

## INSERTION DE MONOXYDE DE CARBONE DANS LA LIAISON $\sigma$ METAL–CARBONE DE COMPLEXES CARBONYLE DU FER ET DU RUTHENIUM

M. PAŃKOWSKI et M. BIGORGNE

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005-Paris (France)*

(Reçu le 28 janvier 1983)

### Summary

CO insertion into M–CH<sub>3</sub> bonds of the carbonyl complexes *cis*-MX(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = I, CH<sub>3</sub>, CN, CN→B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; M = Fe, Ru) proceeds by *cis*-insertion of the CO group rather than by *cis*-migration of the CH<sub>3</sub> group.

### Résumé

L'insertion de CO dans la liaison M–CH<sub>3</sub> des complexes carbonyle *cis*-MX(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = I, CH<sub>3</sub>, CN, CN→B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; M = Fe, Ru) procède par le mécanisme de "cis-insertion du CO" et non celui de "cis-migration du groupe méthyle".

### Introduction

Le mécanisme de l'activation de la liaison  $\sigma$  métal–carbone et particulièrement celui de l'insertion de l'oxyde de carbone sont déterminants dans de nombreuses réactions catalytiques: polymérisation, hydroformylation des oléfines, synthèse Fischer–Tropsch. L'insertion du CO entre l'atome de métal et le groupe CH<sub>3</sub> donne M–CO–CH<sub>3</sub> par un processus intramoléculaire mettant en jeu les groupes CO et CH<sub>3</sub> en position *cis* [1,2]. Son mécanisme a jusqu'à présent été étudié sur deux métaux seulement: Mn et Fe.

Avec le manganèse, Noack et Calderazzo [1] ont fait réagir à 25°C <sup>13</sup>CO sous pression atmosphérique sur Mn(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub> et, au moyen des intensités des bandes IR  $\nu$ (CO), ont déterminé les proportions des complexes *cis*- et *trans*-Mn(COCH<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(<sup>12</sup>CO)<sub>4</sub> produits dans la réaction: ils en ont déduit que le mécanisme est une "cis-migration du groupe méthyle". Le même résultat a été obtenu plus récemment par Flood et al. [3] par étude de la réaction à 25°C de <sup>12</sup>CO sous pression (2 à 19 bars) sur *cis*-Mn(CH<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(<sup>12</sup>CO)<sub>4</sub>, le rapport, égal à 2, des

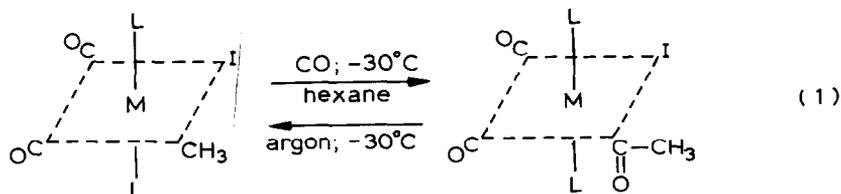
concentrations des complexes *cis*- et *trans*- $\text{Mn}(\text{COCH}_3)(^{13}\text{CO})^{12}\text{CO}_4$  étant mesuré au moyen des spectres RMN- $^{13}\text{C}$  du mélange.

Avec le fer, Brunner et Vogt [4] ont utilisé un complexe doué de pouvoir rotatoire,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-NCH}_3\text{-}(S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) de configuration absolue connue par son spectre CD. La carbonylation de ce composé par CO sous pression de 400 bars, à la température ordinaire pendant 5 jours, a fourni  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$  dont le spectre CD a aussi donné la configuration absolue par comparaison avec des complexes similaires: cette configuration est telle que seul un mécanisme d'insertion du CO dans la liaison Fe-CH<sub>3</sub> peut être postulé.

La carbonylation à basse température de complexes octaédriques du fer [5] et du ruthénium [6] *cis*- $\text{MX}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{CN}\rightarrow\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ), dont l'étude est présentée ici, permet de déterminer sans ambiguïté son cours cinétique indépendamment de son aspect thermodynamique, et donc d'en déduire le mécanisme.

## Résultats et discussion

1. Quand on fait barboter CO dans une solution hexanique de *cis*- $\text{MI}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) portée à  $-30^\circ\text{C}$ , on obtient rapidement un seul produit *cis*- $\text{MI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ :



Les configurations géométriques de ces deux complexes ont été déterminées par mesure du moment dipolaire [5], en RMN (Tableau 2) par les valeurs des constantes de couplage  $J(\text{P-H})$  et la forme du signal  $\text{PMe}$  ainsi que par les valeurs des constantes de couplage  $^3J(\text{P-H})$  et la forme du signal  $\text{MMe}$ , indiquant que les phosphines sont *trans* entre elles [8,9], et en IR (Tableau 1) par l'existence de deux bandes C-O d'égale intensité (CO en *cis*) ainsi que par l'existence de deux bandes satellites ( $^{13}\text{CO}$ ) attachées à chacune de ces deux bandes C-O: les deux bandes satellites sont dues à ce que dans chacune des molécules les deux liaisons C-O n'ont pas le même environnement. Les spectres RMN et IR du composé acétyle ont été pris à une température inférieure à  $-30^\circ\text{C}$ .

La réaction est réversible: un courant d'argon, chassant le CO dissous dans l'hexane, ramène le système à son état initial. Des résultats analogues sont obtenus avec les molécules marquées (éq. 2 et 3).

Il a été vérifié que la réaction 2 poursuivie à  $-30^\circ\text{C}$  sur une longue période, environ 6 h, ne conduit pas à un composé plus substitué en  $^{13}\text{CO}$ : il n'y a pas d'échange isotopique, comme on peut vérifier que cela se produit avec les CO terminaux de  $\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_5$  traité par  $^{13}\text{CO}$  à température ordinaire.

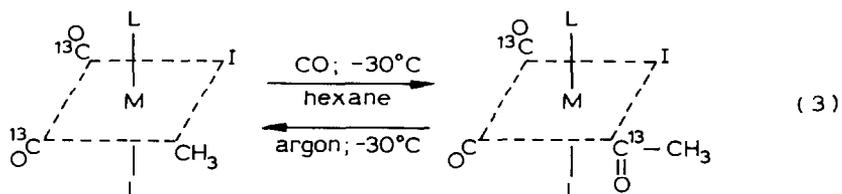
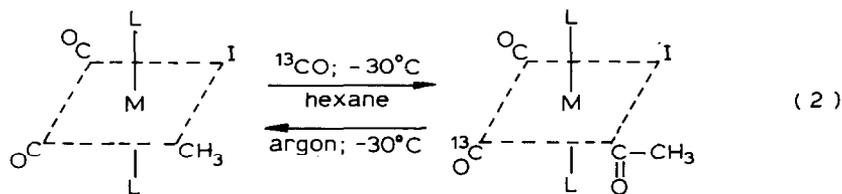
Cet ensemble de réactions montre de façon indubitable que dans ces complexes l'addition du CO se fait par l'intermédiaire du CO coordonné en position *cis* du

TABLEAU I

FRÉQUENCES ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES BANDES IR  $\nu(\text{CO})$  DES COMPLEXES  $\text{MX}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$  ET  $\text{MX}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{L} = \text{PMe}_3$ )

		<i>sym.</i>	<i>asym.</i>	acetyl	CN
$\text{FeI}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ bandes satellites	<i>cis</i> <sup>c</sup>	1999.5 F	1940.5 F		
		1987.5 tf	1915.0 tf		
		1977.5 tf	1904.5 tf		
$\text{FeI}(\text{CH}_3)(^{13}\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	1952.5 F	1895.0 F		
$\text{Fe}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	1976.5 F	1912.5 F		
$\text{FeI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>b</sup>	<i>cis</i>	2012.0 F	1959.0 F	1595 m	
$\text{FeI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>trans</i> <sup>c</sup>	2043.0 f	1962.0 F	1604 m	
$\text{FeI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})(^{13}\text{CO})\text{L}_2$	<i>cis</i>	1992.5 F	1933.0 F	1595 m	
$\text{FeI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})(^{13}\text{CO})\text{L}_2$	<i>trans</i>	2033.0 f	1943.0 TF	1604 m	
			1927.0 TF		
$\text{FeI}(^{13}\text{COCH}_3)(^{13}\text{CO})(\text{CO})\text{L}_2$ <sup>b</sup>	<i>cis</i>	2001.5 F	1923.0 F	1557 m	
$\text{FeI}(^{13}\text{COCH}_3)(^{13}\text{CO})(\text{CO})\text{L}_2$	<i>trans</i>	2033.0 f	1943.0 TF	1568 m	
			1927.0 TF		
$\text{Fe}(\text{CN})(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>a</sup>	<i>cis</i>	2004.0 F	1951.0 F		2105 f
$\text{Fe}(\text{CN})(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>a</sup>	<i>cis</i>	2021.0 F	1965.0 F	1607 m	2105 f
$\text{Fe}(\text{CNBPh}_3)(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>a</sup>	<i>cis</i>	2012.0 F	1963.0 F		2172 f
$\text{Fe}(\text{CNBPh}_3)(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>a</sup>	<i>cis</i>	2029.0 F	1983.0 F	1607 m	2172 f
$\text{Fe}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	1980.5 F	1915.0 F	1620 m	
$[\text{Fe}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_3\text{L}_2]\text{BPh}_4$ <sup>d</sup>	<i>mer</i>	2088.0 f	2011.0 TF	1645 m	
		2026.0 F			
$\text{RuI}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	2021.5 F	1955.0 F		
$\text{RuI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ <sup>b</sup>	<i>cis</i>	2037.0 F	1977.0 F	1595 m	
$\text{RuI}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>trans</i>	2077.0 f	1986.5 TF	1610 m	
$\text{Ru}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	1996.5 F	1931.5 F		
$\text{Ru}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$	<i>cis</i>	2004.5 F	1939.0 F	1615 m	

<sup>a</sup> Solvant hexane sauf:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>b</sup>  $-30^\circ\text{C}$ . <sup>c</sup> *cis*: CO en *cis*; *trans*: CO en *trans*. <sup>d</sup> Solide en vaseline (Perkin-Elmer 225), tf: très faible; f: faible; m: moyen; F: fort; TF: très fort.



groupe  $\text{CH}_3$ , lequel s'insère dans la liaison  $\text{M}-\text{CH}_3$ . Le mécanisme de cette addition est donc du type de *cis*-insertion et non de *cis*-migration qui se ferait par déplacement

TABLEAU 2

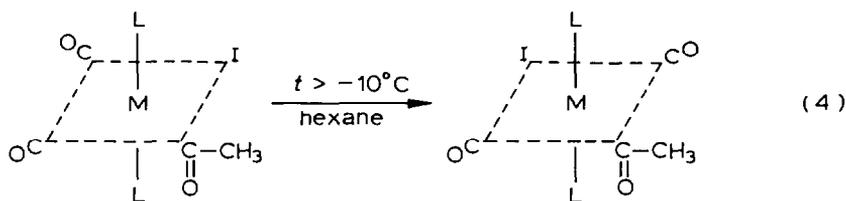
DONNÉES RMN <sup>1</sup>H DES COMPLEXES MX(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> ET MX(COCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (M = Fe, Ru; L = PMe<sub>3</sub>)

		PCH <sub>3</sub>		MCH <sub>3</sub>		MCOCH <sub>3</sub> τ(ppm)
		τ(ppm)	J(PH) (Hz) <sup>d</sup>	τ(ppm)	<sup>3</sup> J(PH) (Hz)	
FeI(CH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.34(ft) <sup>c</sup>	8.0	10.28(t)	8.0	
FeI(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> <sup>b</sup>	<i>cis</i>	8.33(ft)	8.5			7.33(s)
FeI(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>trans</i>	8.25(ft)	8.5			7.62(s)
Fe(CN)(CH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.30(ft)	9.0	10.25(t)	8.0	
Fe(CN)(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.35(ft)	9.0			7.70(s)
Fe(CNBPh <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.40(ft)	9.0	10.10(t)	8.5	
Fe(CNBPh <sub>3</sub> )(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.45(ft)	9.0			7.65(s)
RuI(CH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.30(ft)	7.0	10.00(t)	8.0	
Ru(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.63(ft)	7.0	10.68(t)	8.5	
RuI(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> <sup>b</sup>	<i>cis</i>	8.30(ft)	8.0			7.50(s)
RuI(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>trans</i>	8.25(ft)	7.0			7.65(s)
Ru(CH <sub>3</sub> )(COCH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	<i>cis</i>	8.63(ft)	7.0	10.40(t)	8.5	7.72(s)

<sup>a</sup> Solvant acétone-*d*<sub>6</sub>. <sup>b</sup> -50°C. <sup>c</sup> Faux triplet (Varian 60 MHz). <sup>d</sup> <sup>2</sup>J(PH) + <sup>4</sup>J(P'H).

ment du groupe CH<sub>3</sub> sur un CO coordonné en position *cis*.

2. Si, arrêtant le courant de CO, on laisse la température du système s'élever au-dessus de -30°C, on observe que le complexe acétyle de la réaction 1 s'isomérise selon l'éq. 4.



De la même façon, si la réaction 1 est effectuée entièrement à la température ordinaire, le complexe obtenu est celui de la réaction 4: I et COCH<sub>3</sub> en position *trans* [5]. Globalement la réaction d'addition de CO au complexe de départ à la température ordinaire simule un mécanisme de *cis*-migration du groupe méthyle, alors qu'il s'agit d'un mécanisme de *cis*-insertion du CO, suivi d'une isomérisation.

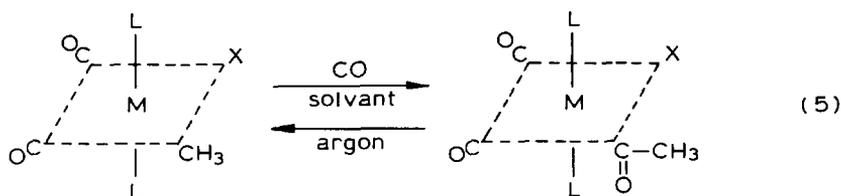
Le caractère d'intermédiaire nécessaire du complexe acétyle de la réaction 1 a été confirmé de la façon suivante: ce complexe a été isolé sous forme solide par refroidissement du système réactionnel 1, puis remis en solution dans de l'hexane ne contenant pas de CO dissous, à la température ordinaire: l'isomérisation a lieu à nouveau, quoique plus lentement que dans la première expérience [4] décrite.

3. Dans le cas où X est CH<sub>3</sub> [10], CN [6] ou CN→B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>\* (cependant les complexes M = Ru, X = CN ou CN→B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> n'ont pas été étudiés), la réaction

\* La structure de Fe(CN→B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été déterminée par diffraction X [11].

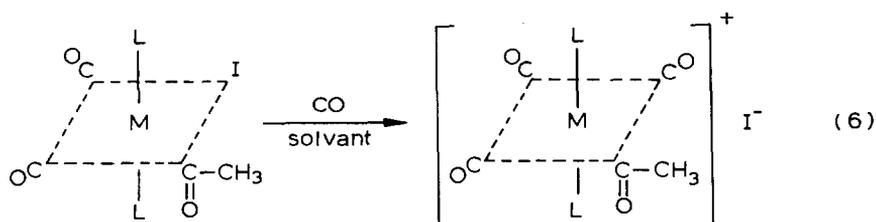
d'insertion (éq. 1) a lieu dès  $-30^{\circ}\text{C}$ , mais l'isomérisation (éq. 4) n'a pu être observée en élevant la température, même à  $40^{\circ}\text{C}$ .

On sait que généralement dans les complexes carbonyle la rupture de la liaison



M-I est plus facile que celle des liaisons M-CH<sub>3</sub> ou M-CN: ceci suggère que la réaction d'isomérisation du type 4 a lieu par l'intermédiaire de la rupture de la liaison M-I.

4. Dans l'isomérisation de  $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  (I en *cis*; CO en *cis*;  $\text{PMe}_3$  en *trans*) en  $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  (tous ligands en *trans*), il a été prouvé [12] qu'il y a passage par l'intermédiaire d'un complexe cationique  $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{I}^-$  ( $\text{PMe}_3$  en *trans*), lequel a d'ailleurs été isolé.



Il est donc naturel de penser que dans l'isomérisation ici étudiée (éq. 4), qui ne se distingue de la précédente que par le remplacement d'un I par un groupe  $\text{COCH}_3$ , le même type d'intermédiaire cationique soit présent (éq. 6).

L'existence de ce complexe cationique est en plein accord avec le fait, ci-dessus souligné (éq. 2), que la réaction d'isomérisation (éq. 4) est accélérée par la présence de CO.

Que la formation du complexe cationique ait lieu même en l'absence de CO dissous dans l'hexane s'explique aisément par le fait que la réaction 1 est réversible, libérant partiellement du CO, lequel occupe le site libre occasionné par le départ de I, pour donner le complexe cationique.

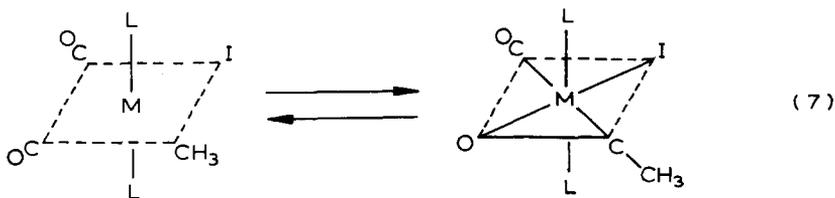
Finalement le complexe cationique se transforme en le complexe final de la réaction 4 par déplacement du CO *trans* à  $\text{COCH}_3$  par  $\text{I}^-$ , à la température ordinaire.

Pour renforcer l'hypothèse de l'existence du complexe cationique comme intermédiaire dans la réaction d'isomérisation (éq. 4), on peut indiquer qu'il a été isolé [6,13] sous la forme  $[\text{Fe}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_3\text{L}_2]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  (Tableau 1).

Dans des complexes carbonyle de ruthénium de formule  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_2\text{L}'$  et  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{L}' = \text{P}(\text{OMe})_3$ ) Mawby et al. [14,15] ont suggéré l'existence d'intermédiaires non ioniques dans leurs réactions d'isomérisation. Il semble que leurs résultats ne soient pas applicables aux composés étudiés ici, sans

doute à cause de la nature et de l'encombrement différents des groupes halogène et phosphine.

5. Il est possible d'imaginer un certain nombre de mécanismes pour la réaction



d'insertion, par exemple la formation intermédiaire d'un complexe  $\eta^2$ -acétyle (éq. 7) comme suggéré initialement par Hitch et al. [16] dans les composés *cis*-RuCl(CO)(C(O)R)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, Et), puis par Roper et al. [17] dans le composé *cis*-RuX(CO)(C(O)R)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = *p*-tolyle), en raison des très basses fréquences  $\nu$ (acyle) 1505 cm<sup>-1</sup> [16] et 1550 cm<sup>-1</sup> [17].

La présente étude ne permet pas de confirmer ni d'infirmer l'existence d'un tel intermédiaire dans les composés examinés.

En résumé, il a été montré que l'addition réversible de CO aux complexes *cis*-MX(CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a lieu selon un mécanisme de *cis*-insertion du CO. Les complexes *cis*-MX(COCH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont été isolés à basse température, ils s'isomérisent à la température ordinaire en des complexes acétyle dans lesquels I est *trans* à COCH<sub>3</sub>. Les réactions d'isomérisation elles-mêmes mettent en jeu très probablement des complexes cationiques.

## Remerciements

Nous tenons à remercier bien vivement F. Calderazzo pour son examen critique du manuscrit.

## References

- 1 K. Noack et F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 101.
- 2 F. Calderazzo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 29.
- 3 T.C. Flood, J.E. Jensen et J.A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4410.
- 4 H. Brunner et H. Vogt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 405.
- 5 M. Pańkowski et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 227.
- 6 M. Pańkowski, à paraître.
- 7 M. Pańkowski et M. Bigorgne, Abstracts VIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Kyoto, Japan, 1977.
- 8 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 9 R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie et J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1908.
- 10 M. Pańkowski, E. Samuel et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 105.
- 11 D. Ginderow, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 1950.
- 12 M. Pańkowski et M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 231.
- 13 M. Pańkowski, thèse, Paris, 1973.
- 14 C.F.J. Barnard, J.A. Daniels et R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 961.
- 15 C.F.J. Barnard, J.A. Daniels, J. Jeffery et R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1861.
- 16 R.R. Hitch, C.K. Gondal et C.T. Fears, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 777.
- 17 W.R. Roper et L.J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) C1.