

Preliminary communication

Étude électrochimique de complexes organométalliques

XXVII *. Électrogénération du complexe anionique



H. Nabaoui, A. Fakh, Y. Mugnier*

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

A. Antiñolo, M. Fajardo, A. Otero et P. Royo

*Departamento de Química Inorganica, Universidad de Alcalá de Henares, Campus Universitario,
 Alcalá de Henares (Spain)*

(Reçu le 28 octobre 1987)

Abstract

The one-electron reduction of $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ at -30°C yields the corresponding stable anion which slowly decomposes at room temperature to give $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Cl}]_2^-$.

Un aspect important de la réactivité des complexes organométalliques du niobium à bas degré d'oxydation concerne leur application dans le domaine de la catalyse et de l'activation de molécules organiques [1]. Ainsi, nous avons montré récemment [2] que l'action des anions intermédiaires $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2^-$ et $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_3^-$ sur le dioxyde de carbone conduisait, entre autres, à la formation du complexe carbonylé $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{CICO}$; aucune réactivité n'est mise en évidence lorsque l'on oppose le gaz carbonique aux complexes neutres du niobium(III) $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{CIL}$ (L = phosphine ou phosphite). Il s'avère donc essentiel de disposer de synthons organométalliques anioniques capables de réagir sur des composés organiques présentant un centre électrophile.

Nous avons donc entrepris l'étude de la réduction électrochimique du complexe du niobium(IV) $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ (**1**); l'effet attracteur [3] du groupe SiMe_3 porté par le coordinat cyclopentadiényle devrait augmenter la stabilité de l'espèce réduite par rapport à celle du dérivé non substitué $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2^-$.

* Partie XXVI, voir réf. 2.

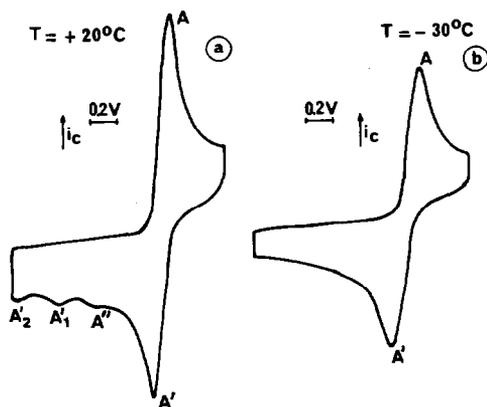


Fig. 1. Voltammogrammes de $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ dans le tétrahydrofurane sur électrode de platine. Potentiel initial 0 V, vitesse de balayage 100 mV s^{-1} . (a) à température ambiante, (b) à -30°C .

Dans le tétrahydrofurane ($\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{PF}_6^- 0.2 \text{ M}$) sur électrode tournante de platine, 1 présente * une vague de réduction A ($E_{1/2} -1.1 \text{ V/ECS}$).

En voltammétrie cyclique, l'inversion du balayage de potentiel après A laisse apparaître quatre pics d'oxydation A' , A'' , A'_1 et A'_2 . Une diminution de la température ou une augmentation de la vitesse de balayage accroît l'intensité relative du pic A' (Fig. 1a). A -30°C , on observe uniquement le pic A' (Fig. 1b).

Une électrolyse au potentiel de A à température ambiante consomme 1 F et le voltammogramme de la solution obtenue montre les trois vagues A' , A'_1 et A'_2 (Fig. 2). Aucun signal n'apparaît par analyse RPE.

Si l'électrolyse est conduite à -30°C , après consommation d'une quantité d'électricité équivalente à un électron, on n'obtient que la vague d'oxydation A'

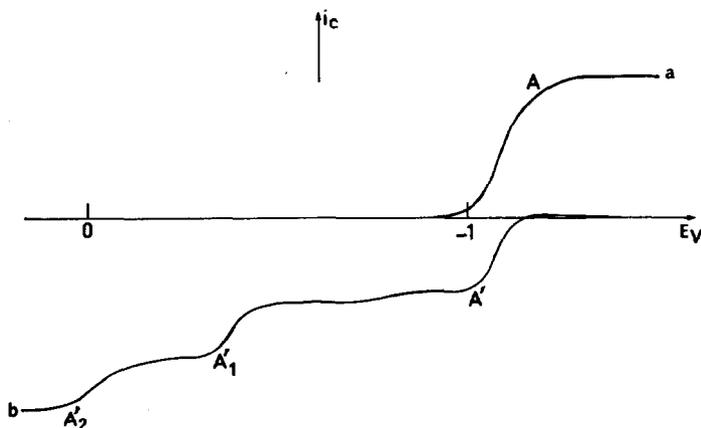


Fig. 2. Voltammogrammes de $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ dans le tétrahydrofurane sur électrode tournante de platine. (a) avant réduction, (b) après réduction monoélectronique à température ambiante.

* Dans le domaine anodique apparaît une vague d'oxydation ($E_{1/2} +0.27 \text{ V}$) qui correspond à la réaction $\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{V}}$.

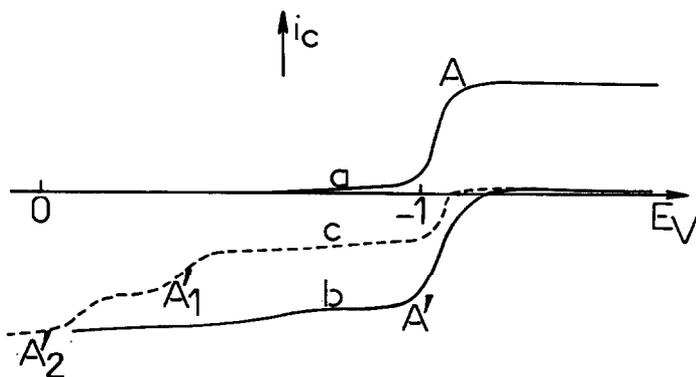
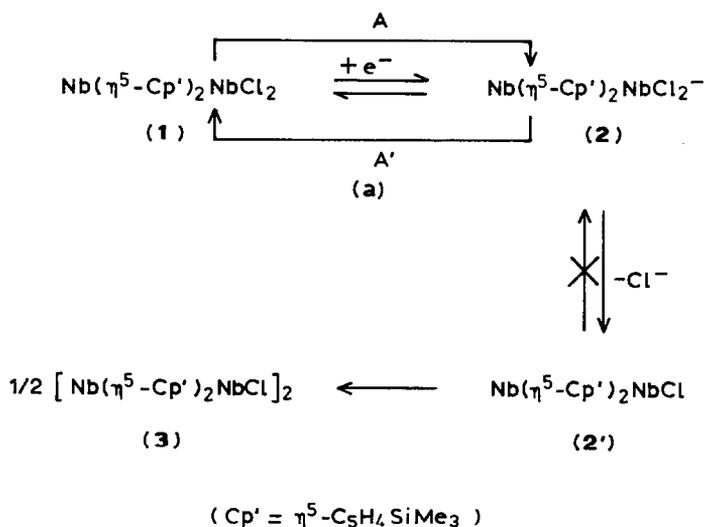


Fig. 3. Voltammogrammes de $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ dans le tétrahydrofurane sur électrode tournante de platine. (a) avant réduction à -30°C , (b) après réduction monoélectronique à -30°C , (c) après évolution à température ambiante.

(Fig. 3b). La réoxydation au potentiel de cette vague redonne quantitativement, selon un processus monoélectronique, le produit initial caractérisé par son spectre en analyse RPE.

A -30°C , le produit oxydable en A' est stable puisqu'il n'y a aucune modification des voltammogrammes après plusieurs heures. Au contraire, si la température s'élève, la voltammétrie sur électrode tournante montre une diminution de la vague A' tandis que les vagues A'₁ and A'₂ apparaissent (Fig. 3c).

Nous avons préparé le complexe neutre $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]_2$ (3) par réduction chimique [4] (Na/Hg) de 1. En solution dans le THF, 3 présente les deux vagues d'oxydation A'₁ et A'₂.



Ces résultats indiquent que la fixation de l'électron sur **1** conduit * à l'anion **2** de configuration $d_2 \text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2^-$ stable à -30°C . En effet, l'hypothèse de la formation d'un complexe neutre du niobium(III), lequel devrait être oxydable en A' selon un processus pseudoréversible [5] (mécanisme CE), n'est pas compatible avec les résultats précédents. D'autre part, la modification des voltammogrammes de **1** en fonction de la vitesse de balayage et de la température mais également l'invariance des courbes i-E de **3** en présence d'ions chlorures (LiCl) indiquent que **2** est obtenu:

A température ambiante, **2** évolue lentement en **3**. Cette évolution s'effectue probablement par la formation intermédiaire de l'espèce coordinativement insaturée $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{NbCl}$ (**2'**). La durée de vie de **2'** est relativement courte puisqu'on observe uniquement son oxydation (pic A'') en voltammétrie cyclique.

En présence de dioxyde de carbone, la modification des voltammogrammes est beaucoup plus importante que dans le cas du dérivé non substitué.

Remerciements. Les auteurs remercient le Dr. L. Roullier pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Bibliographie

- 1 J.A. Labinger dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, Vol. 3, 1982, p. 559.
- 2 A. Fakhr, Y. Mugnier, B. Gautheron et E. Laviron, *Nouveau J. de Chimie*, soumis pour publication.
- 3 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert et C.R.C. Milne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 180.
- 4 A. Antiñolo, S. Garcia-Lledo, J. Martinez de Ilarduya et A. Otero, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 5 Y. Mugnier, C. Moïse et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 61; Y. Mugnier, A. Fakhr, A. Fauconet, C. Moïse et E. Laviron, *Acta Chem. Scand.*, B, 37 (1983) 423; E. Laviron et L. Roullier, *J. Electroanal. Chem.*, 186 (1985) 1.
- 6 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.

* Dans le cas du dérivé $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$, il n'a pas été possible dans les conditions de basse température (-30°C) d'obtenir l'anion correspondant [6].