

## CARACTÉRISATION DE PEROXOFUOROTANTALATES(V). MISE EN ÉVIDENCE D'ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ( $^{19}\text{F}$ et $^1\text{H}$ )

JEAN-YVES CALVES ET JACQUES-ÉMILE GUERCHAIS

*Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu,  
29283-Brest-Cédex (France)*

(Reçu le 30 mai 1973)

---

### RÉSUMÉ

L'ion peroxotétrafluorotantalate(V),  $\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}^-$  ainsi qu'une série de peroxotrifluoro  $\beta$ -dicétonato tantalates(V) de formule générale  $\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{RCOCHCOR}')\}^-$  ont été caractérisés à l'état solide par les méthodes physiques habituelles avec le cation tétraéthylammonium. L'étude stéréochimique par RMN ( $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$ ) des chélates dissous dans l'acétonitrile, permet de mettre en évidence l'existence de deux isomères géométriques si la  $\beta$ -dicétone est dissymétrique. L'orientation du groupement peroxyde est discutée.

### SUMMARY

A series of tantalum(V) peroxofluoro complexes of the type  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{diket})\}$  (diket =  $\beta$ -keto-enolate) has been prepared by the reaction of  $\beta$ -diketones with the new compound  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}$ . The complexes have been characterised in the solid state on the basis of their analytical and infrared spectral data. When the bidentate chelating ligand is unsymmetrical, proton and fluorine nuclear magnetic resonance spectra demonstrate that the products exist as geometrical isomers in acetonitrile solutions.

The orientation of the peroxy group according to the nature of the metal-ligand bonds is discussed.

---

### INTRODUCTION

Récemment une étude RMN<sup>1</sup> nous avait permis de mettre en évidence deux isomères dans le cas des complexes du niobium avec des  $\beta$ -dicétones non symétriques. L'analogie chimique entre les composés du niobium et du tantale nous a

incité à étudier le comportement de ces derniers dans les mêmes conditions. L'intérêt est d'autant plus évident que par suite du moment magnétique de spin nucléaire très élevé du niobium ( $I = 9/2$ ), les atomes de fluor liés à l'ion métallique n'avaient pu être placés de façon certaine dans la sphère de coordination. Un deuxième intérêt tout aussi important s'y greffe: la connaissance de l'orientation du groupement peroxyde. En 1965, Evans *et al.*<sup>2</sup> le situaient perpendiculairement à la double liaison  $W=O$  dans l'ion  $\{WO(O-O)F_4\}^{2-}$ , c'est-à-dire suivant une diagonale du carré équatorial, dans une représentation pseudo-octaédrique. Dans l'ion  $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$ , ils le plaçaient à  $45^\circ$  de cette position. Jusqu'à présent, nous avons toujours observé cette orientation pour les oxoperoxotungstates, mais en est-il toujours de même pour les peroxotantalates, où les liaisons  $p\pi-d\pi$  sont moins évidentes ?

Pour cette étude, six composés originaux représentatifs ont été isolés. Leur stoechiométrie est différente des diperoxotétrafluorotantalates signalés récemment par Vuletic et Djordjevic<sup>3</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Préparations

#### *Le peroxotétrafluoroaquotantalate(V) de tétraéthylammonium*

A  $10^{-3}$  mol de pentachlorure de tantale dissous dans un mélange de  $10^{-2}$  mol d'acide fluorhydrique dans l'eau oxygénée en très gros excès, on additionne une solution de  $2 \times 10^{-3}$  mol de chlorure de tétraéthylammonium solubilisé dans  $4 \times 10^{-3}$  mol d'acide fluorhydrique et un excès d'eau oxygénée. L'évaporation lente vers  $30^\circ$  conduit à l'obtention d'une poudre cristalline blanche contenant toutefois une proportion assez importante de  $Et_4N\{TaF_6\}$  (identifié par RMN), qui est transformée en peroxy complexe par recristallisations successives dans l'eau oxygénée. La purification du composé peut être contrôlée par RMN ( $^{19}F$ ).

#### *Les peroxotrifluoro( $\beta$ -dicétonato)tantalates(V) de tétraéthylammonium*

On mélange dans l'acétonitrile des solutions de peroxotétrafluoroaquotantalate(V) de tétraéthylammonium ( $10^{-3}$  mol) et de dicétone ( $2 \times 10^{-3}$  mol). Les solides cristallins plus ou moins jaunes suivant le coordinaat sont précipités à l'éthanol, sauf avec le dibenzoylméthane pour lequel la solubilité du composé est faible, filtrés et recristallisés dans le dichlorométhane.

C'est à notre connaissance le troisième exemple<sup>1,4</sup> où coexistent dans la sphère de coordination d'un métal le groupement peroxyde et une  $\beta$ -dicétone. L'eau oxygénée peut conduire avec des produits  $\beta$ -dicarbonylés à des réactions explosives, en présence d'ions métalliques. C'est pourquoi, pour les éviter, on opère avec une matière première déjà peroxydée, dissoute dans un solvant organique.

TABLEAU I  
RÉSULTATS ANALYTIQUES

Complexe	Calc. (%)				Tr. (%)					
	C	H	N	F	O «peroxo»	C	H	N	F	O «peroxo»
$(C_2H_5)_4N\{Ta(O-O)F_4(H_2O)\}$	21,97	5,03	3,20	17,39	3,66	21,91	5,00	3,34	17,32	3,50
$(C_2H_5)_4N\{Ta(O-O)F_4\}$	22,91	4,77	3,34	18,14	3,82					
$\{(C_2H_5)_4N\}_2\{Ta(O-O)F_2\}$	33,80	7,04	4,93	16,72	2,81					
$(C_2H_5)_4N\{Ta(O-O)F_3(dbm)\}$	44,32	4,97	2,25	9,14	2,58	44,33	5,03	2,20	9,00	2,30
$(C_2H_5)_4N\{Ta(O-O)F_3(bifa)\}$	35,14	4,23	2,28	18,53	2,60	35,19	4,27	2,56	18,45	2,70
$(C_2H_5)_4N\{Ta(O-O)F_3(tffa)\}$	30,93	3,86	2,25	18,35	2,58	30,32	4,17	2,62	19,66	2,50

*Résultats analytiques*

Les échantillons ont été analysés au Centre de Microanalyses du CNRS de Thiais en ce qui concerne les éléments C, H, N et F. Le peroxyde a été dosé par la méthode à l'iodure de potassium et au thiosulfate de sodium.

Les complexes avec acac et hfa n'ont pu donner lieu à une analyse élémentaire par suite de leur instabilité. Cependant, les dosages des groupements peroxydes ont été vérifiés au laboratoire et les enregistrements des spectres RMN nous permettent de confirmer leur analogie avec les autres dicétonates.

Les résultats analytiques sont consignés dans le Tableau 1.

	Abréviation de la molécule organique	Abréviation de la base conjuguée
Acétylacétone	acacH	acac
Dibenzoylméthane	dbmH	dbm
Benzoyltrifluoroacétylacétone	btfaH	btfa
Thénoyltrifluoroacétylacétone	ttfaH	ttfa
Hexafluoroacétylacétone	hfaH	hfa

*Appareillages et résultats*

Les valeurs obtenues en conductimétrie (appareil Tacussel CD 6A) sont consignées dans le Tableau 2. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 225. Nous avons utilisé l'émulsion dans le Nujol. Les bandes d'absorption du cation, du coordinat et de la partie inorganique (Tableau 3) apparaissent sur les spectres des solides.

TABLEAU 2

CONDUCTIMÉTRIE DES SOLUTIONS\* DE COMPLEXES DANS L'ACÉTONITRILE

Substituants R et R' de la $\beta$ -dicétone	Composés	$\Lambda(\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)$
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}$	149
R = R' = $\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{dbm})\}$	135
R = R' = $\text{CH}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{acac})\}$	174
R = $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' = $\text{CF}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{btfa})\}$	154
R = $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ ; R' = $\text{CF}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{ttfa})\}$	147
R = R' = $\text{CF}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{hfa})\}$	178

\* Concentration  $10^{-3} \text{ M}$  à  $20^\circ$ .

TABLEAU 3

POSITION (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ET ATTRIBUTION PROPOSÉE POUR LES PRINCIPALES BANDES INFRAROUGES DE LA PARTIE INORGANIQUE DES COMPLEXES

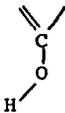
Composés	$\nu(\text{O-O})$	$\nu(\text{Ta-F})$	$\nu(\text{Ta} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\   \text{O} \end{array})$
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}$	862 (tf)*	538 (l); 505 (ep.)	575 (l)
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{dbm})\}$	856 (tf)	552 (tf); 533 (tf)	610 (m); 586 (m)
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{acac})\}$	857 (tf)	562 (tf); 535 (tf)	608 (ep.); 583 (f)
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{btfa})\}$	862 (tf)	563 (tf); 545 (tf); 530 (ep.)	623 (m); 591 (f)
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{tffa})\}$	860 (tf)	565 (tf); 538 (tf); 520 (ep.)	624 (m); 593 (f)
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{hfa})\}$	850 (tf)	560 (l); 515 (ep.)	612 (ep.); 588 (ep.)

\* tf: très fort; f: fort; m: moyen; ep.: épaulement; l: large.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  à 60 MHz et  $^{19}\text{F}$  à 56,45 MHz ont été réalisés avec un appareil JEOL C60 HL. Les températures sont mesurées avec un thermocouple cuivre-Constantan. Les résultats sont consignés dans les Tableaux 4 et 5 pour le proton et le fluor.

TABLEAU 4

SPECTRES RMN  $^1\text{H}$  MESURÉS À 25° AVEC DES SOLUTIONS DANS  $\text{CH}_3\text{CN}$  OU  $\text{CD}_3\text{CN}$  (2 A  $5 \times 10^{-2}$  M) DES COMPLEXES  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\beta\text{-dicet})\}$  ET DES  $\beta$ -DICÉTONES SOUS FORME ÉNOL †

Composés			$\text{CH}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_5^*$ ou $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^*$
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{dbm})\}$		7,09	7,60; 8,06
dbmH	17,0	6,97	7,56; 8,04
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{acac})\}$		5,58	1,88
acacH	15,4	5,50	1,98
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{hfa})\}$		6,40	
hfaH	10,9	6,48	
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{btfa})\}$		6,74; 6,77	7,51; 8,02
btfaH	13,2	6,75	7,62; 7,97
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{tffa})\}$		6,70; 6,72	7,22; 8,01
tffaH	17,0	6,62	7,20; 7,92

\* Centre des multiplets.

† Les déplacements chimiques sont notés en ppm par rapport au tétraméthylsilane.

TABLEAU 5

SPECTRES RMN  $^{19}\text{F}$  (56,45 MHz) MESURÉS À  $-20^\circ$  AVEC DES SOLUTIONS DANS  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $2 \text{ A } 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) DES COMPLEXES  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\beta\text{-dicet})\}$  ET DES  $\beta$ -DICÉTONES

Composés	Déplacements chimiques des atomes de fluor liés au tantale*		$J(\text{F}-\text{F})$ (Hz)	$\text{CF}_3$
	Doublets $\text{F}_X$	Triplets $\text{F}_A$		
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{acac})\}$	-94,3; -93,9	-68,6; -68,2; -67,8	25,4	
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{hfa})\}$ hfaH	-107,2; -106,8	-82,4; -82,0; -81,6	22,6	-1,2; -0,7 0,0
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{btfa})\}$ btfaH	-98,8; -98,4 -99,1; -98,7	-72,4; -72,0; -71,6 -75,8; -75,4; -75,0	25,4 23,7	-1,8 -1,5 -0,4
$\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{ttfa})\}$ ttfaH	-97,7; -97,3 -97,8; -97,4	-74,4; -74,0; -73,6 -76,4; -76,0; -75,6	24,8 23,7	-2,4 -2,1 -1,4

\* Les déplacements chimiques sont notés en ppm, positivement vers les champs forts par rapport à  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  utilisé en référence externe.

## DISCUSSION

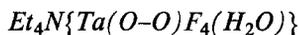
*Etat solide*

Sur les spectres infrarouges des composés, aucune vibration de liaison à caractère multiple Ta=O ou ponté Ta-O-Ta n'est décelée. Les bandes intenses observées vers  $850 \text{ cm}^{-1}$  d'une part et vers  $600 \text{ cm}^{-1}$  d'autre part peuvent être attribuées au groupement « peroxy » bidenté. Une telle assignation est proposée compte tenu des déterminations structurales par diffraction de rayons X<sup>5,6</sup> et des études spectroscopiques de di et triperoxy complexes du niobium et du tantale<sup>7-9</sup>. L'attribution de ces bandes est cependant rendue plus délicate par suite de l'apparition vers  $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  de celles dues aux vibrations de valence  $\nu(\text{Ta}-\text{F})$  (Tableau 3).

Pour le complexe  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}$ , les absorptions caractéristiques des vibrations de l'eau sont pointées à  $3210 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{OH})$ ] et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{OH})$ ]. L'abaissement de fréquence important de  $\nu(\text{OH})$  par rapport à celle de l'eau d'hydratation suggère que cette molécule est liée à l'ion métallique lui assurant ainsi la coordinence sept.

De fortes analogies ont été décelées sur les spectres de poudres Debye-Scherrer avec certaines phases isolées auparavant<sup>1,4</sup> comme par exemple entre  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2(\text{dbm})\}$ ,  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Nb}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{dbm})\}$  et  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{dbm})\}$ , ce qui laisse prévoir quelques cas d'isotypie.

Si nous proposons à l'état solide les liaisons au tantale des coordinats F, O-O et  $\text{H}_2\text{O}$ , et en particulier l'existence de l'ion  $\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}^-$ , par contre nous ne connaissons pas les positions relatives des coordinats dans cette phase.

*Solutions dans l'acétonitrile*

Les solutions dans  $CH_3CN$  sont celles d'électrolytes 1 : 1<sup>10</sup>. Buslayev *et al.*<sup>11,12</sup> ont suggéré la présence du peroxotétrafluoro anion dans une solution de  $TaF_5$  dans l'eau oxygénée, mais seuls des sels contenant l'ion  $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$  avaient été isolés. Le spectre RMN d'une solution du complexe dans l'alcool, enregistré à température variable, comprend un seul singulet bien résolu pointé à  $-60$  ppm ( $-20^\circ$ , référence  $CF_3COOH$ ). La possibilité du remplacement de la molécule d'eau par une molécule de solvant n'est pas à exclure, bien que nous n'ayons pas réussi à isoler de tels composés. La très faible largeur à mi-hauteur du singulet observé (4 Hz à  $-20^\circ$ ) est en faveur de l'équivalence des quatre noyaux de fluor (Fig. 1). La projection de la liaison O-O serait une médiane du carré formé par les quatre atomes de fluor comme cela a été proposé<sup>2</sup> pour l'ion  $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$ .

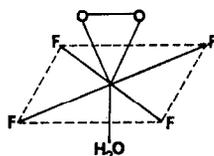
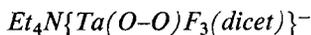


Fig. 1.



Les constatations que l'on peut faire à partir des Tableaux 4 et 5 permettent de conclure à la liaison des dicétones à l'ion métallique sous forme de coordinat. Dans tous les cas, deux singulets apparaissent pour les radicaux  $CF_3$ , leurs intensités égales pour le chélate avec hfa et différentes pour ceux avec des coordinats dissymétriques comme btfa et ttfa permettent d'envisager l'hypothèse de deux isomères si les substituants de la dicétone ne sont pas identiques. Ceci est compatible avec le dédoublement des signaux des protons situés en  $\alpha$  des carbonyles, si R est différent de R'.

En ce qui concerne les atomes de fluor liés au tantale, le spectre est du type  $AX_2$  (Fig. 2) si la dicétone est symétrique, alors que deux systèmes  $AX_2$  bien résolus sont présents (Fig. 3) si elle est dissymétrique. Les structures (I) représentées sur la Fig. 4 sont donc à retenir avec deux isomères géométriques ou non suivant R et R'.

*Considérations sur le groupement « peroxo ». Comparaisons avec le niobium et le tungstène*

Le moment quadropolaire élevé du tantale<sup>13</sup> aboutit à la disparition des couplages  $J(Ta-F)$  même sur les spectres des solutions contenant l'ion  $\{TaF_6\}^{-14,15}$ . Cependant, bien que le tantale ait un moment magnétique de spin nucléaire élevé ( $^{181}Ta$ :  $I = 7/2$ ), les couplages fluor-fluor ont été observés<sup>2</sup> pour l'ion  $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$ , ainsi que pour ces dicétonato complexes. Dans le cas du niobium

( $^{93}\text{Nb}$ :  $I = 9/2$ ), on observe les couplages  $J(\text{Nb}-\text{F})$  dans  $\{\text{NbF}_6\}^{-16,17}$ , mais les spectres de tous les autres composés présentent des massifs non résolus<sup>1,18</sup>. Leur forme nous avait conduit à suggérer<sup>1</sup> une attribution qui est confirmée par cette étude. Pour l'ion  $\{\text{M}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})\}^-$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  ou  $\text{Nb}$ ), l'orientation de la

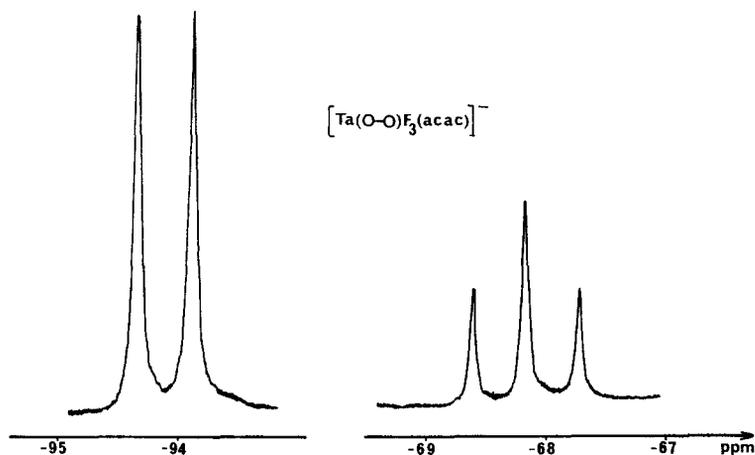


Fig. 2. Le système  $\text{AX}_2$  dans le complexe  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{acac})\}$  en RMN du fluor (à  $-20^\circ$ , solvant  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

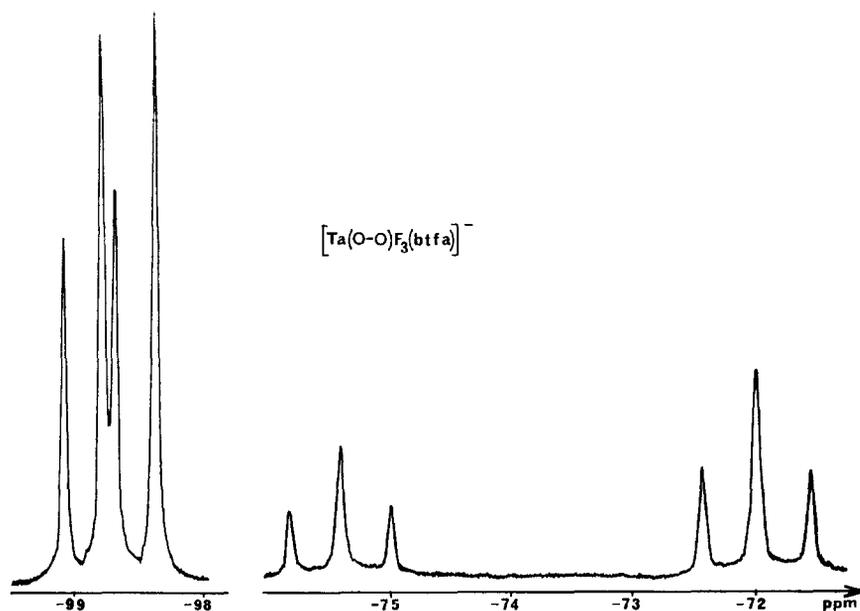


Fig. 3. Les deux systèmes  $\text{AX}_2$  dans le complexe  $\text{Et}_4\text{N}\{\text{Ta}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{btfa})\}$  en RMN du fluor (à  $-20^\circ$ , solvant  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

liaison O-O différente de la Fig. 1 entraînerait l'existence de noyaux de fluor non équivalents. Pour les ions  $\{M(O-O)F_3(\text{dicet})\}^-$ , nous devons admettre une rotation de  $45^\circ$  du groupement peroxyde par rapport au cas précédent. La structure est alors comparable aux complexes du molybdène<sup>19</sup> et du tungstène<sup>2,4</sup>.

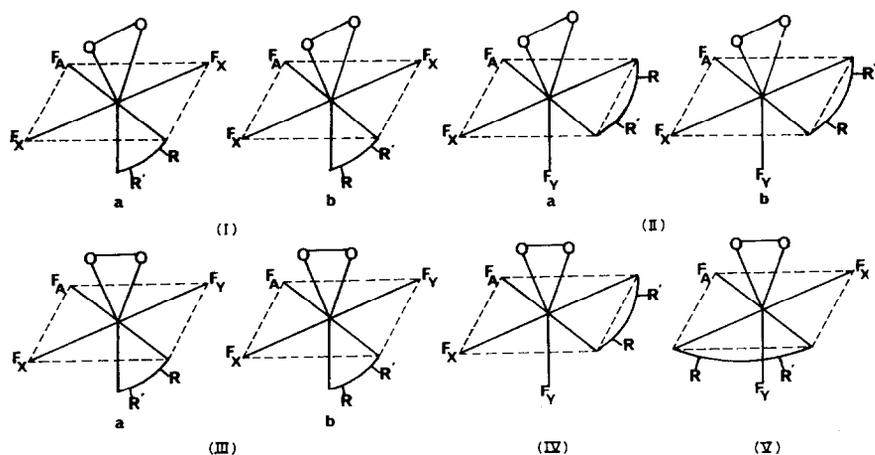


Fig. 4. Une orientation de la liaison O-O à  $90^\circ$  de la position représentée pour les isomères (I) et (II) doit être également envisagée.

Une première interprétation peut être envisagée. S'il y a quatre atomes de fluor aux sommets du carré équatorial, leur répulsion électrostatique fait que le groupement peroxyde choisit la position médiane. Dans le cas du tungstène, la liaison  $W=O$ , à caractère  $\pi$  l'emporte sur les trois autres « fluors » et entraîne une torsion de telle sorte que le groupe  $W(O-O)$  se place perpendiculairement à  $W=O$  dans l'ion  $\{WO(O-O)F_4\}^{2-}$  comme dans la Fig. 5 (a) et (b).

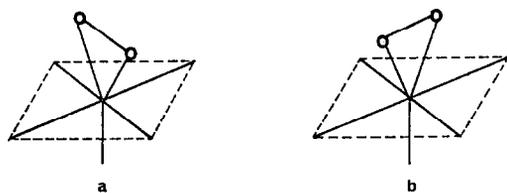


Fig. 5.

Dans le cas des  $\beta$ -dicétonato complexes du tantale, on observe un fait nouveau, qui doit exister pour le niobium, mais que nous n'avons pu affirmer<sup>1</sup>, c'est la modification de l'orientation du groupement peroxyde. On élimine les formes (II), (III), (IV) et (V) de la Fig. 4, qui conduiraient à des systèmes  $AXY$  ou  $ABC$  lorsque  $R$  et  $R'$  sont différents. Pour des dicétones symétriques avec les formes (IV)

et (V) de la Fig. 4, on aurait un système  $AX_2$ , mais ceci n'expliquerait pas la présence de deux singulets  $CF_3$  d'égale intensité pour hfa. Une interprétation singulière, mais compatible avec les spectres RMN consisterait à admettre la rotation en solution d'une «toupie»  $Ta(O-O)$ , ayant le tantale comme pivot. Une rotation de  $90^\circ$  de la liaison  $O-O$  par rapport à l'isomère (I) de la Fig. 4 est également envisageable bien que moins compatible avec l'effet stérique. Cette forme présenterait cependant l'avantage de correspondre à un déplacement chimique de  $F_A$  vers les champs forts, par analogie avec les complexes du tungstène. L'isomère (I) de la Fig. 4 est moins encombré, mais aucun résultat ne permet de corroborer le caractère  $\pi$  de la liaison  $Ta-F_A$ , par comparaison à  $W=O$ .

Si ces données apportent de nouvelles idées sur la structure en solution des dérivés du tantale et du niobium à coordinence sept, il n'en reste pas moins qu'il n'est pas possible à l'heure actuelle de savoir quel isomère géométrique est présent dans le solide, un réarrangement se produisant probablement dès la mise en solution.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Y. CALVES ET J. E. GUERCHAIS, *J. Less-Common Metals*, 32 (1973) 155.
- 2 D. F. EVANS, W. P. GRIFFITH ET L. PRATT, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2182.
- 3 N. VULETIC ET C. DJORDJEVIC, *Croat. Chim. Acta*, 43 (1971) 271.
- 4 J. Y. CALVES ET J. E. GUERCHAIS, *Rev. Chem. Miner*, sous presse.
- 5 G. MATHERN, R. WEISS ET R. ROHMER, *Chem. Comm.*, (1969) 70.
- 6 G. MATHERN, R. WEISS ET R. ROHMER, *Chem. Comm.*, (1970) 153.
- 7 W. P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5248.
- 8 W. P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 590.
- 9 C. DJORDJEVIC ET N. VULETIC, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1864.
- 10 D. F. EVANS, C. ZAWOYSKII ET R. L. KAY, *J. Chem. Phys.*, 69 (1965) 3878.
- 11 Y. BUSLAYEV ET E. G. IL'IN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 190 (1970) 1351.
- 12 Y. BUSLAYEV, E. G. IL'IN, V. D. KOPANEV ET O. G. GAVRISH, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1971) 1139.
- 13 K. MURAKAWA ET T. KAMEI, *Phys. Rev.*, 105 (1957) 671.
- 14 N. A. MATWIYOFF, L. B. ASPREY ET W. E. WAGEMAN, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2014.
- 15 J. A. S. HOWELL ET K. C. MOSS, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2183.
- 16 K. J. PACKER ET E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3035.
- 17 L. KOLDITZ, U. CALOV ET A. R. GRIMNER, *Z. Chem.*, 10 (1970) 35.
- 18 J. A. S. HOWELL ET K. C. MOSS, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2181.
- 19 D. GRANDJEAN ET R. WEISS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 3044.