

Journal of Organometallic Chemistry, 161 (1978) 171–182
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE LA REACTION DE $[\text{Rh}(\text{diène})_2]\text{ClO}_4$ (diène = cod, nbd) AVEC DES COORDINATS A HETEROATOME DU GROUPE V

B. DENISE et G. PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 29 mai 1978)

Summary

A study of the reaction of $[\text{Rh}(\text{diene})_2]\text{ClO}_4$ with ligands containing heteroatoms of Group V elements, has shown the great influence of diene and of electronic factors of ligand L on the reaction products. We have confirmed the greater stability of the Rh—nbd bond compared to the Rh—cod bond. In varying experiments we have obtained the compounds $[\text{RhdieneLS}]^+$, $[\text{RhdieneL}_2]^+$ and $[\text{Rh}(\text{diene})_2\text{L}]^+$ (S = solvate).

Résumé

L'étude de la réaction de $[\text{Rh}(\text{diène})_2]\text{ClO}_4$ avec des coordinats à hétéroatome du Groupe V révèle une grande influence du diène et des facteurs électroniques du coordinat L sur les produits obtenus. Nous avons ainsi confirmé la plus grande stabilité de la liaison Rh—nbd par rapport à la liaison Rh—cod. Suivant les cas, nous avons observé les complexes $[\text{RhdièneLS}]^+$, $[\text{RhdièneL}_2]^+$ et $[\text{Rh}(\text{diène})_2\text{L}]^+$ (S = solvant).

Introduction

Dans un article précédent [1], concernant la réaction de $(\text{MCl}(\text{diène}))_2$ (M = Rh, diène = cod (cyclooctadiène-1,5), nbd (norbornadiène); M = Ir, diène = cod) avec les dérivés du phosphore(III) (L), nous avons montré que la nature des produits obtenus dépendait d'une part de la stabilité de la liaison M—diène et d'autre part de la nature de L, particulièrement de son encombrement stérique. Par contre, l'orientation de la réaction était gouvernée par les facteurs électroniques du coordinat L lorsque l'on comparait des familles de ligands différentes (phosphines, amines).

Nous avons voulu voir si ces résultats se retrouvaient dans le cas d'autres complexes, aussi avons nous étudié la réaction de $[\text{Rh}(\text{diène})_2]\text{ClO}_4$ avec des

coordinats à hétéroatome du Groupe V: nitriles (CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), amines (diméthylamine (dma), pipéridine (pip) pyridine(py)), phosphines (triphénylphosphine, triphénylphosphite, tris(diméthylamino)phosphine), triphénylarsine, triphénylstibine. Quelques unes de ces réactions avaient déjà été étudié [2], mais seuls les produits obtenus en présence d'un excès de coordinats avaient été sommairement décrits.

Nous avons retrouvé la grande influence de la nature de la liaison Rh—diène. Nous présenterons donc successivement les résultats obtenus avec $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ et $[\text{Rh}(\text{ndb})_2]\text{ClO}_4$.

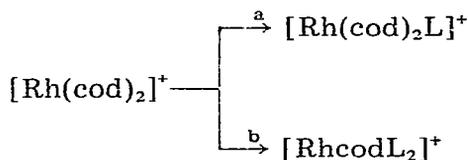
Comme pour la réaction de $(\text{MCl diène})_2$, nous avons suivi la formation des différentes espèces en fonction du rapport L/Rh (L/Rh = quantité de coordinat L par atome de métal), en RMN, par l'étude de la position et de l'intensité des signaux des divers types de protons; le solvant utilisé est en général le chloroforme deutérié.

Résultats obtenus

(A) $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$

Avec ce composé, nous avons observé deux types de réactions: avec la triphénylstibine: la formation d'un complexe pentacoordiné insoluble (réaction (a) Schéma 1), et avec les autres coordinats: le départ d'une molécule de cyclo-octadiène d'après la réaction (b), le complexe de départ ayant complètement disparu dès que L/Rh = 2.

SCHEMA 1



(B) $[\text{Rh}(\text{ndb})_2]\text{ClO}_4$

Nous avons pu distinguer trois classes de coordinats à partir de la nature des produits obtenus:

(a) *Nitriles* (CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), *arsine* (AsPh_3) et *stibine* (SbPh_3). Lorsque ces coordinats réagissent avec le complexe $[\text{Rh}(\text{ndb})_2]\text{ClO}_4$, il se forme d'abord une espèce pentacoordinée $[\text{Rh}(\text{ndb})_2\text{L}]\text{ClO}_4$, espèce obtenue dès que le rapport L/Rh est égal à 1. Avec la triphénylarsine et la triphénylstibine, ces composés insolubles ont déjà été signalés [2]. Ils ne réagissent pas avec un excès de coordinat.

Dans le cas des nitriles, en présence d'un grand excès de coordinat, on obtient après un certain temps, les composés $[\text{RhndbL}_2]\text{ClO}_4$ par libération d'une molécule de norbornadiène.

(b) *Phosphines* (PPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$). Avec la triphénylphosphine et le triphénylphosphite, l'étude de la réaction étant gênée par l'insolubilité des complexes formés, nous avons utilisé un mélange acétone/chloroforme.

Avec les phosphines, nous avons pu distinguer trois étapes suivant la valeur du

rapport L/Rh. Pour L/Rh inférieur à 1, nous avons observé la libération rapide d'une molécule de norbornadiène par atome de métal. Cette libération est complète pour un rapport L/Rh = 1 dans le cas de la triphénylphosphine et de la tris(diméthylamino)phosphine. Dans le cas du triphénylphosphite, il suffit d'un rapport de 0.2 environ. Le norbornadiène ainsi libéré se dimérise instantanément en donnant du "Binor S" (1,2,4 : 5,6,8-diméthéno[s]indacène) avec PPh₃ et P(OPh)₃ et surtout les hexacyclo [7.2.1.1^{3,7}.1^{5,13}.0^{2,8}.0^{4,6}]-tétradécène-10 avec P(NMe₂)₃. Cette réaction qui est catalytique, fera l'objet d'un prochain mémoire.

Les produits obtenus pour L/Rh = 1, étant identiques à ceux que l'on peut préparer en faisant réagir (RhClnbdL) avec du perchlorate d'argent dans un mélange acétone/chloroforme, répondent donc à la formule [Rhnbdlacétone]-ClO₄. Un de ces produits vient d'être récemment synthétisé par une équipe canadienne [3].

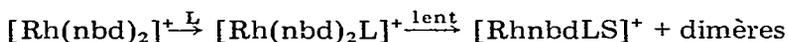
Dans le cas du triphénylphosphite, nous avons vu précédemment que la libération d'une molécule de norbornadiène par molécule de complexe de départ est totale pour L/Rh = 0.2. Le spectre RMN du norbornadiène encore complexé est alors voisin de celui du complexe [Rhnbdl]⁺ qui avait déjà été décrit [2] et que nous avons reproduit à titre de vérification. On doit avoir en fait le composé solvaté [Rhnbdl(acétone)₂]⁺ dans lequel l'acétone est ensuite progressivement remplacée lorsque L/Rh croît pour donner [RhnbdlP(OPh)₃acétone]⁺. On observe aussi la substitution de deux molécules d'acétone pour former [Rhnbdl{P(OPh)₃}₂]⁺, réaction qui n'est obtenue avec les autres phosphines que pour L/Rh > 1.

Pour L/Rh compris entre 1 et 2, le complexe [RhnbdlS]⁺ (S = solvant) (obtenue lorsque L/Rh = 1) est progressivement transformé, par l'addition de quantités croissantes de phosphine, en complexe [RhnbdlL₂]⁺ qui est seul présent en solution quand L/Rh = 2.

Pour L/Rh supérieur à 2, chaque phosphine présente une évolution particulière. Avec PPh₃, le complexe [Rhnbdl(PPh₃)₂]ClO₄ ne réagit pas avec un excès de phosphine. Avec P(OPh)₃, il se forme le complexe [Rhnbdl{P(OPh)₃}₃]ClO₄. Avec P(NMe₂)₃, il y a libération de norbornadiène et formation de [Rh{P(NMe₂)₃}₃]ClO₄.

(c) Amines (py, pip, dma). Avec les amines, on observe aussi la libération d'une molécule de norbornadiène par atome de métal. Mais cette libération est lente tant que L/Rh < 2. Elle conduit au complexe [RhnbdlS]ClO₄. Le norbornadiène se dimérise en hexacyclo [7.2.1.1^{3,7}.1^{5,13}.0^{2,8}.0^{4,6}]-tétradécène-10. Par contre, pour L/Rh > 2, la libération du norbornadiène est instantanée et l'on n'observe pas de dimérisation. Il se forme alors le complexe [RhnbdlL₂]ClO₄.

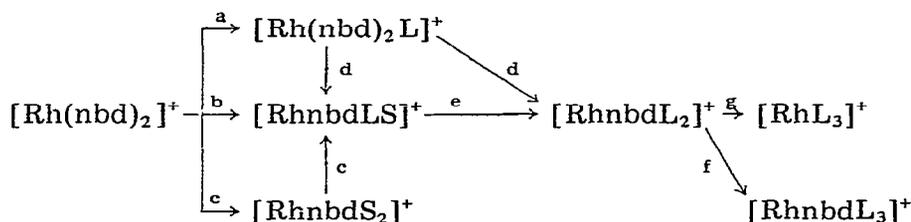
Il faut noter que l'addition de faible quantité de diméthylamine ou de pipéridine provoque un léger déplacement du pic des protons oléfiniques vers les champs faibles. Comme il se situe à champ beaucoup plus fort dans le complexe [RhnbdlS]ClO₄, il semble donc qu'il se forme dans ces conditions un nouveau composé. Il doit s'agir du complexe [Rh(nbd)₂L]ClO₄. On aurait donc lorsque L/Rh < 1 la suite des réactions:



Lorsque L/Rh est compris entre 1 et 2, l'amine que l'on ajoute réagit préférentiellement avec le complexe tétracoordiné $[\text{Rh}(\text{nbdLS})]^+$ pour donner $[\text{Rh}(\text{nbdL}_2)]^+$. Par contre, lorsqu'il n'y a plus de composé $[\text{Rh}(\text{nbdLS})]^+$, l'amine réagit avec $[\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{L}]^+$ en libérant le norbornadiène et en formant $[\text{Rh}(\text{nbdL}_2)]^+$, ce qui explique la brusque libération du norbornadiène qui n'est plus dimérisé par $[\text{Rh}(\text{nbdL}_2)]^+$.

(d) *Conclusion.* L'ensemble des réactions obtenues avec les systèmes $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+$ L se trouve résumé par le Schéma 2.

SCHEMA 2. a: RCN, AsPh_3 , SbPh_3 , amines. b: PPh_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$. c: $\text{P}(\text{OPh})_3$. d: amines. e: PPh_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, amines. f: $\text{P}(\text{OPh})_3$. g: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$.

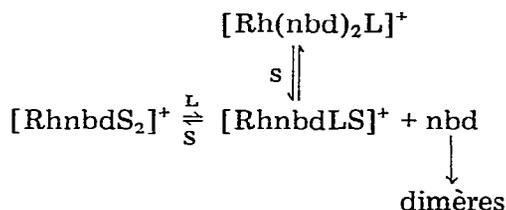


Discussion

La comparaison des Schémas 1 et 2 montre que, comme dans le cas des systèmes $(\text{MCl}(\text{diène}))_2\text{L}$ [1], il existe de grande différence de réactivité selon la nature du diène. Nous retrouvons avec le norbornadiène des réactions très diversifiées.

Il semblerait toutefois que contrairement à ce qui avait été observé dans les systèmes $(\text{MCl}(\text{diène}))_2\text{L}$, la liaison Rh—nbd soit moins stable que la liaison Rh—cod puisqu'un norbornadiène est libéré dans de nombreux cas lorsque L/Rh = 1. Mais il faut remarquer que la dimérisation du norbornadiène peut entraîner un déplacement des réactions (Schéma 3). C'est probablement pour cette raison

SCHEMA 3



que se forment les complexes $[\text{Rh}(\text{nbdLS})]^+$ et $[\text{Rh}(\text{nbdS}_2)]^+$.

Nous avons vu qu'avec les amines, la formation de ces composés est lente et provient de la décomposition du complexe pentacoordiné. L'addition de norbornadiène à $[\text{Rh}(\text{nbdLS})]^+$ permet dans ce cas de revenir vers $[\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{L}]^+$. De même, avec le composé $[\text{Rh}(\text{nbdPPh}_3\text{acétone})]^+$, l'addition d'un excès de norbornadiène conduit à la précipitation d'un complexe insoluble dont l'analyse élé-

mentaire a montré qu'il s'agissait de $[\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{PPh}_3]\text{ClO}_4$. Il y a donc bien plus grande stabilité de la liaison Rh—nbd mais la dimérisation possible du norbornadiène donne apparemment un effet inverse.

Dans le cas des systèmes avec $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$, nous avons vu que seule la triphénylstibine se différencie des autres coordinats en donnant un complexe pentacoordiné. La formation de ce genre de composé est très courante avec la triphénylstibine [4] du fait de son très fort pouvoir π accepteur.

Si les complexes pentacoordinés contenant du cyclooctadiène sont rares, il n'en est pas de même avec ceux du norbornadiène [5,6]. Nous comprenons donc la plus grande facilité de leur formation dans les systèmes $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{L}$. Nous pensons que quelque soit le système étudié, le complexe pentacoordiné se forme, sa non-observation étant lié à la dimérisation rapide du norbornadiène.

Il est admis que la formation de composé pentacoordiné croît avec l'importance du pouvoir π accepteur des coordinats. La charge du rhodium doit être suffisamment délocalisé par rétrocoordination sur les deux norbornadiènes pour permettre l'addition de coordinats ne présentant pas de pouvoir π accepteur comme les amines ou les nitriles. (Il semble que les nitriles liés à un rhodium I ne présentent pas ou très peu de pouvoir π accepteur [7] ce qui est d'ailleurs confirmé par la position de la bande $\nu(\text{CN})$ à 2320 cm^{-1} dans $[\text{Rh}(\text{diène})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ [8]. Cet accroissement de fréquence étant caractéristique d'un nitrile ne présentant pas ou très peu de pouvoir π accepteur [9]). A fortiori, des coordinats présentant une possibilité de rétrocoordination π (phosphines, arsines, stibines) conduiront à la formation de composés pentacoordinés. Ces complexes seront plus ou moins stables.

Dans le cas de la triphénylstibine qui nous l'avons vu avec $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{SbPh}_3]^+$, favorise énormément les formes pentacoordinées, et à un degré moindre avec la triphénylarsine, nous n'observons que le complexe $[\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{L}]^+$. Pour les autres ligands, la stabilité est moins grande. Elle décroît dans l'ordre $\text{RCN} \gg \text{pip}, \text{dma} > \text{py} \gg \text{PPh}_3, \text{P}(\text{NMe}_2)_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$ qui est celui d'un effet *trans* croissant. Les nitriles qui sont des coordinats ne présentant qu'une faible liaison σ auront du mal à chasser le norbornadiène du complexe; il sera beaucoup plus facile aux amines de la faire. La possibilité de liaison π entre le métal et les phosphines augmentera encore la vitesse de départ, ce qui fait que le complexe pentacoordiné ne sera plus observable. Le phénomène sera encore amplifié avec le triphénylphosphite, ligand à fort pouvoir π accepteur, et qui, comme nous l'avons vu avec les systèmes $(\text{MCl}(\text{diène}))_2 \text{L}$ déplace facilement le diène.

En conclusion, nous retrouvons bien, comme avec les systèmes $(\text{MCl}(\text{diène}))_2 \text{L}$, l'importance dans l'évolution des réactions, de la nature du diène (cod, nbd) et des propriétés électroniques du coordinat L puisque nous avons comparé des familles différentes de ligands.

Partie expérimentale

La méthode d'étude a déjà été décrite en détail [1]. Les complexes $[\text{Rh}(\text{diène})_2]\text{ClO}_4$ ont été synthétisés d'après la méthode de Green, Kuc et Taylor [8].

(A) Systèmes $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{L}$.

Leur étude est rendu difficile du fait de la faible solubilité du complexe

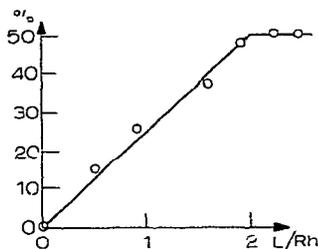


Fig. 1. Système $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{py}$: Proportion des protons oléfiniques du cod se situant à 4.20 ppm en fonction de L/Rh.

$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ dans le chloroforme- d_1 et de la quasi identité de déplacement chimique des pics correspondant aux protons de $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ et du cyclooctadiène libre.

La réaction peut être toutefois suivie par l'apparition du pic correspondant aux protons oléfiniques du complexe $[\text{RhcodL}_2]^+$. A titre d'exemple, nous reproduisons dans la Fig. 1 l'évolution de la quantité relative de ces protons par rapport à l'ensemble des protons oléfiniques en fonction du rapport L/Rh dans le cas du système $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{py}$.

Des résultats semblables ont été obtenu avec les autres systèmes. La valeur du déplacement chimique des protons oléfiniques dans les différents complexes observés figure dans le Tableau 1.

Afin de confirmer la nature des produits obtenus, nous avons été amené à synthétiser plusieurs de ces complexes. C'est ainsi qu'en plus des composés déjà connu (cf. Tableau 1), nous avons préparé les complexes $[\text{Rhcod}(\text{dma})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rhcod}(\text{pip})_2]\text{ClO}_4$ et $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{SbPh}_3]\text{ClO}_4$.

Préparation de $[\text{Rhcod}(\text{dma})_2]\text{ClO}_4$ et de $[\text{Rhcod}(\text{pip})_2]\text{ClO}_4$. A 125 mg (0.25 mmol) de $(\text{RhClcod})_2$ dans 2 ml d'acétone, on ajoute 112 mg (0.5 mmol) d' $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans 1 ml d'acétone. Après 5 min d'agitation, le précipité de chlorure d'argent est filtré. Un léger excès d'amine (0.8 mmol) est alors ajouté à la solution. Dans le cas de la diméthylamine, il se forme immédiatement un précipité; par contre, avec la pipéridine, il est nécessaire d'évaporer presque

TABEAU 1

DÉPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS OLEFINIQUES DE $[\text{RhcodL}_2]^+$

L	Observé	Littérature	Référence
Acétone	4.19	4.18	8
CH_3CN	4.50	4.38	8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	4.75	4.48	10
dma	3.95		
pip	3.95		
py	4.08	4.20	11
PPh_3	4.63	4.61	2
$\text{P}(\text{OPh})_3$	5.53	5.52	2
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	5.14		
AsPh_3	4.76	4.76	2

complètement la solution pour obtenir un précipité. Dans les deux cas le précipité est filtré, lavé avec de l'éther et séché sous vide. Rendement $\approx 70\%$.

Préparation de $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{SbPh}_3]\text{ClO}_4$. A 120 mg (0.29 mmol) de $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$ dans 5 ml de chloroforme sont ajoutés 105 mg (0.29 mmol) de SbPh_3 dans 5 ml d'acétone. Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète, puis il est versé dans de l'éther de qui provoque la formation d'un précipité marron orangé. Le solide est alors filtré, lavé avec de l'éther et séché sous vide. Rendement: 180 mg (0.23 mmol) soit 80%.

(B) Systèmes $[\text{Rh}(\text{nbđ})_2]^+ \text{L}$

(a) *Nitriles, triphénylarsine et triphénylstibine.* Nos résultats avec la triphénylarsine et la triphénylstibine n'ayant fait que confirmer des travaux déjà publiés [2], nous ne donnerons ici que ceux concernant les nitriles. Nous choisirons de présenter le cas de l'acétonitrile puisque la réaction peut être suivie à la fois en examinant le signal RMN des protons du diène et du nitrile. Avec ce système, il y a échange rapide du diène et du nitrile entre les différentes espèces en solution. Nous n'observons donc en RMN que 4 signaux (1 pour le nitrile et 3 pour le norbornadiène) et cela quelle que soit la quantité de nitrile présente. Toutefois, la position de ces différents signaux varie avec le rapport L/Rh (Fig. 2). On observe une très nette cassure pour un rapport L/Rh = 1 qui correspond à la formation de $[\text{Rh}(\text{nbđ})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (puisqu'il n'y a pas de libération de norbornadiène).

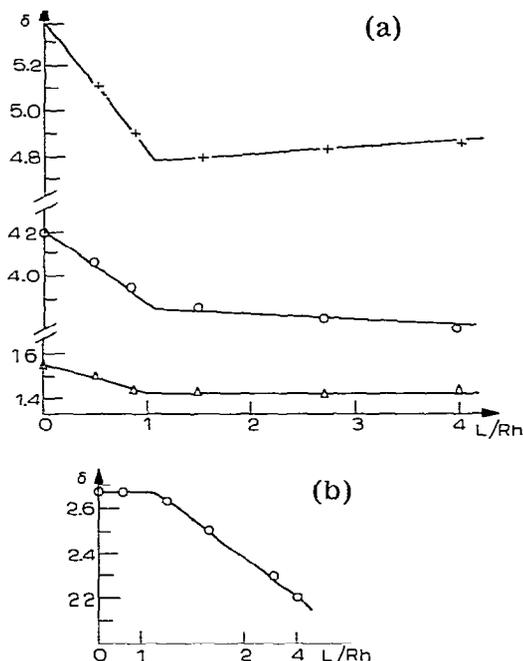


Fig. 2. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbđ})_2]^+ \text{CH}_3\text{CN}$: Position des différents pics du nbđ (+: =CH , o: -CH , Δ : CH_2) en fonction de L/Rh. (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbđ})_2]^+ \text{CH}_3\text{CN}$: Position du pic CH_3CN en fonction de L/Rh.

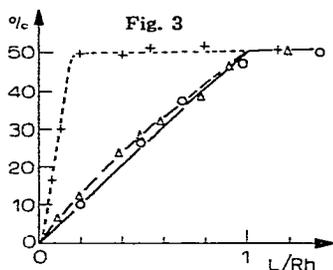


Fig. 3. Systèmes $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{PR}_3$: Proportion de nbd libéré en fonction de L/Rh (○: PPh_3 , +: $\text{P}(\text{OPh})_3$, Δ: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$).

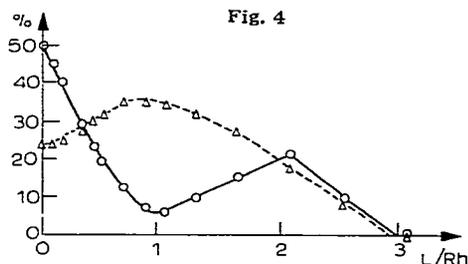


Fig. 4. Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{P}(\text{NMe}_2)_3$: Evolution de la quantité relative des différents pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (○: pic situé entre 5.0 et 5.4 ppm; Δ: pic situé entre 3.8 et 4.2 ppm).

Il est nécessaire d'attendre plusieurs jours avec des rapports $L/\text{Rh} \approx 4$ pour observer la libération du norbornadiène et la formation de $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$.

Si, avec la triphénylarsine et la triphénylstibine, les complexes pentacoordinés peuvent être isolés sans difficulté [2], il n'en est pas de même pour ceux avec les nitriles que nous n'avons pu obtenir, que mélangé avec les complexes tétra-coordinés $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{ClO}_4$; l'évaporation du chloroforme ou l'addition d'un solvant de précipitation (éther) provoque la libération partielle du norbornadiène.

(b) *Phosphines.* Avec ces coordinats, la libération d'une des deux molécules de norbornadiène du complexe est terminée pour $L/\text{Rh} \leq 1$ (Fig. 3).

L'absence d'échange rapide de coordinat entre les complexes existant en solution permet de suivre la composition du milieu réactionnel par l'évolution de la surface relative des pics des divers protons. Ainsi dans le cas du système avec $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (Fig. 4), on observe pour $0 < L/\text{Rh} < 1$, la disparition progressive du complexe de départ caractérisé par les pics à 5.33 et 4.17 ppm et son remplacement par un composé dont les protons $=\text{CH}$ et >CH présentant un signal quasi unique à 3.93 ppm. Puis, lorsque $1 < L/\text{Rh} < 2$, le nouveau composé disparaît à son tour pour être remplacé par un complexe caractérisé par des pics à 5.03 et 3.93 ppm, complexe qui lui-même est décomposé au delà de $L/\text{Rh} = 2$ en libérant le norbornadiène.

Le cas du système avec PPh_3 est relativement semblable (Fig. 5a). Mais, si la disparition du complexe de départ peut être suivie par la diminution du pic à 5.33 ppm et si la croissance du pic à 4.50 ppm montre la formation de $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{PPh}_3\text{acétone}]^+$, il est ensuite très difficile de suivre l'apparition du complexe $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2]^+$ puisque les déplacements chimiques des protons du norbornadiène dans ce composé sont très voisins de ceux de $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{PPh}_3\text{acétone}]^+$. Nous avons toutefois noté de légères variations de la position des pics (Fig. 5b) qui reflètent cette transformation. (La largeur des pics ne nous a pas permis de différencier suffisamment les massifs pour évaluer les quantités relatives des deux complexes).

Enfin dans le cas de $\text{P}(\text{OPh})_3$, l'étude a été gênée par la faible solubilité de $[\text{Rh}(\text{nbd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]^+$ dans le mélange chloroforme- d_1 /acétone- d_6 . Il est toutefois possible de suivre l'évolution des pics suivants (Fig. 6a): 5.33 ppm (protons $=\text{CH}$ de $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+$), 4.83 ppm (protons $=\text{CH}$ de $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{P}(\text{OPh})_3\text{S}]^+$), 3.97 et 2.63 ppm (protons $=\text{CH}$ et >CH de $[\text{Rh}(\text{nbd})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]^+$) ainsi que 5.17

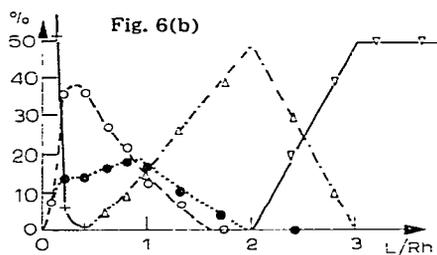
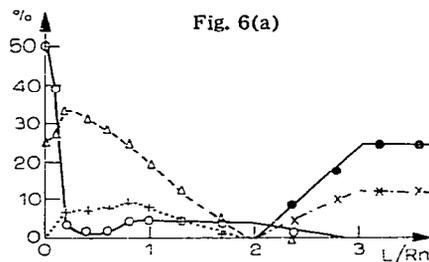
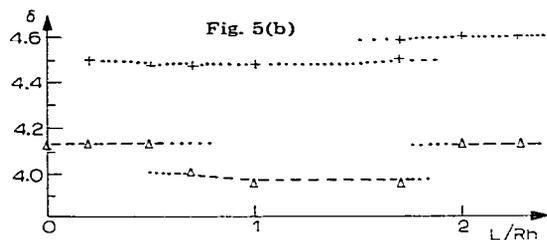
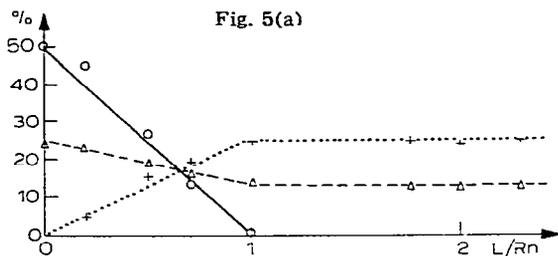


Fig. 5. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{PPh}_3$: Evolution de la quantité relative des différents pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (O: pic situé à 5.3 ppm, +: pic situé entre 4.5 et 4.6 ppm, Δ: pic situé entre 4.0 et 4.2 ppm). (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{PPh}_3$: position des pics des protons $=\text{CH}$ et $>\text{CH}$ du nbd complexé en fonction du rapport L/Rh .

Fig. 6. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{P}(\text{OPh})_3$: Evolution de la quantité relative des différents pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (O: pic situé entre 5.1 et 5.3 ppm, +: pic situé à 4.83 ppm, Δ: pic situé entre 3.7 et 4.0 ppm, ●: pic situé à 3.97 ppm, X: pic situé à 2.63 ppm). (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{P}(\text{OPh})_3$: Quantité relative des différentes espèces en fonction de L/Rh (+: $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+$, O: $[\text{Rh}(\text{nbdS}_2)]^+$, ●: $[\text{Rh}(\text{nbdLS})]^+$, Δ: $[\text{Rh}(\text{nbdL}_2)]^+$, ▽: $[\text{Rh}(\text{nbdL}_3)]^+$).

ppm (protons $=\text{CH}$ de $[\text{Rh}(\text{nbd}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2)]^+$). Le massif situé entre 4.20 et 3.70 ppm est attribuable aux autres protons. (Les variations de position et de surface relative ne permettent pas d'évaluer les proportions des complexes présents à partir de ce pic). Par contre de la variation des autres pics, nous avons déduit la quantité relative des différentes espèces présentes dans le milieu (Fig. 6b) en tenant compte du fait que le précipité observé entre $1 < L/\text{Rh} < 3$ est essentiellement formé de $[\text{Rh}(\text{nbd}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2)]^+$.

Nous avons effectué la synthèse de certains de ces complexes. Ainsi, nous avons obtenu le spectre RMN de $[\text{Rh}(\text{nbdS}_2)]^+$ en faisant réagir le complexe $(\text{RhCl}(\text{nbd})_2)$ avec du perchlorate d'argent dans une solution $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{COCD}_3$. De plus, quelques temps avant la publication par une équipe canadienne de la synthèse de $[\text{Rh}(\text{nbdPPH}_3\text{acétone})\text{PF}_6]$ [3], nous avons nous même obtenu la série des composés $[\text{Rh}(\text{nbdLacétone})\text{ClO}_4]$ par une méthode similaire en faisant réagir les complexes $[\text{RhCl}(\text{nbdL})]$ dans le chlorure de méthylène avec du perchlorate d'argent dans l'acétone. La filtration du chlorure d'argent puis l'addition d'éther à la solution concentrée sous vide conduit à l'obtention d'un précipité. Dans le cas du composé avec $\text{P}(\text{OPh})_3$, le complexe $[\text{RhCl}(\text{nbdP}(\text{OPh})_3)_3]$ ne pouvant être isolé [1], il a été préparé "in situ" par réaction de $(\text{RhCl}(\text{nbd})_2)$ avec deux moles de $\text{P}(\text{OPh})_3$.

Les analyses élémentaires de ces différents composés se sont révélées conformes aux valeurs théoriques et leurs spectres RMN correspondant à ceux observés dans les systèmes $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{L}$.

TABLEAU 2
 DEPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS =CH ET ≡CH DANS LES COMPLEXES OBSERVES DANS LES SYSTEMES [Rh(nbd)₂]⁺ L

	L	acétone	CH ₃ CN	C ₆ H ₅ CN	dma	pip	py	PPh ₃	P(OPh) ₃	P(NMe ₂) ₃	AsPh ₃	SbPh ₃
[Rh(nbd) ₂ L] ⁺			3.78 3.88	4.88 3.86	5.47	5.42	3.83 4.05	ins.			4.58 3.50	4.40 4.13
[Rhnbdl] ⁺					3.92 3.80	3.70 3.35	4.13 4.03	4.50 4.02	4.83 4.00	3.93 3.94		
[Rhnbdl ₂] ⁺		3.82	4.25	4.52	3.92	3.86	4.17	4.56	5.17	5.03		
[Rhnbdl ₃] ⁺		3.77	3.98	3.99	3.92	3.83	4.08	4.15	3.77 3.97	3.93		
									2.63			

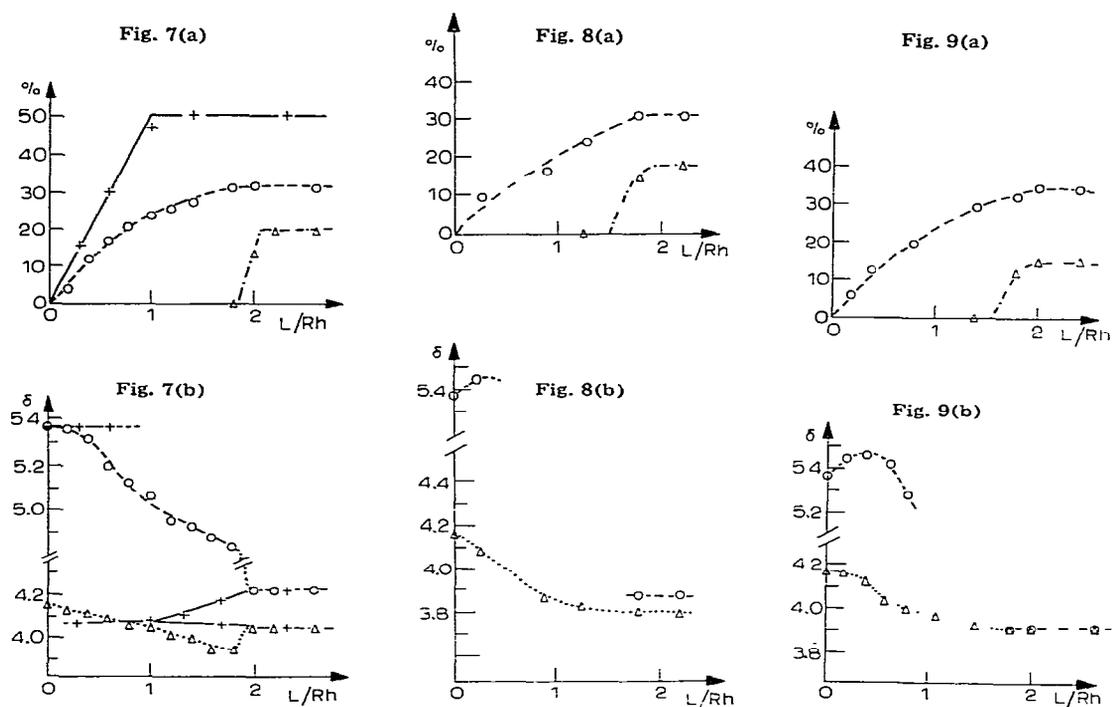


Fig. 7. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{py}$: Proportion de nbd libéré en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre: \circ : nbd dimérisé, Δ : nbd libre; à l'équilibre: +: nbd dimérisé). (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{py}$: Position des pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre: \circ : $=\text{CH}$, Δ : $\rightarrow\text{CH}$; à l'équilibre: +).

Fig. 8. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{pip}$: Proportion de nbd libéré en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre) (\circ : nbd dimérisé, +: nbd libre). (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{pip}$: Position des pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre) (\circ : $=\text{CH}$, Δ : $\rightarrow\text{CH}$).

Fig. 9. (a) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{dma}$: Proportion de nbd libéré en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre) (\circ : nbd dimérisé, +: nbd libre). (b) Système $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]^+ \text{dma}$: Position des pics du nbd complexé en fonction de L/Rh (en absence d'équilibre) (\circ : $=\text{CH}$, Δ : $\rightarrow\text{CH}$).

(c) *Amines*. L'échange rapide de coordinaat entre les molécules de complexes fait que nous n'observons qu'un pic moyen pour chaque type de protons du norbornadiène.

Si l'addition d'aminé s'effectue en continu sans attendre l'équilibre, on obtient par exemple dans le cas de la pyridine, en fonction du rapport L/Rh , la courbe dans la Fig. 7a pour la libération du norbornadiène et la courbe de la Fig. 7b pour la position des pics correspondant aux protons du diène complexé. Par contre, si l'on attend l'équilibre, on a les courbes 7a et 7b. Ces courbes peuvent être expliqué par les réactions décrites précédemment (Schéma 2). De même, hors équilibre, avec la pipéridine et la diméthylamine, on obtient les courbes des Fig. 8 et 9.

Nous n'avons pu isoler les complexes $[\text{Rh}(\text{nbdLS})\text{ClO}_4]$ car ils sont trop instables, mais nous avons pu obtenir leur spectre en solution en faisant réagir les complexes $[\text{RhCl}(\text{nbdL})]$ avec AgClO_4 .

(d) *Autre produit isolé: [Rh(nbd)₂PPh₃]ClO₄.* Ce produit a été obtenu en faisant réagir 0.1 ml de norbornadiène avec une solution contenant 79 mg (0.20 mmol) de [Rh(nbd)₂]ClO₄ et 53 mg de PPh₃ dans 1 ml de chloroforme. Le précipité qui se forme après quelques minutes est filtré, lavé avec un peu de chloroforme et séché. Rendement: 105 mg (0.14 mmol) soit 70%.

(e) *Spectres RMN des différents complexes.* Les valeurs des déplacements chimiques des pics correspondant aux différents protons du norbornadiène dans les complexes observés se trouvent dans le Tableau 2.

Nota bene. Les analyses élémentaires qui ont été faites par Monsieur Dorme du Centre de Spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie que nous tenons à remercier, montrent que ces produits explosent au chauffage.

Bibliographie

- 1 B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 155.
- 2 R.R. Shrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3089.
- 3 B.R. James, R.H. Morris et K.J. Reimer, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 2353.
- 4 P.E. Garrou et G.E. Hartwell, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 445.
- 5 G. Mestroni, P. Camus et G. Zassinovich, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 119.
- 6 J.N. Crosby et R.D.W. Kemmit, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 277.
- 7 R. Ugo, F. Bonati et M. Fiore, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 463.
- 8 M. Green, T.A. Kuc et S.H. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2334.
- 9 J.M. Bellerby et M.J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1281.
- 10 M. Green, T.A. Kuc et S.H. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 832.
- 11 B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 423.