

Preliminary communication

COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES A LIAISONS METAL—METAL

XIII*. PREPARATION DE CLUSTERS HETEROTETRAMETALLIQUES PLATINE—MOLYBDENE ET PLATINE—TUNGSTENE ET STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{Pt}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

ROBERT BENDER, PIERRE BRAUNSTEIN*

Laboratoire de Chimie de Coordination, ERA 670 CNRS, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, F, 67070 Strasbourg Cédex (France)

YVES DUSAUSOY et JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, ERA 162 CNRS, Université de Nancy I, C O 140, F, 54037 Nancy (France)

(Reçu le 10 mars 1979)

Summary

The cluster compounds $\text{Pt}_2\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (M = Mo, W; L = PEt_3 , PPh_3) have been prepared from *cis*- PtCl_2L_2 and $\text{NaM}(\text{CO})_3\text{Cp}$. They are characterized by a planar, triangular, centrosymmetric arrangement of the metal atoms and by strongly asymmetric carbonyl bridges, which is shown by the crystal structure determination of $\text{Pt}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$

Au cours de nos recherches sur la synthèse de nouveaux complexes hétéro-polymétalliques des métaux de transition, nous avons obtenu des clusters platine-molybdène et platine-tungstène $\text{Pt}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L = PPh_3 complexe I, L = PEt_3 : complexe II) et $\text{Pt}_2\text{W}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L = PPh_3 complexe III, L = PEt_3 : complexe IV) par réaction de *cis*- PtL_2Cl_2 (L = PPh_3 , PEt_3) avec $\text{NaM}(\text{CO})_3\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (M = Mo, W).

Sur la base de leurs microanalyses et de leurs propriétés spectroscopiques, on constate que ces clusters forment une famille de complexes homologues

Nous avons déjà obtenu le complexe I et proposé une structure "papillon" pour son squelette tétramétallique [2] Ceci avait alors été fait par analogie avec la structure moléculaire du cluster $\text{Pt}_2\text{Co}_2(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_2$.

L'obtention de monocristaux du complexe homologue (II) vient de permettre d'en déterminer la structure par diffraction des rayons X et révèle que, si la formule moléculaire proposée était correcte, le squelette tétramétallique de ces

*Partie XII voir réf. 1

molécules présente en fait la grande originalité d'être plan.

Données cristallographiques sur II: $C_{28}H_{40}Mo_2P_2O_6Pt_2$, M 1116.6. Système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$, a 10.026(2), b 11.155(3), c 15.126(4) Å, α 85.18(2)°, β 74.44(2)°, γ 84.33(2)°, $Z = 2$.

Les corrections d'absorption ont été négligées (μ 95 cm^{-1} ; $\mu R = 0.9$).

L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre automatique CAD4 Nonius avec la radiation Mo- K_{α} . 4574 réflexions, satisfaisant à $\sigma I < 0.3 I$, corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation ont été utilisées pour la détermination de la structure. Celle-ci a été réalisée à l'aide de la fonction de Patterson, séries de Fourier et affinement par moindres carrés [3]. Le facteur résiduel non pondéré est de $R = 0.051$. L'unité asymétrique est constituée de deux demi-molécules. Le motif est formé de deux molécules différentes, centrosymétriques, situées sur deux centres de symétrie indépendants.

La structure est donc constituée d'un empilement de deux types de molécules

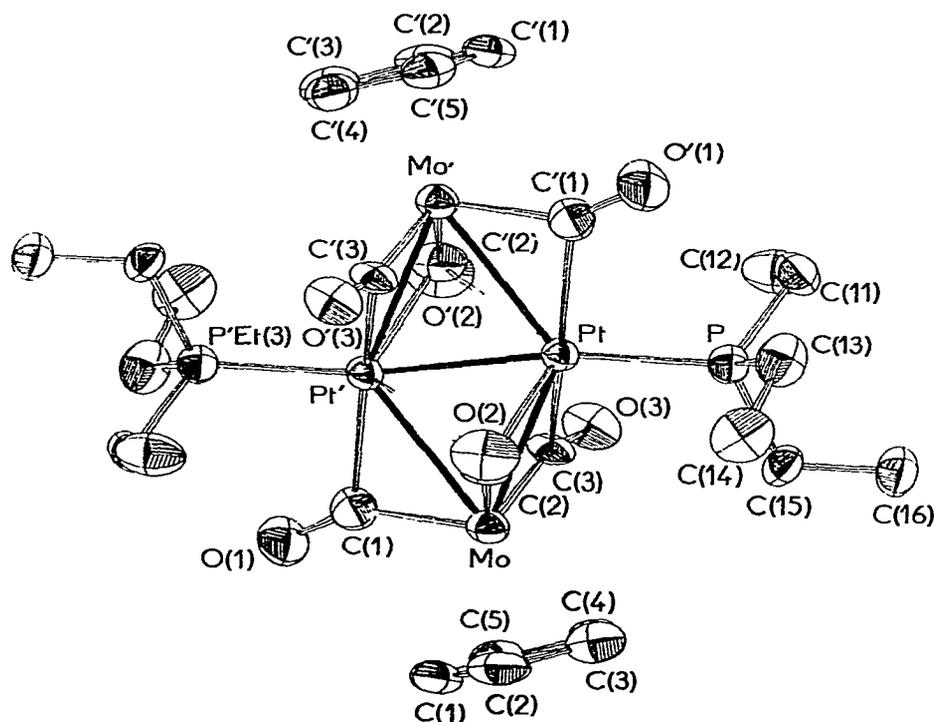


Fig 1. Structure moléculaire de $Pt_2Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_6(PEt_3)_2$. Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons

	1ère molécule	2ème molécule
Pt—Pt	2 678(1)	2 646(1)
Pt—Mo	2 777(1)	2 793(1)
Pt'—Mo	2 835(2)	2 846(1)
Pt—Pt'—Mo	62 59(4)	63 04(4)
Pt'—Pt—Mo	60 41(4)	61 00(4)
Pt—Mo—Pt'	56 98(4)	55 95(4)
Pt—C(2)	2 38(2)	2 25(2)
Pt—C(3)	2 30(2)	2 52(2)
Pt'—C(1)	2 19(2)	2 29(2)
Pt—C(2)	2 73(2)	2 65(2)

sensiblement identiques ne présentant des différences significatives qu'au niveau des longueurs et angles de liaison entre les métaux et les groupements carbonyles. Comme dans le cluster $\text{Pd}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_2\text{-CO})_4(\text{PEt}_3)_2$ [4] les quatre atomes métalliques définissent un parallélogramme.

La distance Pt—Pt' est inférieure aux valeurs trouvées dans les clusters homonucléaires du platine [5] et les distances Pt—Mo et Pt'—Mo inférieures à celle déterminée récemment (2.889 Å) pour un complexe linéaire Mo—Pt—Mo [1].

Dans les triangles Pt—Pt'—Mo, les angles sont proches de 60° et confèrent à cet agencement celui d'un empilement compact de quatre atomes métalliques dans un plan. Dans chacun des triangles, les ligands carbonyles pontent les arêtes platine—molybdène de façon asymétrique tandis que C(2)—O(2) est, en plus, en interaction avec le deuxième atome de platine.

On aurait ici un exemple intéressant de ligand CO semi-triplement ponté sur une face hétérotrimétallique rappelant la situation décrite récemment pour $\text{Cp}_2\text{Rh}_3(\text{CO})_4^-$ [6].

La comparaison avec le cluster $\text{Pd}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$ [4] permettrait d'envisager qu'une légère rotation du trépied $\text{Mo}(\text{CO})_3$ soit responsable de la transformation du CO triplement lié en un CO semi-triplement lié. Ce trépied a perdu la symétrie habituelle C_{3v} et les angles Mo—C—O sont compris entre 147 et 169°. Les ligands cyclopentadiényles forment avec le plan métallique un angle de 86.3° et 79.3° (1ère et 2ème molécule, respectivement), la légère déviation des phosphines par rapport à l'axe Pt—Pt' est vraisemblablement d'origine stérique (173.3° et 169.7°, 1ère et 2ème molécule, respectivement).

Nous pensons que la structure moléculaire des complexes I, III et IV est très voisine de celle-ci et se caractérise par son squelette tétramétallique plan, très rarement observé jusqu'à présent [4, 7, 8] et par l'asymétrie des ponts carbonyles.

La réaction conduisant aux complexes I à IV est complexe et l'étude de certains des paramètres qui la gouvernent est en cours.

Synthèse des complexes

Toutes les réactions et manipulations sont effectuées sous azote. Les solvants sont séchés et distillés sous azote avant emploi.

$\text{Pt}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$. On ajoute 8 mmol de $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-}\eta\text{-C}_5\text{H}_5]$ dans 50 ml THF à une suspension de 4 mmol de *cis*- $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ dans 10 ml THF. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante puis filtré. La solution rouge foncée est évaporée sous pression réduite et le résidu sec chromatographié sur colonne de Kieselgel 60 Merck. L'élution au toluène fait migrer les autres produits de la réaction, essentiellement $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$.

On recueille ensuite par élution au THF/toluène (15/100) une solution brun-rouge foncée contenant le cluster. Des monocristaux brillants brun-noir sont obtenus par recristallisation dans THF/pentane (diffraction des rayons X). Rendement, 0.9 mmol soit 45% par rapport au platine. Analyse trouvée C, 30.2, H, 3.4, P, 5.4. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ calc. C, 30.12, H, 3.61, P, 5.55%*. IR (domaine $\nu(\text{CO})$, KBr) (cm^{-1}) 1815 TF, 1745 M, 1710 TF.

*L'échantillon n'est pas décomposé après un chauffage en tube capillaire à 200°C ainsi que le révèle son spectre IR (pastille KBr).

$Pt_2W_2(CO)_6(PPh_3)_2$. On procède comme précédemment en remplaçant le *cis*-Pt(PEt₃)₂Cl₂ par le *cis*-Pt(PPh₃)₂Cl₂ et Na[Mo(CO)₃-η⁵-C₅H₅] par Na[W(CO)₃-η⁵-C₅H₅]. (Durée de réaction: 5 h à température ambiante.) Ce produit étant moins soluble que II, on peut en recueillir la plus grande partie par filtration du mélange réactionnel en fin de réaction suivie d'un lavage à l'eau. III peut être obtenu sous forme d'aiguilles brun-violet très foncé par recristallisation dans THF/pentane. Rendement: 39% par rapport au platine. Analyse: trouvé: C, 39.6; H, 2.7, P, 3.8. C₁₈H₁₀O₆P₂Pt₂W₂ calc : C, 39.51; H, 2.55, P, 3.92%*. IR (domaine ν(CO), KBr) (cm⁻¹): 1905 ep, 1840 TF, 1810 ep, 1742 TF, 1700 ep

$Pt_2W_2(CO)_6(PEt_3)_2$. On procède comme pour le complexe II. Le cluster est élué au THF/toluène (2/1) et recristallisé dans THF/pentane pour donner des cristaux brillants brun-rouge très foncé. Rendement: 32% par rapport au platine. Analyse: trouvé: C, 26.2; H, 3.2; P, 4.6. C₁₀H₁₀W₂O₂P₂Pt₂ calc : C, 26.02, H, 3.12; P, 4.79%*. IR (domaine ν(CO), KBr) (cm⁻¹): 1850 ep, 1815 ep, 1796 TF, 1734 m, 1696 TF.

Remerciements

Nous remercions le Professeur J. Dehand, ainsi que le CNRS pour son aide financière au Laboratoire de Chimie de Coordination.

Bibliographies

- 1 P. Braunstein, E Keller et H. Vahrenkamp J Organometal. Chem. 165 (1979) 233
- 2 P. Braunstein, J. Dehand et J F Nennig, J Organometal. Chem., 92 (1975) 117
- 3 W R Busing, K.O Martin, H.A Levy, R D Ellison, W C Hamilton, J A Ibers, C K. Johnson et W.E. Thiessen, ORX FLS 3 Oak Ridge National Laboratory, 1971
- 4 R. Bender, P Braunstein, Y. Dusausoy et J Protas, Angew Chem., 90 (1978) 637, Angew Chem. Int Ed. Engl, 17 (1978) 596
- 5 J P Barbier, R. Bender, P Braunstein, J Fischer et L Ricard, J Chem Research (S), (1978) 230
ibid (M), (1978) 2913
- 6 W D Jones, M A. White et R G. Bergman, J Amer Chem Soc, 100 (1978) 6770
- 7 R. Bau, B. Fontal, H D Kaesz et M R Churchill, J Amer Chem Soc. 89 (1967) 6374
- 8 M R. Churchill et F J Hollander Inorg Chem 16 (1977) 2493