

## Preliminary communication

---

### CHIMIE DES COMPLEXES NITROSYLES

#### II\*. FORMATION DU CATION $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^+$ PAR PROTONATION D'UN HYDRURE NITROSYLE DU FER. DECOMPOSITION PAR TRANSFERT DE NO

J.L.A. ROUSTAN\*, J.Y. MEROUR et A. FORGUES

*Département de Chimie, Faculté des Sciences et de Génie, Université d'Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada)*

(Reçu le 22 septembre 1979)

#### Summary

Protonation of the hydride  $\text{HFe}(\text{CO})(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  yields the very reactive cation  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^+$  which reacts in the solid state with  $\text{Br}^-$  or CO. In solution it decomposes according to a NO transfer reaction. Kinetic stabilisation is enhanced by coordination with  $\text{CH}_3\text{CN}$ , although the nitrile ligand is very labile.

---

L'intérêt que nous portons aux complexes nitrosyles, en particulier ceux du fer [1] comme précurseurs d'espèces catalytiques [2], nous a conduit à rechercher des voies d'accès à des espèces potentiellement insaturées afin de préciser leurs modes de décomposition et de rechercher les conditions réalisant leur stabilisation cinétique.

Dans cette optique a été mise en oeuvre la réaction de protonation de l'hydruire I [1] (Schéma 1) par  $\text{HBF}_4$  anhydre [3] (II) (2 équivalents) dans le mélange THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  (1/1) à 0°C. La réaction se traduit par un dégagement d'hydrogène V (caractérisé par spectrométrie de masse\*\* et la précipitation du complexe ionique IV (Rdt. 86%), la nature des produits formés suggère la formation intermédiaire du dihydruire III. IV peut aussi être obtenu en effectuant la protonation sur une suspension de I dans l'éther.

Le milieu doit être parfaitement anhydre, la présence d'eau entraîne la décomposition d'une suspension de IV dans le THF en dinitrosyle VII (comme seul composé contenant des ligandes CO et/ou NO) avec dégagement de CO (l'ab-

---

\*Pour la partie I voir réf. 1.

\*\*Pour l'analyse des gaz par spectrométrie de masse, la réaction considérée est effectuée directement dans le système d'injection de l'appareil.





58.9; H, 4.1; N, 1.6; P, 7.9.  $C_{37}H_{30}FeINO_2P_2$  calc.: C, 58.1; H, 3.9; N, 1.8; P, 8.1%. IR (KBr)  $\nu(CO)$  1925s,  $\nu(NO)$  1700s) avait été formé en solution auparavant [4]. Par réaction avec  $AgPF_6$  dans l'acétone en présence de  $CH_3CN$ , les halogénures sont reconvertis en cation VIII (contre-ion  $PF_6^-$ ) avec précipitation simultanée de l'halogénure d'argent correspondant. En l'absence d'acétonitrile on constate à nouveau une réaction de décomposition.

Enfin, bien que ce qui précède démontre la sensibilité de l'hydrure I vis à vis de  $HBf_4$ , nous avons pu préparer cet hydrure dans le THF en protonant l'anion  $Fe(CO)_3NO^-$  par une quantité limitée (1.3 équivalent) de  $HBf_4$  en présence de II équivalents de triphényl phosphine (Rdt. 50% comparé à 65% par la méthode précédemment utilisée [1]).

De la même manière a été obtenu le nouvel hydrure XII  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2-P(C_6H_5)_2]Fe(CO)(NO)H$  (Rdt. 65%, IR ( $\nu\text{ cm}^{-1}$ ) ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO)$  1940s,  $\nu(NO)$  1710s; RMN ( $\delta$  ppm,  $J$ (Hz)):  $\delta(C_6H_5)$  7.86–6.82 (multiplet),  $\delta(CH_2)$  2.04 (doublet,  $J(P-H)$  18 Hz),  $\delta(Fe-H)$  –3.35 (triplet,  $J(P-H)$  26 Hz), solvant  $CDCl_3$ ).

Il se différencie de I à la fois par ses réactions avec les acides conduisant dans tous les cas à une décomposition (formation du dinitrosyle correspondant) et par sa stabilité vis à vis de CO (aucune réaction pendant 12 h) alors que I se décompose rapidement [1], la formation d'un intermédiaire, qui pourrait être  $HFe(CO)_2NO(P(C_6H_5)_3)$  (THF:  $\nu(CO)$  2020, 1960;  $\nu(NO)$  1755  $\text{cm}^{-1}$ ), a été mise en évidence récemment. Ces dernières réactions seront présentées plus en détail ultérieurement, mais il convient de remarquer dès maintenant que cette instabilité vis à vis de CO contraste avec l'inertie des hydrures de cobalt contenant des ligandes phosphorés [14] quand ils sont placés dans les mêmes conditions.

## Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie du Canada ainsi que l'Université d'Ottawa pour l'aide financière apportée sous forme d'octrois et d'une bourse d'échange France-Canada accordée à l'un d'entre nous (J.Y.M).

## Références

- 1 J.L. Rouston et A. Forgues, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 2 J.L. Rouston, F. Houlihan et J.Y. Mèrour, *Tetrahedron Lett.*, sous presse.
- 3 J.E. Mahler, D.H. Gibson et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3959.
- 4 W. Eamon Caroll, F.A. Deeney et F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1430.
- 5 B.F.G. Johnson et J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1268.
- 6 C.B. Ungermann et K.G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3862.
- 7 A. Sacco, G. Vasapollo et P. Giannocaro, *Inorg. Chim. Acta*, **32** (1979) 171.
- 8 B.N. Storhoff et H.C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **23** (1977) 1.
- 9 R.H. Reimann et E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 808.
- 10 D. Drew, D.J. Darensbourg et M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1579.
- 11 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1009.
- 12 G. Piazza et G. Paliani, *Z. Phys. Chem.*, **71** (1970) 91.
- 13 C.H. Banford et M. Coldbeck, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 4.
- 14 H.L. Conder, A.R. Courtney et D. DeMarco, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1606.
- 15 D.L. Regger, D.J. Fauth et M.D. Diukes, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) 217.