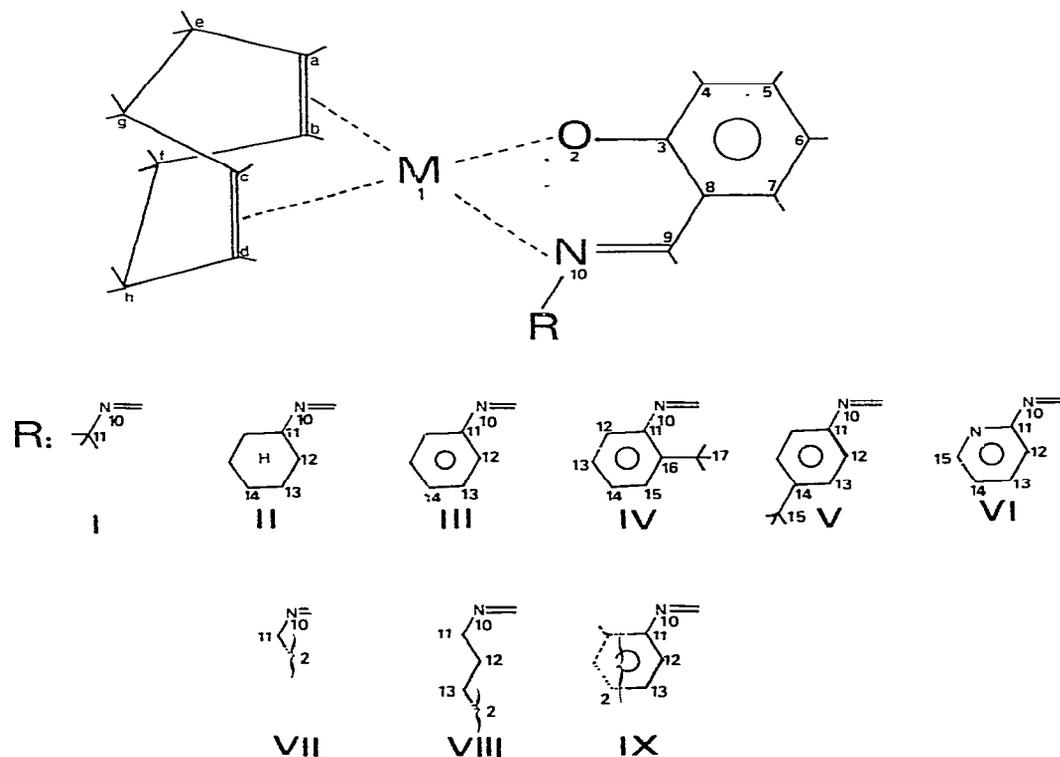


Fig. 1. Numérotation des atomes dans les ligands et les complexes étudiés.

TABLEAU 3

SPECTRES DE RMN DU CARBONE-13 DES BASES DE SCHIFF ET DES COMPLEXES DU RHODIUM ET DE L'IRIDIUM; ATTRIBUTION DES SIGNAUX OBSERVES

La numérotation des différents atomes est précisée dans la Fig. 1.

Composés		{ C _a C _b	{ C _c C _d	{ C _e C _f	{ C _g C _h	C ₃	C ₄
Hsalmet	I					161.1	116.8
[Rh(salmet)(cod)]	I'	85.0—85.5	72.5—73.0	32.1	28.9	165.8	114.3
[Ir(salmet)(cod)]	I''	70.1	55.1	33.1	29.2	165.3	115.7
Hsalchx	II					162.3	117.1
[Rh(salchx)(cod)]	II'	84.7—85.2	71.3—71.9	31.9	29.0	165.7	114.2
[Ir(salchx)(cod)]	II''	69.5	53.4	32.7	29.5	164.9	115.6
Hsalanil	III					161.1	117.1
[Rh(salanil)(cod)]	III'	84.4—84.9	72.7—73.2	31.3	29.0	166.8	114.7
[Ir(salanil)(cod)]	III''	69.6	55.1	32.2	29.5	165.8	116.1
Hsalotol	IV					161.1	117.1
[Rh(salotol)(cod)]	IV'	{ 84.3—84.8 84.8—85.3	{ 72.2—72.8 73.6—74.3	{ 31.3 31.7	{ 28.8 29.3	166.8	114.6
[Ir(salotol)(cod)]	IV''	{ 69.3 70.0	{ 54.9 56.1	32.4	{ 29.4 29.7	165.9	116.1
Hsalptol	V					161.1	117.1
[Rh(salptol)(cod)]	V'	84.3—84.8	72.6—73.2	31.4	29.0	166.8	114.6
[Ir(salptol)(cod)]	V''	69.5	55.1	32.2	29.5	165.8	116.0
Hsal α -NH ₂ py	VI					161.9	117.3
[Rh(sal α -NH ₂ py)(cod)]	VI'	84.1—84.6	72.0—72.5	31.3	29.0	167.3	114.7
[Ir(sal α -NH ₂ py)(cod)]	VI''	69.3	54.4	32.2	29.5	166.2	116.1
H ₂ salen	VII					160.9	116.9
[(Rh(cod)) ₂ (salen)]	VII'	85.3—85.8	70.9—71.5	31.8	28.8	166.8	114.4
[(Ir(cod)) ₂ (salen)]	VII''	70.4	53.0	32.8	29.4	165.7	115.9
H ₂ salhxd	VIII					161.3	116.9
[(Rh(cod)) ₂ (salhxd)]	VIII'	84.9—85.4	71.0—71.6	31.8	28.9	166.0	114.4
[(Ir(cod)) ₂ (salhxd)]	VIII''	69.9	53.3	32.7	29.4	165.1	115.8
H ₂ salophen	IX					161.3	117.5
[(Rh(cod)) ₂ (salophen)]	IX'	{ 84.0—84.5 85.5—86.0	{ 69.4—69.9 74.0—74.6	{ 30.3 32.5	{ 27.9 29.5	167.0	114.8
[(Ir(cod)) ₂ (salophen)]	IX''	{ 68.8 70.7	{ 52.3 55.8	{ 31.7 32.9	{ 28.6 29.8	165.7	116.1

^a La différenciation de ces deux atomes ne peut pas être réalisée

un doublet. La constante de couplage est $^3J(\text{Rh}-\text{H})$ 2.2 Hz. Les protons éthyléniques du cyclooctadiène donnent deux groupes de signaux distincts, l'un vers 4.5 ppm, l'autre entre 3.6 et 3.1 ppr

En RMN ¹³C les produits sont examinés en solution dans le deutériochloroforme avec le TMS comme référence interne. Trois modes d'enregistrement ont été utilisés: découplage total des protons, découplage partiel hors résonance et, dans certains cas, irradiation sélective des protons du cyclooctadiène. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Pour les bases de Schiff libres l'attribution des signaux est effectuée par comparaison avec des molécules simples et en utilisant les effets de substituants sur les atomes de carbone des noyaux aromatiques. Lorsque la base de Schiff est engagée dans le complexe les positions des signaux sont relativement peu modifiées. Pour le cyclooctadiène, les atomes de carbone éthyléniques donnent, en

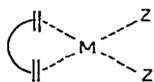
C_5 et C_7^a	C_6	C_8	C_9	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}
131.0 et 131.8	118.3	118.8	166.2	45.7						
134.4 et 134.9	121.5	118.8	165.8	48.7						
135.0 et 134.6	121.5	119.2	164.6	48.7						
131.1 et 131.9	118.2	119.1	161.6	67.2	34.4	24.4	25.6			
134.2 et 134.9	121.5	119.5	162.0	62.1	34.7	26.1	25.8			
134.6 et 134.9	121.6	119.9	161.0	62.7	35.0	26.0	25.8			
132.2 et 133.0	118.9	119.1	162.5	148.3	121.1	129.3	126.8			
135.2 et 135.5	122.0	118.6	165.5	152.3	123.3	128.5	125.9			
135.1 et 135.9	122.2	119.0	164.1	151.3	123.8	128.4	126.6			
132.1 et 132.9	118.9	119.3	162.0	147.3	117.6	126.9	126.9	130.6	132.1	18.1
135.2 et 135.4	122.0	118.9	165.3	150.8	123.1	126.1	126.1	130.6	130.7	18.4
135.1 et 135.9	122.2	119.4	164.1	149.9	123.6	125.8 et 126.7		130.5	131.0	18.1
132.1 et 132.8	118.9	119.3	161.6	145.8	120.9	129.9	136.8	21.0		
135.1 et 135.4	121.9	118.5	165.6	150.0	123.0	129.0	135.5	20.9		
135.1 et 135.8	122.1	119.0	164.3	148.9	123.5	128.9	136.2	20.9		
133.5 et 133.8	119.1	119.0	164.7	157.6	122.5	138.4	120.4	148.9		
135.7 et 135.7	121.6	118.5	165.5	163.6	118.2	138.0	122.1	148.4		
135.3 et 136.3	122.2	119.0	164.0	162.6	118.6	137.7	122.2	148.3		
131.4 et 132.3	118.6	118.6	166.4	59.7						
134.9 et 135.4	121.5	118.9	167.0	61.0						
135.0 et 135.7	121.5	119.1	165.7	61.6						
131.0 et 131.9	118.3	118.7	164.5	59.3	30.6	26.7				
134.5 et 134.9	121.5	119.2	165.3	59.3	34.1	26.8				
134.5 et 135.2	121.5	119.4	164.2	59.4	34.5	26.6				
132.3 et 133.3	118.9	119.2	163.6	142.5	119.6	127.6				
135.5 et 135.5	122.2	119.0	166.1	143.6	124.1	126.0				
135.2 et 136.1	122.0	118.9	165.0	142.7	124.1	126.0				

général, deux signaux distincts ($M = Ir$) ou quatre signaux distincts ($M = Rh$, un faible couplage étant observé entre ces atomes de carbone et le rhodium). Les atomes de carbone aliphatiques donnent deux signaux distincts.

Discussion

Les deux atomes liés au métal étant dissemblables, les signaux des protons et des atomes de carbone éthyléniques sont différenciés.

L'examen de composés symétriquement substitués



permet de situer les gammes de fréquences des atomes soumis à l'influence de l'oxygène ou de l'azote.

(a) *En RMN ¹H*. Il existe [9,10] une relation sensiblement linéaire entre l'électronégativité du premier atome lié au métal et le déplacement chimique des protons éthyléniques. C'est ainsi que lorsque l'atome lié au métal est l'oxygène, le signal des protons se situe à 3.5 ppm dans le cas où M = Ir et 3.6 ppm si M = Rh (composés [(M(OMe)(cod))₂]). Lorsqu'il s'agit d'azote ce signal apparaît à fréquence plus élevée: 3.83 ppm (M = Ir) ou 3.95 ppm (M = Rh) [11] (composés cationiques [(M(amine)₂(cod))⁺]).

(b) *En RMN ¹³C*. Dans le cas de la RMN ¹³C l'influence des deux hétéroatomes a été évaluée par comparaison avec les molécules symétriques:

[(M(OMe)(cod))₂]: atomes de carbone influencés par l'atome d'oxygène δ 56.3 ppm (M = Ir) ou doublet à 73.7–74.3 ppm (M = Rh, constante de couplage *J*(Rh–C) 15.3 Hz);

[M(Cl(cod))₂]: atomes de carbone influencés par l'atome de chlore δ 62.1 ppm (M = Ir) ou doublet à 78.3–78.9 ppm (M = Rh, constante de couplage *J*(Rh–C) 13.7 Hz);

[MCl(cod)(2-picoline)] [12]: atomes de carbone influencés par l'atome de chlore et avec les dérivés [MCl(cod)(2-picoline)] [12], δ 56.6–60 ppm (M = Ir) ou 73.8–77.5 ppm (M = Rh); atomes de carbone influencés par l'atome d'azote δ 68.9–69.8 ppm (M = Ir) ou 84 ppm (M = Rh).

Dans le cas de [RhCl(cod)(2,4-lutidine)] Axelson et al. [13] avaient noté un signal à 80.3 ppm (*J* 12.5 Hz), sans en préciser l'attribution.

Les protons et les atomes de carbone résonant à champ élevé subissent donc l'influence de l'atome d'oxygène, ceux résonant à champ faible celle de l'atome d'azote.

Il reste à établir la position des atomes soumis à l'influence de l'atome d'oxygène. Ce problème peut être résolu en examinant les effets liés à la géométrie de ces molécules.

(a) *En RMN ¹H*. Lorsque le reste aminé de la base de Schiff comporte un cycle aromatique ([M(salanil)(cod)], [M(salptol)(cod)], [M(salotol)(cod)], [M(sal-α-NH₂py)(cod)] et [(M(cod))₂(salophen)]) le signal des protons résonant à champ fort est systématiquement déplacé de 3.5 à 3.1 ppm. Ce blindage qui résulte d'un effet de courant de cycle, important en RMN ¹H, indique que les signaux situés entre 3.1 et 3.5 ppm doivent être attribués aux protons de la double liaison proche du reste aminé, c'est à dire en position *trans* par rapport à l'atome d'oxygène. Les signaux non perturbés situés vers 4.5 ppm sont alors attribués aux protons de la double liaison en *trans* par rapport à l'atome d'azote.

(b) *En RMN ¹³C*. En RMN ¹³C l'influence des courants de cycle est faible. Par contre les effets stériques engendrent habituellement un déplacement des signaux des atomes de carbone concernés vers les champs forts. Lorsque le reste aminé de la base de Schiff est un cyclohexyle (encombrant) nous observons un blindage notable, par rapport aux autres complexes, des atomes de carbone éthyléniques résonant à champ fort (par exemple Δδ = δ[M(salmet)(cod)] – δ[M(salchx)(cod)] = –1.7 ppm, (M = Ir) ou –1.4 ppm (M = Rh)) et de l'atome de carbone iminique (Δδ ~ –3.5 ppm).

Cette observation nous conduit à attribuer les signaux à champ fort aux atomes de carbone éthyléniques de la double liaison *trans* par rapport à l'atome d'oxygène et les signaux à champ faible, non perturbés, aux atomes de carbone de la double liaison *trans* par rapport à l'atome d'azote (Tableau 4).

TABLEAU 4

ATTRIBUTION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES ATOMES DE CARBONE OLEFINIQUES

	M = Ir		M = Rh			
	<i>trans</i> O	<i>trans</i> N	<i>trans</i> O	<i>trans</i> N		
[M(salmet)(cod)]	55.1	70.1	72.5—73	85.1—85.5		
[M(salchx)(cod)]	53.4	69.5	71.3—71.9	84.7—85.2		
[M(salanil)(cod)]	55.1	69.6	72.7—73.2	84.4—84.9		
[M(salptol)(cod)]	55.1	69.5	72.6—73.2	84.3—84.8		
[M(salotol)(cod)]	{ 55.0 56.0	{ 69.2 70.0	{ 72.2 72.8	{ 73.6 74.3	{ 84.3 84.8	{ 84.8 85.3

Ces résultats établissent que les atomes soumis à l'influence de l'atome d'oxygène sont en *trans* par rapport à celui-ci. Ils montrent que les effets des hétéroatomes se transmettent de manière prépondérante à travers les liaisons (influence *trans*).

(B) Données structurales obtenues par RMN

Si les éléments présentés ci dessus permettent une attribution satisfaisante des spectres de RMN ^1H et ^{13}C de la majorité des produits étudiés, dans les cas de [M(salotol)(cod)] et [(M(cod))₂(salophen)] ils ne peuvent être interprétés en fonction de la seule dissymétrie introduite par les atomes d'azote et d'oxygène. Ces molécules, qui présentent à la fois des effets de cycle et des effets stériques, s'avèrent particulièrement intéressantes. Les spectres montrent des particularités supplémentaires. Le nombre des signaux observés pour les atomes des doubles liaisons et, parfois, pour les CH₂ du cyclooctadiène est supérieur à celui observé dans les spectres des autres composés.

Dans le cas du ligand "salotol", le groupement méthyle présente des interactions stériques considérables aussi bien avec les protons oléfiniques qu'avec le proton du groupement azométhine. Les contraintes stériques résultantes imposent que le cycle toluyle soit bloqué dans une position à $\sim 90^\circ$ du plan M—O—N (plan moyen de la molécule). Il s'ensuit une non-équivalence des deux demi-espaces limités par le plan M—O—N, qui se traduit par une différenciation des atomes du cyclooctadiène situés dans ces deux régions. Ces phénomènes seront plus marqués au voisinage de l'atome d'azote, porteur du groupement perturbateur.

Ainsi en RMN protonique nous observons un signal unique pour les protons éthyléniques à champ faible (*trans* N) et deux signaux pour ceux situés à champ fort: 3.09 et 2.48 ppm dans le cas de [Ir(salotol)(cod)] (spectre enregistré à 100 MHz sur appareil Varian XL100); 3.32 et 2.65 ppm pour [Rh(salotol)(cod)] (enregistré dans les mêmes conditions).

Les effets sont nettement plus importants en RMN ^{13}C , la différenciation des atomes de carbone éthyléniques est totale. La différence de déplacement chimique entre les atomes de carbone de la double liaison en *trans* par rapport à l'atome d'azote est plus faible (0.7 ppm (M = Ir) ou 0.5 ppm (M = Rh)) que celle correspondant aux atomes de carbone de la liaison en *trans* par rapport à l'atome d'oxygène, donc situés à proximité du radical toluyle (1.2 ppm (M = Ir) ou 1.45 ppm (M = Rh)).

Par irradiation sélective la correspondance entre atomes de carbone et protons a pu être établie. Dans le cas du dérivé [Ir(salotol)(cod)] on a :

<i>trans</i> N	$^1\text{H}(2)$ 4.46 ppm	^{13}C 69.3 et 70.0 ppm
<i>trans</i> O	$^1\text{H}(1)$ 3.09 ppm	^{13}C 56.1 ppm
	$^1\text{H}(1)$ 2.48 ppm	^{13}C 54.9 ppm

Ces résultats confirment la cohérence des attributions effectuées en RMN ^1H et ^{13}C .

Notons que cette dernière spectrométrie permet de mettre en évidence la perte de symétrie non seulement au niveau des atomes de carbone oléfiniques, mais aussi dans le cas des atomes de carbone CH_2 du cyclooctadiène. La différence est de 0.5 ppm pour ceux que nous attribuons au côté "trans oxygène" et 0.4 ppm pour ceux en "trans" de l'azote dans le cas où $\text{M} = \text{Rh}$ et, respectivement, de 0.3 et 0 ppm lorsque $\text{M} = \text{Ir}$.

Pour le dérivé $[(\text{M}(\text{cod}))_2(\text{salophen})]$ il est impossible d'envisager une structure plane. Nous devons faire l'hypothèse que, malgré la déstabilisation résultant de la perte de conjugaison entre les différents cycles du ligand base de Schiff, la molécule ne peut exister que si les deux centres métalliques sont dans des plans différents. Les spectres RMN et notamment ceux de ^{13}C reflètent l'asymétrie résultante, notamment au niveau du cyclooctadiène coordiné. Les deux molécules de diène sont identiques, mais leurs atomes de carbone sont tous non-équivalents. La différenciation est encore plus marquée que dans le cas de $[\text{M}(\text{salotol})(\text{cod})]$, ce qui est logique car la perturbation et les contraintes stériques sont vraisemblablement plus importantes.

L'irradiation sélective a permis d'établir la correspondance entre atomes de carbone et protons :

$[(\text{Rh}(\text{cod}))_2(\text{salophen})]$

<i>trans</i> N	$^1\text{H}(2)$ 4.5 ppm	^{13}C 84.0—84.5 et 85.5—86.0 ppm
<i>trans</i> O	$^1\text{H}(1)$ 3.54 ppm	^{13}C 74.0—74.6 ppm
	$^1\text{H}(1)$ 2.5 ppm	^{13}C 69.4—69.9 ppm

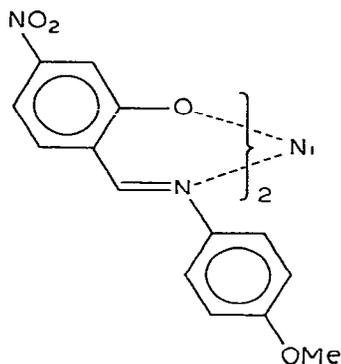
$[(\text{Ir}(\text{cod}))_2(\text{salophen})]$

<i>trans</i> N	$^1\text{H}(2)$ 4.35 ppm	^{13}C 68.8 et 70.7 ppm
<i>trans</i> O	$^1\text{H}(1)$ 3.44 ppm	^{13}C 55.8 ppm
	$^1\text{H}(1)$ 2.35 ppm	^{13}C 52.3 ppm

L'équivalence observée pour les atomes de carbone éthyléniques d'une même double liaison dans le cas des autres complexes peut résulter soit de la rotation du radical de l'amine autour de la liaison R—N soit de l'existence d'une conformation bloquée symétrique par rapport au plan M—O—N.

Les observations que nous avons faites (vide supra) sur le blindage des protons de la double liaison située en *trans* de l'oxygène lorsque l'on a un radical aromatique sont en faveur de la seconde hypothèse. En utilisant la méthode de Johnson et Bovey, on peut évaluer à ~ 0.3 ppm l'effet de blindage du noyau aromatique lorsqu'il est perpendiculaire au plan moyen de la molécule. Cette estimation est en bon accord avec l'effet observé (0.4 ppm).

D'après des résultats préliminaires d'une étude structurale très récente [14], une telle conformation du reste aminé aromatique à $\sim 90^\circ$ du plan moyen de la base de Schiff se retrouverait dans le complexe:



Les études structurales antérieures [15,16] sur des bases de Schiff analogues à celles utilisées dans ce travail indiquent cependant une planéarité de la base libre.

Conclusion

L'ensemble des résultats montre sans ambiguïté que, dans les complexes oléfiniques $[M(\text{bds})(\text{cod})]$ les influences électroniques des ligands sont transmises à travers les liaisons par l'intermédiaire du métal (influence *trans*) et non à travers l'espace. Il est alors normal d'observer des différences importantes dans les perturbations ressenties par les doubles liaisons en fonction de la nature de l'atome central.

Notre attribution est en contradiction avec celle de Kriz et Bouchal [5] qui ont examiné les composés $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{bds})]$:

$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{salmét})]$	<i>trans</i> O: 2.91 ppm	<i>trans</i> N: 2.19 ppm
$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{salanil})]$	<i>trans</i> O: 2.94 ppm	<i>trans</i> N: 2.0 ppm
	$\Delta = 0.03$ ppm	$\Delta = -0.19$ ppm

On notera que, selon eux, le remplacement d'un radical méthyle par un groupement phényle entraîne un blindage des protons "*trans* N", c'est à dire les plus éloignés du substituant aromatique, mais ne modifie pratiquement pas la position des signaux des protons "*trans* O" situés au voisinage du noyau aromatique. Cette anomalie serait supprimée si l'on adopte l'attribution que nous proposons.

Les informations structurales obtenues par étude des déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C vont être complétées en examinant, par mesure des temps de relaxation, la mobilité du reste aminé. La non planéarité du ligand base de Schiff pourrait être un phénomène assez général, bien qu'elle doive s'accompagner d'une perte de conjugaison. Il serait intéressant de jumeler ces études avec des déterminations structurales à l'état solide par diffraction X.

Bibliographie

- 1 R. Bonnaire, Thèse Paris 1973.
- 2 R. Bonnaire et N. Pletzer, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 107.
- 3 F. Bonati et R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 167.
- 4 R.J. Cozens, K.S. Murray et B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 399.
- 5 J. Kriz et K. Bouchal, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 255.
- 6 K. Bouchal, J. Kriz et F. Hrabak, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 39 (1974) 439.
- 7 B.E. Reichert et B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 391.
- 8 K.S. Murray, B.E. Reichert et B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 451.
- 9 B. Dénise, Thèse, Paris, 1977.
- 10 D. Brodzki, Thèse, Paris, 1977.
- 11 B. Dénise, communication personnelle.
- 12 G.E. Morris, Thèse, Orsay, 1976.
- 13 D.E. Axelson, C.E. Holloway et A.J. Oliver, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 885.
- 14 E.D. McKenzie et F.S. Stephens, *Inorg. Chim. Acta Lett.*, 26 (1978) L49.
- 15 J. Bregman, L. Leiserowitz et G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2068.
- 16 J. Bregman, L. Leiserowitz et K. Osaki, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2086.