

## ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON DE LA REDUCTION DU CHLORURE DE TRICYCLOPENTADIENYL URANIUM(IV)

H. MARQUET-ELLIS et G. FOLCHER  
*Division de Chimie, CEN-SACLAY (France)*  
(Reçu le 30 août 1976)

### Summary

Cyclopentadienyluranium(III) complexes have been obtained by reduction of uranium(IV) complexes by  $\text{LiAlH}_4$  in tetrahydrofuran. Paramagnetic PMR shifts and absorption spectra of these compounds are used to identify the products of the reaction.

### Introduction

Le tricyclopentadiényl uranium,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}$ , a été obtenu la première fois par réduction de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$  par l'amalgame de lithium [1], mais la réaction semble plus facile en réduisant par de l'uranium métallique  $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  [2].  $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{THF}$  est aussi préparé par réduction de  $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$  par le potassium en présence de naphthalène [3].

$\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  est réputé instable en solution dans le THF avec lequel il forme un adduit qui a été isolé [2]. En solution dans le benzène, il réagit avec HCN pour faire  $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CN}$  [4].

Il n'y a pas, à notre connaissance, de résultats publiés sur la RMN des composés d'uranium(III) en solution et il nous a semblé intéressant de suivre par RMN la réduction de  $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$  par de puissants réducteurs organiques en vue d'étudier la structure des organométalliques formés en solution et de considérer le pouvoir réducteur de ces espèces.

### Partie expérimentale

L'instabilité des composés nécessite leur manipulation en atmosphère inerte. Nous avons également travaillé avec des tubes RMN comportant à leur extrémité une cellule permettant l'examen du spectre d'absorption visible-proche IR, de manière à obtenir les deux informations sans transvaser la solution.

Les deux réducteurs utilisés sont  $\text{LiAlH}_4$  (Fluka) et  $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (Fluka). Les

spectres RMN sont obtenus avec un appareil Varian NV14 (60 MHz) et les spectres optiques, grâce à un Cary 17.  $U(C_5H_5)_3Cl$  est obtenu par la préparation habituelle [5].

Le champ est stabilisé sur l'un des signaux du THF. Les spectres en température variable sont obtenus grâce à un thermostat régulant la température à  $\pm 0.1^\circ C$ .

## Résultats

$LiBH(C_2H_5)_3$ . La solution de ce réducteur dans THF est ajoutée à une solution de  $U(C_5H_5)_3Cl$  dans THF et les spectres RMN sont enregistrés. A température ambiante le signal de  $U(C_5H_5)_3Cl$  disparaît dès que l'on ajoute le réducteur et il apparaît un signal à 16.3 ppm du benzène et un signal à 20.3 ppm du benzène. Ce dernier signal évolue rapidement et disparaît pour laisser la place à une série de pics correspondant à l'espèce  $U(C_5H_5)_3OC_2H_5$ : +24.2 ppm (15H)—45.6 (2H)—10.0 (3H) identifié grâce aux valeurs de Von Ammon [6]. (Les signes + correspondent aux champs forts.)

Ce composé semble provenir d'une décomposition du réducteur qu'il ne nous a pas été possible d'éviter ou bien d'une attaque du produit de réduction sur le THF. Nous avons donc changé de réducteur.

$LiAlH_4$ . La réduction par  $LiAlH_4$  a pu être contrôlée en jouant sur les proportions de réducteurs et sur la température.

Trois composés ont été mis en évidence par RMN et spectroscopie électronique.

Ces trois composés ne présentent chacun qu'un signal RMN. La position de ce signal, par rapport au benzène, permet de caractériser les espèces.

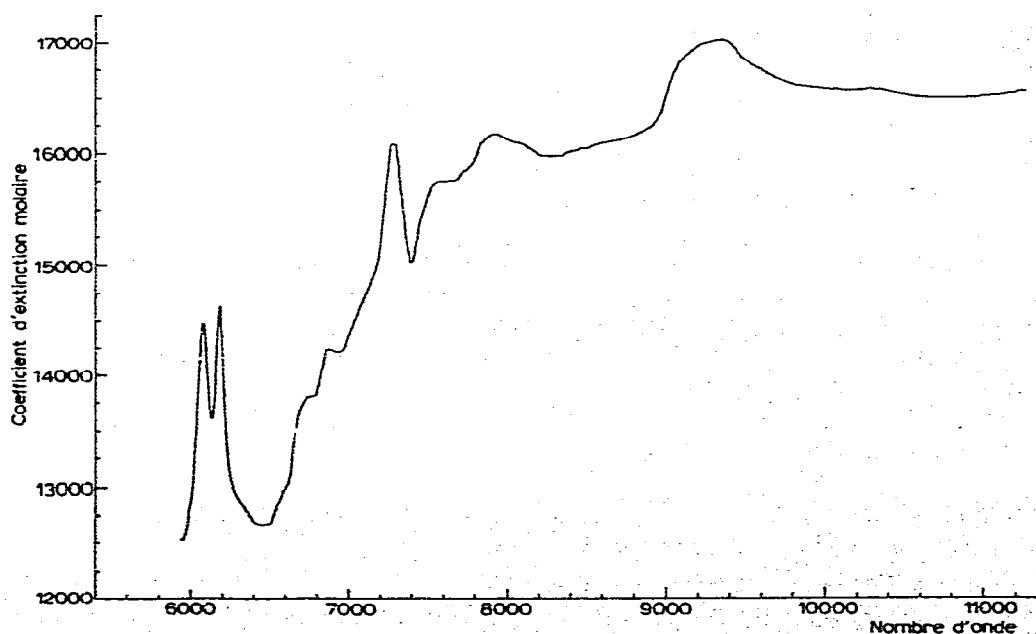


Fig. 1. Le spectre électronique de l'espèce "A".

La première espèce "A" présente un signal à 16.3 ppm. Elle s'obtient avec peu de réducteur ( $[U(C_5H_5)_3Cl]/[LiAlH_4] \geq 1$ ) et à  $-30^\circ C$ . La solution est verte et son spectre électronique est donné dans la Fig. 1.

Le signal à 16.3 ppm disparaît dès que la température s'élève à  $+20^\circ C$ .

La deuxième espèce "B" s'obtient aux dépens de la première quand la température s'élève ou bien directement quand on emploie un excès de  $LiAlH_4$ . Le signal RMN des  $C_5H_5$  est généralement dédoublé (21.2 et 21.8 ppm de  $C_6H_6$ ) au moment de l'apparition de l'espèce. Ces deux pics sont élargis par échange et coalescent à  $+40^\circ C$ , température à laquelle, malheureusement, l'espèce évolue.

Le spectre électronique de la solution brune (Fig. 2) est manifestement un spectre d'uranium(III) dont il présente les absorptions caractéristiques.

Après quelques heures à température ambiante, le pic à 21.2 ppm disparaît en donnant naissance à un pic à 28.4 ppm (composé "C"). La transformation est totale en 20 h à  $30^\circ C$ . Elle est largement accélérée si on dilue avec du THF. Le spectre électronique de la solution rouge obtenue (Fig. 3) est identique à celui de  $U(C_5H_5)THF$  publié par Kanellakopoulos et al. [2].

Nous avons mesuré les déplacements chimiques des espèces "B" et "C" ainsi que les largeurs des pics, en fonction de la température entre  $-60^\circ C$  et  $+60^\circ C$ .

Pour les deux composés, les déplacements varient linéairement en fonction de  $1/T$  et s'extrapolent sensiblement à l'origine pour  $T = \infty$ .

On remarque que, quand "B" est seul présent en solution la largeur du signal  $1/\pi T_2$  est de 20 Hz. Le signal de "C" seul a sensiblement la même largeur. Quand B et C sont présents simultanément en quantité égale, les deux signaux sont élargis. Nous interprétons cet élargissement par un échange du ligand  $C_5H_5$  entre les positions B et C.

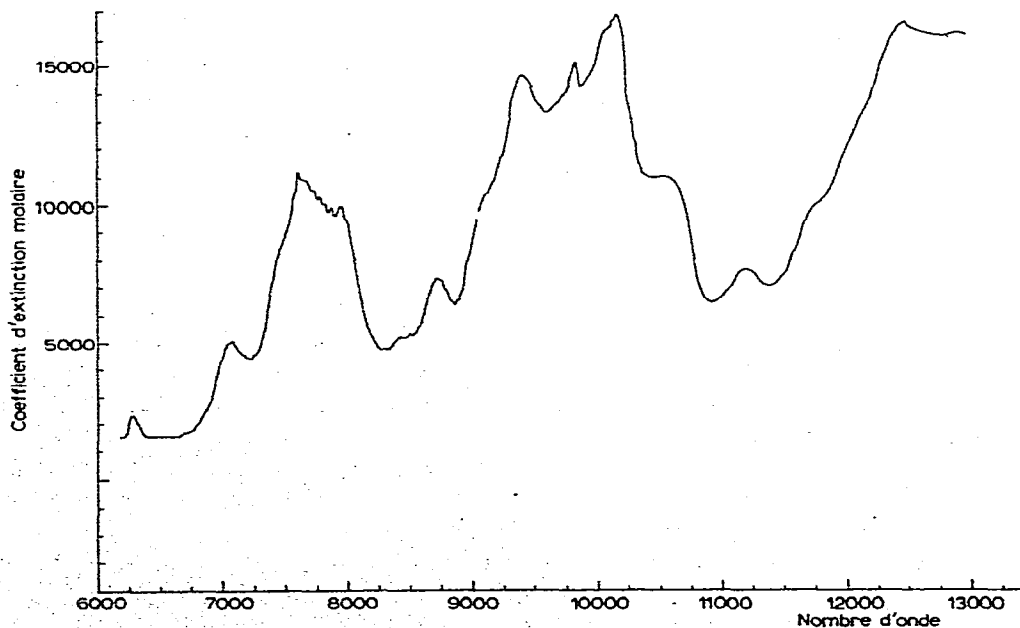


Fig. 2. Le spectre électronique de l'espèce "B".

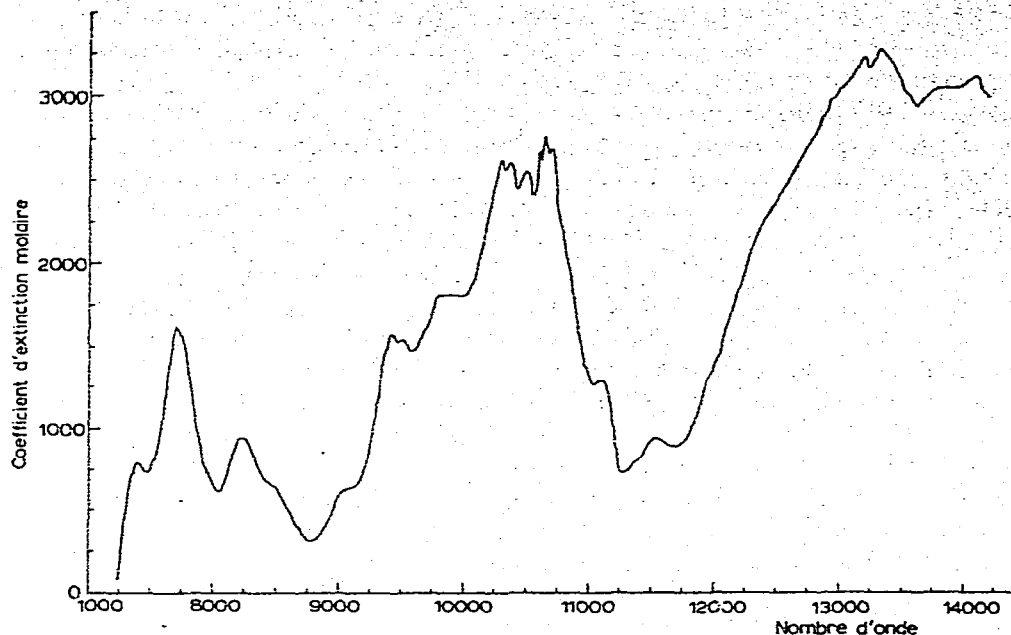


Fig. 3. Le spectre électronique de l'espèce "C".

La durée de vie  $\tau_B$  de  $C_5H_5$  dans le composé B est calculée par  $1/\tau_B = 1/T_2 - 1/T_2'$  où  $1/T_2'$  est la largeur de B en présence de C. Pour des concentrations voisines de B et C de  $3 \times 10^{-2} M$   $\tau_B$  est de l'ordre  $10^{-1}$  sec à  $40^\circ C$  et varie exponentiellement en fonction de l'inverse de la température entre  $30^\circ C$  et  $60^\circ C$ . L'énergie d'activation apparente déduite de la pente,  $\log(1/\tau)$  en fonction de  $1/T$  est de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Enfin pour tester les propriétés réductrices du composé "C", on a ajouté à une solution de C de l'éthanol et de la benzophénone. Dans les deux cas, on obtient le composé  $C_{P_3}UOR$  caractérisé dans le cas de la benzophénone par les signaux à: 20.7 ppm (15H), -25.2 (1H), doublet -3 (4H), -1 (6H) ( $C_P$  = cyclopentadiényle).

## Discussion

Il est difficile d'établir, avec certitude, la nature de l'espèce "A". Son spectre électronique s'apparente à celui des uranium(IV) bien que très différent de  $UC_{P_3}Cl$ . Le fait qu'un seul signal RMN soit observé et que cette espèce soit obtenue aussi bien avec  $LiHB(C_2H_5)_3$  qu'avec  $LiAlH_4$  exclut  $C_{P_3}UAlH_4$  ou  $C_{P_3}UHB(C_2H_5)_3$ . Nous pensons plutôt qu'il pourrait s'agir de  $C_{P_3}UH$ . La résonance du proton hydrure pourrait n'être pas visible, car trop élargie. Ce composé a été signalé par Marks et al. [7] comme un intermédiaire dans la décomposition des dérivés alkyl des cyclopentadiényl uranium.

L'espèce "C" est identifiée par son spectre visible comme  $U(C_5H_5)_3 \cdot THF$  [8].

On peut comparer le spectre RMN obtenu à celui de  $Np(C_5H_5)_3Cl$  [9] où le  $Np$  est aussi  $5f^3$  avec un moment magnétique de 2.07 BM [3], voisin de celui de  $UC_{P_3}THF$  solide: 2.06 BM [3].

Le déplacement est de 27.4 ppm pour Np et de 28.8 ppm pour  $UC_3P_3THF$ . La largeur est de 30 Hz pour  $Np^{IV}$  et 20 Hz pour  $U^{III}$ .

Quant au composé "B", dont le spectre électronique est manifestement celui d'un uranium(III) qui échange des  $C_5H_5$  avec  $U(C_5H_5)_3THF$  et qui donne spontanément ce dernier composé, il nous paraît certain qu'il ne peut être qu'une forme d' $U(C_5H_5)_3$  plus ou moins polymérisée pour compléter la coordinence de l'uranium, comme par exemple le montre la structure de  $(C_5H_5)_3Sm$  [10].

Les  $C_5H_5$  seraient alors non équivalents, mais le deviendraient par échanges intramoléculaires à partir de 40°C.

Le spectre visible de "B" présente certaines analogies avec celui de  $U(C_5H_5)_3$  solide [8], dont la structure n'est pas connue, mais des différences notables montrent que la structure est différente en solution.

En conclusion la RMN des composés organométalliques d'uranium(III) a permis d'observer des déplacements paramagnétiques du même ordre que ceux d'uranium(IV) avec un élargissement plus important ce qui s'explique qualitativement par la relaxation électronique beaucoup plus lente pour les ions de Kramer que pour ceux à nombre pair d'électrons.

## Remerciements

Nous tenons à remercier M. Paris et M. Soulie pour leur coopération et leur aide.

## Bibliographie

- 1 Y. Hristidu, Thèse, Munich, 1962.
- 2 B. Kanellakopoulos, E.O. Fischer, E. Dornberger et F. Baumgartner, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 507.
- 3 D.G. Karraker et J.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1742.
- 4 B. Kanellakopoulos, E. Dornberger et H. Nillich, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) C42.
- 5 H. Marquet-Ellis et G. Folcher, *Rapport CEA R 4668*, 1975.
- 6 R. Von Ammon, B. Kanellakopoulos et R.D. Fischer, *Radiochim. Acta*, 11 (1969) 162.
- 7 T. Marks, A.M. Seyam et S.R. Kolb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5529.
- 8 H. Schmieder, E. Dornberger et B. Kanellakopoulos *Appl. Spectrosc.*, 24 (1970) 499.
- 9 R. Von Ammon, B. Kanellakopoulos, R.D. Fischer et P. Laubereau, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 219.
- 10 C.H. Wong, T.Y. Lee et Y.T. Lee, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 2580.