

Chimia 47 (1993) 192–195
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Transfert réciproque d'oxygène et d'hydrogène entre deux ligands coordonnés à une ossature dinucléaire de ruthénium: synthèse et structure moléculaire de $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PCy}_2)[\mu\text{-P(O)Cy}_2]$

Alain Béguin^{a)}, Hans-Christian Böttcher^{a)}, Meilleko C. Dai^{a)}, Gerd Rheinwald^{a)}, Helen Stoeckli-Evans^{a)}, Georg Süß-Fink^{a)}* et Bernhard Walther^{b)}

Abstract. The dinuclear propionato complexes $(\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PR}_2\text{H})_2)$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **1**, $\text{R} = \text{Cy}$: **2**) react under carbon monoxide pressure to give the phosphido complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **3**, $\text{R} = \text{Cy}$: **4**) as well as the phosphido-phosphinito complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P(O)R}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **5**, $\text{R} = \text{Cy}$: **6**). The simultaneous formation of propionic acid and propionic aldehyde suggests that a H-atom is transferred from the phosphine to the propionato ligand, while an O-atom is transferred from the propionato to the phosphine ligand. The single-crystal X-ray structure analysis of **6** reveals this dinuclear complex to have a 'sawhorse' type structure in which the Ru_2 backbone is bridged by a μ_2 -phosphido and a μ_2 -phosphinito ligand.

Introduction

Les complexes dinucléaires de ruthénium du type 'chevalet' contenant des ligands pontants sont connus depuis longtemps: Lewis et son groupe ont été les premiers à synthétiser le complexe propionato $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PPh}_3)_2$ à partir du carbonyle de ruthénium et de l'acide propionique [1]. Le complexe diphenylphosphuro $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ a été décrit pour la première fois par Stone et son groupe en 1972 [2]; il a été isolé comme produit de plusieurs réactions en faibles quantités [2–10]. Les complexes

du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ catalysent l'hydroformylation d'oléfines en présence d'eau [11] [12]. Récemment nous avons démontré l'interconversion des ligands phosphine et phosphuro sur une

ossature Ru_2 dans des conditions catalytiques [13]. Dans la présente communication nous décrivons le transfert réciproque d'oxygène et d'hydrogène entre deux ligands coordonnés à une ossature dinucléaire de ruthénium.

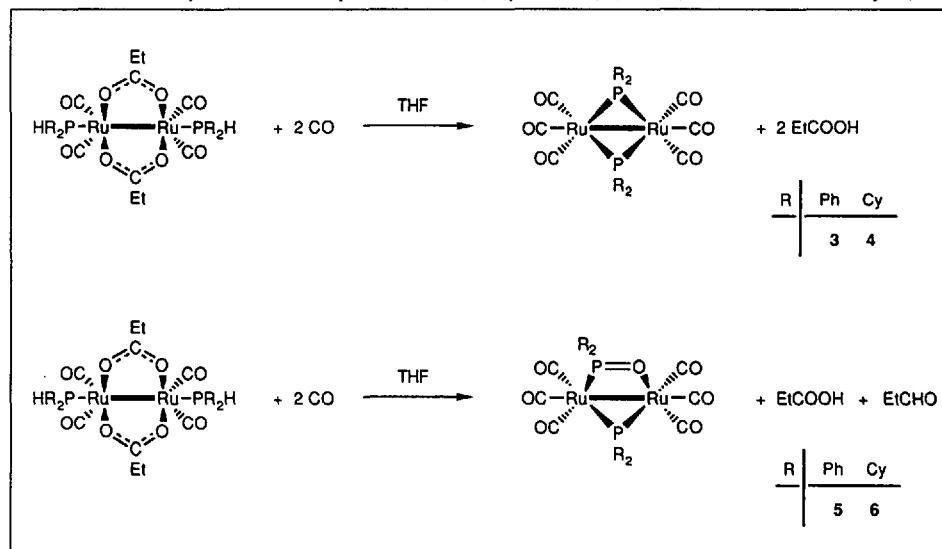
Résultats et discussion

La réaction du monoxyde de carbone sur les complexes dinucléaires propionato $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **1**, $\text{R} = \text{Cy}$: **2**) dans des conditions forcées (160°, 50 bar) donne naissance aux complexes phosphuro correspondants $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **3**, $\text{R} = \text{Cy}$: **4**), ainsi qu'aux complexes mixtes phosphuro-phosphinito $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P(O)R}_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **5**, $\text{R} = \text{Cy}$: **6**); la formation de ces complexes s'accompagne de la libération de l'acide propionique et de l'aldéhyde propionique. Cela signifie que, sous pression de CO, la réaction des complexes propionato **1** ou **2** emprunte deux canaux réactionnels indépendants dont l'un aboutit aux complexes **3** ou **4**, tandis que l'autre donne les complexes **5** ou **6** (schéma 1). Alors que la première réaction se caractérise par un transfert d'hydrogène, la deuxième réaction est caractérisée par un transfert réciproque d'hydrogène et d'oxygène entre les ligands propionato et diorganylphosphine.

Les complexes **3–6** peuvent être séparés par chromatographie sur couche épaisse; on les obtient sous forme de cristaux incolores ou jaune pâle, peu sensibles à l'air et solubles dans les solvants organiques. La présence de l'acide et de l'aldéhyde propionique dans le mélange réactionnel a été vérifiée par spectroscopie RMN et par analyse GC.

Les produits **5** et **6** contiennent chacun un ligand μ_2 -phosphuro et un ligand μ_2 -

Schéma 1. Carbonylation des complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CET})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: **1**, $\text{R} = \text{Cy}$: **2**)



*Correspondance: Prof. G. Süß-Fink

^{a)} Institut de Chimie
 Université de Neuchâtel
 Avenue de Bellevaux 51
 CH-2000 Neuchâtel

^{b)} Institut für Allgemeine und Anorganische
 Chemie der Martin-Luther-Universität
 Halle-Wittenberg
 Weinbergweg 16
 D-O-4050 Halle

Tableau. Données spectroscopiques des complexes 2, 4, 5 et 6

	2	4	5	6
IR ^{a)} $\nu(\text{CO})$	2024s, 1978m, 1952vs ^{b)}	2058m, 2029vs, 1986s, 1979s, 1970m (sh) ^{c)}	2081m, 2049vs, 2018vs, 2006m, 1988m, 1981m ^{c)}	2069m, 2036vs, 1999s, 1990m, 1972m ^{c)}
$\nu(\text{OCO})$	1575m ^{b)}			
$\nu(\text{PH})^{\text{d)}$	2325w			
$\nu(\text{PO})^{\text{d)}$			973w	982w
RMN- ¹ H ^{e)}	4.02 (dt, $J(\text{P,H})$ 309.9, $^3J(\text{H,H})$ 4.6, 2 H, PH), 2.26–1.22 (m, 44 H, C ₆ H ₁₁), 2.15 (q, $^3J(\text{H,H})$ 7.6, 4 H, CH ₂), 0.98 (t, $^3J(\text{H,H})$ 7.6, 6 H, CH ₃)	2.14–1.26 (m, 44 H)	7.79–6.74 (m, 20 H)	2.48–0.84 (m, 44 H)
RMN- ³¹ P{ ¹ H} ^{f)}	11.0 (s)	146.9 (large), 139.7 (large), 138.6 (large) ^{g)}	147.0 (d, $^2J(\text{P,P})$ = 35.4, $\mu\text{-PPh}_2$), 87.7 (d, $^2J(\text{P,P})$ = 35.4, $\mu\text{-P(O)Ph}_2$) ^{f)}	175.35 (d, $^2J(\text{P,P})$ = 25.7, $\mu\text{-PCy}_2$), 109.78 (d, $^2J(\text{P,P})$ = 25.7, $\mu\text{-P(O)Cy}_2$) ^{f)}

^{a)} $\nu(\text{cm}^{-1})$. ^{b)} Cyclohexane. ^{c)} Pentane. ^{d)} KBr. ^{e)} $\delta(\text{ppm})$, 400 MHz, $J(\text{Hz})$, 25°, CDCl₃. ^{f)} $\delta(\text{ppm})$, 162 MHz, $J(\text{Hz})$, 25°, CDCl₃ (H₃PO₄ stand. ext.). ^{g)} (D₈)Toluène (H₃PO₄ stand. ext.)

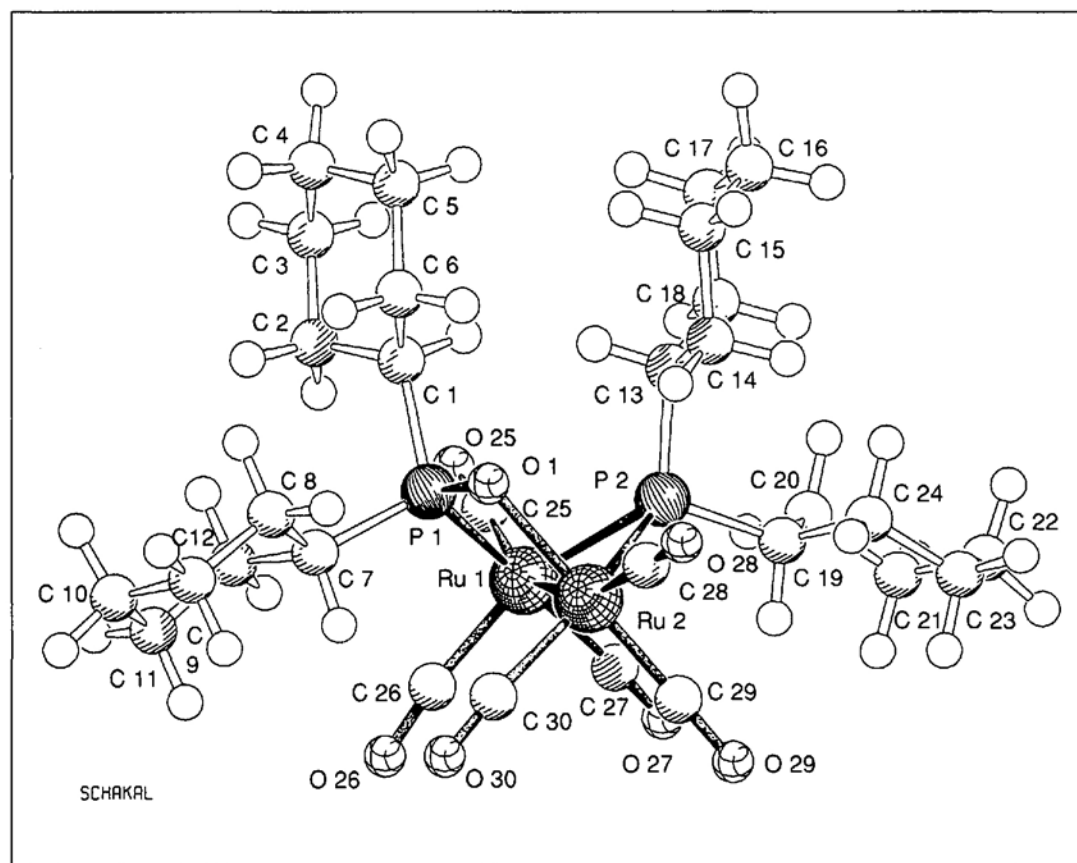


Fig. 1. Structure moléculaire de 6 (représentation SCHAKAL), distances de liaisons choisies (Å): Ru(1)–Ru(2) 2.8006(17), Ru(1)–P(1) 2.378(4), Ru(1)–P(2) 2.434(4), Ru(2)–P(2) 2.365(4), Ru(2)–O(1) 2.111(9), P(1)–O(1) 1.567(11)

phosphinito, qui se manifestent sur le spectre RMN-³¹P par deux doublets (tab.). Sur les spectres IR la liaison P=O se fait remarquer par une absorption à 973 (5), respectivement à 982 cm⁻¹ (6). La structure de 6 a été élucidée par une analyse aux rayons-X.

Le complexe 6 cristallise sous forme de bâtonnets jaune pâle à partir d'une solution d'hexane, à température ambiante. La structure moléculaire de ce composé est représentée à la fig. 1. La structure de 6 ressemble beaucoup à celle de 3 [4], et à celle du complexe Ru₂(CO)₆(μ_2 - η^2 -

C₂Bu')[μ -P(O)Ph₂] [14]. Pour 6 la distance interatomique Ru–Ru est de 2.801 Å, par rapport à 2.820 Å [4] ou à 2.773 Å [14]. La liaison P–O mesure 1.566 Å, ce qui lui confère un caractère multiple, car elle est beaucoup plus courte qu'une simple liaison P–O (1.6–1.7 Å [15]); elle est cependant

remarquablement longue, si on la compare aux distances P–O dans les complexes μ -phosphinito typiques [1.54 Å pour $\{Cl(Et_3P)Pt[\mu-P(O)Ph_2]_2Pt(PEt_3)_2\}[BF_4]$ ([16]) et 1.51 Å pour $U\{Ni[P(O)(OCH_3)_2](\eta^5-C_5H_5)\}_4$ ([17])]. L'angle de valence formé par les liaisons $Ru_2P(1)$ est de 66.4° ; l'angle de valence de $Ru_2O(1)$ vaut 80.6° ; on trouve un angle de torsion pour $P(1)-Ru(1)-Ru(2)-O(1)$ de -11.3° . L'angle dièdre entre les plans Ru_2P et

$Ru_2P(O)$ vaut 78.6° , contre 75.1° pour le complexe **3** [4].

Tandis que le complexe **3** est déjà connu [2–10], son analogue cyclohexylique **4** n'a pas encore été décrit. Contrairement à **3** dont le spectre $RMN\text{-}^{31}P$ montre un seul signal à 110.9 ppm [4], le nouveau complexe **4** produit trois signaux larges sur le spectre $RMN\text{-}^{31}P$ (*tab.*). A basse température ces signaux se résolvent en deux doublets et un singulet, tandis qu'à

haute température les trois signaux coalescent pour donner un singulet large; la coalescence a lieu à 65° environ (*fig. 2a*). Ces résultats concordent avec la coexistence de deux isomères en solution: les quatre substituants cyclohexyle peuvent être liés aux phosphores de façon équatoriale ou axiale, ce qui implique théoriquement six isomères. Un calcul de minimisation thermodynamique sur la molécule-modèle $MePCy_2$ [18] montre que la liaison équatoriale est plus stable que la liaison axiale. Sur la base de ce résultat, nous proposons que les deux isomères de **4** sont ceux qui possèdent la séquence de liaisons P–C 'éq/éq/éq/éq' (singulet ^{31}P à 139.7 ppm, -40°) et 'éq/éq/éq/ax' (deux doublets ^{31}P à 147.4 et 138.9 ppm, -40°). Ces deux isomères sont en équilibre en solution; à partir de 65° la mise en équilibre est si rapide que les isomères ne sont plus discernables par spectroscopie RMN (*schéma 2*). L'interconversion des deux isomères a été démontrée par une corrélation NOESY des signaux $RMN\text{-}^{31}P$, qui montre que les espèces correspondant au singulet, respectivement aux deux doublets, se trouvent en équilibre (*fig. 2b*).

Au sujet des composés de départ, le nouveau complexe cyclohexylique **2** a été préparé de manière analogue à celle du complexe phénylique connu [13]; les données spectroscopiques de **2** sont incluses dans le *tableau*.

Schéma 2. Equilibre proposé entre deux isomères de **4**

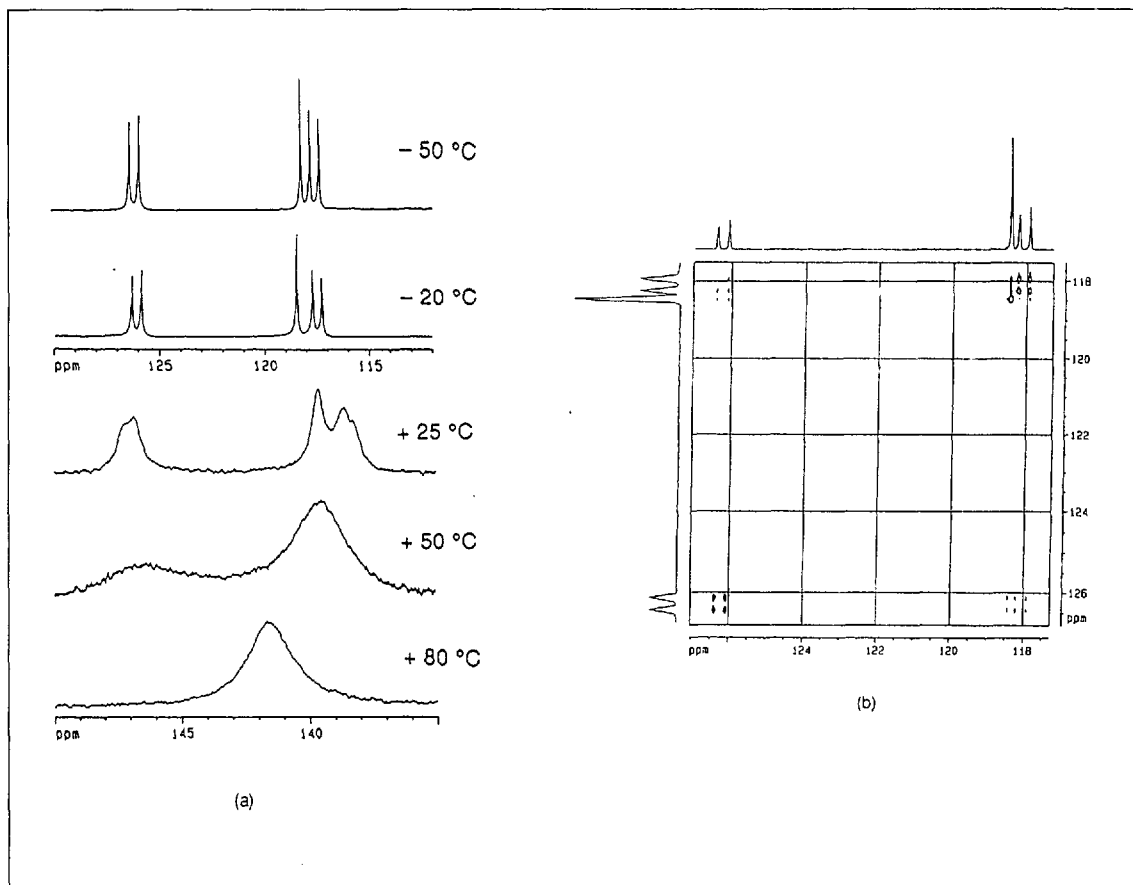
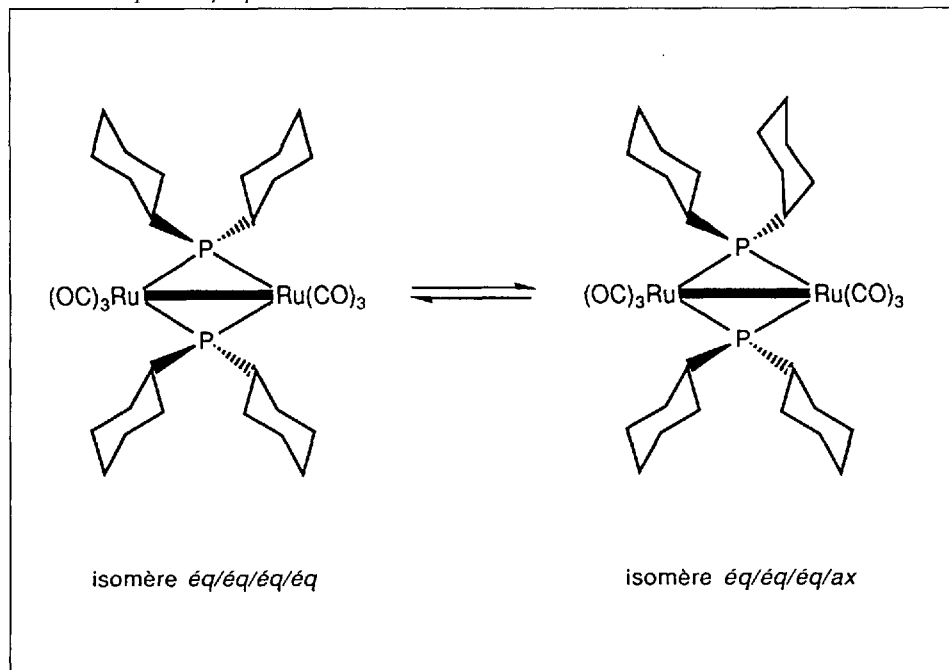


Fig. 2. a) Spectres $RMN\text{-}^{31}P(1H)$ de **4** à différentes températures (162 MHz)
 b) Spectre $NOESYTP\text{-}^{31}P$ découplé en proton de **4** (-30° , 243 MHz)

Partie expérimentale

Généralités. Toutes les réactions à pression ambiante ont été effectuées dans des tubes de Schlenk, dans une atmosphère d'azote purifié. Les réactions sous pression se sont déroulées dans des autoclaves en acier inoxydable. Les solvants ont été distillés sur des agents dessiccants et désoxygénés avant utilisation. La chromatographie préparative sur couche épaisse a été effectuée avec des plaques en verre de 20 x 20 cm, recouvertes d'une fine couche d'oxyde d'aluminium (Macherey-Nagel, G/UV₂₅₄). Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AMX-400 et AMX-600. Pour les spectres FT-IR un spectromètre Perkin-Elmer 1720X a été utilisé. Les analyses GC ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse DANI, mod. 86.10 (colonne capillaire SPBTM-1, 60 m x 0.25 mm, gaz vecteur = hélium, mode SPLIT total).

Synthèse du complexe 2 (par analogie à 1 [13]). Une suspension de 231 mg (1 mmol) [Ru(CO)₂(μ-O₂C₂Et)]₂ [1] et 198 mg PCy₂H (1 mmol) dans le THF (30 ml) est agitée pendant 2 h à temp. amb. La soln. jaune résultante est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 3–5 ml de pentane; **2** cristallise suite à une réfrigération à -70°. Les cristaux ainsi obtenus sont purifiés par 2 lavages au pentane à -70°: Ru₂(CO)₄(μ-OOC₂Et)₂(PCy₂H)₂, cristaux jaune vif, 347 mg (81%). Anal. calc. pour C₃₄H₅₆O₈P₂Ru₂ (856.9): C 47.29, H 6.31; trouvé: C 47.66, H 6.59.

Synthèse des complexes 3–6. Une soln. de 250 mg **1** (0.30 mmol), respectivement 250 mg de **2** (0.29 mmol), dans 10 ml THF, est agitée 18 h dans un autoclave à 160°, sous une pression de 50 bar CO. Après refroidissement et évacuation du gaz en excès la soln. orange, respectivement rouge, est évaporée à sec. Le résidu est dissout dans 5 ml CH₂Cl₂, puis chromatographié sur plaques d'alox, en utilisant le mélange CH₂Cl₂/hexane 1:4 comme éluant. Les complexes **3** et **4** sont obtenus chaque fois à partir de la première bande incolore. Les complexes **5** et **6** sont obtenus chaque fois à partir de la dernière bande jaune très pâle.

3: Ru₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂, cristaux blancs, 135 mg (60%).

4: Ru₂(CO)₆(μ-PCy₂)₂, cristaux blancs, 157 mg (69%). Anal. calc. pour C₃₀H₄₄O₆P₂Ru₂ (764.8): C 47.12, H 5.80; trouvé: C 47.17, H 5.70.

5: Ru₂(CO)₆(μ-PPh₂)(μ-P(O)Ph₂): cristaux jaune pâle, 66 mg (29%). Anal. calc. pour C₃₀H₂₀O₇P₂Ru₂·0.25 C₆H₁₄ (778.1): C 48.58, H 3.04; trouvé: C 48.33, H 3.00.

6: Ru₂(CO)₆(μ-PCy₂)(μ-P(O)Cy₂): cristaux jaune pâle, 33 mg (14%). Anal. calc. pour C₃₀H₄₄O₇P₂Ru₂ (780.8): C 46.15, H 5.68; trouvé: C 46.29, H 5.74.

Analyse cristallographique aux rayons-X de 6. C₃₀H₄₄O₇P₂Ru₂, M_r = 780.8, bloc jaune pâle de dimensions 0.49 x 0.49 x 0.11 mm, orthorhombique, Pbc_a, a = 12.304(2), b = 18.015(1), c = 29.983(4) Å, V = 6645.9 Å³, Z = 8, D_x = 1.561 g·cm⁻³, λ = 0.71073 Å, μ = 0.55 mm⁻¹, F(000) = 3164, 5847 réflexions uniques, 2799 observées [I > 2.5σ(I)], R_f = 0.066, R_w = 0.089, k = 0.002, S = 1.64. Déplacement max./sigma = 0.005, densités résiduelles (e/Å³) max. 1.82 près de l'atome Ru(1), min. -1.43.

Les valeurs des intensités ont été recueillies à temp. amb. à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles Stoe AED2 avec monochromateur au graphite et rayonnement MoK_α en utilisant le mode de balayage ω/θ. Le cristal a été recouvert d'une fine couche de résine époxy, afin de le protéger de l'atmosphère. Il n'y a pas eu de diffraction significative au-delà de 40° en mode 2θ. Deux standards de diffraction ont été mesurés toutes les heures. Une variation d'intensité de 7% a été corrigée pendant l'acquisition des données. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, car aucune réflexion convenable, ayant une valeur de κ élevée pour les balayages ψ, n'a pu être trouvée. Ceci pourrait expliquer la densité résiduelle plutôt élevée, rencontrée au voisinage des atomes de ruthénium. La structure a été résolue par des méthodes directes, en utilisant le programme SHELXS-86 [19]. Tous les calculs supplémentaires ont été effectués grâce au système NRCVAX [20]. Les facteurs de diffusion complexes pour des atomes neutres, utilisés par NRCVAX [20], proviennent de [21]. Les atomes d'hydrogène ont été inclus dans les positions calculées et leurs positions renouvelées après chaque second cycle de raffinement [U_{iso} = U_{eq}(C) + 0.01 Å²]. Les atomes non-hydrogènes ont été raffinés anisotropiquement en utilisant la matrice pondérale complète des moindres-carrés, où w = 1/[σ²(F_o) + k(F_o²)]. La structure moléculaire a été dessinée avec le programme SCHAKAL 88B [22]. Les paramètres atomiques et les tables complètes des distances de liaisons ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB21 EZ, Angleterre.

Nous remercions le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour son soutien financier et le Johnson-Matthey Technology Centre pour un échantillon de chlorure de ruthénium(III)-hydrate. Nos remerciements s'adressent particulièrement aussi à Monsieur le Docteur D. Moskau, de la Maison Spectrospin AG à Fällanden (ZH, Suisse) pour avoir effectué gracieusement quelques mesures RMN phosphore sur un spectromètre RMN Bruker AMX-600.

Reçu le 3 mars 1993

- [1] G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2761.
- [2] M.I. Bruce, G. Shaw, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2904.
- [3] G. Huttner, K. Natarajan, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1982**, 91, 507.
- [4] L.M. Bullock, J.S. Field, R.J. Haines, E. Minshall, M.H. Moore, F. Mulla, D.N. Smit, L.M. Steer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 429.
- [5] R.P. Rosen, G.L. Geoffroy, C. Bueno, M.R. Churchill, R.B. Ortega, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 89.
- [6] R. Regragui, P.H. Dixneuf, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* **1984**, 3, 1020.
- [7] V.D. Patel, A.A. Cherkas, D. Nucciarone, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* **1985**, 4, 1792.
- [8] J.S. Field, R.J. Haines, F. Mulla, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 227.
- [9] M.R. Adams, Dissertation, 1990, Ohio State University, *Diss. Abstr. Int. B* **1991**, 51, 3370.
- [10] Z. He, D. Neibecker, R. Mathieu, J.-J. Bonnet, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 247.
- [11] J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1428.
- [12] P. Kalck, M. Siani, J. Jenck, B. Peyrille, Y. Peres, *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 19.
- [13] A. Béguin, H.-C. Böttcher, G. Stüss-Fink, B. Walther, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2133.
- [14] D.E. Fogg, N.J. Taylor, A. Meyer, A.J. Carty, *Organometallics* **1987**, 6, 2252.
- [15] D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.
- [16] D.E. Berry, K.A. Beveridge, J. Browning, G.W. Bushnell, K.R. Dixon, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 1903.
- [17] R.T. Paine, E.N. Duesler, D.C. Moody, *Organometallics* **1982**, 1, 1097.
- [18] 'Model', K. Stelion, University of Montreal (Canada), 1988.
- [19] G.M. Sheldrick, 'SHELX-86', 1986, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany.
- [20] E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F.L. Lee, P.S. White, 'NRCVAX', *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 384.
- [21] 'International Tables for X-Ray Crystallography', 1974, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- [22] SCHAKAL 88B, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, E. Keller, Universität Freiburg, Germany, 1988.