

### Preliminary communication

---

## UTILISATION DES DERIVES ( $\eta^6$ -ARENE)(PHOSPHINE)DICHLORO-RUTHENIUM(II) POUR LA PREPARATION DE NOUVEAUX COMPLEXES HETEROTRINUCLEAIRES $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$

DENIS F. JONES, ULRICH OEHMICHEN, PIERRE H. DIXNEUF\*

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

TIMOTHY G. SOUTHERN, JEAN-YVES LE MAROUILLE et DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 25 juillet 1980)

### Summary

The reaction of  $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(\text{arene})$  derivatives with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  leads to partial dehalogenation and displacement of the coordinated arene and affords the trimetallic compounds  $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$  as the major products. The  $\ddagger$  X-ray diffraction study of a single crystal of  $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C-t-Bu})_2$  establishes a bent-chain Ru—Fe—Ru arrangement with two chloro groups bridging the ruthenium atoms and holding them at a distance of 3.185(2) Å.

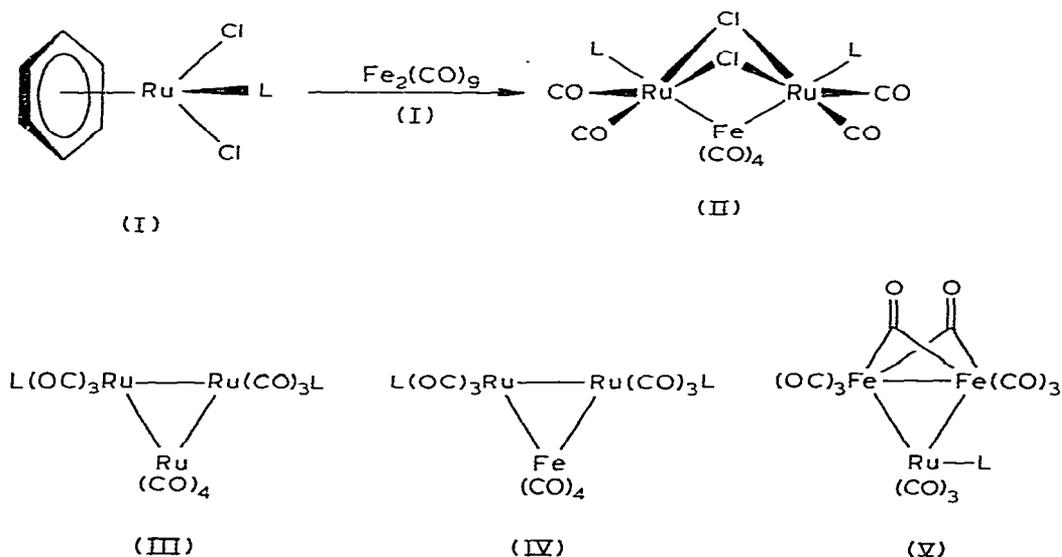
### Introduction

La mise en évidence d'interactions originales entre des molécules simples et plusieurs atomes métalliques liés entre eux a récemment montré l'intérêt des complexes polymétalliques [1]. Parallèlement, des complexes hétéropolynucléaires, en particulier ceux contenant à la fois des atomes de ruthénium et de fer, ont pu conduire à des espèces catalytiques plus actives que celles provenant de leurs homologues homopolynucléaires [2]. Cependant peu de dérivés contenant des liaisons ruthénium—fer ont pu être décrits malgré l'existence de voies d'accès à des composés hétéropolymétalliques [3]. Le but de cette note est de signaler une méthode générale de préparation de nouveaux complexes contenant l'entité originale  $(\mu\text{-Cl})_2\text{Ru}_2\text{Fe}$  à partir de dérivés mononucléaires du ruthénium(II).

## Résultats et discussions

Alors qu'une déhalogénéation complète se produit lorsque les dérivés  $\text{RuCl}_3$  et  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$  sont traités avec  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [4], nous avons montré que les dérivés Ia et Ib, d'accès facile [5], traités avec deux équivalents de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , dans le benzène et à température ambiante conduisent principalement aux produits de déhalogénéation partielle IIa et IIb, respectivement. Les dérivés II, orange et stables à l'air, sont isolés par chromatographie sur couche épaisse de silica-gel: IIa (33%;  $F$  210–215°C; IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2058, 2025 et 1983 (large et intense)  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.60 ppm (d),  $^2J(\text{PH})$  10.0 Hz) et IIb (40%;  $F$  195–198°C; IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2058, 2025 et 1987 (large et intense)  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cette réaction constitue une méthode générale de préparation de composés hétéropolymétalliques  $(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Fe}(\text{CO})_4)\{\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})\}_2$  et représente le premier exemple de complexe fer-ruthénium carbonyle possédant des ponts halogéno. C'est aussi une nouvelle voie d'accès aux dérivés de type  $\text{M}_3\text{X}_2\text{L}_{10}$ : le dérivé  $\text{Os}_3\text{Cl}_2(\text{CO})_{10}$  [6] a pu être préparé par une voie qui ne peut être appliquée à la formation des complexes II.



SCHEMA 1.  $\alpha = \text{PMe}_3$ ;  $b = \text{PPh}_3$ ;  $c = \text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C-t-Bu}$ .

À côté des dérivés IIa et IIb les produits de déhalogénéation totale ont pu être isolés en faible quantité (5–10%):  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$  (IIIa et IIIb),  $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{10}\text{L}_2$  (IVa et IVb) et  $\text{RuFe}_2(\text{CO})_{11}\text{L}$  (Va et Vb). Les composés Va et Vb possèdent deux carbonyles pontés: Va (1838, 1804  $\text{cm}^{-1}$ ) et Vb (1824, 1802  $\text{cm}^{-1}$ ). Les dérivés III, IV et V qui donnent des analyses satisfaisantes ont été identifiés sur la base d'informations infra-rouge [4] et de spectrométrie de masse.

La réaction décrite permet d'obtenir des dérivés II pour lesquels un ligand phosphoré est sélectivement lié à chaque atome de ruthénium. Elle peut être appliquée pour des ligands phosphorés porteurs du groupement insaturé acétylénique. Ainsi à partir du dérivé Ic, le complexe IIc qui possède deux groupe-

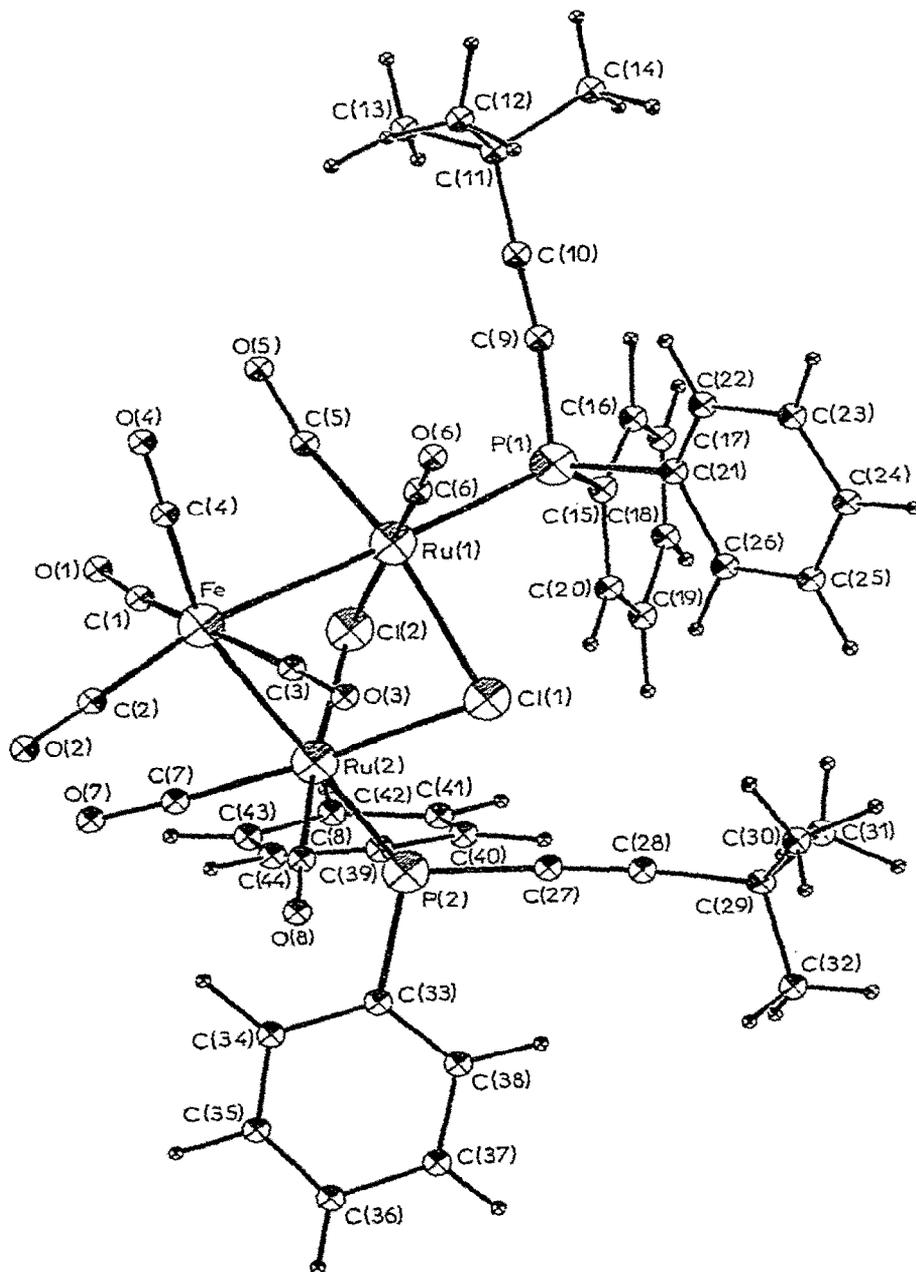


Fig. 1. Structure moléculaire de  $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_9[\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C-t-Bu}]_2$ . Longueurs de liaisons (Å): Fe—Ru(1) 2.808(3); Fe—Ru(2) 2.809(3); Ru(1)—P(1) 2.374(5); Ru(2)—P(2) 2.383(5); Ru(1)—Cl(1) 2.473(4); Ru(1)—Cl(2) 2.454(4); Ru(2)—Cl(1) 2.468(5); Ru(2)—Cl(2) 2.465(5), Ru(1)/Ru(2) 3.185(2). Angles de liaisons: Ru(1)—Fe—Ru(2) 69.07(4); Ru(1)—Cl(1)—Ru(2) 80.3(2); Ru(1)—Cl(2)—Ru(2) 80.7(1); Fe—Ru(1)—P(1) 176.1(1); Fe—Ru(2)—P(2) 174.3(1)°.

ments acétyléniques non coordinés ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2185  $\text{cm}^{-1}$ ) et équivalents en solution (RMN ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $\text{CMe}_3$ : 1.35 ppm (singulet)) a également pu être isolé (30%;  $F$  183–184°C; IR ( $\text{CHCl}_3$ ) 2060, 2030 et 1989 (large et intense)  $\text{cm}^{-1}$ ).

La structure de l'entité  $\text{FeRu}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$  des dérivés II a été déterminée par diffraction des rayons X d'un monocristal du dérivé  $\text{FeRu}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C-t-Bu})$  (IIc). Le complexe IIc cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ , avec comme paramètres  $a$  12.103(1) Å,  $b$  21.618(7) Å,  $c$  17.949(5) Å,  $\beta$  97.876(27)° et  $V$  4652 Å<sup>3</sup> ( $Z = 4$ ,  $d(\text{calc.})$  1.55  $\text{g cm}^{-3}$ ). L'enregistrement de 3520 réflexions indépendantes non nulles dans l'espace réciproque limité à  $1^\circ < \theta < 28^\circ$  a été effectué avec un diffractomètre NONIUS CAD-4 ( $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ ). L'affinement conduit à une valeur de 0.083 à la fois pour  $R = \Sigma[|F_o| - |F_c|]/\Sigma|F_o|$  et  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2}$ .

La structure moléculaire de IIc (Fig. 1) indique que l'atome de fer est lié de façon équivalente aux deux atomes de ruthénium. Fe—Ru(1): 2.803(3) Å et Fe—Ru(2): 2.809(3) Å avec un angle Ru—Fe—Ru faible (69.07(4)°). Ces distances Fe—Ru sont légèrement plus grandes que celle observée (2.703 Å) pour la liaison Fe—Ru non pontée dans le composé tétranucléaire  $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$  [7]. Il est particulièrement remarquable que les deux atomes de phosphore soient en position *trans* de chaque liaison Fe—Ru et que les deux atomes de chlore et le groupement  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  qui établissent des ponts entre les deux atomes de ruthénium les maintiennent à une distance très courte (3.185(2) Å), bien qu'on ne puisse attendre une liaison directe Ru—Ru.

Le potentiel synthétique de ce nouvel assemblage  $\text{FeRu}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$  dans les complexes II doit dépendre de la possibilité de modification des groupements pontants et de la répercussion sur la réactivité au niveau des atomes de ruthénium.

Les auteurs remercient P. Guenot pour son assistance et la D.G.R.S.T. pour l'attribution d'une bourse à D.F. Jones.

## Bibliographie

- 1 R.D. Adams, N.M. Golemski et J.P. Selegue, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5862; M. Cowie, J.T. Mague et A.R. Sanger, *ibid.*, 100 (1978) 3628; C. Choo Yin et A.J. Deeming, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 123; M.A. Andrews et H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7238 et 7255 et réf. citées.
- 2 C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R.G. Pearson, R.G. Rinker et P.C. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5922.
- 3 W.L. Gladfelter et G.L. Geoffroy, *Advan. Organometal. Chem.*, Vol. 13 (1980) 207.
- 4 D.B.W. Yawney et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 502.
- 5 R.A. Zelonka et M.C. Baird, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3063.
- 6 A.J. Deeming, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 897.
- 7 C.J. Gilmore et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 1463.