

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DU NIOBIUM

XII *. FORMATION DE NOUVEAUX DERIVES PAR CLIVAGE DE LIAISONS SOUFRE–SOUFRE. ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPLEXES $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)_2]$

JEAN SALA-PALA, JEAN-LOUIS MIGOT, JACQUES E. GUERCHAIS

Faculté des Sciences et Techniques, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire Associé au C.N.R.S., LA 322, 6 Av. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex (France)

LUC LE GALL

Faculté des Sciences et Techniques, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Thermodynamique Chimique, 6 Av. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex (France)

et FRANÇOIS GROSJEAN

Faculté des Sciences et Techniques, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Mathématiques Appliquées, 6 Av. Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex (France)

(Reçu le 27 décembre 1982)

Summary

$[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) reacts with $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (IIa: R = Et; IIb: R = i-Pr) and $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NR}_2$ (IIIa: R = Me; IIIb: R = Et) to give niobium complexes via S–S bond cleavage of the organic substrates. With IIa and IIb, the paramagnetic niobium complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)_2]$ (IV) are obtained, while IIIa and IIIb give diamagnetic niobium(V) derivatives. EPR spectra of complexes IV have been recorded at 130 and 295 K and are analysed in detail. The spin Hamiltonian parameters are given and compared with the atomic orbital coefficients in the ground state molecular orbital involved in bonding. They show: (i) the unpaired electron lies essentially in the $4d_{x^2-y^2}$ metal-ion orbital mixed with a small amount of the corresponding metal-ion $4d_{z^2}$ orbital, the z axis coinciding with the C_2 axis of the compound; (ii) a weaker delocalization than in $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)]^+$; and (iii) an indirect interaction via the sulphur atoms between niobium orbitals and phosphorus orbitals, mostly 3s in character.

Résumé

La réaction de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) avec les dérivés $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (IIa: R = Et; IIb: R = i-Pr) et $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NR}_2$ (IIIa:

* Pour partie XI voir réf. 1.

R = Me; IIIb: R = Et) provoque le clivage de la liaison S–S du substrat organique et la formation de nouveaux complexes du niobium. Alors que IIa et IIb conduisent à des composés paramagnétiques de formule $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)_2]$ (IV), des dérivés diamagnétiques du niobium(V) ont été obtenus à partir de III. L'analyse complète des spectres RPE des complexes IV a permis de mettre en évidence: (1) une forte contribution de l'orbitale $4d_{x^2-y^2}$ à l'état fondamental (l'axe z coïncide avec l'axe C_2); (2) une délocalisation plus faible que dans le cas des dérivés cationiques $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)]^+$ précédemment étudiés; (3) une intervention des phosphore par leur orbitale 3s, l'interaction niobium–phosphore étant selon toute vraisemblance une interaction indirecte via les atomes de soufre.

Introduction

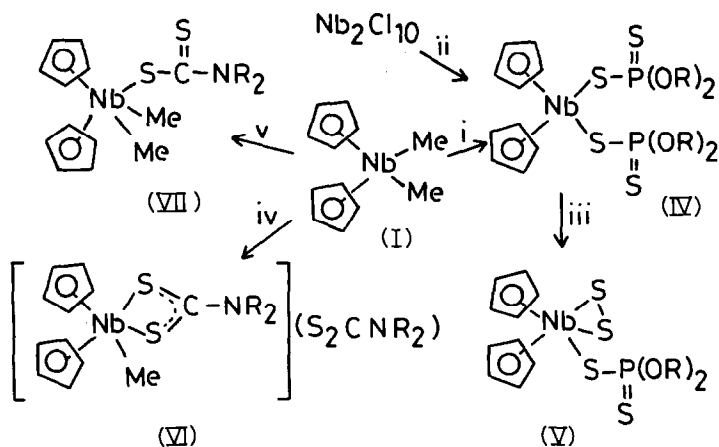
La réaction du complexe $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) avec le cyclo-octasoufre nous a précédemment conduit à l'obtention du composé diamagnétique $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{S-S})(\text{CH}_3)]$ [2] dans lequel une étude par diffraction X a mis en évidence l'entité Nb-S-S [3]. Le clivage de la liaison soufre–soufre observé dans cette réaction nous a incité à examiner le comportement du complexe I vis-à-vis de molécules organiques possédant un enchaînement soufre–soufre. Ces molécules, de type $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S-SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (II) et $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S-SC}(\text{S})\text{NR}_2$ (III), ont été choisies en fonction de leur aptitude à générer, par coupure de la liaison S–S, des coordinats potentiels *O,O'*-dialkyldithiophosphates et *N,N*-dialkyldithiocarbamates.

Résultats et discussion

1. Réactions de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) avec les dérivés $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S-SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (IIa: R = Et; IIb: R = *i*-Pr)

L'irradiation d'une solution benzénique contenant le complexe I et le dérivé organique II, suivie d'une extraction à l'hexane, permet d'obtenir un composé IV qui présente un spectre RPE et pour lequel les résultats analytiques correspondent à la présence pour une entité $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, soit de deux coordinats *O,O'*-dialkyldithiophosphates $\text{PS}_2(\text{OR})_2$, soit d'une molécule II complexée sans clivage de la liaison S–S. Afin d'éliminer sans ambiguïté cette dernière possibilité, nous avons introduit l'entité phosphorée sous forme monomère. L'action des dithiophosphates d'ammonium $\text{NH}_4[\text{PS}_2(\text{OR})_2]$ sur $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ provoque la formation d'un dérivé intermédiaire qui réagit dans un second temps avec le cyclopentadiényle de sodium pour conduire à un échantillon en tout point similaire au dérivé IV. Ce second processus de synthèse, la position des absorptions infrarouges attribuables aux groupements PS_2 (partie expérimentale), la valeur de la conductivité équivalente molaire et l'allure du spectre RPE (voir paragraphe 3) permettent de retenir pour les dérivés IV (IVa: R = Et; IVb: R = *i*-Pr) une structure à 17 électrons correspondant à deux ligands *O,O'*-dialkyldithiophosphates liés de façon monodentée à l'entité $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (Schéma 1).

En solution dans le benzène, les composés IV réagissent avec le cyclo-octasoufre en donnant les dérivés $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{S-S})(\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2)]$ (V) déjà obtenus par nous-mêmes par une voie différente [4]. La réactivité de IV vis-à-vis de S_8 est comparable à celle de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ [2]: dans les deux cas la substitution



SCHEMA 1. Synthèse des différents dérivés.

(i) $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (benzène, $h\nu$, 48 h) 10%. (ii) $\text{NH}_4\text{PS}_2(\text{OR})_2$ puis NaC_2H_5 , 20%. (iii) S_8 (benzène), 60%. (iv) $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2$ (benzène, $h\nu$) 10%, (v) $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2$ (benzène), 20%.

d'un ligand à un électron par le ligand $\eta^2\text{-S}_2$ provoque la transformation d'une entité paramagnétique à 17 électrons en un complexe diamagnétique à 18 électrons.

2. Réactions de $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) avec les dérivés $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NR}_2$ (IIIa: $\text{R} = \text{Me}$; IIIb: $\text{R} = \text{Et}$)

L'irradiation d'une solution benzénique de I en présence de IIIa conduit au complexe VI auquel a été assignée la formule $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)](\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ au vu des résultats analytiques, de la conductivité molaire équivalente (électrolyte 1/1) et du spectre RMN ^1H qui présente dans la région des CH_3 un singulet et un doublet de même intensité (le singulet a été attribué aux deux groupements CH_3 de l'anion dithiocarbamate et le doublet à l'entité $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ liée à l'ion métallique car la coordination bidente se traduit par une liaison C-N ayant un certain caractère de multiplicité et donc autour de laquelle la libre rotation n'est plus possible [5]).

Par réaction de I avec IIIb dans le rapport stoechiométrique 1 se forme le complexe VII qui n'a pu être caractérisé que par spectrophotométrie infrarouge et par RMN ^1H , son instabilité, même lorsqu'il est conservé en atmosphère inerte, ayant empêché toute détermination microanalytique. La position, la nature et les intensités relatives des pics observés nous ont conduit à avancer l'hypothèse d'une structure de type $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ (voir Schéma 1). Compte-tenu de l'absence d'analyse élémentaire, de l'encombrement stérique au niveau du niobium et de la difficulté d'interpréter le spectre infrarouge dans le domaine des basses fréquences (absorption à 380 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{NbS})$ ou à une vibration du ligand organique), une telle hypothèse devrait cependant être confirmée par une étude par diffraction X.

3. Etude RPE et structure électronique des complexes IV

Les spectres RPE des deux complexes IV en solution dans le toluène et à

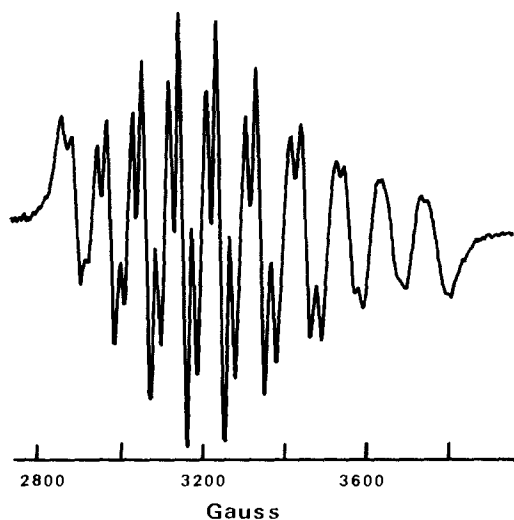


Fig. 1. Spectre RPE du complexe IVb à 295 K dans le toluène.

température ambiante sont identiques à des différences mineures près montrant ainsi que la nature du groupe OR du ligand n'a qu'une influence minimale sur les propriétés électroniques. Ils correspondent (Fig. 1) à la superposition de trois spectres de dix raies, ces dix raies provenant du couplage de l'électron $4d$ célibataire ($S = 1/2$) du niobium(IV) avec le spin nucléaire ($I = 9/2$) de l'isotope ^{93}Nb d'abondance naturelle 100%. Chacune de ces dix raies est séparée en trois composantes par suite de l'interaction avec les deux noyaux ^{31}P ($i = 1/2$) des deux groupements dithiophosphates liés au niobium. Ce spectre peut être décrit à l'aide de l'Hamiltonien de spin isotrope (éq. 1) où A et I se rapportent au niobium, a et i aux atomes de phosphore.

$$H_{\text{iso}} = g_{\text{iso}}\beta\hat{H} \cdot \hat{S} + A_{\text{iso}}\hat{I} \cdot \hat{S} + \sum_{k=1}^2 a_{\text{iso}_k} \hat{i} \cdot \hat{S} \quad (1)$$

Les spectres des solutions gelées (toluène, 130 K, Fig. 2a) montrent également le couplage hyperfin avec le noyau ^{93}Nb , le couplage superhyperfin n'apparaissant nettement que sur quelques raies. Ils ont été analysés en considérant autour du niobium un champ de ligand pseudo-tétraédrique de symétrie C_{2v} . Les interactions quadrupolaires au niveau de l'ion métallique paraissant faibles, ces spectres peuvent alors être décrits par un Hamiltonien de spin orthorhombique qui, en admettant que les axes des tenseurs g et A coïncident, s'écrit sous la forme diagonale standard (éq. 2).

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_{xx}\beta\hat{H}_x \cdot \hat{S}_x & + g_{yy}\beta\hat{H}_y \cdot \hat{S}_y & + g_{zz}\beta\hat{H}_z \cdot \hat{S}_z \\ & + A_{xx}\hat{I}_x \cdot \hat{S}_x & + A_{yy}\hat{I}_y \cdot \hat{S}_y & + A_{zz}\hat{I}_z \cdot \hat{S}_z \\ & + \sum_{k=1}^2 a_{xx_k} \hat{i}_x \cdot \hat{S}_x & + \sum_{k=1}^2 a_{yy_k} \hat{i}_y \cdot \hat{S}_y & + \sum_{k=1}^2 a_{zz_k} \hat{i}_z \cdot \hat{S}_z \end{aligned} \quad (2)$$

Les paramètres de l'Hamiltonien de spin ont été obtenus à partir de spectres simulés. Le meilleur accord, observé pour une dérivée de type Lorentzienne corre-

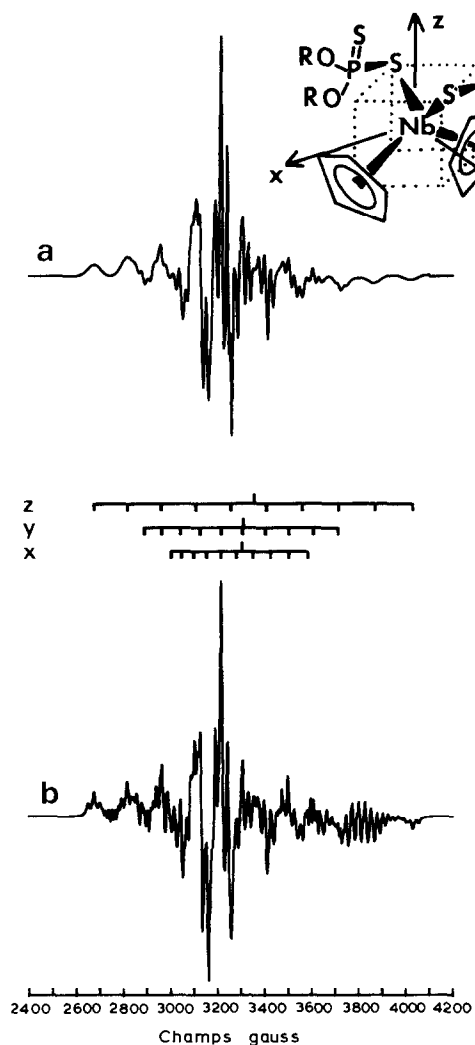


Fig. 2. Spectre RPE du complexe IVb à 130 K dans le toluène. (a) spectre expérimental, (b) spectre simulé.

spond aux valeurs du Tableau 1 et au spectre de la Fig. 2b.

En accord avec des études précédentes [6–10] réalisées sur des complexes pseudo-tétraédriques de type $[M(\eta^2-C_5H_5)_2X_2]$ ($M = Nb, V$), ces spectres indiquent un état fondamental 2A_1 . Stewart et Porte [7,8] ont montré que l'ion métallique intervenait, dans cet état fondamental, essentiellement par l'intermédiaire de ses orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} de telle sorte que cet état peut être décrit par une orbitale moléculaire à laquelle est associée une fonction d'onde du type:

$$\Psi_{A_1} = \alpha(a|d_{x^2-y^2}\rangle + b|d_{z^2}\rangle) + \gamma|L_{A_1}\rangle \quad (3)$$

avec $a^2 + b^2 = 1$

(L_{A_1} représente une combinaison d'orbitales des ligands de symétrie A_1 ; l'axe z coïncide avec l'axe d'ordre 2.)

TABLEAU 1

PARAMÈTRES RPE ET COEFFICIENTS D'ORBITALES MOLÉCULAIRES DES COMPLEXES IV

1. Paramètres RPE ^a

$g_{xx} = 1.9905$	$g_{yy} = 1.9869$	$g_{zz} = 1.9606$	$\langle g \rangle = 1.979$	$g_{iso} = 1.986$
$A_{xx} = -0.00597$	$A_{yy} = -0.00843$	$A_{zz} = -0.01373$	$\langle A \rangle = -0.00938$	$A_{iso} = -0.00890$
$a_{xx} = 0.00232$	$a_{yy} = 0.00232$	$a_{zz} = 0.00256$	$\langle a \rangle = 0.00240$	$a_{iso} = 0.00241$

2. Equations reliant les paramètres RPE aux coefficients d'orbitales moléculaires ^b

$$A_{xx} = P \left[-K + \frac{2}{7}a^2\alpha^2 - \frac{4\sqrt{3}}{7}ab - (g_e - g_{xx}) + \frac{1}{14} \frac{(3a + \sqrt{3}b)}{(a - \sqrt{3}b)} (g_e - g_{yy}) - \frac{1}{7} \frac{b}{a} (g_e - g_{zz}) \right] \quad (4)$$

$$A_{yy} = P \left[-K + \frac{2}{7}a^2\alpha^2 + \frac{4\sqrt{3}}{7}ab - (g_e - g_{yy}) + \frac{1}{14} \frac{(3a - \sqrt{3}b)}{(a + \sqrt{3}b)} (g_e - g_{xx}) + \frac{1}{7} \frac{b}{a} (g_e - g_{zz}) \right] \quad (5)$$

$$A_{zz} = P \left[-K - \frac{4}{7}a^2\alpha^2 - \frac{1}{14} \frac{(3a + \sqrt{3}b)}{(a - \sqrt{3}b)} (g_e - g_{yy}) - \frac{1}{14} \frac{(3a - \sqrt{3}b)}{(a + \sqrt{3}b)} (g_e - g_{xx}) - (g_e - g_{zz}) \right] \quad (6)$$

$$\frac{1}{3}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) = -P \left[K + g_e - \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \right] \quad (7)$$

3. Coefficients d'orbitales moléculaires ^c

Complexes	a	b	K	α^2	Ref.
IV	0.994	0.113	0.84	0.67	ce travail
VIII ^d	0.989	0.148	0.74	0.60	^d
IX ^e	0.274-0.294	0.956-0.963	0.85-0.98	0.915-1.000	^e

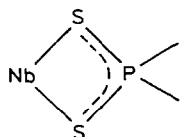
^a Composantes des tenseurs hyperfin et superhyperfyn en cm^{-1} . Toutes les valeurs se rapportent à des solutions gelées (toluène, 130 K) exceptées pour g_{iso} , A_{iso} et a_{iso} qui représentent le facteur g isotrope, les constantes de couplage hyperfine (^{93}Nb) et superhyperfyn (^{31}P) à 295 K (toluène). La simulation des spectres de solutions gelées a été réalisée en faisant intervenir une constante de couplage isotrope pour les atomes de phosphore. ^b Voir réf. 11 à 15. Dans les équations: les termes en b^2 , très petits, n'ont pas été introduits; λ représente le couplage spin-orbite de l'ion niobium dans l'état d'oxydation approprié; K est la valeur du contact isotrope de Fermi:

$$-P = g_e \beta_e g_n \beta_n \langle d_{x^2-y^2} | r^{-3} | d_{x^2-y^2} \rangle.$$

Les calculs ont été réalisés en considérant, en accord avec les travaux précédents en ce domaine: des paramètres A négatifs; des paramètres a et b de signes opposés; pour P et A les valeurs correspondant au degré d'oxydation formel Nb^+ afin de faire intervenir l'effet d'écran des ligands. ^c Voir équation 3. ^d VIII = $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OEt})_2)]^+$; l'électron célibataire se trouve essentiellement dans l'orbitale $4d_{x^2-y^2}$ (voir réf. 10). ^e IX = $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$); l'électron célibataire se situe essentiellement dans l'orbitale $4d_{z^2}$ (voir réf. 8).

Les valeurs des paramètres g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} (g_{zz} inférieur à g_{xx} , g_{yy} et g_e) indiquent que l'orbitale métallique ayant la plus forte contribution dans l'état fondamental est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (c'est-à-dire $|a| \gg |b|$) [8,15]. Les coefficients d'orbitales moléculaires, calculés à partir des paramètres RPE par l'intermédiaire des équations 4 à 7 (Tableau 1), permettent alors une comparaison avec les autres dérivés contenant l'entité $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ précédemment étudiés par Stewart et Porte [8] et par nous-mêmes [10]. L'état de base des complexes IV est à rapprocher de celui observé

dans les dérivés cationiques VIII $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PS}_2(\text{OR})_2)]^+$ [10]: on observe dans les deux cas, et contrairement à ce qui se passe dans les dérivés $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$) [8], une participation de l'ion métallique essentiellement par son orbitale $4d_{x^2-y^2}$. Les valeurs de α^2 , $|A_{xx}|$, $|A_{yy}|$ et $|A_{zz}|$ plus grandes pour IV que pour VIII, traduisent pour IV un temps de présence plus grand de l'électron célibataire autour du niobium c'est-à-dire une délocalisation électronique plus faible. Ce résultat semble logique, la délocalisation paraissant plus facile dans VIII compte-tenu de la géométrie et de la présence d'un cycle



Le couplage superhyperfine avec les noyaux ^{31}P est pratiquement isotrope (Tableau 1); ceci indique que les phosphore interviennent essentiellement par leur orbitale $3s$, une intervention par leur orbitale $3d$ devant se traduire par une anisotropie marquée. Pour des raisons de géométrie et de population d'orbitales, il semble impossible que l'interaction niobium-phosphore soit une interaction directe dans l'espace; il paraît au contraire très vraisemblable qu'elle se produise via les atomes de soufre. La valeur de la constante de couplage superhyperfine permet d'estimer la contribution de l'orbitale $3s$ de chaque atome de phosphore à l'état fondamental. Ce couplage est donné par la relation:

$$a_P = \frac{8}{3} \pi g_e g_n \beta_e \beta_n |\psi_{3s}(0)|^2 \alpha_P^2$$

où α_P est le coefficient de l'orbitale $3s$ du phosphore dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié, $|\psi_{3s}(0)|^2$ étant la densité électronique de l'orbitale $3s$ au noyau. Compte-tenu des valeurs de la littérature [14], on trouve alors $\alpha_P^2 \sim 0.007$ contre 0.025 pour les dérivés VIII, la différence reflétant ici encore une délocalisation électronique plus faible dans IV que dans VIII.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence que les dérivés $(\text{RO})_2\text{-P}(\text{S})\text{S-SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ (II) et $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S-SC}(\text{S})(\text{NR}_2)$ (III) réagissent avec $[\text{Nb}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (I) pour donner, après clivage de la liaison soufre-soufre, de nouveaux complexes du niobium (voir Schéma 1). Les réactifs II et III présentent cependant des comportements différents puisque si les premiers provoquent la formation de dérivés paramagnétiques du niobium(IV), on obtient, à partir des seconds, des complexes diamagnétiques du niobium(V). Cette différence de réactivité semble imputable à des propriétés électroniques différentes [16]. Le ligand dithiocarbamate, du fait de la présence d'un transfert électronique π allant de l'atome d'azote vers les atomes de soufre, permet la stabilisation des degrés d'oxydation élevés. Par contre, le coordinat dithiophosphate, par suite d'un transfert électronique π des atomes de soufre vers les orbitales d vides du phosphore, stabilise de préférence les degrés d'oxydation plus faibles. A noter que le caractère oxydant des réactifs III observé dans ce travail a déjà été mis plusieurs fois en évidence, notamment lors de leur réaction avec les dérivés carbonylés du molybdène [17].

Partie expérimentale

Toutes les réactions et manipulations ont été effectuées sous atmosphère de diazote sec à l'aide d'une rampe vide-azote et de tubes de Schlenk. Les solvants ont été distillés selon les techniques habituelles. Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure HANAU TQ 150. Les microanalyses ont été déterminées par le service Central de Microanalyse du CNRS. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil JEOL FX 100; les déplacements chimiques δ sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS utilisé en référence interne (valeurs RMN données dans l'ordre: δ , allure du signal (constante de couplage en Hz), intensité du signal, attribution).

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectromètre PYE-UNICAM SP 2000 de 200 à 4000 cm^{-1} à partir des produits en suspension dans le nujol entre lames d'iodure de césium ou en dispersion dans le bromure de potassium. Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des solutions 10^{-3} M dans le nitrométhane avec un appareil TACUSSEL CD 6N. Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X sur un appareil JEOL ME3X. Le programme de simulation a été décrit précédemment [10]. Les différents calculs numériques nécessaires d'une part à la simulation du spectre RPE à basse température et d'autre part à la résolution des équations 4 à 7 ont été menés à bien grâce au processus itératif de Hooke et Jeeves [18] modifié. Cette méthode permet de minimiser une fonctionnelle donnée en ayant un temps de calcul seulement proportionnel au nombre de variables indépendantes. L'ordinateur utilisé est un MINI-6.

Les synthèses des complexes $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ ont été réalisées en suivant des processus décrits dans la littérature [19,20]. Les dérivés $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$ ont été obtenus par filtration après bullage de chlore dans une solution de P_4S_{10} dans l'alcool correspondant; ils ont été recristallisés dans l'éther. Les composés $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})(\text{NR}_2)$ (produits Aldrich) ont été recristallisés dans le benzène avant usage.

Complexes $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\{\text{PS}_2(\text{OR})_2\}_2]$ (IVa: $\text{R} = \text{Et}$; IVb: $\text{R} = i\text{-Pr}$)

Chacune des voies de synthèse, décrite ici pour un composé, peut être également suivie pour l'autre dérivé.

Synthèse à partir de $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{SP}(\text{S})(\text{OR})_2$

Une solution de Iib (3.3 mmol) dans du benzène (40 cm^3) est transférée sur $[\text{Nb}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ (2.2 mmol). Après irradiation (48 h), la solution est concentrée à sec puis extraite en 4 ou 5 reprises par de l'hexane (200 cm^3). Les filtrats réunis sont concentrés. On obtient ainsi le composé rose pourpre IVb. Rendement $\sim 10\%$. Analyse: Trouvée: C, 39.7; H, 5.4; Nb, 14.1; P, 8.7; S, 17.9. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{NbO}_4\text{P}_2\text{S}_4$ calc.: C, 40.7; H, 5.9; Nb, 14.3; P, 9.5; S, 19.7%. Conductivité molaire équivalente Λ 35 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; correspond à un composé molaire partiellement dissocié (dérivé molaire: 20–25; électrolyte 1/1: 70–80).

Principales bandes infrarouges (nujol): 550F, 650F et 770F $\nu(\text{PS}_2)$, 835F $\gamma(\text{CH})$, 890F, 965 TF $\nu(\text{C}-\text{C})$, 990 F $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$, 1110F $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{P})$. La présence à 770 cm^{-1} d'une absorption attribuable à $\nu(\text{P}=\text{S})$ correspond à un coordinat $[\text{PS}_2(\text{OR})_2]$ bidenté [21]. RPE: voir Tableau I.

Le composé IVa s'obtient de façon analogue à partir de IIa. Analyse: Trouvée: C,

36.2; H, 4.9; S, 21.5. $C_{18}H_{30}NbO_4P_2S_4$ calc.: C, 36.4; H, 5.1; S, 21.6%.

Principales bandes infrarouges (nujol): 555m, 580m, 640F, 680F et 785TF $\nu(PS_2)$, 810TF ép. et 825TF $\gamma(CH)$, 945TF $\nu(C-C)$, 1015TF $\nu(P-O-C)$, 1100m $\nu(C-O-P)$. RPE: spectre pratiquement identique à celui de IVb (Tableau 1).

Synthèse à partir de $NH_4[PS_2(OR)_2]$

A une solution de Nb_2Cl_{10} (3.2 mmol; fraîchement sublimé) dans du dichlorométhane (100 cm^3) on ajoute $NH_4[PS_2(OEt)_2]$ (12 mmol). La solution est alors agitée (4–5 h), décantée puis filtrée. Le dérivé obtenu par évaporation à sec du filtrat est redissous dans du THF (25 cm^3). On ajoute alors lentement une solution de NaC_5H_5 (40 mmol) dans le même solvant. Après agitation (15 h), la solution est concentrée à sec puis extraite en quatre reprises par du benzène (300 cm^3). Les filtrats réunis sont concentrés pour donner le dérivé IVa. Rendement ~ 20%.

Accès à $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(S-S)\{PS_2(OR)_2\}]$ (V)

Une solution de cyclo-octasoufre (0.4 mmol) dans du benzène (50 cm^3) est ajoutée sur une solution de IVa ou IVb (0.1 mmol) dans du benzène (50 cm^3). Après agitation (15 h), la solution est partiellement concentrée, filtrée puis chromatographiée sur Florisil. L'élution par le mélange CH_2Cl_2/THF (95/5) donne une phase orange qui après concentration conduit au complexe $[Nb(\eta-C_5H_5)_2(S-S)\{PS_2(OR)_2\}]$. Ces dérivés ont déjà été obtenus par nous-mêmes par action des acides $HSP(S)(OR)_2$ sur $[Nb(\eta-C_5H_5)_2Cl_2]$ [4].

Réactions de $[Nb(\eta^5-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ (I) sur $R_2NC(S)S-SC(S)NR_2$ (IIIa: $R = Me$; IIIb: $R = Et$)

Accès au complexe $[Nb(\eta^5-C_5H_5)_2(CH_3)(S_2CNMe_2)](S_2CNMe_2)$ (VI)

L'irradiation (4–5 h) d'une solution benzénique (60 cm^3) contenant I (3 mmol) et IIIa (4.5 mmol), provoque la formation d'un précipité qui est filtré, lavé avec du benzène (3 fois 100 cm^3) et de l'hexane (2 fois 100 cm^3). Le composé jaune-or obtenu est recristallisé dans l'acétone. Rendement ~ 10%. Analyse: Trouvée: C, 42.7; H, 5.0; N, 5.8; S, 26.8. $C_{17}H_{25}N_2NbS_4$ calc.: C, 42.3; H, 5.2; N, 5.8; S, 25.5%. Conductivité molaire équivalente Λ 71 $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$; correspond à un électrolyte 1/1 (70–80).

Principales bandes infrarouges (KBr): 380f et 450m $\nu(NbS)$, 840F et 855F ép. $\gamma(CH)$, 960F ép. et 970 TF $\nu(CS)$, 1025m $\delta(CH)$, 1560TF $\nu(CN)$. RMN 1H ($CDCl_3$): 0.89, s, 3, $CH_3(Nb)$; 3.30, s, 3, CH_3 (ligand bidente); 3.32, s, 3, CH_3 (ligand bidente); 3.70, s, 6, CH_3 (anion); 6.37, s, 10, $\eta^5-C_5H_5$.

Accès au complexe $[Nb(\eta^5-C_5H_5)_2(CH_3)_2(S_2CNEt_2)]$ (VII)

L'agitation (12 h) à température ambiante d'une solution benzénique (80 cm^3) contenant I (3.6 mmol) et IIIb (3.7 mmol) provoque l'apparition d'un précipité qui est filtré, lavé avec du benzène (3 fois 100 cm^3) puis du pentane (50 cm^3). Rendement ~ 20%. Ce produit jaune se décompose en quelques heures sous vide. Il n'a pu être soumis à la microanalyse.

Conductivité molaire équivalente Λ 28 $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$; correspond à un composé molaire très légèrement dissocié. Principales bandes infrarouges (KBr): 380m $\nu(NbS)$ (?), 825TF et 840TF $\gamma(CH)$, 980TF et 985TF ép. $\nu(CS)$, 1515F et 1520F ép. $\nu(CN)$.

RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.67, s, 6, $\text{CH}_3(\text{Nb})$; 2.28, t($^3J(\text{H}-\text{H})$ 7.3 Hz), 6, $\text{CH}_3(\text{ligand})$; 4.11, quadr ($^3J(\text{HH})$ 7.3 Hz), 4, CH_2 ; 5.70, s, 10, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

Remerciements

Nous remercions vivement D. Vivien, J. Livage et C. Sanchez (Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour l'utilisation d'un programme de simulation de spectres RPE ainsi que pour de fructueuses discussions et Mme. F. Le Floch (Brest) pour l'enregistrement des spectres RPE.

References

- 1 Part XI: R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala et J.E. Guerchais, *J. Organometal. Chem.*, 244 (1983) 145.
- 2 (a) J. Amaudrut, J.E. Guerchais et J. Sala-Pala, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) C10; (b) J.L. Migot, J. Sala-Pala et J.E. Guerchais, *ibid.*, 243 (1983) 427.
- 3 R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala et J.E. Guerchais, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 2986.
- 4 B. Viard, J. Sala-Pala, J. Amaudrut, J.E. Guerchais, C. Sanchez et J. Livage, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 99.
- 5 (a) J.L. Chatt, L.A. Ducanson et L.M. Venanzi, *Suomen Kemistilehti B*, 29 (1956) 75; (b) D.A. Brown, W.K. Glass et M.A. Burke, *Spectrochim. Acta A*, 32 (1976) 137; (c) D.C. Bradley et M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1969) 1152; (d) D.M. Adams et J.B. Cornell, *ibid.*, (1968) 1299.
- 6 A.T. Casey et J.R. Thackeray, *Austral. J. Chem.*, 25 (1972) 2085.
- 7 C.P. Stewart et A.L. Porte, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1661.
- 8 C.P. Stewart et A.L. Porte, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 722.
- 9 A.T. Casey et J.R. Thackeray, *Austral. J. Chem.*, 28 (1975) 471.
- 10 C. Sanchez, D. Vivien, J. Livage, J. Sala-Pala, B. Viard et J.E. Guerchais, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 64.
- 11 A. Abragam et M.H.L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A*, 205 (1951) 135.
- 12 B.R. McGarvey dans R.L. Carlin (Réd.), *Transition Metal Ion Chemistry*, Marcel Dekker, New-York, Tome 3, 1966, p. 89.
- 13 B.R. McGarvey, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 51.
- 14 M.A. Hitchman et R.L. Belford, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 958.
- 15 B.A. Goodman et J.B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 13 (1970) 135.
- 16 (a) C.K. Jorgensen, *Oxidation numbers and oxidation states*, Springer Verlag, Berlin (1969); (b) J. Willemsse, J.A. Cras, J.J. Steggerda et C.P. Keijzers, *Structure and Bonding*, 28 (1976) 83.
- 17 Z.B. Varadi et A. Nieuwpoort, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 801.
- 18 R. Hooke et T.A. Jeeves, *J. Assoc. Comp. Math.*, 8 (1971) 212.
- 19 C.R. Lucas in F. Basolo (Réd.), *Inorganic Syntheses*, Vol. XVI, McGraw-Hill Inc., New-York, 1976, p. 107.
- 20 L.E. Manzer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 525.
- 21 L.C. Thomas, *Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds*, Heyden, London, 1974.