

Preliminary communication

SYNTHESE DE CHLORODICYCLOPENTADIENYLOXONIBIUM(V)

R. BROUSSIER, H. NOEMAND et B. GAUTHERON

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. et Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 12 juillet 1976)

Summary

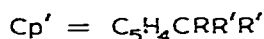
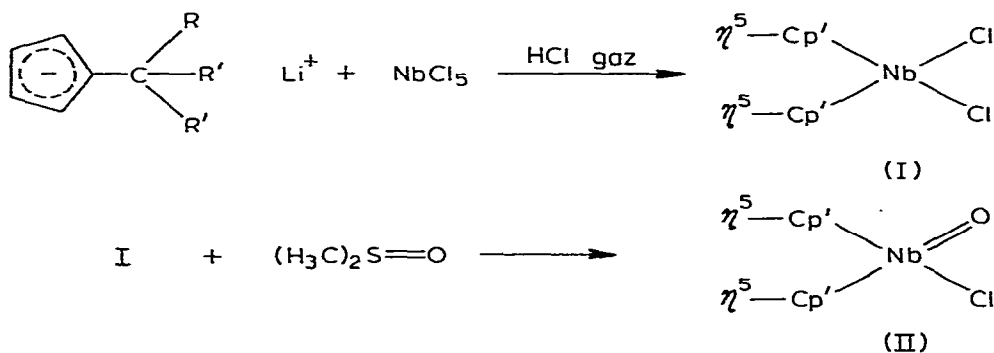
The synthesis and spectroscopic characteristics of some chlorodicyclopentadienyloxoniobium(V) derivatives are described.

De nombreux dérivés organiques du niobium présentant, dans la sphère de coordination du métal, à la fois des liaisons σ niobium–ligands et un oxygène terminal ont été synthétisés [1].

Par contre, un seul dérivé portant, outre un oxygène terminal, deux ligands π -cyclopentadiényles a été isolé; dans la réaction opposant CH_3I à $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbS}_2\text{Cl}$ (dichlorométhane), Treichel et Werber [2] signalent, à côté de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbI}_2\text{Cl}$, la formation, inattendue et inexplicquée, de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbOCl}$.

Cette note décrit une voie d'accès originale à la famille des chlorodicyclopentadienyloxoniobium(V) (II) à partir de cyclopentadiényllithium et d'organolithiens dérivés de fulvènes.

La synthèse proposée utilise la suite de transformations:



Le premier stade de la réaction est semblable à celui décrit par Siegert et De Liefde Meijer [3] pour obtenir $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$.

On oppose une solution d'un excès de cyclopentadiényllithium dans le diméthoxyéthane à une solution de pentachlorure de niobium dans le même solvant. Le mélange paramagnétique complexe obtenu est ensuite soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux.

Après élimination de l'excès de HCl, l'addition de diméthylsulfoxyde conduit aux dérivés oxo-II.

L'ensemble des manipulations est réalisé sous atmosphère inerte, dans des solvants rigoureusement anhydres. Les produits obtenus sont incolores, particulièrement stables à l'air à l'état solide. Ils sont solubles dans les solvants usuels et sont recristallisables dans l'heptane ou le mélange benzène/heptane. Les rendements indiqués (Tableau 1) sont calculés sur les produits recristallisés.

TABLEAU 1

RENDEMENTS, POINTS DE FUSION ET CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES SPECTRES RMN DES COMPOSES $\text{Cp}'_2\text{NbOCl}$ ET $\text{Cp}'\text{Cp}''\text{NbOCl}$

Composés	R	R'	Rdt. (%)	F (°C)	RMN (δ (ppm)) ^b		
					C_5H_4	R	R'
$\text{Cp}'_2\text{NbOCl}^a$	H	H	58	179	m 6.00 (8)	s 2.18 (6)	
$\text{Cp}'_2\text{NbOCl}$	H	CH_3	45	107	m 6.10 (8)	h 2.95 (2)	d 1.22 (12)
$\text{Cp}'_2\text{NbOCl}$	CH_3	CH_3	30	184	{ m 5.93 (4) m 6.29 (4)	s 1.30 (18)	
$\text{Cp}'_2\text{NbOCl}$	C_6H_5	H	20	158	m 5.93 (8)	s 7.23 (10)	s 3.88 (4)
$\text{Cp}'_2\text{NbOCl}$	C_6H_5	CH_3	33	162	{ m 5.85 (4) m 6.19 (2) m 6.38 (2)	s 7.18 (10)	s 1.75 (12)
$\text{Cp}'\text{Cp}''\text{NbOCl}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)				119	m 6.02 (8)	s 2.15 (3) (CH_3) h 2.95 (1) (i-Pr) d 1.20 (6) (i-Pr)	

^a $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CRR}'$. ^bIntensité entre parenthèses.

La structure des dérivés oxo-II a été déduite de leurs caractéristiques physico-chimiques:

(a) Tous ces composés ont fourni des résultats analytiques (C, H) correspondant à la formule proposée à $\pm 0.2\%$ au plus.

(b) On relève en spectrométrie de masse par ionisation chimique (méthane), outre les fragmentations caractéristiques, les pics $M + 1$, $M + 29$, $M + 41$.

(c) Les spectres infrarouges révèlent, dans tous les cas, la présence de la liaison métal-oxygène terminal (absorption dans le domaine $900\text{--}950\text{ cm}^{-1}$).

(d) Les caractéristiques essentielles des spectres RMN (CDCl_3), référence interne TMS, figurent au Tableau 1.

Notre objectif ultime étant la recherche de voies d'accès aux oxo complexes, nous n'avons pas tenté d'isoler systématiquement les différents produits intermédiaires susceptibles de se former.

Cependant, le schéma réactionnel que nous proposons est étayé par la mise en évidence, par voie spectroscopique, des dérivés dichlorés (I).

La structure des précurseurs I a été déduite de l'examen en RPE des composés

résultant de la sublimation du mélange réactionnel obtenu au premier stade* .

On relève dans le spectre RPE en solution le décuplet de raies caractéristique du niobium, sans couplage avec les cyclopentadiényles. L'addition de méthyllithium à la solution étherée des composés I transforme le spectre initial en un nouveau spectre montrant un couplage hyperfin du noyau métallique avec les six protons équivalents de deux groupes méthyles. Le couplage observé rend compte d'une structure $(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ et le comportement des dérivés I est analogue à celui décrit par Elson et coll. [4] pour $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$. Dans ce dernier cas, la structure $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ a été établie sans ambiguïté puisque le complexe dialkylé a pu être isolé du mélange réactionnel.

Nous indiquons enfin dans le Tableau 1 les caractéristiques RMN d'un composé dissymétrique du type $\eta^5\text{-Cp}'\text{-}\eta^5\text{-Cp}''\text{NbOCl}$ obtenu au départ d'un mélange équimoléculaire de deux organolithiens. Ce produit a été séparé des deux complexes symétriques formés concurremment par chromatographie sur colonne.

Ce dernier résultat permet d'envisager l'utilisation de cette voie d'accès simple pour obtenir des structures modèles permettant une étude de la stéréochimie statique et dynamique au niveau d'un atome de niobium pseudotétraédrique.

Bibliographie

- 1 R.C. Mehrotra, A.K. Rai, P.N. Kapoor et R. Bohra, *Inorg. Chim. Acta*, **16** (1976) 237.
- 2 P.M. Treichel et G.P. Werber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1753.
- 3 F.W. Siegert et H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 177.
- 4 J.H. Elson, J.K. Kochi, U. Klabunde, L.E. Manzer, G.W. Parshall et F.N. Tebbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7374.

*Nous avons vérifié que les produits isolés par sublimation conduisaient bien aux complexes II.