

Preliminary communication

SYNTHÈSE RATIONELLE DE CLUSTERS MIXTES À TROIS AU QUATRE MÉTAUX DIFFÉRENTS ET CONTENANT LE LIGAND $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm)

PIERRE BRAUNSTEIN*, CLAUDE DE MERIC DE BELLEFON, and MICHEL RIES

*Laboratoire de Chimie de Coordination, ERA 670 CNRS, Université Louis Pasteur,
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (France)*

(Reçu le 27 septembre 1983)

Summary

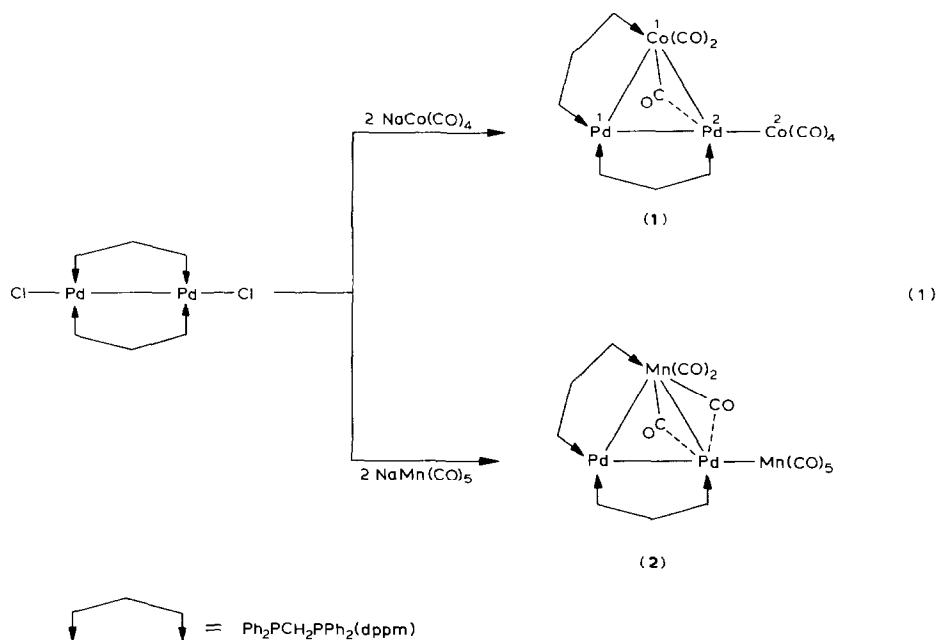
Reaction of $\text{PdPtCl}_2(\text{dppm})_2$ with $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ or $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ affords the tetrametallic clusters $\text{PdPtCo}_2(\text{CO})_7(\text{dppm})_2$ and $\text{PdPtMn}_2(\text{CO})_9(\text{dppm})_2$. The cobalt cluster reacts with iodide to give $\text{PdPtCoI}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$ which upon reaction with $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ or $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ yields $\text{PdPtFeCo}(\text{CO})_6\text{NO}(\text{dppm})_2$ and $\text{PdPtMnCo}(\text{CO})_8(\text{dppm})_2$, respectively.

L'intérêt porté d'une part aux clusters carbonyles de métaux de transition et, en particulier, aux clusters mixtes, et d'autre part aux propriétés du coordinat bis(diphénylphosphino) méthane (dppm), se manifeste par le grand nombre de travaux effectués dans ces domaines.

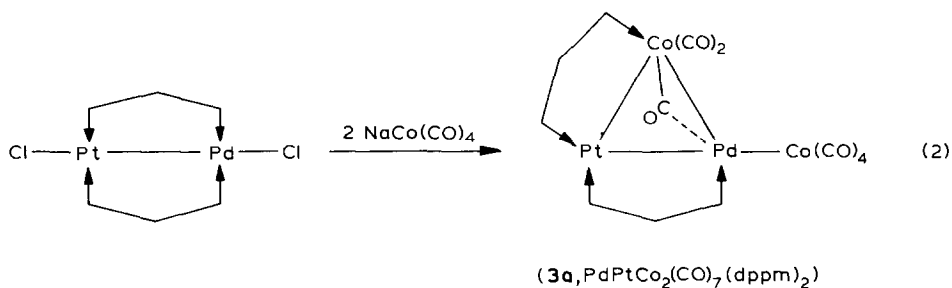
Dans ce cadre, nous avons récemment synthétisé et caractérisé les premiers clusters mixtes contenant le coordinat dppm [1,2]. Parmi ceux-ci, les clusters $\text{Pd}_2\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{dppm})_2$ (1) et $\text{Pd}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{dppm})_2$ (2) ont été préparés selon la réaction 1.

La structure moléculaire de 1 et 2, déterminée par diffraction des rayons X, indique que les métaux et les atomes de phosphore sont approximativement coplanaires [1,2].

L'originalité de ces molécules nous a conduit à étendre leur méthode de synthèse au cas du précurseur hétérobimétallique $\text{PdPtCl}_2(\text{dppm})_2$ [3], ceci devant nous permettre la synthèse de clusters mixtes à trois métaux différents. De tels systèmes n'ont pas encore été décrits avec le ligand dppm mais des travaux récents en soulignent l'intérêt [4,5].

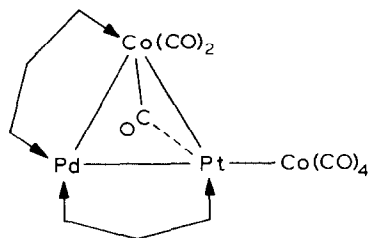


En effet, la réaction 2 a permis de préparer le nouveau cluster 3a (THF, de 0° C à 20° C, 5 h) dont les caractéristiques analytiques et spectroscopiques* sont en accord avec la structure indiquée.



Il est particulièrement intéressant de constater que seul l'isomère dans lequel le groupe Co(CO)₄ est lié au palladium s'est formé et a pu être isolé (rendt. 90%). La RMN ³¹P {¹H} et ¹⁹⁵Pt {¹H} permet en effet de le distinguer de l'autre isomère possible 3b, qui aurait pu, à priori, également se former mais n'a pas été détecté.

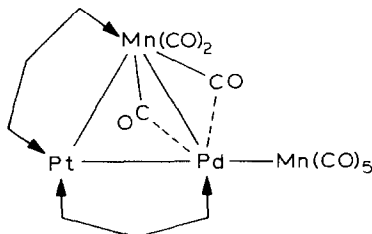
*3a: IR (KBr) ν(CO): 2006(F), 1995(ep), 1918(F), 1890(F) cm⁻¹; RMN ¹H (CDCl₃, ref. TMS) δ: 7.0 (mult. 40H, C₆H₅), 4.90 (t, 2H, CH₂, ²J(PH) 9 Hz, ³J(PtH) 68 Hz), 4.27 ppm (t, 2H, CH₂, ²J(PH) 10 Hz, ³J(PtH) 37 Hz); ³¹P {¹H} (CDCl₃, ref. H₃PO₄) δ: 24 (massif, 1P, P→Co, élarg. quadrupolaire), 5.9 (mult., 1P, P→Pt), -1 ppm (mult., 2P, P→Pt et P→Pd); PF: 173°C; Anal. Trouvé: C, 49.30; H, 3.17. C₅₇H₄₄Co₂P₄PdPt calc.: C, 49.46; H, 3.20%. Les spectres RMN ont tous été enregistrés sur un spectromètre Bruker SY 200 MHz.



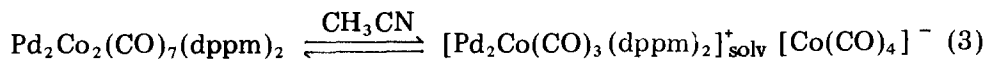
(3b)

Le spectre ^{195}Pt $\{^1\text{H}\}$ de 3a montre un multiplet, constitué de quatre groupes de signaux d'égale intensité, centré à -2509 ppm (CDCl_3 , ref. $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{D}_2\text{O}$). On observe deux constantes de couplage direct ($^1J(\text{PtP})$ 3920 Hz, $^1J(\text{PtP})$ 3170 Hz), ce qui confirme l'hypothèse de l'isomère 3a dans lequel deux phosphores sont coordonnés au platine.

Un résultat analogue a été obtenu avec $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ conduisant au cluster 4 (rdt. 20%; IR (KBr) $\nu(\text{CO})$: 2028(F), 1972(F), 1903(large) cm^{-1}).

(4, $\text{PdPtMn}_2(\text{CO})_9(\text{dppm})_2$)

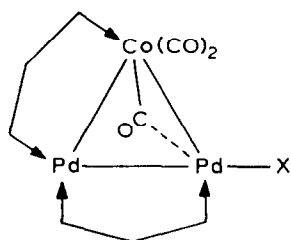
En solution dans l'acétonitrile, on observe la dissociation hétérolytique de 1, selon l'équilibre 3, la présence de l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ étant détectée par spectroscopie IR.



La liaison métal—métal Pd^2-Co^2 est donc facilement rompue dans ces conditions. Il est intéressant de rapprocher cette observation de la longueur relativement élevée de cette liaison à l'état solide (2.729(1) Å [1]).

Le traitement de 1 avec des halogénures du type $[\text{C}]\text{I}$ ($[\text{C}] = \text{K}, \text{NEt}_4$) (réaction immédiate dans l'acétone, précipitation à l'hexane suivie d'une purification sur silice) conduit à isoler le cluster triangulaire 5a caractérisé par spectroscopies et analyses élémentaires*. De manière analogue, la réaction de 1 avec $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ conduit au cluster 5b.

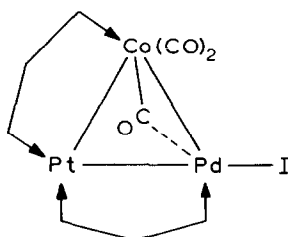
*5a: IR (KBr) $\nu(\text{CO})$: 1985(F), 1900(ép.), 1868(large) cm^{-1} ; RMN ^1H (CDCl_3 , ref. TMS) δ : 7.69–6.85 (mult., 40H, C_6H_5), 4.54 (dt, 2H, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ 9.4 Hz), 4.11 ppm (t, 2H, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ 9.5 Hz). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ref. $\text{H}_3\text{P}(\text{O})_4$) δ : 25.2 (centre mult., 1P, P→Co, élarg. quadrupolaire), -4.2 (ddd, 1P), -6.6 (dt, 1P), -17.2 ppm (dt, 1P). Une simulation des spectres ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ confirme l'analyse faite et sera détaillée ultérieurement. PF: 206–208°C. Anal. Trouvé: C, 50.69; H, 3.93. $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{CoIO}_3\text{P}_4\text{Pd}_2$ calc.: C, 50.87; H, 3.54%.



(5a: X = I ;

5b: X = Cl)

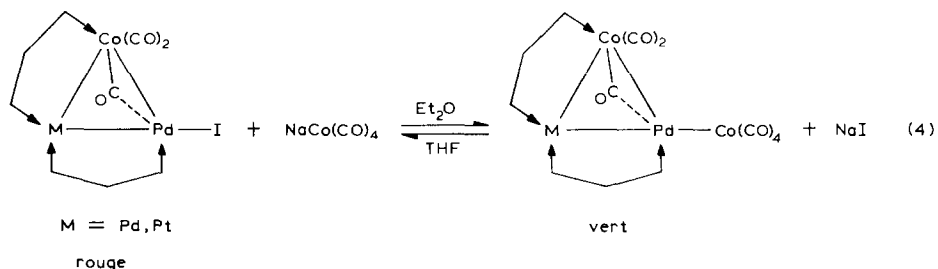
Lorsque cette réaction est effectuée au départ de 3a, on observe un résultat similaire conduisant au cluster triangulaire à trois métaux différents 6**.



(6, PdPtCoI(CO)₃(dppm)₂)

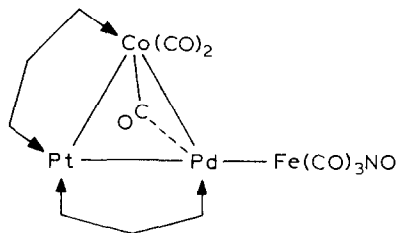
La réactivité de ces nouveaux clusters s'avère particulièrement intéressante vis-à-vis d'agents nucléophiles tels que les anions carbonylmétallates. Ainsi 5 et 6 réagissent avec $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ pour reformer respectivement 1 et 3.

Cette réversibilité est déterminée par le solvant utilisé pour la réaction (équation 4) et s'accompagne d'un changement de couleur spectaculaire.

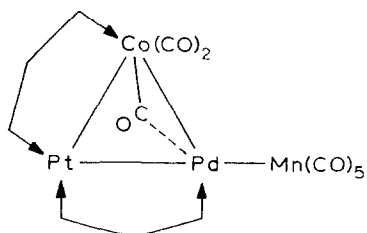


**6: IR (KBr) $\nu(\text{CO})$: 1994(F), 1870(large) cm^{-1} ; RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ref. H_3PO_4) δ : 22 (massif, 1P, P→Co, Δ larg. quadrupolaire), 3.54 (mult., 1P, P→Pt), -5 ppm (mult., 2P, P→Pd et P→Pt); ^{195}Pt $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ref. $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{D}_2\text{O}$) δ : -2509 ppm (mult., quatre groupes de signaux, $^1\text{J}(\text{PtP})$ 3845 Hz, $^1\text{J}(\text{PtP})$ 3230 Hz); Anal. Trouvé: C, 47.39; H, 3.22. $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{CoIO}_3\text{P}_4\text{PdPt}$ calc.: C, 47.50; H, 3.31%.

On peut étendre cette réaction à d'autres anions carbonylmétallates tels que $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ ou $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$. Ainsi, le cluster **6** est un précurseur de choix pour préparer de manière rationnelle et quantitative les clusters tétramétalliques à quatre métaux différents, "PdPtFeCo" (**7**)* et "PdPtMnCo" (**8**)** (Et_2O , excès d'anion carbonylmétallate).



(**7**, PdPtFeCo(CO)₆NO(dppm)₂)



(**8**, PdPtMnCo(CO)₈(dppm)₂)

D'autres clusters à quatre métaux différents peuvent être obtenus de la sorte et seront décrits ultérieurement.

Nous remercions les Dr. M. Pfeffer et J.P. Kintzinger de leur aide pour l'enregistrement et la simulation des spectres RMN, et le CNRS de son soutien financier.

References

- 1 P. Braunstein, J.M. Jud and Y. Dusausoy, *Organometallics*, **2** (1983) 180.
- 2 P. Braunstein, J.M. Jud and J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 5.
- 3 P.G. Pringle and B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 889.
- 4 P. Thometzek and H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) C29.

Note ajoutée à l'épreuve. Dans l'intervalle, de tels clusters PdPtFe ont été trouvés par nous et publiés par M.C. Gossel, R.P. Moulding et K.R. Seddon, *J. Organomet. Chem.*, **253** (1983) C50.

***7**: IR (KBr) $\nu(\text{CO})$: 2004(F), 1957(M), 1875(large) cm^{-1} ; $\nu(\text{NO})$: 1670(F) cm^{-1} . Anal. Trouvé: C, 48.94; H, 3.38; N, 0.94). $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{CoFeNO}_7\text{P}_4\text{PdPt}$ calc.: C, 48.59; H, 3.21; N, 1.01%.

****8**: IR (KBr) $\nu(\text{CO})$: 2023(F), 1988(M), 1924(F), 1884(F) cm^{-1} .