

PREPARATION DE COMPLEXES DICYCLOPENTADIENYLIQUES DISSYMETRIQUES DU NIOBIUM(IV)

R. BROUSSIER, J.D. OLIVIER et B. GAUTHERON

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

(Reçu le 1er octobre 1980)

Summary

Dicyclopentadienyl derivatives of niobium(IV) containing two different cyclopentadienyl ligands have been synthesized. The products obtained are characterised by mass and EPR spectroscopy and by elemental analysis. Starting from NbCl_5 , unequivocal selective routes proceed via monocyclopentadienyl complexes. The possibility of selectively obtaining several $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ compounds from $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$ and a heptane suspension of NbCl_5 is presented. Evidence is given for formation of a monocyclopentadienyltrichloroniobium(IV) moiety either by reduction of $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ with aluminium or stannous chloride in acetonitrile or by monosubstitution of niobium tetrachloride with $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$.

Résumé

Divers dérivés dicyclopentadiényliques du niobium(IV) contenant deux ligands cyclopentadiényles différents ont été synthétisés. Leur caractérisation est effectuée par spectroscopie de masse, résonance paramagnétique électronique et analyse élémentaire. Au départ de NbCl_5 , les voies d'accès sélectives et univoques utilisent comme intermédiaire des complexes monocyclopentadiényliques. On montre qu'il est possible d'obtenir sélectivement divers complexes $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ à partir de $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$ et d'une suspension de NbCl_5 dans l'heptane. La formation de trichlorure de monocyclopentadiénylniobium (IV) a été mise en évidence dans la réduction de $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ par l'aluminium ou le chlorure stanneux en milieu acétonitrile et dans la monosubstitution du tétrachlorure de niobium au moyen de $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$.

Introduction

Le développement de la chimie associée aux dérivés dicyclopentadiényliques du niobium est essentiellement limité à l'étude de la réactivité de complexes

disubstitués symétriquement, du type $(\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$, et de leurs dérivés. L'existence de ce pôle de développement s'explique en partie, nous semble-t-il, par la facilité d'accès aux matières premières (pentachlorure de niobium et anion cyclopentadiényle) et par la simplicité de la préparation.

A notre connaissance, aucune voie d'accès simple et univoque à des structures dissymétriquement substituées du type $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{NbCl}_2$ ou $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$ n'a été décrite.

On remarque d'ailleurs une grande dispartité dans l'étude des systèmes comparables, symétriques et dissymétriques, pour les métaux de transition voisins. Pour ces métaux, les voies d'accès aux dérivés mixtes $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{MCl}_2$ ont été largement explorées (Ti, Zr, Hf, V [1]) et il apparaît que l'obtention de ces dérivés n'est pas simple et immédiate. On obtient généralement un mélange de complexes symétrique et dissymétrique dont il convient de séparer les constituants.

Nous avons tenté de dégager des voies d'accès simples et univoques à la famille des complexes du niobium(IV) dissymétriquement disubstitués à partir du pentachlorure de niobium commercial.

Résultats et discussion

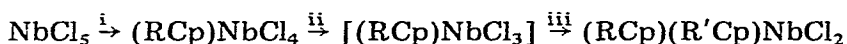
Nous avons montré [2] l'existence de complexes du type $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$ dans l'action d'un mélange en quantités équivalentes des deux organolithiens $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ et $\text{R}'\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ sur NbCl_5 . Cependant, le mélange réactionnel renferme également les dérivés symétriques $(\text{RCp})_2\text{NbCl}_2$ et $(\text{R}'\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$ et nous n'avons pu réaliser la séparation de ces différents composés.

Si l'on examine l'ensemble des données de la littérature, on constate que le problème de la limitation du degré de substitution du pentachlorure de niobium, quand le réactif provoque simultanément la réduction du métal, n'est pas résolu: on observe au moins une disubstitution.

En conséquence, la réalisation de notre objectif doit satisfaire certaines contraintes: a priori le chemin réactionnel doit comporter trois stades (une réduction et deux monosubstitutions) et la première étape doit nécessairement éviter la simultanéité des processus de substitution et de réduction de l'atome métallique. Ces contraintes autorisent cependant une certaine liberté dans le choix de l'ordre de succession des différentes étapes clés de la transformation.

Nous avons exploré différentes voies susceptibles de conduire aux complexes cherchés.

Voie 1. Substitution-réduction-substitution



(i) $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$

(ii) Al ou SnCl_2 , CH_3CN ; Al, THF

(iii) $\text{R}'\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$

$\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

(i) *Substitution*. Green et coll. [3] ont mis en évidence la possibilité de préparer les composés $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-Bu}$) en opposant dans le toluène, en quantité stœchiométrique, NbCl_5 et $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$. Le produit formé, très peu soluble, précipite immédiatement et les forts rendements observés indiquent qu'apparemment la seule réaction qui se produit est une réaction de monosubstitution conduisant à un complexe diamagnétique sans contamination par des produits de réduction.

Le mode opératoire proposé par Green n'est pas applicable lorsque $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$. En effet, dans le toluène, la réaction entre NbCl_5 et $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$ ne s'accompagne d'aucune précipitation et on observe, par analyse en RPE, la formation de quantités non négligeables de dérivés mono- et disubstitués du niobium(IV). Toutefois, le produit attendu $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCpNbCl}_4$ peut être séparé des produits secondaires par des extractions répétées à l'éther mais le rendement ne dépasse pas 20%.

Ce résultat nous a conduit à effectuer l'analyse en RPE après dissolution dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane, des insolubles obtenus, pour $\text{R} = \text{H}$ et CH_3 , dans la réaction en milieu toluénique. Cette analyse révèle également l'existence, en faible quantité, d'espèces paramagnétiques, en particulier de $(\text{RCp})_2\text{NbCl}_2$. Ces espèces sont présentes dans l'insoluble réactionnel et ne résultent pas d'une décomposition ultérieure. En effet, on ne décèle aucun paramagnétisme après dissolution d'un échantillon analytiquement pur de $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$ dans le tétrahydrofurane ou l'acétonitrile.

Pour éviter les difficultés liées à la purification des bruts de réaction, nous avons recherché des conditions opératoires plus sélectives et communes à la synthèse de l'ensemble des espèces $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$.

Les tétrachlorures de cyclopentadiénylniobium sont préparés en utilisant l'heptane comme solvant réactionnel. La réaction de substitution ne s'accompagne alors d'aucune réduction des espèces métalliques. La transformation est quantitative pour $\text{R} = \text{H}$ et CH_3 ; mais pour $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, le produit attendu est contaminé cette fois par des impuretés diamagnétiques qui s'éliminent par lavage à l'éther du brut réactionnel et que nous n'avons pas identifiées. Le rendement en dérivé monocyclopentadiénylique du niobium(V) atteint, dans ce dernier cas, 70%.

Les solides obtenus sont solubles dans CD_3SOCD_3 et ils présentent une stabilité suffisante pour permettre le relevé d'un spectre de RMN. A notre connaissance, cette possibilité immédiate et aisée de caractérisation des tétrachlorures de cyclopentadiénylniobium(V) n'avait pas encore été présentée: CpNbCl_4 6.25s; $\text{H}_3\text{CCpNbCl}_4$ 2.05s (3); 5.93m (4); $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCpNbCl}_4$ 1.25s (9); 5.88m (2), 6.25m (2).

Le traitement d'une suspension de NbCl_5 dans l'heptane avec deux équivalents de $\text{H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$ donne exclusivement, si le temps de réaction n'excède pas une journée, le dérivé monosubstitué du niobium(V). Ce résultat doit être souligné puisque l'on sait [3] que la même réaction effectuée sur une solution de NbCl_5 dans le toluène conduit, après 3 h seulement, au dérivé disubstitué du niobium(IV) avec un rendement de 80% et constitue une méthode de préparation très convenable pour ce composé.

(ii) *Réduction*. La formation d'espèces réduites du monocyclopentadiénylniobium, $(\text{Cp})\text{NbCl}_4$, a été décrite par plusieurs auteurs: la réduction par le

magnésium permet d'obtenir un dérivé du niobium(III) [4,5], la réduction par le dichlorure d'éthylaluminium conduit à un dérivé du niobium(IV) [5,6] et l'utilisation du sodium ou de l'aluminium en présence de chlorure mercurique amène à un niobium(I) [7,8]. Il convient de remarquer que ces expériences ont toutes été conduites en présence d'une molécule coordinante, phosphine ou monoxyde de carbone, formant un adduit avec le produit final.

Pour notre part, nous avons recherché des conditions expérimentales qui, tout en gardant une bonne spécificité, ne nécessitent pas l'emploi d'un ligand secondaire autre que le solvant. La réduction effectuée soit dans l'acétonitrile par l'aluminium ou le chlorure stanneux, soit dans le tétrahydrofurane permet la réduction spécifique du niobium(V) en niobium(IV).

L'examen en RPE, à température ambiante, des solutions obtenues montre un décuplet de raies caractéristiques du niobium(IV). Nous présentons, ci-dessous, les valeurs des paramètres spectraux g et $a(\text{Nb})$ dans l'acétonitrile:

$[(\text{RCp})\text{NbCl}_3]$	g	$a(\text{Nb})$ (G)
$\text{R} = \text{H}$	1.969	138.7
$\text{R} = \text{CH}_3$	1.969	138.6
$\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.971	139

Dans chaque cas, la morphologie du spectre est compatible avec l'existence d'une espèce paramagnétique unique: on constate, par exemple, la même intensité pour les dix raies et une variation linéaire de l'intervalle entre les raies. Cependant, aucun dérivé du niobium, de composition définie, n'a pu encore être isolé sous forme cristallisée et à l'état pur à partir de ces solutions. Dans ces conditions, les seules valeurs des paramètres spectraux ne permettent pas une attribution rigoureuse de la structure.

Néanmoins, les solutions obtenues sont directement utilisables pour une transformation ultérieure de l'entité paramagnétique formée et le comportement chimique de cet organoniobium s'explique raisonnablement en admettant qu'il renferme la structure de base $[(\text{RCp})\text{NbCl}_3]$.

(iii) *Substitution.* Les travaux antérieurs [9] que nous avons effectués sur les dérivés du niobium(IV) amènent deux remarques préliminaires:

A ce stade, si l'on utilise un lithien cyclopentadiénylique, la réaction de substitution n'est plus susceptible d'être perturbée par une réduction plus poussée du noyau métallique.

La proportion relative agent anionique—substrat métallique doit être très exactement égale à l'unité. En effet, l'utilisation d'un excès d'organolithien conduirait à la formation d'espèces trisubstituées du niobium.

Nous avons testé la réactivité des espèces réduites et recherché les conditions opératoires optimales directement sur les mélanges réactionnels obtenus à l'issue de l'étape précédente. La réaction de condensation est conduite, au mieux, en utilisant une quantité d'organolithien équimolaire de la quantité de $(\text{RCp})\text{NbCl}_4$. Cette observation constitue une détermination indirecte du rendement de l'étape de réduction qui semble quantitative.

Dans ces conditions, l'action de $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Li}$ conduit aux dérivés $(\text{RCp})_2\text{NbCl}_2$; ces composés, déjà connus [9], sont facilement identifiables. L'action d'un anion

TABLEAU 1

PARAMETRES RPE DE (RCp)(R'Cp)NbCl₂ ET (RCp)(R'Cp)Nb(CH₃)₂

(RCp)(R'Cp)NbCl ₂		<i>g</i>	<i>a</i> (Nb) (G)	<i>a</i> (H) (G)
R	R'			
H	CH ₃	1.977	114	
H	C(CH ₃) ₃	1.977	112.1	
CH ₃	C(CH ₃) ₃	1.977	111.6	
(RCp)(R'Cp)Nb(CH ₃) ₂				
R	R'			
H	CH ₃	1.998	86.9	6.4
H	C(CH ₃) ₃	1.999	84	6.2
CH ₃	C(CH ₃) ₃	1.999	83.5	6.0
[CH ₃ CH(C ₆ H ₅)Cp](RCp)NbCl ₂				
R				
H		1.977	113.4	
CH ₃		1.977	112.8	
C(CH ₃) ₃		1.977	111	

cyclopentadiénylique R'C₅H₄⁻, différent de celui déjà complexé, permet d'obtenir les dérivés dissymétriquement substitués attendus (RCp)(R'Cp)NbCl₂.

Il est possible d'accéder aux mêmes complexes dissymétriques selon deux protocoles opératoires différant par l'ordre d'introduction des ligands RCp et R'Cp dans la sphère de coordination du niobium. Toutefois, on note une variation sensible de la durée de la transformation. Ainsi, la formation du complexe dissymétrique est instantanée quand on oppose (H₃C)₃CC₅H₄Li à [(Cp)NbCl₃] mais elle nécessite 24 h pour être complète dans l'action de C₅H₅Li sur [(H₃C)₃CC₅H₄NbCl₃].

La structure des complexes mixtes a été établie à partir des résultats de l'analyse élémentaire, des spectres de masse et de résonance paramagnétique électronique (Tableau 1. Solvant: diméthoxyéthane).

Voie 2. Réduction/substitution/substitution

Après réduction de NbCl₅ [10], on oppose successivement, au tétrachlorure de niobium dans l'acétonitrile, une quantité stoechiométrique de RC₅H₄SnBu₃ et un équivalent de R'C₅H₄Li:



(i) Al, CH₃CN, (ii) RC₅H₄SnBu₃, (iii) R'C₅H₄Li

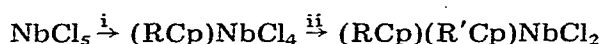
Il apparaît une transformation qui n'avait pas encore été réalisée: la monosubstitution par un ligand cyclopentadiényle d'un atome de chlore du chlorure de niobium(IV).

La spécificité de la monosubstitution n'est effective que dans l'acétonitrile et à partir de NbCl₄, 3 CH₃CN. Ainsi, l'utilisation de NbCl₄, 2 THF conduit,

quel que soit le solvant, à la formation parasite de dérivé disubstitué symétriquement et l'action directe d'un lithien cyclopentadiénylique sur NbCl_4 , 3 CH_3CN ou NbCl_4 , 2 THF conduit exclusivement au dérivé disubstitué symétriquement.

Voie 3. Substitution/substitution et réduction simultanées

L'accès au dérivé dissymétrique est possible en une seule étape à partir d'un chlorure de monocyclopentadiénylniobium(V) en utilisant l'action de deux équivalents de lithien cyclopentadiénylique:



(i) $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$, (ii) $\text{R}'\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$

Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'intermédiaire $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_3$ qui devrait se former dans l'hypothèse de deux monosubstitutions successives sur un niobium(V). En fait, on décèle, par analyse en RPE, la formation transitoire de $[(\text{RCp})\text{NbCl}_3]$ quand les substituants R et R' sont volumineux.

Finalement, comme au stade ultime des séquences réactionnelles décrites précédemment, on obtient exclusivement $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$.

L'importance et l'intérêt de ce résultat ressort de la comparaison de nos observations et de celles effectuées lors de la préparation des dichlorures symétriques $(\text{Cp})(\text{RCp})\text{MCl}_2$ à partir de $(\text{Cp})\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$ [1]). Dans ces derniers cas, la contamination par le dérivé symétrique $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ s'interprète en envisageant le déroulement simultané de plusieurs réactions accessoires: substitution entre ligands cyclopentadiényles, substitution de plusieurs atomes de chlore.

En ce qui concerne la chimie du niobium et dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, la liaison $\text{Nb}-\eta^5\text{-RCp}$ est stable pour tous les dérivés monosubstitués du niobium(IV) et -(V). Il y a exclusivement une substitution de ligand chlore par les anions cyclopentadiényles et, bien qu'il existe plusieurs groupes partants sur le métal, on observe une monosubstitution. Cette spécificité persiste quel que soit l'ordre d'introduction des ligands autour du niobium.

Remarque sur la résonance paramagnétique électronique

La présentation et l'utilisation de corrélations, paramètres structuraux—données spectrales, sont d'un usage courant dans différents domaines de la spectroscopie (RMN, IR). En ce qui concerne la résonance paramagnétique électronique des complexes cyclopentadiényliques des métaux de transition, on assiste actuellement à l'établissement des premières corrélations [11,12].

Or, nous disposons maintenant de données de RPE qui concernent un échantillonnage relativement important de dérivés dicyclopentadiényliques symétriques [9] et dissymétriques (ce travail) dichlorés ou diméthylés sur le niobium. Cet ensemble incite à tenter de dégager des relations simples entre la structure et les données spectrales.

L'examen, pour les différents motifs dicyclopentadiénylniobium, des valeurs des constantes de couplage électron-noyau métallique $a_1, a'_1, a''_1, \dots$ des dérivés dichlorés et de celles $a_2, a'_2, a''_2, \dots$ des dérivés diméthylés correspondants montre que la variation des a_1 est proportionnelle à la variation des a_2 lorsque change de

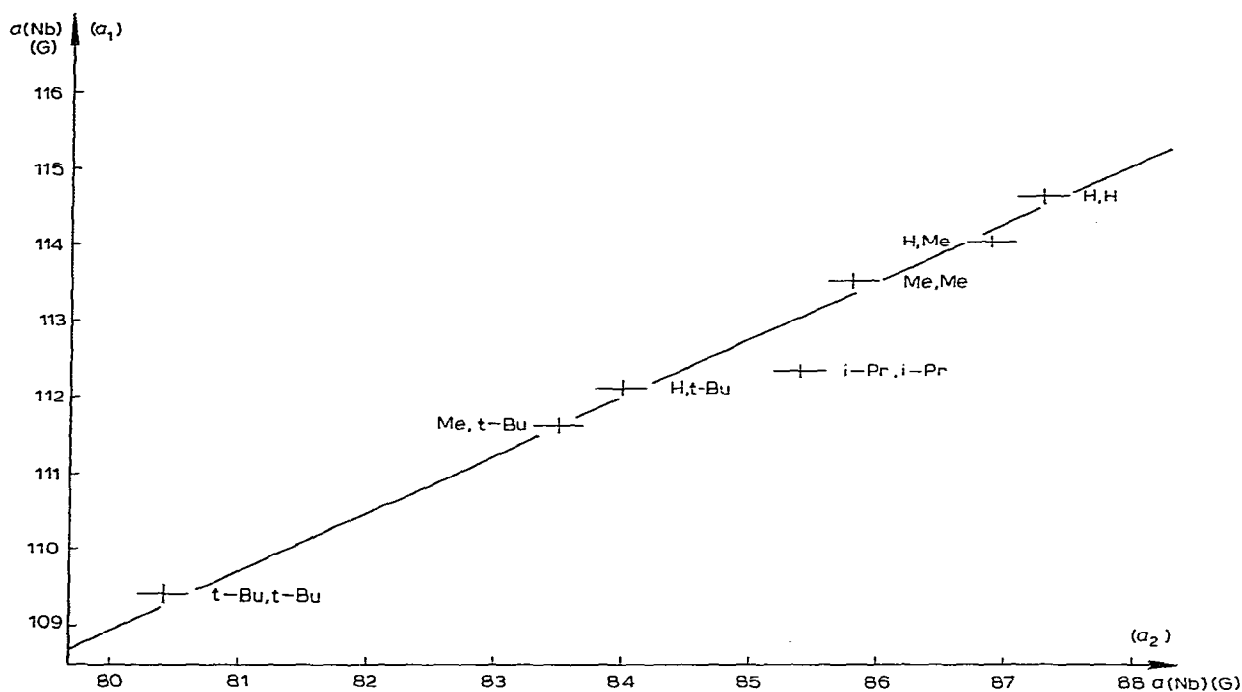


Fig. 1. Constante de couplage $a(\text{Nb})$ (a_1) des $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$ en fonction de la constante de couplage $a(\text{Nb})$ (a_2) des $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$.

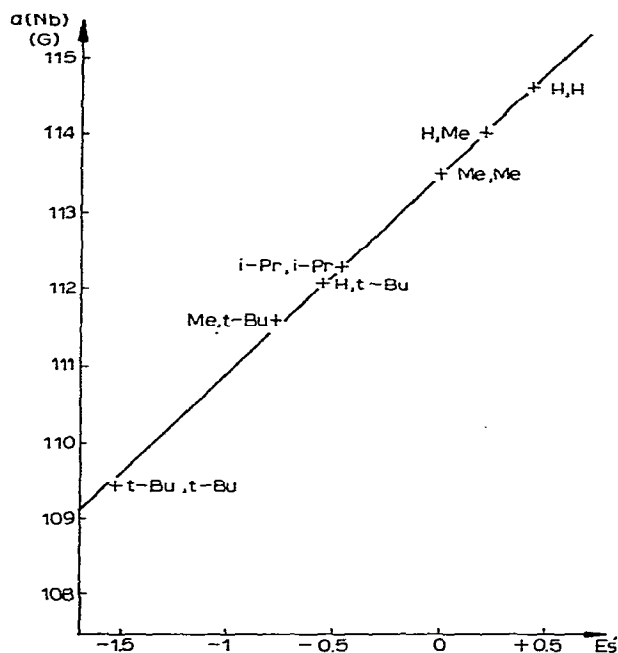


Fig. 2. $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$: influence des substituents R et R' sur $a(\text{Nb})$; $Es' = \frac{1}{2}(Es(\text{RCp}) + Es(\text{R}'\text{Cp}))$.

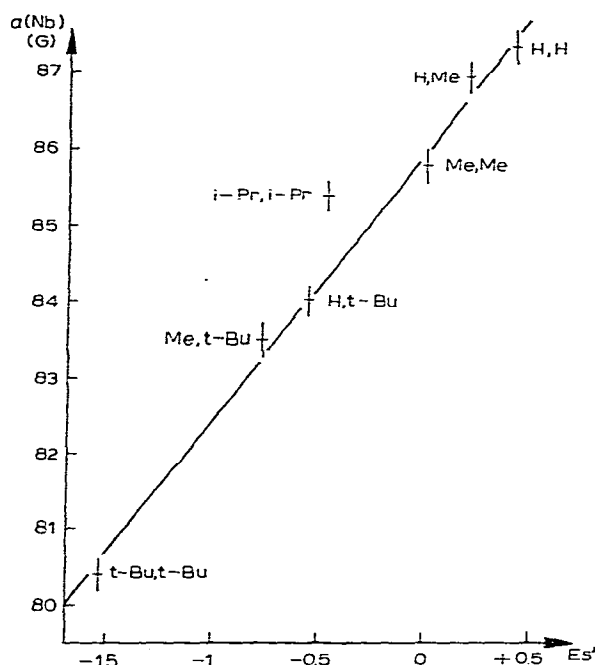


Fig. 3. $(RCp)(R'Cp)Nb(CH_3)_2$: influence des substituents R et R' sur $a(Nb)$; $Es' = \frac{1}{2}(Es(RCp) + Es(R'Cp))$.

motif dicyclopentadiénylniobium (Fig. 1).

Dans ces conditions, la variation de la constante de couplage peut être corrélée aux mêmes types de facteurs structuraux dans la série des dichlorures et dans la série diméthylée. Il nous est apparu intéressant d'examiner pour chaque série les variations des valeurs $a(Nb)$ à la lumière de la remarque formulée par Lappert et coll. [11]: la valeur de la constante de couplage $a(Nb)$ dépend essentiellement de l'encombrement apporté par les groupes greffés sur les cycles.

Il est alors possible de trouver un jeu de coefficients, associés à chaque ligand cyclopentadiényle, qui conduit à une relation linéaire traduisant cette dépendance stérique (Fig. 2 at 3):

$$a(Nb) = a_0 + \rho \cdot \frac{1}{2}(Es(RCp) + Es(R'Cp))$$

$(RCp)(R'Cp)NbCl_2$, a_0 113.5 G, $\rho = 2.6$

$(RCp)(R'Cp)Nb(CH_3)_2$, a_0 86 G, $\rho = 3.5$

RCp ou $R'Cp$, Es : $\eta^5-C_5H_5$, 0.42; $\eta^5-C_5H_4CH_3$, 0; $\eta^5-C_5H_4CH(CH_3)_2$, -0.47; $\eta^5-C_5H_4C(CH_3)_3$, -1.54.

Nous avons établi les coefficients qui mesurent l'importance relative de l'encombrement apporté par les différents cycles à partir de deux hypothèses simplificatrices:

Les interactions stériques, pour les cycles substitués, varient comme les paramètres stériques des substituants selon Taft.

La mesure de l'influence stérique de deux cycles dans un même complexe est la moyenne algébrique des paramètres affectés à chacun des cycles pris indi-

viduellement. Dans ces conditions, le paramètre stérique pour $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ a été déterminé à partir de la valeur expérimentale 114.6 G de $a(\text{Nb})$ pour $(\text{Cp})_2\text{-NbCl}_2$.

L'utilisation de ces corrélations est immédiate: établies à partir de dérivés symétriques, elles trouvent leur application dans la détermination de la constante de couplage pour les dérivés dissymétriques. La cohérence entre les résultats calculés et les valeurs expérimentales est bonne (± 0.1 G pour les dichlorures, ± 0.2 G pour la série diméthylée).

En ce qui concerne l'utilisation de la valeur de la constante de couplage pour déterminer la nature des ligands, il est clair que l'attribution d'une structure à un complexe, dans une réaction où le motif dicyclopentadiénylniobium formé peut être symétrique ou dissymétrique, ne peut être faite avec certitude que dans le cas d'une dissymétrie importante dans l'encombrement des deux cycles impliqués.

Nous présenterons enfin l'exception à la règle: la valeur $a(\text{Nb})$ 85.4 G pour $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCp}]_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ est anormalement élevée. L'application des relations donne 84.4 G. L'explication de cette exaltation de la constante de couplage doit sans doute être recherchée dans l'intervention au niveau du substituant des cycles, de facteurs conformationnels.

Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de préparer de manière totalement sélective les complexes $(\text{RCp})(\text{R}'\text{Cp})\text{NbCl}_2$.

Nous avons isolé, en particulier, des complexes mixtes dans lesquels l'un des substituants, R ou R', renferme un centre chiral. La présence de ce repère stéréochimique apporte, a priori, des possibilités synthétiques intéressantes pour l'étude des phénomènes de diastéréoisomérisation dans des complexes présentant un environnement chiral autour de l'atome de niobium.

Parmi les trois voies d'accès décrites, la voie 3 est sans conteste, la plus immédiate et la plus aisée. Néanmoins, les voies 1 et 2 nous ont permis de séparer les différents actes élémentaires nécessaires à la synthèse de dérivés dissymétriquement disubstitués. Elles constituent sans doute le chemin le mieux adapté à la synthèse de complexes renfermant des cycles "fonctionnalisés" [13].

Partie expérimentale

Les spectres RPE sont relevés sur un appareil Varian E4, à température ambiante, en solution dans le diméthoxyéthane pour les dichlorures et dans l'éther ou le diméthoxyéthane pour les composés diméthylés correspondants. La concentration est de l'ordre de 10^{-3} mol par litre. La référence utilisée est le DPPH solide.

Les spectres RMN sont relevés sur un appareil Hitachi-Perkin-Elmer R24 en utilisant le TMS comme référence interne.

Les spectres de masse sont enregistrés avec un appareil Finnigan type 3002 (ionisation électronique 70 eV).

L'ensemble des manipulations est réalisé sous atmosphère inerte. Les dérivés $\text{RC}_5\text{H}_4\text{SnBu}_3$ [3] et $\text{R}'\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ [9] sont préparés par les méthodes habituelles.

Préparation de $(RCp)NbCl_4$

Les composés $(Cp)NbCl_4$ et $(CH_3Cp)NbCl_4$ ont été déjà isolés [3]. Nous les avons préparés en utilisant l'heptane comme solvant réactionnel. A une suspension, à température ambiante, de 5.4 g (20 mM) de pentachlorure de niobium finement pulvérisé dans 40 cm³ d'heptane, on ajoute, goutte à goutte, une solution de 20 mM de $C_5H_5SnBu_3$ (7.1 g) ou de $H_3CC_5H_4SnBu_3$ (7.4 g) dans 20 cm³ d'heptane. Le mélange résultant est agité pendant 4 h. Le solvant est éliminé par filtration puis le solide rouge est lavé à l'heptane et finalement séché sous vide.

On isole 5.5 g (92%) de $(Cp)NbCl_4$ ou 5.8 g (92%) de $(H_3CCp)NbCl_4$.

$((CH_3C)_3CCp)NbCl_4$ est préparé suivant un mode opératoire analogue. 2.7 g (10 mM) de pentachlorure de niobium en suspension dans 40 cm³ d'heptane sont opposés à 4.1 g (10 mM) de $(H_3C)_3CC_5H_4SnBu_3$ dans 20 cm³ d'heptane. Le précipité, filtré, lavé par deux fois 20 cm³ d'heptane, est lavé une fois à l'éther (20 cm³). On récupère 2.5 g (70%) de solide rouge.

Préparation de $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$

A partir de $(RCp)NbCl_4$: réduction-substitution, voie 1. A une suspension ($R = H$) ou une solution ($R = CH_3$ ou $C(CH_3)_3$) de 4 mM de $(RCp)NbCl_4$ dans 50 cm³ d'acétonitrile, on ajoute 1.33 mM d'aluminium ou 2 mM de chlorure stanneux anhydre. Le mélange est agité 3 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu marron foncé obtenu est utilisé sans autre purification. L'analyse en RPE est effectuée en dissolvant un prélèvement du brut réactionnel dans l'acétonitrile.

Sur le résidu brut, on ajoute 20 cm³ de tétrahydrofurane. On additionne alors lentement, à 0°C, et en agitant une solution de $R'C_5H_4Li$ (4 mM) dans 20 cm³ de tétrahydrofurane. La couleur du mélange réactionnel passe du rouge au marron. L'agitation est maintenue pendant une demi-heure et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le solide résiduel est lavé trois fois avec 20 cm³ d'heptane. On récupère le dérivé $(RCp)(R'Cp)NbCl_2$ par sublimation à partir de ce solide.

A partir de $(RCp)NbCl_4$: substitution et réduction simultanées, voie 3. A 8 mM de $(RCp)NbCl_4$ agitées, à 0°C, dans 50 cm³ de tétrahydrofurane, on ajoute, goutte à goutte, une solution froide de $R'C_5H_4Li$ (16 mM) dans 30 cm³ de tétrahydrofurane. L'agitation est maintenue une demi-heure et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le solide résiduel lavé trois fois avec 20 cm³ d'heptane est sublimé.

A partir de $NbCl_4$, 3 CH_3CN : substitution-substitution, voie 2. A 3 g (8.4 mM) de tétrachlorure de niobium préparé selon ref. 10, dans 50 cm³ d'acétonitrile, on ajoute, à 0°C, 8.4 mM de $RC_5H_4SnBu_3$. Le mélange est agité 3 h. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le solide résiduel est lavé trois fois par 20 cm³ d'heptane.

Le résidu brut obtenu est repris par le tétrahydrofurane et opposé à $R'C_5H_4Li$ (8.4 mM). Le déroulement des opérations est identique à celui décrit plus haut.

Dans tous les cas, la sublimation est réalisée sous une pression de l'ordre de 6×10^{-4} mm de mercure. La sublimation se produit à partir de 250°C pour les composés qui possèdent un anneau cyclopentadiényle non substitué et à partir de 200°C dans les autres cas. Les rendements, quel que soit le protocole opéra-

toire utilisé, sont compris entre 60 et 70%.

Nous avons synthétisé les produits suivants:

$R = H$, $R' = CH_3$. Analyse: trouvée: C, 42.79; H, 3.50; Cl, 23.09. $C_{11}H_{12}NbCl_2$ calc.: C, 42.89; H, 3.93; Cl, 23.02%. Spectre de masse (principaux fragments): 307 $[M]^+$, 271 $[M - HCl]^+$, 242 $[M - RCp]^+$, 228 $[M - R'Cp]^+$, 235 $[M - 2 HCl]^+$, 206 $[C_6H_6NbCl]^+$.

$R = H$, $R' = C(CH_3)_3$. Analyse: trouvé: C, 47.73; H, 5.08; Cl, 19.84. $C_{14}H_{18}NbCl_2$ calc.: C, 48.03; H, 5.18; Cl, 20.03%. Spectre de masse (principaux fragments): 349 $[M]^+$, 314 $[M - Cl]^+$, 298 $[M - Cl - CH_4]^+$, 230 $[C_8N_6NbCl]^+$, 228 $[M - R'Cp]^+$.

$R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$. Analyse: trouvé: C, 49.30; H, 5.25; Cl, 18.34. $C_{15}H_{20}NbCl_2$ calc.: C, 49.48; H, 5.54; Cl, 19.47%. Spectre de masse (principaux fragments): 363 $[M]^+$, 328 $[M - Cl]^+$, 312 $[M - Cl - CH_4]^+$, 242 $[M - R'Cp]^+$, 206 $[C_6H_6NbCl]^+$.

$R = H$, $R' = CH(CH_3)C_6H_5$. Spectre de masse (principaux fragments): 397 $[M]^+$, 361 $[M - HCl]^+$, 332 $[M - RCp]^+$, 228 $[M - R'Cp]^+$.

$R = CH_3$, $R' = CH(CH_3)C_6H_5$. Spectre de masse (principaux fragments): 411 $[M]^+$, 332 $[M - RCp]^+$, 313 $[C_{14}H_{17}NbCl]^+$, 294 $[m - RCp - HCl - H_2]^+$, 242 $[M - R'Cp]^+$, 206 $[C_6H_6NbCl]^+$.

$R = C(CH_3)_3$, $R' = CH(CH_3)C_6H_5$. Spectre de masse (principaux fragments): 453 $[M]^+$, 313 $[C_{14}H_{17}NbCl]^+$, 294 $[M - RCp - HCl - H_2]^+$, 284 $[M - R'Cp]^+$.

Bibliographie

- 1 (a) P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 35; (b) A. Dormond, Ou Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Série C*, 278 (1974) 1207; (c) C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) C23.
- 2 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 347.
- 3 M.J. Bunker, A. De Cian et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 59.
- 4 R.J. Burt et G.J. Leigh, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) C19.
- 5 M.J. Bunker, M.L.H. Green, C. Couldwell et K. Prout, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) C6.
- 6 J.C. Daran, K. Prout, A. De Cian, M.L.H. Green et N. Sigantoria, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) C4.
- 7 A.M. Cardoso, R.J.H. Clark et S. Moorhouse, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 237.
- 8 W.A. Herrmann et H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 397.
- 9 R. Broussier, H. Normand et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 337.
- 10 R. Gut, et W. Perron, *J. Less. Comm. Met.*, 26 (1972) 369.
- 11 M.F. Lappert, T.R. Martin et C.R.C. Milne, *Abstr. 9th Intern. Conf. Organometal. Chem.*, (1979) C14.
- 12 M.F. Lapper, T.R. Martin, C.R.C. Milne, J.L. Atwood, W.E. Hunter et R.E. Pentilla, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) C35.
- 13 W.P. Hart, D.W. Macomber et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.