

272. Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V): III¹⁾. Détermination de constantes de stabilité par résonance magnétique nucléaire²⁾

par A. Merbach et J. C. Bünzli³⁾

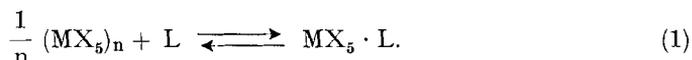
Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(3 IX 71)

Summary. In view of a systematic study of the *Lewis* acidity of niobium(V) and tantalum(V) halides, NMR. methods for the determination of stability constants are discussed. In the case of rapid exchange chemical shifts are used to determine the relative amounts of adduct(s) and free base(s) in equilibrium. In the case of slow exchange the relative concentrations of the species are given by the peak areas.

1. Introduction. – Les halogénures de niobium(V) et de tantale(V) figurent parmi les acides de *Lewis* les plus forts. A l'état solide, ainsi qu'en solution diluée dans des solvants organiques inertes, les fluorures existent sous forme de tétramères alors que les chlorures se présentent sous la forme de dimères. Dans ces derniers, les atomes de chlore forment deux octaèdres à une arête commune, dont les atomes de niobium ou de tantale occupent les centres. Les bromures et les iodures existent probablement aussi sous forme de dimères [3].

Les réactions de ces halogénures $(MX_5)_n$ avec des molécules neutres L possédant un atome avec une paire d'électrons libre (base de *Lewis*) conduisent généralement à la formation de composés d'addition diamagnétiques d^0 de stoechiométrie 1:1 selon (1).



Quelques composés présentant à l'état solide d'autres stoechiométries sont également connus. Dans certains cas la réaction de L sur MX_5 provoque la réduction de M^V à M^{IV} ou le remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'halogène [4]. Un grand nombre de composés d'addition $MX_5 \cdot L$ sont connus, mais on manque d'informations quantitatives sur leur stabilité. Seuls *Copley* et coll. [5] ont montré que si Et_2S et Pr_2S sont condensés sur les composés $NbCl_5 \cdot Et_2O$, $TaCl_5 \cdot Et_2O$ et $NbCl_5 \cdot Pr_2O$, il se forme $NbCl_5 \cdot Et_2S$, $TaCl_5 \cdot Et_2S$ et $NbCl_5 \cdot Pr_2S$. C'est dans le but de combler ce manque d'information et de contribuer à la connaissance quantitative des systèmes acido-basiques de *Lewis* [6] que nous nous proposons d'examiner la stabilité des composés $MX_5 \cdot L$ en solution diluée.

Pour déterminer les constantes d'équilibre nous avons choisi la résonance magnétique nucléaire. Cette technique permet de vérifier qualitativement les espèces en solution, fournit des renseignements sur leur structure ainsi que sur l'aspect cinétique

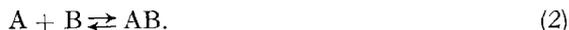
¹⁾ Communication précédente: [1].

²⁾ Extrait de la thèse de J. C. Bünzli [2].

³⁾ Adresse actuelle: Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B. C. (Canada).

des systèmes étudiés⁴). En outre, la RMN. permet de travailler avec des concentrations 10 ou 100 fois plus élevées que la spectroscopie UV.-visible (bandes de transfert de charge), ce qui supprime l'effet des décompositions dues aux traces d'eau dans les solvants. Enfin, le domaine de température facilement accessible se situe entre -150° et $+200^\circ$. La RMN. est souvent utilisée pour déterminer des constantes de formation de composés d'addition moléculaires peu stables [7]. Nous avons développé une méthode pour la détermination des constantes de stabilité de composés d'addition stables basée sur le fait que les surfaces des signaux de RMN. sont proportionnelles aux concentrations des espèces⁵).

2. Composés d'addition peu stables. – Si A et B sont respectivement un acide et une base de *Lewis*, leur interaction conduit à la formation d'un composé d'addition selon (2)⁶).



Un noyau ou un groupe de noyaux équivalents d'atomes de la molécule B (observable(s) par RMN.) se trouve dans le système considéré dans deux environnements chimiques: le déplacement chimique δ_B de B libre est différent du déplacement chimique δ_{AB} de B coordonné (= B). L'observation de deux signaux pour B dépend cependant de la durée de vie τ de B dans les deux environnements. La réaction (2) étant réversible, B participe à un échange chimique. Si cet échange est lent par rapport au temps de transition des noyaux entre les différents états de spin, deux signaux sont observés. Si cet échange est rapide, un seul signal est observé et son déplacement chimique $\delta_{(B)}^{obs}$ est une moyenne pondérée de δ_B et de δ_{AB} :

$$\delta_{(B)}^{obs} = P_B \delta_B + P_{AB} \delta_{AB}. \quad (3)$$

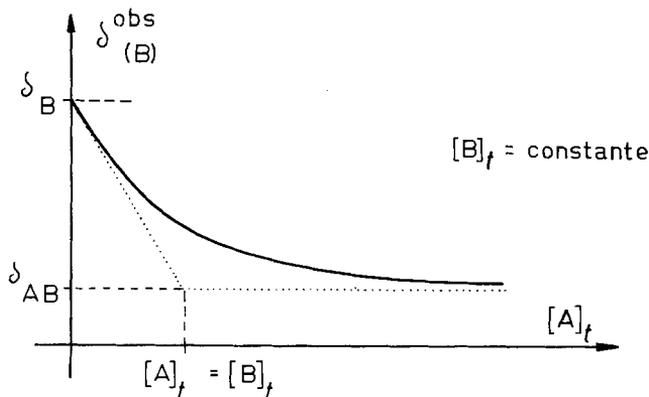


Fig. 1. Déplacement chimique observé de B en fonction de $[A]_t$ pour une valeur constante de $[B]_t$.

- 4) Une étude des réactions d'échange du type $NbCl_5 \cdot L + L^* \rightleftharpoons NbCl_5 \cdot L^* + L$ sera publiée ultérieurement.
- 5) Les conditions expérimentales relatives aux exemples donnés ci-dessous figurent dans la communication suivante de cette série [8].
- 6) La formation de composés de stoechiométries différentes n'est pas envisagée ici. Cependant l'extension de l'exposé ci-dessous à de tels cas est immédiate.

P_B et P_{AB} sont les populations de B dans les deux environnements.

$$P_B = \frac{[B]}{[B] + [AB]}; \quad P_{AB} = \frac{[AB]}{[B] + [AB]}; \quad P_B + P_{AB} = 1. \quad (4)$$

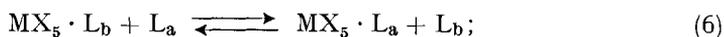
Si pour une concentration totale de B donnée, $[B]_t$, δ_B^{obs} est mesuré en fonction de la concentration totale de A, $[A]_t$, on obtient une courbe du type représenté dans la fig. 1. On peut déterminer la constante K par régression non linéaire en tenant compte de la loi d'action de masse d'une part et des relations (3) et (4) d'autre part; les paramètres à ajuster sont K et δ_{AB} , δ_B étant généralement connu. Foster [7] a ainsi déterminé de nombreuses constantes de formation de complexes organiques à transfert de charge. Pour des composés d'addition stables cependant, la constante K est trop grande pour être déterminée par cette méthode.

3. Composés d'addition stables. – Pour simplifier la suite de notre exposé, nous remplaçons les notations A (acide) et B (base) par des notations plus appropriées aux composés étudiés.

La constante de formation du composé $\text{MX}_5 \cdot \text{L}$ résultant de la réaction (1) s'exprime par la relation (5). Généralement la détermination directe de K est impossible,

$$K = [\text{MX}_5 \cdot \text{L}] / ([\text{MX}_5]_n^{1/n} \cdot [\text{L}]). \quad (5)$$

la formation du composé d'addition étant pratiquement quantitative. Par contre, si l'on met en présence deux bases de Lewis L_a et L_b de force comparable et un défaut de $(\text{MX}_5)_n$, il s'établit un équilibre compétitif (6) dont la constante $K_{a,b}$ est mesurable et est égale au rapport des constantes de formation K_a et K_b :



$$K_{a,b} = \frac{[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a] \cdot [\text{L}_b]}{[\text{L}_a] \cdot [\text{MX}_5 \cdot \text{L}_b]} = \frac{K_a}{K_b}. \quad (7)$$

Selon les méthodes classiques (potentiométrie, polarographie, spectrométrie, etc.) la détermination de la constante d'un équilibre compétitif nécessite la connaissance des concentrations analytiques des réactants ainsi que la mesure de la concentration

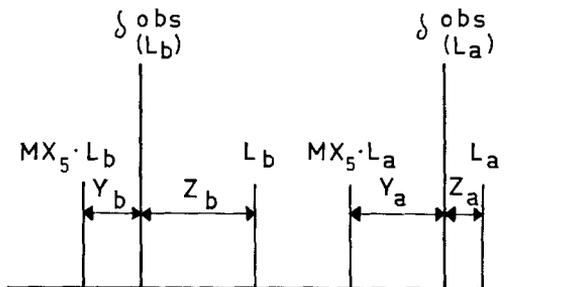


Fig. 2. Déplacements chimiques observés pour un équilibre compétitif dans la situation de l'échange rapide

d'une des espèces participant à l'équilibre. Le calcul de $K_{a,b}$ revient à résoudre un système d'équations constitué par (7) et par les trois relations pondérales (8) à (10).

$$[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a] + [\text{L}_a] = [\text{L}_a]_t, \quad (8)$$

$$[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_b] + [\text{L}_b] = [\text{L}_b]_t, \quad (9)$$

$$[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a] + [\text{MX}_5 \cdot \text{L}_b] = [\text{M}]_t. \quad (10)$$

Du point de vue de la RMN. nous distinguons deux approches suivant que l'échange entre ligand libre et ligand coordonné est rapide ou lent.

3.1. *Echange rapide.* Si les signaux de RMN. de L_a et de L_b sont observables, la situation peut se schématiser comme dans la fig. 2. Ainsi, la mesure de $\delta_{(\text{L}_a)}^{\text{obs}}$ et de $\delta_{(\text{L}_b)}^{\text{obs}}$ permet de calculer les deux rapports:

$$\frac{[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a]}{[\text{L}_a]} = \frac{Z_a}{Y_a} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_b]}{[\text{L}_b]} = \frac{Z_b}{Y_b}. \quad (11)$$

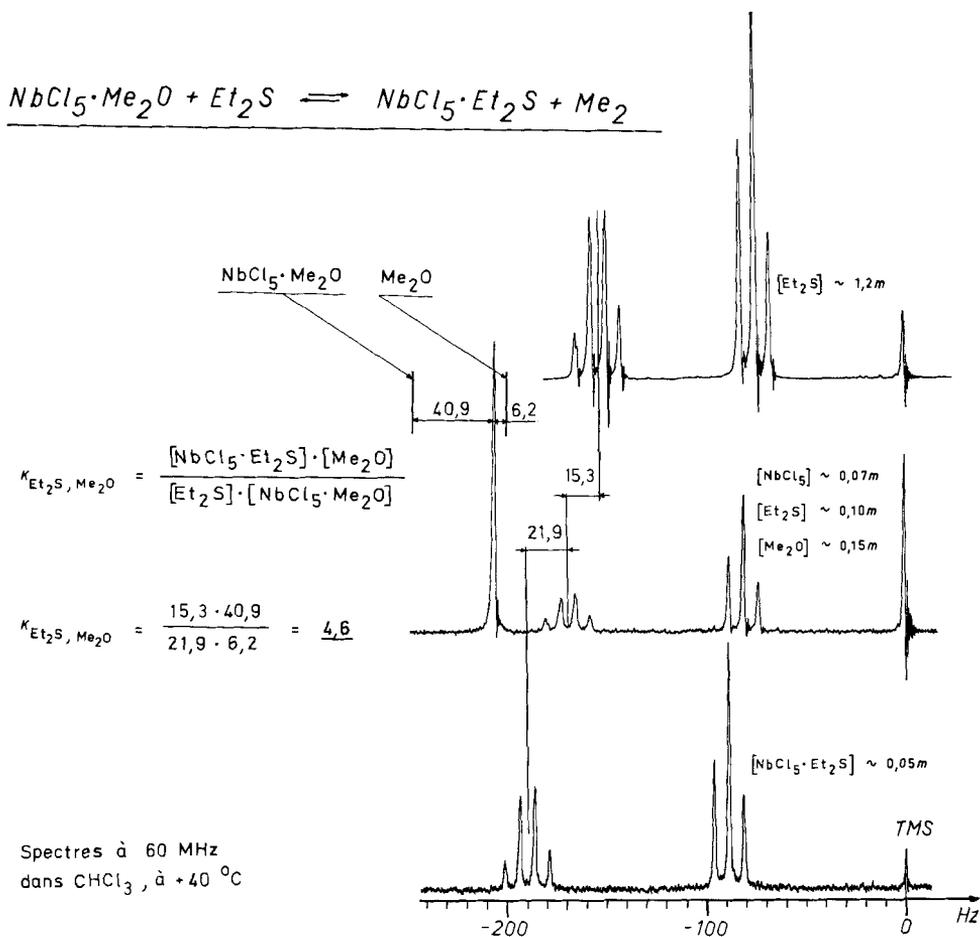
$K_{a,b}$ se calcule directement par l'expression (7) sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir les relations (8), (9) et (10) [9]. L'avantage principal de cette méthode est donc qu'elle ne requiert pas la connaissance des concentrations totales. Par contre si un seul déplacement chimique est observable, un seul des rapports (11) est mesurable et le calcul de $K_{a,b}$ fait intervenir les relations pondérales [10].

Exemple: La fig. 3 montre la détermination de $K_{\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour NbCl_5 ; les signaux de Et_2S et de Me_2O respectivement libres et coordonnés sont observables. Notons que pour Et_2S c'est le déplacement chimique des groupes $-\text{CH}_2-$ qui est utilisé, celui des groupes $-\text{CH}_3$ n'étant pas suffisamment grand pour donner un résultat précis.

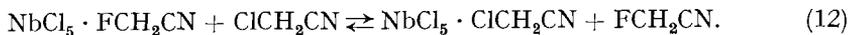
3.2. *Echange lent.* Si par abaissement de la température l'échange entre ligand libre et ligand coordonné est suffisamment ralenti, on peut observer des signaux de RMN. distincts pour $\text{MX}_5 \cdot \text{L}$ et pour L . Dans des conditions favorables, la RMN. permet de déterminer les concentrations relatives des quatre espèces en solution par intégration des surfaces des signaux. Si, pour une raison ou pour une autre, tous les signaux ne sont pas observables, les spectres de RMN. fournissent une information réduite et il est nécessaire de tenir compte des relations pondérales (8) à (10).

Pour le calcul de $K_{a,b}$, le problème est souvent surdéterminé et il s'agit de choisir les relations conduisant à la meilleure précision. Si par exemple la précision des pesées n'est pas très grande (pesées effectuées dans une boîte à gants, produits volatils, etc.) il est préférable de tenir compte au maximum des informations provenant des spectres de RMN.

3.2.1. *Méthode directe.* On mesure les intensités relatives des signaux de RMN. des quatre espèces et on les introduit dans l'équation (7). Les signaux des quatre espèces doivent être distincts, et la constante $K_{a,b}$, si possible inférieure à 10. La précision, qui dépend de la concentration absolue en noyaux des espèces et de la valeur de la constante, est généralement de 5 à 15%. Cette méthode présente l'avantage qu'il n'est pas nécessaire de connaître les concentrations totales de L_a , L_b et MX_5 .

Fig. 3. Détermination de $K_{\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour NbCl_5

Exemple: La fig. 4 montre la détermination de la constante de l'équilibre suivant:



Le planimétrage des quatre signaux donne:

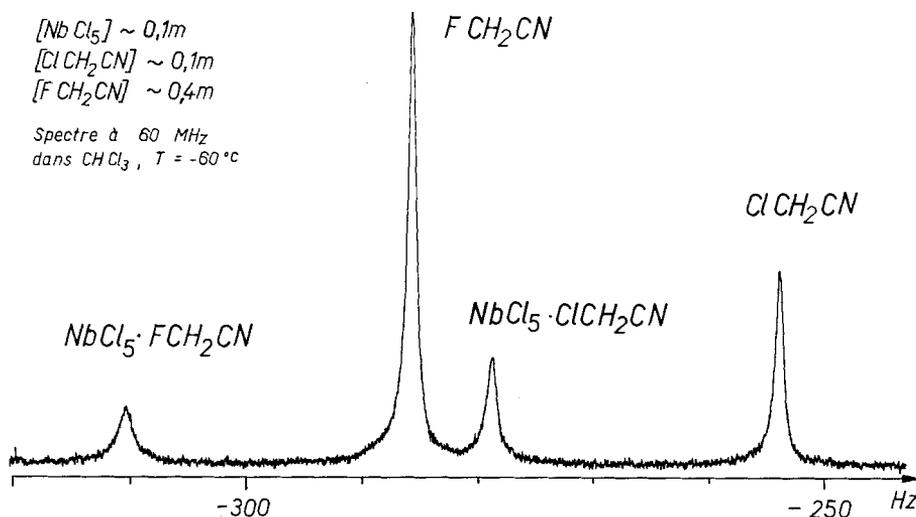
$$K_{\text{ClCH}_2\text{CN}, \text{FCH}_2\text{CN}} = \frac{51,5 \cdot 190,0}{78,5 \cdot 35,0} = 3,56.$$

3.2.2. *Méthode indirecte.* Admettons que seuls les signaux de $\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a$ et de L_a soient intégrables. On prépare deux solutions:

Solution 1: MX_5 et L_a en concentrations $[\text{M}]_1$ et $[\text{L}_a]_1$,

Solution 2: Une partie aliquote de la solution 1 et L_b en concentration $[\text{L}_b]_2$.

Les intégrations sont faites sur les spectres de RMN. des deux solutions, ce qui permet de déterminer les rapports $R_1 = ([\text{L}_a]_2 - [\text{M}]_2)/[\text{M}]_2$ et $R_2 = [\text{L}_a]/[\text{MX}_5 \cdot \text{L}_a]$.


 Fig. 4. Détermination de K_{ClCH_2CN, FCH_2CN} pour $NbCl_5$

Pour FCH_2CN et $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$, seule une moitié des doublets est visible sur le spectre (couplage $^{19}F-H = 46,1$ Hz)

On calcule $K_{a,b}$ à partir de ces rapports et des relations (7) à (10). En plus de R_1 et R_2 deux concentrations totales doivent être connues.

a) Si $[L_b]_t$ et $[M]_t$ sont connus, $K_{a,b}$ est donné par la relation (13).

$$K_{a,b} = \frac{1}{R_2} \cdot \left[\frac{[L_b]_t (R_2 + 1)}{[M]_t (R_2 - R_1)} - 1 \right]. \quad (13)$$

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales, nous avons entrepris un calcul d'erreur sur la fonction (13) en admettant que $R = [L_b]_t/[M]_t$ est connu à $\pm a$ %, R_1 à $\pm b$ % et R_2 à $\pm c$ % près.

$$\frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}} = a \frac{R(R_2 + 1)}{R(R_2 + 1) - (R_2 - R_1)} + b \frac{RR_1(R_2 + 1)}{R(R_2 + 1)(R_2 - R_1) - (R_2 - R_1)^2} + c \left(1 + \frac{RR_2(R_1 + 1)}{R(R_2 + 1)(R_2 - R_1) - (R_2 - R_1)^2} \right). \quad (14)$$

La tabulation de (14) en fonction de diverses valeurs de a , b , c , R , R_1 et R_2 a été réalisée. La fig. 5 montre qu'on peut déterminer ainsi des constantes comprises entre 0,1 et 85 avec une incertitude de 10%.

b) Lorsque $[L_a]_t$ et $[L_b]_t$ sont connus, on obtient l'expression pour $K_{a,b}$ en remplaçant $[M]_t$ par $[L_a]_t/(R_1 + 1)$ dans l'équation (13).

Remarques. - 1. Lorsqu'il est difficile de déterminer $[L]_t$ par pesée, on introduit une référence interne en concentration connue [Réf.]. Il suffit alors de déterminer le rapport R_3 par RMN.

$$R_3 = \frac{[MX_5 \cdot L] + [L]}{[Réf.]} = \frac{[L]_t}{[Réf.]}. \quad (15)$$

2. Dans l'exposé de la méthode indirecte, nous n'avons présenté que les deux situations les plus fréquemment rencontrées lors de notre étude des halogénures de niobium (V) et de tantale (V).

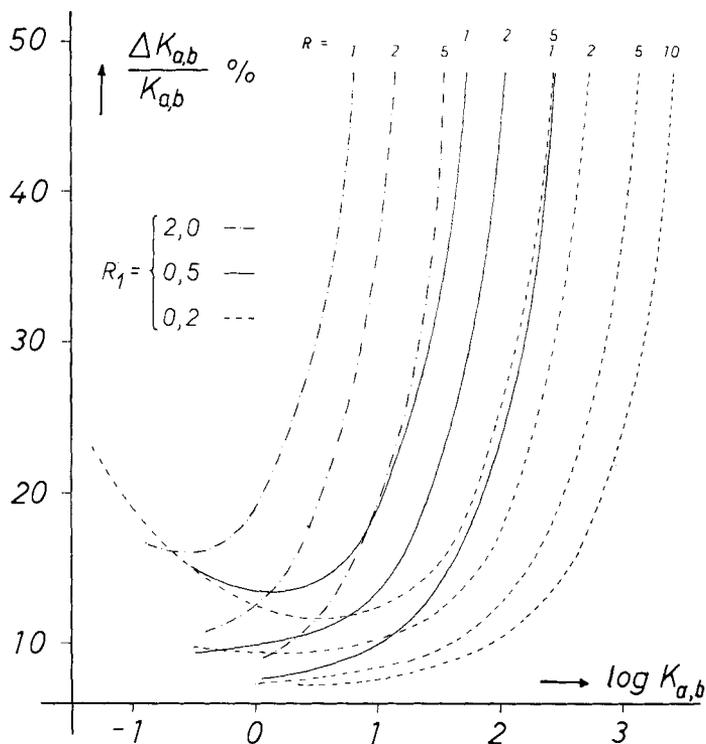


Fig. 5. Erreur relative sur $K_{a,b}$ en fonction de $\log K_{a,b}$ et de diverses valeurs de R et de R_1 . La tabulation est effectuée avec les incertitudes suivantes: a: 4%; b: 2%; c: 2%

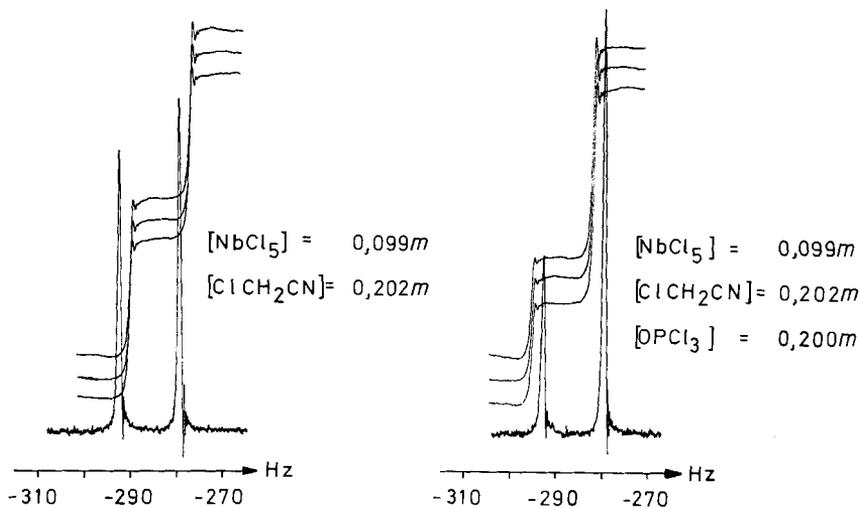


Fig. 6. Détermination de K_{ClCH_2CN} , K_{OPCl_3} pour $NbCl_5$. Le signal à -279,6 Hz est celui du ligand libre

Exemple: La fig. 6 montre la détermination par résonance magnétique du proton de la constante de l'équilibre:



OPCl_3 ne donnant pas de signal, les mesures sont effectuées sur les espèces $\text{NbCl}_5 \cdot \text{ClCH}_2\text{CN}$ et ClCH_2CN :

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= 1,04 (1,08, 1,03, 1,01) \\ R_2 &= 2,09 (2,11, 2,05, 2,11) \end{aligned} \right\} K_{\text{ClCH}_2\text{CN}, \text{OPCl}_3} = 2,34.$$

Nous remercions vivement l'Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Prof. H. Dahn) et la Société d'Assistance pour Produits Nestlé SA qui ont mis à notre disposition leur spectromètre de RMN. Les calculs ont été effectués sur la calculatrice IBM 7040 de l'EPFL. Ce travail a bénéficié d'un subside (No 2.133.69) du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Merbach & J. C. Bünzli, *Chimia* 25, 222 (1971).
- [2] J. C. Bünzli, Thèse de doctorat no 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1971.
- [3] F. Fairbrother, dans V. Gutmann, «Halogen Chemistry», Vol. 3, p. 123, Academic Press, London 1967.
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim: a) Niob, Teil B (1970); b) Tantal, Teil B (1970).
- [5] D. B. Copley, F. Fairbrother & A. Thompson, *J. chem. Soc.* 1964, 315.
- [6] D. P. N. Satchell & R. S. Satchell, *Chem. Rev.* 69, 251 (1969); *Quart. Rev.* 25, 171 (1971).
- [7] R. Foster & A. Fyfe, dans J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, «Progress in NMR. Spectroscopy», Vol. 4, 1-90, Pergamon Press, Oxford 1969.
- [8] A. Merbach & J. C. Bünzli, *Helv.* 54, 2543 (1971).
- [9] R. A. Craig & R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* 59, 1962 (1963); N. N. Greenwood & T. S. Srivastava, *J. chem. Soc. (A)* 1966, 703.
- [10] A. C. Rutenberg, A. A. Palko & J. S. Drury, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2702 (1963); M. Okada, K. Suyama & Y. Yamashita, *Tetrahedron Letters* 28, 2329 (1965).

273. Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V)

IV.1) Stabilité relative des composés de chlorures avec quelques nitriles²⁾

par A. Merbach et J. C. Bünzli³⁾

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(3 IX 71)

Summary. The relative stability constants of the adducts of MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) with acetonitrile, halogenoacetonitriles, pivalonitrile, acrylonitrile and benzonitriles are determined in dilute solutions by NMR. methods. The stability of the adducts is controlled by inductive factors. Chemical shifts and analysis of the new compounds are reported.

¹⁾ Communication précédente: [1].

²⁾ Extrait de la thèse de J. C. Bünzli [2].

³⁾ Adresse actuelle: Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B.C. (Canada).