

**Premières observations par RMN de couplages
quantiques dans un complexe dihydruure :
(Cp₂TaH₂L)PF₆ (Cp = η-C₅H₅; L = P(OMe₃), PMe₂Ph)**

Bruno CHAUDRET, Hans H. LIMBACH et Claude MOISE

Résumé – Le complexe (Cp₂TaH₂L)PF₆ (Cp = η-C₅H₅; L = P(OMe)₃, PMe₂Ph) est le premier dérivé dihydruure d'un métal de transition présentant un couplage d'échange quantique. Les constantes de couplage J_{H-H} observées varient de 76,1 Hz (293 K) à 12,5 Hz (178 K) quand L = P(OMe)₃ et de 15,6 Hz (301 K) à 4,6 Hz (193 K) quand L = PMe₂Ph. Les données de ces complexes apportent un appui au mécanisme de l'échange quantique proposé précédemment et donnent accès aux valeurs des constantes de couplage scalaires magnétiques qui sont ici de même signe que les constantes de couplage quantique (ca. 11 Hz quand L = P(OMe)₃ et 4,6 Hz quand L = PMe₂Ph).

First observation of quantum mechanical exchange coupling in a dihydride complex: (Cp₂TaH₂L)PF₆ (Cp = η-C₅H₅; L = P(OMe₃), PMe₂Ph)

Abstract – The complex (Cp₂TaH₂L)PF₆ (Cp = η⁵-C₅H₅; L = P(OMe)₃, PMe₂Ph) is the first transition metal dihydride showing quantum mechanical exchange coupling. The experimental J_{H-H} coupling constant varies between 76.1 Hz (293 K) and 12.5 Hz (178 K) for L = P(OMe)₃ and between 15.6 Hz (310 K) and 4.6 Hz (193 K) for L = PMe₂Ph. NMR data on these two compounds provide a confirmation of our proposed mechanism explaining exchange coupling in these systems and give access to the magnetic scalar coupling constants which are of same sign as the exchange coupling ones (ca. 11 Hz for L = P(OMe)₃ and 4.6 Hz for L = PMe₂Ph).

Un phénomène nouveau dans la spère de coordination d'un métal de transition a été mis en évidence récemment par Résonance Magnétique Nucléaire. Il s'agit de couplages d'échange entre protons qui se traduisent par l'observation de couplages apparents J_{H-H} scalaires de *grande amplitude et augmentant avec la température* ([1]-[3]).

La nature quantique du couplage qui correspond à la fréquence d'un échange par effet tunnel cohérent, a été mise en évidence par Zilm et coll. [4] et Weitekamp et coll. [5] tandis que nous avons récemment proposé d'une part, que l'existence d'un état dihydrogène thermiquement accessible était important pour l'observation de ces couplages [6] et d'autre part, que l'effet quantique était lié à un effet tunnel rotationnel de l'hydrogène coordonné au métal [7]. L'augmentation de la constante de couplage avec la température s'expliquerait alors par la population de l'état dihydrogène selon une loi de Boltzmann. Le couplage apparent observé résulte de la superposition du couplage magnétique classique présent dans l'état dihydruure et du couplage quantique associé à l'état dihydrogène. Il peut s'annuler car dans le cas des trihydruures de niobium, Heinekey et nous-mêmes avons montré que ses composantes étaient de signes contraires. Cependant, bien que ces théories s'appliquent à des dihydruures, les couplages quantiques n'avaient jusqu'alors été observés que dans des trihydruures.

Le couplage observé à température ambiante entre les hydruures (76 Hz) de nouveaux dérivés dihydruures cationiques du tantale récemment décrits par certains d'entre nous [8] semblait anormal eu égard aux valeurs généralement observées dans ce type de complexe. Cette Note décrit les résultats d'une étude RMN sur deux dihydruures de tantale qui s'avèrent être les premiers dihydruures présentant un couplage quantique. Ces résultats sont mis en regard du mécanisme que nous proposons pour expliquer les couplages quantiques.

Note présentée par Fernand GALLAIS.

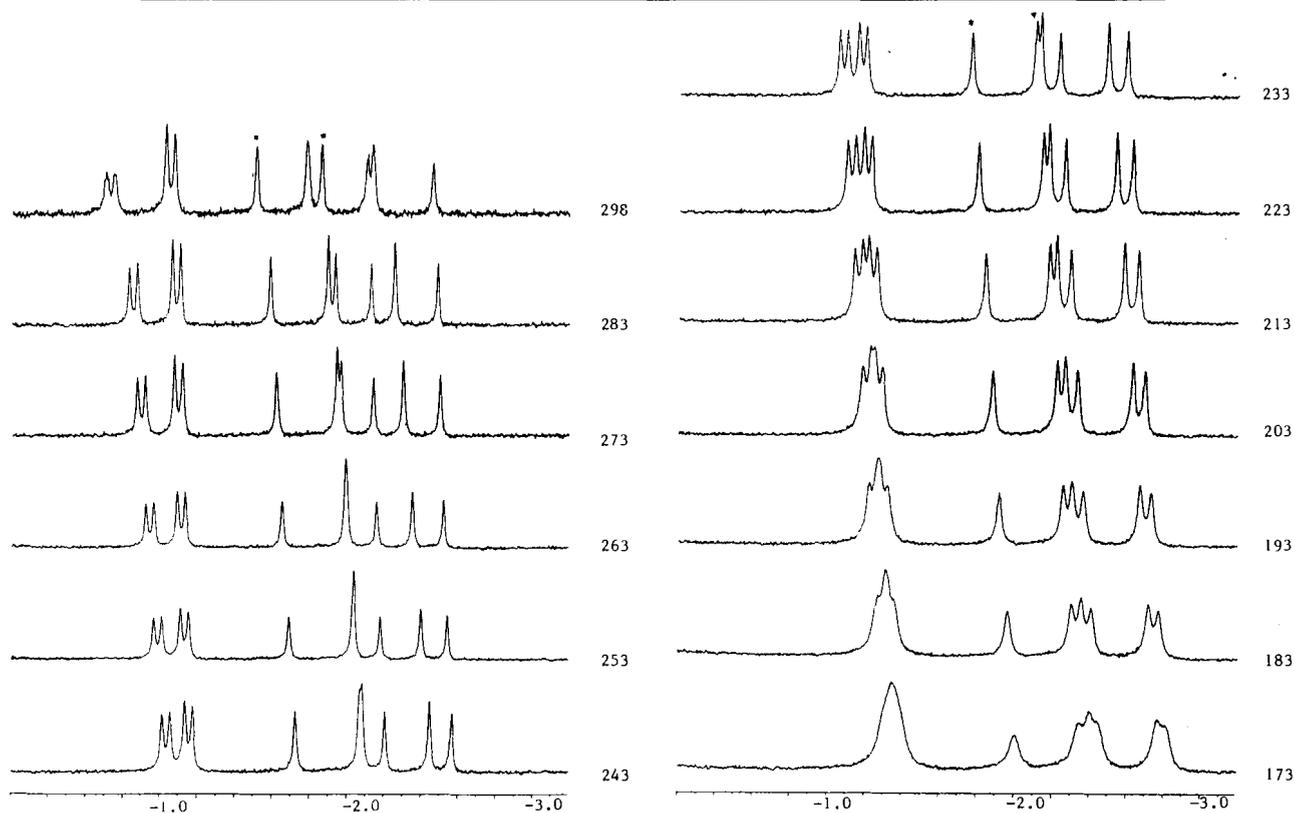


Fig. 1. - Spectre de RMN du proton **1** à température variable (K) dans la région des hydrures

Fig. 1. - ^1H NMR spectrum of **1** in the hydride region at variable temperature (K).

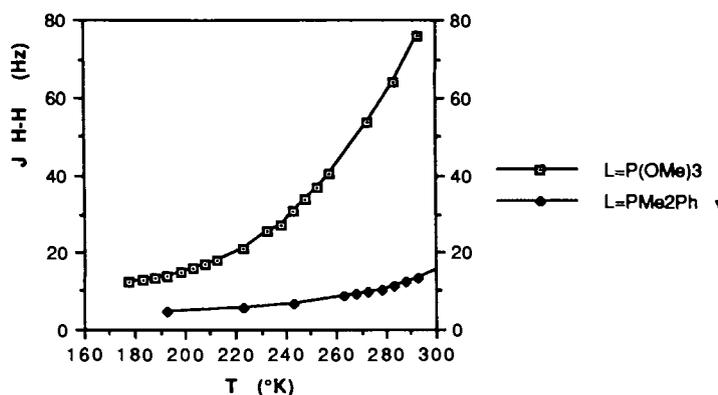
La figure 2 présente la variation des constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ des hydrures de $\{\text{Cp}_2\text{TaH}_2[\text{POMe}_3]\}\text{PF}_6$ (**1**) et $\{\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{PMePh})\}\text{PF}_6$ (**2**) en fonction de la température.

Dans le cas de **1**, on observe une variation du couplage apparent de 76,1 à environ 12 Hz, cette variation étant plus faible dans le cas de **2**, de 15,6 à 4,6 Hz. La figure 1 montre la variation du spectre de RMN du proton à champ fort de **1**. On observe la présence du dérivé *trans* dihydrure **1'** dont le spectre est invariant en fonction de la température. La figure 2 montre la variation du couplage $J_{\text{H-H}}$ en fonction de la température. On observe, contrairement au cas des trihydrures de Niobium précédemment étudiés que le couplage ne décroît pas jusqu'à 0 mais tend vers une valeur d'environ 11,5 Hz dans le cas **1** et 4,6 Hz dans le cas de **2**. Ces valeurs pourraient correspondre au couplage scalaire magnétique dans l'état dihydrure. Ces valeurs, obtenues expérimentalement pour la première fois, peuvent être confrontées à notre modèle rendant compte des couplages quantiques. Ainsi, en supposant la population de l'état dihydrogène faible ce qui est plausible au vu des constantes de couplage observées, si x_1 et x_2 sont les populations de deux états dihydrures et dihydrogène, J_{mag} , le couplage scalaire dans l'état dihydrure, et J_{ex} , le couplage d'échange, le couplage apparent s'écrit :

$$J_{\text{app}} = x_1 J_{\text{mag}} + x_2 J_{\text{ex}} \quad \text{avec} \quad x_1 + x_2 = 1 \quad \text{et} \quad x_1 \ll 1.$$

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$k = x_2/x_1 = x_2 \quad \text{donc} \quad k J_{\text{ex}} = J_{\text{app}} - J_{\text{mag}}.$$

Fig. 2. — Variation de J_{H-H} en fonction de T pour 1 et 2.Fig. 2. — Variation of J_{H-H} versus T for 1 and 2.

Nous avons tracé la courbe $\log(J_{app} - J_{mag}) f(1/T)$. Cette courbe est une droite mais un modèle plus élaboré, auquel nous travaillons sera nécessaire pour pouvoir extraire de ces courbes les grandeurs thermodynamiques des réactions mises en jeu. Il est cependant probable que cette droite représente essentiellement $\log k$ et que la pente soit donc voisine du ΔH de la réaction.

Il est intéressant de noter que le remplacement d'un ligand très basique comme la diméthylphénylphosphine par un ligand moins basique comme le triméthylphosphite conduit à une augmentation très importante de la valeur des constantes de couplage d'échange. Ceci est en accord avec la réduction de la densité électronique sur le métal qui favorise la formation d'un état dihydrogène [9] et donc avec notre modèle.

En conclusion, l'étude de la variation des couplages apparents dans les premiers complexes dihydrures présentant un couplage quantique permet de conforter le mécanisme que nous avons proposé, à savoir un effet tunnel rotationnel dans un état dihydrogène thermiquement accessible. Il est intéressant de noter que dans le cas de ces dihydrures, les couplages sont observables sur une gamme extrêmement large de température et que les couplages magnétiques scalaires et quantiques d'échange sont de même signe.

Les auteurs remercient M^{me} Perret pour son assistance expérimentale.

Note remise le 1^{er} juin 1992, acceptée le 7 juillet 1992.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] (a) T. ARLIGUIE, B. CHAUDRET, J. DEVILLERS et R. POILBLANC, *C. R. Acad. Sci. Paris*, , 305, série II, 1987, p. 1523-1526; (b) B. CHAUDRET, G. COMMENGES, F. JALON et A. OTERO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, p. 210-213; (c) T. ARLIGUIE, C. BORDER, B. CHAUDRET, J. DEVILLERS et R. POILBLANC, *Organometallics*, 8, 1989, p. 1308-1314; (d) T. ARLIGUIE, B. CHAUDRET, F. JALON, A. OTERO, J. A. LOPEZ et F. J. LAHOZ, *Organometallics*, 10, 1991, p. 1888-1896; (e) A. ANTINOLO, B. CHAUDRET, G. COMMENGES, M. FAJARDO, F. JALON, R. H. MORRIS et C. T. SCHWEITZER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, p. 1210-1212.

[2] (a) D. M. HEINEKEY, N. G. PAYNE et G. K. SHULTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, p. 2303-2305; (b) D. M. HEINEKEY, J. M. MILLAR, T. F. KOETZLE, N. G. PAYNE et K. W. ZILM, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p. 909-919; (c) D. M. HEINEKEY et T. P. G. HARPER, *Organometallics*, 10, 1991, p. 2891-2895; (d) D. M. HEINEKEY, N. G. PAYNE et C. D. SOFIELD, *Organometallics*, 9, 1990, p. 2643-2645; (e) D. M. HEINEKEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, p. 6074-6077.

[3] R. PACIELLO et J. E. BERCAW, 191st A.C.S. National Meeting, New York, 1986, Inor 82.

- [4] (a) K. W. ZILM, D. M. HEINEKEY, J. M. MILLAR, N. G. PAYNE et P. DEMOU, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, p. 3088-3089; (b) K. W. ZILM, D. M. HEINEKEY, J. M. MILLAR, N. G. PAYNE, S. P. NESHYBA, J. C. DUCHAMP et J. SZCZYRBA, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p. 920-929.
- [5] D. JONES, J. A. LABINGER et D. T. WEITEKAMP, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, p. 3087-3088.
- [6] J.-C. BARTHELAT, B. CHAUDRET, J.-P. DAUDEY, P. de LOTH et R. POILBLANC, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, p. 9896-9898.
- [7] H. H. LIMBACH, G. SCHERER, M. MAURER et B. CHAUDRET, *Angew. Chem.* (sous presses).
- [8] J.-F. LEBOEUF, O. LAVASTRE, J.-C. LEBLANC et C. MOISE, *J. Organomet. Chem.*, 418, 1991, p. 359-363.
- [9] Voir par exemple: (a) G. J. KUBAS, *Acc. Chem. Res.*, 21, 1988, p. 120-128; (b) M. S. CHINN et D. M. HEINEKEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p. 5166-5175; (c) X. L. LUO et R. H. CRABTREE, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p. 6912-6918; (d) T. ARLIGUIE et B. CHAUDRET, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, p. 155-157.

B. C. : *Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., U.P.R. n° 8241, liée par conventions à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut polytechnique de Toulouse, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex;*

H. H. L. : *Institut für Organische Chemie der Freien, Universität Berlin, Takustr. 3, W-1000, Berlin 33, R.F.A.;*

C. M. : *Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse organométalliques associé au C.N.R.S., U.R.A. n° 33, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon.*