

Réaction de transfert électronique sur le chlorure de tris(hexaméthylidisilylamido)uranium(IV)

S. Renaud, A. Dormond, L. Roullier et Y. Mugnier

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33),
 Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 1 décembre 1987)

Abstract

One-electron reduction of $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ (**1**) in tetrahydrofuran (THF) on a mercury electrode yields the corresponding uranium(III) anionic species $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}^-$ which is relatively stable at room temperature. **1** appears to be coordinated with a THF molecule or dimeric in benzene solution.

Résumé

La réduction monoélectronique dans le tétrahydrofuranne (THF) sur électrode de mercure de $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ (**1**) conduit au complexe anionique d'uranium(III): $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}^-$ relativement stable à température ambiante. **1** apparaît en solution comme un dimère ou bien coordonné avec une molécule de THF.

Introduction

La chimie des complexes organométalliques d'uranium(III) connaît un développement beaucoup plus lent que celui des composés d'uranium(IV) malgré leur intérêt tant synthétique que catalytique [1]. Ces molécules ne sont en effet accessibles qu'à partir d'un groupe relativement restreint de précurseurs et deux voies d'accès peuvent être envisagées: (i) réduction directe de complexes de l'uranium(IV) et (ii) préparation au départ du synthon UCl_3 [2].

C'est ainsi que le tris(hexaméthylidisilylamido)uranium(III) $U(N(\text{Me}_3\text{Si})_2)_3$ est obtenu par condensation de l'(hexaméthylidisilyl)amidure de sodium sur UCl_3 dans le tétrahydrofuranne [3]. Nous nous sommes proposés de préparer électrochimiquement des complexes de l'uranium(III) au départ de $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ (**1**).

Résultats et discussion

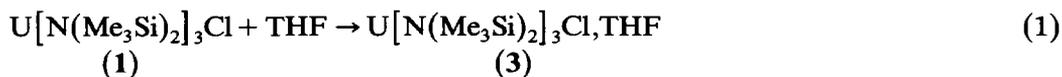
Les études électrochimiques ont été effectuées dans le tétrahydrofuranne (THF) en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 0.2 M) comme électrolyte support, sur électrode de mercure [4*,5*]. Dans ces conditions, au départ de **1**, deux vagues de réduction *A* et *B* et une vague d'oxydation *E*** sont observées. La hauteur relative des vagues *A* et *B* dépend de la concentration (Fig. 1). La vague *B* a une intensité très faible, qui augmente ensuite avec la concentration puis atteint une valeur limite, tandis que l'intensité de la vague *A* croît normalement. Cependant, dans tous les cas, la somme des courants des vagues *A* et *B* reste sensiblement égale à l'intensité de la vague *E*.

Ces résultats pourraient s'interpréter par des processus du type ECE, mais il est également possible d'envisager l'existence de deux espèces en équilibre. Par ailleurs, la coulométrie indique que la réduction globale (au potentiel de la vague *B*) est monoélectronique.

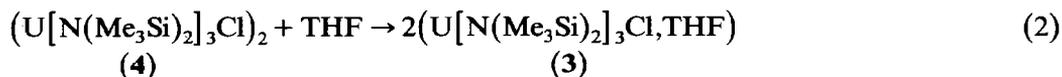
Le spectre de RMN de **1**, relevé dans le THF (conditions de l'étude électrochimique), montre un singulet large à -6.50 ppm et un singulet de très faible intensité vers -2.70 ppm. Dans C_6D_6 , on note pour **1** un singulet élargi à -2.20 ppm [6]. L'addition progressive de THF à la solution benzénique de **1** n'entraîne pas de modification du signal avant une teneur en THF voisine de 50%. A ce stade, le signal à -6.50 ppm apparaît et son intensité augmente avec la concentration en THF tandis que le signal vers -2.2 ppm décroît.

L'influence du THF, en analyse RMN, permet d'envisager, pour le complexe dont le signal est situé à -6.50 ppm, l'une des deux structures suivantes: $\text{U}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3^+\text{Cl}^-$, THF (**2**) et $\text{U}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$, THF (**3**).

En polarographie, l'absence de la vague d'oxydation des ions chlorures autorise à écarter la première hypothèse. La formation de **3** par coordination d'une molécule de THF à **1** selon la réaction 1 devrait avoir lieu même en présence d'une très faible quantité de THF.



Or, le signal à -6.50 ppm n'apparaît que pour une concentration en THF voisine de 50%. Au contraire, la formation de **3** peut s'interpréter, non plus par la réaction 1 mais par addition d'un excès de THF à un complexe dimère **4** (réaction 2).



Bien qu'il ait été montré antérieurement par des études de spectrométrie de masse que le composé était monomère [6], l'hypothèse du dimère **4** en solution semble la plus probable [7*]. Elle rend compte en particulier de l'influence du THF: une forte concentration de THF est nécessaire pour que la réaction 2 ait lieu; l'échange rapide

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

** La vague *E* qui correspond à la transformation $\text{U}^{\text{IV}}-\text{U}^{\text{V}}$ sera étudiée ultérieurement.

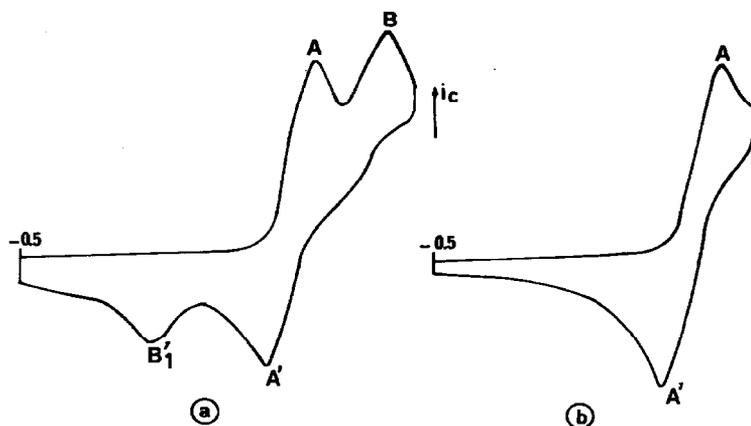


Fig. 1. Voltammogramme de $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ dans le tétrahydrofurane sur électrode de mercure. Potentiel initial: -0.5 V. Vitesse de balayage: 500 mV s^{-1} . Etendue de potentiel: (a) 1.9 V, (b) 1.55 V.

THF libre \rightleftharpoons THF coordonné entraîne l'absence de déplacement des signaux des protons THF en RMN. La présence des deux complexes **3** et **4** (**3** étant le complexe majoritaire) permet d'expliquer les deux singulets observés en RMN et les deux vagues polarographiques de réduction: la vague *A* est attribuable à la réduction de **3** et la vague *B* à celle de **4** [8*].

Par voltammétrie cyclique sur électrode à goutte pendante de mercure, lorsque le balayage des potentiels est inversé après le pic *B*, deux pics d'oxydation *A'* et *B'₁* sont observés (Fig. 1a) quelle que soit la vitesse de balayage des potentiels (de 100 mV s^{-1} à 500 V s^{-1}). Selon la concentration utilisée, des perturbations, probablement dues à des phénomènes d'adsorption, apparaissent sur les pics *A'* et *B'₁*. Par inversion des potentiels avant le pic *B*, seul le pic *A'* subsiste au balayage retour (Fig. 1b). Les pics *A*–*A'* présentent les caractéristiques essentielles d'un système réversible [9]. Aucune influence de ligands fortement coordinants tels l'oxyde de triphénylphosphine n'est observée sur les voltammogrammes.

Des électrolyses à des potentiels correspondants aux pics *A* ou *B* [10*] consomment un Faraday. Le polarogramme de la solution violette obtenue par électrolyse montre à un potentiel voisin de *B'₁* un courant anodique très intense (Fig. 2). A des potentiels plus positifs, la vague *E* initiale subsiste. Quelles que soient les conditions opératoires, la vague d'oxydation *A'* n'est pas observée après électrolyse. Sur électrode de platine, le voltammogramme présente les vagues d'oxydation *B'₁* et *E* (Fig. 2c).

Le spectre RMN de la solution d'électrolyse montre un singulet à -5.5 ppm. L'oxydation au potentiel de *B'₁* selon un processus monoélectronique redonne les deux vagues *A* et *B*.

Au départ du complexe **3**, la fixation d'un électron conduit réversiblement au dérivé anionique d'uranium(III) $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl,THF}^-$ (**5**), oxydable en *A'*. L'absence de la vague d'oxydation *A'* après électrolyse est attribuable soit à une réaction de transfert électronique de **5** sur le dimère **4**, soit plus probablement à une évolution lente de **5**. Cette évolution peut a priori correspondre à l'une des trois possibilités suivantes:

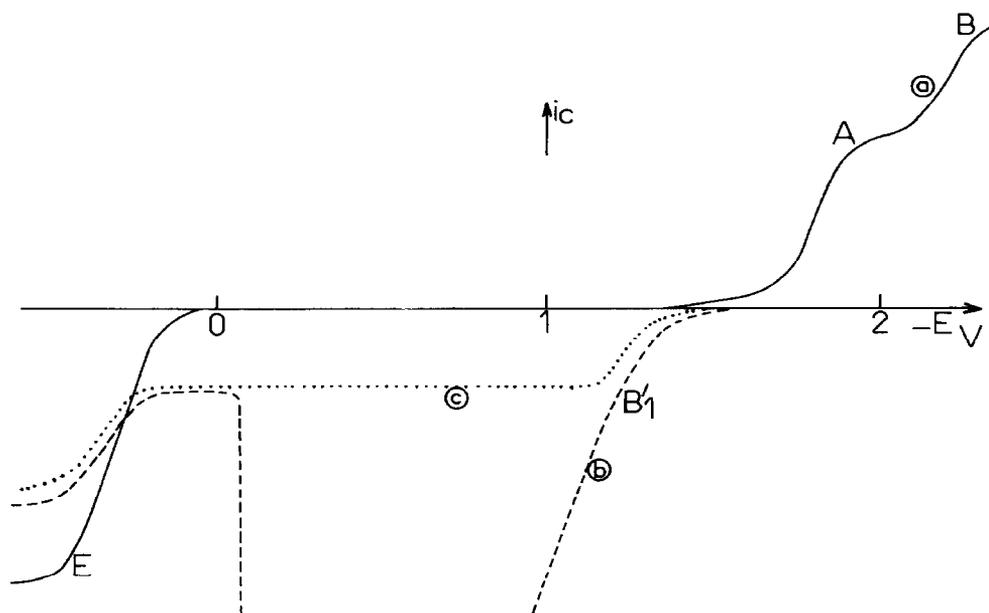
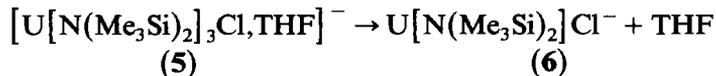
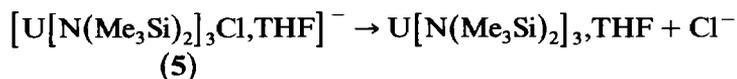


Fig. 2. Polarogrammes (courant moyen) de $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ dans le tétrahydrofuranne. (a) initial, (b) après réduction monoélectronique, (c) voltammogramme de la solution électrolysée sur électrode tournante de platine.

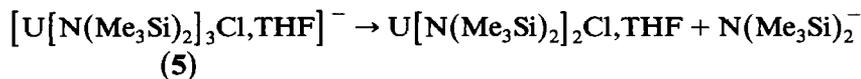
(i) perte du ligand THF



(ii) perte de l'ion chlorure



(iii) perte d'un ion $N(\text{Me}_3\text{Si})_2^-$



La formation du complexe neutre $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3, \text{THF}$ (voie ii) ne peut être retenue car ce complexe préparé chimiquement présente des caractéristiques RMN différentes de celles que nous avons relevées pour l'espèce électrogénérée [3]. L'hypothèse du complexe neutre $(U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_2\text{Cl}, \text{THF})$ (voie iii) doit également être écartée car il a été montré que l'anion $N(\text{Me}_3\text{Si})_2^-$ réagit sur le produit initial [11,12]. L'électrolyse consommerait ainsi moins d'un Faraday.

Ces résultats militent en faveur de la formation de $U[N(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}^-$ (6) (voie i). L'entité anionique 6 est relativement stable dans le milieu d'électrolyse. Par contre, 6 se décompose rapidement quand la solution de THF est reprise par le toluène. Ce comportement est en accord avec l'existence d'une entité ionique qui n'est stable qu'en milieu polaire.

Le départ du ligand THF n'est pas surprenant: il a été en effet montré que des

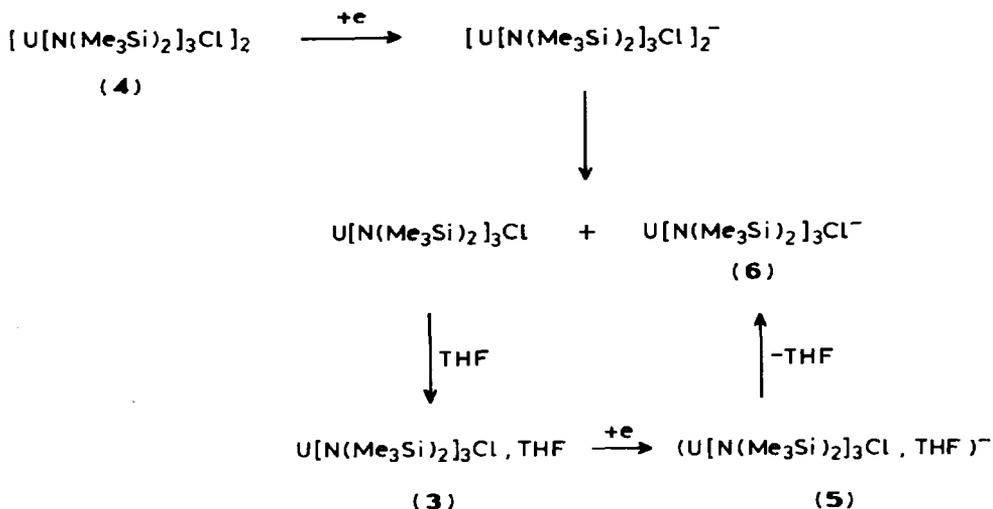


Schéma 1.

complexes de l'uranium(III), en particulier $[\text{UN}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3$, ne présentent pas de chimie de coordination [3].

La réduction du dimère **4** conduit irréversiblement au même composé anionique $\text{U}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}^-$ (**6**). La fixation de l'électron sur **4** conduit à un intermédiaire dimère anionique. Ce dérivé évolue rapidement, puisqu'en voltammétrie cyclique, aucun pic d'oxydation au potentiel du pic *B* n'est observé à 500 V s^{-1} . Cette évolution correspond à la formation de l'anion **6** et de $\text{U}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ qui, au potentiel du pic *B*, est réduit en **6**. Globalement, la réduction du dimère correspond à la fixation de deux électrons (Schéma 1).

Après électrolyse, la morphologie particulière de la vague B'_1 sur électrode de mercure doit être associée à des phénomènes d'adsorption voire à la formation de complexes organomercuriques. Le même comportement polarographique est observé avec l'anion $\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2^-$ à des potentiels voisins. Nous avons précédemment rejeté l'hypothèse de l'obtention de $\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2^-$ au départ de l'anion $[\text{U}(\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2)_3\text{Cl} \cdot \text{THF}]^-$; la similitude des voltammogrammes tend à montrer que la charge est délocalisée sur un ligand $\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2$, délocalisation qui peut être électrochimiquement induite.

Conclusion

La méthode électrochimique s'est avérée efficace dans la préparation de nouveaux complexes d'uranium(III), ainsi que nous l'avons déjà montré pour les dérivés cyclopentadiényles de l'uranium [13,14].

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte. Les solvants sont purifiés de la manière habituelle et conservés sous argon.

$\text{U}[\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_3\text{Cl}$ est préparé selon Andersen et coll. [6].

L'électrolyte support (Fluka): hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (0.2 M) est recristallisé trois fois dans l'éthanol puis séché sous vide à + 80 °C pendant 24 h.

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe à trois électrodes Tacussel-Tipol. Les courbes intensité-potential pour les études en voltammétrie cyclique ont été obtenues sur un oscilloscope. Tektronix avec un potentiostat Tacussel PRT 30-0-1 et une unité polarographique UAP4.

Les électrolyses ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Amel 552 et la quantité d'électricité mesurée par un intégrateur Tacussel IG4. Les potentiels ont été déterminés par rapport à une électrode au calomel saturé aqueuse (ECS), séparée de la solution à analyser par une allonge frittée préalablement purgée puis remplie sous argon.

Les spectres RMN ont été relevés à l'aide d'un appareil JEOL FX 100.

Bibliographie

- 1 T.J. Marks et R.D. Ernst dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, 3 (1983) 173.
- 2 D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, Wiley, New York, 1968.
- 3 R.A. Andersen, Inorg. Chem., 18 (1979) 1507.
- 4 Sur électrode de platine, le complexe **1** n'est pas électroactif.
- 5 En l'absence de n-Bu₄NPF₆, la morphologie du spectre RMN reste inchangée, de même l'addition de mercure est sans influence.
- 6 H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin et D.H. Templeton, Inorg. Chem., 18 (1979) 1221.
- 7 La faible solubilité de **1** ne permet pas la détermination de sa masse molaire en solution benzénique.
- 8 La hauteur maximale de la vague *B* correspond à la solubilité du complexe **4**.
- 9 P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, 1965, 120.
- 10 Le faible écart entre les potentiels des pics *A* et *B* interdit l'électrolyse sélective au potentiel de *A*.
- 11 H.W. Turner, S.J. Simpson et R.A. Andersen, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2782.
- 12 S.J. Simpson, H.W. Turner et R.A. Andersen, Inorg. Chem., 20 (1981) 2991.
- 13 Y. Mugnier, A. Dormond et E. Laviron, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1982) 257.
- 14 P. Reeb, Y. Mugnier, A. Dormond et E. Laviron, J. Organometal. Chem., 239 (1982) C1.