

Preliminary communication

COMPLEXES DI- ET POLY-METALLIQUES IONIQUES DERIVES DES DIHYDRURES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE Cp_2MH_2

Y. MUGNIER 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 25 mars 1983)

Summary

The dihydrides Cp_2MH_2 and Cp'_2MH_2 ($M = Mo$ or W , $Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Cp' = \eta^5-C_5H_4CMe_3$) react with $Co_2(CO)_8$ or $Fe_2(CO)_9$; in all cases the ionic heteronuclear complexes $[Cp_2M(CO)H]^+[M'Ln]^-$ or $[Cp'_2M(CO)H]^+[M'Ln]^-$ are obtained ($[M'Ln]^- = [Co(CO)_4]^-$ [$HFe_3(\mu-CO)(CO)_{10}]^-$).

Nous avons récemment décrit plusieurs exemples de synthèse de complexes hétérobinucléaires à partir des hydrides de niobium et de tantale $Cp_2M(CO)H^*$; nous avons montré en particulier qu'en présence de dicobaltoctacarbonyle, on accède finalement à un enchainement à liaison bimétallique niobium—ou tantale—cobalt [1] et que, en présence de fragments insaturés du type $M'Ln$, ces hydrides conduisent à des associations de structure $Cp_2M(CO)-(\mu-H)M'Ln$ [2]. Dans tous les cas, ces résultats peuvent s'interpréter à partir des propriétés basiques des complexes précurseurs puisque le métal est porteur d'un doublet électronique non liant et facilement disponible; des propriétés basiques analogues sont bien connues pour d'autres types de complexes organométalliques, en particulier pour les dihydrides issus du molybdène et du tungstène: Cp_2MH_2 ($M = Mo, W$). Nous présentons ici les résultats obtenus en opposant quelques représentants de ces deux séries à des métaux carbonylés dérivés du cobalt et du fer.

Lorsque les dihydrides Cp_2MH_2 (ou Cp'_2MH_2) ($M = Mo, W$) sont opposés dans le toluène, au dicobaltoctacarbonyle, on observe la formation progressive d'un précipité vert tandis que l'analyse infrarouge des eaux mères révèle la présence de $Co_4(CO)_{12}$. Le précipité formé est insoluble dans les solvants non polaires mais se dissout facilement dans le THF ou l'acétone: ce com-

*Cp représente le ligand $\eta^5-C_5H_5$ et Cp' le ligand $\eta^5-C_5H_4CMe_3$.

portement suggère une structure ionique qui est confirmée par la présence en infrarouge d'une forte absorption à 1888 cm^{-1} caractéristique de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; on observe en outre une bande à 2020 cm^{-1} dans le cas du molybdène et à 2000 cm^{-1} dans le cas du tungstène. Les caractéristiques RMN, qui sont résumées dans le tableau ci-dessous, apparaissent significatives; par exemple, dans le cas du dérivé obtenu à partir de Cp_2WH_2 , les protons cyclopentadiéniques résonnent sous forme d'un doublet fortement déblindé (δ 5.85 ppm, J 0.7 Hz); on note de plus la présence d'un signal à -10.1 ppm accompagné de deux satellites et qui est attribué à un hydrogène fixé sur l'atome de tungstène (J 70 Hz). Ces observations, associées aux données infrarouges et aux résultats analytiques, permettent d'établir sans ambiguïté que l'espèce cationique contenue dans le complexe est $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{CO})\text{H}]^+$.

TABLEAU 1

CHARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES CATIONS $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$ ET $[\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$ ET DES ANIONS $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ET $[\text{HFe}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^+$: ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3$)

	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	¹ H RMN ^b δ (ppm)
$[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$		
M = Mo	2022 F	5.94 (s, 10H, Cp); -8.08 (s, 1H, Mo-H)
M = W	2006 F	5.85 (d, J 0.7 Hz, 10H, Cp); -10.13 (s+d, 1H, W-H, $J(\text{W-H})$ 70 Hz)
$[\text{C}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$		
M = Mo	2020 F	6.05 (m, 1H, Cp'); 5.82 (m, 1H, Cp'); 5.68 (m, 2H, Cp'); 1.31 (s, 9H, C-Me ₃); -8.3 (s, 1H, Mo-H)
M = W	2000 F	5.90 (m, 2H, Cp'); 5.62 (m, 1H, Cp'); 5.52 (m, 1H, Cp'); 1.35 (s, 9H, C-Me ₃); -10.05 (s+d, 1H, W-H, $J(\text{W-H})$ 70 Hz)
$[\text{M}'\text{Ln}]^-$		
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1888 TF	—
$[\text{HFe}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$	2065 f, 1999 TF, 1993 TF, 1975 TF, 1955 ep, 1941 F, 1748 m	-14.8 s

^a Dans THF; TF très forte; F, forte; ép, épaulement; m, moyenne; f, faible. ^b Dans CD_3COCD_3 .

Lorsque les dihydrides de molybdène et de tungstène sont opposés à $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (ou $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$), on isole dans tous les cas des solides rouges qui, comme dans la série du cobalt, ne sont solubles que dans les solvants polaires. L'analyse infrarouge fait apparaître des absorptions multiples entre 2065 et 1940 cm^{-1} et une bande d'intensité moyenne à 1748 cm^{-1} . On observe dans la série du molybdène une bande supplémentaire vers 2020 cm^{-1} (cf. Tableau 1). Tous les complexes isolés présentent des spectres RMN identiques aux dérivés correspondants du cobalt, pour ce qui concerne la position et la morphologie des signaux des protons cyclopentadiéniques et de l'hydrogène lié au métal: on observe de plus, et dans tous les cas, un signal à haut champ centré à -14.8 ppm. Ce signal supplémentaire ne peut être dû qu'à la partie anionique du complexe puisque les autres résonances indiquent clairement que l'on est, là encore, en présence des cations $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$ ou $[\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$. Le fragment anionique a pu être identifié par comparaison

de ses caractéristiques spectroscopiques avec celles d'un échantillon de $[\text{PPN}]^+ [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ préparé indépendamment à partir de $[\text{PPN}]^+ [\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ et de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

La formation des complexes ioniques $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ou $[\text{Cp}'_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir du dicobaltoctacarbonyle est un résultat qui diffère nettement de celui observé avec les hydrures de niobium et de tantale $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) qui conduisent à des liaisons bimoléculaires covalentes [1]. Il est toutefois très vraisemblable que la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ que nous avons proposée comme étape initiale à partir des hydrures du groupe VA soit, là encore, le processus initiateur de la réaction. Une telle hypothèse conduit à envisager la formation transitoire d'une espèce ionique positive $[\text{Cp}_2\text{MH}_2\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ qui résulterait d'une association de l'acide $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ sur le dihydrure basique; cette espèce positive évolue rapidement vers l'ion $[\text{Cp}_2\text{MH}]^+$ coordinativement et électroniquement insaturé qui fixe immédiatement une molécule de monoxyde de carbone. Cette évolution peut être réalisée selon deux processus: une élimination intramoléculaire de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ou une expulsion d'un proton suivie d'une dissociation hétérolytique de la liaison M-cobalt: dans les deux possibilités, il y a formation de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ qui est instable dans les conditions de la réaction.

Dans le cas du fer, on peut proposer un schéma d'évolution qui au départ, utilise une possibilité identique de former un complexe de type donneur-accepteur. Le fragment accepteur est, dans ce cas, l'acide " $\text{Fe}(\text{CO})_4$ " et l'on obtient une association bimoléculaire neutre $[\text{Cp}_2\text{MH}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Plusieurs exemples de ce type avec les fragments $\text{Cr}(\text{CO})_5$ et $\text{W}(\text{CO})_5$ ont été décrits par Deubzer et Kaesz [3]. On peut ensuite envisager le transfert d'un proton sur l'atome de fer basique suivie d'une dissociation de la liaison Mo (ou W)-fer en $[\text{Cp}_2\text{MH}]^+$, $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$. Enfin, et comme nous l'avons indiqué plus haut, l'anion polymétallate $[\text{HFe}_3(\mu\text{-CO})\text{CO}_{10}]^-$ résulte de la condensation de $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ sur " $\text{Fe}(\text{CO})_4$ " présent dans le milieu tandis que $[\text{Cp}_2\text{MH}]^+$ complète sa sphère de coordination en fixant une molécule de monoxyde de carbone.

En conclusion, ces résultats préliminaires montrent que les dihydrures de molybdène et de tungstène conduisent à des complexes polymétalliques de structures essentiellement ioniques: cette caractéristique, due vraisemblablement à la stabilité des cations à 18 électrons $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]^+$, les oppose aux hydrures de niobium et de tantale avec lesquels il est possible d'obtenir des liaisons covalentes entre les différentes composantes métalliques du complexe. C'est, par exemple, le cas avec le cobalt [1] et nous décrirons ultérieurement plusieurs structures covalentes dans lesquelles le motif $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ est associé à un métal de transition du groupe VA [4].

Remerciements. Nous remercions Mme Danièle Perrey pour sa collaboration technique.

Bibliographie

- 1 C. Moise, J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moise, *J. Organometal. Chem.*, **240** (1982) C17.
- 2 J.C. Leblanc, J.F. Reynoud et C. Moise, *J. Organometal. Chem.*, **244** (1983) C24.
- 3 B. Deubzer et H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3276.
- 4 C. Moise, J.F. Reynoud et J.C. Leblanc, à paraître.