

Preliminary communication

NOUVEAUX COMPLEXES HETEROBINUCLEAIRES A LIAISON RUTHENIUM-COBALT PONTEE PAR UN GROUPEMENT DIPHENYLPHOSPHIDO

RACHID REGRAGUI et PIERRE H. DIXNEUF

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (ERA CNRS No. 477), Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 25 juillet 1982)

Summary

The reaction of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Cl})(p\text{-cymene})$ with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF leads to the formation of the heterobimetallic $\text{RuCo}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7$ derivative, containing a diphenylphosphido-bridged Ru–Co bond. The π -areneruthenium complex $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{RuCO}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_4$ is obtained in addition to $\text{RuCo}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7$ by treatment of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{H})(p\text{-cymene})$ with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Introduction

L'étude de l'homologation catalytique du méthanol par des systèmes ruthénium-cobalt a permis de mettre en évidence récemment le rôle bénéfique du ruthénium comme agent d'activation ou de sélectivité lorsqu'il est combiné à des catalyseurs à base de cobalt carbonyle [1]. Malgré cet intérêt, peu de complexes à liaison ruthénium-cobalt ont été caractérisés, mis à part les dérivés binucléaire $\text{RuCo}(\text{CO})_6\text{C}_5\text{H}_5$ [2] et trinucléaire $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ [3] et quelques clusters carbonyles tétranucléaires [1,3–5]. Cette défaillance peut être due à la fois à la difficulté de disposer d'une source de fragment mononucléaire de ruthénium facilement accessible et à la fragilité des complexes ruthénium-cobalt.

Pour pallier à ces difficultés dans la recherche de voies d'accès à de nouveaux systèmes ruthénium-cobalt stables nous avons considéré, comme source de ruthénium, des complexes mononucléaires de type $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{arène})$ qui se sont révélés utiles pour la synthèse des complexes trinucléaires $\text{FeRu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ [6], et, comme élément stabilisant, des ligands L précurseurs de ponts diphenylphosphido qui ont montré leur utilité pour la stabilisation de liaisons métal-métal ou d'agrégats polymétalliques [7].

Le but de cette note est de décrire la synthèse de deux nouveaux complexes

bimétalliques à liaison ruthénium—cobalt et pont diphénylphosphido et leur voie d'accès par action dehalogénante de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur les complexes $\text{RuCl}_2\text{L}(p\text{-cymène})$ ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{Cl}$ et PPh_2H).

Résultats et discussion

Le dérivé I, obtenu par addition de chlorodiphénylphosphine au complexe dinucléaire $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$ [10] avec un rendement de 93%, a été déhalogéné par action de deux équivalents de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le THF à température ambiante. Un nouveau complexe orange se forme majoritairement et est isolé, par chromatographie sur colonne de gel de silice et cristallisation dans l'hexane, avec un rendement de 35% (p.f. 78–80°C).

Ce dérivé stable a été identifié au complexe bimétallique II (Schéma 1) à liaison Ru—Co et pont diphénylphosphido sur la base de la règle des 18 électrons et des données suivantes. Le spectre infrarouge (Nujol) indique la présence de carbonyles terminaux ($\nu(\text{CO})$): 2115, 2065, 2046, 2018, 1963 et 1940 cm^{-1}). Le spectre de masse montre le pic moléculaire m/e : 542 (M^+) et les pics correspondant à la perte successive de 7 carbonyles: la masse exacte de l'ion $[M - \text{CO}]^+$ a été déterminée (507.863, calculé pour m/e : $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{PCo}^{96}\text{Ru}$: 507.862). La RMN (^1H) montre la perte du ligand $p\text{-cymène}$ et la présence de groupements phényles ($\delta(\text{CDCl}_3)$: 7.33 ppm, PPh_2). La RMN (^{31}P) est particulièrement décisive: elle montre un seul signal large ($\delta(\text{CDCl}_3)$ 36°C: +184.8 ppm) à champ beaucoup plus faible que celui de H_3PO_4 pris comme référence externe. Ce résultat est compatible avec la présence d'un groupement phosphido pontant une liaison Ru—Co. En effet il a été montré [7,8] que le noyau ^{31}P d'un pont phosphido résonne à champ très faible lorsque l'angle M—P—M est faible et l'interaction M—M forte alors qu'il résonne à haut champ lorsque l'interaction M—M est faible et l'angle M—P—M grand [9].

La diphénylphosphine étant un autre précurseur possible de pont phosphido nous avons préparé, par addition de Ph_2PH au complexe $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$ [10], le dérivé $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{H})(p\text{-cymène})$ (III), (94%, RMN (^1H): $\delta(\text{CDCl}_3)$ ppm, 6.46 (d, HPPH_2 , $^1J(\text{PH})$ 411.9 Hz; 2.57 (sept, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.97 (s, CH_3); 1.37 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz)). Le complexe mononucléaire III, traité avec deux équivalents de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le THF à 25°C, conduit essentiellement à la formation de deux complexes séparés par chromatographie. Le produit majoritaire orange, élué le premier, est identifié au complexe hétérobinucléaire II et est obtenu avec un rendement de 30%. Le complexe minoritaire marron, isolé avec un rendement de 4% (p.f. 125–135°C dec.) est identifié au nouveau complexe arénique IV, à liaison Ru—Co et pont diphénylphosphido (Schéma 1). La structure de IV est basée (a) sur la présence de quatre bandes intenses d'absorption infrarouge correspondant à des carbonyles terminaux (IR (Nujol): 2000, 1958, 1925, 1915 cm^{-1}), (b) sur la mise en évidence par RMN (^1H) de la rétention de l'arène pour un groupement diphénylphosphido ($\delta(\text{CDCl}_3)$ ppm: 7.77 et 7.37 (m, PPh_2); 2.73 (sept, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.00 (s, CH_3); 1.33 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{HH})$ 7.0 Hz) et (c) sur le spectre de masse qui indique l'ion moléculaire m/e : 592 et les ions correspondant à la perte successive de quatre carbonyles et du $p\text{-cymène}$; la masse exacte de l'ion m/e 563.982 correspond à l'ion $[M - \text{CO}]^+$ (calculé pour $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{PCo}^{102}\text{Ru}$: 563.984). La caractérisation du complexe [arène]ruthénium-

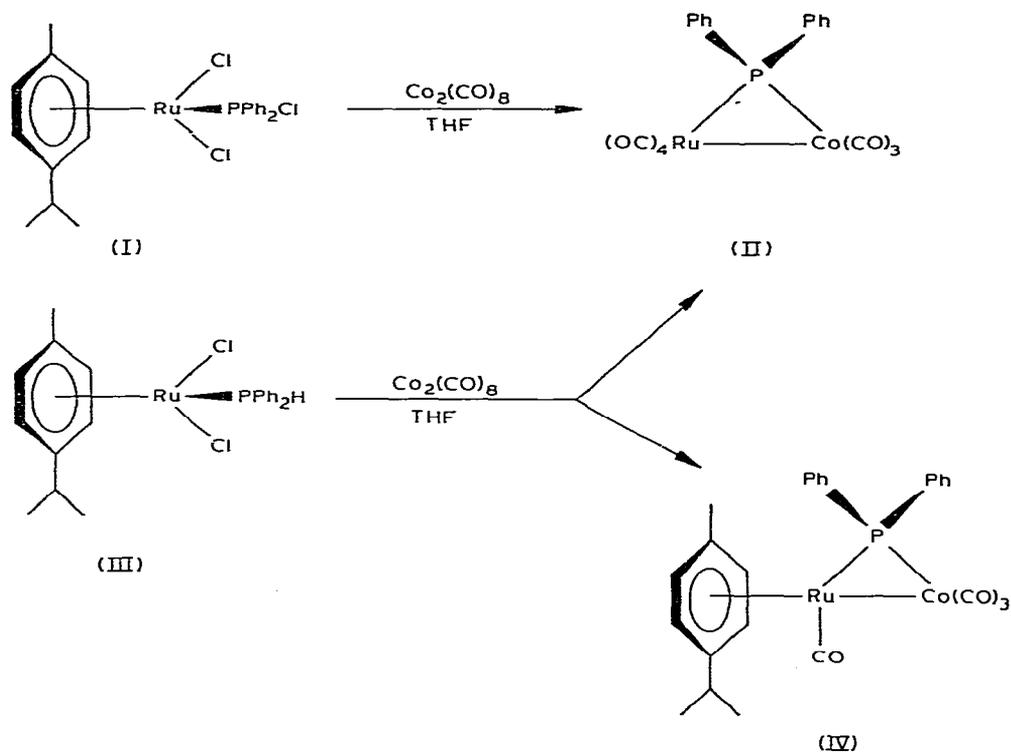


SCHÉMA 1

cobalt (IV) indique que la déhalogénéation du précurseur III est antérieure au déplacement de l'arène pour former le complexe hétérobimétallique à pont phosphido II.

Ces résultats mettent en évidence que l'action de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entraîne la déhalogénéation totale des dérivés $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PX})(p\text{-cymène})$ I et III et contrastent avec la réaction de déhalogénéation partielle des complexes $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$ par $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [6]. Ces résultats montrent que les dérivés I et III se comportent comme des sources équivalentes du fragment mononucléaire $[\text{Ru}-\mu\text{-PPh}_2]$ et sont de bons précurseurs du nouveau système hétérobimétallique II, à liaison Ru—Co stabilisée par un pont phosphido, dont nous étudions actuellement la réactivité.

Bibliographie

- 1 M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue et Y. Uchida, *Chem. Lett.*, (1981) 143.
- 2 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2321.
- 3 E. Roland et H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 679.
- 4 W.L. Gladfelter et G.L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 207 et réf. citées.
- 5 P.C. Steinhardt, W.L. Gladfelter, A.D. Harley, J.R. Fox et G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 332.
- 6 D.F. Jones, P.H. Dixneuf, T.G. Southern, J.Y. Le Marouille, D. Grandjean et P. Guenot, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3247.
- 7 A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163 et réf. citées.
- 8 A.J. Carty, F. Hartstock et N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1349.
- 9 C. Eaborn, K.J. Odell et A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 105.
- 10 M.A. Bennett et K.A. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 233.