

COMPLEXES CYCLOPENTADIENYLES DE L'URANIUM(IV)

IV. MONO- ET BIS(η -CYCLOPENTADIENYL)(β -DICÉTONATO)URANIUM

A. DORMOND, A. DAHCHOUR et C. DUVAL-HUET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33),
Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 27 Mars 1981)

Summary

The reaction products of $U(\eta-C_5H_5)_2(NEt_2)_2$ with β -diketones depend on temperature. At low temperature ($-20^\circ C$) with stoichiometric amounts of β -diketone, the compounds $U(\eta-C_5H_5)_2(\beta\text{-diketonato})_2$ (II) are obtained as the major products. At higher temperature, or in the presence of an excess of β -diketone, loss of a cyclopentadienyl ligand occurs and the compounds $U(\eta-C_5H_5)(\beta\text{-diketonato})_3$ (III) are isolated. The low temperature PMR spectra are consistent with "cis" octahedral coordination geometry around the metal atom in II, and with the geometry of a pentagonal bipyramid (C_s symmetry) in III.

Résumé

Les produits de la réaction de $U(\eta-C_5H_5)_2(NEt_2)_2$ avec les β -dicétones dépendent de la température. A basse température ($-20^\circ C$) et en présence de quantités stoechiométriques de β -dicétones, les composés $U(\eta-C_5H_5)_2(\beta\text{-dicétonato})_2$ (II) sont normalement isolés comme produits majoritaires.

A température plus élevée, ou en présence d'un excès de β -dicétones, il y a départ d'un ligande cyclopentadiényle et on isole les composés $U(\eta-C_5H_5)(\beta\text{-dicétonato})_3$ (III).

La RMN protonique à basse température est compatible avec une structure octaédrique "cis" pour II tandis que la géométrie de III correspond à une bipyramide pentagonale de symétrie C_s .

La participation des électrons 5f de l'uranium(IV) aux liaisons chimiques entraîne dans ses complexes organométalliques une très grande variété du nombre de coordinence et de la nature des coordinats.

Cette propriété permet de prévoir l'existence de trois séries de complexes

mixtes (η -cyclopentadiényl)(β -dicétonato)uranium(IV): les tris(η -cyclopentadiényl)(β -dicétonato) (I), les bis(η -cyclopentadiényl)bis(β -dicétonato) (II) et les (η -cyclopentadiényl)tris(β -dicétonato) (III), intermédiaires entre le tétrakis(η -cyclopentadiényl)uranium électroniquement saturé et pseudotétraédrique [1] et les tétrakis(β -dicétonato)uranium (IV) octacoordinés et dodécaédriques ou antiprismatiques [2,3] dans lesquels l'atome d'uranium possède 18 électrons sur sa couche externe.

Les caractéristiques attendues pour ces composés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Une tentative d'accès à une structure tris(η -cyclopentadiényl)(β -dicétonato) (I) a échoué [6]. L'existence de tels composés paraît improbable compte tenu de la géométrie des complexes tris(cyclopentadiényl) pentacoordinés UCp_3XY , déjà isolés. Ces composés ont, en effet, une structure de bipyramides trigonales dans lesquelles les deux liaisons UX et UY sont colinéaires et perpendiculaires au plan UCp_3 [4,7]. Cette géométrie est évidemment incompatible avec une structure dans laquelle les deux ligandes indépendants X et Y sont remplacés par un ligande bidentate $\widehat{X}X$ [8].

Le bis(η -cyclopentadiényl)bis(acétylacétonato)uranium (IIa) a été brièvement décrit en 1972 [9], puis de nouveau en 1979 [4] sans que sa structure puisse être précisée. Toutefois, le composé $UCp_2[(OCCH_3)_2Re(CO)_4]_2$ a été décrit comme ayant une géométrie octaédrique "cis" [10].

Les complexes mono(η -cyclopentadiényl)tris(β -dicétonato)uranium n'avaient pas encore été signalés. Ces complexes sont heptacoordinés et si la coordinence 7 est peu fréquente pour les complexes organiques de l'uranium(IV), elle apparaît courante pour les dérivés de l'uranyle [11,12] et pour les complexes tris(β -dicétonato) des lanthanides [13] de même que pour des complexes tris(β -dicétonato) ($M(\beta\text{-dicet})_3X$, $X = Cl, C_5H_5$) du zirconium, du hafnium [14] et de l'étain [15]. Ainsi, le composé $ZrCp(\beta\text{-dicet})_3$, analogue de $UCp(\beta\text{-dicet})_3$, adopte une géométrie de bipyramide pentagonale [16].

Ce travail décrit la synthèse à partir du bis(η -cyclopentadiényl)bis(diéthyl-amido)uranium [17] des composés bis- et mono-(η -cyclopentadiényl)(β -dicétonato)uranium, leur identification et la détermination par spectroscopie de RMN

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES COMPLEXES (η -CYCLOPENTADIENYL)(β -DICÉTONATO)URANIUM

Structure	Nombre de coordinence ^a	Nombre d'électrons sur la couche externe	Géométrie attendue pour ces complexes en solution
UCp_4	12	26	Tétraèdre [1]
$UCp_3(\beta\text{-dicet})$ (I)	11	24	Bipyramide trigonale? [4]
$UCp_2(\beta\text{-dicet})_2$ (II)	10	22	Octaèdre (ce travail)
$UCp(\beta\text{-dicet})_3$ (III)	9	20	Bipyramide pentagonale (ce travail)
$U(\beta\text{-dicet})_4$ (IV)	8	18	Antiprisme [3]

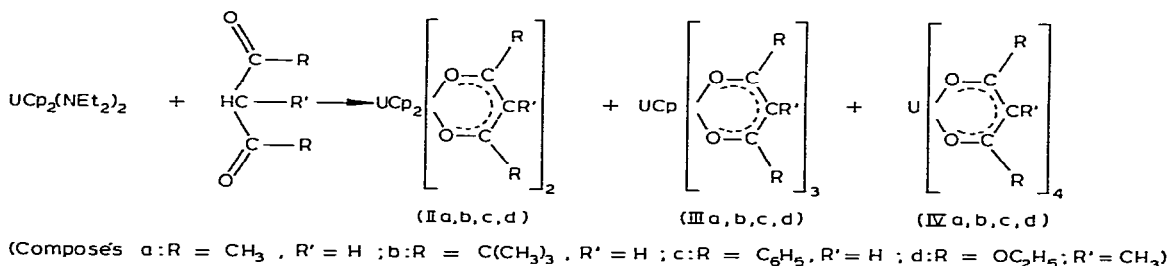
^a Chaque ligande η -cyclopentadiényl (Cp) occupe formellement trois sites de coordination mais est considéré comme un coordiat unique [5a,b].

de leur structure en solution ainsi que le processus d'échange des ligands β -dicé-tonato.

Résultats et discussion

Les complexes $UCp_2(\beta\text{-dicet})_2$ (II) sont accessibles en opposant au bis(η -cyclo-pentadiényl)bis(diéthylamido)uranium, dont les groupes diéthylamido sont aisément déplacés par tous les composés plus acides que la diéthylamine, deux équivalents de β -dicéto-ne.

La réaction a été effectuée avec trois β -dicétones symétriques: acétylacétone (acac), dipivaloylméthane (dpvm) et dibenzoylméthane (dbzm) et un β -diester symétrique, le méthylmalonate d'éthyle (mémal). Elle n'est jamais univoque, mais conduit à des mélanges plus ou moins riches en composés II selon la température et les quantités de dicéto-ne utilisées.



Mélanges obtenus à partir de $UCp_2(NEt_2)_2 + 2(\beta\text{-dicéto-ne})$

Si la réaction a lieu à température inférieure à $-20^\circ C$, le produit majoritaire est toujours le composé attendu II, mais on observe à côté de IIb la formation de faibles quantités de IIIb et IVb tandis que IIa, IIc et IIId contiennent des proportions variables de IIIa, IIIc et IIId.

Des essais de séparation des composés II par recristallisation fractionnée à basse température entraînent un enrichissement du mélange en III et IV et les composés II les plus purs sont obtenus par cristallisation directe dans le milieu réactionnel.

A 20° , l'action de l'acétylacétone conduit directement au composé IIIa pratiquement pur et un essai de recristallisation provoque la formation de IVa.

Dans les mêmes conditions, le dipivaloylméthane conduit à un mélange contenant environ 75% de IIb, 20% de IIIb et 5% de IVb.

A partir du dibenzoylméthane, on obtient essentiellement le composé IIc accompagné de 30% de IIIc et la réaction avec le méthylmalonate d'éthyle donne un mélange de IIId et de IVd dans le rapport: IIId/IVd = 6.

Si la cétone est introduite dans la solution de $UCp_2(NEt_2)_2$ chauffée à $40^\circ C$, les seuls produits obtenus à partir de l'acétylacétone et du dipivaloylméthane sont les composés $U(\beta\text{-dicét})_4$ (IVa et IVb), tandis que la réaction avec le dibenzoylméthane conduit à des produits non identifiés.

TABLEAU 2

POURCENTAGES DES COMPOSES II, III ET IV OBTENUS A PARTIR DE $UCp_2(NEt_2)_2$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA QUANTITE DE β -DICÉTONE UTILISEE

RCCHR'CR O O	Température (°C)	Rapport β -dicétone/ uranium	Pourcentages évalués dans le brut réactionnel		
			II	III	IV
Acétylacétone	<-20	2	>98	≈2	0
	0	2	40	60	traces
	20	2	traces	>95	<5
	40	2	0	traces	>95
	-20	3	0	90	10
	0	3	0	40	60
	20	3	0	0	100
Dipivaloylméthane	<-20	2	>95	<5	traces
	0	2	>90	<10	traces
	20	2	75	20	5
	40	2	0	0	100
	-20	3	20	30	50
	20	3	0	20	80
	40	3	0	0	100
Dibenzoylméthane	-20	2	90	10	0
	20	2	70	30	0
	40	2		destruction	
Méthylmalonate d'éthyle	-20	2	60	30	10
	20	2	5	80	15

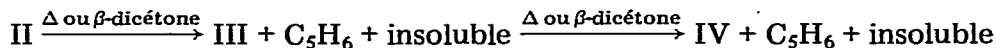
Mélanges obtenus à partir de $UCp_2(NEt_2)_2 + 3(\beta$ -dicétone)

A basse température, avec l'acétylacétone, on obtient IIIa (majoritaire) et IVa en faible quantité. Avec le dipivaloylméthane, la réaction conduit à un mélange IVb (majoritaire) + IIIb + IIb.

Lorsque la température augmente, la proportion de IVa ou IVb augmente dans le mélange et au-dessus de 20°C, on isole IV pratiquement pur.

Le Tableau 2 récapitule les résultats obtenus.

La réaction évolue apparemment en trois étapes nettement différenciées. On a tout d'abord formation du composé II, bis(β -dicétonato), et par chauffage ou en présence de β -dicétone libre, ce composé évolue pour donner III, tris(β -dicétonato)-, puis IV, tétrakis(β -dicétonato)- avec départ concomitant des ligandes cyclopentadiényles.



Cette réaction a été suivie par spectroscopie de RMN dans le deutériobenzène.

Un échantillon de IIa (ou IIb) est chauffé à 50°C. Les signaux de IIa disparaissent progressivement tandis que ceux de IIIa apparaissent. Il se forme simultanément du cyclopentadiène libre * (multiplets à δ 6.54, 6.32, 2.81 ppm) et il apparaît de faibles quantités de β -dicétone libre ** tandis qu'un insoluble se dépose. Si le chauffage se prolonge, les signaux du composé IIIa disparaissent

* Dans C_6D_6 , il se forme vraisemblablement une forte proportion de C_5H_5D . Mais l'échange rapide intramoléculaire H—D dans le cyclopentadiène ainsi que les échanges H—D, β -dicétone-solvant (caractérisés par une forte augmentation du rapport H/D dans le solvant) et les échanges β -dicétone-ligande β -dicétonato ne permettent pas de préciser l'origine exacte du proton (ou du deutéron) utilisé pour former le cyclopentadiène.

** Moins de 5% de la β -dicétone liée; quantité estimée par intégration.

tandis que les signaux de IVa apparaissent. La transformation est totale en 4 h à 75°C.

La séquence de transformation II → III → IV implique la rupture des liaisons métal–ligandes cyclopentadiényle et l'échange intermoléculaire de ces ligandes.

Condensation des β-dicétones avec UCp(NEt₂)₃

Le composé UCp(NEt₂)₃ n'a pu être obtenu pur par suite de la redistribution des ligandes cyclopentadiényle [12] et dans tous les cas l'action de trois équivalents de β-dicétoxe sur [UCp(NEt₂)₃] à basse température conduit à un mélange du composé III majoritaire accompagné d'environ 15% de II et 15% de IV, tandis qu'à 20°C, on obtient environ 80% de III et 20% de IV.

Identification des complexes II et III

Il est difficile d'obtenir des échantillons de pureté analytique et les structures proposées ont été établies essentiellement par analyse spectroscopique.

Spectroscopie IR

Les structures II et III présentent les bandes caractéristiques des ligandes β-dicétoxo liés à un métal: la vibration C=O vers 1600 cm⁻¹; la vibration C=C vers 1520 cm⁻¹ et les bandes dues au(x) cycle(s) cyclopentadiényle vers 780 et 1020 cm⁻¹ [18].

Dans le spectre du composé III_d (accompagné de IV_d) on observe l'effet bathochrome de l'atome d'oxygène sur la vibration C=C tandis que la vibration C=O est déplacée vers les nombres d'ondes élevé.

Le Tableau 3 rassemble les caractéristiques infra-rouge de ces composés.

Spectrométrie de masse

Dans le spectre de masse des composés II, le pic majoritaire correspond au fragment [U(β-dicét)₃]⁺. Le pic moléculaire apparaît pour II_b et II_c mais n'est pas visible pour II_a.

Par contre, on relève pour chaque structure la présence du fragment [UCp₂(β-dicét)]⁺ caractéristique de l'entité UCp₂(β-dicét)₂.

Pour les composés III_a, III_c et dans le mélange contenant III_b, le pic moléculaire [UCp(β-dicét)₃]⁺ est toujours présent tandis que le fragment majoritaire est également [U(β-dicét)₃]⁺. Ce fragment peut provenir des structures III, ou des structures IV, tétrakis(β-dicétoxo)uranium, formées à partir des composés II

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES IR DES COMPLEXES (η-CYCLOPENTADIENYL)(β-DICÉTONATO)URANIUM (ν en cm⁻¹; f = fort, tf = très fort, m = moyen)

	C=O	C=C	C—H		Couleur
II _a	1585f	1520f	1025f	780f	brun
II _b	1545—1565f	1500f	1015m	795f	jaune foncé
II _c	1600tf	1550—1520tf	1020m	790—780f	vert
III _a	1580f	1520f	1030tf	790tf	vert
III _c	1600f	1450tf	1030m	780tf	brun
III _d	1620f	1480tf	1020m	780—795tf	brun

et III par simple chauffage dans la source. Ce type de réarrangement est très fréquent pour ce qui concerne les complexes β -dicétonato du titane [19] et du vanadium [20].

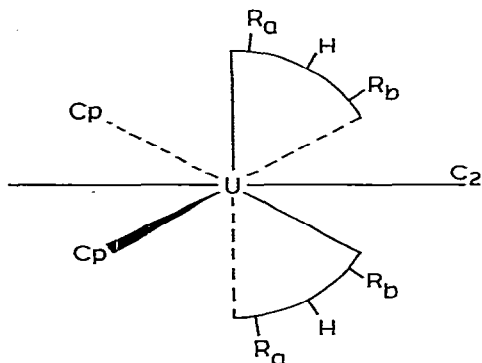
Dans tous les spectres apparaissent également les fragments $[\text{UCp}(\beta\text{-dicét})_2]^+$, $[\text{U}(\beta\text{-dicét})_2\text{O}]^+$ et $[\text{U}(\beta\text{-dicét})\text{O}]^+$.

Spectres de RMN

Composés IIa, IIb, IIc. A température ambiante, les spectres de RMN protoniques de ces composés, tracés dans le benzène ou le toluène deutériés, sont anormalement simples. Il n'apparaît en effet que le singulet correspondant aux protons C_5H_5 et le singulet dû aux protons CH des ligandes β -dicétonato. Cependant, l'intégration révèle la présence de massifs très élargis pour les protons des substituants R de ces ligandes.

Par chauffage de IIb, à 78°C , les protons $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ apparaissent en un massif très élargi. A cette température, il n'a pas été possible de relever les spectres de IIa et IIc car ces produits évoluent très rapidement avec perte de cyclopentadiène pour conduire à IIIa et IIIc.

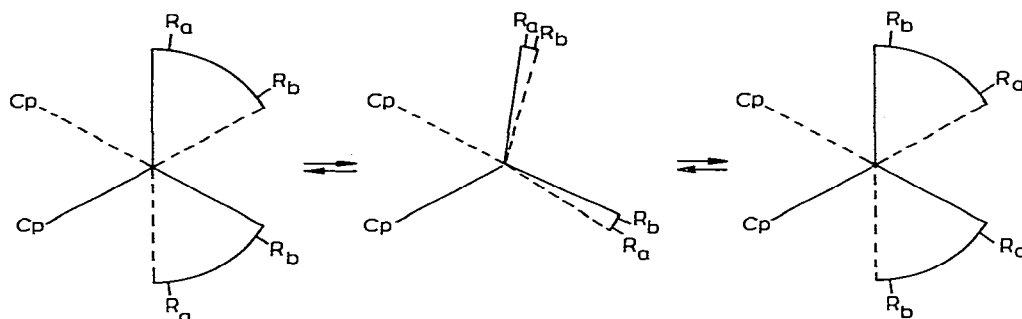
Le refroidissement des solutions de IIa et IIb amène une modification rapide des signaux. Les singulets des protons C_5H_5 et des protons CH sont inchangés mais les protons CH_3 de IIa et $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ de IIb se différencient d'abord en deux massifs très élargis pour apparaître à température suffisamment basse en deux singulets étroits. Cette anisochronie des groupes méthyle et t-butyle des ligandes β -dicétonato suggère pour les composés IIa et IIb une structure octaédrique dans laquelle les deux ligandes cyclopentadiényle sont en position "cis".



La modification des signaux de RMN en fonction de la température dans le domaine $-60 + 20^\circ\text{C}$ traduit un réarrangement des composés II. Ce réarrangement peut provenir d'un échange intramoléculaire des ligandes β -dicétonato [21] et opérer selon deux voies: avec rupture de la liaison métal-oxygène et passage par un état de transition pentacoordiné [22,23] ou sans rupture de liaison, par rotation interne des ligandes β -dicétonato [24,25].

La conservation de l'unicité des signaux des protons C_5H_5 et des protons CH au cours du réarrangement élimine l'éventualité d'une isomérisation *cis-trans*. Le réarrangement observé est donc le résultat d'une racémisation $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ de l'isomère *cis* et l'absence d'isomérisation *cis-trans* qui ne peut avoir lieu que par un mécanisme dissociatif [26], suggère pour la racémisation un mécanisme

semblable à celui proposé par Ray et Dutt [25] pour les complexes tris-chélatés $M(AA)_3$ et $M(AA)_2(BB)$ [27] *.



Composé III_d. Ce composé n'a pu être obtenu pur (on l'obtient toujours en mélange avec le composé III_d). Son spectre de RMN montre également un singulet pour les protons C_5H_5 et un singulet pour les protons du substituant R' . Ce signal, par rapport à celui des protons CH des composés III_a, III_b, III_c apparaît normalement déplacé vers les champs forts. Les protons des substituants éthoxy n'ont pu être identifiés avec certitude par suite de la présence de III_d et de l'impossibilité d'étudier ce composé à haute température à cause de la transformation rapide III_d → III_d.

Le Tableau 4 rassemble les caractéristiques RMN de ces composés.

Composés III_a, III_b, III_c, III_d. Dans les spectres de RMN 1H des composés III_a et III_b (ce dernier est toujours mélangé à III_b), les protons C_5H_5 apparaissent en un singulet tandis que les protons CH des ligandes β -dicétonato résonnent en un massif. Les protons des substituants R apparaissent pour III_a en un seul massif et pour III_b on observe deux signaux très élargis, d'intensité difficilement évaluable.

Par chauffage à $80^\circ C$, les signaux des protons CH et CH_3 de III_a deviennent des singlets étroits.

Pour III_b, les deux massifs des protons $C(CH_3)_3$ coalescent en un signal très large et les signaux des protons CH ne sont plus visibles.

Dans les deux cas, le singulet des protons C_5H_5 est pratiquement inchangé.

Par refroidissement de III_a, les massifs des protons CH_3 se différencient à partir de $-30^\circ C$ et apparaissent à $-60^\circ C$ en quatre singlets étroits étalés sur 40 ppm et d'intensités respectives 6, 3, 6 et 3. Les protons CH résonnent alors en deux singlets d'intensité 2 et 1. Le signal des protons C_5H_5 se déplace vers les champs forts mais reste de même intensité.

A basse température, le spectre de III_b est analogue à celui de III_a mais on observe l'influence stérique du groupe tertio-butyle: la vitesse de réarrangement des ligandes β -dicétonato est fortement ralentie et la séparation des protons $C(CH_3)_3$ en quatre signaux est visible dès $10^\circ C$.

Le composé III_c est obtenu pur par chauffage à $70^\circ C$ d'une solution benzénique de II_c. Son spectre de RMN à température ambiante ou à $80^\circ C$ présente une

* Le passage à température supérieure à $20^\circ C$ de II à III, puis à IV, fait évidemment intervenir un échange inter- (et) ou intramoléculaire des ligandes β -dicétonato avec rupture des liaisons U—O et U— η^5 -Cp.

TABLEAU 4

CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPOSÉS II: $UCp_2(\beta\text{-dicét})_2$ (benzène- d_6 ou toluène- d_8 , référence TMS)

Composé	T (K)	R'	C_5H_5	R
IIa (R = CH_3 , R' = H)	293	3.67s(2)	2.86s(10)	Non identifiés
IIb (R = $C(CH_3)_3$, R' = H)	223	2.93s(2)	4.62s(10)	0.24s(6), -24.49s(6)
	293	4.70s(2)	2.56s(10)	2.2 massif, -5 massif,
	353	4.78s(2)	2.36s(2)	-2.8 massif (36)
	233	4.46s(2)	3.79s(10)	4.34s(18), -10.38s(18)
IIc (R = C_6H_5 , R' = H)	293	2.58s(2)	1.65s(10)	7.2 massif
IIId (R = OC_2H_5 , R' = CH_3)	293	1.33s(6)	4.02s(10)	Non identifiés

grande analogie avec les spectres de IIIa et IIIb aux mêmes températures: les protons CH et C_5H_5 résonnent en deux singulets tandis que les protons C_6H_5 des substituants R apparaissent en deux massifs distincts.

Dans le spectre de IIIId, les protons CH_3 et les restes éthoxy du ligande méthylmalonato résonnent à 25°C en massifs très élargis et à 80°C apparaissent respectivement en un singulet, un triplet et un quadruplet bien résolus.

Le Tableau 5 rassemble les résultats de RMN.

L'unicité du signal dû au ligande cyclopentadiényle, quelle que soit la température, implique une structure unique pour les composés III. Le réarrangement des ligandes β -dicétonato intervient donc vraisemblablement selon un mécanisme

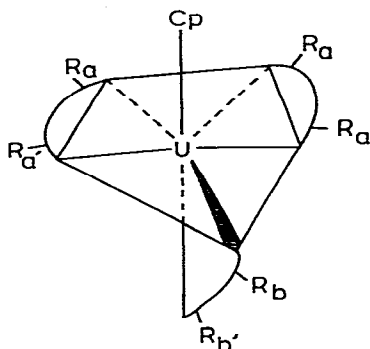
TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPOSÉS III: $UCp(\beta\text{-dicét})_3$ (benzène- d_6 ou toluène- d_8 , référence TMS; m = massif; s = singulet; t = triplet; q = quadruplet)

Composé	T (K)	R'	C_5H_5	R
IIIa (R = CH_3 , R' = H)	293	13.89m (3)	-6.79s (5)	-2.69m (18)
	343	12.32s (3)	-4.87s (5)	-2.29s (18)
	213	33.73s (2)	-15.43s (5)	18.96s (6)
		16.89s (1)		-7.18s (3)
IIIb (R = $C(CH_3)_3$, R' = H)	293	11.2m	-8.16s (5)	-12.86s (6)
				-8.8m, 10.9m
	233	35.13s (2)	-17.63s (5)	16.47s (18)
		10.87s (1)		-6.08s (18)
IIc (R = C_6H_5 , R' = H)	293	0.69m (3)	-10.00s (5)	7.9m
	343	0.54m (3)	-7.36s (5)	8.7m
				7.6m
				5.88m (36)
IIIId (R = OC_2H_5 , R' = CH_3)	293	9.2m	-3.58s	-1.8m
	353	7.59s (9)	-1.07s (5)	-2.12t (18), -3.58s (12)

intramoléculaire analogue à celui décrit pour les complexes hexacoordinés [12,26].

Les spectres de RMN à basse température de IIIa et IIIb s'interprètent très aisément dans l'hypothèse d'une structure de type bipyramide pentagonale de symétrie C_2 [12,15].



On observe en effet deux groupes de signaux méthiniques (H_a et H'_a) et quatre groupes de signaux R (méthyle ou t-butyle) R_a , R'_a , R_b , R'_b , dans les rapports: $H_a/H_b = (R_a + R'_a)/(R_b + R'_b) = 1/2$. Ceci correspond à deux groupes dicétonato équivalents portant chacun deux groupes R diastéréotopiques et à un troisième groupe dicétonato présentant également deux groupes R diastéréotopiques.

Conclusion

Dans les composés mono- et bis-(η -cyclopentadiényl)(β -dicétonato), les ligandes β -dicétonato s'échangent selon deux processus.

A basse température, un réarrangement sans rupture de liaison entraîne une racémisation de ces complexes.

A température plus élevée, ces composés thermiquement instables évoluent selon un processus dissociatif vers les tétrakis(β -dicétonato)uranium stables.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

Les spectres infra-rouge ont été relevés sur des échantillons en dispersion dans le Nujol entre disques d'iodure de césium sur un spectromètre Beckman Acculab.

Les spectres de masse sont tracés sur un spectromètre Finnigan 3002 avec ionisation électronique 70 eV.

Les spectres de RMN 1H et ^{13}C sont relevés sur un spectromètre JEOL FX 100 à transformée de Fourier dans le deutériobenzène ou le deutériotoluène. Tous les déplacements chimiques sont données par rapport au TMS.

Le bis(η -cyclopentadiényl)bis(diéthylamido)uranium a été préparé selon la méthode de Jamerson et Takats [16].

$UCp_2(acac)_2$ (IIa)

Mode opératoire général pour les composés II.

A 1.02 g de $\text{UCp}_2(\text{NEt}_2)_2$ (2×10^{-3} mol) dissous dans 20 ml de pentane à -70°C , on ajoute goutte à goutte 4×10^{-3} mol d'acétylacétone. Des cristaux bruns précipitent immédiatement. Après filtration et recristallisation dans le pentane à température inférieure à -20°C , on isole 0.85 g de cristaux brun clair instables à l'air (Rdt. 75%). Spectre de masse: m/e 566: $[\text{UCp}(\text{acac})_3]^+$, int. rel. 2; 535: $[\text{U}(\text{acac})_3]^+$, 100; 501: $[\text{UCp}(\text{acac})_2]^+$, 5; 452: $[\text{U}(\text{acac})_2\text{O}]^+$, 35; 353: $[\text{U}(\text{acac})\text{O}]^+$, 52.

$\text{UCp}_2(\text{dpvm})_2$ (IIb)

Gros cristaux bruns très stables à l'air (Rdt. 82%), F_{dec} 160°C . Spectre de masse: m/e 787: $[\text{U}(\text{dpvm})_3]^+$, int. rel. 100%; 734: $[\text{UCp}_2(\text{dpvm})_2]^+$, 4; 669: $[\text{UCp}(\text{dpvm})_2]^+$, 50; 620: $[\text{U}(\text{dpvm})_2\text{O}]^+$, 43; 502: $[\text{UCp}(\text{dpvm})\text{O}]^+$, 15; 437: $[\text{U}(\text{dpvm})\text{O}]^+$, 25. RMN ^{13}C , CDCl_3 ; C_5H_5 : 167.26; CH: 112.1; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 75; CH_3 : 4.5 (massif très large).

$\text{UCp}_2(\text{dbzm})_2$ (IIc)

Cristaux verts instables à l'air (Rdt. 50%). Spectre de masse: m/e 907: $[\text{U}(\text{dbzm})_3]^+$, int. rel. 100%; 814: $[\text{UCp}_2(\text{dbzm})_2]^+$, 4; 749: $[\text{UCp}_2(\text{dbzm})]^+$, 98.

$\text{UCp}_2(\text{mémal})_2$ (IId)

Cristaux brun clair instables à l'air, contenant environ 15% de $\text{UCp}(\text{mémal})_3$ (dosé par rapport des intégrations des protons cyclopentadiényle).

$\text{UCp}(\text{acac})_3$ (IIIa)

A 2×10^{-3} mol de $\text{UCp}_2(\text{NEt}_2)_2$ dissous dans 20 ml de pentane à 20°C , on ajoute goutte à goutte 4×10^{-3} mol d'acétylacétone dissous dans 5 ml de pentane; après concentration et refroidissement, on isole par filtration 0.61 g de cristaux verts très stables à l'air (Rdt. / cétone: 72%), F_{dec} $149-150^\circ\text{C}$. Spectre de masse: m/e 566: $[\text{UCp}(\text{acac})_3]^+$, int. rel. 10%; 535: $[\text{U}(\text{acac})_3]^+$, 25; 491: $[\text{UCp}(\text{acac})_2]^+$, 100; 418: $[\text{UCp}(\text{acac})\text{O}]^+$, 5.

$\text{UCp}(\text{dpvm})_3$ (IIIb)

Différents essais de préparation ont été tentés: (a) Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, on ajoute à 2×10^{-3} mol de $\text{UCp}_2(\text{NEt}_2)_2$, 4×10^{-3} mol de dipivaloylméthane. On obtient après recristallisation des cristaux brun foncé analysés par RMN: $\text{UCp}(\text{dpvm})_3$ 20%; $\text{UCp}_2(\text{dpvm})_2$ 75%; $\text{U}(\text{dpvm})_4$ 5%. (b) 0.5 g de IIb sont dissous dans 5 ml de benzène et chauffés 2 h à 80°C . Après évaporation du solvant, on obtient une poudre brune que l'on recristallise dans le mélange benzène/hexane. Cristaux brun foncé contenant: $\text{UCp}(\text{dpvm})_3$ 65%; $\text{UCp}_2(\text{dpvm})_2$ 10%, $\text{U}(\text{dpvm})_4$ 25%. (c) A 2×10^{-3} mol de $\text{UCp}_2(\text{NEt}_2)_2$ dissous dans le pentane à -20°C , on ajoute 6×10^{-3} mol de dipivaloylméthane. Après traitement, on obtient un mélange contenant: $\text{UCp}(\text{dpvm})_3$ 35%; $\text{UCp}_2(\text{dpvm})_2$ 15%; $\text{U}(\text{dpvm})_4$ 50%.

$\text{UCp}(\text{dbzm})_3$ (IIIc)

0.5 g de IIc sont dissous dans 5 ml de benzène et chauffés 2 h à 80°C . Après évaporation du solvant et recristallisation dans le mélange benzène hexane, on obtient 0.2 g de gros cristaux bruns instables à l'air (Rdt. 50%). Spectre de

masse: m/e 952: $[\text{UCp}(\text{dbzm})_3]^+$, int. rel. 15%; 853: $[\text{UCp}(\text{dbzm})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^+$, 5; 789: $[\text{U}(\text{dbzm})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^+$, 100; 670: $[\text{U}(\text{dbzm})(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]$, 55.

UCp(mémal)₃ (III_d)

Le mode opératoire identique à celui utilisé pour la préparation de IIa conduit à des cristaux brun-vert qui sont analysés par spectroscopie de RMN: $\text{UCp}(\text{mémal})_3$ 85%; $\text{U}(\text{mémal})_4$ 15%. $\text{U}(\text{mémal})_4$, RMN ^1H ; C—CH₃: 8.74s (1); O—CH₂—CH₃; —1.86t (3). —2.84q (2).

Les cristaux de III_d contiennent toujours du méthylmalonate d'éthyle libre qu'il n'a pas été possible d'éliminer.

Le Tableau 2 résume les différents essais de préparation des composés II et III et leurs pourcentages approximatifs.

Essai de préparation des composés IIIa et IIIb à partir de UCp(NEt₂)₃

A 1.9 g (5×10^{-3} mol) de UCl_4 en suspension dans le pentane, on ajoute 20 ml de solution 1 M de LiNEt_2 . Après 2 h d'agitation, on ajoute 0.4 ml de cyclopentadiène (5×10^{-3} mol) et agite 1 h à température ambiante.

Après évaporation du solvant et redissolution dans le pentane, on ajoute goutte à goutte à -20°C ou à température ambiante 15×10^{-3} mol de β -dicétone. La solution est concentrée et le résidu solide obtenu est analysé par spectroscopie de RMN.

Remerciements

Nous remercions Monsieur G. Folcher (CEA, Saclay) et Monsieur C. Moïse (Dijon) pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 E.O. Fischer et M. Hristidu, Z. Naturforsch., B, 17 (1962) 275.
- 2 W.L. Steffen et R.C. Fay, Inorg. Chem., 17 (1978) 779 et ref. citées.
- 3 C. Kierner, G. Folcher, G. Langlet, P. Rigny et J. Virlet, Nouv. J. Chem., 3 (1979) 99 et ref. citées.
- 4 R.D. Fischer, E. Klahne et J. Kopf, Z. Naturforsch., B, 33 (1978) 1393.
- 5 (a) T.J. Marks et R.D. Fischer, Organometallics of the f-Elements, Reidel, Dordrecht (Pays-Bas), (1979) 131; (b) K.N. Raymond et C.W. Eigenbrot Jr., Acc. Chem. Res., 13 (1980) 276.
- 6 K.W. Bagnall, J. Edwards, C.E.F. Rickard et A.C. Tempest, J. Inorg. Nucl. Chem., 41 (1979) 1321.
- 7 R.D. Fischer et E. Klahne, Abstracts XXI Conf. Intern. Chimie de Coordin., Toulouse (France) (1980) 407.
- 8 T.J. Marks, A.M. Seyam et R.J. Kolb, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5529.
- 9 M.F. Brady et R.S. Marianelli, Abstracts 8th Midwest Regional ACS Meeting Columbia, Missouri, (1972) 235.
- 10 A.L. Arduini et J. Takats, Abstr. NATO Advanced Study Institute, Urbino, Italy, (1978) 2.
- 11 H.J. Emelius et K.W. Bagnall, Inorganic Chemistry, Butterworth, Londres, ser. 2, 7 (1975) 73.
- 12 J.A. Cunningham et R.E. Sievers, Inorg. Chem., 19 (1980) 595.
- 13 D.K. Kepert, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 617 et ref. citées.
- 14 M. Elder, J.G. Evans, W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 1245.
- 15 J.J. Park, D.M. Collins et J.L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3636.
- 16 R.B. Von Dreele, J.J. Stezowski et R.C. Fay, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 2887.
- 17 J.D. Jamerson et J. Takats, J. Organometal. Chem., 78 (1974) C23.
- 18 D.C. Bradley et C.E. Holloway, J. Chem. Soc. A, (1969) 282.
- 19 A. Dormond, résultats inédits.
- 20 C. Moïse, comm. privée.
- 21 J.J. Pinnavaia, J.M. Sebeson et D.A. Case, Inorg. Chem., 8 (1969) 645.
- 22 J.J. Fortman et R.E. Sievers, Coord. Chem. Rev., 6 (1971) 331.
- 23 N. Serpone et D.G. Bickley, Progr. Inorg. Chem., 16 (1972) 391.
- 24 J.C. Bailar Jr, J. Inorg. Nucl. Chem., 8 (1958) 165.
- 25 P.C. Ray et N.R. Dutt, J. Indian Chem. Soc., 20 (1943) 81.
- 26 F.A. Cotton et G. Wilkinson, Advanced Inorg. Chem., Wiley New York, 1980, p. 1225.
- 27 J.J. Fortman et R.E. Sievers, Inorg. Chem., 6 (1967) 2022.