

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

V. Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques oxydes et sulfures organiques ¹⁾²⁾

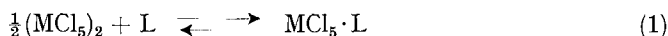
par **A. Merbach** et **J. C. Bünzli**³⁾

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(2. XII. 71)

Summary. The adducts of niobium(V) and tantalum(V) chlorides with some aliphatic and cyclic oxides and sulfides, studied by NMR. spectroscopy in CHCl_3 , are found to have 1:1 stoichiometry, at room temperature and lower. In the thioxane complex $\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ two species are present with the ligand coordinated by the sulfur atom or by the oxygen atom, respectively, in a proportion which has been determined. The thioxane adduct of niobium(V) chloride, however, is preferentially coordinated by the sulfur atom. There is also evidence for the species $2\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$. The relative basicity of each donor atom in dioxane, thioxane and dithiane is calculated and discussed. In contrast to the nitrile adducts, whose stability was found earlier to be controlled by inductive factors, the steric factors are more important for the ether and sulfide adducts: $\text{MCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{X}$ is more stable than the corresponding $\text{MCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{X} = \text{O, S}$). Both niobium(V) and tantalum(V) chlorides have a soft behaviour, but NbCl_5 is a weaker *Lewis* acid than TaCl_5 and shows also a softer behaviour.

I. Introduction. – Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) forment en général d'une manière pratiquement quantitative avec les oxydes et les sulfures organiques des composés d'addition diamagnétiques de stoechiométrie 1:1 selon (1).



On avait déjà isolé les composés avec l'oxyde diéthylique [3], et avec les sulfures diméthylique et diéthylique [4]; ces derniers sont plus stables à la chaleur (ils subliment ou distillent sans décomposition) que les produits avec l'éther diéthylique. *Copley & al.* [5] constatent que si les sulfures diéthylique et dipropylique sont condensés sur les substances solides $\text{MCl}_5 \cdot \text{R}_2\text{O}$ correspondantes, Et_2O et $(n\text{-PrO})_2\text{O}$ sont déplacés dans les composés d'addition par les sulfures; par contre l'éther diméthylique complexé n'est pas déplacé par le sulfure diméthylique. *Feenan & Fowles* [6] montrent que parmi cinq éthers et sulfures cycliques le tétrahydrothiophène forme des composés d'addition chlorure-composant organique 1:1, et non 1:2 [4]. Ces auteurs suggèrent, sur la base des spectres IR. et de RMN. à température ordinaire, que dans les composés d'addition du dioxanne-1,4, ce dernier est lié par un seul atome d'oxygène et que dans $\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, le thioxanne-1,4 est coordonné par son atome de soufre.

Dans ce mémoire⁴⁾, nous examinons par RMN. la stabilité, en solution chloroformique diluée, des composés d'addition avec quelques oxydes et sulfures, aliphatiques

¹⁾ Communication précédente: [1].

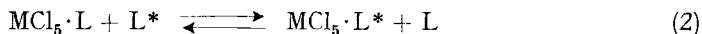
²⁾ Extrait de la thèse de *J. C. Bünzli* [2].

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

⁴⁾ Cf. communication préliminaire [7].

et cycliques. Puis nous comparons le comportement acide des chlorures de niobium(V) et de tantale(V).

2. Résultats. – 2.1. *Les espèces présentes en solution.* A température ordinaire, les spectres de RMN. des composés d'addition en présence d'un excès de ligand ne présentent qu'un seul signal à cause de la rapidité de l'échange (2). A température



suffisamment basse, l'échange est ralenti de sorte qu'on observe deux signaux, celui du ligand coordonné apparaissant à champ plus bas que le signal du ligand libre (Fig. 1).

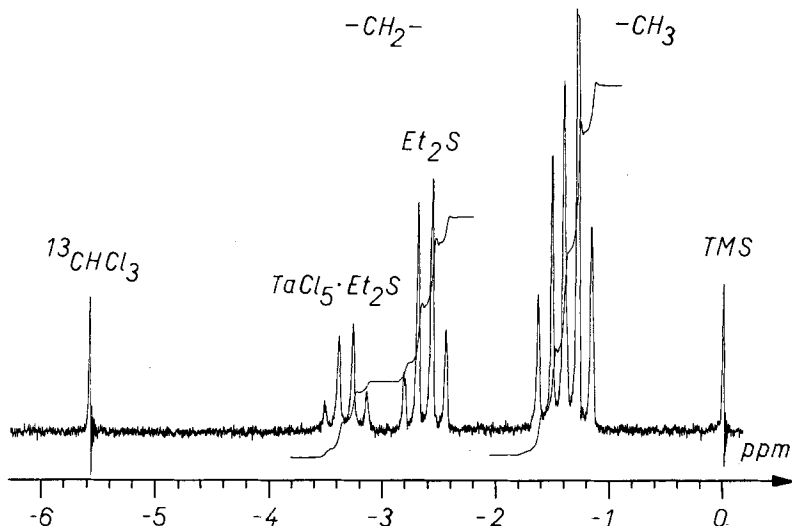


Fig. 1. Spectre de RMN. (60 MHz) d'une solution de TaCl_5 0,05 m et de Et_2S 0,15 m dans CHCl_3 , à -60° . Les quartets des protons $-\text{CH}_2-$ des formes libre et coordonnée sont bien séparés, contrairement aux triplets des protons $-\text{CH}_3$ qui se chevauchent partiellement

2.1.1. *Stoechiométrie des composés d'addition.* Avec des concentrations totales en métal $[\text{M}]_t$ et en ligand $[\text{L}]_t$ connues l'intégration des signaux du ligand libre et coordonné permet de vérifier cette stoechiométrie. En solution dans des solvants inertes et en présence d'un excès de ligand, seuls les composés d'addition 1:1 se forment, aussi bien à basse température qu'à température ordinaire⁵⁾ (v. tableau 1). Lorsqu'on travaille à $+40^\circ$, c'est-à-dire en situation d'échange rapide, le rapport des concentrations du ligand libre et du ligand coordonné est obtenu par l'intermédiaire des déplacements chimiques [9]. D'après Fairbrother & Nixon [4] les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) provoquent l'ouverture du cycle du tétrahydrofurane et la formation de polymères. Or cette réaction est lente et nous avons pu déterminer la stoechiométrie et les déplacements chimiques des composés $\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Les solutions de chlorure de niobium(V) se décolorent rapidement en présence d'oxiranne et d'oxyde d'isopropyle,

⁵⁾ La stoechiométrie approximative 1:2 que nous avons signalée pour le composé d'addition de TaCl_5 avec Me_2S [8] n'a pas pu être retrouvée.

Tableau 1. Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et stoechiométrie des composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) avec quelques éthers et sulfures, dans CHCl_3 (Référence: TMS interne)

Composé d'addition	δ_α ($\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$)	δ_β ($\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$)	$\Delta\delta_\alpha =$ δ_α ($\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$) - δ_β (L)	$\Delta\delta_\beta =$ δ_β ($\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$) - δ_β (L)	M: L	Stoechiométrie ^{a)}	Conditions expérimentales [M]t [L]t	t (°)
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}^b)$	-4,25 ± 0,01	-	-0,81 ± 0,01	-	1:0,99 ± 0,03	0,10	0,20-0,63	-60
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	-4,66 ± 0,01	-1,49 ± 0,01	-1,12 ± 0,02	-0,22 ± 0,01	1:0,97 ± 0,03	0,08	0,30-0,56	-60
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-4,79 ± 0,01	2,25 ± 0,01	-0,95 ± 0,01	-0,37 ± 0,01	1:1,02 ± 0,02	0,10	0,20-0,40	-60
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-4,71 ± 0,01	4,03 ± 0,01	-0,93 ± 0,01	-0,25 ± 0,01	1:1,04 ± 0,03	0,10	0,15-0,25	-40
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{S}^c)$	-2,76 ± 0,01	-	-0,57 ± 0,01	-	1:0,98 ± 0,02	0,05	0,10	-95
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{S}^e)$	-3,20 ± 0,01	-1,47 ± 0,01	-0,62 ± 0,01	-0,23 ± 0,01	1:1,02 ± 0,02	0,05	0,10-0,20	+40
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{iso-Pr}_2\text{S}^e)$	-3,87 ± 0,01	-1,59 ± 0,01	-0,81 ± 0,01	-0,35 ± 0,01	1:1,01 ± 0,02	0,05	0,11-0,22	-75
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}^e)$	-3,61 ± 0,01	-2,14 ± 0,03	-0,75 ± 0,01	-0,17 ± 0,01	1:1,00 ± 0,03	0,05	0,10-0,20	-95
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	-3,50 ± 0,02	3,17 ± 0,04	-0,51 ± 0,02	-0,19 ± 0,04	1:0,99 ± 0,03	0,05	0,10	-60
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$	-3,22 ± 0,02	4,17 ± 0,02	-0,56 ± 0,02	-0,22 ± 0,02	-	0,05	0,05	-20
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$	-4,41 ± 0,01	-	-0,98 ± 0,01	-	1:1,00 ± 0,08	0,03	0,12	-40
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	-4,88 ± 0,01	-1,52 ± 0,01	-1,25 ± 0,05	-0,24 ± 0,03	1:1,02 ± 0,11	0,04	0,12-0,20	-40
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-4,91 ± 0,01	2,32 ± 0,01	-1,08 ± 0,01	-0,40 ± 0,01	1:0,98 ± 0,02	0,07	0,10-0,20	-60
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-4,83 ± 0,01	4,04 ± 0,02	-1,08 ± 0,02	-0,29 ± 0,02	1:1,00 ± 0,04	0,05	0,15-0,20	-20
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}$	-5,00 ± 0,02	3,03 ± 0,02	-1,05 ± 0,02	-0,37 ± 0,01	-	0,05	0,05	-20
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{S}$	-2,88 ± 0,01	-	-0,68 ± 0,01	-	1:1,02 ± 0,02	0,03	0,12	-40
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{S}$	-3,34 ± 0,01	-1,52 ± 0,01	-0,69 ± 0,01	-0,22 ± 0,01	1:1,01 ± 0,04	0,03	0,12-0,20	-40
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{iso-Pr}_2\text{S}$	-3,97 ± 0,01	-1,63 ± 0,01	-0,87 ± 0,01	-0,34 ± 0,01	1:0,97 ± 0,04	0,05	0,10-0,30	-60
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	-3,78 ± 0,01	2,19 ± 0,01	-0,88 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	1:0,97 ± 0,04	0,07	0,20-0,40	-60
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	-3,53 ± 0,02	3,11 ± 0,01	-0,60 ± 0,03	-0,17 ± 0,03	-	0,05	0,20	-20
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$	-3,30 ± 0,02	4,08 ± 0,02	-0,64 ± 0,02	-0,12 ± 0,02	-	0,05	0,05	-20
$2\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}^d)$	-3,55 ± 0,02	-5,05 ± 0,02	-0,90 ± 0,02	-1,10 ± 0,02	-	0,10	0,05	-20

a) Moyenne de 2 à 4 déterminations.

b) Tiré de [1].

c) Dans CH_2Cl_2 .

d) L'indice α se rapporte aux protons fixés près de l'atome de soufre.

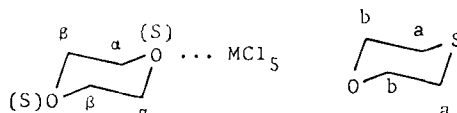
avec formation de précipités floconneux blancs, composés probablement d'oxychlorures; les solutions incolores de chlorure de tantale(V) réagissent de même.

2.1.2. *Déplacements chimiques des composés d'addition.* Pour des raisons de solubilité, les déplacements chimiques des composés d'addition et les différences de déplacement chimique des protons en position respectivement α et β (3) ont généralement été

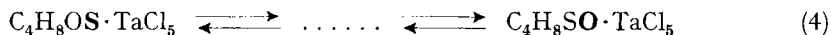
$$\Delta\delta_{\alpha, \beta} = \delta_{\alpha, \beta}(\text{MCl}_5 \cdot \text{L}) - \delta_{\alpha, \beta}(\text{L}) \quad (3)$$

mesurés en présence d'un excès de ligand (v. tableau 1). Les écarts indiqués représentent la reproductibilité des mesures (moyennes de 3 à 15 déterminations) effectuées dans des conditions expérimentales légèrement différentes.

2.1.3. *Cas du thioxanne-1,4.* Le thioxanne-1,4, qui possède deux sites de coordination, peut former trois sortes de composés d'addition: deux de stoechiométrie 1:1 où la liaison se fait soit par l'atome d'oxygène, soit par l'atome de soufre, et un de stoechiométrie $\text{MCl}_5/\text{ligand}$ 2:1. En solution, ces composés se forment immédiatement lorsque MCl_5 est mis en présence de thioxanne-1,4. Les conventions suivantes sont utilisées pour la notation des déplacements chimiques:



a) Une solution contenant TaCl_5 et $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ dans le rapport stoechiométrique 1:1 présente un spectre de RMN. dont l'aspect varie beaucoup avec la température. En plus des réactions d'échange intramoléculaire, il y a une réaction d'échange selon (4).



A -60° , les réactions d'échange entre les conformères du cycle à six membres sont bloquées et le spectre de RMN. montre une série de signaux compris entre $-2,8$ et $-5,4$ ppm (Fig. 2a).

Si on élève la température jusqu'à -20° , le spectre se simplifie (Fig. 2b); la réaction d'échange (4) étant toujours bloquée, on observe quatre multiplets distincts (deux spectres de type A_2B_2 avec $\Delta\delta_{A, B} \gg J_{A, B}$). L'assignation de ces signaux est effectué par comparaison des différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ avec celles observées pour les composés $\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) (v. tableau 1). Les signaux 1 et 4 proviennent de l'espèce coordonnée par l'atome d'oxygène, alors que les signaux 2 et 3 proviennent de l'espèce coordonnée par l'atome de soufre. A -20° , le spectre montre que le rapport des concentrations des formes coordonnées respectivement par les atomes de soufre et d'oxygène vaut

$$[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{TaCl}_5] / [\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{TaCl}_5] = 2,2 \pm 0,2.$$

A 40° , le spectre ne présente plus que deux multiplets (Fig. 2c): la réaction d'échange (4) est devenue assez rapide pour que les environnements magnétiques des protons a et b respectivement, des deux espèces soient équivalents. Le rapport des concentrations de ces espèces se calcule à l'aide des déplacements chimiques δ_a^{obs} et δ_b^{obs} des multiplets. δ_a^{obs} est intermédiaire entre $\delta_\beta(\text{O})$, le déplacement chimique des protons β de $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{TaCl}_5$, et $\delta_\alpha(\text{S})$, le déplacement chimique des protons α de $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{TaCl}_5$.

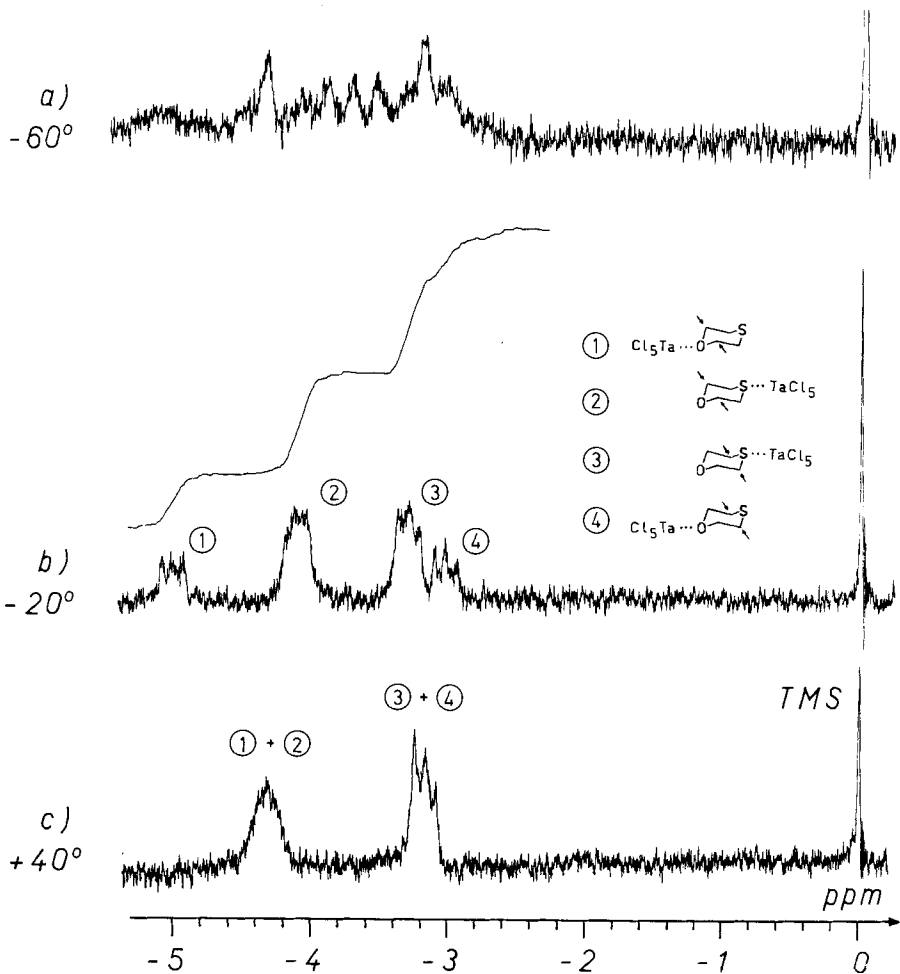


Fig. 2. Spectre de RMN. (60 MHz) d'un mélange stoechiométrique 1:1 de TaCl_5 et de $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, en fonction de la température dans CHCl_3

$$[\text{Ta}]_t = 0,05 \text{ m}$$

De même, δ_b^{obs} est intermédiaire entre $\delta_\alpha(\text{O})$ et $\delta_\beta(\text{S})$. L'application des formules de l'échange rapide (cf. [9]) aux protons a donne la relation (5) et conduit à une équation

$$\frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{TaCl}_5]}{[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{TaCl}_5]} = \frac{\delta_a^{\text{obs}} - \delta_\beta(\text{O})}{\delta_\alpha(\text{S}) - \delta_a^{\text{obs}}} = \frac{\Delta\delta_a^{\text{obs}} - \Delta\delta_\beta(\text{O})}{\Delta\delta_\alpha(\text{S}) - \Delta\delta_a^{\text{obs}}} \quad (5)$$

similaire pour les protons b. Comme δ_a^{obs} et δ_b^{obs} sont mesurés à 40° alors que les autres déplacements chimiques le sont à -20° , nous utilisons de préférence les $\Delta\delta$ correspondants ($[\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}] \sim 0,05 \text{ m}$ dans CHCl_3 à 40° : $\Delta\delta_a^{\text{obs}} = -0,55 \text{ ppm}$ et $\Delta\delta_b^{\text{obs}} = -0,38 \text{ ppm}$) qui sont moins dépendants de la température que les déplacements chimiques. A partir des δ^{obs} pour les protons a et b respectivement, on obtient

$[C_4H_8OS \cdot TaCl_5]/[C_4H_8SO \cdot TaCl_5] = 2,0 \pm 1,3$ et $2,6 \pm 0,6$. Le rapport des deux formes à 40° est donc le même qu'à -20° , aux erreurs expérimentales près.

b) Lorsqu'on met un excès de $TaCl_5$ en présence de C_4H_8OS , il se forme le composé $2TaCl_5 \cdot C_4H_8OS$ dont la solubilité dans $CHCl_3$ est environ $0,05 m$. La formation de ce composé est prouvée par son spectre de RMN. Estimons les différences de déplacement chimique $\Delta\delta_a$ et $\Delta\delta_b$ d'une molécule de thioxanne-1,4 coordonnée à la fois par le soufre et par l'oxygène; considérons en première approximation que les différences de déplacements chimiques dans les composés $C_4H_8OS \cdot TaCl_5$ et $C_4H_8SO \cdot TaCl_5$ sont addi-

$$\Delta\delta_a = \Delta\delta_\alpha(S) + \Delta\delta_\beta(O) \text{ et } \Delta\delta_b = \Delta\delta_\alpha(O) + \Delta\delta_\beta(S) \quad (6)$$

tives (6). On constate une bonne concordance entre les valeurs ainsi calculées ($\Delta\delta_a = -1,01 \pm 0,02$ et $\Delta\delta_b = -1,17 \pm 0,04$ ppm) et les valeurs mesurées à -20° ($\Delta\delta_a = -0,90 \pm 0,03$ et $\Delta\delta_b = -1,10 \pm 0,04$ ppm).

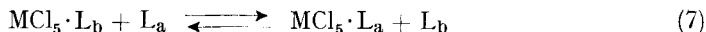
c) Le spectre d'une solution $\sim 0,05 m$ respectivement en $NbCl_5$ et en C_4H_8OS (rapport stoechiométrique 1:1) présente à -20° le même aspect que le spectre correspondant pour $TaCl_5$ à 40° . Les différences de déplacement chimique observées ($\Delta\delta_a = -0,56 \pm 0,02$ et $\Delta\delta_b = -0,22 \pm 0,02$ ppm) sont semblables à celles pour $NbCl_5 \cdot C_4H_8S_2$ (v. tableau 1). Ainsi, dans $NbCl_5 \cdot C_4H_8OS$ la coordination se fait essentiellement par l'atome de soufre: le calcul du rapport $[C_4H_8OS \cdot NbCl_5]/[C_4H_8SO \cdot NbCl_5]$ au moyen des protons a et b (équation 5) indique que le pourcentage de $C_4H_8SO \cdot NbCl_5$ est respectivement nul ou inférieur à 5%. D'une manière générale pour le chlorure de niobium(V), les réactions d'échange, soit entre ligand libre et ligand coordonné, soit de type isomérisation selon (4), sont plus rapides que pour le chlorure de tantale(V). Il faut descendre à des températures plus basses pour bloquer ces réactions, températures où les réactions d'échange intramoléculaire entre les conformères du cycle du thioxanne-1,4 sont également ralenties; le spectre de RMN. se complique et ne permet pas l'observation d'éventuels signaux dus à $C_4H_8SO \cdot NbCl_5$. Feenan & Fowles [6] concluent aussi à la seule existence de l'espèce $C_4H_8OS \cdot NbCl_5$ en constatant d'une part que $\Delta\delta_a$ est plus grand que $\Delta\delta_b$ et que d'autre part l'élongation asymétrique C-O-C à 1100 cm^{-1} n'est pas modifiée par la coordination. Les composés analogues de $TaCl_5$ n'ont pas été étudiés par ces auteurs.

d) Les solutions contenant $NbCl_5$ ($\sim 0,05 m$) et C_4H_8OS dans un rapport stoechiométrique 2:1 et préparées à température ambiante n'étaient pas limpides. Le spectre de RMN. à -20° du liquide surnageant présente deux multiplets dont les déplacements chimiques valent $\Delta\delta_a = -0,79 \pm 0,02$ ppm et $\Delta\delta_b = -0,86 \pm 0,02$ ppm. Un calcul similaire à celui effectué pour le composé $2TaCl_5 \cdot C_4H_8OS$ donne des valeurs de $\Delta\delta_a$ et $\Delta\delta_b$ respectivement égales à $-0,76 \pm 0,03$ ppm et $-1,12 \pm 0,05$ ppm. Il semble donc que le composé $2NbCl_5 \cdot C_4H_8OS$ se forme dans de telles solutions, mais non de manière quantitative⁶⁾.

2.2. Stabilité relative des composés d'addition. Dans des solvants inertes, les composés d'addition $MCl_5 \cdot L$ sont non-dissociés et leurs constantes de formation sont trop grandes pour être déterminées directement. Par contre si l'on met le chlorure en présence de deux bases de Lewis de force comparable, il s'établit un équilibre compétitif (7) dont

⁶⁾ Le composé $2NbCl_5 \cdot C_4H_8OS$ a été isolé à l'état solide (Nb/C_4H_8OS trouvé: 2,12).

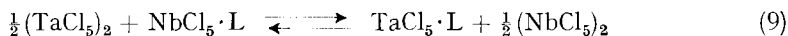
la constante $K_{a,b}$, exprimée au moyen des concentrations, est mesurable et égale au rapport des deux constantes de formation de $MCl_5 \cdot L_a$ et de $MCl_5 \cdot L_b$.



$$K_{a,b} = \frac{[MCl_5 \cdot L_a][L_b]}{[L_a][MCl_5 \cdot L_b]} \quad (8)$$

Les constantes $K_{a,b}$ sont déterminées par RMN. en solution diluée et dans la situation de l'échange bloqué, à basse température. Les surfaces des quatre signaux des espèces participant à l'équilibre (7) sont proportionnelles aux concentrations de ces espèces et permettent le calcul direct de $K_{a,b}$ au moyen de l'expression (8). Si un ou deux signaux ne sont pas observables, on utilisera une méthode indirecte qui tient compte des concentrations totales des réactants [9]. Nous avons vérifié la consistance de nos résultats en comparant la stabilité des composés d'addition trois par trois: si l'on considère les trois ligands L_a , L_b et L_c , la détermination des trois constantes de stabilité permet de comparer la valeur mesurée de la constante $K_{a,b}$ avec celle calculée selon $K_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$ (v. tableau 2 et fig. 3). Toutes les constantes de stabilité relative reportées dans ce tableau n'ont pas été déterminées à la même température (-40° et -60°), mais cela n'apporte guère d'incertitude car elles varient peu avec la température: K_{Et_2S, Me_2O} varie de 40% entre $+40^\circ$ et -60° et K_{MeCN, Me_2O} de 7% entre -20° et -90° .

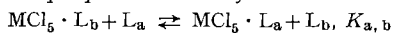
La comparaison directe des acidités de Lewis des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) requiert la détermination de la constante d'un équilibre compétitif faisant intervenir un donneur L et les deux chlorures:



$$K_{Ta, Nb}(L) = \frac{[TaCl_5 \cdot L][NbCl_5]^{1/2}}{[(TaCl_5)_2]^{1/2}[NbCl_5 \cdot L]} \quad (10)$$

La constante définie par la relation ci-dessus ne reflète cependant l'acidité relative du chlorure de tantale(V) par rapport au chlorure de niobium(V) que si les énergies de dissociation des deux dimères $(TaCl_5)_2$ et $(NbCl_5)_2$ sont égales. De fait, ces énergies ne doivent pas être très différentes et $K_{Ta, Nb}(L)$ représente une bonne approche du comportement acide relatif des deux chlorures étudiés.

Les déterminations de $K_{Ta, Nb}(L)$ sont rendues difficiles par la faible solubilité des dimères $(MCl_5)_2$ et des composés d'addition $MCl_5 \cdot L$ en absence d'un excès de ligand. De plus, le ligand L doit être tel que les signaux des composés d'addition soient suffisamment intenses et séparés. Notre choix s'est porté sur l'oxyde de méthyle. Le rapport $[NbCl_5 \cdot Me_2O]/[TaCl_5 \cdot Me_2O]$ se détermine par l'intermédiaire des déplacements chimiques (échange rapide, cf. [9]) et la concentration totale $[Me_2O]_t$ par intégration des signaux par rapport au signal de $^{13}CHCl_3$. Pour obtenir les concentrations totales $[M]_t$, on ajoute un excès de ligand à une partie aliquote de la solution où l'équilibre (9) prend place; les signaux de $MCl_5 \cdot Me_2O$ sont alors intégrés dans la situation de l'échange bloqué par rapport au signal de $^{13}CHCl_3$. La valeur trouvée à 30° est: $K_{Ta, Nb}(Me_2O) = 25 \pm 17$. Nous avons également essayé de déterminer la constante $K_{Ta, Nb}$ par rapport

Tableau 2. Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) avec quelques éthers et sulfures dans $CHCl_3$, à -60°


M	L_a	L_b	méthode	nombre de détermination	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b}$ ^{a)}	$\log K''_{a,b}$ ^{b)}	
Nb	C_4H_8S	Me_3CCN	indirecte d)	4 ^{e)}	64 ± 10			1,80	
	Me_2S	Me_3CCN	indirecte d)	3 ^{e)}	21 ± 2			1,32	
	Et_2S	Me_2O	directe	3 ^{e)}	$7,2 \pm 1,1$			0,88	
	$C_4H_8S_2$	Me_3CCN	indirecte d)	2 ^{e)}	$1,4 \pm 0,2$			0,16	
	C_4H_8OS	Me_3CCN	indirecte d)	2 ^{e)}	$1,2 \pm 0,2$			0,08	
	Me_3CCN	$MeCN$	directe	15 ^{e)}	$1,1 \pm 0,1$ ⁱ⁾				0,04
		Me_2O	directe	2 ^{e)}	$2,5 \pm 0,2$ ⁱ⁾	$MeCN$	$2,8 \pm 0,3$	0,42	
		$C_4H_8O_2$	indirecte e)	2 ^{e)}	$3,1 \pm 0,3$	$\left\{ \begin{array}{l} MeCN \\ Me_2O \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,4 \pm 0,7 \\ 2,8 \pm 0,3 \end{array} \right.$	0,50	
	$MeCN$	Me_2O	directe	2 ^{e)}	$2,5 \pm 0,2$ ⁱ⁾				0,38
		$C_4H_8O_2$	indirecte e)	3 ^{e)}	$3,1 \pm 0,3$	Me_2O	$2,8 \pm 0,3$	0,46	
		$p\text{-}ClC_6H_4CN$	indirecte e)	5 ^{f)}	$5,5 \pm 0,6$ ⁱ⁾	Me_2O	$6,3 \pm 1,0$	0,76	
	Me_2O	$C_4H_8O_2$	directe	3 ^{e)}	$1,1 \pm 0,1$ ^{h)}				0,08
		$p\text{-}ClC_6H_4CN$	indirecte e)	3 ^{f)}	$2,5 \pm 0,2$ ⁱ⁾				0,38
	$p\text{-}ClC_6H_4CN$	ICH_2CN	indirecte d)	2 ^{f)}	$14,3 \pm 1,4$ ⁱ⁾				1,16
		ICH_2CN	Et_2O	directe	1 ^{e)}	$5,4 \pm 1,2$			0,64
		$BrCH_2CN$	directe	3 ^{e)}	$5,6 \pm 0,6$ ⁱ⁾	Et_2O	$7,6 \pm 2,3$	0,75	
		$ClCH_2CN$	directe	4 ^{e)}	$9,5 \pm 0,9$ ⁱ⁾	Et_2O	$16,7 \pm 7,0$	1,18	
	Et_2O	$BrCH_2CN$	directe et in- d)	4 ^{e)}	$1,4 \pm 0,1$				0,11
		$ClCH_2CN$	directe	1 ^{e)}	$3,1 \pm 0,6$	$BrCH_2CN$	$3,8 \pm 0,7$	0,54	
	Ta	C_4H_8S	Me_3CCN	indirecte d)	3 ^{e)}	$4,3 \pm 0,4$			0,63
		Me_2S	Me_3CCN	directe	2 ^{e)}	$1,9 \pm 0,2$ ^{h)}			0,26
$MeCN$			directe	3 ^{e)}	$2,3 \pm 0,2$ ^{h)}	Me_3CCN	$2,7 \pm 0,5$	0,40	
		Et_2S	directe	3 ^{e)}	$5,3 \pm 0,5$ ^{h)}			0,72	
		Me_2O	directe	3 ^{e)}	$5,5 \pm 0,8$ ^{h)}	$\left\{ \begin{array}{l} Me_3CCN \\ MeCN \\ Et_2S \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,1 \pm 1,2 \\ 4,6 \pm 0,9 \\ 5,3 \pm 1,1 \end{array} \right.$	0,72	
		Et_2O	directe	1 ^{e)}	93 ± 18 ^{h)}	$\left\{ \begin{array}{l} MeCN \\ Me_2O \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 90 \pm 26 \\ 99 \pm 24 \end{array} \right.$	1,98	
Me_3CCN		$MeCN$	directe	2 ^{e)}	$1,4 \pm 0,1$ ^{h)} i)			0,15	
		Me_2O	directe	2 ^{e)}	$3,2 \pm 0,3$ ^{h)}	$MeCN$	$2,8 \pm 0,5$	0,47	
		$C_4H_8O_2$	indirecte e)	3 ^{e)}	$2,9 \pm 0,3$	$\left\{ \begin{array}{l} MeCN \\ Me_2O \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,9 \pm 0,5 \\ 3,5 \pm 0,6 \end{array} \right.$	0,51	
		C_4H_8OS	indirecte e)	4 ^{e)}	$5,1 \pm 1,0$			0,70	
		$C_4H_8S_2$	indirecte e)	4 ^{e)}	$7,1 \pm 0,9$	$MeCN$	$6,9 \pm 1,2$	0,85	
$MeCN$		Me_2O	directe	2 ^{e)}	$2,0 \pm 0,2$ ^{h)}			0,32	
		$C_4H_8O_2$	indirecte e)	3 ^{e)}	$2,1 \pm 0,2$	Me_2O	$2,2 \pm 0,4$	0,36	
		$C_4H_8S_2$	indirecte e)	2 ^{e)}	$4,9 \pm 0,5$			0,70	
		Et_2O	directe	1 ^{e)}	39 ± 8 ^{h)}	Me_2O	36 ± 8	1,57	
Et_2S	Me_2O	directe	1 ^{e)}	$1,0 \pm 0,1$ ^{h)}			0,00		
Me_2O	$C_4H_8O_2$	directe et in- c)	3 ^{e)}	$1,1 \pm 0,1$ ^{h)}			0,04		
	Et_2O	directe	2 ^{e)}	18 ± 2 ^{h)}			1,25		

 a) $K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$.

 b) $K''_{a,b}$ est la valeur de $K_{a,b}$ adoptée en tenant compte de l'ensemble des constantes déterminées.

 c) Intégration sur L_a .

 d) Intégration sur L_b .

 e) $[M]_t$ environ 0,1m; $[L_a]_t + [L_b]_t$ compris entre 0,4 et 0,8m.

 f) $[M]_t$ environ 0,04m; $[L_a]_t + [L_b]_t$ compris entre 0,2 et 0,4m.

 g) $[M]_t$ environ 0,03m; $[L_a]_t + [L_b]_t$ environ 0,12m.

 h) $A = -40^\circ$.

i) Tiré de [1].

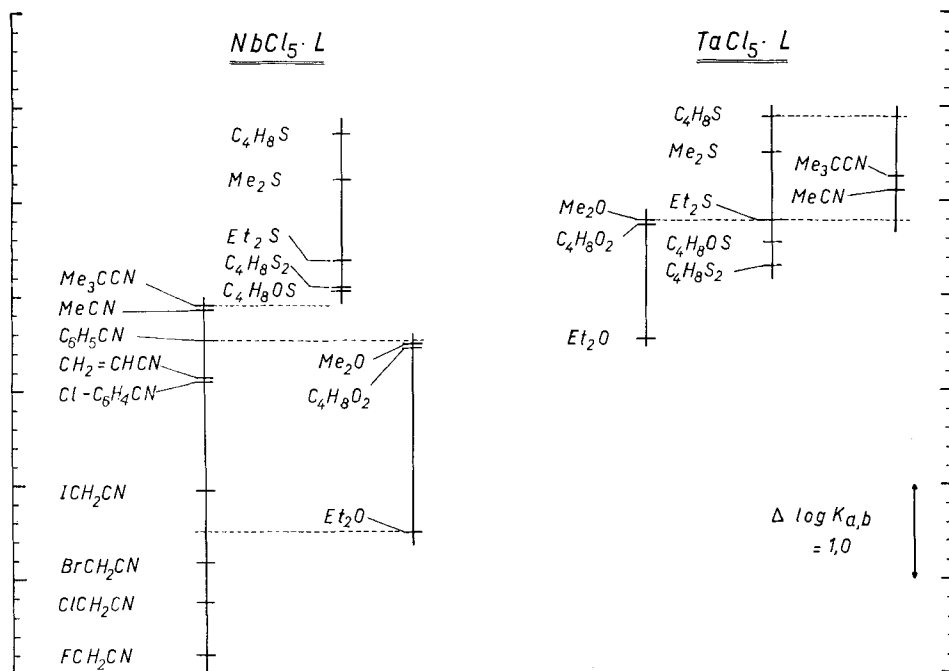


Fig. 3. Stabilité relative des composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V), dans CHCl_3 , à -60°
 $[\text{M}]_t$ entre 0,03 et 0,10 *m*

au sulfure de méthyle, dans CH_2Cl_2 , à -100° . La valeur trouvée $1,1 \pm 0,7$ peut se vérifier au moyen de la relation (11). Les constantes $K_{\text{Me}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$ figurent dans le

$$K_{\text{Ta}, \text{Nb}}(\text{Me}_2\text{S})/K_{\text{Ta}, \text{Nb}}(\text{Me}_2\text{O}) = K_{\text{Me}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}(\text{TaCl}_5)/K_{\text{Me}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}(\text{NbCl}_5). \quad (11)$$

tableau 2; il vient: $K_{\text{Ta}, \text{Nb}}(\text{Me}_2\text{S}) = 2,5 \pm 1,7$, ce qui concorde avec la mesure expérimentale.

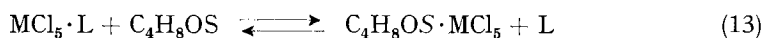
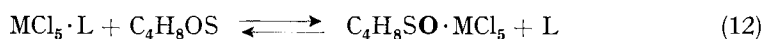
3. Discussion. – L'ensemble des résultats du tableau 2, ainsi que ceux de la référence [1] pour les composés d'addition des nitriles, sont reportés dans la fig. 3. Les composés d'addition sont placés de bas en haut selon leur stabilité croissante. L'échelle est logarithmique et le domaine de stabilité couvert est de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ pour les composés d'addition du chlorure de niobium(V) et de $2 \cdot 10^3$ pour ceux du chlorure de tantale(V). D'une manière générale, la stabilité d'une série de composés dépend à la fois de facteurs stériques et de facteurs électroniques. Nous avons montré dans un mémoire précédent [1] que pour la série des nitriles les facteurs stériques sont minimes et que les stabilités obtenues sont en bonne corrélation avec les effets inductifs.

3.1. Stabilité des composés d'addition des oxydes et des sulfures. Cette stabilité est déterminée essentiellement par des effets stériques: les prévisions de stabilité basées sur des propriétés des ligands telles que le potentiel d'ionisation I [10] ou le moment dipolaire ne sont pas vérifiées. Ainsi les composés d'addition de l'oxyde de méthyle ($I = 10,0$ eV) sont plus stables que ceux de l'oxyde d'éthyle ($I = 9,5$ eV). Il en va de

même pour les composés d'addition des sulfures de méthyle ($I = 8,7$ eV) et d'éthyle ($I = 8,5$ eV).

Les constantes de stabilité relative $K_{\text{Me}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}}$ (151 pour NbCl_5 et 18 pour TaCl_5) sont nettement plus grandes que la valeur de 3,4 trouvée par *Craig & Richards* [11] pour le même équilibre compétitif vis-à-vis du fluorure de bore(III). Les effets stériques se font moins sentir pour un composé tétraédrique que pour un composé octaédrique. La faible stabilité de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ est cependant surprenante.

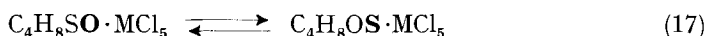
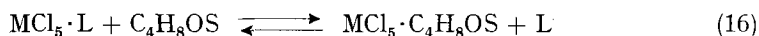
Basicité des molécules possédant deux atomes donneurs. Les ligands possédant deux sites de coordination (dioxanne-1,4, thioxanne-1,4 et dithiane-1,4) méritent une attention spéciale. Les constantes de stabilité relative reportées dans la fig 3 reflètent en effet la basicité totale de chaque molécule. Pour comparer ces trois ligands entre eux, il faut calculer dans chaque cas la basicité de chacun des deux atomes donneurs. Pour le thioxanne-1,4, il s'agit de déterminer les constantes des équilibres (12) et (13).



$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}, \text{L}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5][\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}][\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (14)$$

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{L}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5][\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}][\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (15)$$

Les constantes obtenues expérimentalement sont celles des équilibres (16) et (17).



$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{L}} = \frac{[\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}][\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}][\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (18)$$

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5]}{[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5]} = \frac{K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{L}}}{K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}, \text{L}}} \quad (19)$$

Si l'on tient compte du bilan de masse $[\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}] = [\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5] + [\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5]$ et des équations (14), (15) et (18), on obtient la relation (20). La com-

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{L}} = K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}, \text{L}} + K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{L}} \quad (20)$$

binaison des équations (19) et (20) permet le calcul des constantes (14) et (15) qui représentent la basicité de chacun des atomes donneurs.

Pour calculer la basicité relative d'un des atomes X de $\text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) on écrira l'équation (20), sous la forme modifiée (21). Les calculs se font au moyen des

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{XX}, \text{L}} = K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{XX}, \text{L}} = \frac{1}{2} K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2, \text{L}} \quad (21)$$

constantes reportées dans le tableau 2 et de la valeur $2,2 \pm 0,2$ de la constante (19) (cf. 2.1.3.). Les constantes de stabilité relative des composés $MCl_5 \cdot C_4H_8XY$ ($M = Nb, Ta$ et $X, Y = O$ ou S) sont reportées dans la fig. 4; les constantes globales (8, 18) figurent

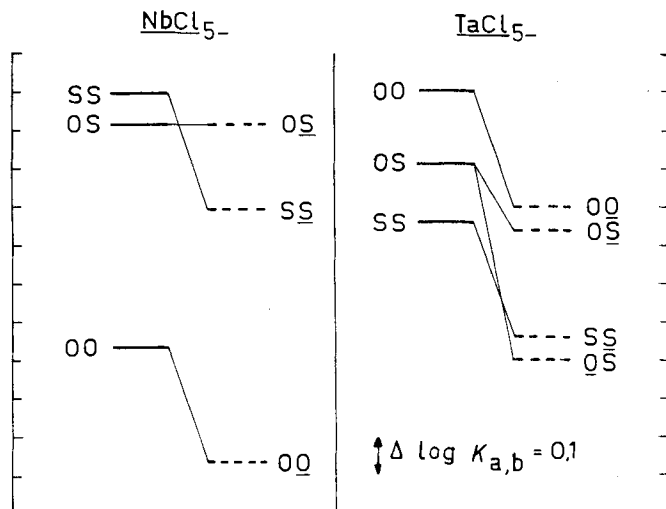


Fig. 4. Stabilité relative des composés $MCl_5 \cdot C_4H_8XY$ ($M = Nb, Ta$ et $X, Y = O$ ou S)

Les constantes globales sont reportées à gauche, et celles définies pour chaque atome donneur, à droite dans les nomogrammes. L'atome coordonnant est souligné et la position respective des échelles de stabilité des composés de $NbCl_5$ et de $TaCl_5$ n'est pas respectée

à gauche dans les nomogrammes et les constantes définies pour chaque atome donneur (14, 15) à droite. Dans le thioxanne-1,4 l'atome d'oxygène est moins basique que celui du dioxanne-1,4 alors que l'atome de soufre est plus basique que celui du dithiane-1,4. Un simple raisonnement sur les effets inductifs conduit à un résultat opposé, ce qui montre encore une fois l'importance des facteurs stériques quant à la stabilité des composés d'addition étudiés.

3.2. Comportement des chlorures de niobium(V) et de tantale(V). La fig. 3 permet de comparer les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) sur deux plans: celui de l'acidité de Lewis et celui de la dureté et de la mollesse de leurs interactions avec différents ligands. Vis-à-vis des nitriles et des éthers, $TaCl_5$ est un acide de Lewis plus fort que $NbCl_5$. Une mesure directe sur un équilibre compétitif entre ces deux chlorures a montré que $TaCl_5 \cdot Me_2O$ est environ 25 fois plus stable que $NbCl_5 \cdot Me_2O$. Gutmann & Mairinger [12] trouvent aussi, par titrage potentiométrique de MCl_5 par $SbCl_5$ dans $OPCl_3$, que $TaCl_5$ est plus acide que $NbCl_5$. Vis-à-vis des sulfures par contre, les deux chlorures présentent environ la même acidité.

Les deux chlorures étudiés forment des composés d'addition plus stables avec les sulfures qu'avec les éthers correspondants; cette tendance est spécialement marquée pour le chlorure de niobium(V). Le caractère mou des chlorures est surprenant, car en solution aqueuse le niobium et le tantale se combinent surtout à l'oxygène et au fluor [13]. Ces métaux sont considérés comme faisant partie de la classe des métaux a [14], surtout lorsque leur nombre d'oxydation est +5 (cations d^0) [15]. Nos conclusions sur la mollesse des deux chlorures étudiés confirment les observations de Fairbrother &

Nixon [4] d'une part et de *Copley et al.* [5] d'autre part. Elles ne sont pas en contradiction avec le fait que dans les complexes octaédriques $M(\text{SCN})_6^-$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), la liaison métal-ligand s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'azote [16]. *Norbury* [17] a en effet montré que l'anion thiocyanate possède sur l'atome d'azote à la fois un centre mou (orbitale σ_3) et un centre dur (orbitale σ_4). L'importance de la participation de ces deux orbitales disponibles pour la liaison σ entre le ligand et le métal détermine la nature de l'interaction acido-basique.

Nous avons comparé nos conclusions quant à l'acidité de *Lewis* des chlorures de niobium(V) et de tantalum(V) avec l'échelle d'acidité proposée par *Deters et al.* [18]. Cette échelle semi-quantitative est définie par rapport au chlorure de bore(III) et est basée sur les différences de déplacement chimique des protons α , existant entre le donneur coordonné et le donneur libre. Les acidités sont exprimées en % de l'acidité de BCl_3 (22). Les auteurs prétendent que les $\Delta\delta_\alpha$ déterminés pour $L = \text{Et}_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et

$$\text{acidité relative} = [\Delta\delta_\alpha(\text{MX}_n \cdot L) / \Delta\delta_\alpha(\text{BCl}_3 \cdot L)] \cdot 100\% \quad (22)$$

n-But₂O sont une mesure de l'attraction électronique relative des différents accepteurs. Selon eux, les mêmes déterminations effectuées sur les protons β donnent les mêmes résultats. *Deters et al.* ont ainsi positionné toute une série de tri- et de tétrahalogénures métalliques. Dans la fig. 5 nous avons reporté une partie des résultats de ces auteurs; nous y avons ajouté les déterminations faites avec $\text{NbCl}_5, \text{TaCl}_5$ et BCl_3 vis-à-vis de Et_2O et Et_2S , ainsi que les acidités relatives de BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) calculées à partir des déplacements chimiques mesurés par *Fratiello et al.* [19] pour $\text{BX}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ et $\text{BX}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (tableau 3). Il ressort de la fig. 5 que si les résultats sont cohérents pour le positionnement des halogénures à partir des $\Delta\delta_\alpha$ des composés des éthers, il n'en va pas de même si les calculs sont faits par l'intermédiaire des $\Delta\delta_\beta$. Ainsi, l'acidité relative de BF_3 calculée au moyen des $\Delta\delta_\beta$ varie de 56% (Et_2O) à 78% ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); si l'on considère les $\Delta\delta_\alpha$ pour ces mêmes ligands, les résultats sont dans les limites des erreurs expérimentales (61 à 66%). En tenant compte des $\Delta\delta_\alpha$ nous constatons que vis-à-vis des éthers TaCl_5 est plus acide que NbCl_5 et que son acidité correspond environ à celle de BCl_3 . Par contre vis-à-vis du sulfure diéthylique, il apparaît que NbCl_5 et TaCl_5 sont beaucoup plus acides que BCl_3 , et surtout que TaCl_5 est nettement plus acide que NbCl_5 ; cela ne correspond pas aux constantes de stabilité relative que nous avons mesurées. L'utilisation des $\Delta\delta_\beta$ pour la détermination des acidités relatives de ces deux chlorures conduit à des résultats tout à fait différents: les acidités sont fortement réduites et surtout sont environ les mêmes pour les deux composés. *Les différences de déplacement chimique des composés d'addition $\text{MX}_n \cdot L$ ne constituent pas des données cohérentes pour établir l'acidité relative des halogénures métalliques.* Il se peut qu'il existe dans des séries de composés similaires une corrélation entre les différences de déplacement chimique et certaines propriétés acido-basique. *Satchell & Satchell* [20] montrent ainsi que les déplacements chimiques des protons $-\text{NH}$ des composés d'addition de quelques halogénures métalliques avec des benzamides substitués sont en corrélation semi-quantitative avec les constantes de stabilité que ces auteurs ont déterminées. Si l'on veut faire de tels rapprochements, il faut effectivement prendre la précaution de déterminer parallèlement les constantes de stabilité: dans la série des $\text{NbCl}_5 \cdot \text{XCH}_2\text{CN}$ par exemple ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), les $\Delta\delta$ varient de $-0,44$ ppm pour FCH_2CN à $-0,40$ ppm pour ICH_2CN , alors que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{ICH}_2\text{CN}$ est 87 fois plus stable que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$.

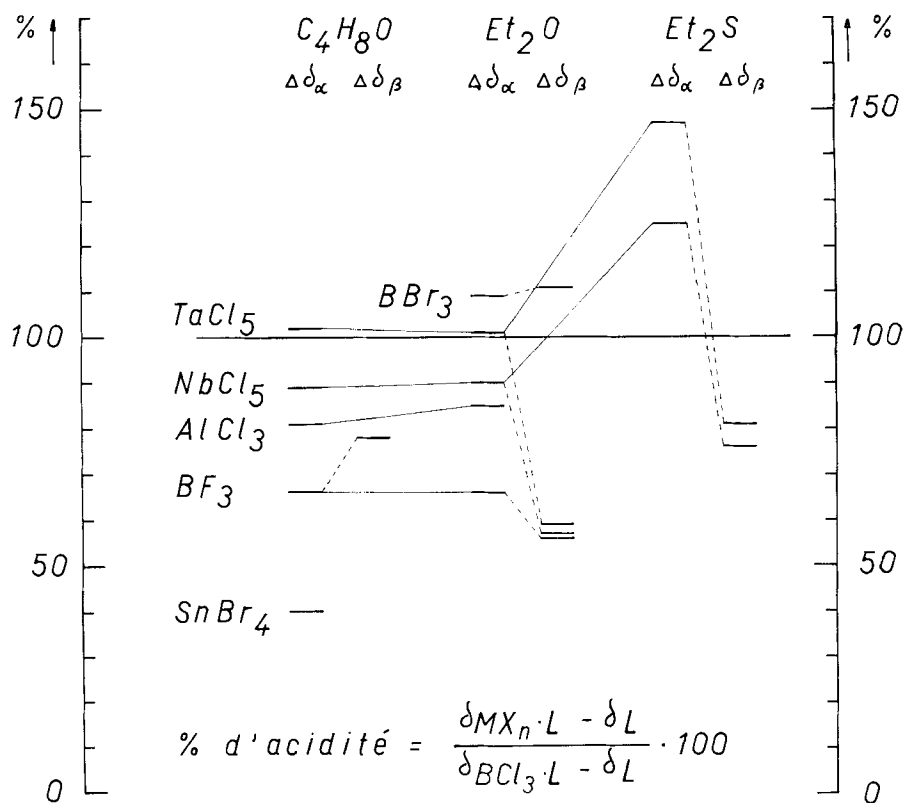


Fig. 5. Echelle d'acidité relative basée sur les différences de déplacement chimique
Acidité de BCl_3 = 100% (référence)

Tableau 3. Différences de déplacement chimique (Hz) pour les composés d'addition de quelques halogénures métalliques (spectres à 60 MHz)

MX_n	C_4H_8O		Et_2O		Et_2S	
	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$
BF_3	39,1 ^{a)}	—	49,8 ^{a)}	—	—	—
	40,5 ^{b)}	21,5 ^{b)}	53,9 ^{b)}	15,4 ^{b)}	—	—
BCl_3	64,0 ^{a)}	—	79,0 ^{a)}	—	—	—
	61,5 ^{b)}	27,6 ^{b)}	82,2 ^{b)}	27,3 ^{b)}	—	—
	—	—	74,5 ^{c)}	24,2 ^{c)}	29,5 ^{c)}	16,8 ^{c)}
BBr_3	—	—	89,3 ^{b)}	30,4 ^{b)}	—	—
$SnBr_4$	25,6 ^{a)}	—	—	—	—	—
$NbCl_5$	57,0 ^{c)}	—	67,0 ^{c)}	13,5 ^{c)}	37,0 ^{c)}	13,6 ^{c)}
$TaCl_5$	65,0 ^{c)}	—	74,7 ^{c)}	14,3 ^{c)}	43,5 ^{c)}	12,8 ^{c)}

a) Sans solvant, à +28° [18].

b) Sans solvant, $[MX_n]/[L] = 0,2$, entre -20° et -80° [19].

c) Dans $CHCl_3$, à -60°. $[MX_n] \sim 0,05$ à $0,10 m$ et $[L] \sim 0,05$ à $0,40 m$.

4. Partie expérimentale. – Les techniques (travail en atmosphère sèche, préparation des solutions, enregistrement des spectres de RMN.) ont été décrites précédemment [1]. Les concentrations sont exprimées en molalité *m*. Les déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne (δ (ppm) = $(H-H_{TMS})/H_{TMS} \cdot 10^6$), sont directement mesurés sur les spectres. L'oxyde diméthylrique (*Fluka, puriss.*) est séché par passage sur silicagel. L'oxyde diéthylique (*Fluka, purum*) est purifié selon [21]. L'oxyde diisopropylique (*Fluka, puriss.*), le dioxanne-1,4 (*Fluka, purum*) et le tétrahydrofuranne (*Fluka, purum*) sont chauffés à reflux et distillés sur $LiAlH_4$ selon [22]. L'oxiranne (*Fluka, purum*) est utilisé directement. Les sulfures diméthylrique (*Schuchardt*) et diéthylique (*Fluka, purum*) sont traités selon [22]. Le tétrahydrothiophène (*Fluka, pract.*) est chauffé à reflux sur KOH et distillé sur colonne *Vigreux*. Le dithiane-1,4 (*Aldrich*) est sublimé sous $5 \cdot 10^{-2}$ Torr selon [23]. Le thioxanne-1,4 (*Aldrich*) est séché et distillé sur colonne *Vigreux*. Le chlorure de bore(III) (*Schuchardt, 99,9%*) est utilisé directement. La purification des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) ainsi que celle des solvants est décrite dans [1].

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 S.A.*, qui ont mis à notre disposition leur spectromètre de résonance magnétique nucléaire *Varian A-60*. Ce travail a bénéficié d'un subside (No 2.133.69) *du Fonds national suisse pour la recherche scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Merbach & J. C. Bünzli*, *Helv. 54*, 2543 (1971).
- [2] *J. C. Bünzli*, Thèse No 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1971.
- [3] *A. Cowley, F. Fairbrother & N. Scott*, *J. chem. Soc. 1958*, 3133.
- [4] *F. Fairbrother & J. F. Nixon*, *J. chem. Soc. 1962*, 150.
- [5] *D. B. Copley, F. Fairbrother & A. Thompson*, *J. chem. Soc. 1964*, 315.
- [6] *K. Feenan & G. W. A. Fowles*, *J. chem. Soc. 1965*, 2449.
- [7] *A. Merbach & J. C. Bünzli*, *Chimia 25*, 222 (1971).
- [8] *A. Merbach, J. C. Bünzli & F. Gnägi*, *Inorg. nucl. Chemistry Letters 5*, 285 (1969).
- [9] *A. Merbach & J. C. Bünzli*, *Helv. 54*, 2536 (1971).
- [10] *W. I. Wedenejew et L. V. Gurvitsch*, «Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten», VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.
- [11] *R. A. Craig & R. E. Richards*, *Trans. Farad. Soc. 59*, 1962 (1963).
- [12] *V. Gutmann & F. Mairinger*, *Z. anorg. allg. Chem. 289*, 279 (1959).
- [13] *J. O. Hill, I. G. Worsley & L. G. Hepler*, *Chem. Reviews 71*, 127 (1971).
- [14] *S. Ahrland, J. Chatt & N. R. Davies*, *Quart. Reviews 12*, 265 (1958).
- [15] *G. Schwarzenbach*, *Adv. Inorg. Chemistry Radiochemistry 3*, 257 (1961).
- [16] *G. F. Knox & T. M. Brown*, *Inorg. Chemistry 8*, 1401 (1969).
- [17] *A. H. Norbury*, *J. chem. Soc. (A) 1971*, 1089.
- [18] *J. F. Deters, P. A. McCusker & R. C. Pilger, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 4583 (1968).
- [19] *A. Fratiello, T. P. Onak & R. E. Schuster*, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 1194 (1968).
- [20] *D. P. N. Satchell & R. S. Satchell*, *Chem. Commun. 1969*, 110.
- [21] *A. I. Vogel*, «Practical Organic Chemistry», third edition, Longmans, London 1956.
- [22] *D. D. Perrin, W. L. F. Armarego & A. R. Perrin*, «Purification of Laboratory Chemicals», Pergamon Press, Oxford 1966.
- [23] *A. Husemann*, *Liebigs Ann. Chem. 126*, 294 (1863).