

### Preliminary communication

## SYNTHESE DE COMPLEXES HETEROBIMETALLIQUES DU TANTALE A PARTIR DE L'HYDRURE $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ . ACCES AUX STRUCTURES $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$

J.C. LEBLANC, J.F. REYNOUD et C. MOISE\*

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

(Reçu le 5 décembre 1982)

### Summary

The hydride  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  reacts as a two electrons donor towards the Lewis and organometallic fragments  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ ,  $\text{W}(\text{CO})_5$  and  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$  and leads to heteronuclear hydrogen bridged complexes  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$ .

---

Dans un travail récent, nous avons décrit la synthèse d'un complexe bi-nucléaire à liaison tantale—cobalt au départ de l'hydruure  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) et du dicobaltoctacarbonyle [1]. L'une des hypothèses avancées, pour rendre compte de la formation de la liaison bimétallique, postule au départ une réaction de dismutation de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et formation d'un intermédiaire  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{HC}(\text{CO})_4]^+$  qui peut être considéré comme résultant d'une association donneur accepteur entre les deux fragments organométalliques  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  et  $\text{Co}(\text{CO})_4^+$ . Cette association met en jeu les propriétés basiques de l'hydruure de tantale, complexe  $d^2$ , qui est d'ailleurs facilement protoné [2] et qui, de ce point de vue, manifeste une réactivité très voisine de celle des dihydruures dérivés du molybdène ou du tungstène de structure  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ); ces deux complexes donnent par ailleurs des structures bimétalliques lorsqu'ils sont opposés à des fragments acides de Lewis comme  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  ou  $\text{W}(\text{CO})_5$  [3]. L'ensemble des observations précédentes suggèrent donc des possibilités très proches entre la série du tantale et les séries du molybdène et du tungstène; c'est pourquoi nous avons examiné la réactivité de  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  vis-à-vis d'espèces organométalliques insaturées qui, en acceptant le doublet électronique apporté par le tantale, donneraient naissance à des liaisons hétérobimétalliques.

L'hydruure de départ  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  (I) est accessible par chauffage du trihydruure  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  sous atmosphère de monoxyde de carbone: la fréquence  $\nu(\text{CO})$  est située à  $1890\text{ cm}^{-1}$  (THF) et son spectre RMN  $^1\text{H}$  (cf. Tableau 1) fait appa-

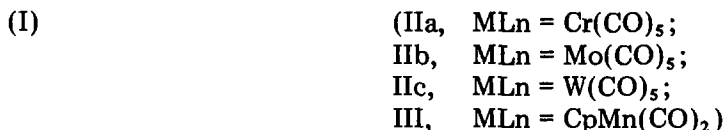
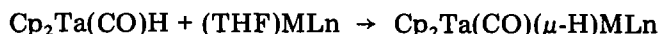
TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  (I) ET  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$  (II ET III)

MLn	Complexe	IR <sup>a</sup> $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^1\text{H}$ <sup>b</sup> $\delta$ (ppm)	
			Cp	Ta—H
	I	1890 (TF)	4.48 d $J$ 0.75 Hz	-6.78 m
$\text{Cr}(\text{CO})_5$	IIa	2052(m), 1966(ep), 1937(TF), 1922 (TF), 1897(F)	4.30 d $J$ 0.55 Hz	-19.0 m
$\text{Mo}(\text{CO})_5$	IIb	2062(m), 1970(ep), 1940(TF), 1930(F), 1895(m)	4.30 d $J$ 0.61 Hz	-17.27 m
$\text{W}(\text{CO})_5$	IIc	2059(m), 1960(ep), 1938(TF), 1919(TF), 1893(F)	4.33 d $J$ 0.60 Hz	-15.48 m+d $J(\text{W—H})$ 42.5 Hz
$(\text{CO})_2\text{MnCp}$	III	1970(ep), 1938(TF), 1897(m) 1837(TF)	4.43 d $J$ 0.36 Hz 4.08 s	-26.16 m

<sup>a</sup> Dans THF; les fréquences en caractères italiqes correspondent à Ta—CO; (m) moyenne, (ep) épaulement, (F) forte, (TF) très forte. <sup>b</sup> Dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm) par rapport au TMS; d, doublet; m, multiplet; s, singulet.

raitre nettement le couplage entre les protons cyclopentadiéniques et l'hydrogène porté par le tantale ( $J$  0.75 Hz). Cet hydrure, opposé dans le tétrahydrofuranne aux complexes  $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  et  $\text{W}$  (préalablement préparés par irradiation des dérivés hexacarbonylés correspondants), conduit avec un rendement pratiquement quantitatif aux binucléaires II. Après recristallisation dans le toluène, on obtient dans les trois cas des cristaux brillants brun rouges.



Selon un protocole expérimental identique et au départ de  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  on isole le bimétallique tantale—manganèse III qui, après recristallisation dans le THF, se présente sous forme de paillettes violacées. Tous ces complexes sont instables vis-à-vis de l'oxygène; ils ont été caractérisés par l'ensemble de leurs données analytiques et spectroscopiques. En spectrométrie de masse, ils donnent tous le pic moléculaire  $M^+$  et les fragments correspondant à la perte successive des ligands carbonyles; pour tous les cas, le pic dû à  $[\text{Cp}_2\text{TaH}]^+$  est le plus abondant.

Les données IR (Tableau 1) montrent que la complexation du ligand organométallique  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$  ne modifie pas très sensiblement les fréquences carbonyles du fragment  $\text{MLn}$  si on les compare à celles des complexes précurseurs  $(\text{THF})\text{MLn}$ . Le carbonyle lié au tantale voit par contre sa fréquence déplacée vers des valeurs plus élevées, ce qui traduit l'appauvrissement de la densité électronique sur l'atome de tantale(III) après complexation.

Les données RMN  $^1\text{H}$  des complexes II et III font apparaître des caractéristiques nettement différentes par rapport à celles de l'hydrure précurseur I. On observe en particulier un déplacement important vers les champs forts de la résonance de l'hydrure. Ce déplacement qui est particulièrement marqué dans le cas

du complexe tantale-manganèse permet de conclure que l'hydrogène primitivement lié au tantale adopte une situation pontée entre les deux sites métalliques du complexe binucléaire [4]. Cette hypothèse est confirmée par l'examen des valeurs de la constante  $J$ : on observe tout d'abord une diminution sensible du couplage hydrogène-protons cyclopentadiéniques; cette diminution est particulièrement important dans le cas du manganèse; on remarquera de plus que dans la structure qui incorpore un atome de tungstène, on obtient un couplage avec le tungstène  $^{183}\text{W}$  de 42.5 Hz: cette valeur est très comparable avec celles observées pour des hydrogènes pontés dans les structures bimétalliques du type  $[\text{MM}'\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$  à base de tungstène qui sont de l'ordre de 42 Hz [5].

Si les données RMN précédentes permettent de postuler la présence d'un hydrogène ponté, le problème de l'existence et de la nature des interactions entre les métaux reste toutefois à préciser. Il est en effet possible que la cohésion de l'édifice soit assurée principalement par le seul atome d'hydrogène sans faire intervenir de liaison entre les deux éléments métalliques. Cette possibilité a récemment été envisagée pour les complexes binucléaires dérivés du niobium, pour lesquels la distance intermétallique déterminée par RX excède considérablement la valeur attendue à partir des rayons de covalence des éléments métalliques [6]. Une analyse cristallographique, actuellement en cours sur l'un des complexes précédents, permettra de déterminer avec certitude les caractéristiques structurales de ces édifices hétérobimétalliques.

## Références

- 1 C. Moise, J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et R. Broussier, *J. Organometal. Chem.*, 240 (1982) C15.
- 2 Résultats à paraître.
- 3 B. Deubzer et H.D. Kaez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3276.
- 4 E.L. Muetterties, *Transition Metal Hydrides*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 5 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4376.
- 6 W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler et P. Wülknitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 388; Yu. V. Skripin, A.A. Pasynskii, U.T. Kalinnikov, M.A. Porai-Koshits, L.Kh. Minacheva, A.S. Antsyhkina et U.N. Ostrikova, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) 205.