

Preliminary communication

**REACTIVITE DES HYDRURES DE TANTALE ET DE NIOBIUM VIS-A-VIS
 DU DICOBALTOCTACARBONYLE. SYNTHESE DE COMPLEXES BI ET
 POLYNUCLEAIRES**

C. MOISE*, J.F. REYNOUD, J.C. LEBLANC et R. BROUSSIER

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33),
 Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 7 septembre 1982)

Summary

The hydrides $\text{Cp}'_2\text{MH}_3$ and $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$ ($\text{M} = \text{Ta}$ or Nb , $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$) react with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to afford the binuclear species $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$. These complexes further react with excess of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to give the oxymethylidynetricobalt-nonacarbonyl derivatives $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{OCCo}_3(\text{CO})_9$.

La formation initiale d'une liaison carbone hydrogène apparait comme une étape déterminante dans la réduction du monoxyde de carbone. Parmi les différents processus susceptibles de créer cette liaison, on peut retenir la simple addition nucléophile d'un ion H^- sur un carbonyle préalablement coordonné à un atome métallique [1]. Certains hydrures des éléments de transition, qui appartiennent principalement aux colonnes IVA et VA, possèdent le caractère "hydruro" approprié à ce type de réactions. Les propriétés des hydrures issus de la série du zirconium ont été plus particulièrement étudiées par Bercaw et coll. [2] et récemment Wong et Labinger ont décrit le comportement du trihydrure de niobocène (Cp_2NbH_3)* vis-à-vis de plusieurs complexes carbonylés appartenant à la première série des éléments de transition [3]. La chimie du tantale offre de ce point de vue des possibilités intéressantes qui sont restées jusqu'à présent très mal précisées: nous rapportons dans la présente note quelques résultats préliminaires obtenus à partir du dicobaltoctacarbonyle et des hydrures $\text{Cp}'_2\text{TaH}_3$ (I) et $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (II); cette étude est étendue aux dérivés analogues du niobium.

L'addition d'une solution dans l'heptane de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.5 M) à une mole de complexe I [4] conduit à la formation immédiate d'un précipité marron brun sensible à l'oxygène. Le spectre IR du produit isolé révèle trois fortes absorptions dans la région des carbonyles terminaux. $\nu(\text{CO})$: 2025, 1960 et 1942 cm^{-1} (heptane); 2022, 1952, 1917 et 1895 (épaulement) cm^{-1} (Nujol). Dans le tétrahydrofuranne, on observe l'apparition d'une forte bande centrée à 1887 cm^{-1} et

*Nous désignerons par Cp le ligand $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, et par Cp' le ligand substitué de type $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES RMN ^1H DES COMPLEXES $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$ (II ET II'), $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$ (III ET III'), $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{OCCo}_3(\text{CO})_9$ (IV ET IV'), (II, III, IV: M = Ta; II', III', IV': M = Nb)
 δ/TMS (solvant C_6D_6 à 7.15 ppm); intensités relatives (); s: singulet, t: triplet, m: multiplet

	Cp'	CMe_3	M-H
II	4.78 m(2); 4.20 m(6)	1.20 s(18)	-6.65 s(1)
III	4.73 t(2); 4.37 t(2) (J 2.5 Hz)	0.92 s(9)	
IV	5.37 m(1); 5.17 m(1); 4.79 m(2)	0.83 s(9)	
II'	4.77 m(2); 4.50 m(2); 4.31 t(4)	1.17 s(18)	-6.42 s(1)
III'	4.85 t(2); 4.55 t(2) (J 2.7 Hz)	0.90 s(9)	
IV'	5.50 m(1); 5.15 m(1); 4.95 m(2)	0.76 s(9)	

caractéristique de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Aucun signal dû à un "hydrogène métallique" n'est visible dans le spectre de RMN ^1H (Tableau 1). L'ensemble de ces caractéristiques spectroscopiques et les données analytiques en accord avec la formule $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{TaCo}$ suggèrent pour le produit isolé une structure binucléaire à liaison tantale-cobalt de type $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$ (III).

L'analyse infrarouge du milieu réactionnel précédent fait apparaître par sa complexité la présence supplémentaire de plusieurs espèces différentes de III. On note en particulier les absorptions de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (2064, 2055 et 1858 cm^{-1}), un ensemble de cinq bandes comprises entre 2082 et 1922 cm^{-1} ainsi qu'une bande à 1902 cm^{-1} . Cette dernière fréquence caractérise la présence du monohydrure $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (II) qui a pu être identifié avec un échantillon préparé indépendamment par action du monoxyde de carbone sur le trihydrure correspondant $\text{Cp}'_2\text{TaH}_3$ [4]. La formation du complexe II, qui résulte d'un transfert de carbonyle au cours de la réaction, nous a conduit à examiner son propre comportement vis-à-vis de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Dans les mêmes conditions que précédemment, II donne quantitativement le binucléaire III et l'on observe là encore par IR du milieu réactionnel la présence de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ et l'ensemble des cinq bandes situées entre 2082 et 1922 cm^{-1} .

Placé en présence d'un excès de dicobaltoctacarbonyle, le composé III est transformé en un solide rouge qui peut être isolé après chromatographie à -50°C puis recristallisé dans un mélange toluène/heptane. Ce solide présente l'ensemble des cinq fréquences infrarouges décelées précédemment: 2082(m), 2025(F), 2017(F), 1991(m) et $1922(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ (heptane). A l'état solide, on observe de plus une forte absorption à 1463 cm^{-1} qui peut être attribuée à un carbonyle triplement ponté. Les caractéristiques RMN ^1H sont rapportées dans le Tableau 1 et les données analytiques sont en accord avec la structure polymétallique IV $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{OCCo}_3(\text{CO})_9$. On retrouve donc ici, à partir d'une liaison tantale-cobalt, la possibilité de transformation en cluster de Seyffert précédemment mise en évidence pour des complexes binucléaires du même type issus du titane et du vanadium [5].

Les dérivés du niobium manifestent une réactivité en tous points identique avec celle observée précédemment. Le trihydrure $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ (I') réagit avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour donner le complexe bimétallique $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$ (III'). ($\nu(\text{CO})$ 2035(F), 1974(F), $1952(\text{F})\text{ cm}^{-1}$; heptane) et l'on peut mettre en évidence la formation simultanée de $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ (II') ($\nu(\text{CO})$ 1914 cm^{-1}). Ce dernier, en présence de dicobaltoctacarbonyle donne immédiatement le complexe III'. Un excès de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ transforme ensuite III' en dérivé de l'oxy-

méthylidynetricobaltnonacarbonyle (IV'). ($\nu(\text{CO})$ 2081(m), 2022(F), 2012(F), 1985(m), 1940(m) cm^{-1} (heptane); isocarbonyle: 1480(F) cm^{-1} (Nujol)) accompagné de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

L'ensemble de ces résultats fait donc apparaître une identité réactionnelle remarquable entre les dérivés du tantale et du niobium*. Dans les deux cas, la formation des binucléaires III et III' semble résulter non pas des trihydrures eux-mêmes mais de la condensation avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ des complexes monohydrures II (et II') formés intermédiairement par carbonylation "in situ". Un transfert préliminaire d'ion hydrure au départ de II (ou de II') sur le réactif carbonylé apparaît peu vraisemblable si l'on se réfère à leur comportement vis-à-vis des réactions "tests" proposées par Labinger [7]. Ces complexes d^2 possèdent par contre une basicité marquée par suite de la disponibilité du doublet électronique libre; par analogie avec les bases organiques de Lewis, ils peuvent induire une dismutation du dicobaltoctacarbonyle [8] avec formation d'une espèce transitoire de type $[\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{HCo}(\text{CO})_4]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (M = Ta ou Nb). Le transfert du proton sur la base $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ conduit alors aux binucléaires III ou III'.

Nous publierons ultérieurement les résultats obtenus en opposant les complexes II et II' à des dérivés carbonylés du fer qui sont en bon accord avec l'hypothèse précédente.

Remerciements. Nous remercions Mme Gourier pour sa collaboration technique.

Bibliographie

- 1 J.A. Labinger, *Adv. Chem. Ser.*, 167 (1978) 149.
- 2 P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel et J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 218 et réf. citées.
- 3 K.S. Wong et J.A. Labinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3652 et réf. citées.
- 4 J.C. Leblanc, J.F. Reynoud et C. Moise, *C.R. Acad. Sci.*, sous presse.
- 5 J. Martin et C. Moise, *J. Organometal. Chem.*, 232 (1982) C55. J. Martin et C. Moise, *Angew. Chem.*, sous presse.
- 6 K.S. Wong, W.R. Scheidt et J.A. Labinger, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1709.
- 7 A. Labinger et K.H. Kamadina, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) C25.
- 8 J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 1.

*Ces résultats se retrouvent en série non substituée au départ de Cp_2TaH_3 et de Cp_2NbH_3 . La diversité des produits formés (vide supra) expliquent la complexité des spectres IR et RMN ^1H observée dans le cas du niobium par Labinger et coll. Ces auteurs ont interprété la complexité des données spectrales par un équilibre entre deux formes isomères [6].