

Etude électrochimique de complexes organométalliques

XXX *. Caractéristiques électrochimiques de $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_2\text{S}$ ($\text{S} = \text{N}, \text{N}$ -diméthylformamide) généré par réduction monoélectronique de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$

A. Fakhr, H. Nabaoui, Y. Mugnier, L. Roullier, R. Broussier, B. Gautheron
 et E. Laviron

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

(Reçu le 1 septembre 1988)

Abstract

The one-electron reduction of $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ in *N,N*-dimethylformamide (S) yields the dimeric species $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_2\text{S}$, which is relatively stable at -30°C .

Résumé

La réduction monoélectronique de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ dans le *N,N*-diméthylformamide (S) conduit au complexe dimère $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_2\text{S}$ relativement stable à -30°C .

Nous avons montré récemment que, dans le tétrahydrofurane, l'action des anions $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2^-$ 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 carbonyle $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{ClCO}$. Ce dernier, qui est inactif vis-à-vis du CO_2 , interdit tout processus catalytique [1].

Il nous est donc apparu essentiel de chercher si d'autres conditions opératoires s'avèreraient plus favorables à l'étude de cette activation. Dans le *N,N*-diméthylformamide, la modification des courbes intensité-potentiel de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ (**1**) en présence de dioxyde de carbone est beaucoup plus importante à température ambiante que celle observée dans le tétrahydrofurane. Afin de préciser la nature de l'espèce active vis-à-vis du CO_2 , nous avons entrepris l'étude du comportement

* Partie XXIX voir réf. 9.

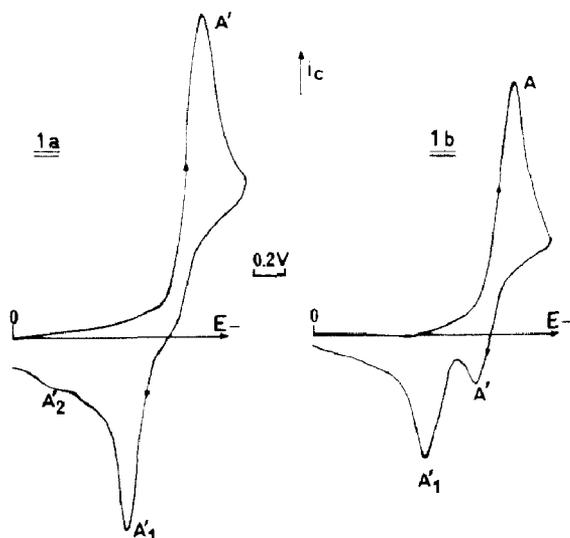


Fig. 1. Voltammogrammes de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ sur électrode de platine. Potentiel initial: 0 V; vitesse de balayage 0.5 V s^{-1} ; (1a) à température ambiante; (1b) à $t = -30^\circ\text{C}$.

électrochimique de **1** dans le *N,N*-diméthylformamide sous argon ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.2 mole).

Résultats et discussion

Sur électrode tournante de platine, **1** présente une vague d'oxydation * E' ($E_{1/2} = +0.31 \text{ V}$) et une vague de réduction A ($E_{1/2} = -1.1/\text{ECS}$).

En voltammétrie cyclique, l'inversion du balayage de potentiel après le pic A fait apparaître deux pics d'oxydation A'_1 et A'_2 . L'intensité de A'_2 est faible par rapport à celle de A'_1 (Fig. 1a). Si l'étude est effectuée à -30°C , on observe un pic supplémentaire A' et la disparition de A'_2 (Fig. 1b).

On retrouve les deux pics A' et A'_1 à température ambiante par addition d'ions chlorures dans le milieu ($n\text{-Bu}_4\text{NCl}$) (Fig. 2). L'intensité de A'_1 relativement à celle de A' augmente avec la vitesse de balayage.

Une électrolyse de **1** à -30°C au potentiel de la vague A consomme 1e. La voltammétrie sur électrode tournante de la solution obtenue montre les vagues d'oxydation A'_1 et E' (Fig. 3b). Si l'on effectue un prélèvement à basse température, l'analyse par spectroscopie de RPE ne révèle initialement aucun signal, puis lorsque la température s'élève, le spectre caractéristique de **1** apparaît. Par voltammétrie, cette évolution rapide se manifeste par une diminution de A'_1 , l'apparition de A'_2 et de A (réduction de **1**) (Fig. 3c). La hauteur de A est sensiblement égale à la moitié de celle de la vague initiale.

À température ambiante, une seconde évolution plus lente est mise en évidence: la vague A'_2 disparaît complètement sans modification de la vague A (réduction de **1**) (Fig. 3d); à des potentiels plus cathodiques apparaît une vague de réduction située vers -2.4 V .

* La vague E' correspond à la transformation $\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{V}}$.

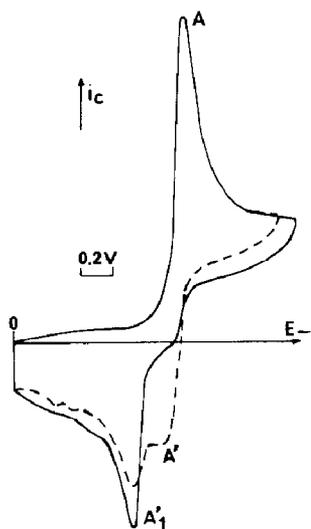


Fig. 2. Voltammogrammes de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ sur électrode de platine. Potentiel initial 0 V; vitesse de balayage 0.5 V s^{-1} ; (—) dans le N,N -diméthylformamide; (---) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$.

La comparaison des voltammogrammes avant électrolyse et après évolution complète indique que l'on récupère sensiblement la moitié de **1**.

L'instabilité importante du complexe électrogénéré à basse température ne permet pas, a priori, de déterminer sa nature exacte par une étude spectroscopique et analytique. Cependant, les résultats électrochimiques (réduction monoélectronique de **1**) et l'absence de signal en RPE permettent d'envisager la formation d'un complexe du Nb^{III} . D'ailleurs, l'oxydation monoélectronique du complexe obtenu redonne quantitativement **1** dont on retrouve la vague d'oxydation E' (Fig. 3b).

Puisque le produit formé s'oxyde en A'_1 et que l'on ne retrouve pas cette vague en opérant dans des conditions différentes (tétrahydrofurane par exemple), on peut penser que le solvant est coordonné à l'atome métallique.

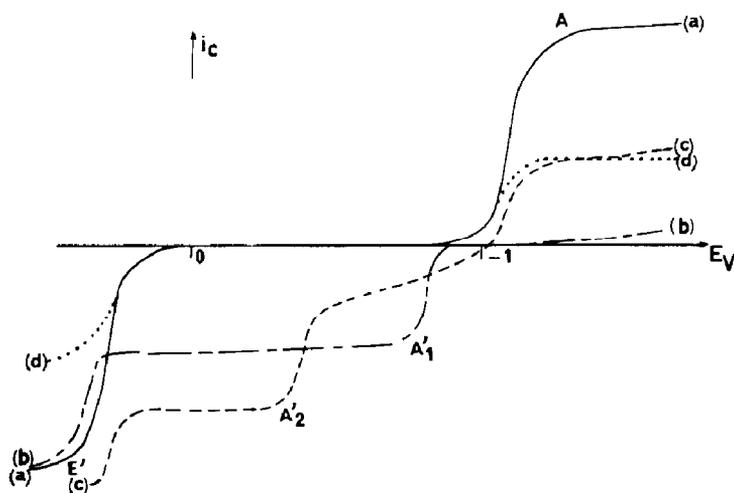
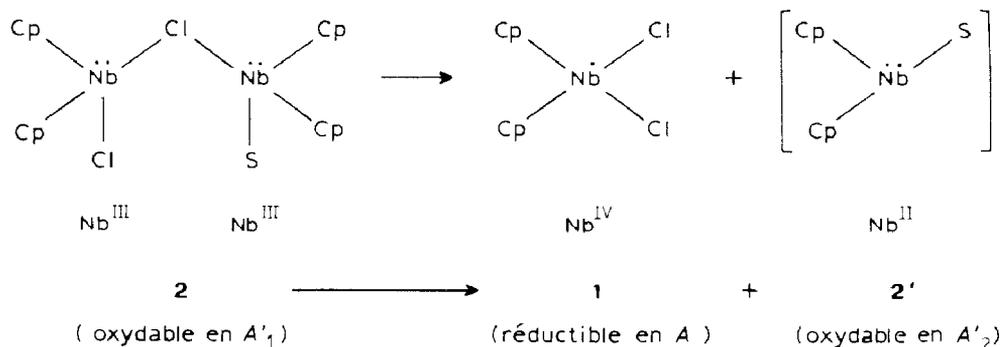


Fig. 3. Voltammogrammes sur électrode tournante de platine de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ dans le N,N -diméthylformamide; (a) à température ambiante; (b) après réduction monoélectronique à -1.4 V à -30°C ; (c) après élévation de la température de -30°C à $+20^\circ\text{C}$; (d) après évolution à température ambiante.

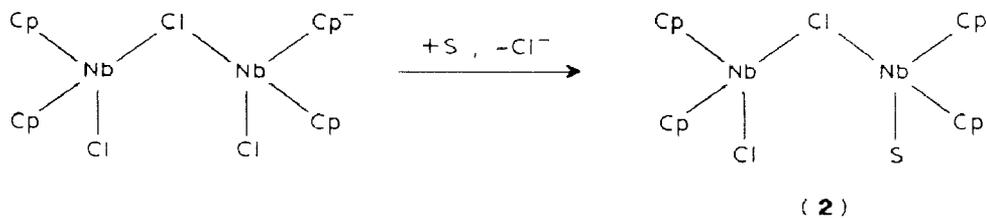
La formation d'un complexe monomère de type $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{ClS}$ ($\text{S} = N, N$ -diméthylformamide) ne permet pas d'interpréter l'ensemble des résultats. Un tel complexe dont l'environnement électronique autour de l'atome métallique atteint 18e devrait être particulièrement stable comme dans le cas des dérivés $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{CIL}$ ($\text{L} = \text{phosphine, phosphite, CO}$) [2]. De tels complexes s'oxydent d'ailleurs à des potentiels moins négatifs que celui qui caractérise le pic A'_1 [3,4].

Au contraire, l'hypothèse de la formation d'un complexe binucléaire $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_2\text{S}$ (**2**) dans lequel un atome de chlore assemble les deux atomes métalliques rend compte tout particulièrement de l'évolution observée: la formation de 50% de **1** prouve l'existence du motif $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cl}_2$ dans le complexe **2**.

Puisque **2** est un dérivé du Nb^{III} , la formation de **1** (Nb^{IV}) à partir de **2** implique que l'autre complexe formé **2'** (oxydable en A'_2) soit un dérivé du Nb^{II} .



Certains complexes dimériques par pont chlore ont déjà été décrits dans cette série. C'est notamment le cas du complexe neutre $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_3$ [5] et de son anion $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_3^-$ [6]. Enfin, un argument supplémentaire à la formation de **2** est apporté par l'expérience suivante: nous avons généré à basse température dans le tétrahydrofurane le dérivé anionique $\text{Nb}_2(\eta^5\text{-Cp})_4\text{Cl}_3^-$ qui s'oxyde en A' [6]. L'addition de N, N -diméthylformamide (S) à basse température conduit à **2** oxydable en A'_1 . Cette réactivité correspond à une substitution d'un ion chlorure par une molécule de solvant selon:



Le complexe **2'** obtenu par évolution chimique de **2** peut être également préparé quantitativement par réduction électrochimique de **1** à température ambiante. Le processus qui consomme 2e indique que **2'** est bien un complexe du Nb^{II} . Il correspond au niobiocène probablement coordonné à une ou deux molécules de solvant.

Instable dans les conditions opératoires, **2'** conduit à un complexe réductible vers -2.4 V. Ce complexe est très probablement le dihydrure $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Cp}_2\text{Nb}_2\text{H}_2$ (**3**) lequel peut être obtenu également par réarrangement de $\text{Nb}(\eta^5\text{-Cp})_2$ généré par réduction chimique [7,8] de **1**.

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 a été mesurée par un intégrateur Tacussel IG4. Les potentiels ont été déterminés par rapport à une électrode au calomel saturé aqueuse (ECS). Elle est séparée de la solution à analyser par une allonge frittée préalablement purgée puis remplie sous argon.

References

- 1 A. Fakhr, Y. Mugnier, L. Roullier, R. Broussier, B. Gautheron et E. Laviron, *New J. Chem.*, 213 (1988) 12.
- 2 R. Serrano et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 33 et ref. citées.
- 3 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C8.
- 4 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 201.
- 5 A. Antinolo, M. Fajardo, A. Otero et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.
- 6 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.
- 7 D.A. Lemenovskii, V.P. Fedin, A.V. Aleksandrov, Yu.L. Slovohotov et Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 257; F.N. Tebbe et G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3793; A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, V.P. Fedin et D.A. Lemenovskii, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 245 (1979) 609.
- 8 D.A. Lemenovskii, J.E. Nifant'ev, I.F. Urazowski, E.G. Perevalova, T.V. Timofeeva, Yu.L. Slovokhotov et Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 31.
- 9 S. Renaud, A. Dormond, L. Roullier et Y. Mugnier, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 71.
- 10 R. Broussier, H. Normant et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 337.