

## SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES DITHIOLENES DU DICYCLOPENTADIENYL NIOBIUM

B. VIARD, J. AMAUDRUT,

*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences et des Techniques, 25030 Besançon (France)*

J. SALA-PALA,

*Laboratoire de Chimie Moléculaire Inorganique (UA 322), Faculté des Sciences et des Techniques,  
 6 avenue Le Gorgeu, 29283 Brest (France)*

A. FAKHR, Y. MUGNIER et C. MOISE

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

(Reçu le 21 mars 1985)

### Summary

Dithiolene complexes  $(\text{Cp}_2\text{Nb}^{\text{V}}\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)^+$  are synthesized and characterized by spectroscopic data. They show two reversible monoelectronic reduction steps. A controlled potential reduction on the plateau of the first wave leads to stable niobium(IV) complexes  $\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2$ .

### Résumé

Des complexes dithiolènes  $(\text{Cp}_2\text{Nb}^{\text{V}}\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)^+$  sont synthétisés et caractérisés par l'ensemble de leurs caractéristiques spectroscopiques. Ils montrent deux étapes de réduction monoélectronique réversibles. Une électrolyse sur la première vague de réduction conduit à des composés du niobium(IV) stables  $\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2$ .

---

Un aspect important de la réactivité du niobium est caractérisé par sa haute affinité envers les éléments du Groupe VI principalement avec le soufre. Il est de ce point de vue très significatif que l'un des premiers complexes organométalliques isolés avec le disulfure de carbone mette en jeu le fragment  $\text{Cp}_2\text{Nb}$  [1]. Il existe actuellement de nombreuses combinaisons entre ce métal et l'élément soufre qui font intervenir différentes caractéristiques structurales et électroniques [2]. Récemment, des complexes du niobium(V) et du niobium(IV) porteurs de ligands soufrés de type dialkyledithiophosphates ont été décrits et analysés par spectroscopie RMN ou RPE [3]. Le ligand dithiolène apporte une contribution particulière dans deux domaines:

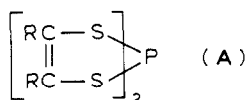
tout d'abord, sur le plan purement structural, il peut se comporter comme un ligand chélatant de type biélectronique ou apporter deux doublets par l'intermédiaire de ses deux atomes de soufre. Le degré d'oxydation formel du métal diffère de deux unités entre ces deux possibilités. Ce coordinat possède, d'autre part, un pouvoir délocalisant qui peut être utilisé pour stabiliser des espèces électroniquement riches. Ce sera le cas, par exemple, d'espèces anioniques générées électrochimiquement et de ce point de vue la série du niobium s'avère bien adaptée. Récemment, il a été montré que l'anion  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^-$  présentait une faible stabilité [4]; il est donc possible qu'après substitution des deux atomes de chlores par le ligand dithiolène, l'anion correspondant soit beaucoup plus stable et puisse être utilisé comme agent de transfert électronique dans un processus catalytique. Ce type de réactions connaît actuellement un intérêt considérable en chimie organométallique [5].

L'ensemble de ces raisons nous a conduits à entreprendre la synthèse de complexes dithiolènes dérivés du dicyclopentadiénylniobium et de réaliser une étude électrochimique prospective.

## Résultats et discussion

### A. Complexes dithiolènes

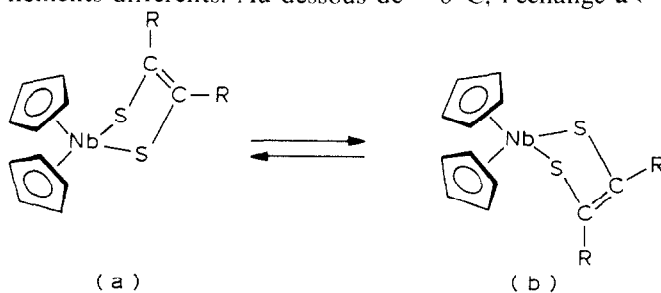
Une hydrolyse de **A** en présence de dichlorodi- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium conduit, après addition d'hexafluorophosphate d'ammonium aux complexes



$(\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{R}_2)^+$ ,  $\text{PF}_6^-$  (**1a**:  $\text{R} = \text{Me}$ , **1b**:  $\text{R} = \text{Ph}$ ). Ces solides sont relativement stables à l'air. Leur haute insolubilité dans les solvants non polaires et les mesures conductimétriques sont en accord avec une structure essentiellement ionique.

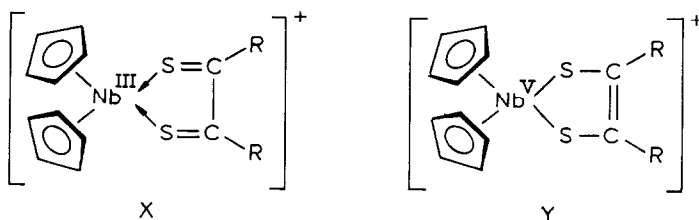
Les spectres infrarouges présentent les absorptions dues aux cycles cyclopentadiéniques ( $3120$ ,  $1020$  et  $825 \text{ cm}^{-1}$ ) et confirment la présence de l'anion  $\text{PF}_6^-$  ( $845 \text{ cm}^{-1}$ ). La spectroscopie RMN fait apparaître à basse température un phénomène de non-équivalence pour les deux ligands cyclopentadiényles. Dans le cas du complexe **1b** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) par exemple, la RMN  $^1\text{H}$  montre à  $-85^\circ\text{C}$  deux singulets d'égale intensité séparés de  $56.2 \text{ Hz}$ . En RMN  $^{13}\text{C}$ , les deux singulets sont séparés d'environ  $5 \text{ ppm}$  ( $\delta 112.9$  et  $107.7 \text{ ppm}$ ). La coalescence est atteinte à  $-6^\circ\text{C}$  et pour des températures supérieures à cette valeur, les deux ligands Cp résonnent selon un singulet élargi centré à  $6.50 \text{ ppm}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ;  $\delta 110.2 \text{ ppm}$ ).

La non-équivalence observée résulte en fait de la non planéité du cycle  $\text{Nb}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$  qui amène les deux coordinats cyclopentadiényles dans des environnements différents. Au-dessous de  $-6^\circ\text{C}$ , l'échange  $\text{a} \rightleftharpoons \text{b}$  est suffisamment ralenti



pour que ces deux environnements soient clairement perçus par la RMN. Les paramètres d'activation correspondant au phénomène d'échange  $a \rightleftharpoons b$  ont pu être établis à l'aide de l'équation d'Eyring. Dans le cas de **1b** ( $R = C_6H_5$ ), on calcule un  $\Delta G^\ddagger$  de l'ordre de  $54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; pour **1a** ( $R = Me$ ), la valeur trouvée est supérieure et voisine de  $63 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ce résultat apparaît inattendu puisqu'il suggère que le processus d'inversion au niveau des deux atomes de soufre est énergétiquement moins favorisé dans le cas des deux substituants alkylés, stériquement peu contraignants: il est toutefois possible que dans le cas présent, les contraintes apportées par les groupements méthyles au niveau du métallocycle soient importantes en comparaison de celles dues à deux groupes phényles qui sont essentiellement plans. Les valeurs observées pour **1a** et **1b** sont du même ordre de grandeur que celles déterminées récemment dans le cas de metallacyclosulfanes  $Cp_2MS_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) qui présentent un phénomène dynamique analogue [6].

Le diamagnétisme observé pour les complexes **1** est compatible avec les deux formes limites **X** et **Y** représentées.



La forme **X** fait apparaître un atome de niobium(III) dont la configuration électronique périphérique atteint 18 électrons; dans la forme **Y**, il s'agit d'un niobium(V) entouré de 16 électrons. Les caractéristiques physiques des complexes **1**, en particulier leur stabilité vis-à-vis de l'oxygène, militent en faveur de la seconde formulation. Ces seules observations s'avèrent toutefois insuffisantes pour émettre une conclusion définitive. Une étude électrochimique a permis de lever toute ambiguïté.

### B. Comportement électrochimique des complexes **1**

Si l'on excepte les études conduites sur des complexes du nickel, du cobalt et du chrome [7], peu d'informations sont actuellement disponibles sur les complexes dithiolènes des métaux de transition, et plus particulièrement, des métaux IVA ou VA. Un seul exemple dans la série du titane indique que la réduction monoélectronique de  $Cp_2TiS_2C_2(C_6H_4Me)_2$  conduit à la rupture de la liaison métal-soufre.

Les dérivés du niobium **1a** et **1b** montrent sur électrode tournante de platine deux vagues de réduction monoélectronique *A* et *B* (Tableau I).

Les potentiels de réduction pour les deux types de complexes sont légèrement différents et reflètent les influences électroniques propres aux substituants des ligands dithiolènes.

En voltammétrie cyclique, si l'on inverse le sens du balayage après le pic *B*, on observe 2 pics d'oxydation *B'* et *A'* (Fig. 1). Les deux systèmes *A/A'* et *B/B'* sont indépendants et parfaitement réversibles (l'écart entre les pics est sensiblement égal à la valeur théorique de 59 mV). Aucune modification des voltammogrammes n'apparaît en fonction de la vitesse de balayage (de 0.020 à  $100 \text{ V s}^{-1}$ ) et de la température (de + 25 à - 35°C).

TABLEAU 1

|           | <i>A</i> | <i>B</i> |
|-----------|----------|----------|
| <b>1a</b> | -0.16    | -1.18    |
| <b>1b</b> | -0.08    | -1.15    |

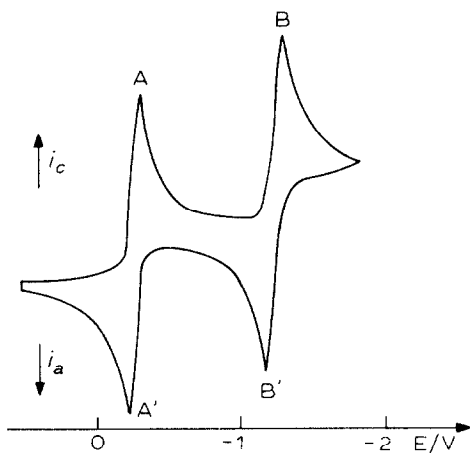
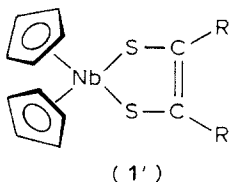
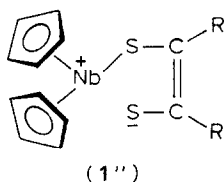


Fig. 1. Voltammogramme de **1a** dans le THF sur électrode de platine. Potentiel initial: +0.5 V. Vitesse de balayage: 50 mV s<sup>-1</sup>.

Pour le premier transfert électronique, deux hypothèses peuvent être envisagées: La première correspond à la formation du complexe neutre **1'**, la seconde envisage l'obtention du dérivé ionique **1''** par rupture de la liaison métal-soufre.



( a, R = CH<sub>3</sub> ;  
b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> )



( a, R = CH<sub>3</sub> ;  
b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> )

Si les résultats électrochimiques sont totalement en accord avec la première hypothèse, ils ne permettent cependant pas d'écarter la seconde. En effet, l'oxydation de **1''** au potentiel de *A'* peut s'effectuer selon un processus CE (chimique-électrochimique) avec retour préalable du groupe RS<sup>-</sup> sur le métal. Ce retour devrait être très rapide puisque l'on n'observe aucune modification des voltammogrammes.

Pour lever cette ambiguïté, nous avons effectué une électrolyse de **1a** et de **1b** au potentiel correspondant au palier de la vague *A*. On obtient, dans les deux cas, après consommation d'un faraday, une solution violette qui ne présente plus que la vague d'oxydation *A'* et la vague de réduction *B* (Fig. 2). Après évaporation du solvant et traitement par le toluène, on isole des cristaux dont le spectre RPE fait apparaître le massif de 10 raies caractéristiques des complexes du niobium paramagnétiques. La

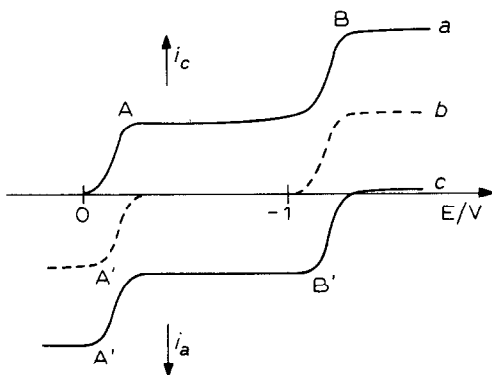
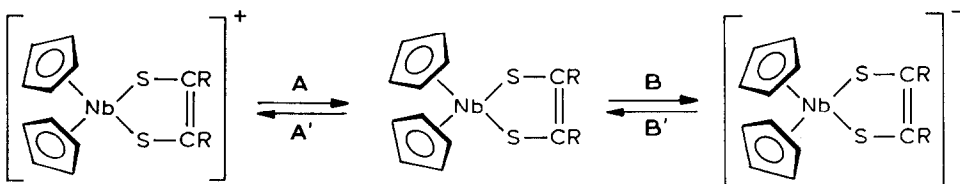


Fig. 2. Voltammogramme de **1a** dans le THF sur électrode de platine à température ambiante: (a) avant réduction, (b) après réduction monoélectronique à  $-0.6$  V, (c) après réduction monoélectronique à  $-1.4$  V.

spectrométrie de masse permet de conclure à la présence des complexes **1'a** et **1'b** dérivés du niobium(IV).

Des essais d'électrolyse à des potentiels correspondant au deuxième stade de la réduction n'ont pas donné de résultats définis: la solution stable, après électrolyse dans le THF, ne conduit qu'à des produits de décomposition lorsqu'elle est reprise par le toluène: ce comportement est en accord avec l'existence d'une structure ionique qui nécessite un milieu polaire pour sa stabilisation. L'hypothèse dans laquelle cette deuxième étape de réduction provoque la rupture d'une liaison niobium-soufre nous paraît peu probable: elle conduit à envisager la formation d'un complexe de niobium(III) coordinativement et électroniquement insaturé; une étude voltamétrique réalisée en présence de ligands fortement coordinants ( $\text{PPh}_3$  ou  $\text{P(OMe)}_3$ ) permet de rejeter cette hypothèse. Une localisation de la charge négative sur l'atome métallique conduit, par contre, à un dérivé du niobium(III) à 18 électrons qui est la configuration électronique privilégiée de ce type de complexe [8].

Les deux étapes de réduction monoelectronique peuvent être illustrées comme ci-dessous:



Elles concernent le métal lui-même qui est le seul site impliqué dans le processus électrochimique: le ligand soufré n'apporte donc pas la contribution attendue au cours de ces deux étapes, ni comme relai, ni comme système délocalisant; cette inertie est d'ailleurs confirmée par les données RPE des complexes **1'a** et **1'b** qui, en particulier par la valeur du couplage observé ( $A_{\text{iso}} \approx 76$  G), montrent que la densité électronique reste majoritairement localisée sur le centre métallique.

### Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte. Les solvants sont purifiés de la manière habituelle et conservés sous azote.

Le dichlorodicyclopentadiénylniobium est préparé selon la méthode de Lucas [9].

L'électrolyte support (Fluka) hexafluorophosphate de tetrabutylammonium (0.2 M) est recristallisé dans l'éthanol trois fois puis séché sous vide à + 80°C pendant 24 h.

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe à trois électrodes Tacussel–Tipol. Les courbes intensité-potential pour les études de voltammétrie cyclique ont été obtenues sur un oscilloscope Tetronix avec un potentiostat Tacussel PRT 30–0.1 et une unité polarographique UAP 4.

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 saturée aqueuse (ECS). Elle est séparée de la solution à analyser par une allonge frittée préalablement purgée puis remplie sous argon.

*Préparation des hexafluorophosphates de dithiolénodi- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium ( $Cp_2NbS_2C_2R_2$ )PF<sub>6</sub> (I)*

7 g de sulfure de phosphore(V) ( $1.58 \times 10^{-2}$  mol) et 5 g ( $2.36 \times 10^{-2}$  mol) de benzoïne (ou 3 cm<sup>3</sup> d'une solution commerciale à 80% d'acétoïne) sont chauffés à reflux dans 50 cm<sup>3</sup> de dioxane pendant deux heures. Après filtration, on obtient une solution jaune à laquelle sont ajoutés 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 2 g ( $6.8 \times 10^{-3}$  mol) de dichlorodi- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium. L'ensemble est porté à reflux pendant deux heures. Le liquide est évaporé sous pression réduite et le résidu lavé plusieurs fois au toluène chaud. L'insoluble est repris par l'éthanol et mis en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium. Un solide, finement divisé, précipite immédiatement. Il est filtré, lavé à l'eau puis à l'éthanol et séché sous pression réduite. Le rendement est pratiquement quantitatif par rapport au dichloro di- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium utilisé.

**1a** R = CH<sub>3</sub>: Analyse. Trouvé: C, 34.27; H, 3.26; S, 13.11; Nb, 18.42. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>Nb calc.: C, 34.57; H, 3.29; S, 13.17; Nb, 19.14%. Conductrimétrie:  $\Lambda$  98  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> à 19°C pour une solution  $0.55 \times 10^{-3}$  M dans le nitrométhane. IR: 558F ( $\delta$ (F–P–F)), 827TF ( $\gamma$ (C–H)) 845 et 880TF ( $\nu$ (P–F)), 1020f ( $\delta$ (C–H)), 1382f ( $\delta$ (C–H)), 1396 et 1435m ( $\delta$ (C–H) et  $\nu$ (C–C)), 3122m ( $\nu$ (C–H)) cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>;  $\tau$  25°C)  $\delta$ : 2.79 (s) (Me); 6.11(s) et 6.71(s) (Cp) ppm.

**1b** R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: Analyse. Trouvé: C, 46.95; H, 3.18; S, 10.68; Nb, 14.61. C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>Nb calc.: C, 47.21; H, 3.27; S, 10.49; Nb, 15.25%. Conductrimétrie:  $\Lambda$  84  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> à 19°C pour une solution  $0.69 \times 10^{-3}$  M dans le nitrométhane. IR: 557F ( $\delta$ (F–P–F)), 695, 701 et 751m ( $\gamma$ (C–H)), 825TF ( $\gamma$ (C–H)), 845 et 880TF ( $\nu$ (P–F)), 1021m ( $\delta$ (C–H)), 1430F, 1437 et 1441m ( $\delta$ (C–H) et  $\nu$ (C–C)), 3125m ( $\nu$ (C–H)) cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): singulets à 6.35 et 6.91 (Cp) et 7.34 ppm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 107.7 et 112.9 (Cp), 129.3; 129.9; 130.5 et 142.8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) et 177 ppm (–C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*Electrolyse des hexafluorophosphates de dithiolénodi- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium ( $Cp_2NbS_2C_2R_2$ )PF<sub>6</sub> (I)*

Une électrolyse de 0.2 g de **1a** (ou de **1b**) au potentiel de –0.6 V dans le THF à température ambiante sur cathode de platine conduit, après consommation d'un faraday, à une solution violette. Après évaporation du THF, et extraction au toluène, on obtient des cristaux violets **1'a** (ou **1'b**).

**1'a:** masse  $m/e = 341$  ( $M^+ = (\text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2\text{Me}_2)^+$ ), 287 ( $M^+ - \text{C}_2\text{Me}_2$ ), 255 ( $M^+ - \text{C}_2\text{SMe}_2$ ), 223 ( $M^+ - \text{C}_2\text{S}_2\text{Me}_2$ ); RPE  $g = 1.9863$ ,  $A_{\text{iso}} 76$  G.

**1'b:** masse  $m/e = 465$  ( $M^+ = \text{Cp}_2\text{NbS}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ ), 287 ( $M^+ - \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 255 ( $M^+ - \text{C}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ ), 223 ( $M^+ - \text{C}_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). RPE  $g = 1.9863$ ,  $A_{\text{iso}} 76$  G.

## References

- 1 G.W.A. Fohles, L.S. Pu et D.A. Rice, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) C17.
- 2 W.E. Douglas et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1796; J. Amaudrut, J.E. Guerschais et J. Sala-Pala, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 10; R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala et J. Guerschais, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 2986; J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J. Geurchais, R. Mercier et J. Douglade, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 301; J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala et J. Guerschais, *ibid.*, 266 (1984) 53.
- 3 B. Viard, J. Sala-Pala, J. Amaudrut, J.E. Guerschais, C. Sanchez et J. Livage, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 99.
- 4 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.
- 5 A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *Nouv. J. Chim.*, 56 (1982) 539; A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 243; J.W. Hershberger et J.K. Kochi, *ibid.*, (1982) 212; J.W. Hershberger, R.J. Klingler et J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3034; S. Jensen, B.H. Robinson et J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1983) 1081; J.W. Hershberger, C. Amatore et J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 345.
- 6 A. Shaver et J.M. McCall, *Organometallics*, 3 (1984) 1823.
- 7 J.A. McCleverty, N.M. Atherton, J. Locke, E.J. Whaster et C.J. Winscon, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6082; R.J.H. Clark et P.C. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 2142 et ref. citées; B.K. Teo et P.A. Snyder-Robinson, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1480.
- 8 J.A. Labinger dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Réd.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1983, tome 3, p. 766.
- 9 C. Lucas, dans G. Basolo (Réd.), *Inorganic Synthesis XVI*, 1ère édition, McGraw-Hill, New York, 1976, p. 107.