

Preliminary communication

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

X*. OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$. EVOLUTION "SINGULIERE" DE L'ESPECE CATIONIQUE $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2^+$

A. FAKHR, Y. MUGNIER, R. BROUSSIER et B. GAUTHERON

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

(Reçu le 25 juin 1984)

Summary

One-electron oxidation of the complex $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ in THF ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$) yields the species $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2^+$. Reductive elimination of a halogen atom can take place in this cationic complex.

Un récent travail [1] portant sur la synthèse par voie chimique de trihalogénures de dicyclopentadiénylniobium(V) mentionne la transformation $\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{V}}$ sous l'action des halogènes.

Ce changement du degré d'oxydation au niveau de l'atome métallique peut être également effectué par voie électrochimique. Nous présentons nos résultats relatifs à l'oxydation électrochimique de Cp_2NbCl_2 (1). La spécificité de la méthode a permis de préciser une évolution singulière de l'espèce électrogénérée.

Dans le tétrahydrofurane (THF), en présence de tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, 0.2 M), 1 présente sur électrode de platine tournante une vague d'oxydation E' à +0.35 V (ECS aqueuse). La voltammétrie cyclique sur électrode de platine laisse apparaître après le pic d'oxydation E' , un pic de réduction E_1 . E'/E_1 présente les caractéristiques d'un système réversible (Fig. 1).

Les électrolyses effectuées au potentiel de la vague E' conduisent à des résultats différents selon les conditions opératoires (température, concentration). Ces différences portent principalement sur la quantité d'électricité consommée (de 0.77 à 0.98 F) et sur la morphologie des voltammogrammes enregistrés à la fin des électrolyses. On observe dans tous les cas deux vagues de réduction E_1 et E_2 (Fig. 2).

*Partie IX, voir réf. 3.

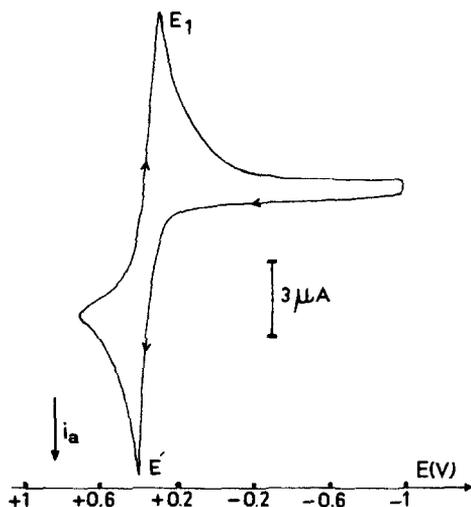


Fig. 1. Voltammogramme de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ dans le tétrahydrofuranne sur électrode de platine. Potentiel initial: -1 V. Vitesse de balayage: v 0.050 V s^{-1} .

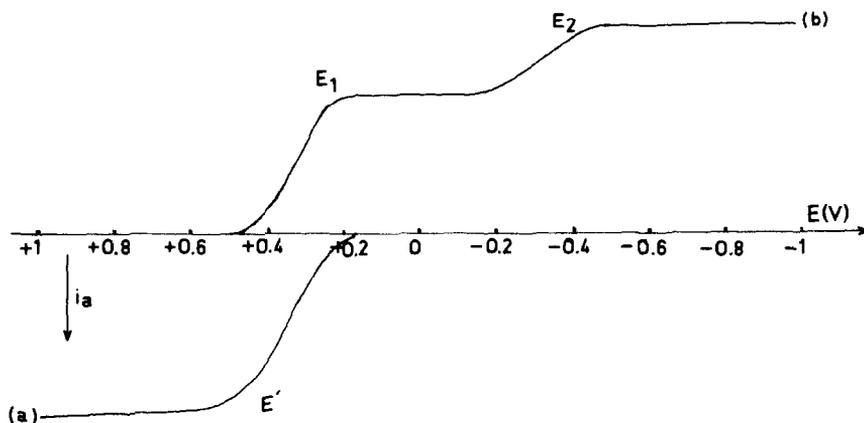


Fig. 2. Voltammogrammes de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2$ sur électrode tournante de platine: (a) avant électrolyse, (b) après électrolyse au potentiel de $+0.5$ V.

La vague E_2 ($E_{1/2} \approx -0.3$ V) relativement mal définie, est d'autant plus importante, et corrélativement E_1 moins importante, que la quantité d'électricité consommée est inférieure à 1 F.

Ces résultats indiquent d'une part que le produit initial réagit sur une substance électrogénérée pour conduire à un composé qui n'est pas oxydable au potentiel de la vague E' (processus inférieur à 1 F) et d'autre part que cette évolution s'accompagne de la formation d'un composé réductible en E_2 .

Pour préciser le mécanisme d'électrooxydation de 1, nous avons tout d'abord déterminé la nature des espèces électrogénérées.

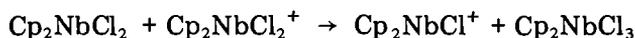
(a) Le composé réductible en E_1 correspond à l'entité $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ (2) (associée au contre ion PF_6^-). Ce composé ionique orange précipite en cours d'électrolyse lorsque la concentration de 1 est importante (1.5×10^{-3} M). Ce cation peut être également préparé chimiquement [1] par oxydation de Cp_2NbCl_2 par l'iode (dans de cas le contre ion est I_3^-). On observe dans ces deux cas unique-

ment la vague E_1 (vide infra). La réduction électrochimique de $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ redonne quantitativement le complexe neutre **1**.

(b) La vague E_2 correspond à la réduction de Cp_2NbCl_3 : (1) lorsque l'on effectue une électrolyse de **1** en présence d'ions chlorures, le processus est alors monoélectronique et la voltammétrie ne laisse apparaître que la vague E_2 ; (2) si l'on additionne des ions chlorures (solution de chlorure de lithium dans le THF) à une solution de **2**, la vague E_1 disparaît immédiatement et est remplacée par E_2 et (3) si l'on fait barboter du chlore gazeux dans une solution de **1**, la vague E' disparaît immédiatement et on obtient les deux vagues de réduction E_1 et E_2 ($E_{1/2} = -0.34 \text{ V}$). Il a été montré récemment que cette oxydation conduisait entre autres à Cp_2NbCl_3 [1].

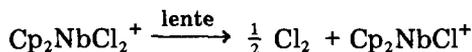
Dans notre cas, la formation de Cp_2NbCl_3 par électrolyse de Cp_2NbCl_2 en l'absence d'ion chlorure semble a priori inattendue.

Deux hypothèses peuvent être envisagées: la première correspond à une réaction intermoléculaire d'échange d'ion chlorure entre les composés **1** et **2**, selon:

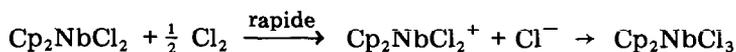


Cette réaction qui doit être relativement lente conduit à la formation du complexe cationique Cp_2NbCl^+ (probablement coordonné à une molécule de THF). Ce complexe du niobium(IV) se réduit dans la zone de potentiel de la vague E_2 [2,3].

La deuxième hypothèse envisage une élimination réductrice au départ de **2** selon:



Le chlore ainsi libéré oxyde le composé initial **1** selon:



Dans les deux cas, on obtient globalement les mêmes espèces: $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ (réductible en E_1), Cp_2NbCl_3 et Cp_2NbCl^+ (réductibles en E_2). Cependant, un argument supplémentaire est en faveur de la seconde hypothèse; le composé **2** ($\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$) est stable à l'état cristallisé. En solution dans le THF en présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, **2** évolue lentement. Cette évolution s'accompagne d'une diminution de la vague E_1 et de l'apparition des vagues de réduction E_2 et d'oxydation E' (Fig. 3).

Dans le même temps, par analyse en RPE, le spectre caractéristique de **1** apparaît. Cette transformation correspond donc globalement à une réduction puisque l'on passe du composé de niobium(V): $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ au composé de niobium(IV): Cp_2NbCl_2 .

Nous tentons actuellement de préciser les différentes étapes de cette évolution qui semble dépendre directement de la nature du solvant. En effet, dans l'acétonitrile, **2** est stable et aucune évolution chimique ne se manifeste après plusieurs heures.

L'élimination réductrice d'un atome de chlore que nous proposons à partir de $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ ne semble pas avoir été envisagée dans le cas des complexes dicyclo-

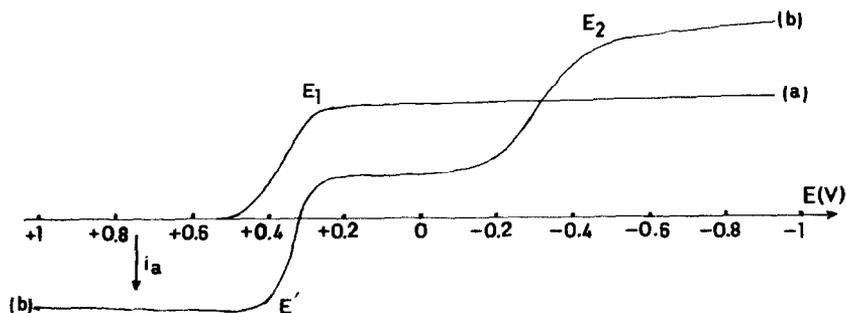


Fig. 3. Voltammogrammes de $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}_2^+\text{PF}_6^-$ sur électrode tournante de platine dans le tétrahydrofurane. (a) voltammogramme initial, (b) après 2 h.

pentadiényles du niobium. Toutefois, dans des études récentes qui portent sur l'électrochimie de composés Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W) [4], les auteurs utilisent ce concept pour expliquer leurs résultats.

Bien que le mécanisme de ce type de réaction n'ait pas encore été totalement élucidé, on peut cependant constater que $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ (complexe cationique à haut degré d'oxydation) présente les caractéristiques communes aux molécules qui peuvent donner lieu à une réaction "OXIRE" (Oxydatively Induced Reductive Elimination) [4,5].

Références

- 1 A. Antiñolo, M. Fajardo, A. Otero et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 35.
- 2 A. Fakhri, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C8.
- 3 A. Fakhri, Y. Mugnier, R. Broussier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.
- 4 J.C. Kotz, W. Vining, W. Coco, R. Rosen, A. Romao Dias et M.H. Garcia, *Organometallics*, 2 (1983) 68.
- 5 J.P. Collman et L.S. Hegedus, *Principles and applications of organo-transition metal chemistry*, University Science Book, Mill Valley; Chem. Abstr., (1980) 236.