

Nach Verdampfen des Chloroforms unterwarf man den Rückstand der präparativen Schichtchromatographie (Methanol/Essigsäuremethylester 3:1). Ausbeute: 1,4 mg des Dihydroderivates
 6. CR.: schwach rosa → braun. UV.: λ_{\max} 242 (3,79), 320 (3,37); λ_{\min} 228 (3,75), 273 (2,90); in 2N äthanolischer Salzsäure: λ_{\max} 238 (3,82), 311 (3,40); λ_{\min} 225 (3,70), 265 (2,84). MS.: (M^+ , 100), 411 (25), 398 (5), 396 (4), 384 (20), 367 (21), 351 (3), 186 (10), 173 (6), 158 (8).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Naranjo, M. Hesse & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1849 (1972).
 [2] *M. Hesse*, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1964, Ergänzungswerk 1968.
 [3] *W. Döpke & H. Meisel*, *Tetrahedron Letters* 58, 521, 6065, (1968); *W. Döpke, H. Meisel & H.-W. Fehlhaber*, *Tetrahedron Letters* 1969, 1701; *W. Döpke, H. Meisel & G. Spitteller*, *Pharmazie* 1968, 99; *W. Döpke & H. Meisel*, *Tetrahedron Letters* 1969, 749.
 [4] *I. Kompiš, M. Hesse & H. Schmid*, *Lloydia* 34, 269 (1971).
 [5] *J. Mokřý, I. Kompiš, J. Suchý, P. Šeřtovič & Z. Votický*, *Chem. Zvest.* 17, 41 (1963); vgl. *J. Mokřý, I. Kompiš, P. Šeřtovič & S. Bauer*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 28, 1309 (1963).
 [6] *J. J. Dugan, M. Hesse, U. Renner & H. Schmid*, *Helv.* 52, 701 (1969).
 [7] *M. F. Millson, R. Robinson & A. F. Thomas*, *Experientia* 9, 89 (1953).
 [8] *L. Olivier, J. Lévy, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzikiewicz & C. Djerassi*, *Ann. pharmaceut. franç.* 22, 35 (1964).
 [9] *L. J. Durham, N. Bhacca & H. Budzikiewicz*, *Tetrahedron Letters* 1965, 5.
 [10] *H. K. Schmoes, K. Biemann, J. Mokřý, I. Kompiš, A. Chatterjee & G. Ganguli*, *J. org. Chemistry* 31, 1641 (1966).
 [11] *H. J. Rosenkranz*, Dissertation, Universität Zürich, 1967.
 [12] *H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams*, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry» Vol. I. Alkaloids, Holden-Day Inc., San Francisco, 1964. – *M. Hesse*, «Massenspektren von Indolalkaloiden», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, im Druck.
 [13] *P. Karver & H. Schmid*, *Helv.* 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950).

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

VII. Composés du chlorure de niobium(V) avec l'oxytrichlorure et l'oxytribromure de phosphore¹⁾²⁾

par **J. C. Bünzli³⁾** et **A. Merbach**

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(24 VII 72)

Summary. The adducts $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ and $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPBr}_3$ are observed in chloroform solution by ³¹P-NMR spectroscopy. The enthalpy and entropy of activation for the exchange reaction between bulk and coordinated OPCl_3 are found equal to 17 ± 3 kcal/mole and 18 ± 10 cal/mole. The stability of $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ is compared on a semi-quantitative basis to the stability of other adducts $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPR}_3$ (R = Br, OMe, NMe₂).

I. Introduction. – On avait déjà isolé et caractérisé le composé $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ (I) [3] [4] [5]; la coordination s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène et, à

¹⁾ Communication précédente: [1].

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

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

l'état cristallin, l'angle Nb-O-P est égal à 148,8° [6]. Une récente étude en phase gazeuse [7] a établi que l'énergie de dissociation ΔH_{609}° de I est égale à 15,5 kcal/mole. Les produits de réaction du dimère $(\text{NbCl}_5)_2$ avec d'autres ligands phosphorylés $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ et $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)$ ont également fait l'objet de plusieurs investigations [8] [9].

Dans ce mémoire, nous examinons par RMN. du phosphore-31 la formation de I et de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPBr}_3$ (II) en solution diluée, déterminons les paramètres d'activation de la réaction d'échange (1) et discutons la stabilité de I en la comparant de façon semiquantitative à la stabilité des composés II et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPR}_3$ (R = OMe, NMe₂).



2. Partie expérimentale. – OPCl_3 (*Fluka*, pract.) est distillé sous vide, reflué 5 h sur KClO_4 et fractionné deux fois. OPBr_3 (*Schuchardt*), $\text{OP}(\text{OMe})_3$ (*Fluka*, pract) et $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ (*Fluka*, pract.) sont distillés sous vide et sous azote. Ces ligands sont conservés à -20° , sous azote et sur tamis moléculaire A4. Les autres purifications ($\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, solvants) et les techniques (travail en atmosphère inerte, préparation des solutions) ont été décrites ailleurs [10].

Les spectres de RMN. du phosphore-31 sont enregistrés à 40,5 MHz sur un appareil *Varian* HA-100 équipé du dispositif de variation de la température V-6040. La calibration de la température se fait au moyen du porte-échantillon pour le proton (*cf.* [10]). Les déplacements chimiques sont définis par rapport à la référence externe H_3PO_4 à 62,5%⁴⁾: δ (ppm) = $(I - H_{\text{H}_3\text{PO}_4}) / H_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 10^6$; mesurés au moyen d'un compteur de fréquence, ils ne sont pas corrigés pour les différences de susceptibilité magnétique; les écarts indiqués représentent la reproductibilité de deux à quatre mesure. Les largeurs de signaux à mi-hauteur W sont mesurées sur les spectres et sont des moyennes de deux à quatre passages.

Les temps de résidence $1/\tau_c$ sont calculés selon l'approximation de l'échange rapide car la solubilité de I à basse température est insuffisante pour effectuer des déterminations dans la situation de l'échange lent. L'enthalpie et l'entropie d'activation sont évaluées sur la base de l'approximation de l'état de transition. Pour les formules cinétiques détaillées, voir [1].

3. Déplacements chimiques. – Les déplacements chimiques des composés I et II ainsi que des ligands seuls sont reportés dans le tableau 1.

L'oxytrichlorure de phosphore présente un signal dont la largeur à mi-hauteur varie entre 30 et 40 Hz suivant les conditions expérimentales. Le signal est déplacé vers un champ plus haut lorsque la température augmente. Le déplacement chimique, mesuré en absence de solvant, correspond à deux des valeurs de la littérature: $-1,9$ ppm [12] et $-2,2$ ppm [13] alors qu'une autre mesure situe le signal de OPCl_3 à -4 ± 1 ppm [14]. On note, en solution chloroformique diluée, un net effet de solvant de l'ordre de $-1,8$ ppm⁵⁾. *N. Muller et al.* [12] reportent des différences de $+1,9$ ppm pour SPCl_3 et de -1 ppm pour $\text{OP}(\text{Et})(\text{OEt})_2$ entre des mesures effectuées sur les composés seuls et sur des solutions chloroformiques à 50%; ils attribuent ces effets à des ponts hydrogène.

Le signal de l'oxytribromure de phosphore, que nous avons mesuré uniquement en solution chloroformique, présente une largeur à mi-hauteur de 4 à 5 Hz et est également déplacé vers un champ plus haut lorsque la température augmente. Il est

⁴⁾ Cette concentration de H_3PO_4 est préférée à celle habituelle de 85% car elle permet des mesures jusqu'à -85° [11]. La concentration en H_3PO_4 n'influence pas le déplacement chimique [12].

⁵⁾ La correction à effectuer en raison des différences de susceptibilité magnétique du chloroforme et de POCl_3 est négligeable.

difficile de comparer les valeurs de déplacements chimiques trouvées avec celles de +102,9 ppm et de +103,4 ppm des références [12] et [13] car les auteurs de celles-ci n'ont pas indiqué leurs conditions expérimentales exactes.

La formation des composés d'addition de type $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}$ implique un transfert de charge du ligand L sur l'acide de Lewis et par conséquent une diminution de l'effet d'écran des noyaux de L. Le signal de RMN. du ligand coordonné apparaît donc à champ plus bas. *Letcher & Van Wazer* [15] ont proposé une méthode pour calculer et interpréter les déplacements chimiques du phosphore-31. Les estimations obtenues sont souvent assez peu précises, spécialement lorsque le composé considéré contient un ou plusieurs atomes de brome [16]. L'interprétation quantitative des déplacements chimiques de (I) et (II) est par conséquent délicate.

A température ambiante et en présence d'un excès de ligand, les spectres de RMN. ne présentent qu'un seul signal à cause de la réaction d'échange de type (1). La mesure du déplacement chimique du signal coalescé, la connaissance des concentrations analytiques totales en ligand et en chlorure de niobium (V) ainsi que les données du tableau 1 permettent de vérifier la stoechiométrie du composé d'addition [17]. Pour I le rapport $\text{NbCl}_5 : \text{OPCl}_3$ est de $1,04 \pm 0,03$ à $+30^\circ$.

Tableau 1: Déplacements chimiques δ (ppm) et différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta(\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPX}_3) - \delta(\text{OPX}_3)$ pour OPX_3 et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPX}_3$ (X = Cl, Br).

X	$t \pm 2^\circ$	OPX_3^{a}	$\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPX}_3^{\text{b}}$	
		$\delta \pm 0,1$	$\delta \pm 0,2$	$\Delta\delta \pm 0,3$
Cl	25	-4,1	-25,8	-21,7
	30	-4,0 (-2,1) ^c	-	-
	62	-3,5 (-1,8) ^c	-24,9	-21,4
Br	-30	100,1	-	-
	25	101,4	71,3	-30,1
	50	102,5	72,4	-30,1
	62	103,3	-	-

a) 0,8 M dans CHCl_3 b) 0,1 à 0,2 M dans CHCl_3 c) Sans solvant

4. Comportement cinétique de I. - La réaction (1) est étudiée dans la situation de l'échange rapide entre 25° et $61,5^\circ$. Les inverses des temps de résidence du ligand coordonné sont reportés dans le tableau 2. Ces grandeurs peuvent être égalées aux constantes de vitesse k de (1) si l'on admet pour cette réaction un mécanisme de type dissociatif analogue à celui observé pour les composés d'addition des nitriles [1]. Une régression linéaire, par la méthode des moindres carrés, de $(k/T) = f(1/T)^6$ fournit

Tableau 2: Résultats des déterminations des temps de résidence τ_c de OPCl_3 coordonné: $1/\tau_c$ (s^{-1}) en fonction de la température T (K).

$[\text{Nb}]_t = 0,4 \text{ M}$, $[\text{OPCl}_3]_t = 1,2 \text{ M}$, dans CHCl_3 .

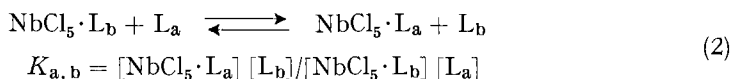
T	298,2	299,2	303,2	309,0	317,7	323,2	329,2	334,7
$1/\tau_c \cdot 10^{-4}$	$0,81 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,09$	$1,80 \pm 0,20$	$2,80 \pm 0,40$	$3,90 \pm 0,50$	$10,2 \pm 1,2$	22 ± 3	22 ± 4

⁶⁾ Coefficient d'alignement obtenu: 0,968.

une enthalpie d'activation ΔH égale à 17 ± 3 kcal/mole et une entropie d'activation ΔS nettement positive de 18 ± 10 cal/degré/mole. Un mécanisme dissociatif implique à l'état de transition la rupture de la liaison niobium-oxygène aussi peut-on s'attendre à ce que ΔH soit du même ordre de grandeur que l'énergie de dissociation de l'adduit, ce qui se vérifie ($\Delta H_{609}^{\circ} = 15,5$ kcal/mole [7]).

Une comparaison du comportement cinétique de I avec celui des composés de type $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$ (cf. [1]) montre que: a) l'enthalpie et l'entropie d'activation de la réaction (1) correspondent à celles trouvées pour les réactions des composés des nitriles: $\Delta H \sim 16$ à 17 kcal/mole et $\Delta S \sim 10$ à 17 cal/degré/mole b) le composé I échange environ 20 à 25 fois plus rapidement que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ dans le domaine de température (25° à 37°) où les données expérimentales sont directement comparables.

5. Stabilité relative des composés d'addition. – Nous avons déterminé semi-quantitativement la stabilité relative des adduits $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPR}_3$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$) au moyen de la résonance magnétique du proton et selon la méthode indirecte décrite dans [17]. Les constantes $K_{a, b}$ des équilibres compétitifs de type (2)



ainsi obtenues nous permettent de donner l'échelle de stabilité suivante:



L'ordre de la séquence (3a) peut se prévoir à partir des donicités $\text{DN}_{(\text{SbCl}_5)} = -\Delta H_{\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}}$ définies et déterminées par *Gutmann* [18]; pour ces ligands elles valent 38,8, 23,0 et 11,7 kcal/mole respectivement. A ces valeurs et à la température de nos mesures (-60°) correspondent des constantes $K_{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3, \text{OP}(\text{OMe})_3}^{\text{SbCl}_5}$ et $K_{\text{OP}(\text{OMe})_3, \text{OPCl}_3}^{\text{SbCl}_5}$ environ égales à 10^{15} et 10^{11} respectivement⁸⁾. La stabilité relative des quatre adduits considérés se reflète également dans leur comportement vis-à-vis de l'humidité; alors que les composés I et II, tout comme le chlorure de niobium(V) lui-même, sont très rapidement hydrolysés à l'air, $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{OMe})_3$ est beaucoup plus lent à se décomposer et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ peut être exposé plusieurs jours à l'air libre sans être altéré, comme l'avait déjà relevé *Brown et al.* [9].

Les séquences de stabilité obtenues peuvent être qualitativement expliquées par le pouvoir nucléophile des substituants sur le phosphore, qui décroît dans l'ordre $\text{NMe}_2 > \text{OMe} > \text{Br} > \text{Cl}$. Plus le substituant est nucléophile, plus la charge positive sur le phosphore due au transfert α est compensée et plus la rétrodonation π des orbitales 2p de l'oxygène aux orbitales 3d du phosphore est diminuée. Les orbitales 2p de l'oxygène sont alors mieux disponibles pour la liaison de coordination.

Il est plus difficile de trouver quelle propriété électronique du ligand peut être reliée quantitativement à son pouvoir donneur. L'ordre de liaison π (P–O) est de 0,88 pour $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ [20], 1,06 pour $\text{OP}(\text{OMe})_3$ et 1,15 pour OPCl_3 [21]; cette grandeur ne se corrèle cependant pas toujours avec le pouvoir donneur du ligand: SPCl_3 , qui

⁷⁾ $K_{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3, \text{OP}(\text{OMe})_3}^{\text{NbCl}_5} > 10^2$ et $K_{\text{OP}(\text{OMe})_3, \text{OPCl}_3}^{\text{NbCl}_5} > 10^7$.

⁸⁾ En admettant que les entropies des trois adduits sont les mêmes.

ne forme pas de composé avec le chlorure de niobium(V) [22], possède un ordre de liaison π de 0,80 [20]. Un autre paramètre susceptible de rendre compte du pouvoir donneur est la charge nette sur l'atome qui assume la coordination; les charges sur l'oxygène calculées par *Wagner* [23] pour OP(NMe₂)₃ (–0,81), OP(OMe)₃ (–0,56) et OPCL₃ (–0,53) diminuent dans le même ordre que la stabilité des adduits correspondants⁹⁾.

Afin de mieux élucider l'influence des propriétés des ligands sur la stabilité des composés d'addition NbCl₅·OPR₃ et NbCl₅·SPR₃, une étude détaillée de ces adduits a été entreprise dans ce laboratoire [25].

Nous remercions vivement l'Institut de chimie organique de l'Université (Directeur: Prof. *H. Dahn*) et la firme *Varian SA* qui ont mis à notre disposition leurs spectromètres de RMN. 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. Merbach & J. C. Bünzli*, *Helv.* 55, 1903 (1972).
- [2] *J. C. Bünzli*, Thèse No 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1971.
- [3] *L. A. Nisel'son*, *Zh. Neorg. Khim.* 2, 816 (1957); *B. A. Voitovich & I. A. Sheka*, *Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R.S.R.* 1958, 849.
- [4] *B. A. Voitovich & A. S. Barabanova*, *Russian J. inorg. Chemistry* 6, 1073 (1961).
- [5] *R. Gut & G. Schwarzenbach*, *Helv.* 42, 2156 (1959).
- [6] *C. I. Branden & I. Lindqvist*, *Acta chem. Scand.* 17, 353 (1963).
- [7] *A. V. Suvorov, A. M. German & M. P. Bondareva*, *Russian J. inorg. Chemistry* 16, 1286 (1971).
- [8] *D. B. Copley, F. Fairbrother & A. Thompson*, *J. Less-Common Metals*, 8, 256 (1965); *W. Van der Veer & F. Jellinek*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 85, 842 (1966); *D. Brown, J. Hill & C. E. F. Rickard*, *J. Less-Common Metals* 20, 57 (1970).
- [9] *D. Brown, J. F. Easey & J. H. G. du Prez*, *J. chem. Soc. A* 1966, 258.
- [10] *A. Merbach & J. C. Bünzli*, *Helv.* 54, 2543 (1971).
- [11] *Gmelins «Handbuch der Anorganischen Chemie»*, Phosphor Teil C, diagramme p. 156, Verlag Chemie (Weinheim 1970).
- [12] *N. Muller, P. C. Lauterbur & J. Goldenson*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3557 (1956).
- [13] *L. C. D. Groenweghe & J. H. Payne Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6357 (1959).
- [14] *J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery & R. C. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5715 (1956).
- [15] *J. H. Letcher & J. R. Van Wazer*, *Topics in Phosphorus Chemistry* 5, 75 (1967); *J. R. Van Wazer & J. H. Letcher*, *ibid.*, 5, 169 (1967).
- [16] *A. Müller, E. Niecke, R. Kebabcioğlu & R. Schmutzler*, *Z. Chem.* 10, 231 (1970).
- [17] *A. Merbach & J. C. Bünzli*, *Helv.* 54, 2536 (1971).
- [18] *V. Gutmann*, «Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions», Springer Verlag (Wien 1968).
- [19] *J. Goubeau & A. Lentz*, *Spectrochimica Acta* 27A, 1703 (1971); *J. Goubeau*, *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 328 (1969).
- [20] *D. Köttgen, H. Stoll, A. Lentz, R. Pantzer & J. Goubeau*, *Z. anorg. allg. Chem.* 385, 56 (1971).
- [21] *V. Hornung, O. Aboul Wafa, A. Lentz & J. Goubeau*, *Z. anorg. allg. Chem.* 380, 137 (1971).
- [22] *L. A. Nisel'son*, *Zh. Neorg. Khim.* 5, 1634 (1960).
- [23] *E. L. Wagner*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 161 (1963).
- [24] *J. Pople & A. Segal*, *J. chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
- [25] *H. Rollier*, Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, 1972.

⁹⁾ L'un de nous (*J. C. B.*) a calculé par la méthode CNDO/2 [24] la molécule SPCl₃: la rétro-donation π compense complètement le transfert σ depuis l'atome de phosphore et la charge nette sur l'atome de soufre est +0,03; ceci explique pourquoi cette molécule ne réagit pas avec un acide de *Lewis* aussi fort que le chlorure de niobium (V).