

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv.* 52, 2261 (1969).
 [2] a) *Hsiu-Chung Chou, Ch'ing-Lau Hsieh & Seng-Ju Chang*, *K'o Hsue T'ung Pao* 9, 63 (1963);
 ref.: *C.A.* 60, 8055 (1964); b) *D. Kummer & E. G. Rochow*, *Z. anorg. allg. Chem.* 321, 21 (1963);
 c) *J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig & K. Rühlmann*, *Chem. Ber.* 99, 776 (1966).
 [3] *W. Fink*, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
 [4] *W. Fink*, *Helv.* 49, 1408 (1966).
 [5] *T. Moeller & A. H. Westlake*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 957 (1967).
 [6] *E. Fluck & P. Meiser*, *Angew. Chem.* 83, 721 (1971); *Chem. Zeitung* 95, 922 (1971).
 [7] *D. Kummer & J. D. Baldeschwieler*, *J. phys. Chem.* 67, 98 (1963).

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

VI. Réactions d'échange des composés du chlorure de niobium(V) avec quelques nitriles¹⁾ 2)

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

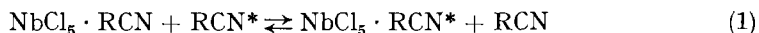
Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(1 VI 72)

Summary. The ligand exchange reactions $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN} + \text{RCN}^* \rightleftharpoons \text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}^* + \text{RCN}$ are studied by NMR. spectroscopy for $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, Me , FCH_2 , ClCH_2 , BrCH_2 , ICH_2 . The reaction is of zero order in RCN and of first order in $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$ and thus a dissociative mechanism is suggested for all the ligands studied. The enthalpies and entropies of activation are determined over 50° to 90° temperature ranges. There is a linear correlation between ΔG^\ddagger and the free enthalpy of formation of $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$. However this correlation is shown to hold only for series of adducts having the same donor group.

1. Introduction. – Dans les composés d'addition du chlorure de niobium(V) avec les nitriles $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, Me , ICH_2 , BrCH_2 , ClCH_2 , FCH_2) la coordination s'effectue par l'atome d'azote du ligand. Ces composés sont monomères et non dissociés en solution dans des solvants organiques inertes [3] [4].

Si la solution contient un excès de nitrile il y a substitution du nitrile coordonné RCN par son homologue libre RCN^* selon (1). Cette substitution, au cours de laquelle l'équilibre



chimique global n'est pas modifié, est une réaction d'échange de ligand. A température basse, cette réaction d'échange est ralentie de sorte qu'on observe deux signaux de RMN.; celui du ligand coordonné apparaissant à champ plus bas que le signal du ligand libre. Par élévation de la température, ces deux signaux s'élargissent, se rapprochent et coalescent; le signal résultant, très large, se rétrécit lorsque l'échange de ligand devient très rapide. L'analyse du spectre de RMN. à une température donnée

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).

permet la détermination des temps de résidence du nitrile dans ses formes coordonnée et libre à cette température. Les temps de résidence ainsi mesurables sont compris entre 3 et 10^{-4} s environ.

Peu de renseignements cinétiques sont connus sur les complexes du niobium et du tantale [5]. Dans une communication préliminaire [6] nous avons montré que la réaction (1), dans l'acétonitrile comme solvant, est plus rapide pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCN}$ que pour $\text{TaCl}_5 \cdot \text{MeCN}$; en solution diluée dans le chlorure de méthylène, la loi cinétique est de premier ordre en complexe et le mécanisme suggéré dissociatif.

Dans ce mémoire nous déterminons par RMN. la cinétique et les paramètres d'activation, en solution chloroformique diluée, de la réaction d'échange des composés d'addition du chlorure de niobium(V) avec une série de nitriles. Nous établissons une corrélation entre les vitesses d'échange et les constantes de stabilité relative [4] de ces composés.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Les techniques* (préparation, purification des produits, travail en atmosphère sèche, préparation des solutions pour RMN.) sont décrites dans [4]. Les concentrations sont exprimées en molalité m .

2.2. *Les mesures de RMN.* sont effectuées sur un spectromètre *Varian A-60 A* équipé du système de température variable V-6040. La température est mesurée au moyen des étalons *Varian 943346-05* et *06* avec les courbes d'étalonnage fournies par le constructeur. Les déplacements chimiques (δ (ppm)) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) sont directement mesurés sur les spectres.

Les largeurs de signaux à mi-hauteur sont mesurés sur l'échelle de 1 Hz/cm et sont des moyennes de trois à six passages. Le champ de radiofréquence est réglé à 0,04 mG et la vitesse de passage est inférieure ou égale à 0,2 Hz/s pour satisfaire aux conditions quasi-stationnaires [7]. La largeur reportée pour un signal W est donnée par l'expression (2), où W^{mes} représente

$$W = W^{\text{mes}} - W_{\text{TMS}}^{\text{mes}} \quad (2)$$

la largeur mesurée sur le spectre; ceci permet de tenir compte de l'élargissement instrumental (0,3–0,5 Hz). Avant les mesures, l'oxygène qui provoque un élargissement des signaux est éliminé par barbotage avec de l'azote à 99,99%.

Pour la détermination des temps de résidence τ_A et τ_B d'un noyau ou d'un groupe de noyaux X, non couplé, échangeant entre deux sites (A) et (B), nous utilisons les relations obtenues par modification des équations de *Bloch* selon *McConnell* [8]. Les temps de résidence τ_A et τ_B de X dans les deux sites sont liés à leur population respective P_A et P_B par la relation (3), avec $P_A + P_B = 1$:

$$P_A \cdot \tau_B = P_B \cdot \tau_A \quad (3)$$

Dans le cas de l'échange lent, le temps de résidence τ_A (par exemple) est donné par (4). W_A° est la largeur à mi-hauteur du

$$1/\tau_A = \pi(W_A - W_A^\circ), \text{ valable si } 1/\tau_A \ll \frac{\pi}{5} \Delta\nu_{AB}^\circ \quad (4)$$

signal en absence d'échange et $\Delta\nu_{AB}^\circ$ (Hz) est la séparation des signaux en absence d'échange.

Pour l'échange intermédiaire et dans le cas particulier où $P_A = P_B$, la séparation des signaux $\Delta\nu_{AB}$ (Hz) permet le calcul des temps de résidence selon (5)

$$1/\tau_A = 1/\tau_B = \frac{\pi}{\sqrt{2}} [(\Delta\nu_{AB}^\circ)^2 - (\Delta\nu_{AB})^2]^{1/2} \quad (5)$$

La coalescence est observée lorsque $\tau_A = \tau_B = \sqrt{2}(\pi \cdot \Delta\nu_{AB}^\circ)$.

Dans le cas de l'échange rapide le temps de résidence τ_A (par exemple) est calculé à partir de la largeur à mi-hauteur W_{AB} (Hz) du signal coalescé avec la relation (6).

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{4\pi P_A P_B^2 (\Delta\nu_{AB}^\circ)^2}{W_{AB} - P_A W_A^\circ - P_B W_B^\circ}, \text{ valable si } 1/\tau_A \gg 2\pi \Delta\nu_{AB}^\circ \quad (6)$$

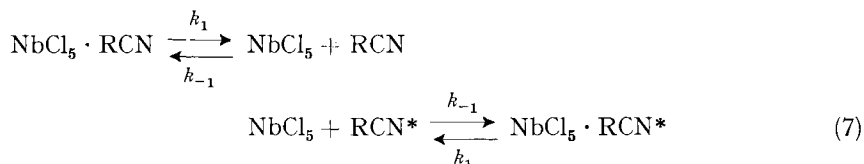
Les différences de déplacement chimique et les largeurs des signaux à mi-hauteur utilisées pour les nitriles coordonnés et libres, sont reportées dans le tableau 1.

2.3. La théorie de l'état de transition est utilisée pour le calcul des *paramètres d'activation* [9]. $\ln k/T$ est reporté en fonction de $1/T$, et les incertitudes statistiques calculées en considérant $1/T$ comme variable indépendante. La corrélation entre $\ln k/T$ et $1/T$ est estimée en inversant le rôle des variables dépendante et indépendante dans la régression linéaire; le produit des pentes des deux droites obtenues, appelé coefficient de corrélation linéaire C , vaut 1 si tous les points expérimentaux sont alignés.

Tableau 1. Différences de déplacement chimique $\Delta\nu_{AB}^\circ$ et largeurs des signaux à mi-hauteur W°_c (composé d'addition) et W°_1 (ligand libre), en absence d'échange $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}] = 0,10 \text{ m}$ dans CHCl_3 , à -60° . Spectres à 60 MHz

| RCN | $\Delta\nu_{AB}^\circ$ (Hz) | W°_c (Hz) | W°_1 (Hz) |
|--------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| MeCN | $32,5 \pm 0,5$ | $0,22 \pm 0,03$ | $0,18 \pm 0,07$ |
| Me_3CCN | $11,7 \pm 0,3$ | $0,16 \pm 0,04$ | $0,15 \pm 0,03$ |
| FCH_2CN | $26,5 \pm 0,3$ | $0,15 \pm 0,03$ | $0,10 \pm 0,03$ |
| ClCH_2CN | $24,6 \pm 0,6$ | $0,27 \pm 0,05$ | $0,10 \pm 0,02$ |
| BrCH_2CN | $24,2 \pm 0,3$ | $0,10 \pm 0,03$ | $0,10 \pm 0,03$ |
| ICH_2CN | — | $0,10 \pm 0,02$ | $0,10 \pm 0,02$ |

3. Résultats et discussion. — 3.1. *Détermination des mécanismes d'échange par RMN.* Si la réaction d'échange (1) suit un *mécanisme dissociatif* elle est représentée par les équations (7).



Dans une première étape cinétiquement déterminante, il y a rupture de la liaison métal-azote avec la formation d'un intermédiaire de nombre de coordination réduit. Puis dans une seconde étape, rapide, cet intermédiaire réagit avec une nouvelle molécule de nitrile. Les équations cinétiques correspondant à ce mécanisme sont liées aux temps de résidence τ_c et τ_1 du nitrile, respectivement coordonné et libre, par les équations (8) et (9):

$$1/\tau_c = -d[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]/([\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]dt) = k_1 \quad (8)$$

$$1/\tau_1 = -d[\text{RCN}]/([\text{RCN}]dt) = k_{-1} [\text{NbCl}_5] = k_1 [\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]/[\text{RCN}] \quad (9)$$

Dans l'hypothèse d'un *mécanisme associatif* la réaction d'échange peut être représentée par l'équilibre (10).



L'étape déterminante est alors l'attaque d'une molécule de nitrile sur le composé d'addition. A ce mécanisme correspondent les équations de liaison (11) et (12).

$$1/\tau_c = -d[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]/([\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]dt) = k_2 [\text{RCN}] \quad (11)$$

$$1/\tau_1 = -d[\text{RCN}]/([\text{RCN}]dt) = k_2 [\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}] \quad (12)$$

3.2. *Résultats cinétiques.* L'ordre de la réaction d'échange (1) est déterminé pour chaque ligand à une température fixe permettant la mesure des temps de résidence τ_c et τ_1 dans la situation de l'échange lent. Ces temps de résidence sont déterminés d'une part pour une concentration fixe en composé d'addition et un excès variable de nitrile (Fig. 1), et d'autre part pour une concentration totale fixe en nitrile et un défaut variable de chlorure de niobium(V) (Fig. 2). Le rapport $R = [\text{RCN}]/[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]$ est déterminé par intégration des signaux du ligand libre et coordonné en absence d'échange.

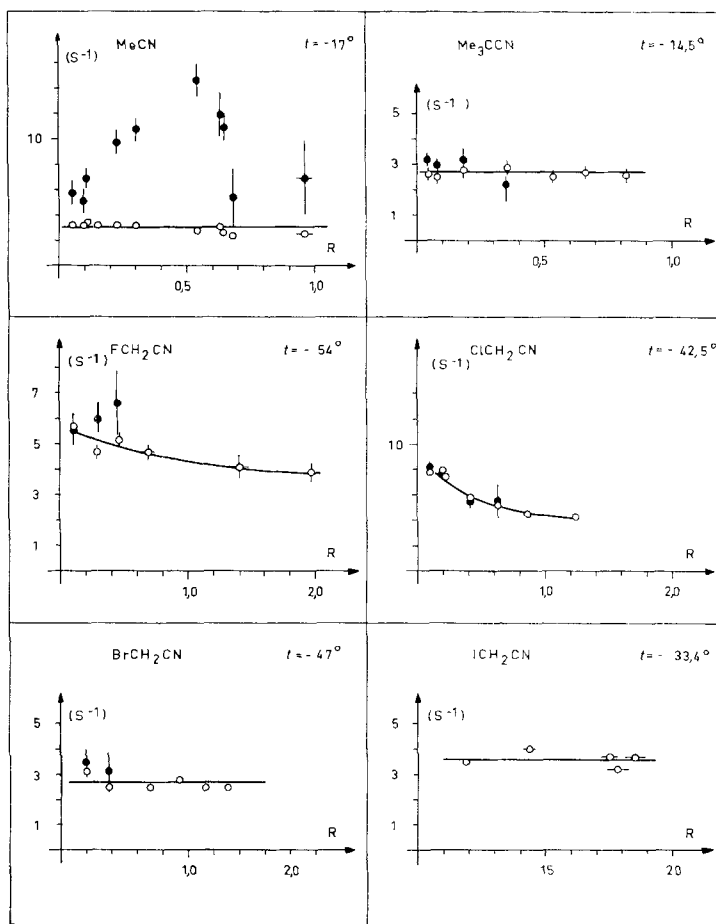


Fig. 1. Résultats des déterminations des temps de résidence :

$1/\tau_c$ (○) et R/τ_1 (●) en fonction de $R = [\text{RCN}]/[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]$, $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}] = 0,10 \text{ m}$, sauf pour l'iodacétonitrile ($0,07 \text{ m}$); $[\text{RCN}]$ variable. Solvant: CHCl_3

Si la molécule de nitrile participe uniquement à la réaction d'échange (1) nous avons du point de vue de la RMN. un échange entre deux sites (cf. 2.2); dans ce cas

$1/\tau_c$ et R/τ_1 doivent être égaux en vertu de (3). Cette égalité a été vérifiée chaque fois que cela était possible⁴⁾, et aux erreurs expérimentales près, les valeurs concordent sauf pour l'acétonitrile⁵⁾. Ainsi un seul des temps de résidence contient toute l'information cinétique du système; les conditions expérimentales ont été choisies pour optimiser la mesure de $1/\tau_c$.

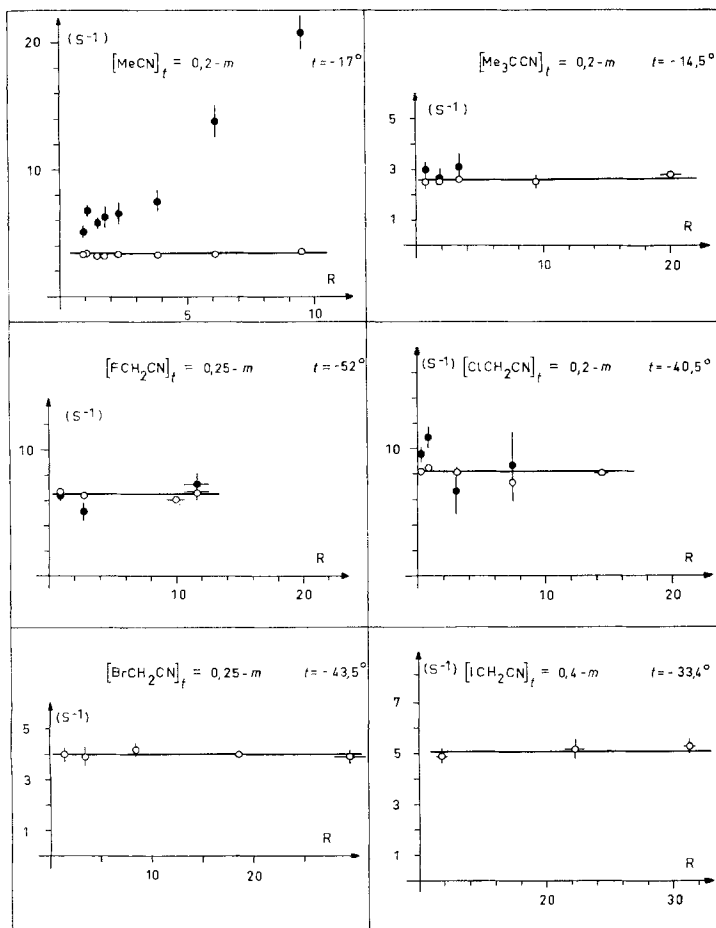


Fig. 2. Résultats des déterminations des temps de résidence:

$1/\tau_c$ (○) et R/τ_1 (●) en fonction de $R = [\text{RCN}]/[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]$. $[\text{RCN}]_t = \text{constante}$ (entre 0,2 et 0,4 m); $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}] = \text{variable}$. Solvant: CHCl_3

4) La faible solubilité dans le chloroforme des composés d'addition avec le bromo- et l'iodacétonitrile nécessite l'emploi de gros excès de ces nitriles pour la solubilisation; l'incertitude sur τ_1 est alors trop grande pour prendre ces valeurs en considération.

5) L'élargissement trop grand observé du signal de l'acétonitrile libre provient éventuellement d'un échange rapide entre l'excès de ligand et des traces de nitrile coordonnées à un composé de niobium(IV) paramagnétique, provenant de la réduction de NbCl_5 .

Les résultats montrent que $1/\tau_c$ est pratiquement indépendant de la concentration en nitrile libre⁶⁾ (fig. 1) et en composé d'addition (fig. 2) pour des variations importantes du rapport $R = [\text{RCN}]/[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}]$. Selon (8) une valeur constante de $1/\tau_c$ indique que la réaction d'échange est d'ordre zéro en ligand libre et de premier ordre en composé d'addition. Pour les nitriles, la réaction obéit au schéma réactionnel dissociatif (7), et la constante de vitesse k_1 est égale à $1/\tau_c$.

3.3. *Paramètres d'activation.* Les constantes de vitesse k_1 sont déterminées en fonction de la température (fig. 3), sauf pour l'iodacétonitrile dont le composé d'addi-

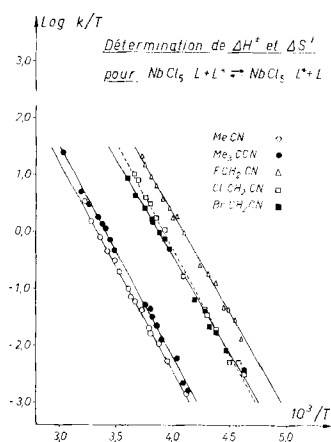


Fig. 3. Détermination des enthalpies et entropies d'activation

$[\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}] = 0,10m$. $[\text{RCN}]$: Me₂CCN (0,1m), MeCN (0,1 à 0,4m), BrCH₂CN (0,1 à 0,4m), ClCH₂CN (0,6 à 0,7m). FCH₂CN (0,1 à 0,35m). Solvant: CHCl₃

tion n'est pas suffisamment soluble dans le chloroforme. Dans chaque cas les approximations de l'échange lent et de l'échange rapide sont utilisées; pour le pivalonitrile, les mesures sont également effectuées dans les conditions de l'échange intermédiaire. Dans la situation de l'échange lent, la condition de validité de la formule (4) limite assez rapidement les mesures effectuées sur le signal du ligand coordonné; les constantes de vitesse sont alors déterminées à l'aide du signal du ligand libre, sauf pour l'acétonitrile. Les paramètres d'activation reportés dans le tableau X sont déterminés sur des intervalles de température de 60 à 80°.

Les enthalpies d'activation ΔH^\ddagger ne diffèrent pas significativement les unes des autres. Les valeurs pour le pivalonitrile et l'acétonitrile correspondent à celles reportées précédemment ($18,4 \pm 2,4$ et $17,8 \pm 2,3$ kcal/mol respectivement) dans le chlorure de méthylène sur de très petits intervalles de température [6]. A un mécanisme dissociatif impliquant à l'état de transition la rupture partielle d'une liaison métal-azote doit correspondre une entropie d'activation ΔS^\ddagger positive. Les valeurs reportées dans

⁶⁾ Cependant il est à remarquer que $1/\tau_c$ diminue lorsque la concentration du ligand libre augmente pour ClCH₂CN, FCH₂CN et MeCN (fig. 1). Cette diminution est de 50% lorsque [ClCH₂CN] varie d'un facteur 12, et 30% lorsque [FCH₂CN] varie d'un facteur 20. Ces variations peuvent s'expliquer par la grande modification des propriétés du solvant provoqué par l'excès de ligand ajouté.

le tableau 2 sont nettement positives et confirment les résultats de 3.2, c'est-à-dire un mécanisme dissociatif pour la réaction d'échange (1).

Tableau 2. *Enthalpies d'activation, entropies d'activation et constantes de vitesse pour les réactions d'échange de $NbCl_5 \cdot RCN$*
 $[NbCl_5 \cdot RCN] = 0,10 \text{ m}$ dans $CHCl_3$

| RCN | ΔH^\ddagger (kcal/mole) | ΔS^\ddagger (e. u./mole) | C ^{a)} | $k_1^{-33^\circ}$ (s ⁻¹) |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Me ₃ CCN | 17,1 ± 0,5 | 10 ± 2 | 0,997 | 0,21 |
| MeCN | 17,0 ± 0,6 | 11 ± 2 | 0,996 | 0,43 |
| ICH ₂ CN | — | — | — | 4,4 |
| BrCH ₂ CN | 15,9 ± 0,7 | 14 ± 3 | 0,994 | 19,5 |
| ClCH ₂ CN | 17,0 ± 0,8 | 19 ± 3 | 0,995 | 24 |
| FCH ₂ CN | 15,8 ± 0,4 | 17 ± 3 | 0,997 | 109 |

a) Coefficient de corrélation linéaire (cf. 2.3).

Dans la fig. 4 sont reportées les différences d'enthalpies libres d'activation ΔG^\ddagger (-33°) en fonction des enthalpies libres de formation des composés d'addition $\Delta G_{RCN/FCH_2CN}$. Ces dernières valeurs sont calculées d'après les constantes de stabilité relative reportées à -60° [4] 7), et avec comme état de référence l'enthalpie libre de formation de $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$. La corrélation est linéaire et de pente $-0,75$; ainsi la vitesse d'échange augmente lorsque la stabilité du composé d'addition diminue. De même les composés d'addition du chlorure de tantale(V) avec les nitriles échangent plus lentement [6] et sont plus stables [1] que ceux du chlorure de niobium (V).

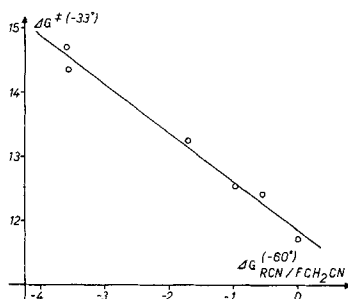


Fig. 4. *Corrélation entre le comportement cinétique et la stabilité des composés d'addition $NbCl_5 \cdot RCN$*
 Enthalpies libres d'activation ΔG^\ddagger (-33°) pour la réaction d'échange de ligand en fonction des enthalpies libres de formation $\Delta G_{RCN/FCH_2CN}$ (-60°) des composés d'addition (état de référence = ΔG de formation de $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$)

D'une façon générale cependant, il n'y a pas de corrélation entre la stabilité d'un composé d'addition et sa vitesse d'échange lorsqu'on modifie la nature de l'atome donneur du ligand. Ainsi pour les composés d'addition du chlorure de niobium avec des dérivés diméthylés Me_2X la réactivité croît dans le même ordre que la stabilité: oxyde < sulfure < sélénure < tellure de méthyle⁸⁾.

7) Ces constantes de stabilité relative varient peu sur de grands intervalles de température [2] ce qui nous autorise à comparer ΔG^\ddagger (-33°) avec $\Delta G_{RCN/FCH_2CN}$ (-60°).

8) R. Good, Thèse de doctorat en préparation, Université de Lausanne.

Nous remercions vivement l'Institut de Chimie organique de l'Université (Directeur: Prof. H. Dahn) qui a mis son spectromètre de RMN. à disposition. Les calculs ont été effectués sur la calculatrice IBM 7040 du Centre de Calcul de l'EPFL. Ce travail bénéficie d'un subside (No 2.579.71) du *Fonds national pour la recherche scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Meybach & J. C. Bünzli, *Helv.* 55, 580 (1972).
- [2] J. C. Bünzli, Thèse No 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1971).
- [3] K. Feenan & G. W. A. Fowles, *J. chem. Soc.* 1964, 2842; D. L. Kepert & R. S. Nyholm, *J. chem. Soc.* 1965, 2871.
- [4] A. Meybach & J. C. Bünzli, *Helv.* 54, 2543 (1971).
- [5] K. J. Packer & E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3035 (1963); R. C. Johnson & A. Syamal, *J. inorg. nucl. Chemistry* 33, 2547 (1971).
- [6] A. Meybach, J. C. Bünzli & F. Gnägi, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 5, 285 (1969).
- [7] A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jones & R. A. Meinzer, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3185 (1966).
- [8] H. M. McConnell, *J. chem. Phys.* 28, 430 (1958).
- [9] Voir par ex. S. W. Benson, «The Foundations of Chemical Kinetics», chap. 12, McGraw Hill, New York 1960.

181. Sur l'acylation des méthylfluorènes V¹⁾
Formylation selon Rieche du méthyl-1-fluorène

par Louis Chardonnens et François Noël

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(12 VII 72)

Summary. The formylation of 1-methylfluorene according *Rieche* yields 1-methyl-2-fluorene-carbaldehyde, the constitution of which being proved by three independent ways.

Il a été montré dans la 1^{re} communication de cette série [2] que la benzoylation et l'acétylation du méthyl-1-fluorène (I) selon *Friedel-Crafts* se font en position 2 et conduisent donc respectivement au méthyl-1-benzoyl-2-fluorène (II) et au méthyl-1-acétyl-2-fluorène (III). La preuve en a été fournie par la transformation de II, en plusieurs étapes, en trioxo-7,12,13-dihydro-7,12-13H-indéno[2.1-a]anthracène (IV) et par celle de III, en deux étapes, en méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (V), produit d'oxydation de II.

La réaction de formylation selon *Rieche* [3], qui consiste, entre autres, à condenser sur un hydrocarbure aromatique le dichlorométhoxy-1-butane en milieu de chlorure de méthylène (ou de sulfure de carbone) au moyen de tétrachlorure de titane (ou de chlorure d'aluminium) présente des analogies certaines avec la réaction d'acylation selon *Friedel-Crafts* et conduit souvent à des substitutions dans les mêmes positions. Ainsi la formylation du fluorène selon *Rieche* se fait en position 2 [3], comme la benzoylation [4] et l'acétylation [5] selon *Friedel-Crafts* et l'on pourrait citer d'autres exemples [6]. Il devait en être probablement de même pour la formylation du méthyl-1-fluorène et c'est ce que l'expérience a prouvé.

¹⁾ 1V^e Communication, voir [1].