

COMPLEXES CYCLOPENTADIENYLES DE L'URANIUM(IV)

II *. COMPLEXES TRICYCLOPENTADIENYLES D'URANIUM(IV) A CHIRALITE CENTRO-METALLEE. DIASTEREOTOPIE ET DIASTEREOISOMERIE

A. DORMOND, C. DUVAL-HUET et J. TIROUFLET

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

(Reçu le 2 octobre 1980)

Summary

The synthesis of $\eta^5\text{-Cp}'_3\text{UCl}$, $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'_2\text{UCl}$, $\eta^5\text{-Cp}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp}'\text{UCl}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Cp}' =$ substituted cyclopentadienyl) complexes and of similar complexes bridged between the two cyclopentadienyl ligands is described. Several complexes of this type have a prochiral uranium atom. The bridged complexes obtained from the bidentate dianion $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]^{2-}$ bear a chiral carbon and a chiral uranium atom in the same structure. The two diastereoisomeric forms have not been separated but are easily identified by NMR analysis.

Résumé

Ce mémoire décrit la synthèse de complexes du type $\eta^5\text{-Cp}'_3\text{UCl}$, $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'_2\text{UCl}$, $\eta^5\text{-Cp}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp}'\text{UCl}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{Cp}' =$ coordinat cyclopentadiényle substitué) et de complexes du même type présentant un pont entre deux coordinats cyclopentadiényles. Certains de ces complexes portent un centre prochiral au niveau de l'atome d'uranium. Les complexes pontés obtenus à partir du dianion bidentate $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]^{2-}$ portent sur la même structure un atome de carbone et un atome d'uranium chiraux. Les deux formes diastéréoisomères attendues n'ont pu être séparées mais sont facilement identifiables par analyse RMN.

* Pour partie I voir réf. 4.

Introduction

La synthèse de complexes présentant une chiralité centro-métallée a pu être réalisée récemment pour les dérivés de la colonne IVa (Ti, Zr, Hf) [1,2,3] selon la séquence:



Il a été possible, dans quelques cas, de dédoubler la forme racémique en ses deux énantiomères et d'isoler des couples de diastéréoisomères lorsque le coordinaat cyclopentadiényle porte un deuxième centre chiral.

On a, par ailleurs, noté les analogies existant entre le bis(penta-méthylcyclopentadiényl)dichlorouranium et les composés analogues du titane et du zirconium [4].

Mais, au début de ce travail, aucune structure admettant l'atome d'uranium comme élément de chiralité n'avait été décrite et les complexes précurseurs du type $CpCp'UCl_2$ sont inconnus.

Pour atteindre un complexe à chiralité centrée sur l'atome d'uranium, il semble a priori difficile de suivre une voie parallèle à celle utilisée pour les métaux de la colonne IVa.

Tout d'abord, le complexe Cp_2UCl_2 se dismute spontanément en un mélange de Cp_3UCl et $CpUCl_3$ [4 à 8] et nous avons observé nous-mêmes que des complexes du type Cp'_2UCl_2 ($Cp' = C_5H_4C(CH_3)_3$ ou $C_5H_4Si(CH_3)_3$), qui pourraient être également des intermédiaires, ne sont stables qu'à très basse température [9].

D'autre part, l'accès au complexe chiral nécessite, au dernier stade, une substitution nucléophile sélective d'un seul atome de chlore. Une telle substitution est apparue difficile pour $C_5Me_5UCl_2$ [4] et cette difficulté doit persister pour des structures du type $CpCp'UCl_2$.

Une autre approche apparaît possible en mettant en oeuvre une caractéristique de la chimie de l'uranium: l'existence des complexes du type Cp_3UCl . Un complexe à chiralité centro-métallée pourrait théoriquement être atteint par deux substitutions successives de coordinaats cyclopentadiényles au départ de $CpUCl_3$:



Mais on retrouve dans ce schéma deux difficultés: l'instabilité de $CpCp'UCl_2$ et les possibilités de redistribution des cyclopentadiényles au stade final.

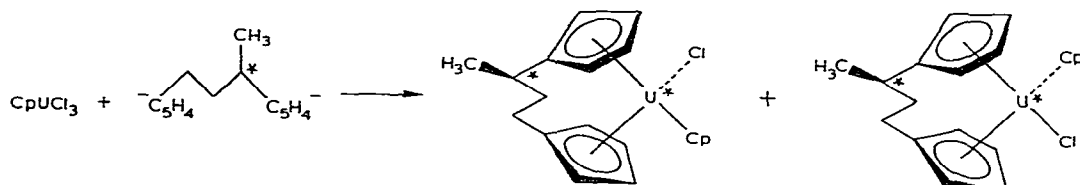
Notons enfin qu'un complexe du type $CpCp'_2UCl$ a été synthétisé récemment [10].

Il nous est finalement apparu que l'accès le plus immédiat à des complexes présentant un atome d'uranium chiral devrait utiliser un coordinaat dicyclopentadiényle de type chélate.

L'utilisation d'un tel coordinaat présente, a priori, les avantages suivants: il bloque en une seule étape deux sites de coordination, il diminue très vraisemblablement la vitesse d'échange par effet chélate * et enfin, la présence d'un carbone

* Même si l'on admet que la probabilité d'une rupture $M-Cp$ ou $M-Cp'$ est la même pour les deux structures $\eta^5-Cp-\eta^5-Cp'M$ et $\eta^5-(Cp-Cp')M$, il est certain que, dans le deuxième cas, cette rupture n'entraîne pas nécessairement la destruction de la structure. Le cycle "décollé" provisoirement reste lié au squelette. Il est au voisinage immédiat de la zone de coordination et le complexe initial peut se reformer rapidement par attaque intramoléculaire

asymétrique sur le pont entraîne la formation directe d'un couple de deux diastéréoisomères racémiques.



Ce mémoire décrit la synthèse de complexes des types $\text{Cp}'_3\text{UCl}$, $\text{CpCp}'_2\text{UCl}$ ou $\text{Cp}_2\text{Cp}'\text{UCl}$ et de couples de diastéréoisomères pontés présentant un centre chiral au niveau de l'atome d'uranium.

Les données spectroscopiques [11,12]* relatives aux premiers dérivés nous serviront de repères pour la caractérisation des complexes pontés.

Résultats et discussion

Complexes du type $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$

Ces complexes sont synthétisés selon une méthode analogue à celle décrite pour la préparation de $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ [13]. Les anions cyclopentadiényles utilisés sont préparés par réduction de méthylcyclopentadiène ou des fulvènes correspondants puis condensés sur UCl_4 dissous dans le THF.



(I: $\text{R} = \text{H}$, II: $\text{R} = \text{CH}_3$, III: $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, IV: $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, V: $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, VI: $\text{R} = \text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)

Dans la synthèse du dérivé non substitué Cp_3UCl , il est indispensable d'utiliser des proportions rigoureusement stoechiométriques pour éviter la formation de Cp_4U . Pour les dérivés substitués, il est possible d'augmenter le rendement en opérant en présence d'un léger excès de l'anion sans formation appréciable de $\text{Cp}'_4\text{U}$.

Après recristallisation ou sublimation, on obtient des échantillons de pureté analytique. Ces produits ont été identifiés par spectrométrie de masse (Tableau 4). On observe pour chacun d'eux la présence du pic moléculaire et des fragments $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_4\text{R}]^+$, $[\text{M} - 2 \text{C}_5\text{H}_4\text{R}]^+$, $[\text{UCl}]^+$. Mais les fragments correspondant à une rupture de la liaison métal-halogène n'apparaissent pas. Ce résultat concorde avec celui observé pour les complexes du titane ou du zirconium.

Les spectres de RMN ^1H de ces composés ont été relevés dans le deutériobenzène et les glissements chimiques sont donnés à partir de $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ utilisé comme étalon interne, les valeurs positives sont attribuées aux signaux résonnant vers les champs forts.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 1.

Dans les complexes II à V, les protons équivalents H(2,5) et H(3,4) des cycles cyclopentadiényles substitués apparaissent différenciés en deux triplets ($J = 2.4$

* Pour tous ces complexes, on observe un éclatement considérable du spectre par effet paramagnétique. Cet éclatement apparaît très favorable pour la recherche des particularités structurales car les raies spectrales restent remarquablement fines.

TABLEAU 1
SPECTRES DE RMN ^1H DES COMPOSES I A VI

Composé	Protons C_5H_4		Protons CH	Protons CH_3
I, R = H	10.6s			
II, R = CH_3	-4.9t (2)	27.8t (2)		7.6s (3)
III, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (25°C)	-14.0t (2)	36.1t (2)		11.6s (9)
III, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (78°C)	-9.8t (2)	29.0t (2)		10.9s (9)
IV, R = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-9.2t (2)	24.3t (2)		13.0s (9)
V, R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-10.3t (2)	31.5t (2)	17.8 hept (1)	9.1d (6)
	-10.8m (1)	31.3m (1)	19.4q ₁ (1)	9.7d ₁ (3)
	-13.3m (1)	31.6m (1)	21.45q ₂ (1)	10.1d ₂ (3)
VI, R = $\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	-14.0m (1)	36.8m (2)	22.0q ₃ (1)	10.2d ₃ (3)
mélange VIa + VIb	-15.6m (3)	44.6m (1)	22.35q ₄ (1)	10.3d ₄ (3)
	-16.2m (1)	46.0m (1)		
	-16.8m (1)	47.6m (1)		
		49.0m (1)		

^a s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, hept = heptuplet, m = multiplet. ^b q₁ et d₁ appartiennent à VIa, q_{2,3,4} et d_{2,3,4} à VIb.

Hz). Le premier résonne entre -5 et -15 ppm, le second apparaît vers 30 ppm. La position de ces signaux correspondant à ces protons est très différente de la position du signal des protons cyclopentadiényles ($\sigma = 10.6$ pour $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$). Les importantes différences de glissements chimiques (déblindage de deux des protons du cycle et blindage des deux autres) ont très probablement leur origine dans une modification de la géométrie moléculaire par suite d'un blocage conformationnel sous l'effet des substituants.

On note en effet: une diminution importante de la différenciation par élévation de température, et une augmentation systématique de cette différenciation avec l'encombrement stérique du substituant R: $\Delta(\delta(\text{CH}_3)) < \Delta(\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)) < \Delta(\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)) < \Delta(\delta(\text{CHCHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5))$.

On notera la grandeur des incréments observés entre les couples H(2,5) et H(3,4). Cette différence est beaucoup plus importante que pour les complexes diamagnétiques correspondants et il n'apparaît pas possible de se référer aux résultats obtenus pour ces derniers [13] pour tenter une attribution des signaux respectifs.

Les protons des substituants des cycles apparaissent sous forme de singulets étroits dans la zone 13-27 ppm pour les composés II à IV et les protons du groupe isopropyle de V résonnent en un doublet et un septet très bien résolus (H(1/2) 1.7 Hz, J 6.7 Hz). Le composé VI présente trois cycles cyclopentadiényles porteurs d'un centre de chiralité. Il doit être constitué, en fait, d'un mélange de deux espèces diastéréoisomères racémiques VIa et VIb dans le rapport VIa/VIb = 1/3. Si on désigne par R et S les configurations absolues des atomes de carbone portés par le cycle cyclopentadiényle, VIa correspond à la configuration (R)₃-UCl ou (S)₃-UCl et VIb à (R)₂(S)-UCl ou (S)₂(R)-UCl. La séparation des deux diastéréoisomères VIa et VIb n'a pu être effectuée par chromatographie de partage ou sublimation fractionnée mais la présence des deux espèces est établie sans ambiguïté par l'analyse spectroscopique du mélange.

Le spectre de RMN correspond effectivement au mélange des deux diastéréoisomères dans les proportions attendues.

En effet, pour le composé VIa de symétrie C_3 , les protons méthines et méthyles portés par les atomes de carbone chiraux juxtanucléaires sont magnétiquement équivalents et doivent résonner respectivement en un quadruplet et un doublet d'intensités respectives 1 et 3.

Les protons cyclopentadiényles non-équivalents doivent résonner en quatre signaux d'intensité 1 correspondant aux deux groupes de protons α, α' et β, β' .

Dans le composé VIb, l'atome d'uranium est prochiral et les deux groupes identiques *R* ou *S* sont diastéréotopes.

Tous les protons de même nature sont donc magnétiquement non équivalents et on doit attendre pour ce composé trois quadruplets pour les protons méthines, trois doublets pour les protons méthyles, d'intensité respectives 1, 1, 1 et 3, 3, 3 et deux groupes de six signaux d'intensité 1 pour les protons cyclopentadiényles.

On observe effectivement pour le mélange VIa + VIb (C_6D_6 , 10 000 Hz) la présence de quatre quadruplets et de quatre doublets d'égale intensité mais de constantes de couplage différentes: 6.1 Hz pour un quadruplet q_1 et un doublet d_1 , 7.3 Hz pour l'ensemble des trois autres quadruplets q_2, q_3, q_4 et des trois autres doublets d_2, d_3, d_4 .

Ces différents signaux, compte tenu de leurs couplages respectifs, ont été attribués aux structures diastéréoisomères VIa (d_1 et q_1) et VIb ($d_{2,3,4}$ et $q_{2,3,4}$).

Complexes mixtes du type $CpCp'_2UCl$ et $Cp_2Cp'UCl$

Le composé $C_5H_5[C_5H_4CH(CH_3)_2]_2UCl$ (VII) est préparé par addition de deux équivalents de l'anion convenable à un équivalent de $C_5H_5UCl_3$ dans le THF.

Quelles que soient les conditions expérimentales, on obtient toujours de faibles quantités de $[C_5H_5CH(CH_3)_2]_3UCl$ (II) et de $(C_5H_5)_2[C_5H_4CH(CH_3)_2]UCl$ (VIII).

Les trois composants du mélange sont identifiés par spectrométrie de masse (présence des trois pics moléculaires et des différents fragments).

Le composé VIII est obtenu au mieux en opposant deux anions cyclopentadiényles à $(C_5H_4CH(CH_3)_2)UCl_3$ préparé in situ. La spectrométrie de masse permet également d'identifier dans le produit brut de la réaction de petites quantités de VII et de $(C_5H_5)_3UCl$.

Nous n'avons pu obtenir à l'état pur les produits issus de ces réactions ni par cristallisation fractionnée, ni par sublimation. Mais l'analyse des mélanges obtenus en RMN permet d'identifier les diverses structures présentes et de déterminer les rendements approximatifs pour chacun de ces composés.

Pour le composé VII, les caractéristiques des différents signaux sont semblables à celles des complexes $(C_5H_4R)_3UCl$: deux triplets ($J \approx 2.4$ Hz) pour les protons cyclopentadiényles du cycle substitué, un singulet pour les cycles cyclopentadiényles non substitués, un septet et un doublet pour le reste isopropyle. Dans le spectre de VIII, on observe une importante anisochronie des protons cyclopentadiényles des cycles substitués qui apparaissent en deux groupes de deux multiplets. La non-équivalence des groupes méthyles apparaît égale-

ment fortement exaltée. Cette double non-équivalence des protons cyclopentadiényles et des groupes méthyles est une manifestation indiscutable de la prochiralité de l'atome métallique.

Une seconde structure à prochiralité centrée sur l'uranium a été obtenue en opposant deux anions cyclopentadiényles au complexe $(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)UCl_3$ préparé in situ.

Dans cette réaction, les deux seuls produits identifiables par spectrométrie de masse et de RMN sont $(C_5H_5)_3UCl$ en faibles quantités et le composé attendu $(C_5H_5)_2(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)UCl$ (IX) fortement majoritaire. Pour ce composé, les protons cyclopentadiényles substitués magnétiquement non-équivalents résonnent en deux groupes de deux multiplets (respectivement, -11.4 et -10.4 ppm, 25.5 et 36.2 ppm).

Il est vraisemblable que le groupe correspondant à la plus grande anisochronie correspond aux protons situés en α du groupe méthyle.

Les protons méthyle et méthine portés par le carbone chiral résonnent en un doublet et un quadruplet dont les glissements chimiques sont voisins de ceux relevés pour les composés VI.

Le Tableau 2 donne les caractéristiques spectrales des complexes du type $Cp_2Cp'UCl$ (VII, IX et X) et des complexes du type $CpCp'_2UCl$ (VII et XI).

On remarquera que, pour les structures VIa et VIb et IX qui portent un atome de carbone chiral en α du cycle, les protons cyclopentadiényles des cycles substitués apparaissent fortement anisochrones. Cette anisochronie est nettement plus marquée pour les protons résonnant aux champs forts:

Dans le spectre du composé IX, la différence de glissement chimique est de 10.7 ppm pour les protons les plus blindés et 1 ppm pour les protons les plus déblindés.

Dans le spectre du mélange VI a et VIb les protons cyclopentadiényles appartenant respectivement à VIa et VIb n'ont pu être attribués avec certitude mais on constate globalement que les protons qui résonnent à droite du spectre apparaissent sur 17 ppm en deux groupes de quatre, séparés par un intervalle de 8 ppm tandis que les protons qui résonnent à gauche du spectre s'étalent sur 6 ppm, sans écart net.

TABLEAU 2
SPECTRES DE RMN 1H DES COMPOSES VII A XI

$Cp' = C_5H_4R$	Protons C_5H_4		Protons C_5H_5	Protons CH	Protons CH_3
VII, $R = CH(CH_3)_2$	$-9.4t$ (2)	$26.0t$ (2)	$11.4s$ (10)	19.4 hept (1)	$10.8d$ (6)
VIII, $R = CH(CH_3)_2$	$-11.7m$ (2)	$28.3m$ (2)	$11.5s$ (5)	18.4 hept (1)	$9.1d$ (6)
	$-7.8m$ (2)	$29.2m$ (2)			$10.2d$ (6)
IX, $R = CHCH_3C_6H_5$	$-11.4m$ (1)	$25.5m$ (1)	$11.49s$ (5)	$21.1q$ (1)	$11.9d$ (3)
	$-10.4m$ (1)	$36.2m$ (1)	$11.54s$ (5)		
X, $R = C(CH_3)_3$	$-12.3t$ (2)	$22.4t$ (2)	$10.9s$ (10)		$16.85s$ (9)
	$-9.9m$ (2)	$28.5m$ (2)			
XI, $R = C(CH_3)_3$	$-16.1m$ (2)	$30.5m$ (2)	$11.6s$ (5)		$13.6s$ (18)

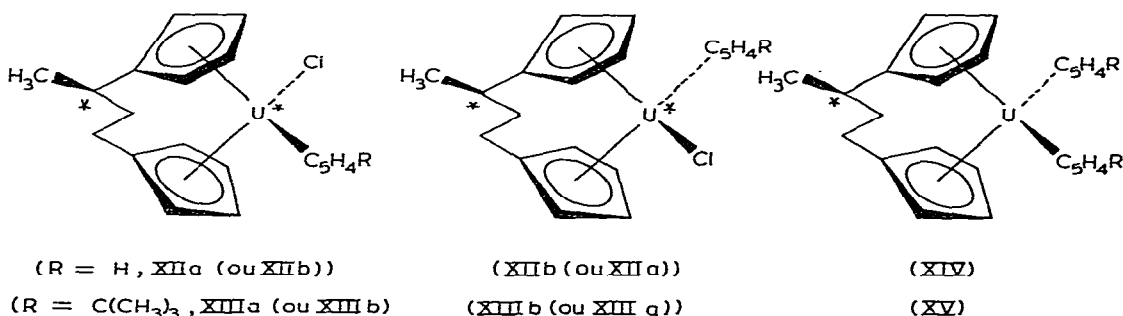
A 0°C, il y a substitution rapide sur l'atome de carbone achiral et on obtient A (qui a été identifié par son spectre de RMN et son produit de réaction sur TiCl_4).

Au reflux du THF, la second substitution est totale en 4 ou 5 h.

Le dicyclopentadiène B doit être séparé de toute trace de dérivé bromé qui entraînerait une contamination ultérieure des produits au niveau des halogènes. Cette purification est faite par extractions au pentane et évaporations successives.

L'action d'un léger excès du dianion C sur $\text{C}_5\text{H}_5\text{UCl}_3$ ou $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{UCl}_3$ préparés in situ dans le THF conduit, dans chacun des cas, à un mélange cristallisé complexe.

Ce mélange a pu être analysé par spectrométrie de masse. A côté des deux diastéréoisomères attendus XII ou XIII (pic moléculaire, fragments $[M - \text{C}_5\text{H}_4\text{R}]^+$), on détecte le composé tricyclopentadiényle $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$ (M^{++} , $[M - \text{C}_5\text{H}_4\text{R}]^+$, $[M - 2 \text{C}_5\text{H}_4\text{R}]^+$). De plus, dans chaque spectre, on note un fragment de faible intensité à $m/e = 422$: $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{U}]^+$ qui peut provenir des composés $\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ ou des produits de double substitution. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{U}$ ne présentant pas de liaisons $\text{U}-\text{Cl}$.



Les deux diastéréoisomères XIIa et XIIb sont obtenus exempts de $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ par sublimation fractionnée.

On isole également de faibles quantités du complexe XIV.

Pour les diastéréoisomères XIIa et XIIb, les protons cyclopentadiényles des deux cycles pontés résonnent en deux ensembles correspondant aux protons 2,5 et 3,4 des deux cycles mais chaque ensemble est nettement différencié en quatre groupes de deux signaux.

Les protons méthylènes du pont résonnent non différenciés en un massif complexe tandis que le proton méthine et les protons méthyles portés par le carbone chiral apparaissent pour chaque diastéréoisomère en un quadruplet et un doublet (J 6.8 Hz).

Les intensités relatives des différents signaux traduisent une faible induction asymétrique XIIa/XIIb $\approx 3/2$.

L'attribution des différents signaux respectivement à XIIa et XIIb faite au Tableau 3 s'appuie sur cette induction compte tenu d'un effet stérique.

Le spectre des diastéréoisomères XIIIa et XIIIb est plus difficile à interpréter car il a été impossible d'obtenir ces composés à l'état pur.

Toutefois, les protons du groupe méthyle portés par le carbone chiral

TABLEAU 3

SPECTRES DE RMN DES COMPOSES XII A XV

	Protons C_5H_4	C_5H_5	CH	CH_3	$C(CH_3)_3$
XIIa	$\left\{ \begin{array}{l} -3.15 \text{ (1)} \\ -3.4 \text{ (1)} \\ -4 \text{ (1)} \\ -4.8 \text{ (1)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18 \text{ (1)} \\ 18.6 \text{ (1)} \\ 23.5 \text{ (1)} \\ 24 \text{ (1)} \end{array} \right.$	14.2s	0.8q	6.37d
XIIb	$\left\{ \begin{array}{l} -8.3 \text{ (1)} \\ -8.7 \text{ (1)} \\ -12.4 \text{ (1)} \\ -13 \text{ (1)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38.6 \text{ (2)} \\ 40.9 \text{ (1)} \\ 41.4 \text{ (1)} \end{array} \right.$	15.26s	0.05q	4.49d
XIIIa				1.0d	15.1s
XIIIb				3.5d	17.9s
XIV		$\left\{ \begin{array}{l} 10.87s \\ 10.91s \end{array} \right.$	0.89q	2.35d	
XV				-1.5d	$\left\{ \begin{array}{l} 13.1s \\ 13.3s \end{array} \right.$

apparaissent nettement en deux doublets et les protons t-butyles en deux singlets d'intensités respectives 3 et 9 et dans le rapport XIIIa/XIIIb 3/4.

Le Tableau 3 donne les caractéristiques RMN des composés XII à XV.

On notera, pour XIV (et pour XV qui n'a été obtenu que sous forme de mélange avec XIIIa et XIIIb), la manifestation de la prochiralité par le dédoublement des signaux C_5H_5 et t-butyle.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon. Les spectres de masse sont tracés sur un appareil Finnigan 3200 avec ionisation électronique 70 eV. Les spectres de RMN ont été relevés sur un spectromètre JEOL FX100 à transformées de Fourier. La référence interne est C_6D_5H contenu dans le deutériobenzène utilisé comme solvant.

Le tétrachlorure d'uranium a été préparé selon la méthode de Hermann et Suttle [19] en utilisant l'hexachloropropène comme agent de chloration [20].

$(C_5H_5)_3UCl$ est préparé à partir de cyclopentadiénylesodium dans le THF avec un rendement de 65%.

$(C_5H_4CH_3)_3UCl$ (II)

A 1.02 g (2.7×10^{-3} M) de UCl_4 dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane et refroidis à $-80^\circ C$, on ajoute goutte à goutte 0.89 g (8.7×10^{-3} M) de méthylcyclopentadiénylesodium dissous dans 20 ml de THF. On laisse la température remonter lentement, puis on évapore le solvant sous vide. Après sublimation du résidu sec (7×10^{-4} Torr, $240^\circ C$), on recueille 0.76 g de cristaux bruns (Rdt. 55%). Après recristallisation dans le toluène, on obtient 0.52 d'aiguilles brunes, très sensibles à l'oxygène. Un mode opératoire analogue a été utilisé pour les complexes suivants.

$[C_5H_4C(CH_3)_3]_3UCl$ (III)

A partir de 1.02 g (2.68×10^{-3} M) de UCl_4 et 1.12 g (2.8×10^{-3} M) de

TABLEAU 4

SPECTRE DE MASSE DES COMPOSES I A XIII

M^+	$[M - Cp]^+$		$[M - 2 Cp]^+$		$[M - Cp]^+$		$[M - 2 Cp]^+$		$[UCI]^+$	
	m/e	int. rel.	m/e	int. rel.	m/e	int. rel.	m/e	int. rel.	m/e	int. rel.
I, $(C_5H_5)_3 UCl$	468	15			403	70	338	100	273	21
II, $(C_5H_4CH_3)_3 UCl$	500	19	431	61	352	26	—	—	273	6
III, $(C_5H_4C(CH_3)_2)UCl$	636	41	516	85	394	40	—	—	273	4
IV, $(C_5H_4Si(CH_3)_3)UCl$	685	48	547	100	410	3	—	—	273	1
V, $(C_5H_4CH(CH_3)_2)_3 UCl$	594	5	487	62	380	17	—	—	273	2
VI, $(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)_3 UCl$	781 ^a	5	612 ^a	93	442	100	—	—	273	2
VII, $(C_5H_5)_2(C_5H_4CH(CH_3)_2)UCl$	510	28	403	57	—	—	445	90	273	23
VIII, $C_5H_5(C_5H_4CH_3(CH_3)_2)_2 UCl$	552	4	445	90	338	40	—	—	273	23
IX, $(C_5H_5)_2(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)UCl$	537	3	403	81	—	—	472	100	273	10
XIIa + XIIb, $(C_5H_4CHCH_3CH_2CH_2C_5H_4)C_5H_5 UCl$	522	6	—	—	338	73	457	15	273	12
XII'a + XII'b, $(C_5H_4CHCH_3CH_2CH_2C_5H_4)C_5H_5 UBr$	566	3	—	—	382	44	501	24	273	13 ^b
XIIIa + XIIIb, $(C_5H_4CHCH_3CH_2CH_2C_5H_4)U(C_5H_4TBU)Cl$	672	6	501	63	384	80	—	—	273	10

^a $[M + 1]^+$, ^b $[UBr]^+$.

t-butylcyclopentadiényllithium, on isole après sublimation (7×10^{-4} Torr, 230°C) et recristallisation dans le pentane: 1.14 g (Rdt. 67%) de cristaux brun rouge.

$[C_5H_4Si(CH_3)_3]_3UCl$ (IV)

A partir de 1.13 g (2.97×10^{-3} M) de UCl_4 et 1.38 g (9.6×10^{-3} M) de triméthylsilylcyclopentadiényllithium, évaporation du solvant, dissolution dans l'éther, centrifugation de $LiCl$, refroidissement à -80°C de la solution étherée et recristallisation dans l'éther, on isole 1.25 g (Rdt. 62%) de très longues aiguilles dorées.

$[C_5H_4CH(CH_3)_2]_3UCl$ (V)

A partir de 1.1 g (2.89×10^{-3} M) de UCl_4 et 1.1 g (9.6×10^{-3} M) d'isopropylcyclopentadiényllithium, après sublimation (7×10^{-4} Torr, 235°C), on obtient 1.17 g (Rdt. 68%) d'huile rouge incristallisable.

$[C_5H_4CHCH_3C_6H_5]_3UCl$ (VIa + VIb)

A partir de 1.05 g (2.75×10^{-3} M) de UCl_4 et 1.52 g (8.6×10^{-3} M) d' α -phényl-éthylcyclopentadiényllithium, on isole après cristallisation dans l'éther et recristallisation dans le mélange toluène/heptane 1/1 1.38 g d'un mélange de cristaux des deux diastéréoisomères VIa et VIb, qu'il a été impossible de séparer par cristallisation fractionnée.

$(C_5H_5)[C_5H_4CH(CH_3)_2]_2UCl$ (VII)

A 1.32 g (3.5×10^{-3} M) de UCl_4 dissous dans 20 ml de THF, on ajoute avec agitation à -80°C 0.31 g (3.5×10^{-3} M) de cyclopentadiénysodium dissous dans 5 ml de THF et on laisse remonter lentement la température à 0°C . $C_5H_5UCl_3$, 2 THF formé dans ces conditions est utilisé in situ. On refroidit de nouveau à -80°C puis ajoute 0.8 g (7×10^{-3} M) d'isopropylcyclopentadiényllithium dissous dans 10 ml de THF. Après évaporation du solvant à -20°C , le résidu solide est épuisé par un mélange pentane/heptane 1/1. La solution filtrée est refroidie à -80°C . Après élimination du liquide surnageant et séchage à -80°C , on isole 1,4 g de cristaux bruns qui sont un mélange de trois produits dont les proportions sont calculées à partir des intensités relatives des doublets des restes isopropyles en RMN: $[C_5H_4CH(CH_3)_2]_3UCl$ (19%), $[C_5H_4CH(CH_3)_2]_2C_5H_5UCl$ (76%), $(C_5H_5)_2[C_5H_4CH(CH_3)_2]UCl$ (5%).

$C_5H_4CH(CH_3)_2UCl_3$, 2 $O(C_2H_5)_2$

2.73 g (7.2×10^{-3} M) de UCl_4 sont dissous dans 20 ml de THF. On ajoute goutte à goutte sous agitation à -80°C 0.22 g (7.2×10^{-3} M) d'isopropylcyclopentadiényllithium, dissous dans 20 ml de THF. On laisse revenir à -20°C et maintient 2 h l'agitation à cette température.

Après évaporation du solvant, épuisement du résidu à l'éther anhydre et refroidissement à -80°C , on obtient 2.64 g d'huile brun vert incristallisable, analysée par RMN: protons C_5H_4 , H_α 13.84 (2), H_β -8.2 (2); protons $CH(CH_3)_2$, 6.00d (6), 4.35 hept (1) (J 7 Hz); protons OC_2H_5 , 4.01q (8), 6.18t (12).

$(C_5H_5)_2[C_5H_4CH(CH_3)_2]UCl$ (VIII)

On prépare $C_5H_4CH(CH_3)_2UCl_3$ in situ selon le mode opératoire précédent

à partir de 2.23 ($6.1 \times 10^{-3} M$) de UCl_4 et 0.69 g ($6 \times 10^{-3} M$) de $[C_5H_4CH(CH_3)_2]^- Li^+$.

Après refroidissement à $-80^\circ C$, addition goutte à goutte de 0.54 g ($6 \times 10^{-3} M$) de cyclopentadiénylesodium dissous dans 10 ml de THF, on laisse remonter la température à $-20^\circ C$ et après 1 h, évapore le solvant. Le solide est épuisé par le mélange pentane/heptane 1/1. On filtre, refroidit à $-80^\circ C$ et isole 1.25 g de cristaux brun clair qui sont un mélange de trois produits dont les proportions sont calculées à partir des intensités relatives des singulets des protons C_5H_5 et des doublets CH_3 en RMN: $(C_5H_5)_3UCl$ (15%), $[C_5H_4CH(CH_3)_2]_3UCl$ (18%), $(C_5H_5)_2[C_5H_4(CHCH_3)_2]UCl$ (67%).

$(C_5H_5)_2(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)UCl$ (IX)

Le composé $(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)UCl_3$, 2 THF est formé in situ à partir de 1.28 g ($3.4 \times 10^{-3} M$) de UCl_4 et 0.59 g ($3.4 \times 10^{-3} M$) de $(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)^- Li^+$, dans le THF. Après refroidissement à $-80^\circ C$, on ajoute 0.59 g ($6.8 \times 10^{-3} M$) de cyclopentadiénylesodium, évapore le solvant, extrait au mélange heptane/toluène 1/1 et cristallise à $-80^\circ C$. On isole 1.3 g de cristaux bruns (Rdt. 67%).

Le composé IX contient de petites quantités de $(C_5H_5)_3UCl$. Il est purifié par une seconde cristallisation.

Composé (C): $[C_5H_4CH(CH_3)CH_2CH_2C_5H_4]^{2-} 2 Li^+$

A 5.3 g ($6 \times 10^{-2} M$) de cyclopentadiénylesodium dissous dans 50 ml de THF, on ajoute à $0^\circ C$, 5 g ($2.3 \times 10^{-2} M$) de dibromo-1,3 butane. Une réaction immédiate conduit au cyclopentadiène substitué: $C_5H_4CH_2CH_2CHCH_3Br$ (A) identifié par RMN: CH_3 d 1.69 (3), CH multiplet 4.12 (1), C_5H_5 massif 6.2 (4), CH_2CH_2 massif 2-3 (4) (TMS).

Le mélange réactionnel est porté à reflux et la réaction est suivie par RMN jusqu'à la disparition totale de A.

Après évaporation du solvant, le résidu est extrait par un mélange pentane/éther 2/1, filtré évaporé et repris au pentane. Après deux filtrations et évaporations successives, on recueille 2.4 g de dicyclopentadiène ponté $C_5H_4CH_2CH_2CH(CH_3)C_5H_4$ (B) (Rdt. 56%) exempt de dérivé bromé. La pureté du produit a été contrôlée par RMN: CH_3 d 1.19 (6), $CH-CH_2CH_2$ massif 2.32 (5), C_5H_4 massif 5.8 (4), 6.35 (4) (TMS).

B est dilué dans le pentane et on ajoute goutte à goutte 18.5 ml ($2.6 \times 10^{-4} M$) de $LiCH_3$ 1.4 M dans l'hexane. Le dianion précipite. Après refroidissement, il est filtré, lavé au pentane et séché. On recueille 2.3 g de poudre blanche.

Diastéréoisomères $[C_5H_4CH(CH_3)CH_2CH_2C_5H_4]UC_5H_5Cl$ (XIIa + XIIb)

On prépare $C_5H_5UCl_3$ à partir de 2.27 g ($6 \times 10^{-3} M$) de UCl_4 et 0.13 g ($6 \times 10^{-3} M$) de cyclopentadiénylesodium. A la solution de $C_5H_5UCl_3$ dans le THF, on ajoute lentement à $-80^\circ C$, 1.3 g ($6.6 \times 10^{-3} M$) de lithien $(C_5H_4CHCH_3CH_2CH_2C_5H_4)^{2-} 2 Li^+$ dissous dans 20 ml de THF. La solution brunit rapidement. Après retour à température ambiante, centrifugation et évaporation du solvant, le résidu est repris par l'éther. La solution est filtrée et refroidie à $-80^\circ C$. Elle abandonne des cristaux rouges qui sont séchés et sublimés (sous 7×10^{-4} Torr).

A température inférieure à $200^\circ C$, on recueille une huile rouge qui contient

un mélange des diastéréoisomères XIIa et XIIb et du composé $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (XIV).

A température comprise entre 230 et 250°C, on recueille le mélange de diastéréoisomères XIIa et XIIb. Ce mélange est purifié par cristallisation dans l'hexane mais les deux diastéréoisomères restent inséparables.

Diastéréoisomères $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{U}[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (XIIIa et XIIIb)

On prépare in situ $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{UCl}_3$ à partir de 3.04 g ($8 \times 10^{-3} M$) de UCl_4 et 1.02 g ($8 \times 10^{-3} M$) de t-butylcyclopentadiényllithium.

A la solution refroidie à -80°C de $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{UCl}_3$, on ajoute goutte à goutte 1.8 g ($9 \times 10^{-3} M$) de dilithien $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]^{2-} 2 \text{Li}^+$ en solution dans 20 ml de THF. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé, le résidu sublimé (8×10^{-4} Torr, 230°C) fournit une huile rouge qui prend en masse. Après recristallisation dans l'heptane, on isole à -80°C , 2.66 g de cristaux brun rouge qui fondent en dessous de 0°C (Rdt. 68%).

Il n'a pas été possible de purifier par cristallisation fractionnée le mélange obtenu. Le spectre de RMN montre la présence d'au moins 4 produits: diastéréoisomères XIIIa et XIIIb $\approx 70\%$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{U}[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (XV, $\approx 20\%$), $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{UCl}$ ($\approx 10\%$).

Rédistribution des ligands π -cyclopentadiényles dans les composés $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$

0.234 g de $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ (I, $5 \times 10^{-4} M$) et 0.318 g de $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{UCl}$ (III) sont dissous dans 20 ml de THF et chauffés 2 h au bain marie à 60°C . Après évaporation du solvant, les cristaux bruns obtenus sont homogénéisés et le mélange analysé par spectroscopie de RMN.

Le dosage des quatre composés présents est obtenu par comparaison des intensités relatives des signaux correspondant aux protons cyclopentadiényles: $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ (I, $\approx 30\%$), $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{UCl}$ (III, $\approx 20\%$), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{UCl}$ (X, $\approx 15\%$), $\text{C}_5\text{H}_5[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{UCl}$ (XI, $\approx 35\%$).

Une manipulation analogue conduite dans le toluène donne sensiblement les mêmes pourcentages.

Bibliographie

- 1 A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) 71.
- 2 C. Moïse, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6272.
- 3 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) 43.
- 4 J.A. Manriquez, P.J. Fagan et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7112.
- 5 J.C. Green et O. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **153** (1978) C40.
- 6 P. Zanella, S. Faleschini, G. Dosetti et G. Faraglia, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 353.
- 7 T.J. Marks, W.J. Kennelly, *Abstr. Papers*, 168th Nat. Meeting Amer. Chem. Soc., Atlantic City, 1974, INOR 9.
- 8 R.D. Ernst, W.J. Kennelly, C. Secaur, V.W. Day et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2656.
- 9 A. Dormond et C. Duval-Huet, résultats inédits.
- 10 K.W. Bagnall, J. Edwards et A.C. Tempest, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 295.
- 11 T.J. Marks, A.H. Seyam et J.R. Kolb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5529.
- 12 J.M. Manriquez, P.J. Fagan et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3939.
- 13 T.L. Reynolds et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (246) 1956.
- 14 E.O. Fischer et Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.*, **B17** (1962) 275.
- 15 D.H. Slocum and C.R. Ernst, *Advan. Organometal. Chem.*, **10** (1972) 79.
- 16 O. Khan, A. Dormond et J.P. Letourneux, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 14.

- 17 A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Série C*, **280** (1975) 477.
- 18 C.A. Seyam, V.W. Day, R.D. Ernst, W.J. Kennelly et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3713.
- 19 J.A. Hermann et J.F. Suttle, *Inorg. Synth.*, **5** (1957) 143.
- 20 F. Bergmann et L. Haskelberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 1438.