

REACTION DE SO₂ AVEC LES TRICYCLOPENTADIENYLALKYLURANIUM

L. ARNAUDET, G. FOLCHER et H. MARQUET-ELLIS

Département de Physico-chimie, CEN-SACLAY, 91191 Gif sur Yvette (France)

(Reçu le 28 novembre 1980)

Summary

SO₂ reacts with cyclopentadienyluranium compounds having a uranium to carbon σ bond. At low temperature an insertion compound is yielded. At room temperature a subsequent reaction leads to an insoluble O-sulfinate: (C₅H₅)₅U₂-(CH₃)₂(SO₂)₄.

Résumé

SO₂ reagit avec les dérivés uranium cyclopentadienyles présentant une liaison σ uranium carbone. A basse température dans SO₂ liquide et dans le THF on obtient un composé d'insertion. A température ambiante une nouvelle réaction conduit à un sulfinate insoluble de formule (C₅H₅)₅U₂(SO₂)₄(CH₃)₂.

Introduction

La stabilité chimique des composés organométalliques de l'uranium comportant une liaison uranium carbone, du type Cp₃UR où R est un groupe alkyle, est étonnamment grande.

Ce fait est généralement interprété par une saturation de la coordinence de ce type de molécule empêchant par exemple l'approche de réactifs nucléophiles [1].

De ce fait les possibilités d'application de ces molécules aux synthèses organiques et en catalyse homogène sont réduites. Nous avons montré qu'une activation de la liaison U—C peut être obtenue par photochimie, permettant une rupture homolytique dans une cage de solvant [2]. Cependant il était intéressant de déterminer si des réactifs tels que SO₂, bien connu pour donner facilement des réactions d'insertion dans des liaisons métal—carbone [3] et capable de se coordonner par l'oxygène dont l'uranium est très avide, seraient capable de réagir en l'absence d'activation par la lumière.

En outre le mécanisme de cette réaction avait été étudié avec deux métaux

de transition analogues de l'uranium IV en ce qui concerne le degré d'oxydation au moins: Ti et Zr [4-8]. Une comparaison entre le comportement des dérivés cyclopentadienyles de ces métaux et de l'uranium devait apporter des éléments sur les caractères particuliers des liaisons σ métal *f*-carbone.

Partie expérimentale

Les dérivés méthyles et butyles tricyclopentadienyluranium(IV) sont préparés par réaction du méthyle et du butyllithium sur UCp_3Cl conformément aux procédures publiées [9].

Les composés ainsi préparés sont manipulés en boîte à gants soigneusement déshydratée ou en rampe à vide. Le THF (ou THF deutérié) est purifié avant emploi; le SO_2 (Matheson) est utilisé sans purification ultérieure.

Pour les manipulations dans SO_2 liquide, on condense SO_2 à $-80^\circ C$ sur le composé d'uranium. Pour les réactions dans le THF, on dissout préalablement le composé d'uranium dans le THF et on ajoute avec une seringue de petites quantités d'une solution de SO_2 dans le THF, obtenue par barbotage.

Les produits de réaction sont identifiés en solution par RMN (NV. 14-60 MHz) équipé d'un accessoire à température variable. Les produits solides sont analysés par IR (Perkin-Elmer 580); les pastilles de KBr sont faites en boîte à gants. Le spectrographe de masse utilisé est un VG. 2200.

Résultats

SO_2 liquide réagit sur UCp_3CH_3 et $UCP_3C_4H_9$ à $-60^\circ C$ en cours de dissolution. Les produits formés que l'on peut isoler par évaporation de SO_2 sont instables à température ambiante. On doit donc se contenter d'étudier leurs spectres RMN jusqu'à $-20^\circ C$. Les valeurs des déplacements chimiques mesurées par rapport au benzène sont présentées dans le Tableau 1.

La faible différence de déplacement pour les protons des groupes C_5H_5 montre que l'espèce UCP_3 est peu modifiée par l'action de SO_2 . Les groupes alkyles sont beaucoup moins déplacés dans ce nouveau composé que dans UCp_3R . On sait que les déplacements chimiques dans ces composés d'uranium(IV) sont d'origine paramagnétique et comportent généralement une part de contact et une part de pseudocontact [10]. Ces deux termes sont de grandeur comparable

TABLEAU 1
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES PAR RAPPORT AU BENZÈNE EN PPM ^a

	Température	UCp_3CH_3	$UCp_3-n-C_4H_9$
UCp_3R	-60	Cp 10.35s (15) R 268s (3)	10.70s (15) 23.3t (2); 37.8q (2); 47.0b (2), 264b (3)
UCp_3SO_2R	-60	Cp 11.5s (15) R 6.35s (3)	11.5s (15) 6.83 (3); 6.17 (2); 5.80 ^b
Solution verte		Cp 2.5s R 6.3 ^b	1.16s 6.20 ^a ; 5.80 ^b

^a s: singlet; t: triplet; q: quintuplet; b: large; pas de couplage apparent. ^b Les intensités de ces signaux ne sont pas clairement définies du fait de l'interférence avec le THF non deutérié.

pour les protons du cyclopentadienyle et pour les protons portés par le carbone directement lié à l'uranium [9]. De toute manière la valeur absolue de ce déplacement est fonction de la distance entre l'uranium et le proton concerné: il en résulte que, dans le nouveau composé, la distance entre le groupe alkyle et l'uranium s'est accrue. On peut supposer qu'il y a eu insertion du groupe SO_2 dans la liaison uranium carbone.

Dans cette hypothèse le déplacement d'origine paramagnétique peut-être évalué par rapport à la position des protons correspondants dans des composés diamagnétiques semblables. Par exemple on trouve des valeurs voisines de 4.8 ppm à 5.1 ppm dans $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OS}(\text{O})\text{CH}_3$ [7] et $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{OS}(\text{O})\text{CH}_3$ [11] dans lesquels le groupe SO_2 est lié par l'oxygène, et de l'ordre de 4.3 ppm lorsque le soufre est lié au métal comme dans le cas du fer ou d'autres composés diamagnétiques [12]. Le déplacement paramagnétique serait donc de l'ordre de 2 ppm vers les hauts champs pour les protons du groupe alkyle les plus déplacés c'est-à-dire les plus proches de l'uranium.

Bien que faible, ce déplacement atteste que les groupes alkyles sont liés à l'uranium. Nous attribuons donc à ce composé la formule $\text{Cp}_3\text{USO}_2\text{CH}_3$ obtenu à partir de Cp_3UCH_3 et $\text{Cp}_3\text{USO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ obtenu à partir du dérivé butyle. Il est difficile de préciser si l'uranium est lié au soufre ou à l'oxygène. Cependant il est bien connu que l'uranium se lie beaucoup plus facilement à l'oxygène qu'au soufre. Un OO' -sulfinatate impliquerait un accroissement de la coordinence par rapport à UCp_3R . Le seul composé de UCp_3 bicoordonné [14] se présente sous forme d'une bipyramide trigonale, les groupes Cp occupant les positions équatoriales. Il n'est pas possible d'obtenir une telle géométrie avec deux oxygènes appartenant au même groupe SO_2 .

Le même complexe peut être obtenu en solution dans le THF à température inférieure à -40°C .

On peut suivre dans ce cas le passage progressif de UCp_3R à $\text{UCp}_3\text{SO}_2\text{R}$ (les deux espèces sont toujours en échange lent) par addition progressive de SO_2 . Par contre UCp_3Cl ne réagit pas avec SO_2 dans ces mêmes conditions, mettant en évidence une sensibilité particulière de la liaison uranium carbone aux réactions d'insertion.

Le deuxième stade de la réaction ne peut être observé que dans le THF. Il se caractérise par un changement de couleur de la solution du brun au vert. Ce phénomène s'observe en présence d'un excès de SO_2 entre -30°C et -10°C à température d'autant plus basse que le SO_2 est en gros excès. Cette solution est stable dans le THF jusqu'à à peu près 0°C .

La RMN permet de suivre la disparition des signaux des protons cyclopentadienyliques à haut champ. Il apparaît corrélativement un signal 1.16 ppm (butyle) ou 2.5 ppm (méthyle) par rapport au benzène tandis que les signaux de résonance correspondants aux groupes alkyles sont peu modifiés. La nouvelle position du signal du Cp est voisine de celle trouvée sur les composés sulfinatés diamagnétiques [7,10]. Il est logique de penser qu'une nouvelle attaque nucléophile de l'uranium par SO_2 se produit avec pour résultat de rejeter un ou plusieurs Cp^- en sphère externe où ils ne seraient plus soumis à l'influence paramagnétique. Il n'est pas possible d'identifier l'espèce formée. La destruction de l'espèce UCp_3 qui est toujours bien caractérisée en RMN par un déplacement voisin de 10 ppm est la seule conclusion [1].

De plus le système est partiellement réversible si l'excès de SO_2 est faible: par refroidissement de la solution à -80°C on régénère l'espèce primitive $\text{Cp}_3\text{USO}_2\text{R}$ comme en témoigne la réapparition du pic à 11.5 ppm.

Les tentatives de spectroscopie Raman en solution n'ont pas permis de mettre en évidence cette espèce.

Ce comportement est voisin de celui rencontré avec les dérivés de zirconium où les groupes Cp sont aussi déplacés par SO_2 [4].

Le stade final de la réaction est la précipitation d'un composé vert qui a pu être analysé.

Le spectre IR de ce composé (Tableau 2) révèle la présence de bandes de cyclopentadiényle: 3100, 1450, 1370, 980, 810–795 cm^{-1} communes aux dérivés cyclopentadienyloxy des actinides [12]. On constate l'absence de bandes particulières pour Cp monohapto ou C_5H_4^- [15] par exemple dans la région 750–700 cm^{-1} . Le groupe SO_2 constitue la partie la plus intense du spectre; on distingue dans la région $\nu(\text{S}=\text{O})$ 3 bandes 1020, 980, 920 cm^{-1} (la bande à 980 cm^{-1} interférant avec celle du groupe Cp). Ces bandes témoignent de la présence d'un *O*-sulfinato sans qu'il soit possible de savoir s'il s'agit d'un *OO'*-sulfinato: les positions seraient (ν_{as} à 1020) plutôt en faveur d'un *OO'* [16–18].

Il est intéressant de constater l'analogie entre ce spectre et celui observé sur un composé du zirconium auquel Wailes et col. [4,5] ont attribué la formule $\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{SO}_2)\text{Zr}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ sur la base du spectre IR et d'autres données expérimentales.

L'existence du groupe méthyle est attestée par les absorptions à 2920–2880 cm^{-1} . Le spectre du dérivé butyle est semblable en tout point au précédent sauf dans la région 2800–2900 cm^{-1} . Le spectre de masse ne présente pas de fragments importants de masse supérieure à 130, le composé ne présentant aucune volatilité vers 250°C.

Dans la région des faibles masses on reconnaît dans le cas du dérivé butyle

TABLEAU 2
DONNÉES DU SPECTRE IR (cm^{-1}) DU COMPOSÉ OBTENU

3090	$\nu(\text{CH})$	Cp
2980		
2930	$\nu(\text{CH})$	CH_3
2885		
1445		
1460	$\nu(\text{CC})$	Cp
1370		
1340	$\nu(\text{SO})$	SO_2 libre
1020	$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	
980	$\nu(\text{SO} + \text{SCHC}_5\text{H}_5)$	
920	$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$	
790	$\delta(\text{CC})$	C_5H_5
685		
620		
360	} non attribués	
440		

les pics correspondants aux fragments $C_4H_9^+$, $C_3H_7^+$, $C_3H_6^+$, SO^+ , SO_2^+ , $C_5H_5^+$, SO_3^+ .

L'analyse chimique du dérivé méthyle montre la présence de deux groupes SO_2 par uranium. En outre on obtient un bon accord avec la formule $U_2Cp_3-(SO_2)_4(CH_3)_2$: trouvé: C, 29.1; H, 3.35; O, 11.6; S, 11.9; U, 43.6. Calc.: C, 29.8; H, 2.85; O, 11.7; S, 11.9; U, 43.8%. Cette formule suggère la présence d'un groupe Cp en pont entre deux atomes d'uranium. Ce type de pontage a été trouvé sur $(C_5H_5)_4(C_5H_4)_2Th_2$ [19]. Une formule du type $(C_5H_5SO_2)CH_3SO_2U-(C_5H_5)C_5H_4(C_5H_5)UCH_3SO_2C_5H_5SO_2$ serait en accord avec l'ensemble des données dont nous disposons. Cependant des arrangements plus complexes ne peuvent pas être écartés.

L'hypothèse de l'insertion de SO_2 dans la liaison U—R a été vérifiée par une autre expérience. Les acides sulfiniques RSO_2H s'obtiennent par réaction de SO_2 sur $RMgBr$ dans l'éther. Nous avons donc fait réagir C_4H_9MgBr sur SO_2 en excès à -30° pour obtenir $C_4H_9SO_2MgBr$ sans excès de C_4H_9MgBr . Si l'on ajoute Cp_3UCl à la solution on obtient un signal des Cp à 11.5 ppm identique à celui obtenu par action de SO_2 sur $Cp_3UC_4H_9$. De plus la solution évolue de la même façon à température ambiante, la solution devient verte avec disparition progressive du signal des Cp à haut champ pour le voir apparaître à 1 ppm du benzène avant la précipitation de la solution. Le composé précipité présente un spectre IR en tout point identique au spectre de l'espèce obtenue à partir de SO_2 .

Conclusion

Nous avons montré que l'action de SO_2 sur les dérivés alkylés de l'uranium se fait en trois étapes: à basse température une insertion de SO_2 dans la liaison uranium carbone. A température ambiante une polymérisation se produit qui donne naissance à un sulfinat d'uranium insoluble. Aux températures intermédiaires un composé soluble n'a pas pu être identifié.

Remerciements

Nous remercions M. Dormond (Laboratoire de Synthèse et Electrosynthèse Organométallique) qui a bien voulu discuter de résultats avec nous.

Bibliographie

- 1 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, in T.J. Marks et R.D. Fischer (Réd.) *Organometallics of the elements*, Reidel, Dordrecht, 1979, p. 113.
- 2 E. Klähne, R.D. Fischer, G. Folcher, C. Giannotti et H. Marquet-Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) 399.
- 3 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 31.
- 4 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 181.
- 5 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1972) 155.
- 6 A. Dormond, C. Moise, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 191.
- 7 A. Dormond, C. Moise, A. Dahcour et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 181.
- 8 C. Blancy, R. Guerreiro et D. Gervais, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 415.
- 9 T.J. Marks, A.M. Seyman et J.R. Kolb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5529.
- 10 R.D. Fischer, *NMR of Paramagnetic Molecules in G.N. La Mari, W.D. Horrocks, Jr. et R.H. Holm (Réd.), Academic Press, New York, 1973.*

- 11 S.E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 717.
- 12 F.A. Hartman et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1504.
- 13 B. Kanellakopulos et K.W. Bagnall, dans H.J. Emeléus and K.W. Bagnall (Réd.), *MTP Intern. Rev. of Sciences, Inorganic Chemistry, Ser. I, Vol. 7*, 1972, p. 229.
- 14 R.D. Fischer, E. Klähne et J. Kopf, *Z. Naturforsch.*, **33** (1978) 1393.
- 15 E. Malslowsky, *Vibrational Spectra of Organometallic compounds* Wiley, 1977, p. 306.
- 16 K.J. Ruff, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2080.
- 17 A.G. Lee, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 467.
- 18 A.T. Hsieh *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 293.
- 19 E.C. Baker, K.N. Raymond, T.J. Marks et W.A. Wachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1976) 7586.