

## SYNTHESE ET ETUDE DE CHLOROTRICYCLOPENTADIENYL- NIOBIUM(IV)

R. BROUSSIER, J.D. OLIVIER et B. GAUTHERON

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

(Reçu le 3 décembre 1980)

### Summary

The action of cyclopentadienide anions on  $(Cp)_{2-n}(RCp)_nNbCl_2$  complexes ( $n = 2, 1$  or  $0$ ;  $R = C(CH_3)_3$ ) is reported. In all cases, the formation of tricyclopentadienyl complexes, identified by ESR spectroscopy, is observed. Some tricyclopentadienyl species are able to be transformed by  $\eta^1-\eta^5$  fluctuation. An example of a tricyclopentadienyl complex involving a stereochemical blocking is presented. By use of this intermediate a dicyclopentadienyl derivative of niobium(IV) containing two different rings is selectively synthesized.

### Résumé

Les auteurs décrivent l'action d'anions cyclopentadiényles sur les complexes  $(Cp)_{2-n}(RCp)_nNbCl_2$  ( $n = 2, 1$  ou  $0$ ;  $R = C(CH_3)_3$ ). On assiste dans tous les cas à la formation de complexes tricyclopentadiényles qui sont identifiés par résonance paramagnétique électronique. Certaines des espèces tricyclopentadiényles sont susceptibles de se transformer par fluctuation  $\eta^1-\eta^5$ . La mise en évidence d'un complexe tricyclopentadiényle stéréochimiquement rigide a permis de proposer une nouvelle voie d'accès sélective à un dichlorodicyclopentadiénylniobium(IV) dissymétriquement substitué.

### Introduction

En regard des données de la littérature, les résultats que nous avons obtenus au cours de la préparation des dichlorodicyclopentadiénylniobium dissymétriquement substitués,  $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$  \*, apparaissent singuliers. En effet, nous n'avons pas observé la formation de dérivés dicyclopentadiényles symétriques, de type  $(RCp)_2NbCl_2$ , au cours des transformations  $[(Cp)NbCl_3] +$

\* Nous désignerons les ligands *pentahapto* selon:  $\eta^5-C_5H_5 = Cp$ ,  $\eta^5-RC_5H_4 = RCp$ ,  $\eta^5-R'C_5H_4 = R'Cp$ .

$\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li} \rightarrow (\text{Cp})(\text{RCp})\text{NbCl}_2$  et  $(\text{Cp})\text{NbCl}_4 + 2 \text{RC}_5\text{H}_4\text{Li} \rightarrow (\text{Cp})(\text{RCp})\text{NbCl}_2$  [1].

Or, la synthèse directe des dérivés dicyclopentadiényles dissymétriquement substitués des métaux de transition conduit rarement au seul dérivé désiré. Par exemple, lors de la préparation de  $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  [2];  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  [3];  $\text{V}$  [4]) par action d'organolithiens,  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ , sur  $(\text{Cp})\text{MCl}_3$  on observe la formation d'une quantité généralement faible mais non négligeable de  $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ .

Par ailleurs, la même absence de spécificité apparaît quand on envisage d'accéder à des complexes dissymétriques par échange de ligands cyclopentadiényles. Ainsi quand les produits résultant de l'action de  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$  sur  $(\text{Cp})_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  [5];  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  et  $\text{W}$  [6]) sont traités par l'acide chlorhydrique gazeux on isole tout ou partie des produits de redistribution possibles:  $(\text{Cp})_2\text{MCl}_2$ ,  $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{MCl}_2$  et  $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ . Dans ce cas, on constate une analogie de comportement entre les dérivés du niobium et les dérivés des autres représentants des colonnes IVA et VA.

Il nous est apparu nécessaire de compléter nos premières observations pour établir si la spécificité observée dans la synthèse directe des complexes dissymétriques était accidentelle ou au contraire susceptible d'être généralisée à des réactions d'échange.

## Résultats et discussion

Nous avons entrepris l'étude des systèmes chimiques  $(\text{Cp})_2\text{NbCl}_2 + \text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ ;  $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{NbCl}_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  ou  $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ ;  $(\text{RCp})_2\text{NbCl}_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  avec  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

L'approche des transformations chimiques qui se produisent au sein de ces systèmes peut être faite par l'identification des dichlorures résultant de l'action sélective de  $\text{HCl}$  gaz sur le mélange réactionnel. Dans ces conditions, seules les liaisons  $\text{M}-\eta^5\text{-(Cp ou RCp)}$  restent inaltérées. Les travaux décrits dans l'introduction utilisent cette démarche et leurs conclusions s'appuient uniquement sur un bilan global de type:



Nous avons de plus tenté de mettre en évidence et de caractériser les espèces présentes dans le système chimique. Ce problème analytique entraîne, dans le cas du niobium, des difficultés spécifiques.

Nous avons constaté, pour les espèces présentes en solution, une très grande instabilité chimique et thermique. L'extrême sensibilité vis-à-vis de l'oxygène et de la réaction d'hydrolyse de ces produits rend leur isolement très difficile. Leur séparation, dans le cas d'un mélange, apparaît impossible et leur identification par spectrographie de masse est exclue puisque l'ion moléculaire est absent du spectre.

Néanmoins, l'analyse en RPE, à température ambiante, des solutions obtenues, nous a permis de préciser leur composition. Les études déjà effectuées dans ce domaine [1,7] montrent en effet que l'analyse en RPE des mélanges réactionnels pouvant contenir simultanément  $(\text{RCp})_2\text{NbAB}$ ,  $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbAB}$  et  $(\text{R}'\text{Cp})_2\text{NbAB}$  ( $\text{A} = \text{B}$  ou  $\text{A}$  différent de  $\text{B}$ ) est une méthode convenable pour appréhender leur composition si l'on étudie des substrats présentant une différence significative au niveau de la contribution stérique apportée par les cycles

*pentahapto*. L'étude des systèmes chimiques mettant en jeu des coordinats cyclopentadiényle non substitué et t-butylcyclopentadiényle satisfait à cette exigence.

#### *Bilan après coupure chlorhydrique*

Le Tableau 1 donne la structure des dichlorures que nous avons caractérisés dans l'action d'une mole d'organolithien sur une mole de substrat précurseur suivi d'un traitement chlorhydrique. Cette caractérisation repose sur la comparaison critique des paramètres physicochimiques (RPE, masse) des produits obtenus avec des échantillons authentiques [1,7]. Elle repose, de plus, sur une analyse par RMN après transformation en oxo complexes [8].

Ces résultats appellent essentiellement trois remarques: Il convient de noter tout d'abord que la séquence I est la seule à conduire sélectivement à un dichlorure différent du précurseur. Elle constitue, à notre connaissance, le premier exemple de remplacement sélectif d'un ligand cyclopentadiényle et permet d'accéder facilement à un dérivé dicyclopentadiényle dissymétrique du niobium(IV).

Il convient également de comparer la chimie du niobium et celle des éléments voisins, plus particulièrement du titane. L'échange des ligands cyclopentadiényles a été largement étudié dans ce dernier cas [5]. Une seule conclusion générale se dégage de l'ensemble de ces études: la contamination par le dichlorure symétrique dérivé du réactif  $RC_5H_4Li$ , est d'autant plus importante qu'est plus grand l'effet électrodonneur du substituant R présent sur ce réactif. En ce qui concerne le niobium, nous n'obtenons jamais tous les produits de redistribution prévisibles. De plus, au cours des séquences II et IV, il n'y a pas formation du dérivé symétrique correspondant au réactif alors que celui-ci porte un substituant fortement électrodonneur.

Enfin, l'analogie dans les résultats obtenus pour I et IV d'une part, II et III d'autre part, correspond à une similitude entre les systèmes chimiques correspondants. En effet, l'ensemble des restes cyclopentadiényles présents dans le système est identique. Cette observation conduit à rechercher une interprétation des résultats non dans une analyse de la réactivité du substrat précurseur et du réactif mais dans l'étude de la stabilité et de la réactivité des intermédiaires détruits par le traitement chlorhydrique. Si l'on examine les interprétations qui figurent dans les publications déjà citées et qui s'appuient sur les résultats obtenus après traitement chlorhydrique, on constate le plus souvent qu'il est nécessaire d'envisager l'intervention simultanée de plusieurs chemins réaction-

TABLEAU 1

PRODUITS OBTENUS SELON  $(Cp)_2-n(RCp)_nNbCl_2 + C_5H_5Li$  (ou  $RC_5H_4Li$ ) PUIS HCl GAZEUX

Séquence	Précurseur	Réactif	THF; 0.5 h; HCl gaz <sup>a</sup>	THF; 2 h à 8 jours; HCl gaz <sup>a</sup>
I	$(RCp)_2NbCl_2$	$C_5H_5Li$	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$(Cp)(RCp)NbCl_2$
II	$(Cp)_2NbCl_2$	$RC_5H_4Li$	$(Cp)_2NbCl_2$	$(Cp)_2NbCl_2$ et $(Cp)(RCp)NbCl_2$
III	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$C_5H_5Li$	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$(Cp)_2NbCl_2$ et $(Cp)(RCp)NbCl_2$
IV	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$RC_5H_4Li$	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$(Cp)(RCp)NbCl_2$

<sup>a</sup> Solvant; durée du maintien en solution avant traitement chlorhydrique.

nels (formation de complexes tri- ou tétracyclopentadiényles, substitution de coordinats cyclopentadiényles  $\eta^5$  ou  $\eta^1$ , intervention de processus de fluctuation  $\eta^1-\eta^5$  et de redistribution intermoléculaire). L'étude en RPE de nos différents systèmes chimiques peut apporter une certitude sur la nature des transformations qui s'opèrent et permettre de privilégier l'un ou l'autre de ces processus élémentaires.

*Composition des systèmes chimiques (dichlorure de niobium + anion cyclopentadiényle)*

L'examen du spectre de RPE des solutions réactionnelles permet d'affirmer la présence des complexes tricyclopentadiényles figurant dans le Tableau 2.

L'évolution primitive de tous les systèmes chimiques conduit à la disparition complète des signaux du dichlorure précurseur et, comme seul observable, à un complexe tricyclopentadiényle. La transformation procède donc de la substitution d'un atome de chlore. La possibilité d'intervention partielle ou totale d'une réaction de substitution directe des ligands cyclopentadiényles du précurseur pourrait être envisagée au cours de la séquence I. Néanmoins, cette éventualité semble incompatible avec l'observation du spectre d'un seul dérivé tricyclopentadiényle. En effet, elle supposerait la présence, simultanément, dans la solution, de deux précurseurs différents et par voie de conséquence de deux réactifs.

Les spectres de RPE du brut réactionnel obtenu dans les séquences I et IV sont rigoureusement superposables. Les caractéristiques spectrales de l'espèce en solution conduisent à lui attribuer la structure  $(Cp)(RCp)Nb(\eta^1-RC_5H_4)Cl$ . En ce qui concerne la séquence I, le dérivé qui résulterait de la simple substitution d'un atome de chlore, sans réarrangement, ne se forme apparemment pas. L'instabilité de l'espèce  $(RCp)_2Nb(\eta^1-C_5H_5)Cl$  se vérifie d'ailleurs par l'absence de redistribution par fluctuation  $\eta^1-\eta^5$  au cours de la séquence IV. Ce résultat s'explique raisonnablement en imaginant pour la réaction entre  $(RCp)_2NbCl_2$  et  $C_5H_5Li$  un état de transition qui évolue sous contraintes stériques et qui conduit à la structure présentant autour de l'atome métallique le minimum d'interactions stériques.

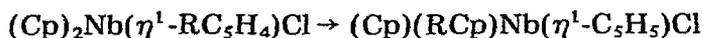
Les modifications observées dans les spectres de RPE au cours des séquences II et III traduisent très nettement le changement de structure qui s'effectue. On constate, séquence II, une diminution graduelle des signaux du complexe tricyclopentadiényle initialement formé. Dans le même temps, un nouveau spectre

TABLEAU 2

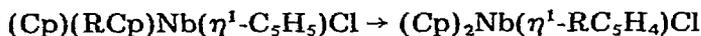
COMPLEXES TRICYCLOPENTADIENYLES; CARACTERISTIQUES DE RPE (THF)

Séquence	Précurseur	Réactif	Produit initial	Produit de réarrangement
I	$(RCp)_2NbCl_2$	$C_5H_5Li$	$(Cp)(RCp)Nb(\eta^1-RC_5H_4)Cl$ $\alpha(Nb) = 102.0 \text{ G}; g = 1.984$	
II	$(Cp)_2NbCl_2$	$RC_5H_4Li$	$(Cp)_2Nb(\eta^1-RC_5H_4)Cl$ $\alpha(Nb) = 105.3 \text{ G}; g = 1.904$	$(Cp)(RCp)Nb(\eta^1-C_5H_5)Cl$
III	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$C_5H_5Li$	$(Cp)(RCp)Nb(\eta^1-C_5H_5)Cl$ $\alpha(Nb) = 102.3 \text{ G}; g = 1.980$	$(Cp)_2Nb(\eta^1-RC_5H_4)Cl$
IV	$(Cp)(RCp)NbCl_2$	$RC_5H_4Li$	$(Cp)(RCp)Nb(\eta^1-RC_5H_4)Cl$	

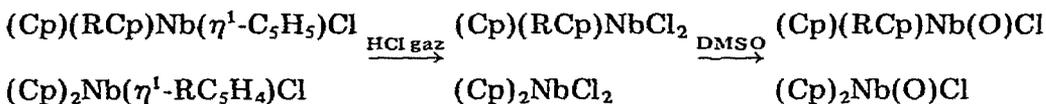
apparaît. L'amplitude de ce spectre et donc la valeur correspondante de  $a(\text{Nb})$  est plus faible. Cette évolution, qui correspond à une augmentation de l'encombrement stérique au niveau des cycles  $\eta^5$ , est la preuve de l'existence d'une réaction de réarrangement:



L'évolution du système chimique III se traduit par contre par l'apparition d'un spectre d'amplitude plus grande. Le système tend vers un état d'équilibre par une fluctuation inverse de la précédente:



Dans les deux cas, la transformation est lente, elle se poursuit pendant plusieurs jours, et les deux systèmes évoluent vers un mélange identique. Nous avons tenté d'appréhender la composition du mélange en déterminant par analyse en RMN les proportions relatives des deux oxo complexes [8] obtenus selon:



A l'équilibre, si l'on suppose que le déroulement de ces réactions accessoires est similaire pour les deux complexes tricyclopentadiényles, on a en présence 60% de  $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{Nb}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$  et 40% de  $(\text{Cp})_2\text{Nb}(\eta^1\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Cl}$ .

La transformation partielle de  $(\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$  en  $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{NbCl}_2$  a été réalisée par Lee et Brubaker Jr. [6]. Ces auteurs ont utilisé  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$  comme réactif et effectué la réaction dans le toluène. L'analogue de cette synthèse est la séquence II. Nous avons constaté, dès l'introduction du réactif, dans le tétrahydrofurane, une transformation sélective et totale. Dans le toluène, le précurseur et le réactif sont insolubles; la réaction est incomplète et lente. On ne peut alors différencier nettement les deux étapes successives que nous avons mises en évidence.

#### *Evolution des systèmes par ajout d'anion cyclopentadiényle*

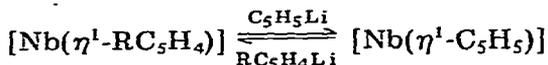
L'ensemble des transformations décrites ci-dessus se produit quand on oppose au dichlorure de niobium précurseur une quantité rigoureusement équimolaire de lithien cyclopentadiényle. Nous avons examiné les modifications apportées aux complexes tricyclopentadiényles quand on ajoute une quantité supplémentaire de réactif. L'organolithien excédentaire peut être différent de celui introduit initialement.

On ne constate jamais la formation, en quantités décelables, d'espèces tétracyclopentadiényles: ces complexes n'existent donc pas quand le niobium présente, dans sa sphère de coordination, au moins un ligand t-butylcyclopentadiényle.

Si le cyclopentadiényle du réactif est identique à celui  $\eta^1$ -lié à l'atome de niobium [ $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{Nb}(\eta^1\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Cl} + \text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ ] on n'observe aucune modification dans le spectre de RPE du mélange réactionnel.

Après adjonction, à une espèce tricyclopentadiényle, d'un organolithien différent de celui qui est  $\eta^1$ -lié [ $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{Nb}(\eta^1\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ ;  $(\text{Cp})_2$ -

$\text{Nb}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl} + \text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$  on constate l'existence d'une réaction de substitution du ligand  $\eta^1$ -lié:



Le mélange réactionnel est alors très complexe. En effet, d'une part, la réaction de substitution n'est pas totale et, d'autre part, les espèces formées sont susceptibles de se transformer en partie par fluctuations  $\eta^1$ — $\eta^5$ .

### Conclusion

L'étude en RPE des systèmes chimiques obtenus par addition d'un cyclopentadiényllithium sur un dichlorodicyclopentadiénylniobium nous a permis de mettre en évidence les transformations chimiques qui s'opèrent au sein de ces systèmes.

L'étape initiale procède de la substitution d'un atome de chlore. Une évolution ultérieure de l'espèce tricyclopentadiényle ainsi formée est susceptible de se produire par réarrangement des coordinats selon un processus de fluctuation.

La structure du complexe tricyclopentadiényle initial, comme la possibilité de redistribution de ses coordinats, dépendent essentiellement de l'influence stérique relative des différents cyclopentadiényles impliqués dans la transformation.

### Partie expérimentale

Les spectres de RPE sont relevés sur un appareil VARIAN E4, à température ambiante, en solution dans le tétrahydrofurane. La concentration est de l'ordre de  $10^{-3}$  mol  $\text{l}^{-1}$ . La référence utilisée est le DPPH solide.

L'ensemble des manipulations est réalisé sous atmosphère inerte. Les dichlorures de niobium précurseurs:  $(\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$ ,  $\text{Cp}(\text{RCp})\text{NbCl}_2$ ,  $(\text{RCp})_2\text{NbCl}_2$  ont été préparés par les méthodes déjà décrites [1,7].  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  et  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{Li}$  ont été préparés par action du méthyllithium sur le cyclopentadiène et le diméthyl-6,6 fulvène dans l'éther.

#### *Condensation des dichlorures de niobium avec les anions cyclopentadiényles*

Le déroulement des opérations que nous décrivons pour la séquence II est identique pour toutes les séquences.

A 0.882 g (3 mmol) de  $(\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$  dans 30  $\text{cm}^3$  de tétrahydrofurane, on ajoute, goutte à goutte, 10  $\text{cm}^3$  d'une solution 0.3 M de t-butylcyclopentadiényllithium dans le tétrahydrofurane. On observe un changement de couleur de la solution qui passe du marron au rouge-violet.

#### *Etablissement de la composition du mélange réactionnel*

Des prélèvements sont effectués régulièrement et analysés en RPE. Chaque prélèvement est dilué environ 50 fois avec du tétrahydrofurane.

#### *Action de l'acide chlorhydrique gazeux*

Le mélange réactionnel précédent est agité quelques minutes en présence

d'un excès d'acide chlorhydrique en solution tétrahydrofurannique. La solution marron obtenue est évaporée sous pression réduite. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'heptane. L'identification par RPE ou spectrométrie de masse des dichlo-  
rures est effectuée directement sur ce brut réactionnel ou après sublimation.

*Préparation de  $(Cp)[(H_3C)_3CCp]NbCl_2$*

Il est préparé suivant un mode opératoire analogue. 4 g (9.85 mmol) de  $[(H_3C)_3CCp]_2NbCl_2$  sont opposés à 9.85 mM de  $C_5H_5Li$ . Après traitement par l'acide chlorhydrique gazeux, on isole par sublimation 2.2 g (64%) du produit cherché qui a déjà été obtenu par d'autres voies [1].

**Bibliographie**

- 1 R. Broussier, J.D. Olivier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 169.
- 2 (a) J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Lemoigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257; (b) F. Lemoigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C13.
- 3 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 35.
- 4 C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) C23.
- 5 (a) A. Dormond, Ou Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, sér. C*, 278 (1974) 1204; (b) A. Dormond, Ou Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, sér. C*, 280 (1975) 389; (c) Ou Khan, A. Dormond et J.P. Letourneux, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 149.
- 6 J.G. Lee et C.H. Brubaker Jr., *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 115.
- 7 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 337.
- 8 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 347.