

COMPLEXES BISCYCLOPENTADIENYLES DISSYMETRIQUES ET TRISCYCLOPENTADIENYLES MIXTES DE L'URANIUM(IV). U COMME CENTRE DE PSEUDOASYMETRIE

A. DORMOND

Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organométallique associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)

(Reçu le 9 mai 1983)

Summary

Starting from the monocyclopentadienyls $U(C_5Me_4R)X_3$ ($X = Cl$ or NEt_2 , $R = CH_3$ or C_2H_5), the bis-cyclopentadienyl dissymmetric complexes $U(C_5Me_4R)CpX_2$ (Cp = substituted or unsubstituted cyclopentadienyl ligand) and the tris-cyclopentadienyl complexes $U(C_5Me_4R)Cp_2Cl$ are obtained. If the two Cp ligands have a chiral center, a mixture of one racemic and two *meso* isomers is obtained. In the *meso* isomers, the uranium atom is a pseudoasymmetric center.

Résumé

Au départ des composés monocyclopentadiényles $U(C_5Me_4R)X_3$ ($X = Cl$ ou NEt_2 , $R = CH_3$ ou C_2H_5), on prépare les complexes biscyclopentadiényles dissymétriques $U(C_5Me_4R)CpX_2$ (Cp = ligande cyclopentadiényle substitué ou non) et les complexes triscyclopentadiényles $U(C_5Me_4R)Cp_2Cl$. Si les deux ligandes Cp portent un élément de chiralité, on isole un mélange d'un isomère racémique et de deux isomères *mésos*. Dans ces derniers, l'atome d'uranium est centre de pseudo-asymétrie.

Introduction

Les complexes biscyclopentadiényles pseudotétraédriques des actinides (thorium et uranium) et des métaux de transition de la colonne IVA (titane, zirconium) présentent une grande analogie pour ce qui concerne la réactivité des liaisons métal–ligande σ [1à5].

Cependant si des composés du type MCp_2X_2 * sont facilement accessibles, la

* Dans tout ce qui suit, Cp représente un reste cyclopentadiényle substitué ou non. $Ac = Th, U$; $M = Ti, Zr$; X = ligande σ : halogène, alkyle, hydruure ou dialkylamido.

participation des orbitales 5f aux liaisons en série des actinides favorise le passage direct des composés monocyclopentadiényles trihalogénés $\text{AcCpX}_3, 2\text{L}$, (L = ligande ancillaire) [6] aux composés triscyclopentadiényles monohalogénés AcCp_3X [7].

Il est nécessaire, pour isoler des composés biscyclopentadiényles AcCp_2X_2 thermiquement stables *, d'utiliser des ligandes σ stabilisants du type dialkyamido [4,9,10,11], d'encombrer la sphère de coordination du métal par des ligandes volumineux du type C_5Me_5 [1,12] ou de combiner les deux méthodes [13].

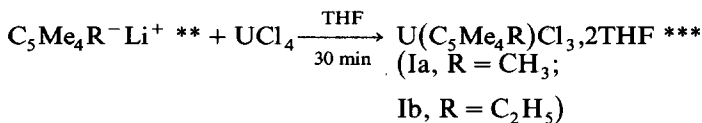
La stabilité des composés ainsi obtenus et la réactivité des liaisons σ métal-azote, métal-carbone et métal-hydrogène, en font des substrats remarquables pour l'étude des réactions d'insertion et d'activation du monoxyde de carbone [13,14] et des réactions d'hydrogénation catalytique des oléfines [15].

Mais toutes les réactions décrites jusqu'ici utilisent des composés biscyclopentadiényles symétriques et, contrairement à la série IVA [16–18], des composés dissymétriques du type $\text{AcCpCp}'\text{X}_2$ ou $\text{AcCpCp}'\text{XX}'$, susceptibles d'apporter un repère stéréochimique n'ont pas encore été synthétisés.

Nous décrivons ici la synthèse des premières structures biscyclopentadiényles dissymétriques de l'uranium $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CpX}_2$ et l'obtention d'une nouvelle série de composés triscyclopentadiényles $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cp}_2\text{X}$ dans lesquels l'atome d'uranium est centre de pseudoasymétrie quand le ligande Cp porte un élément de chiralité.

Résultats et discussion

Les composés monocyclopentadiényles précurseurs sont obtenus selon une méthode analogue à celle utilisée par Marks et coll. [19]



L'addition de deux équivalents d'oxyde de triphénylphosphine à une solution toluénique de Ia entraîne la cristallisation immédiate et quantitative de $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3, 2\text{TPPO}$ extrêmement stable à l'air.

* Les composés $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$ (R = reste alkyle) sont stables à basse température (–50 à 0°C selon la nature de R) mais redonnent très rapidement un mélange $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Cl}$ et $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cl}_3$ à la température ambiante [8].

** L'utilisation de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{RLi}$ au lieu de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{MgCl}, 2\text{THF}$ permet d'obtenir très rapidement (30 min) des rendements quasi quantitatifs en trihalogénures.

*** (a) Le spectre de RMN de la cristallisé dans le THF présente des différences importantes de morphologie et de glissement chimique avec celui donné par Marks pour le même composé obtenu par recristallisation dans le pentane. On peut attribuer ces différences à la structure du composé obtenu qui pourrait être octaédrique "cis" (vide infra: $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3, 2\text{TPPO}$).

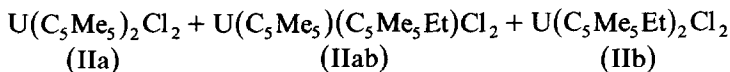
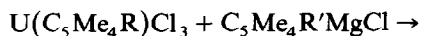
(b) En RMN, les signaux des THF diminuent d'intensité et se déplacent vers les champs forts tandis que la position du signal des protons CH_3 du cycle C_5Me_5 reste pratiquement inchangée.

Inversement, si on ajoute du THF en excès les signaux se déplacent progressivement vers la position de résonnance du solvant non coordonné (pour 10 équivalents, les protons du THF résonnent à 0 et –0.5 ppm. Ce déplacement traduit un échange rapide solvant coordonné $\leftrightarrow$ solvant libre [23].

(c) Le chauffage sous vide de Ia suffit à provoquer le départ du THF et on obtient une poudre cristalline violette correspondant à $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3$ probablement polymérique.

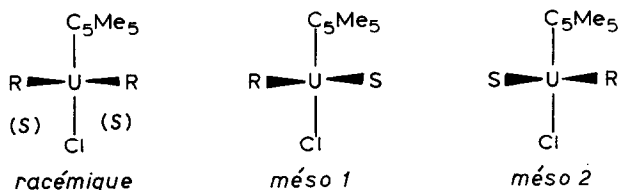
Contrairement à ce que l'on observe pour Ia, l'analyse en RMN de ce composé montre l'absence d'échange des ligands TPPO. Les signaux sont toujours très bien résolus et les protons C_5Me_5 résonnent en un singulet étroit. Les deux ligands TPPO apparaissent diastéréotopes, les différences de glissement chimique allant de 5 ppm pour les protons *para* des cycles benzéniques à 40 ppm pour les protons *ortho*. Cette diastérotomie est due à la prochiralité de l'atome d'uranium résultant de la structure octaédrique de ce composé [20–22].

Le composé biscyclopentadiényle peralkylé dissymétrique $U(C_5Me_5)-(C_5Me_4Et)Cl_2$ est accessible en opposant à Ia l'anion $C_5Me_4Et^-$ ou à Ib l'anion $C_5Me_5^-$ sous la forme C_5Me_4RLi ou C_5Me_4RMgCl . La réaction a lieu à reflux du toluène et conduit toujours, à côté du dichlorure dissymétrique IIab aux deux dichlorures symétriques IIa et IIb.



Les composés IV et V sont préparés à partir de Ia et IIIa opposés respectivement à un et deux équivalents d'anion cyclopentadiényle *.

Le composé IVe: $U(C_5Me_5)(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)_2Cl$ est en fait un mélange de trois isomères dans les proportions relatives 2/1/1: un isomère racémique et deux isomères *méso* dans lesquels l'atome d'uranium est centre de pseudoasymétrie:



(*R, S* = [*R*] ou [*S*] $C_5H_4CHCH_3C_6H_5$)

L'analyse du spectre de RMN de IVe permet d'identifier sans ambiguïté les trois isomères attendus et de déterminer leurs proportions relatives: les protons méthyle des cycles pentaméthylcyclopentadiényles résonnent en trois singulets d'intensité 2, 1, 1, tandis que les protons méthine et méthyle liés aux carbones chiraux résonnent en quatre quadruplets et quatre doublets, respectivement de même intensité (un doublet et un quadruplet pour chaque isomère *méso*, deux doublets et deux quadruplets pour l'isomère racémique dans lequel les protons ou groupes de protons sont diastéréotopes).

Les protons des cycles C_5H_4 résonnent en deux groupes bien distincts vers +50 et -50 ppm.

Les protons résonnant aux champs forts et qui présentent la plus grande anisochronie correspondent aux protons α et α' des cycles tandis que les signaux de plus faible anisochronie qui apparaissent aux champs faibles sont attribués aux protons β et β' [23].

L'obtention du composé tris- η^5 -cyclopentadiényle $U(C_5Me_5)_2(C_5H_5)Cl$ est inattendue compte tenu de l'encombrement des ligandes C_5Me_5 . La facilité de cette réaction permettait d'envisager la préparation des composés $U(C_5Me_5)_3Cl$ en opposant un excès de C_5Me_4RMgCl à UCl_4 , dans des conditions opératoires énergiques [12].

S'il n'a pas été possible d'isoler le composé $U(C_5Me_5)_3Cl$ (VIIa) **, son analogue $U(C_5Me_4Et)_3Cl$ (VIIb) est alors obtenu avec d'excellents rendements, mais toujours accompagné de Iib ***.

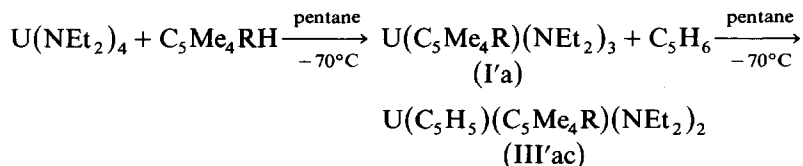
Les tentatives d'accès aux composés bisdiéthylamido-bisyclopentadiényles dissymétriques à partir de $U(NEt_2)_4$, successivement ou simultanément opposé à deux

* Dans le mélange réactionnel, on obtient toujours à côté des produits attendus fortement majoritaires, de petites quantités (10 à 30%) de produits de redistribution éliminés par recristallisation.

** Après 4 jours à reflux dans le toluène du mélange UCl_4 , $4C_5Me_5MgCl$ il s'est formé environ 10% (par rapport à $U(C_5Me_5)Cl_2$) d'un composé caractérisé en RMN par un singulet étroit à 15 ppm et qui pourrait correspondre à VIIa.

*** Il semble en fait s'établir un équilibre dans le milieu réactionnel car quel que soit le rapport UCl_4 ou Iib/ $C_5Me_4EtMgCl$, on obtient toujours un mélange dans le rapport VIIb/Iib ≈ 9 . Le mélange est stable à l'état solide, mais en solution dans le toluène ou le THF, VIIb disparaît lentement ($t_{1/2}$ 48 h à 20°C) avec formation de Iib et de composés non identifiés.

équivalents d'anion cyclopentadiényle substitué, conduisent à une redistribution totale des ligandes cyclopentadiényles [11]. Mais si on utilise au premier stade une cyclopentadiène peralkylé *, on obtient quantitativement les composés I'a et I'b ** et l'addition d'un équivalent de cyclopentadiène à -70°C conduit avec un excellent rendement au composé biscyclopentadiényle dissymétrique III'ac.



III'ac est extrêmement sensible à l'air et réagit très rapidement avec HCl ou avec les solvants chlorés à -70°C pour donner $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$ et $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ comme seuls produits identifiables.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon, les spectres de RMN ont été relevés sur un spectromètre JEOL FX 100 dans le deutériobenzène ou le chloroforme deutérié. Les glissements chimiques sont donnés par rapport au TMS.

Les spectres de masse ont été tracés sur un spectromètre Finnigan 3200 avec ionisation électronique 70 eV.

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Cl}_3, 2\text{THF}$ (Ia)

A 3.8 g (0.01 mol) de UCl_4 dissous dans 20 ml de THF, on ajoute en une seule fois à -20°C une suspension de 1.59 g (0.011 mol) de $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ dans 20 ml de THF et agite en laissant la température remonter à 20°C . Après 30 minutes, on filtre pour éliminer LiCl et la solution rouge est concentrée et refroidie à -80°C . On isole après filtration et lavage au pentane 4.5 g de poudre cristalline rouge orangé (Rdt. 72%) utilisée sans autre purification. Trouvé: C, 33.88; H, 5.03; U, 37.60; Cl, 16.72. $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{UCl}_3$ calc.: C, 34.64; H, 4.97; U, 38.17; Cl, 17.08%. RMN/ CDCl_3 protons C_5Me_5 : 14.3s large [15]; protons THF: 5.8m large [8] – 8.7m large [8].

1 g de Ia est chauffé sous vide à 80°C et la réaction est suivie en RMN. Après 1 h, la quantité de THF coordonné a diminué de moitié et après 2 h 30 min, les signaux du THF ont disparu. La poudre microcristalline violet vif est lavée au pentane. Spectre de masse: m/e 478 $(\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Cl}_3)^+$ int. rel. 21; 443 $(\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2)^+$, 100. RMN/ CDCl_3 protons C_5Me_5 : 14.2s $J_{1/2}$ 90 Hz).

A 0.2 g du composé obtenu, dissous dans 5 ml de toluène, on ajoute 0.2 ml de THF. Après évaporation du solvant la poudre rouge obtenue est identique à Ia (RMN, IR).

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Cl}_3, 2\text{TPPO}$

A une solution de 1.24 g de Ia (0.002 mol) dans 50 ml de toluène, on ajoute 0.64 g

* Il n'est pas possible, quelles que soient les conditions des opérations de condenser un second cyclopentadiène peralkylé sur I'a et I'b.

** I'a et I'b sont très sensibles à l'oxygène. L'analyse en RMN du brut réactionnel montre que la pureté des composés obtenus dépasse 95%. Ils sont donc utilisés tels quels.

(0.002 mol) de $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dissous dans 5 ml de THF. On évapore partiellement le THF et abandonne 24 h à 0°C. Après filtration et lavage au toluène, on isole 1.75 g de cristaux brun clair très stables à l'air (Rdt. 83%). Spectre de masse: m/e 478 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]^+$, int. rel. 53; 288 $[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$, 100. RMN/ CDCl_3 : protons C_5Me_5 : 12.75s (15) ($J_{1/2}$ 10 Hz); protons C_6H_5 , *ortho*: 33.17t (6), -7.34t (6); *mé*ta: 11.69m (6); 3.83m (6); *para*: 10.89t (3), 5.59t (3).

U(C₅Me₄Et)Cl₃, 2THF (Ib)

Mode opératoire identique à celui de Ia. Poudre orangée (Rdt., 61%). Spectre de masse: m/e 492 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cl}_3]^+$, int. rel. 18; 457 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cl}_2]^+$, 30; 456, 100. RMN/ CDCl_3 protons du cycle: 13.7s large (6), 13.0s large (6) 32.0t (3) - 16.85q (2); protons THF: -4m large (8), 5.6m large (8).

U(C₅Me₅)(C₅Me₄Et)Cl₂ (IIab)

A 2.48 g de Ia (0.004 mol) dissous dans 50 ml de toluène, on ajoute à température ambiante 1.12 g de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtMgCl}$, THF et porte 12 h à reflux. Le mélange est refroidi, filtré et évaporé à sec. Le produit brut analysé par RMN contient un mélange de IIa, IIb et IIab dans les proportions 3, 3, 4. Après trois cristallisations dans l'heptane, on isole 0.05 g de IIab pur. Spectre de masse: m/e 592 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cl}_2]^+$, int. rel. 100; 557 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cl}]^+$, 53. Trouvé: C, 42.0; H, 5.53; U, 39.27; Cl, 11.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{UCl}_2$ calc.: C, 42.49; H, 5.40; U, 40.13; Cl, 11.97%. RMN/ CDCl_3 (IIab): protons CH_3 : 13.0m, 14.0m (27); protons C_2H_5 : -2.85q (2), 23.95t (3). IIb: protons CH_3 : 14.1m (12); protons C_2H_5 : -3.08q (2), 23.78t (3).

U(C₅Me₅)Cl₃, 2THF (Ia) + CpLi (mode opératoire général)

A 1.24 g de Ia (0.002 mol) dissous dans 20 ml de THF, on ajoute à -70°C 0.002 mol d'anion cyclopentadiényle dissous dans 10 ml de THF. La solution maintenue à -70°C est analysée en spectrométrie de masse. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée à sec et analysée par spectrométrie de masse. L'analyse en RMN est effectuée sur le produit extrait à l'heptane pour éliminer les composés monocyclopentadiényles.

Ia + C₅H₅Li. Spectre de masse (-70°C): m/e 508 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]^+$ int. rel. 27; 473 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]^+$, 100. (20°C) m/e 608 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]^+$, 13; 578 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]^+$, 61; 538 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, 100; 478 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]^+$, 23; 408 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_3]^+$, 32. RMN/ CDCl_3 et C_6D_6 : présence de $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl} \approx 5\%$; $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl} \approx 35\%$; $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2 \approx 60\%$ (Les pourcentages sont évalués par rapport aux intensités relatives des protons C_5Me_5). Cf Tableau 1.

Ia + C₅H₄C(CH₃)₃Li. Spectre de masse (-70°C): m/e 564 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_2]^+$ int. rel. 52; 529 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}]^+$, 100. (20°C) m/e 650 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}]^+$, 14; 636 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3\text{CCl}]^+$, 72; $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]^+$, 37; 515 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}]^+$, 100; 478 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]^+$, 14. RMN/ CDCl_3 présence de $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3\text{Cl}]$, VIc $\approx 40\%$; $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}]$, IVc $\approx 10\%$; $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2 \approx 50\%$ (les pourcentages sont évalués par rapport aux intensités relatives des protons t-butyles et C_5Me_5).

Ia + (C₅H₄CHCH₃C₆H₅)Li. Spectre de masse (-70°C): m/e 613: $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2]^+$, int. rel. 12; 578 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_3\text{H}_5)-$

TABLEAU 1

SPECTRES DE RMN ^1H DES COMPOSES IV ET V DANS CDCl_3

	Protons C_5Me_5	Protons C_5H_5		Protons C–H	Protons C–CH ₃
		$\alpha\alpha'$	$\beta\beta'$		
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (IVc)	9.31 s (15)		– 7.5 s (10)		
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}$ (IVd)	7.0 s (15)	– 1.34 m (4)	11.46 m (4)		0.45 s (9)
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (IVe)					
racémique ^a	10.37 s (30)	– 38.1 (2)	4.75 (4)	– 1.48 q ₁ (2)	– 4.59 d ₁ (6)
mésos 1 ^a	10.41 s (15)	– 39.1 (2)	50.3 (4)	– 5.93 q ₂ (2)	– 4.82 d ₂ (6)
mésos 2 ^a	10.10 s (15)	– 48.3 (2)	51.3 (4)	– 14.48 q ₃ (2)	– 0.09 d ₃ (6)
		– 49.3 (2)	52.3 (4)	– 15.26 q ₄ (2)	0.70 d ₄ (6)
		– 56.1 (4)	52.8 (4)		
		– 63.2 (2)			
		– 63.9 (2)			
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ (Vc)	12.37 s (30)		– 21.72 s (5)		

^a Seuls les signaux des protons C_5Me_5 peuvent être attribués à l'un ou l'autre isomère.

$\text{Cl}]^+$, 100; 512 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3]^+$, 12; 478 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Cl}_3]^+$, 17. (20°C): m/e 780 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]^+$, 8; 746 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, 6; 611 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, 100. RMN/ CDCl_3 présence de $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ [23], $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, VIc.

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (IIc)

Mode opératoire identique aux précédents, avec deux équivalents de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$. On isole une poudre brune contenant environ 80% de IVc et 20% de Vc (analyse en RMN, les pourcentages sont évalués par rapport aux intensités relatives des protons C_5H_5 et C_5Me_5). Après recristallisation dans l'heptane, on isole Vc pur, cristaux bruns clair (Rdt. 43%). RMN cf. Tableau 1. Spectre de masse: m/e 538 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, int. rel. 52; 503 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]^+$, 100.

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (IVc)

Mode opératoire identique au précédent. Par recristallisation dans le mélange toluène heptane 1/1, on isole le mélange de diastéréoisomères (Rdt. 36%). Spectre de masse: m/e 746 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, int. rel. 12; 611 $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^+$, 100; 537 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]^+$, 22. RMN cf. Tableau 1.

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$ (Vc)

A 0.57 g (0.001 mol) de $\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2$ dissous dans 10 ml de THF on ajoute à -20°C 0.07 g (0.001 mol) de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ dans 10 ml de THF et porte à reflux. Après 1 h, on évapore à sec et recristallise la poudre brun clair dans le toluène. On isole 0.19 g de cristaux bruns (Rdt. 31%). Spectre de masse: m/e 608: $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]^+$, int. rel. 63; 543 $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}]^+$, 100. RMN cf. Tableau 1.

$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3\text{Cl}$ (VIIb)

A 1.9 g de UCl_4 (0.005 mol) en suspension dans le toluène, on ajoute 4.9 g (0.0175 mol) de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtMgCl}$, THF et porte 48 h à reflux. Après filtration évaporation du solvant, et recristallisation dans le toluène heptane 1/1, on isole 2.5

TABEAU 2

SPECTRE DE RMN ^1H DES COMPOSES DIETHYLAMIDO (C_6D_6 , TMS)

	Protons des cycles	Protons diéthylamido	
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NEt}_2)_3$ (I'a)	0.24 s (15)	- 10.88 q (12)	- 3.66 t (18)
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{NEt}_2)_3$ (I'b)	$\left\{ \begin{array}{l} -0.19 \text{ s (6)} \\ 0.61 \text{ s (6)} \\ 9.37 \text{ t (3)} \\ -5.81 \text{ q (2)} \end{array} \right.$	- 12.56 q (12)	- 3.81 t (18)
$\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NEt}_2)_2$ (III'ab)	$\left\{ \begin{array}{l} 4.18 \text{ s (15)} \\ -23.83 \text{ s (15)} \end{array} \right.$	- 7.73 2q (8) ^a	- 1.41 t (12)

^a Le dédoublement du signal des protons méthylène des restes diéthylamido est dû à la diastéréotopie de ces protons, conséquences de la prochiralité de l'atome d'uranium.

g de gros cristaux bruns (Rdt. 69%) contenant environ 10% de IIb, quantité estimée par intégration en RMN. Spectre de masse: m/e 720 $[U(C_5Me_4Et)_3Cl]^+$ int. rel. 15; 571 $[U(C_5Me_4Et)_2Cl]^+$, 12; 457 $[U(C_5Me_4Et)Cl]^+$, 100. RMN/ $CDCl_3$ protons C_5Me_4 : 15.05s (6); 15.62s (6); protons C_2H_5 11.97q (2); 32.41t (3).

$U(C_5Me_5)(NEt_2)_3$ (I'a)

A une solution fraîchement préparée de 0.01 mol de $U(NEt_2)_4$ (à partir de 3.8 g de UCl_4 et 0.04 mol de $LiNEt_2$) on ajoute à $-20^\circ C$ 1.36 g (0.01 mol) de C_5Me_5H . La solution est évaporée à sec, le résidu brun clair est extrait au pentane, filtré et évaporé. On obtient 5.57 g de poudre brun clair utilisée brute (Rdt. 93%). RMN cf. Tableau 2.

$U(C_5Me_4Et)(NEt_2)_3$ (I'b)

Mode opératoire identique au précédent. RMN cf. Tableau 2.

$U(C_5Me_5)(C_5H_5)(NEt_2)_2$ (II'ac)

A 2.2 g (0.0037 mol) de I'a, dissous dans 50 ml de pentane, on ajoute à $-20^\circ C$, 0.3 g (0.0046 mol) de cyclopentadiène dissous dans 10 ml de pentane. Après retour à température ambiante, la solution est concentrée et l'huile brun clair obtenue cristallise lentement. Par séchage, on obtient 2.1 g de poudre cristalline brun clair (Rdt. $\approx 100\%$). Par recristallisation dans le pentane à $-80^\circ C$, on isole 0.5 g de cristaux jaunes extrêmement sensibles à l'air. Trouvé: C, 46.52; H, 6.53; N, 4.49; U, 39.84. $C_{23}H_{40}N_2U$ calc.: C, 47.42; H, 6.87; N, 4.81; U, 40.89%. RMN cf. Tableau 2.

Nous remercions Monsieur D. Arnoult pour sa collaboration technique.

Bibliographie

- 1 J.M. Manriquez, P.J. Fagan et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 3939.
- 2 J.M. Manriquez, P.J. Fagan et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 7112.
- 3 E. Ciliberto, G. Condorelli, P.J. Fagan, J.M. Manriquez, I. Fragala et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 4755.
- 4 A.L. Arduini, N.M. Edelstein, J.D. Jamerson, J.G. Reynolds, K. Schmidt et J. Takats, Inorg. Chem., 20 (1981) 2470.
- 5 A.L. Arduini et J. Takats, Inorg. Chem., 20 (1981) 2480.
- 6 K.W. Bagnall, J. Edwards et A.C. Tempest, J. Chem. Soc. Dalton, (1978) 295 (et réf. citées).
- 7 R.D. Ernst, N.J. Kennelly, C. Secaur, V.W. Day et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 107 (1979) 2656.
- 8 A. Dormond et C. Duval-Huet, résultats inédits.
- 9 J.C. Green et O. Watts, J. Organomet. Chem., 153 (1978) C40.
- 10 J.D. Jamerson et J. Takats, J. Organomet. Chem., 78 (1974) C23.
- 11 A. Dormond, C. Duval-Huet et J. Tirouflet, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 83.
- 12 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maata, A.M. Seyam et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 6650.
- 13 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, S.H. Vollmer, C.S. Day, V.W. Day et T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 2206.
- 14 D.A. Katahira, R.G. Moloy et T.J. Marks Organometallics, 1 (1982) 1723 (et réf. citées).
- 15 R.G. Bowman, R. Nakamura, P.J. Fagan, R.L. Burwell et T.J. Marks, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1981) 258.
- 16 M.F. Sullivan et W.F. Little, J. Organomet. Chem. 8 (1967) 277.
- 17 A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, J. Organomet. Chem., 101 (1975) 71.
- 18 P. Renaud, G. Tainturier, B. Gautheron, J. Organomet. Chem., 148 (1978) 35.
- 19 E.A. Muntz, R.G. Moloy, T.J. Marks et V.W. Day, J. Amer. Soc., 104 (1982) 4692.

- 20 G. Bombieri, G. De Paoli, A. Del Pra et K.W. Bagnall, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 14 (1978) 359.
- 21 F. Benetello, G. Bombieri, G. De Paoli, P. Zanella et K.W. Bagnall, *Abstr. IX. Intern. Conf. Organomet. chem.*, Dijon, France, 1979, p. 63.
- 22 J. Rebizant, M.R. Spirlet et J. Goffart, *ABST. 12me Journées des Actinides*, Orsay, France 1982, p. 29.
- 23 J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, S.H. Vollmer, C.S. Day et V.W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5075.