

*Journal of Organometallic Chemistry*, 412 (1991) 363–370  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21869

## Complexes hétéronucléaires $\text{Cp}_2\text{MM}'(\text{Cp})(\text{CO})_3$ ( $\text{M} = \text{Nb}$ , $\text{Ta}$ ; $\text{M}' = \text{Mo}$ , $\text{W}$ ) avec groupes carbonyles pontants et semi-pontants: synthèse et comportement dynamique

D. Perrey, J.C. Leblanc, C. Moïse \*

*Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométallique associé au CNRS (URA 33)  
 Université de Bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon (France)*

et J. Martin-Gil

*Université de Valladolid, Valladolid (Espagne)*

(Reçu le 2 janvier 1991)

### Abstract

Heteronuclear structures  $\text{Cp}_2\text{MM}'(\text{Cp})(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{M}' = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) are obtained by heating  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) with  $\text{Cp}_2\text{M}'_2(\text{CO})_6$  ( $\text{M}' = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) or starting from  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$  and  $\text{Cp}_2\text{M}'_2(\text{CO})_4$ . These heterobimetallic complexes show three CO coordination modes: terminal, semi-bridging and bridging. The two cyclopentadienyl groups of the  $\text{Cp}_2\text{M}$  moiety are anisochronous owing to molecular rigidity; rotation barriers around the  $\text{M}-\text{M}'$  bond have been estimated and are greatest with tantalum derivatives.

La recherche de nouveaux types de complexes utilisables dans des processus catalytiques demeure un objectif permanent de la chimie organométallique. Une stratégie, qui a été plus particulièrement développée au cours de ces dernières années, consiste à associer dans une même structure deux éléments métalliques de caractéristiques différentes: par exemple, un métal électroniquement pauvre et un métal électroniquement riche [1]. Les éléments du groupe 4, comme le titane ou le zirconium, répondent à la première caractéristique mais leur affinité bien connue pour les molécules oxygénées peut être un handicap majeur pour des applications synthétiques en présence de ce type de molécules. Les métaux du groupe 5 sont, de ce point de vue, moins contraignants et l'on trouve maintenant dans la littérature plusieurs exemples dans lesquels un atome de niobium ou de tantale est engagé dans une structure hétérobimétallique [2,3]. La plupart de ces structures bimétalliques utilisent comme précurseurs le trihydrure  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$ : celui-ci perd facilement une molécule de dihydrogène et forme l'espèce insaturée  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$ . Les caractéristiques électroniques de  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$  s'apparentent à celles d'un fragment carbénique et laissent entrevoir des possibilités réactionnelles caractéristiques de ce type de réactif; il est possible, en particulier, d'envisager des réactions d'insertion dans une

liaison métal-métal et nous rapportons ici les résultats obtenus à partir des dimères de type  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

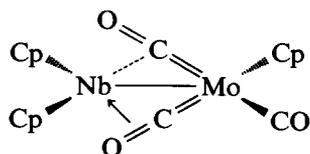
### Résultats et discussion

Lorsqu'on oppose  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) dans le toluène, à reflux pendant plusieurs heures, aux dimères  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$  ou  $\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ , on isole après refroidissement de la solution un solide marron vert: le produit est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et très peu soluble dans le benzène ou le toluène. Les nombres d'ondes des trois maximums d'absorption (Tableau 1) sont voisins de ceux correspondant à  $\text{Cp}_2\text{NbMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  obtenu par Pasynskii et coll. [4] selon l'équation 1 et pour lequel une analyse cristallographique a conduit à la structure 1.



( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

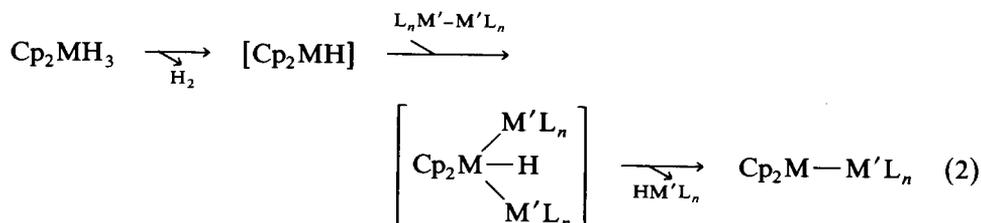
Bien que les caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  de notre échantillon (Tableau 1) diffèrent très sensiblement de celles présentées par Pasynskii (2 singulets à  $\delta = 5,37$   $\text{Cp}_2\text{Nb}$  et  $\delta = 4,92$   $\text{CpMo}$  dans le THF), l'ensemble de données analytiques nous conduit à proposer le même type de structure 1 pour le produit isolé, ainsi que pour l'ensemble des autres combinaisons (1b, 2a, 2b).



(1)

Les trois absorptions infrarouges situées vers 1850, 1700 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement au carbonyle terminal, au carbonyle semi-pontant et au carbonyle  $\pi$  coordonné sur l'atome de niobium ou de tantale: dans ce dernier cas, le CO se comporte donc comme un ligand de type  $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ . Ces trois modes de coordination apparaissent nettement dans les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  relevés à partir des deux complexes  $\text{Cp}_2\text{NbMo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3$  (3a) et  $\text{Cp}_2\text{TaMo}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_3$  (3b) ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) (Tableau 2) puisque trois signaux de résonance bien différenciés apparaissent vers 290, 235 et 215 ppm [5].

La formation des complexes bimétalliques à partir des trihydrures  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  et  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  peut s'interpréter selon le mécanisme schématisé ci-dessous:



( $\text{M}'\text{L}_n = \text{M}'(\text{Cp})(\text{CO})_3$ )

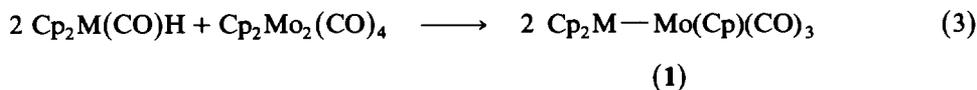
Tableau 1

Caractéristiques IR et RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; TMS) des complexes  $\text{Cp}_2\text{M}-\text{M}'(\text{Cp})(\text{CO})_3$  (**1a**, **1b**, **2a** et **2b**)

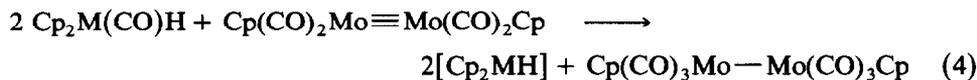
Complexes	IR $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)	RMN $^1\text{H}$		$T$ coalescence (K)	$\Delta G^\ddagger$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
		$\delta\text{Cp}_2\text{M}$	$\delta\text{CpM}'$		
$\text{Cp}_2\text{NbMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ ( <b>1a</b> )	1865, 1698, 1551	4,94(s) 4,67(s)	5,07(s)	298	63,1
$\text{Cp}_2\text{TaMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ ( <b>1b</b> )	1862, 1651, 1524	4,92(s) 4,65(s)	5,14(s)	345	69,5
$\text{Cp}_2\text{NbW}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ ( <b>2a</b> )	1857, 1688, 1552	4,92(s) 4,66(s)	5,05(s)	315	62,1
$\text{Cp}_2\text{TaW}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ ( <b>2b</b> )	1852, 1641, 1521	5,00(s) 4,70(s)	5,05(s)	342	68,5

L'intermédiaire  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$  formé par élimination d'une molécule de dihydrogène s'insère dans la liaison  $\text{L}_n\text{M}'-\text{M}'\text{L}_n$ , puis l'intermédiaire bimétallique pentacoordiné libre, par élimination réductrice, une mole d'hydruure  $\text{HM}'\text{L}_n$ : dans tous les cas, l'analyse IR du milieu réactionnel a effectivement mis en évidence la présence de l'hydruure  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$  ou  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  [6].

L'hypothèse mécanistique précédente est confirmée par une seconde possibilité d'accès aux complexes **1**. La synthèse (éq. 3) utilise le dimère "insaturé" du molybdène  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  et les monohydrures carbonylés  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  ou  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ .



Après chauffage pendant deux heures, on isole avec de bons rendements les complexes  $\text{Cp}_2\text{NbMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  (**1a**) ou  $\text{Cp}_2\text{TaMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  (**1b**). Le dimère du molybdène  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  doit, tout d'abord, très vraisemblablement, fixer le carbonyle du complexe monohydruro pour saturer la liaison multiple, selon:



et l'on retrouve alors les mêmes partenaires réactionnels que dans le cas précédent. Un processus analogue a été invoqué pour rendre compte de la réactivité de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  vis-à-vis de  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ : après transfert des ligands CO, le titanocène  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  formé *in situ* peut s'insérer dans la liaison molybdène-molybdène pour conduire finalement à un bimétallique avec pont isocarbonyle  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-OC})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  [8].

Les complexes bimétalliques **1** sont diamagnétiques; ils satisfont à la règle des 18 électrons en incorporant, dans ces complexes  $d^2$ , un atome de niobium(III) ou de tantale(III): le ligand carbonyle de type  $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$  joue pour ces deux éléments le rôle d'un ligand biélectronique classique et apporte à la molécule une rigidité structurale que la RMN  $^1\text{H}$  met facilement en évidence.

L'examen des Tableaux 1 et 2 montre en effet que les deux anneaux cyclopentadiéniques du fragment  $\text{Cp}_2\text{M}$  sont anisochrones à la température ordinaire et

Tableau 2

Caractéristiques IR, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $25^\circ\text{C}$ ; TMS) des complexes  $\text{Cp}_2\text{MMo}(\text{C}_3\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_3$  (3a, M = Nb; 3b, M = Ta)

Complexes	IR $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)	RMN $^{13}\text{C}$ $\delta(\text{CO})$	RMN $^1\text{H}$			T coalescence (K)	$\Delta G^\ddagger$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
			$\delta\text{Cp}_2\text{M}$	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_2\text{CH}_3$		
$\text{Cp}_2\text{NbMo}(\text{C}_3\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_3$ (3a)	1869	282	4,93(s/5)	2,0(s/3)	2,45	0,98	64,2
	1669	236,3	4,77(s/5)	1,96(s/9)	(q/2)	(t/3)	
	1548	218,5					
$\text{Cp}_2\text{TaMo}(\text{C}_3\text{Me}_4\text{Et})(\text{CO})_3$ (3b)	1862	291	4,95(s/5)	2,03(s/3)	2,48	1,01	71
	1628	237,7	4,77(s/5)	2,0(s/9)	(q/2)	(t/3)	
	1515	211,3					



Fig. 1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{NbW}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  (**5a**) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): évolution en fonction de la température.

résonnent selon deux singulets nettement différenciés ( $\Delta\nu$  de l'ordre de 100 Hz). Dans le cas où les deux ligands  $\eta^5$ -cyclopentadiényles sont porteurs d'un groupe méthyle, les deux substituants  $\text{CH}_3$  sont eux aussi anisochrones ( $\Delta\nu \approx 100$  Hz) et, de plus, les effets électroniques dus à la substitution permettent de différencier l'ensemble des 8 protons des deux cycles  $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$  (Fig. 1). Ces phénomènes d'anisochronie résultent d'une différence d'environnement très marquée qui apparaît nettement dans la Figure 2.

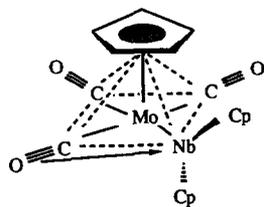


Fig. 2.

Le déblocage progressif de la molécule est observé par augmentation de la température. La coalescence des signaux de résonance est atteinte vers 310 K pour les structures à base de niobium et vers 340 K pour celles qui contiennent du tantale. Dans le cas des dérivés diméthylés, les signaux des protons cyclopentadiéniques apparaissent alors selon deux massifs, conformément à la morphologie habituellement observée pour des anneaux monosubstitués (Fig. 1). Les enthalpies libres d'activation correspondantes sont rapportées dans les Tableaux 1, 2 et 3. Les valeurs calculées selon l'équation d'Ehring [7] sont systématiquement plus élevées de 6 kJ mol<sup>-1</sup> environ pour les structures à base de tantale.

Si l'on admet que le processus responsable de la coalescence est une rotation rapide autour de la liaison bimétallique M-M', il est naturellement nécessaire qu'au préalable les carbonyles pontants se décoordinent de l'élément M. Les différences d'absorption  $\nu(\text{CO})$  observées pour le carbonyle semi-pontant ( $\approx 45 \text{ cm}^{-1}$ ) et pour le carbonyle  $\pi$ -coordiné ( $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ) traduisent bien que les interactions métal-ligand sont plus fortes dans le cas des complexes du tantale (**1b** ou **2b**), comparativement aux complexes du niobium (**1a** ou **2a**).

Le carbonyle terminal du fragment à base de molybdène ou de tungstène présente une absorption relativement basse puisque voisine de 1850 cm<sup>-1</sup>: cette valeur témoigne d'une forte densité électronique sur le molybdène ou sur le tungstène et peut être la conséquence d'une liaison Nb(Ta)-Mo(W) présentant un

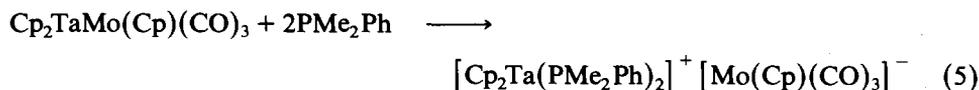
Tableau 3

Caractéristiques IR, RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 25 °C; TMS) des complexes (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>NbM'(Cp)(CO)<sub>3</sub> (**4a**, M' = Mo; **5a**, M' = W)

Complexes	IR $\nu(\text{CO})$ (cm <sup>-1</sup> , KBr)	RMN <sup>1</sup> H	T coalescence (K) <sup>a</sup>	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> NbMo(Cp)(CO) <sub>3</sub> ( <b>4a</b> )	1882 1674 1555	$\delta \text{C}_5\text{H}_4$ : 5,49(1); 5,16(1); 4,93(1); 4,75(1); 4,50(2); 4,42(1); 3,90(1) $\delta \text{Cp}$ : 5,10(5) $\delta \text{Me}$ : 1,62(3); 1,39(3)	310	61,9
(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> NbW(Cp)(CO) <sub>3</sub> ( <b>5a</b> )	1854 1698 1544	$\delta \text{C}_5\text{H}_4$ : 5,58(1); 5,22(1); 4,99(1); 4,81(1); 4,58(2); 4,48(1); 3,86(1) $\delta \text{Cp}$ : 5,01(5) $\delta \text{Me}$ : 1,66(3); 1,41(3)	308	63,5

<sup>a</sup> Température de coalescence des signaux relatifs aux groupes méthyles.

caractère ionique prononcé. A la limite, les complexes peuvent être considérés comme résultant d'une association entre un fragment accepteur  $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$  et un fragment donneur  $[\text{CpM}'(\text{CO})_3]^-$ . La réactivité de ces complexes vis-à-vis de ligands électrodonneurs est en accord avec cette caractéristique. Par exemple, une solution dans le THF du composé  $\text{Cp}_2\text{TaMo}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  réagit très rapidement avec la diméthylphénylphosphine pour conduire au sel **6** caractérisé par l'ensemble de ses données RMN  $^1\text{H}$  et IR (cf. partie expérimentale):



## Conclusion

La réactivité du fragment  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$  vis à vis des dimères  $\text{Cp}_2\text{M}'_2(\text{CO})_6$  est différente de celle observée vis à vis de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Nous avons en effet montré récemment que dans ces deux cas le fragment  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$  est tout d'abord transformé en dérivé carbonyle  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]$  qui s'associe ensuite à un fragment insaturé à base de cobalt ou de fer [9]: la labilité des groupes carbonyles présents dans le complexe opposé à  $[\text{Cp}_2\text{MH}]$  semble donc un facteur déterminant pour l'orientation de la réaction.

## Partie expérimentale

Les manipulations sont effectuées dans des solvants désoxygénés sous atmosphère d'argon. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été relevés respectivement sur un appareil Bruker WM 400 et JEOL FX 100. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580 B.

Les différents complexes bimétalliques ont été préparés selon deux méthodes générales.

*Méthode A.* Une solution dans le toluène (30 ml) de  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  (2 mmol) et de  $\text{Cp}_2\text{M}'_2(\text{CO})_6$  (1 mmol) ( $\text{M} = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$  et  $\text{M}' = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) est chauffée à reflux pendant 4 h. Le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est soit lavé au mélange toluène-heptane (1/1; 20 ml), puis recristallisé dans le toluène (25 ml) (complexes **1a**, **1b**, **2a**, **2b**), soit lavé à l'heptane (20 ml) et recristallisé dans le mélange toluène-heptane (10/1; 20 ml) (complexes **3a**, **3b**, **4a**, **5a**). Les rendements sont alors de l'ordre de 55–60%.

*Méthode B.* Un mélange de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{H}$  (2 mmol) ( $\text{M} = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ) et de  $\text{Cp}_2\text{M}'_2(\text{CO})_4$  (1 mmol) ( $\text{M}' = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) en solution dans le toluène (30 ml) est porté à reflux pendant 3 h. Le milieu réactionnel est alors filtré et évaporé; le résidu solide est ensuite lavé par le mélange toluène-heptane (1/1; 20 ml) puis purifié par recristallisation dans le toluène (complexes **1a**, **1b**, **2a**, **2b**). Les rendements sont de l'ordre de 50%.

### Préparation de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+ [\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3]^-$ (**6**)

Une solution de 0,7 mmol de complexe **1b** dans 40 ml de THF est traitée par 1,4 mmol de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Après 15 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé; le résidu solide est lavé successivement par l'heptane et le toluène, repris par le THF. Après évaporation à sec, on obtient un solide rouge avec un rendement de 70%.

IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 1896, 1783 \text{ et } 1765 \text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  7,90 à 7,70 (m/10H);  $\text{Cp}_2\text{Ta}$  5,37 (t/10H;  $J = 2,4 \text{ Hz}$ );  $\text{CpMo}$  5,26 (s/5H);  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  2,21 (d/12H;  $J = 7,8 \text{ Hz}$ ).

## Références

- 1 G.S. White et D.W. Stephan, *Organometallics*, 7 (1988) 903; C.P. Casey et R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 665; G. Erker, U. Dorf, C. Krüger et Y.H. Tsay, *Organometallics*, 6 (1987) 680; L. Gelmini et D.W. Stephan, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1222. R. Chroukroun et D. Gervais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) C37; J.C. Leblanc, C. Moïse, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charrier et F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C43; E.N. Jacobsen, K.I. Goldberg et R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3706.
- 2 C. Moïse, J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et R. Broussier, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C15; J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 93.
- 3 K.S. Wong, W.R. Scheidt et J.A. Labinger, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 136; F.J. Timmers, W.R. Scheidt, J.A. Labinger et S. Baral, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 153; B. Balbach, S. Baral, H. Biersack, W.A. Herrmann, J.A. Labinger, W.R. Scheidt, F.J. Timmers et M.L. Ziegler, *Organometallics*, 7 (1988) 325.
- 4 A.A. Pasynskii, Y.V. Skripkin, I.L. Eremenko, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov, V. G. Andrianov et Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 49.
- 5 B.E. Mann et B.F. Taylor,  $^{13}\text{C}$  NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1981.
- 6 E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 136.
- 7 M.L. Martin, J.-J. Delpuech et G.J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London, 1980.
- 8 J.S. Merola, R.A. Gentile, G.B. Ansell, M.A. Modrick et S. Zentz, *Organometallics*, 1 (1982) 1731.
- 9 J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, *Organometallics*, 4 (1985) 1059; J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 377.