

Preliminary communication

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES STABLES DU BIS-(PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)DICHLORO-URANIUM

P. REEB, Y. MUGNIER, A. DORMOND et E. LAVIRON

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

(Reçu le 20 juin 1982)

Summary

The one-electron reduction in THF ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$) of the stable uranium(IV) complex $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2, \text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_{11}$ yields the species $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]^\cdot, \text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_{11}$. The complex $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$ reacts with the supporting salt to give a new anionic species, which is reducible at more negative potentials.

Poursuivant l'étude électrochimique des complexes cyclopentadiényles de l'uranium [1], nous avons examiné le comportement du bis(pentaméthylcyclopentadiényl)dichloro-uranium $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$ (I), préparé selon Marks et coll. [2].

Finke et coll. [3] ont montré, tout récemment, que la fixation d'un électron sur I en milieu aprotique conduisait au radical anion $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]^\cdot, \text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_{11}$. Cependant, dans les conditions des réactions électrochimiques, la stabilité du système n'excède pas quelques minutes, ce qui ne leur a pas permis de procéder à une étude quantitative.

Nous avons rencontré les mêmes difficultés et avons été amenés à rechercher des conditions conduisant à une stabilisation de I et de ses produits de réduction.

Dans le tétrahydrofurane (THF), I présente une vague de réduction A à -1.2 V (ECS aqueuse). Une solution diluée de I dans le THF (10^{-3} mol l^{-1}) évolue rapidement ($t_{1/2} \approx 5$ minutes) en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 0.2 mol l^{-1}). La vague de réduction A à -1.2 V diminue et il apparaît une vague de réduction B à -1.6 V tandis que la solution passe du rouge au jaune. Ceci montre que I évolue très rapidement en présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, alors qu'il est stable en son absence. Cette évolution n'est pas totale et il s'établit un équilibre entre I et l'espèce réductible III à -1.6 V (vide infra) dans des proportions qui dépendent des concentrations relatives de I et de l'électrolyte support.

Si on utilise comme électrolyte $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, l'évolution est encore plus rapide et

la vague à -1.2 V disparaît complètement aux dépens d'une vague également située à -1.6 V.

En présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, il n'a pas été possible d'obtenir de résultats reproductibles.

Dans le THF, nous avons observé que I était faiblement coordonné. Cette coordination se traduit en RMN par l'apparition de deux massifs, pour les protons du THF, situés vers -3 et -5 ppm. La position de ces signaux varie en fonction de la stoechiométrie. La réaction de I dans le milieu THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ s'effectuant vraisemblablement sur le site de coordination vacant, nous avons tenté de stabiliser l'entité $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$ à l'aide de ligandes fortement coordinants, susceptibles de former des complexes stables. Dans ce but, nous avons préparé initialement le complexe $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2, \text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_{11}$ (II)*. Dans le milieu THF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ (0.2 mol l^{-1}), II évolue lentement (diminution de la vague de réduction à -1.25 V et apparition d'une vague à -1.76 V). L'addition d'un excès de cyclohexylisonitrile dans le milieu (3 à 5/1) stabilise II et la vague à -1.76 V n'apparaît qu'après plusieurs heures. Par voltammétrie cyclique sur électrode de platine, on n'observe qu'un système réversible A/A' , quelles que soient la vitesse de balayage (50×10^{-3} V à 100 V s^{-1}) et la température (-40°C à $+30^\circ\text{C}$). Ce résultat permet, a priori, de rejeter l'éventualité d'une pseudo-réversibilité [1,4] avec perte de l'ion chlorure libéré par fixation d'un électron et retour de cet anion au métal lors de la réoxydation.

Une électrolyse de II au potentiel de -1.5 V conduit avec consommation d'un faraday à une solution verte. Le composé II' ainsi obtenu donne une vague d'oxydation située à -1.2 V. La hauteur de cette vague est sensiblement égale à celle de la vague de réduction initiale (12.5 et $13 \mu\text{A}$). Une analyse en RMN de II' montre la présence d'une molécule de cyclohexylisonitrile coordonnée à l'atome d'uranium**.

La réoxydation électrochimique immédiate de II' au potentiel de -0.8 V régénère le produit initial II identifié par spectroscopie de RMN. Ces résultats sont en accord avec la formation du complexe anionique d'uranium(III) $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]^- , \text{C}\equiv\text{NC}_6\text{H}_{11}$ (II').

II' peut être obtenu chimiquement en réduisant I par l'amalgame de sodium [5] dans le THF en présence de cyclohexylisonitrile. II' ainsi préparé donne bien la vague d'oxydation A' à -1.2 V et par voltammétrie cyclique le système réversible A/A' .

Dans le diméthylformamide en présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ I est stable puisque l'on n'observe aucune évolution sensible de la vague A après 2 h. L'augmentation de la stabilité de I dans le diméthylformamide ou l'acétonitrile [3], est vraisemblablement due à la formation du complexe $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2, \text{L}$ ($\text{L} = \text{DMF}$ ou CH_3CN).

L'évolution de I dans le THF en présence de l'électrolyte support: $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ (ou $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) ne correspond pas à une décomposition comme le suggèrent Finke et coll. [3] mais à la formation d'une espèce stable de l'uranium(IV) (III)

*RMN ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$), protons méthyle -11.38 , singulet (30H), protons cyclohexyle -7.56 massif (1H), -1.5 massif (10H).

**RMN ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$), protons méthyle -6.1 , singulet large (30H), protons cyclohexyle -24 massif (1H), -2.6 massif (10H).

réductible à -1.6 V dans le THF et -1.76 V dans le milieu THF, $C\equiv NC_6H_{11}$. En effet, par voltammétrie cyclique en couche mince, on observe une diminution progressive du pic A et une augmentation du pic B avec obtention finale d'un système réversible B/B' à $1e^-$. Le pic B' apparaît au même potentiel que A' (Fig. 1).

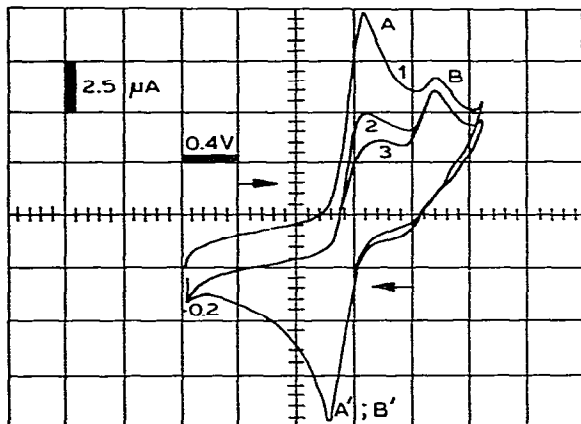


Fig. 1. Voltammogrammes en couche mince de II. v 50 mV/s. 3 balayages successifs [1,2,3].

L'électrolyse à potentiel contrôlé conduit au même résultat. La réduction à -2.2 V du mélange II + III donne, avec consommation d'un faraday, une solution verte qui présente à -1.2 V une vague d'oxydation dont la hauteur correspond à la somme des hauteurs des deux vagues A et B. Le potentiel de réduction de l'espèce III, déplacé négativement d'environ 400 mV par rapport à II, traduit une augmentation de la densité électronique de l'atome métallique dans ce composé. Ceci suggère le remplacement de la molécule de solvant coordonnée au métal par un nouveau ligande fortement électro-donneur. La concordance des observations faites en présence de $Bu_4N^+ Cl^-$ et $Bu_4N^+ PF_6^-$ permettrait d'envisager la formation des espèces anioniques d'uranium(IV) du type III: $[U(C_5Me_5)_2Cl_2X]^-$.

Nous tentons actuellement de déterminer la nature des différentes espèces afin de préciser les réactions d'oxydo-réduction et de transfert de ligandes*.

Remerciements. Nous remercions Monsieur D. Arnoult pour sa collaboration technique.

Bibliographie

- 1 Y. Mugnier, A. Dormond et E. Laviron, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 257.
- 2 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6650.
- 3 R.G. Finke, G. Gunghan et R. Voegeli, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) 179.
- 4 Y. Mugnier, C. Moise et E. Laviron, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) 61.
- 5 J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, S.H. Vollmer, C.S. Day et V.W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5075.

*L'oxydation électrochimique de $[U(C_5Me_5)_2Cl_2]^-$ (I') dans les mêmes conditions génère des complexes de l'uranium (IV) susceptibles des mêmes interactions.