

RMN ^1H et ^{11}B des complexes borohydrure mono-, bis- et triscyclopentadiényluranium. Relation entre déplacement chimique et densité électronique autour de l'uranium.

Denise Baudry, Alain Dormond*, Olivier Lesprit

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS, URA 1685
Faculté des Sciences, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon, France

(reçu le 3 Novembre 1994, accepté le 12 janvier 1995)

Summary – ^1H and ^{11}B NMR of mono-, bis- and triscyclopentadienyluraniumborohydrides. A correlation between chemical shift and electronic density around uranium. In the same sample in a pyrex NMR tube, it is possible to record both ^1H and ^{11}B NMR spectra; simple data processing removes the broad ^{11}B pyrex signal. A correlation between the electronic density around the uranium atom, which depends on the electronic effects of the ring substituents, and the chemical shifts of the nuclei directly bound to the paramagnetic center is established for mono-, bis- and triscyclopentadienyluranium borohydride complexes.

^1H NMR / ^{11}B NMR / uranium / borohydride / paramagnetic centers / electronic density

L'étude des spectres de RMN du proton ou des hétéronoyaux est une des méthodes d'identification et d'analyse les plus courantes pour les complexes organométalliques. Mais pour des composés paramagnétiques tels que les complexes d'uranium (IV), les corrélations entre spectre et structure ne sont pas toujours évidentes. Ceci est notamment le cas lorsque la géométrie moléculaire entraîne l'apparition d'un cône d'anisotropie magnétique [1]. On peut alors observer des déplacements chimiques extrêmement importants et il est généralement impossible de les corréler, comme pour les complexes diamagnétiques, aux effets électroniques. Cependant nous avons pu montrer que, pour une série de composés triscyclopentadiényliques $(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\text{UX}$, $\text{X} = \text{Cl}$, BH_4 , NEt_2 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $n\text{-Bu}$, CH_3 , si les déplacements chimiques des protons des cycles ne pouvaient pas être reliés de façon nette à la nature de X, il existait une corrélation évidente entre l'effet électroattracteur des substituants X et le déplacement chimique du signal phosphore [2] qui pouvait donc apparaître comme un indicateur de la densité électronique autour de l'atome d'uranium. La mesure de celle-ci nécessitant généralement des méthodes électrochimiques [3] dont on connaît la difficulté de mise en œuvre pour des composés extrêmement sensibles à l'oxygène, une méthode ne demandant que l'enregistrement d'un spectre de RMN peut s'avérer extrêmement utile.

Dans la série ci-dessus, le phosphore et les protons des cycles sont séparés du métal par un seul atome

de carbone, mais seul l'hétéroatome se révèle être une sonde utilisable. Le petit atome d'hydrogène paraît plus sensible à la perturbation de pseudocontact que le phosphore et ce dernier dispose d'orbitales le rendant plus sensible aux interactions de contact avec l'uranium voisin.

Il aurait pu paraître logique de tenter de corréler en RMN ^{13}C , les signaux des carbones des cycles, directement liés au métal, mais il paraissait beaucoup plus simple, dans la mesure du possible, d'examiner le comportement d'un noyau d'abondance naturelle plus élevée, proche du métal et donnant de surcroît un seul signal. Cette situation se présente pour les complexes cyclopentadiénylborohydrure d'uranium de formule générale $(\text{C}_5\text{R}_4\text{R}')_n\text{U}(\text{BH}_4)_{4-n}$: les atomes d'hydrogène et un hétéroatome, le bore, occupant une position équivalente au voisinage direct du métal. Dans les composés de ce type, chaque groupe borohydrure est lié au métal par deux ou trois hydrogènes pontés et l'échange rapide avec le ou les hydrogènes terminaux confère à l'ensemble des hydrogènes une position moyenne voisine de celle du bore [4a].

Il est bien connu que les déplacements chimiques des signaux du bore sont très sensibles aux variations de densité électronique [4b] et ce travail met en évidence une corrélation en RMN ^1H et ^{11}B entre les déplacements chimiques des signaux borohydrure et les effets électroniques des substituants des cycles dans les complexes cyclopentadiényluranium paramagnétiques.

* Correspondance et tirés à part

Résultats et discussion

Les trois séries de complexes mono- (**1a-1g**), bis- (**2a-2g**) et triscyclopentadiényluraniumborohydrures (**3b, d, e, g**) étaient connus (**1a, 2a** [5]; **1c, 2c, 1f, 2f** [6]; **1d** [7]; **2d** [8]; **3d** [9]; **1e, 2e, 1g, 2g** [10]; **3e** [2]; **3g** [11]) à l'exception des composés **1b, 2b** et **3b** ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$). Ces derniers ont été préparés *in situ* selon les méthodes employées pour la préparation des composés pentaméthylés [5].

$\text{Cp U}(\text{BH}_4)_3$	$\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$	Cp_3UBH_4
1	2	3

a, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$; **b**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$; **c**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$; **d**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; **e**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$; **f**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$; BH_3 ; **g**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$, BH_3 .

Le composé tris(tétraméthylcyclopentadiénylique) **3b** a été caractérisé en solution, en présence d'un fort excès d'anion $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$. Son analogue $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{UCl}$ n'a pu être obtenu [12] et le seul composé tris-pentaméthylcyclopentadiénylique décrit, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$ [13a] a été obtenu fortuitement tandis que les composés tétraméthylés $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Tb}$) sont préparés de façon classique [13b]. En série tétraméthylphospholylique, le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{P})_3\text{UCl}$ est facilement isolé [14] tandis que son analogue borohydrure existe seulement en équilibre avec le composé $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{P})_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, en présence d'un excès d'anion (15). Ce comportement résultant de la compétition effets électroniques/effets stériques a été récemment discuté [14, 15, 16]. Le spectre de RMN de **3b**, relevé à température ambiante présente une anisochronie des groupes méthyle due au blocage stérique des cycles. Les quatre signaux méthyle coalescent deux à deux vers 315 K (*cf* partie expérimentale).

Les spectres de RMN ^1H et ^{11}B de ces composés ont été enregistrés sur les mêmes échantillons en solution dans C_6D_6 , dans des tubes en verre borosilicaté (pyrex). Les signaux du bore dans leur environnement paramagnétique sont très proches ou recouverts par le signal large des atomes de bore du verre (fig 1). Deux méthodes ont permis d'éliminer ce signal large. Ces deux méthodes sont basées sur le fait que le bore du verre, engagé dans un réseau solide a un temps de relaxation T_1 très inférieur à celui des composés organo-métalliques en solution.

1° Un traitement simple et rapide peut être appliqué *a posteriori* à un enregistrement fait dans des conditions normales. Les premiers points de la FID correspondant essentiellement aux signaux des noyaux à faible temps de relaxation, l'effacement de ces points fait disparaître les signaux du bore du verre (fig 1). On peut reprocher à cette méthode de détruire une partie de l'information et en particulier de fausser l'intégration.

2° L'augmentation du délai entre l'impulsion et l'acquisition des données diminue considérablement le signal correspondant aux noyaux relaxant rapidement. La figure 2 reproduit deux enregistrements effectués sur le même échantillon. Dans le premier, le délai est insuffisant, dans le second il permet l'obtention d'une ligne de base correcte, mais au détriment du rapport signal/bruit ou du temps d'enregistrement. Le principal

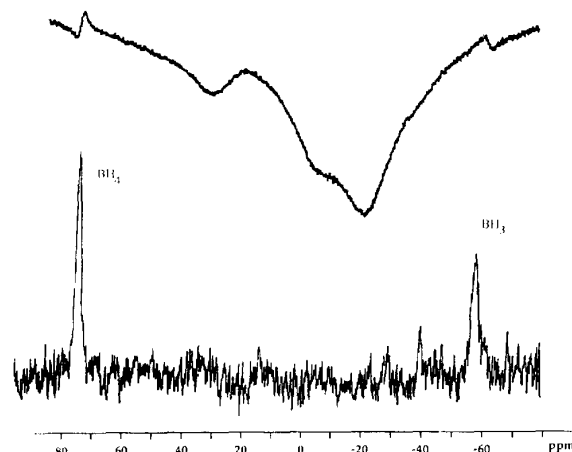


Fig 1. Tracé en RMN ^{11}B du spectre de **2f** avant (haut) et après (bas) élimination des premiers points de l'enregistrement.

défaut de cette méthode est donc d'être longue à mettre en œuvre puisque plusieurs essais sont nécessaires pour vérifier que le délai est convenable et que le temps d'enregistrement est long.

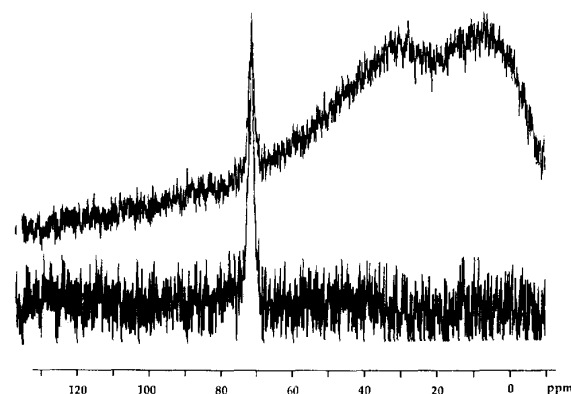


Fig 2. Signal en RMN ^{11}B de **2b**, tracé supérieur : $\text{DE} = 5 \mu\text{s}$, tracé inférieur, $\text{DE} = 200 \mu\text{s}$.

Les spectres ^{11}B décrits ont été obtenus selon la première technique, les déplacements chimiques des protons BH_4 et du bore sont reportés dans les tableaux I à IV. Les écarts de déplacement chimique sont un peu plus faibles que pour les signaux des protons (100 ppm contre 150 en proton). Par ailleurs, la plage de déplacements chimiques est continue en bore tandis qu'elle est discontinue pour le proton, les signaux BH_4 des complexes monocyclopentadiényliques apparaissent dans une zone bien distincte de ceux des composés bis- et triscyclopentadiényliques.

On a également reporté dans ces tableaux les signaux ^{11}B des groupes BH_3 coordonnés au doublet libre des phosphores (composés **f** et **g**). (Le borane a été utilisé pour modéliser l'ancrage d'un fragment contenant un métal de transition et diminue considérablement la

densité électronique autour de l'uranium [10, 11]). Cet atome de bore est loin du centre paramagnétique et les déplacements chimiques ont été uniquement reportés à titre d'information, les faibles écarts enregistrés et le petit nombre d'échantillons ne se prêtant pas à une discussion. Etant donné l'élargissement supplémentaire des signaux dûs à la nature paramagnétique des complexes étudiés, il n'a généralement pas été possible d'observer la multiplicité des signaux du bore (quintuplet pour BH_4 et quadruplet pour BH_3). Seul le signal du tétraborohydrure d'uranium, isotrope, apparaît comme un quintuplet très mal résolu, les autres signaux ont une largeur ($w_{1/2}$) d'environ 400 Hz.

Dans le tableau I, la séquence a à g des ligands a été basée sur le déplacement chimique croissant du signal BH_4 des complexes monocyclopentadiényles 1. Ces signaux apparaissent à champ faible sur une plage d'environ 30 ppm. Rappelons que le signal des protons de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$, monomérique et tétraédrique, donc pour lequel seules existent des interactions de contact apparaît à +130 ppm [17] tandis que le bore résonne à +141 ppm.

Tableau I. δ ^1H et ^{11}B des groupements BH_4 dans les complexes monocyclopentadiényluraniumtrisborohydrure.

n°	cycle	δ ^1H ppm	δ ^{11}B ppm
1a	C_5Me_5	42 ^a	124
1b	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	44	126
1c	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$	51	132
1d	C_5H_5	53	134
	$\text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$	59	135
1e	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$	61	136
1f	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	67	144 (–75) ^b
1g	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	73	145 (–53) ^b

a) quadruplets mal résolus, $w_{1/2} = 250$ à 300 Hz.

b) signal de BH_3 coordonné au phosphore.

Il est admis qu'en série monocyclopentadiénylique, l'encombrement stérique du cycle affecte très peu la géométrie moléculaire et que ces complexes ne présentent pas de déformations angulaires importantes autour du métal. Dans ces composés, seule la polarisation de la liaison uranium-cycle est sujette à variation. Bien que le déplacement chimique paramagnétique soit dû à la superposition des deux contributions de contact et dipolaire, les fluctuations de ces contributions sont ici essentiellement dues aux variations de la polarisation. Il devrait donc être possible de corréler directement le déplacement chimique du signal BH_4 au pouvoir électrodonneur des substituants du cycle. La séquence 1a-1g apparaîtrait alors comme un classement des ligands selon un pouvoir électrodonneur décroissant.

Si les classements $\text{C}_5\text{Me}_5 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{H} > \text{C}_5\text{H}_5 > \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2 > \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$ et $\text{C}_5\text{Me}_5 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$ apparaissent indiscutables, il n'était pas prévisible qu'un groupe $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$ aurait pratiquement la même influence électronique qu'un ligand cyclopentadiényle, l'effet des quatre groupes méthyle apparaissant contrebalancé par celui du groupe attracteur PPh_2 . Il est également remarquable qu'un ligand tétraméthylphospholyle ($\text{C}_4\text{Me}_4\text{P}:\text{TMP}$) [18] qui, lié à l'uranium, a un pouvoir électrodonneur inférieur à celui d'un anneau cyclopentadiényle [5, 15], trouve

dans la séquence précédente une place entre C_5H_5 et $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$.

Les spectres de RMN du bore de ces complexes (y compris le composé tétraméthylphospholyle) conservent le même classement, les signaux s'étalant sur une plage d'environ 20 ppm. Il semble donc, pour cette série, qu'une corrélation entre déplacement chimique des signaux borohydrure et effet électrodonneur des substituants du cycle soit valable aussi bien pour le signal du bore que pour celui du proton.

En série biscyclopentadiénylique, les facteurs stériques ont beaucoup plus d'importance : la distance métal-centroïde Cp (C) et l'angle (C1)U(C2) augmentent quand le nombre des substituants du cycle augmente. Il n'est plus possible d'ordonner les substituants uniquement en fonction des effets électroniques et la séquence a à g n'apparaît effectivement plus homogène (tableaux II (^1H) et III (^{11}B), colonne A), mais un classement en fonction de la nature des ligands permet de retrouver dans ce tableau, pour les signaux ^1H ou ^{11}B les séquences attendues : $\text{C}_5\text{Me}_5 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$ (colonne B) et $\text{C}_5\text{Me}_5 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{H} > \text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$ (18) (colonne C) ainsi que $\text{C}_5\text{Me}_5 > \text{C}_5\text{Me}_4\text{H} > \text{C}_5\text{H}_5 > \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2 > \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$ (colonne D). Le remplacement d'un groupe méthyle par un reste diphenylphosphine ne perturbe pas le classement (colonne B), il n'y aurait donc pas de distorsion importante induite par le groupe PPh_2 encombrant. Le remplacement d'un méthyle par H (colonne D) entraîne une nette décompression et il n'est pas possible de corréler l'effet de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ et celui de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$. On remarque également que le signal BH_4 du composé $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})\text{U}(\text{BH}_4)_2$ apparaît à –48 ppm [5], position intermédiaire entre les signaux de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$ et de $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$.

Tableau II. δ ^1H des groupements BH_4 dans les complexes biscyclopentadiényluraniumbisborohydrure.

n°	cycle	A	B	C	D
2a	C_5Me_5	–63	–63	–63	–63
2b	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	–42,5		–42,5	–42,5
2c	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$	–53	–53		
2d	C_5H_5	–22			–22
	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}$	–37		–37	
2e	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$	–12			–12
2f	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	–41	–41		
2g	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	5,5			5,5

Tableau III. δ ^{11}B des groupements BH_4 dans les complexes biscyclopentadiényluraniumbisborohydrure.

n°	cycle	A	B	C	D
2a	C_5Me_5	40	40	40	40
2b	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	72		72	72
2c	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2$	57	57		
2d	C_5H_5	94			94
	$\text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$	71		71	
2e	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$	103			103
2f	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	75 (–58) ^a	75		
2g	$\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2, \text{BH}_3$	116 (–61) ^a			116

a) signal de BH_3 coordonné au phosphore.

De même, pour le composé bimétallique $[(C_5H_4PPh_2)_2Mo(CO)_4]U(BH_4)_2$ dans lequel l'effet électroattracteur du fragment molybdène est partagé entre deux phosphores, le déplacement chimique du signal BH_4 (−5 ppm) est intermédiaire entre ceux relevés pour **2e** et **2g**.

La série triscyclopentadiénylborohydrure, en raison des facteurs stériques, se trouve limitée, pour les composés isolables, aux composés non méthylés pour lesquels on retrouve la séquence : $C_5H_5 > C_5H_4PPh_2 > C_5H_4PPh_2, BH_3$ (tableau IV). Il apparaît difficile d'envisager une corrélation pour les deux complexes $(C_5Me_4H)_3UBH_4$ et $(C_4Me_4P)_3UBH_4$. En effet, bien que leur formation soit indiscutable, ces composés ont été observés en présence d'un excès d'anion ou du complexe biscyclopentadiényle. Le mélange peut donner lieu à des échanges de ligands qui rendent délicate toute interprétation du déplacement chimique. Parallèlement à cette série, quelques complexes triscyclopentadiénylhydrure, $(C_5H_4R)_3UH$ dans lesquels l'atome d'hydrogène, directement lié au métal est surtout influencé par les interactions de contact ont été décrits. Les signaux hydrure des trois complexes $(C_5H_4R)_3UH$, **4a** : $R = C(CH_3)_3$ [19]; **b** : $R = SiMe_3$ [20]; **c** : $R = PPh_2$ et de leur analogue tétraméthylphosphorylique : $(C_4Me_4P)_3UH$ [14] sont rassemblés dans le tableau V. On constate que les déplacements chimiques respectent également la séquence des effets donneurs attendus pour les substituants des cycles : $C_5H_4C(CH_3)_3 > C_5H_4SiMe_3 > C_5H_4PPh_2 > C_4Me_4P$.

Tableau IV. δ^1H et $\delta^{11}B$ des groupements BH_4 dans les complexes biscyclopentadiényluraniumbisborohydrure.

n°	cycle	δ^1H ppm	$\delta^{11}B$ ppm
3b	C_5Me_4H	−78,5 ^a	36
3d	C_5H_5	−59,7	66
	C_4Me_4P	−79,4	50
3e	$C_5H_4PPh_2$	−50,4	83
3g	$C_5H_4PPh_2, BH_3$	−27,6	91 (−49)

a) quadruplets, $J_{B-H} = 83-85$ Hz.

Tableau V. δ^1H de l'hydrogène dans les complexes hydrure.

$(C_5H_4CMe_3)_3UH$	276 ^a
$(C_5H_4SiMe_3)_3UH$	294 ^a
$(C_5H_4PPh_2)_3UH$	305 ^b
$(C_4Me_4P)_3UH$	333 ^a

a) enregistrements sur spectromètre Bruker WP 80 à 303 K.

b) enregistrements sur spectromètre Bruker AC 200 à 297 K.

Conclusion

La RMN du bore, facile à réaliser, dans un tube en verre borosilicaté, sur le même échantillon, confirme les résultats de la RMN 1H . La plage de déplacement chimique est cependant plus étroite, tous les signaux apparaissent à champ faible sur environ 100 ppm et le simple examen du signal ne permet pas, comme en RMN 1H , son attribution à un complexe mono- ou biscyclopentadiénylique. Par contre, cette méthode permet d'analyser un

milieu réactionnel sans utiliser un solvant deutérié et on peut obtenir des informations structurales dans des solvants totalement apolaires (pentane, cyclohexane...) peu coûteux.

Les spectres de RMN des complexes organométalliques des éléments *f* sont souvent donnés dans un but uniquement descriptif. En l'absence de phénomènes d'échange, un spectre peut permettre de reconnaître un composé, même très minoritaire dans un mélange complexe car la grande plage de déplacements chimiques rend très rare la superposition des signaux. Les déplacements chimiques ont souvent paru surprenants et devant les difficultés d'interprétation, certains auteurs ne publient que les données structurales établies par diffraction de rayons X. Ce fait est regrettable car, à mesure que le nombre des composés décrits augmente, la comparaison des données permet d'établir des corrélations plus fines entre déplacements chimiques, structure en solution et réactivité. Ainsi, dans une série homogène de complexes cyclopentadiényliques d'uranium, il est effectivement possible de relier le déplacement chimique de noyaux directement liés ou proches du centre paramagnétique aux variations de la densité électronique induites par les différents substituants des cycles.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été réalisées sous azote ou sous argon sur rampe à vide «compacte». La verrerie est connectée par joints Solv-Seal. Les solides sont pesés et manipulés en boîte à gants Jacomex (teneur en oxygène inférieure à 2 ppm). Tous les solvants sont conservés sur sodium-benzophénone et distillés directement dans le milieu réactionnel.

Les échantillons de RMN sont pesés dans des tubes de type Young en verre borosilicaté munis d'un bouchon en téflon. Environ 0,4 mL de benzène deutérié, conservé sur alliage Na-K sont introduits directement dans le tube dans la boîte à gants. Les spectres sont relevés sur des spectromètres Bruker AC 200 (1H) et WM 400 à 297 K (1H et ^{11}B). Les spectres ^{11}B sont enregistrés à 128,32 MHz [4b] : $PW = 62 \mu s$, $RD = 1 s$. Après enregistrement, les premiers points (entre 4 et 32 selon les spectres) sont effacés avant le traitement du signal. Les déplacements chimiques du bore sont donnés par rapport à la référence externe standard : $BF_3 \cdot OEt_2$ en solution à 15% dans $CDCl_3$ (quintuplet de $NaBH_4$ centré à −39,4 ppm, quadruplet de SMe_2 , BH_3 centré à −18,7 ppm, $J_{B-H} = 107$ Hz).

Les composés $U(BH_4)_4$, $(C_5Me_5)U(BH_4)_3$, $(C_5H_5)U(BH_4)_3$, $(C_5H_4PPh_2)U(BH_4)_3$, $(C_5H_4PPh_2, BH_3)U(BH_4)_3$, $(C_5Me_4PPh_2)U(BH_4)_3$, $(C_5Me_4PPh_2, BH_3)U(BH_4)_3$, $(C_5Me_5)_2U(BH_4)_2$, $(C_5H_5)_2U(BH_4)_2$, $(C_5H_4PPh_2)_2U(BH_4)_2$, $(C_5H_4PPh_2, BH_3)_2U(BH_4)_2$, $(C_5Me_4PPh_2)_2U(BH_4)_2$, $(C_5Me_4PPh_2, BH_3)_2U(BH_4)_2$, $(C_5H_5)_3U(BH_4)$, $(C_5H_4PPh_2)_3U(BH_4)$, $(C_5H_4PPh_2, BH_3)_3U(BH_4)$, $(C_4Me_4P)U(BH_4)_3$, $(C_4Me_4P)_2U(BH_4)_2$, $(C_4Me_4P)_3U(BH_4)$ sont synthétisés selon les procédures décrites (ref vide supra).

Synthèse de $(C_5Me_4H)_2U(BH_4)_2$: **2b**

Dans un ballon de 50 mL, on pèse 174,4 mg de $U(BH_4)_4$ (0,585 mmol) et 200 mg (1,25 mmol) de KC_5Me_4H , condense sous vide 20 mL de toluène et agite 18 h à température ambiante. Après filtration, évaporation du toluène, extraction au pentane et évaporation, on isole 150 mg de poudre rouge-orangée utilisée pour la préparation de **1b** et **3b**.

RMN ^1H , $\delta = 39,6$ (6H, s, CH_3); $-17,0$ (6H, s, CH_3); $-42,5$ (4H, q, $J_{\text{B-H}} = 84$, BH_4); $-44,8$ (1H, s, H).

Formation de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{U}(\text{BH}_4)_3$: **1b**

a) Dans un tube de RMN, on pèse 8,9 mg (3 μmol) de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ et 1,6 mg (1 μmol) de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HK}$, ajoute 0,4 mL de C_6D_6 et agite 2 h sous ultrasons. L'analyse en RMN montre la formation de **1b** (90%) et d'environ 10% de **2b**.

RMN ^1H , $\delta = 44$ (12H, BH_4 , $w_{1/2} = 300$); 17,92 (1H, s, H); 6,99 (6H, s, CH_3); 3,53 (6H, s, CH_3).

b) Dans un tube de RMN, on pèse 5 mg (1 μmol) de **2b** et 3 mg (1,01 μmol) de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$, ajoute 0,4 mL de C_6D_6 et agite sous ultrasons. La solution est analysée en RMN, on retrouve la même composition que ci-dessus.

Formation de $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{BH}_4)$: **3b**

a) Les essais de synthèse de **3b** selon le mode opératoire décrit ci-dessus, à partir de un équivalent de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ et trois équivalents de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HK}$ ou de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HLi}$ conduisent exclusivement à **2b**.

b) Dans un tube de RMN, on pèse 3 mg (1 μmol) de $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ et 9,6 mg de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HK}$ (6 μmol). Après addition de C_6D_6 , et agitation 4 h sous ultrasons, l'analyse en RMN montre la formation de **3b** à côté de faibles quantités (5 à 10% de **2b**).

c) L'addition d'un excès de $\text{C}_5\text{Me}_4\text{K}$ à une solution de **2b** dans C_6D_6 conduit au même résultat.

RMN ^1H , 297 K, $\delta = 26,7$ (9H, m, CH_3); 13,1 (9H, m, CH_3); 12,2 (9H, m, CH_3); $-9,95$ (3H, s, H); $-28,3$ (9H, m, CH_3); $-78,5$ (4H, q, $J_{\text{B-H}} = 84$, BH_4).

Les signaux CH_3 coalescent deux à deux par chauffage, vers 315 K.

Remerciements

Nous remercions le Docteur Bernard Hanquet qui nous a initiés à la RMN du bore et qui a mis au point le procédé de traitement du signal.

Références

- 1 La Mar GN, Horrocks W de W, Jr, Holm RH, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic, New York, 1973
- 2 Baudry D, Dormond A, Hafid A, *New J Chem* (1993) 17, 465
- 3 Hauchard D, Cassis M, Chivot J, Baudry D, Ephritikhine M, *J Electroanal Chem* (1993) 347, 399
- 4 a) Marks TJ, Kolb JR, *Chem Rev* (1977) 77, 263
b) Hermanek S, *Chem Rev* (1992) 92, 325
- 5 Gradoz P, Baudry D, Ephritikhine M, *J Organomet Chem* (1994) 466, 107
- 6 Baudry D, Dormond A, Raillard C, à paraître
- 7 Baudry D, Charpin P, Ephritikhine M, Felther G, Lambard J, Lance M, Nierlich M, Vigner J, *J Chem Soc Chem Commun* (1985) 1553
- 8 Zanella P, de Paoli G, Bombieri G, Zanotti G, Rossi R, *J Organomet Chem* (1977) 142, C 21
- 9 Anderson ML, Crisler LR, *J Organomet Chem* (1969) 17, 345
- 10 Hafid A, Dormond A, Baudry D, *New J Chem* (1994) 18, 557-559
- 11 Baudry D, Dormond A, Alaoui Abdalaoui I, *J Organomet Chem* (1994) 476, C 15
- 12 Fagan PJ, Manriquez JM, Marks TJ, Day SC, Vollmer SH, Day VN, *Organometallics* (1982) 1, 170
- 13 a) Evans WJ, Gonzales SL, Zeller JW, *J Am Chem Soc* (1991) 113, 7413
b) Schumann H, Glanz M, Hemling H, *J Organomet Chem* (1993) 445, C1
- 14 Gradoz P, Boisson C, Baudry D, Ephritikhine M, *J Chem Soc Chem Commun* (1992) 1720
- 15 Gradoz P, thèse Paris XI, Orsay (1993)
- 16 Ephritikhine M, *New J Chem* (1992) 16, 462
- 17 Folcher G, Lambard J, Marquet Ellis H, *New J Chem* (1980) 4, 737
- 18 Gradoz P, Baudry D, Ephritikhine M, Nief F, Mathey F, *J Chem Soc Dalton Trans* (1992) 3047
- 19 Berthet JC, Le Maréchal JF, Nierlich M, Lance M, Vigner J, Ephritikhine M, *J Chem Soc Dalton Trans* (1992) 1573
- 20 Berthet JC, Le Maréchal JF, Ephritikhine M, *J Chem Soc Chem Commun* (1991) 360