

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

**Stabilité et comportement cinétique des composés
d'addition des chlorures de Niobium (V) et de Tantale (V).
Etude par résonance magnétique nucléaire**

THÈSE 135

présentée

en vue de l'obtention du grade de
Docteur ès sciences techniques de l'

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

par

JEAN-CLAUDE BÜNZLI

ingénieur-chimiste EPFL



Juris Druck + Verlag Zurich

1971

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

Vu le rapport présenté par le jury d'examen composé de Messieurs les Professeurs G. Brunisholz, A. Merbach et C. K. Jørgensen, l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne autorise l'impression de la thèse No 135 de

Monsieur Jean-Claude BUNZLI

intitulée

"Stabilité et comportement cinétique des composés d'addition des chlorures de niobium (V) et de tantalé (V). Etude par résonance magnétique nucléaire"

Au nom de
L'Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne
Le Président
(signé) M. Cosandey

Lausanne, le 10 septembre 1971

ISBN 3 260 03088 3

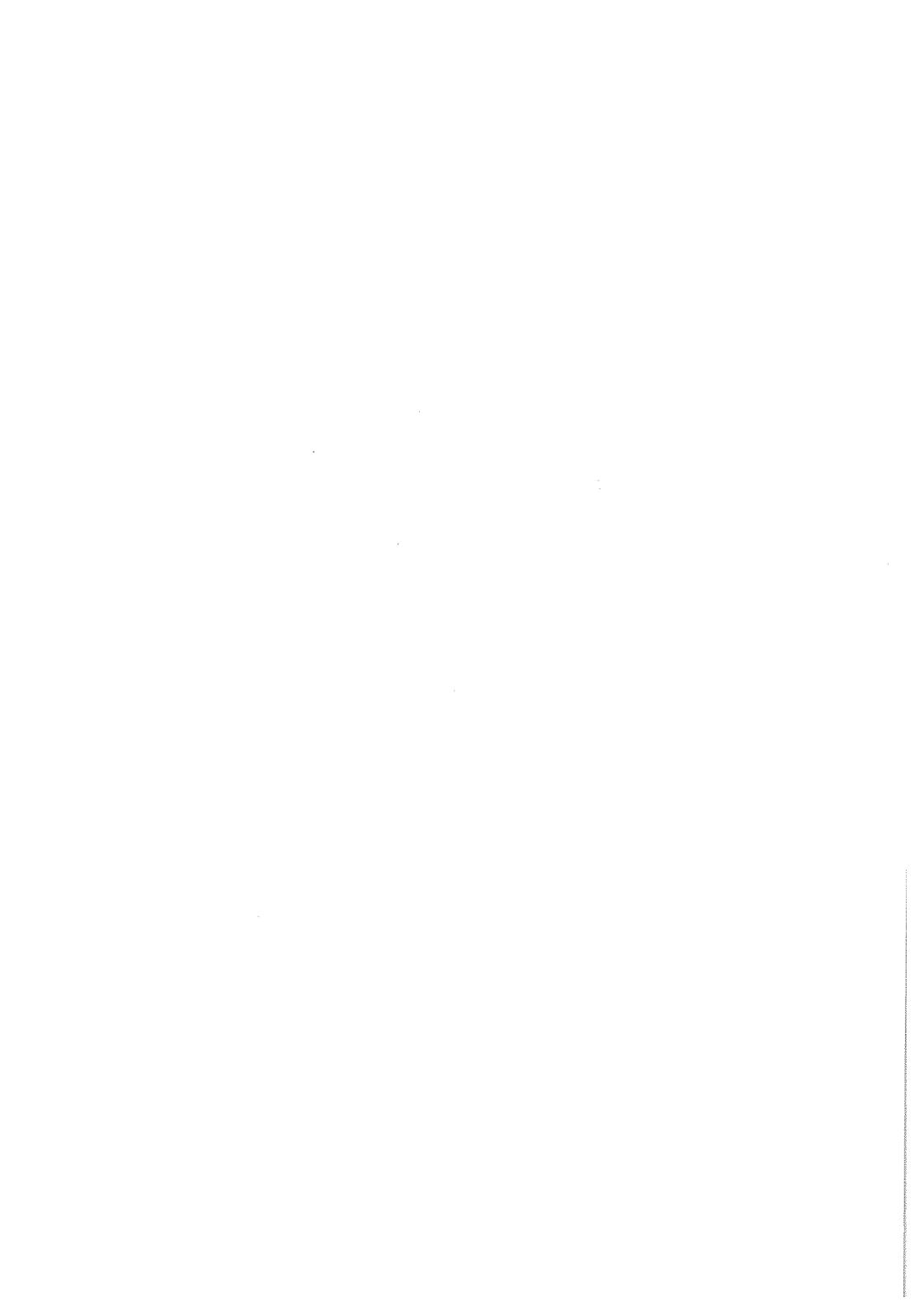
J'exprime à mon directeur de thèse

Monsieur le Professeur

André Merbach

toute ma reconnaissance pour l'enthousiasme avec lequel il m'a guidé dans mes recherches, pour l'esprit novateur dont il a constamment fait preuve et pour les discussions intéressantes qu'il a suscitées.

Je remercie Monsieur le Professeur Georges Brunisholz, directeur de l'Institut de Chimie minérale et analytique, pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.



T A B L E D E S M A T I E R E S

1	INTRODUCTION	8
1.1	But du travail	8
1.2	Quelques propriétés des chlorures de niobium(V) et de tantale(V)	10
2	PARTIE THEORIQUE	12
2.1	<u>Stabilité des composés d'addition</u>	12
2.1.1	Acidité de Lewis, acides et bases durs et mous	12
2.1.2	Approche quantitative de l'acidité de Lewis	13
2.1.3	Détermination par résonance magnétique nucléaire des constantes de formation de composés peu stables	15
2.1.4	Détermination par résonance magnétique nucléaire des constantes de formation de composés stables	16
2.1.5	Facteurs expérimentaux influençant la précision des constantes de stabilité relative	26
2.2	<u>Réactions d'échange des composés d'addition</u>	29
2.2.1	Introduction	29
2.2.2	Détermination des temps de résidence par RMN.	30
2.2.3	Détermination des mécanismes d'échange par RMN.	33
2.2.4	Enthalpie et entropie d'activation	34
3	PARTIE EXPERIMENTALE	35
3.1	<u>Manipulation des produits en atmosphère sèche</u>	35
3.2	<u>Préparation et purification des produits</u>	37

3.2.1	Chlorures de niobium(V) et de tantale(V)	37
3.2.2	Nitriles	38
3.2.3	Ethers	39
3.2.4	Sulfures	40
3.2.5	Composés phosphorylés	40
3.2.6	Solvants	40
3.2.7	Autres produits	41
3.2.8	Contrôle de pureté et conservation des produits	41
3.3	<u>Préparation et analyse des composés d'addition</u>	41
3.3.1	Méthodes d'analyse	41
3.3.2	Préparations	42
3.4	<u>Préparation des solutions pour RMN.</u>	44
3.5	<u>Prise des spectres de RMN.</u>	44
4	RESULTATS	46
4.1	<u>Propriétés et stabilité relative des composés d'addition</u>	46
4.1.1	Stoechiométrie des composés d'addition avec les éthers et les sulfures	46
4.1.2	Déplacements chimiques des composés d'addition avec les éthers et les sulfures	55
4.1.3	Stabilité relative des composés d'addition avec les éthers et les sulfures	59
4.1.4	Effets enthalpiques et entropiques	69
4.1.5	Stoechiométrie et déplacements chimiques des composés d'addition avec les nitriles	71
4.1.6	Stabilité relative des composés d'addition avec les nitriles	74
4.1.7	Composés d'addition de $NbCl_5$ avec des ligands phosphorylés	77
4.1.8	Composés d'addition avec des isocyanates et isothiocyanates	85

4.2	<u>Etude des réactions d'échange pour quelques composés d'addition du chlorure de niobium(V)</u>	90
4.2.1	Mécanisme des réactions d'échange	90
4.2.2	Enthalpies et entropies d'activation	100
4.2.3	Comparaison avec d'autres ligands et avec TaCl ₅	107
5	DISCUSSION	109
5.1	Stabilité relative des composés d'addition	109
5.2	Comportement cinétique des composés d'addition de NbCl ₅	116
5.3	Conclusion	118
6	RESUME	120
7	BIBLIOGRAPHIE	123
8	ANNEXE	127
8.1	Constantes de stabilité relative des composés d'addition de NbCl ₅	127
8.2	Constantes de stabilité relative des composés d'addition de TaCl ₅	140
8.3	Différences de déplacements chimiques utilisées pour calculer l'acidité relative des halogénures métalliques	147

1.1 But du travail.

Les halogénures métalliques covalents sont des acides de Lewis et forment des composés d'addition. L'étude de ces composés comprend la détermination de leur structure, de leur stabilité et de leur comportement cinétique.

Un grand nombre de composés d'addition ont été préparés et identifiés par analyse chimique. Leur mode de liaison et leur structure ont essentiellement été caractérisés au moyen de la spectroscopie infra-rouge et de la diffraction X. Les constantes de formation de ces composés, ou leur stabilité relative, ont été déterminées de différentes manières [69.3] [71.1]. La spectroscopie infra-rouge et Raman et surtout la spectrophotométrie UV-visible sont les techniques les plus souvent utilisées, sauf dans le cas des systèmes en phase gazeuse où la méthode des pressions de vapeur est plus avantageuse. Quelques travaux utilisent également d'autres techniques telles que la cryoscopie, les mesures de solubilité ou la résonance magnétique nucléaire. Le comportement des halogénures des éléments des colonnes IIb, IIIa et IVa vis-à-vis de ligands tels que les amines, les éthers, les alcools, les composés carbonylés ou les nitriles a fait l'objet de la plupart de ces études. En ce qui concerne le comportement cinétique des composés d'addition, peu de renseignements sont disponibles. Les réactions de formation comme de substitution sont rapides, ce qui exclut leur étude par les techniques classiques comme la spectroscopie UV-visible.

La technique de résonance magnétique nucléaire que nous avons

choisie pour nos travaux présente l'avantage de fournir à la fois des renseignements sur les aspects statique et cinétique des systèmes considérés.

La structure des composés d'addition peut être déterminée par l'analyse des spectres obtenus, analyse basée sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage. Dans cette optique, la résonance d'autres noyaux que le proton est souvent très utile de même que certaines techniques d'accumulation des spectres ou de résonance multiple.

Nous nous sommes proposés de développer une méthode pour la détermination des constantes de formation en tirant parti du fait que les surfaces des signaux de RMN. sont directement proportionnelles aux concentrations des espèces. Les réactions d'échange rapide se produisant en solution font que souvent les spectres à température normale ne permettent pas d'identifier toutes les espèces en présence. Il est alors nécessaire d'abaisser la température pour bloquer ces réactions.

L'étude même des réactions d'échange intra ou intermoléculaire est étroitement liée au développement de la technique de RMN. Les travaux de GUTOWSKY et HOLM [56.5] ont ouvert la voie à une série d'études, soit dans le domaine de la chimie organique, soit dans celui de la chimie des composés alkylmétalliques [69.13]. Le domaine des constantes de vitesse mesurables est généralement compris entre 10^{-1} et 10^5 s⁻¹. Il peut être étendu par l'utilisation de techniques spéciales. Un choix judicieux de la température autorise donc l'étude de presque toute réaction d'échange.

Une étude systématique des composés d'addition des halogénures métalliques peut s'envisager de deux manières. Une première possibilité réside dans la comparaison du comportement de plusieurs acides de Lewis vis-à-vis d'une base. La seconde possibilité consiste en l'étude du comportement d'un nombre restreint d'acides vis-à-vis de plusieurs bases de Lewis. Nous avons préféré cette approche car le comportement acide d'un halogénure métallique résulte de la combinaison de diverses influences parmi lesquelles la nature de la base joue un rôle important. En ce qui concerne les halogénures

métalliques, notre choix s'est porté sur les chlorures de niobium(V) et de tantale(V). Ces chlorures sont suffisamment acides pour réagir avec des donneurs de force très différente; les composés d'addition formés sont diamagnétiques et leur structure est simple puisqu'un seul site de coordination est disponible. De plus, bien qu'un nombre considérable de leurs composés d'addition soient décrits dans la littérature [67.2], aucune donnée quantitative n'est disponible tant du point de vue de la stabilité de ces composés que du point de vue de leur labilité. A côté des nitriles, éthers et composés phosphorylés, il nous a paru important de choisir également des ligands dont l'atome donneur présente une polarisabilité importante, c'est-à-dire des sulfures. L'appareillage à disposition ne nous permettant de travailler qu'avec la résonance magnétique nucléaire du proton, seules des bases de Lewis possédant des atomes d'hydrogène ont été prises en considération, à l'exception de deux bases pour lesquelles quelques spectres de résonance du phosphore-31 ont pu être enregistrés sur un autre appareil.

1.2 Quelques propriétés des chlorures de niobium(V) et de tantale(V).

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) existent à l'état solide sous la forme de dimères M_2Cl_{10} [67.2]. KEPERT et NYHOLM [65.5] montrent que ces dimères restent non dissociés dans des solvants organiques inertes tels que CCl_4 .

Les réactions de ces chlorures avec un ligand neutre conduisent à la réduction de M(V) à M(IV) (avec la diarsine par exemple), à l'élimination d'un ou de plusieurs atomes de chlore (avec H_2O , ROH, RNH_2 , etc.) ou à la formation de composés d'addition 1:1 [67.2] [70.8] [70.9]. Ceux-ci sont des composés octaédriques d^0 dont les propriétés ont été étudiées par spectrométrie IR, UV-visible ou par diffraction X.

Dans l'étude de ces composés d'addition, la spectrophotométrie UV-visible permet d'observer les transferts de charge des atomes de chlore sur le métal central. Ces transferts sont relativement peu affectés par la nature du ligand [70.2] [70.10], sauf dans le cas où l'atome qui assure la coordination change [70.11]. Les spectrométries IR et Raman donnent des renseignements sur la liaison métal-atome donneur; cependant les vibrations d'une telle liaison, ainsi que celles des liaisons Nb-Cl, apparaissent entre 100 et 600 cm^{-1} , ce qui rend leur observation délicate. De plus, l'interprétation même des spectres est parfois difficile, la symétrie des composés d'addition étant souvent inférieure à celle du groupe ponctuel C_{4v} . La spectrométrie IR a montré par exemple que $\text{MCl}_5 \cdot \text{NOCl}$ existe sous forme ionique $\text{MCl}_6^- \text{NO}^+$ [69.14]. Seuls FEENAN et FOWLES [65.4] ont utilisé la résonance magnétique nucléaire; ils montrent ainsi que la liaison dans $\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ se fait par l'intermédiaire de l'atome de soufre. COPLEY et coll. [64.2] indiquent par ailleurs que MCl_5 semble se lier plutôt avec un sulfure qu'avec l'éther correspondant.

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) figurent parmi les acides de Lewis les plus forts. Cette propriété leur confère des propriétés catalytiques pour des réactions de Friedel et Crafts [51.1]. Leur coût, nettement plus élevé que celui du chlorure d'aluminium(III), fait que ces chlorures sont rarement utilisés dans ce but pour de grandes productions industrielles.

2. PARTIE THEORIQUE

2.1 Stabilité des composés d'addition.

2.1.1 Acidité de Lewis, acides et bases durs et mous.

En 1923 LEWIS [69.3] donne de l'acidité et de la basicité les définitions suivantes : "D'une façon générale, une substance basique est une substance qui possède une paire d'électrons libres pouvant être utilisée pour compléter le nuage électronique d'un autre atome; une substance acide est une substance qui peut utiliser une paire libre d'une autre molécule pour compléter le nuage électronique de l'un de ses atomes." PEARSON [63.2] [68.2] pense qu'à l'aide de telles définitions il est possible de ramener la plupart des réactions chimiques à une interaction entre un acide et une base, chargés ou non :



Généralisant la classification des cations métalliques proposée par SCHWARZENBACH d'une part [56.2] [61.1] et par AHRLAND, CHATT et DAVIS d'autre part [58.1], PEARSON distingue les acides durs et les acides mous, les bases dures et les bases molles. Les espèces dures sont peu polarisables et leurs interactions sont essentiellement de type ionique alors que les espèces molles, polarisables, forment plutôt des liaisons covalentes. Les acides durs s'associent de préférence aux bases dures, les acides mous aux bases molles ("HSAB Principle"). De plus, JØRGENSEN [64.1] [67.1] formule le principe de symbiose qui veut que si par exemple n bases molles sont fixées sur un acide, il sera plus facile d'en fixer une $(n+1)^{\text{ième}}$ si elle est molle que si elle est dure, cela quand bien même l'acide présente plutôt des caractéristiques dures.

KLOPMAN [68.3] essaye, sur la base de la théorie de la perturbation, de formuler mathématiquement ces concepts tout en tenant compte des effets dus au solvant. Il arrive à la conclusion que les interactions dures ont lieu lorsque l'orbitale vide la plus basse de l'accepteur a une énergie nettement différente de celle de l'orbitale occupée la plus haute du donneur. Dans ce cas, la réaction entre A et B est dite "contrôlée par la charge". Au contraire, les interactions sont molles lorsque l'orbitale vide la plus basse de l'accepteur est environ au même niveau énergétique que l'orbitale occupée la plus haute du donneur. La réaction dépend du recouvrement de ces orbitales et est dite "contrôlée par les orbitales frontières".

KLOPMAN peut alors établir des échelles de mollesse et de dureté basées sur les énergies calculées des orbitales frontières de différents donneurs et accepteurs. Cependant les fonctions d'onde à un électron utilisées pour les calculs sont assez approximatives et surtout très sensibles à la paramétrisation adoptée (rayon ionique, constante diélectrique du milieu, etc.); de plus, il n'est pas possible de calculer des molécules compliquées si bien que cette formulation théorique, bien que s'appliquant parfaitement à un grand nombre d'exemples, ne peut servir à élaborer un ordre de réactivité universel.

2.1.2 Approche quantitative de l'acidité de Lewis.

Quelques essais de détermination semi-quantitative de l'acidité de Lewis ont été faits au moyen de la résonance magnétique nucléaire [68.4] [69.2]; nous y reviendrons lorsque nous discuterons nos résultats.

D'une manière générale, l'étude quantitative de l'équilibre (2-1) permet d'obtenir des renseignements non seulement sur la stabilité du composé AB formé, mais également sur les forces relatives des acide et base en équilibre. Une telle étude peut être conduite soit par la mesure de l'enthalpie de formation du composé AB, soit par la détermination de la constante de l'équilibre (2-1).

Mesure de l'énergie de formation ΔH

ΔH est une quantité en relation directe avec la force de la liaison. DRAGO et WAYLAND [65.2] ont proposé une relation entre ΔH et les propriétés de A et de B :

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (2-2)$$

E_A et E_B représentent les tendances de l'acide et de la base à former des liaisons électrostatiques et C_A et C_B celles à former des liaisons covalentes. Une difficulté réside dans le choix d'une référence, tant pour les acides que pour les bases. De plus, les ΔH calculés ne tiennent pas compte des effets stériques et des effets de solvant.

Détermination de la constante d'équilibre K

La constante K de l'équilibre (2-1) est une quantité composée qui contient plus d'information que ΔH seul. En effet, elle est reliée à l'enthalpie libre de réaction selon l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \quad (2-3)$$

Tout en rendant compte des effets entropiques, K donne des informations sur les concentrations des espèces en solution. Sa mesure constitue donc l'approche quantitative la plus satisfaisante de l'acidité et de la basicité des substances participant à l'équilibre (2-1) [69.3] [71.1] .

Les méthodes de détermination de K sont diverses. Il y a tout d'abord les mesures de pression de vapeur qui ont surtout été utilisées dans le cas des composés d'addition des halogénures du groupe III. En solution, les techniques les plus souvent utilisées ont été la cryoscopie ainsi que les spectroscopies infra-rouge et UV-visible [69.3] [71.1] . Depuis quelque temps, la résonance magnétique nucléaire s'affirme comme une technique importante pour l'établissement des constantes de formation des composés d'addition peu stables, c'est-à-dire ceux pour lesquels l'équilibre (2-1) n'est pas entière-

ment déplacé vers la droite. Nous avons étendu l'application de cette technique à la détermination de constantes d'équilibre dans le cas des composés stables (qui se forment quantitativement). Les paragraphes suivants décrivent comment la RMN. peut être utilisée dans ces deux cas.

2.1.3 Détermination par résonance magnétique nucléaire des constantes de formation de composés peu stables.

Admettons que B possède des noyaux observables par RMN. Le déplacement chimique δ_B de B seul est différent de celui de B coordonné, δ_{AB} . Pour les composés d'addition peu stables, B coordonné échange rapidement avec B en solution si bien qu'un seul signal est observé. Son déplacement chimique $\delta_{(B)}^{obs}$ est une moyenne pondérée de δ_B et de δ_{AB} [65.3] :

$$\delta_{(B)}^{obs} = \frac{[B]}{[B] + [AB]} \delta_B + \frac{[AB]}{[B] + [AB]} \delta_{AB} \quad (2-4)$$

Si $\delta_{(B)}^{obs}$ est reporté en fonction de différents rapports $[A]_t/[B]_t$, la courbe suivante est obtenue :

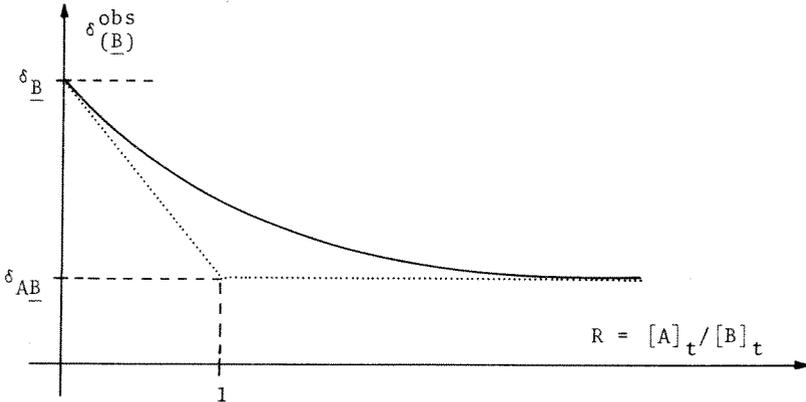


Figure 2-1 : déplacement chimique observé en fonction du rapport acide/base.

Les différentes concentrations totales en A et B étant connues, il est possible de déterminer la constante K de l'équilibre (2-1) par régression non linéaire, en tenant compte de la loi d'action de masse d'une part et de l'équation (2-4) d'autre part; les paramètres à ajuster sont K, $\delta_{\underline{B}}$ et $\delta_{\underline{AB}}$. Plus la courbe tend rapidement vers la valeur limite $\delta_{\underline{AB}}$, plus la constante K est grande. La ligne brisée, en pointillé sur la Fig.(2-1), représente le cas limite où K est infini. Notons que pour les composés d'addition stables la constante de formation est trop grande pour être déterminée avec suffisamment de précision par cette méthode.

Exemple : Dans le domaine des composés organiques à transfert de charge, cette méthode a permis de déterminer la constante de formation du composé d'addition entre le trinitrobenzène et le benzofuranne [69.4].

2.1.4 Détermination par résonance magnétique nucléaire des constantes de formation de composés stables.

Afin de faciliter l'exposé de la partie 4 (Résultats), nous abandonnons dès maintenant les notations A (acide) et B (base) pour les remplacer par des notations plus appropriées aux composés étudiés. Ceci ne doit cependant pas enlever leur généralité aux méthodes décrites.

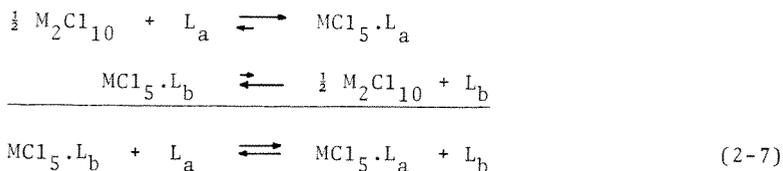
La formation du composé d'addition $MCl_5.L$ ($M=Nb, Ta$) à partir du dimère M_2Cl_{10} et du ligand L est décrite par l'équation :



La constante de formation K de $MCl_5.L$ s'exprime au moyen des concentrations par la relation :

$$K = \frac{[MCl_5.L]}{[M_2Cl_{10}]^{\frac{1}{2}} \cdot [L]} \quad (2-6)$$

Généralement la détermination directe de la constante K est impossible, la formation du composé d'addition étant quantitative. Par contre, si l'on met en présence deux bases de Lewis L_a et L_b de force comparable et un défaut de M_2Cl_{10} , il s'établit un équilibre compétitif (2-7) dont la constante $K_{a,b}$ est mesurable et est égale au rapport des constantes de formation K_a et K_b :



$$K_{a,b} = \frac{[MC1_5 \cdot L_a] \cdot [L_b]}{[L_a] \cdot [MC1_5 \cdot L_b]} = \frac{K_a}{K_b} \quad (2-8)$$

Selon les méthodes classiques (potentiométrie, polarographie, spectrométrie, etc.) la détermination de la constante d'un équilibre compétitif nécessite la connaissance des concentrations analytiques des réactants ainsi que la mesure de la concentration d'une des espèces participant à l'équilibre. Le calcul de $K_{a,b}$ revient à résoudre un système d'équations constitué par (2-8) et par les trois relations pondérales :

$$[MC1_5 \cdot L_a] + [L_a] = [L_a]_t \quad (2-9)$$

$$[MC1_5 \cdot L_b] + [L_b] = [L_b]_t \quad (2-10)$$

$$[MC1_5 \cdot L_a] + [MC1_5 \cdot L_b] = [M]_t \quad (2-11)$$

Dans les paragraphes suivants, nous développons différentes méthodes permettant la détermination par RMN. de constantes d'équilibres compétitifs du type (2-7). Nous distinguons deux approches suivant que l'échange entre ligand libre et ligand coordonné est rapide ou lent (bloqué).

2.1.4.1 Cas de l'échange rapide.

Si les déplacements chimiques de L_a et de L_b sont observables, la situation peut se schématiser comme dans la Fig. (2-2) :

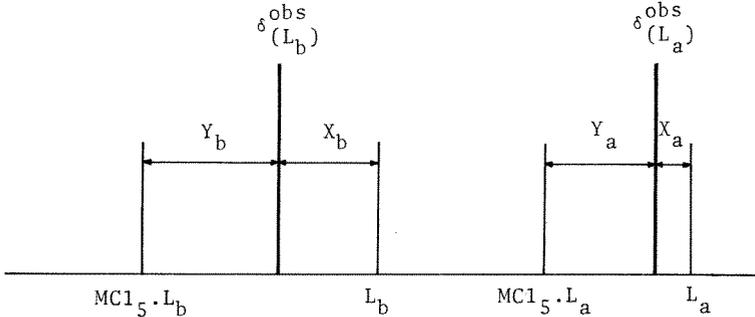


Figure 2-2 : Situation de l'échange rapide.

Ainsi, la mesure de $\delta_{(L_a)}^{obs}$ et de $\delta_{(L_b)}^{obs}$ permet de calculer les deux rapports [65.3] :

$$\frac{[MC1_5.L_a]}{[L_a]} = \frac{X_a}{Y_a} \quad \text{et} \quad \frac{[MC1_5.L_b]}{[L_b]} = \frac{X_b}{Y_b} \quad (2-12)$$

$K_{a,b}$ se calcule directement par l'expression (2-8) sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir les relations (2-9), (2-10) et (2-11). L'avantage principal de cette méthode est donc qu'elle ne requiert pas la connaissance des concentrations analytiques. Par contre si un seul déplacement chimique est observable, un seul des rapports (2-12) est mesurable et le calcul de $K_{a,b}$ fait intervenir les relations (2-9), (2-10) et (2-11).

Exemple : La Fig. (2-3) montre la détermination de K_{Et_2S, Me_2O} pour $NbCl_5$; les signaux de Et_2S et de Me_2O libres et coordonnés sont observables :

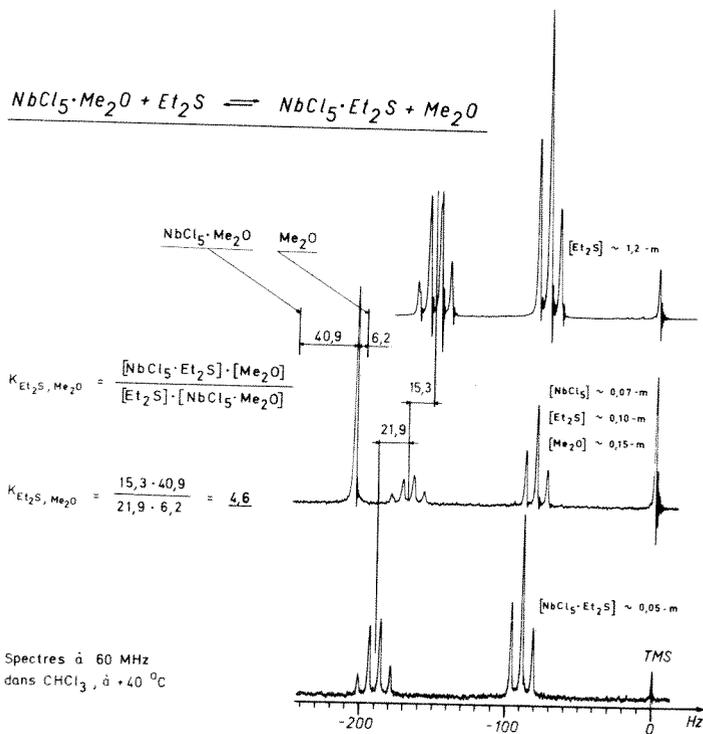


Figure 2-3 : Détermination de K_{Et_2S, Me_2O} pour $NbCl_5$.

Notons que pour Et_2S c'est le déplacement chimique des groupes $-CH_2-$ qui est utilisé, celui des groupes $-CH_3$ n'étant pas suffisamment grand pour donner un résultat précis.

2.1.4.2 Cas de l'échange lent.

Par abaissement de la température l'échange entre ligand libre et ligand coordonné est ralenti et il est possible d'observer des signaux de RMN. distincts pour $MCl_5.L$ et pour L . Lorsque les conditions sont favorables, la RMN. permet la détermination des concentrations relatives des quatre espèces en solution par intégration des surfaces des signaux. Si, pour une raison ou pour une autre, tous les signaux ne sont pas mesurables, les spectres de RMN. fournissent une information réduite et il est nécessaire de tenir compte des relations pondérales (2-9), (2-10) et (2-11).

Pour le calcul de $K_{a,b}$, le problème est souvent surdéterminé et il s'agit de choisir les relations conduisant à la meilleure précision. Si par exemple la précision des pesées n'est pas très grande (pesées effectuées dans une boîte à gants, produits volatils, etc.) il est préférable de tenir compte au maximum des informations provenant des spectres de RMN. Parmi les nombreuses méthodes possibles, nous décrivons et discutons ci-dessous celles que nous avons utilisées pour déterminer les stabilités relatives des composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V).

Méthode directe d

Elle consiste à mesurer directement les intensités relatives des signaux de RMN. des quatre espèces et à les introduire dans l'équation (2-8). Les signaux des quatre espèces doivent être distincts et la constante $K_{a,b}$ si possible inférieure à 10. La précision dépend de la concentration absolue en protons des espèces et de la valeur de la constante; elle se situe généralement dans un domaine de 5 à 15 %. L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître les concentrations analytiques totales de L_a , L_b et MCl_5 .

Exemple : Détermination de K_{ClCH_2CN, FCH_2CN} pour $NbCl_5$.

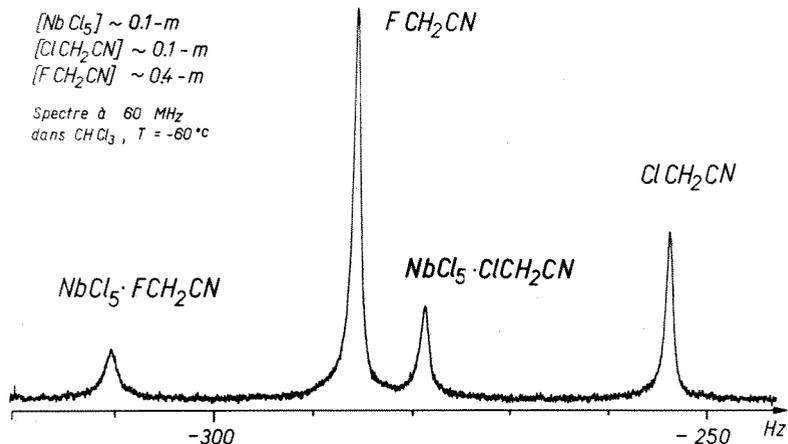
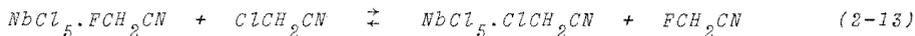


Figure 2-4 : Détermination de K_{ClCH_2CN, FCH_2CN} pour $NbCl_5$. Pour FCH_2CN et $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$, seule la moitié des doublets est visible sur le spectre. (Couplage $^{19}F-H = 46,1$ Hz).

Le planimétrage des quatre signaux fournit la constante de stabilité relative :

$$K_{ClCH_2CN, FCH_2CN} = \frac{51,5 \cdot 190,0}{78,5 \cdot 35,0} = 3,56$$

Méthode indirecte i_1

Admettons que seuls les signaux de $MCl_5 \cdot L_a$ et de L_a soient intégrables. Deux solutions sont préparées :

Solution 1 : MCl_5 en concentration $[M]_t$
 L_a en concentration $[L_a]_t$

Solution 2 : Une partie aliquote de la solution 1
 L_b en concentration $[L_b]_t$

Les intégrations sont faites sur les spectres de RMN. des deux solutions, ce qui permet de déterminer les rapports :

$$R_1 = \frac{[L_a]_t - [M]_t}{[M]_t} \quad (2-14)$$

$$R_2 = \frac{[L_a]}{[MC1_5.L_a]} \quad (2-15)$$

$K_{a,b}$ se calcule à partir de ces rapports et des relations (2-8) à (2-11) ; R_1 et R_2 sont déterminés expérimentalement et deux concentrations totales doivent être connues.

a) Si $[L_b]_t$ et $[M]_t$ sont connues, la relation (2-14) peut s'écrire

$$[L_a]_t = [M]_t \cdot (R_1 + 1) ,$$

ce qui donne, avec les équations (2-10) et (2-15) :

$$[MC1_5.L_a] = \frac{[L_a]_t}{R_2+1} = [M]_t \cdot \frac{(R_1+1)}{(R_2+1)}$$

De la relation (2-9) et des deux précédentes, on tire

$$[MC1_5.L_b] = [M]_t - [MC1_5.L_a] = [M]_t \cdot \left\{ 1 - \frac{(R_1+1)}{(R_2+1)} \right\}$$

Cette relation est alors combinée avec l'équation (2-11) :

$$[L_b] = [L_b]_t - [MC1_5.L_b] = [L_b]_t - [M]_t \cdot \left\{ 1 - \frac{(R_1+1)}{(R_2+1)} \right\}$$

Ces deux dernières expressions et (2-15) sont alors introduites dans la définition (2-8) et

$$K_{a,b} = \frac{1}{R_2} \cdot \left[\frac{[L_b]_t (R_2+1)}{[M]_t (R_2 - R_1)} - 1 \right] \quad (2-16)$$

b) Dans le cas où $[L_a]_t$ et $[L_b]_t$ sont connus, l'expression pour $K_{a,b}$ s'obtient en remplaçant

$$[M]_t \text{ par } [L_a]_t / (R_1 + 1)$$

dans l'expression (2-16).

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales, nous avons entrepris un calcul d'erreur sur la fonction (2-16) en admettant que :

$$R = [L_b]_t / [M]_t \text{ est connu à } \pm a \%$$

$$R_1 \text{ est connu à } \pm b \%$$

$$R_2 \text{ est connu à } \pm c \%$$

Pour calculer l'influence de ces différentes incertitudes sur $K_{a,b}$, nous dérivons partiellement (2-16) par rapport à R, R_1 et R_2 , puis calculons l'incertitude relative partielle $\Delta K_{a,b} / K_{a,b}$ due à chacune de ces trois variables :

$$\frac{\partial K_{a,b}}{\partial R} = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{R_2+1}{R_2-R_1}$$

$$\frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R) = a \cdot \frac{R(R_2+1)}{R(R_2+1) - (R_2-R_1)} \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial K_{a,b}}{\partial R_1} = \frac{R(R_2+1)}{R_2} \cdot \frac{1}{(R_2-R_1)^2}$$

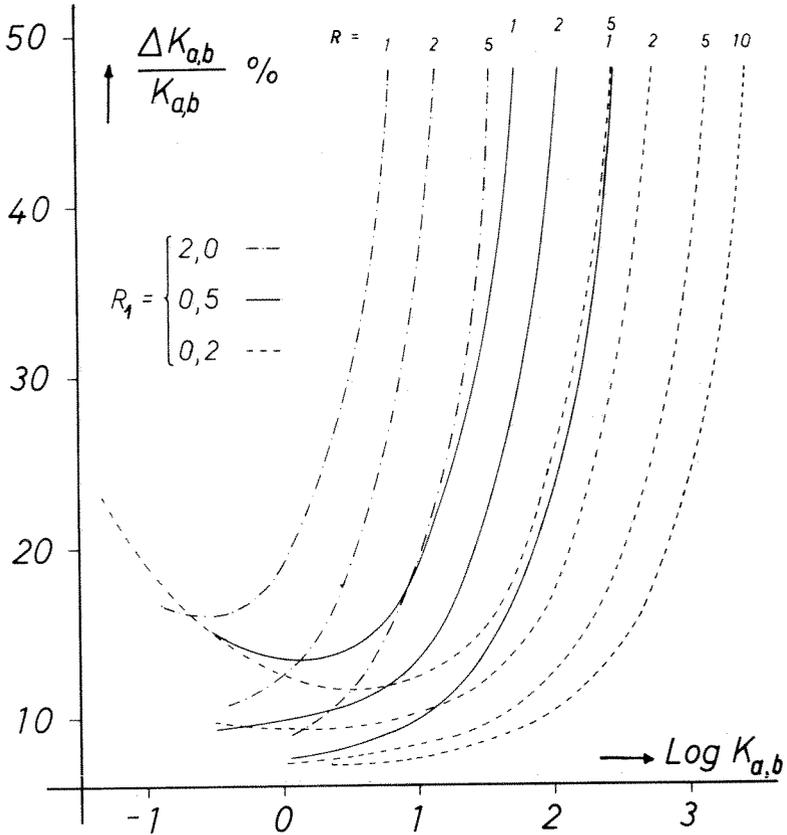


Figure 2-5 : Erreur relative sur $K_{a,b}$ en fonction de $\text{Log } K_{a,b}$ et de diverses valeurs de R et de R_1 .
a (incertitude sur R) = 4 % : rapport de concentrations analytiques
b,c (incertitudes sur R_1, R_2) = 2 % : rapports déterminés par RMN.
La tabulation est limitée à des valeurs de R_1 et R_2 comprises entre 0,2 et 5; pour des rapports dépassant ces limites, il est nécessaire d'introduire des incertitudes b et c supérieures à 2 %.

$$\frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R_1) = b \cdot \frac{RR_1(R_2+1)}{R(R_2+1)(R_2-R_1) - (R_2-R_1)^2} \quad (2-18)$$

$$\frac{\partial K_{a,b}}{\partial R_2} = -\frac{1}{R_2^2} \left[\frac{R(R_2+1)}{(R_2-R_1)} - 1 \right] - \frac{R(R_1+1)}{R_2(R_2-R_1)^2}$$

$$\frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R_2) = c + c \cdot \frac{RR_2(R_1+1)}{R(R_2+1)(R_2-R_1) - (R_2-R_1)^2} \quad (2-19)$$

L'erreur relative totale sur $K_{a,b}$ est obtenue par la sommation des erreurs relatives partielles :

$$\frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}} = \frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R) + \frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R_1) + \frac{\Delta K_{a,b}}{K_{a,b}}(R_2) \quad (2-20)$$

La tabulation de (2-20) en fonction de diverses valeurs de a, b, c, R, R_1 et R_2 a été réalisée à l'aide de la calculatrice IBM 7040 du Centre de Calcul Electronique de l'EPFL. Une partie des résultats est reportée dans la Fig. (2-5).

Cette figure montre que pour une valeur donnée de $K_{a,b}$, l'erreur relative totale est d'autant moins grande que R_1 est petit et R grand; il est ainsi théoriquement possible de déterminer des constantes comprises entre 0,1 et 85 avec une incertitude maximale de 10 %.

Les calculs indiquent que si l'incertitude sur R ou sur R_1 est augmentée de 2 %, l'erreur relative sur $K_{a,b}$ est augmentée de 2 à 3 % ; par contre l'incertitude sur R_2 a une influence plus grande.

Méthode indirecte i₂

Cette méthode est une variante de la précédente ; elle s'applique surtout au cas où L_a est volatil (Me₂O par exemple). L'introduction d'une référence quantitative en concentration [Réf] permet de déterminer la valeur absolue de [L_a]_t dans la solution 1 :

$$R_3 = \frac{[MCl_5 \cdot L_a] + [L_a]}{[Réf]} = \frac{[L_a]_t}{[Réf]} \quad (2-21)$$

L'expression pour K_{a,b} s'obtient en introduisant la relation ci-dessus dans l'expression (2-16).

La présence de la référence quantitative permet de vérifier [M]_t dans la solution 1 ainsi que [L_a]_t dans la solution 2. Lorsque le cas est favorable (intensité de la référence comparable à celles des espèces MCl₅·L_a et L_a dans le spectre de RMN.), l'absorption des protons du solvant fixés sur le ¹³C peut être prise comme référence quantitative interne.

2.1.5 Facteurs expérimentaux influençant la précision des constantes de stabilité relative.

Nous avons vérifié dans quelle mesure les valeurs de K_{a,b} dépendent des facteurs expérimentaux que sont les concentrations des espèces en solution et le solvant. Pour cette étude, nous avons choisi deux constantes faciles à déterminer avec précision, chaque espèce en équilibre donnant lieu à un signal de RMN. intense.

Influence des concentrations sur K_{Me₃CCN,MeCN}

La Fig.(2-6) montre la variation de K_{Me₃CCN,MeCN} en fonction de la concentration analytique de chlorure de niobium(V). Les rapports des concentrations analytiques des trois constituants sont gardés constants.

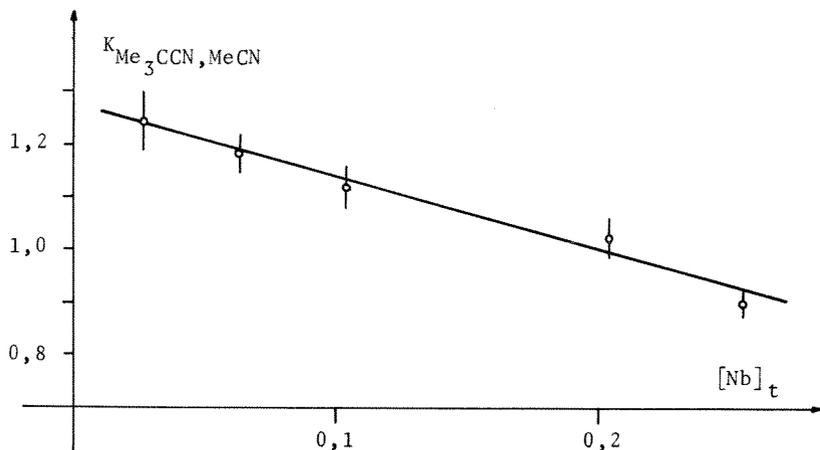


Figure 2-6 : $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $[Nb]_t$, dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$. $[Nb]_t : [MeCN]_t : [Me_3CCN]_t = 1:2:2$.

Lorsque $[Nb]_t$ augmente, la formation de $NbCl_5 \cdot Me_3CCN$ est défavorisée par rapport à celle de $NbCl_5 \cdot MeCN$.

La Fig.(2-7) indique la variation de $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction du rapport des concentrations analytiques des deux ligands. La concentration analytique du chlorure de niobium(V) ainsi que la somme des concentrations analytiques des ligands sont maintenues constantes. La loi d'action de masse n'est pas exactement vérifiée; la variation de $K_{Me_3CCN, MeCN}$ est d'environ 30 % lorsque le rapport $[Me_3CCN]_t / [MeCN]_t$ varie d'un facteur 16.

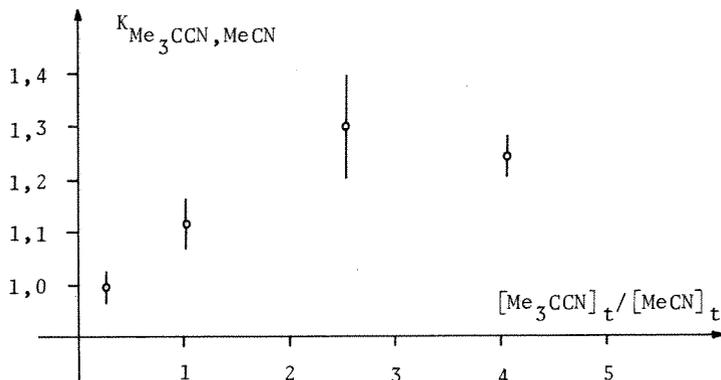


Figure 2-7 : $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $[Me_3CCN]_t / [MeCN]_t$ dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$. $[Nb]_t = 0,1-m$ et $[Me_3CCN]_t + [MeCN]_t \sim 0,5-m$.

Dans une troisième série d'essais nous faisons varier le rapport $([Me_3CCN]_t + [MeCN]_t) / [Nb]_t$, en maintenant la concentration du chlorure de niobium(V), ainsi que la proportion des deux ligands constantes :

Tableau 2-1 : $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction du rapport $([Me_3CCN]_t + [MeCN]_t) / [Nb]_t$, dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$. $[Nb]_t = 0,1-m$ et $[Me_3CCN]_t / [MeCN]_t = 1$.

$K_{Me_3CCN, MeCN}$	$([Me_3CCN]_t + [MeCN]_t) / [Nb]_t$
$1,12 \pm 0,06$	1,76
$1,11 \pm 0,04$	4
$1,11 \pm 0,04$	7,96

En résumé, on constate que la constante étudiée varie en fonction de $[Nb]_t$ ainsi que du rapport $[Me_3CCN]_t / [MeCN]_t$. Ces variations sont

cependant inférieures à 30 % pour des conditions expérimentales très différentes.

Pour une étude systématique de la stabilité relative de divers composés d'addition, il est donc judicieux de se placer dans des conditions de concentrations semblables.

Influence du solvant

Des mesures effectuées pour $K_{\text{Me}_3\text{CCN},\text{MeCN}}$ (Cf tableau 8-6) et pour $K_{\text{MeCN},\text{Me}_2\text{O}}$ (Cf tableau 8-11) dans CHCl_3 et dans CH_2Cl_2 montrent que les effets dus à ces solvants sont semblables. Dans le cas le plus défavorable, la variation de la constante étudiée n'exède pas 30 % .

2.2 Réactions d'échange des composés d'addition.

2.2.1 Introduction.

Lorsque le composé d'addition $\text{MCl}_5.L$ se trouve en solution, l'atome central M est entouré de deux sphères de coordination. La première, appelée sphère interne est constituée par les cinq atomes de chlore et la molécule de ligand L. La deuxième sphère, dite sphère externe, représente une orientation des molécules de solvant autour du composé $\text{MCl}_5.L$. Si le solvant contient un excès de ligand L, ces molécules participent également à la formation de la sphère externe. Dans ce cas, une molécule L^* peut substituer son homologue L de la première sphère de coordination :



Cette réaction d'échange peut être étudiée par RMN., $\text{MCl}_5.L$ et L donnant des signaux distincts. Notons cependant que cette technique ne nous permet pas de distinguer entre les molécules L de la sphère externe de coordination et les molécules de ligand libre en solution.

2.2.2 Détermination des temps de résidence par RMN.

Lorsque l'on parle de réaction d'échange en RMN. on entend généralement le fait qu'un noyau peut être transféré de façon réversible, et plus ou moins rapidement, entre différents environnements magnétiques. L'équation (2-22) illustre le cas d'un échange entre deux sites. Le phénomène d'échange influence la forme des signaux de RMN. : lorsque l'échange est lent, le spectre d'une solution où l'équilibre (2-22) prend place présente deux signaux légèrement élargis; si l'échange devient plus rapide (par élévation de la température par exemple), les signaux s'élargissent, se rapprochent l'un de l'autre et coalescent en un signal très élargi; enfin ce signal se rétrécit lorsque l'échange devient très rapide. Le domaine des constantes de vitesse ainsi observables s'étend entre 10^{-1} et 10^5 s⁻¹ environ. Le calcul de la forme du signal de RMN. en présence d'échange a été développé dans plusieurs ouvrages [59.3] [65.3] [69.8] sur la base des équations proposées par McCONNELL [58.3]; il conduit à une expression générale compliquée. Cependant, pour les cas simples que nous avons étudiés, il est possible d'utiliser des formules approximatives plus simples.

Définitions et notations

$X(A)$	$\begin{matrix} k_A \\ \rightleftharpoons \\ k_B \end{matrix}$	$X(B)$	(2-23)
ν_A, ν_B	:	déplacements chimiques en Hz de X dans les environnements A et B	
$\Delta\nu_{AB}^0$:	différence de déplacement chimique $\nu_A - \nu_B$ en absence d'échange	
P_A, P_B	:	populations des sites A et B	
τ_A, τ_B	:	temps de résidence en s de X dans les sites A et B	
W_A, W_B	:	largeurs nettes en Hz des signaux à mi-hauteur	
W_A^0, W_B^0	:	largeurs nettes en Hz des signaux à mi-hauteur, en absence d'échange	

Les largeurs des signaux à mi-hauteur ne sont pas uniquement influencées par les réactions d'échange, elles dépendent également de facteurs instrumentaux. La correction introduite consiste à déduire des largeurs mesurées la largeur d'un signal de référence, en l'occurrence celui du tétraméthylsilane.

$$W = W_{\text{mes}} - W_{\text{TMS}} \quad (2-24)$$

W_{mes} représente la largeur mesurée sur le spectre; W_{TMS} est généralement compris entre 0,3 et 0,5 Hz.

Il n'a pas toujours été possible de connaître la largeur des signaux en absence d'échange dans les conditions exactes où les autres largeurs étaient mesurées; souvent une valeur moyenne a été adoptée; la faible erreur ainsi introduite est de toute façon inférieure à la reproductibilité des mesures.

Les relations suivantes se déduisent des définitions ci-dessus :

$$P_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad , \quad P_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (2-25)$$

$$P_A \tau_B = P_B \tau_A \quad (2-26)$$

Approximations utilisées [69.9]

Dans le cas de l'échange lent , lorsque $\tau \gg [2\pi(\nu_A - \nu_B)]^{-1}$, le spectre se présente sous la forme de deux signaux centrés en ν_A et en ν_B .

$$\frac{1}{\tau_A} = \pi(W_A - W_A^0) \quad , \quad \frac{1}{\tau_B} = \pi(W_B - W_B^0) \quad (2-27)$$

Les temps de résidence calculés au moyen des expressions ci-dessus sont entachés d'une erreur inférieure à 10 % si :

$$\frac{1}{\tau} \ll 0,6 \Delta\nu_{AB}^0 \quad (2-28)$$

Dans le cas de l'échange intermédiaire, les signaux sont proches l'un de l'autre et se déforment mutuellement. Si les populations des deux sites sont égales, les temps de résidence sont aussi égaux et peuvent se calculer à partir de la séparation des deux maxima du spectre :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_B} = \pi \left[\frac{1}{2} (\Delta v_{AB} - \Delta v_{AB}^0) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-29)$$

Cette approximation est valable seulement si

$$0,45 < \Delta v_{AB}^0 \tau_A < 2 \quad (2-30)$$

De plus, il n'est pas conseillé d'utiliser l'expression (2-29) si W_A^0 n'est pas égal à W_B^0 ou si ces largeurs en absence d'échange ne sont pas nettement inférieures à $[2\pi\Delta v_{AB}]$ [56.5]. Notons que ROGERS et WOODBREY [62.3] ont développé une autre relation permettant de traiter le cas de l'échange intermédiaire.

La coalescence des signaux se produit lorsque les deux maxima du spectre se confondent en un seul. Si $p_A = p_B$:

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_B} = 2,222 \Delta v_{AB}^0 \quad (2-31)$$

D'une façon générale, le déplacement chimique du signal à coalescence vaut :

$$\nu = p_A \nu_A + p_B \nu_B \quad (2-32)$$

Lorsque l'échange est rapide, τ_A et τ_B sont beaucoup plus petits que $[2\pi(\nu_A - \nu_B)]^{-1}$ et peuvent se calculer au moyen de la largeur à mi-hauteur W_{AB} du signal coalescé :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{4\pi p_A p_B^2 (\Delta v_{AB}^0)^2}{W_{AB} - p_A W_A - p_B W_B} \quad (2-33)$$

Une relation symétrique est obtenue pour $1/\tau_B$. L'erreur sur les temps

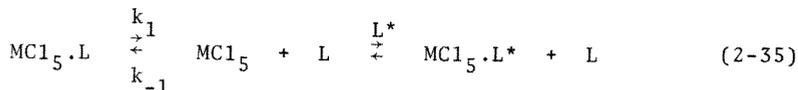
de résidence introduite par la relation (2-32) est inférieure à 10% si :

$$\frac{1}{\tau} \geq 2\pi \Delta\nu_{AB}^0 \quad (2-34)$$

2.2.3 Détermination des mécanismes d'échange par RMN. [68.6].

Mécanisme dissociatif

Ce mécanisme est représenté par les équilibres :



C'est la première étape qui détermine la vitesse de la réaction. Si τ_C et τ_L sont les durées de vie moyenne de L dans le composé d'addition et dans le solvant respectivement :

$$-\frac{d[\text{L}]}{[\text{L}] dt} = \frac{1}{\tau_L} = k_{-1} [\text{MC1}_5] \quad (2-36)$$

$$-\frac{d[\text{MC1}_5 \cdot \text{L}]}{[\text{MC1}_5 \cdot \text{L}] dt} = \frac{1}{\tau_C} = k_1 \quad (2-37)$$

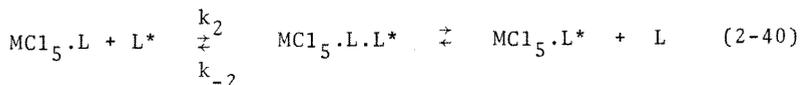
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{MC1}_5] [\text{L}]}{[\text{MC1}_5 \cdot \text{L}]} \quad (2-38)$$

$$\frac{1}{\tau_C} = k_1 \quad \text{et} \quad \frac{1}{\tau_L} = k_1 \frac{[\text{MC1}_5 \cdot \text{L}]}{[\text{L}]} \quad (2-39)$$

Dans le cas où la réaction suit un mécanisme dissociatif, et si nous sommes dans la situation de l'échange lent, l'élargissement du signal de L coordonné doit rester constant lorsque l'on fait varier soit la concentration de $\text{MC1}_5 \cdot \text{L}$, soit celle de L.

Mécanisme associatif

Ce mécanisme est représenté par les équilibres :



L'étape déterminant la cinétique est l'attaque de L^* sur $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$.

$$-\frac{d[\text{L}]}{[\text{L}] dt} = \frac{1}{\tau_L} = k_2 [\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] \quad (2-41)$$

$$-\frac{d[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] dt} = \frac{1}{\tau_C} = k_2 [\text{L}] \quad (2-42)$$

Dans la situation de l'échange lent, l'élargissement du signal de L coordonné doit être proportionnel à la concentration en L libre et l'élargissement de L libre doit être proportionnel à la concentration en $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$.

2.2.4 Enthalpie et entropie d'activation.

Pour déterminer l'enthalpie d'activation ΔH^* et l'entropie d'activation ΔS^* , nous avons utilisé la relation :

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (2-43)$$

k_B = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

R = constante des gaz parfaits

En toute rigueur, cette relation est démontrée pour des réactions bimoléculaires en phase gazeuse [60.2], mais elle est couramment utilisée sans correction pour caractériser des réactions bimoléculaires en phase liquide diluée.

3.1 Manipulation des produits en atmosphère sèche.

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V), ainsi que leurs composés d'addition, étant sensibles à l'humidité, toutes leurs manipulations ont été faites dans des boîtes à gants.

Une première boîte à gants, en chlorure de polyvinyle et plexiglas, présente un volume de 200 litres (Fig. 3-1). Un doigt à froid branché sur un cryostat permet de condenser l'humidité à -35°C . A cette température la pression de vapeur d'eau au dessus de la glace est de 0,2 Torr, ce qui correspond à 300 ppm d'eau dans l'atmosphère de la boîte (environ 1,5 % d'humidité relative à 20°C). Pratiquement, il est possible d'atteindre 3 à 4 % d'humidité relative (environ 2000 ppm d'eau) 10 à 12 heures après l'enclanchement du cryostat. La mesure de l'humidité se fait au moyen d'un hygromètre à cheveux à échelle dilatée entre 0 et 20 % (hygromètre FISCHER type 111) et étalonné au moyen des solutions d'acide sulfurique du tableau (3-1).

Tableau 3-1 : Solutions de H_2SO_4 pour étalonner les hygromètres à cheveux.

Densité	% poids d'acide	% d'humidité relative au dessus de la solution (20°C)
1,70	77,7	3,2
1,60	69,1	8,5
1,50	60,2	18,8

L'hygromètre et un bécher contenant la solution étalon sont placés dans un petit dessiccateur; il faut attendre 5 à 6 heures pour que l'équilibre soit atteint.

Une seconde boîte à gants utilisée est en fibre de verre renforcée de polyester. Elle présente un volume de 320 litres et est équipée d'un grand sas purgeable (LAB-CON-CO, Kansas City, USA). Elle est reliée à un système de purification continue de l'atmosphère par passage au travers d'une colonne spéciale qui retient aussi bien l'eau que l'oxygène (système KEWAUNEE SCIENTIFIC EQUIPMENT CORPORATION, Adrian, Michigan, USA). Si, en fonctionnement continu, l'introduction d'impuretés est inférieure à 5 ppm, la concentration totale d'eau et d'oxygène sortant de la colonne est inférieure à 1 ppm, selon les spécifications du constructeur. Ces conditions ne sont en fait pas réalisées avec le montage utilisé; l'humidité relative est estimée au moyen de $TiCl_4$ qui ne fume plus si l'atmosphère contient moins de 110 ppm d'eau (0,5 % d'humidité relative).

3.2 Préparation et purification des produits.

3.2.1 Chlorures de niobium(V) et de tantale(V). [60.1]

Les produits FLUKA (>99,9 %) sont sublimés deux fois dans un appareil spécial décrit dans la référence [70.1], sous 0,1 Torr et à 130 °C (chauffage rapide jusqu'à 100 °C puis stabilisation lente vers 130 °C). 15 g de produit sont ainsi sublimés en 2 à 3 heures avec un rendement d'environ 90 % par sublimation. Les chlorures sont conservés dans des tubes pyrex scellés sous vide.

3.2.2 Nitriles.

Préparation de quelques halogéno-acétonitriles [70.2]

Fluoracétonitrile

40 g (0,52 moles) de fluoracétamide (FLUKA, purum) sont mélangés intimement avec 50 g (0,35 mole) de pentoxyde de phosphore. Le mélange est chauffé sous pression réduite (environ 100 Torr) à 80 °C et le fluoracétonitrile distillé. Rendement : 39 % .

Bromacétonitrile

150 g (2 moles) de chloracétonitrile (FLUKA, purum) sont ajoutés à 250 ml de méthanol absolu contenant 300 g (2,5 moles) de bromure de potassium. Le mélange est chauffé à reflux et sous agitation pendant 30 heures. Le méthanol est éliminé par distillation et le bromure de potassium par filtration. Le bromacétonitrile est séparé du chloracétonitrile par 5 distillations successives sous pression normale. Rendement : 23 % .

Iodacétonitrile

80 g (1,1 moles) de chloracétonitrile (FLUKA, purum) sont ajoutés à 250 ml de méthanol contenant 215 g (1,3 moles) d'iodure de potassium (préalablement broyé et séché à l'étuve). Le mélange est chauffé à reflux pendant 4 heures, puis le méthanol est distillé sous vide. 200 ml d'eau sont ajoutés pour solubiliser l'iodure de potassium et la phase organique est décantée, séchée sur CaCl_2 pendant 1 jour et distillée sous vide. L'iodacétonitrile passe à 27 °C sous 0,3 Torr. Il n'est pas possible d'obtenir un produit exempt d'iode. Rendement : 25 % .

Purification des nitriles

Les nitriles liquides sont séchés par une ou deux distillations sur P_2O_5 , selon les indications pour l'acétonitrile [66.1]. Les qualités des produits utilisés ainsi que les conditions de distillation sont réunies dans le tableau (3-2).

Tableau 3-2 : Purification des nitriles.

Composé	Provenance	Eb.(°C)	Réf.	Conditions	
				P (Torr)	Eb.(°C)
MeCN	FLUKA,puriss	81,6	[69.1]	710	80
Me ₃ CCN	FLUKA,purum	105-106	[69.1]	710	102
FCH ₂ CN	Synthétisé	83-87	[70.2]	710	83
ClCH ₂ CN	FLUKA,purum	123	[70.2]	35	42
Cl ₂ CHCN	KetK	112	[70.2]	710	112
Cl ₃ CCN	FLUKA,purum	85	[70.2]	710	86
BrCH ₂ CN	Synthétisé	150	[70.2]	57	58
ICH ₂ CN	Synthétisé	186	[70.2]	0,3	27
CH ₂ =CHCN	FLUKA,puriss	77,5-79,0	[69.1]	710	78
C ₆ H ₅ CN	FLUKA,purum	190,7	[69.1]	710	189

Le p-chlorobenzonitrile (FLUKA,purum) est recristallisé dans l'éthanol absolu, puis séché 12-15 heures sous 0,1 Torr, F.(corr.) 93,5-94 °C (Litt. 93-94 °C [69.1]). Rendement : 75 % .

Les dinitriles malonique et succinique (FLUKA,purum) ont été utilisés directement.

3.2.3 Ethers.

L'éther diméthylique (FLUKA,puriss) est séché par passage dans un tube contenant du silicagel.

L'éther diéthylique (FLUKA,purum) est purifié selon VOGEL [56.1] .

L'éther diisopropylique (FLUKA,puriss), le dioxanne (FLUKA,purum) et le tétrahydrofuranne (FLUKA,purum) sont reflués et distillés sur LiAlH₄ (FLUKA,purum), selon PERRIN [66.1] .

L'oxirane (FLUKA,purum) a été utilisé directement.

3.2.4 Sulfures.

Le sulfure diméthylrique (SCHUCHARDT) est séché sur CaSO_4 puis distillé sous 150 Torr à 0°C [66.1] .

Le sulfure de diéthyle (FLUKA, purum) est lavé avec NaOH 5 %, séché sur CaSO_4 et distillé sur sodium, Eb. 89°C [66.1] .

Le sulfure diisopropylique (FLUKA, purum) est traité de la même manière, Eb. 118°C .

Le tétrahydrothiophène (FLUKA, pract.) est reflué 2 heures sur KOH puis distillé sur colonne Vigreux, Eb. 141°C .

Le 1,4-dithiane (ALDRICH) est sublimé sous 5.10^{-2} Torr à 40°C . Il se forme des cristaux monocliniques transparents, F.(corr.) 112°C [1863].

3.2.5 Composés phosphorylés.

L'oxychlorure de phosphore (FLUKA, pract.) est distillé sous vide, reflué sur KClO_4 pendant 5 heures et distillé deux fois sur colonne Vigreux et sous pression normale, Eb. 102°C [59.1].

L'oxybromure de phosphore (SCHUCHARDT) est distillé sous vide et sous azote, F.(corr.) $54-55^\circ\text{C}$.

Le triméthylphosphate (FLUKA, pract.) et l'hexaméthylphosphortriamide (FLUKA, pract.) sont distillés deux fois sous vide.

3.2.6 Solvants.

Le tétrachlorure de carbone est agité pendant plusieurs heures avec KOH aqueux saturé, lavé à l'eau, agité avec de l'acide sulfurique concentré, lavé à l'eau, passé sur de la cellite imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine et d'acide phosphorique à 85 %, puis distillé sur P_2O_5 et sur colonne Widmer, Eb.(corr.) $76,5^\circ\text{C}$ (Litt. 76,8 [66.1]).

Le chlorure de méthylène est traité de façon similaire, à part le traitement avec KOH qui est supprimé, Eb.(corr.) $40,0^\circ\text{C}$ (Litt. 40,0 [66.1]). Du chlorure de méthylène pour UV (FLUKA) a également été

utilisé directement après séchage sur tamis moléculaire en perles de 4 Å (MERCK).

Le chloroforme est agité avec plusieurs portions d'acide sulfurique concentré, lavé à l'eau, séché sur CaCl_2 et distillé. Il est ensuite passé, à l'abri de la lumière, sur une colonne d'alumine neutre (FLUKA, type 507 C) puis distillé très lentement sur une colonne à reflux, Eb.(corr.) $61,0^\circ\text{C}$ (Litt. 61,2 [66.1]). Du chloroforme pour spectroscopie IR (FLUKA, puriss) est également utilisé.

Le 1,2-dichloroéthane (FLUKA, purum) est distillé sur P_2O_5 et sur une colonne Vigreux, Eb.(corr.) $83,0^\circ\text{C}$ (Litt. 83,5 [69.1]).

L'éthanol absolu de FLUKA (puriss) est utilisé directement.

3.2.7 Autres produits.

Les isocyanates de méthyle (FLUKA, purum) et d'éthyle (FLUKA, pract.) ainsi que l'isothiocyanate de méthyle (FLUKA, purum) sont refluxés $\frac{1}{2}$ heure sur P_2O_5 puis distillés sur colonne Vigreux, Eb. 58°C pour MeNCO (Litt. 59,6 [69.1]), 59°C pour EtNCO (Litt. 60,0 [69.1]) et $116-117^\circ\text{C}$ pour MeNCS (Litt. 119 [69.1]).

Le trichlorure de bore (SCHUCHARDT, 99,9 %) est utilisé sans autre purification.

3.2.8 Contrôle de pureté et conservation des produits.

La pureté des produits est vérifiée par RMN. La plupart des substances organiques sont conservées sur tamis moléculaire à 5 ou -20°C .

3.3 Préparation et analyse des composés d'addition.

3.3.1 Méthodes d'analyse.

Le chlorure se détermine potentiométriquement avec AgNO_3 0,1-M (électrode indicatrice d'argent, électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, titriscope E 366 METROHM). 0,25 mmole environ de composé d'addition

est exactement pesée dans un erlenmeyer de 30 ml muni d'un bouchon à vis, puis dissoute dans 2 à 3 ml d'acétonitrile; 4 à 5 ml d'une solution à 10 % poids d'acétate de potassium dans l'éthanol absolu sont ajoutés ainsi que 10 à 12 ml d'ammoniaque à 25 %. L'hydrolyse est poursuivie pendant 1 heure à 80 °C, puis la solution est refroidie, acidifiée par H₂SO₄ 1+4 jusqu'au virage du rouge de méthyle et titrée.

Un essai à blanc a montré que dans ces conditions la quantité de p-chlorobenzonitrile hydrolysé est inférieure à 0,5 %. Par contre pour les halogénoacétonitriles, l'hydrolyse n'est pas négligeable. Aussi ces ligands sont-ils éliminés par deux ou trois traitements avec de l'acétonitrile suivis d'une évaporation pratiquement à sec.

L'analyse du niobium est faite par absorption atomique sur un appareil PERKIN ELMER 303 selon la méthode mise au point par ROLLIER [68.1]. Le domaine de travail utilisé s'étend entre 900 et 1200 ppm; les solutions sont préparées dans de l'éthanol absolu. Le dépouillement des résultats est effectué au moyen du programme ABSAT1 [69.12].

La quantité de ligand est déterminée par intégration des signaux de RMN. Des solutions de concentration comprise entre 0,05 et 0,25-m sont préparées dans l'un des trois solvants suivants : acétonitrile (référence quantitative : ¹³CH₃), chlorure de méthylène (¹³CH₂) ou chloroforme contenant 10 % poids d'acétonitrile (2 % poids de 1,2-dichloroéthane).

3.3.2 Préparations.

Les manipulations sont effectuées dans la boîte à gants suivant les deux modes opératoires ci-dessous :

Composés d'addition avec un ligand liquide

3 mmoles de MCl₅ sont ajoutées à 30 g de CH₂Cl₂ contenant entre 3,5 et 6 mmoles de ligand. Le mélange est agité pendant ½ heure à environ 30 °C. Lorsque tout le chlorure est dissout, la solution est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif (sous azote, sous 120-150 Torr et à environ 40°C). Le composé d'addition est ensuite séché

5 à 10 heures sous 5.10^{-2} Torr. Rendement : 85-95 % .

Composés d'addition avec un ligand solide ou peu volatil

3 mmoles de MCl_5 sont ajoutées à 30g de CH_2Cl_2 contenant entre 3,3 et 4,5 mmoles de ligand. Le mélange est agité pendant environ $\frac{1}{2}$ heure à 30 °C. Une grande partie du solvant est ensuite évaporée sous azote (environ 20 g), la solution est refroidie à 0 °C et filtrée. Le composé d'addition est séché comme ci-dessus. Rendement: 60-80 %.

Tableau 3-3 : Analyse des composés d'addition $NbCl_5.L$

Ligand	Nb		Cl		L	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Me_3CCN	26,3	26,0	50,2	50,0	23,5	23,5
FCH_2CN	28,2	28,0	53,8	52,4	17,9	18,2
$ClCH_2CN$	26,9	27,2	51,3	51,1	21,8	20,9
$BrCH_2CN$	23,8	24,0	45,4	42,6	30,7	31,9
$I CH_2CN$	21,3	22,3	40,5	39,7	38,0	38,9
C_6H_5CN	24,9	24,7	47,5	42,8	27,6	28,6
$p-ClC_6H_4CN$	22,8	22,4	43,5	42,4	33,7	34,5
Pr_2^iS	23,0	24,5	43,8	43,7	33,2	32,6
$C_4H_8S_2$	23,8	23,5	45,4	43,5	30,8	31,3
C_4H_8OS a)	28,8	28,9	55,0	49,1	16,2	15,3

a) Stoechiométrie : $2NbCl_5.C_4H_8OS$ (synthèse effectuée avec un rapport $[NbCl_5]/[C_4H_8OS] = 2 : 1$).

Remarques

- 1) Les résultats trop faibles observés lors du dosage du chlorure peuvent s'expliquer par une transformation partielle du chlorure de niobium(V) en oxychlorures lors des manipulations. L'analyse de $NbCl_5$ seul donne 64,5 % Cl (calc. : 65,6 %).
- 2) Les teneurs en chlorure nettement trop faibles pour $NbCl_5.C_6H_5CN$ et $2NbCl_5.C_4H_8OS$ ne peuvent s'expliquer uniquement de cette manière; pour le dernier composé, de couleur ocre, il est possible

qu'une réduction en niobium(IV) se soit produite.

- 3) $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Pr}_2\text{S}$ n'est pas stable et se décompose en deux à trois jours.
- 4) Les composés des nitriles sont jaunes alors que ceux des sulfures sont rouge brun.

Composés d'addition du chlorure de tantale(V)

Me_3CCN donne un composé blanc (trouvé : Cl 38,6 %, Me_3CCN 18,4 % ; calculé : Cl 40,2 %, Me_3CCN 18,8 %).

Par manque de temps, la synthèse des autres composés d'addition du chlorure de tantale(V) n'a pas été effectuée.

3.4 Préparation des solutions pour RMN.

Les solutions sont préparées dans la boîte à gants par quantités de 5 à 20 g, dans des flacons munis d'un bouchon à vis et d'une capsule en plastic qui en assure l'étanchéité. Le solvant est tout d'abord ajouté, puis le ligand est pesé sous forme d'une solution à 10 % poids contenant la quantité adéquate de référence (tétraméthylsilane); les chlorures sont ajoutés en dernier. La balance utilisée est de type P-162N (METTLER); dans les conditions d'utilisation, elle permet des lectures à ± 3 mg. L'unité de concentration utilisée est la molalité : moles de substance par 1000 g de solvant. Les spectres sont enregistrés immédiatement après la préparation des solutions. Les échantillons servant à des mesures de cinétique sont préalablement dégazés avec de l'azote à 99,99 % .

3.3 Prise des spectres de RMN.

Les mesures de RMN. du proton ont été effectuées sur des spectromètres VARIAN A-60A et A-60D équipés du système de température variable V-6040. La température est mesurée au moyen des échantillons VARIAN 943346-05 et 06 ainsi que des courbes d'étalonnage fournies par le constructeur. Il y a lieu de distinguer entre la valeur absolue de la température et la stabilité de celle-ci au

cours du temps. La température est connue à ± 2 °C, mais sa stabilité est meilleure que ± 1 °C.

Les déplacements chimiques sont définis par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne :

$$\delta(\text{ppm}) = (\text{H} - \text{H}_{\text{TMS}}) / \text{H}_{\text{TMS}} \cdot 10^6 \quad (3-1)$$

Les intégrations sont faites soit électroniquement, soit par planimétrie. Dans les deux cas, une moyenne de 3 à 6 déterminations est établie.

Pour la mesure des largeurs de signaux, le champ de radiofréquence est réglé à 0,04 mG pour éviter la saturation et la vitesse de passage est inférieure ou égale à 0,2 Hz/s [66.5]; chaque mesure est faite 4 à 6 fois.

Les spectres de RMN. du phosphore-31 sont enregistrés à 40,5 MHz sur un appareil VARIAN HA-100 muni du système de température variable V-6040; la calibration de la température se fait au moyen du porte-échantillon pour la résonance du proton. Les déplacements chimiques sont définis par rapport à H_3PO_4 62,5 % ¹⁾ utilisé comme référence externe :

$$\delta(\text{ppm}) = (\text{H} - \text{H}_{\text{H}_3\text{PO}_4}) / \text{H}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 10^6 \quad (3-2)$$

Les déplacements ne sont pas corrigés pour les différences de susceptibilité magnétique. Le signal de H_3PO_4 62,5 % est utilisé pour le verrouillage du champ et les déplacements chimiques sont mesurés au moyen d'un compteur de fréquence.

Nous remercions vivement l'Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur : Prof. H.Dahn), la Société d'Assistance pour Produits Nestlé SA et la firme Varian AG qui ont mis à notre disposition leurs spectromètres de RMN.

1) Cette concentration de H_3PO_4 est préférée à celle habituellement utilisée de 85 % car elle permet des mesures jusqu'à -85 °C [65.1] .

4.1 Propriétés et stabilité relative des composés d'addition.

4.1.1 Stoechiométrie des composés d'addition avec les éthers et les sulfures.

La stoechiométrie des composés $MCl_5 \cdot xL$ est déterminée en solution au moyen de la RMN. En général cette détermination est effectuée dans la situation de l'échange bloqué, par intégration de la surface des signaux dus au ligand libre et au ligand coordonné.

$$R = \frac{\text{Surface du signal dû au ligand libre}}{\text{Surface du signal dû au ligand fixé}} = \frac{[L]}{x \cdot [MCl_5 \cdot xL]} \quad (4-1)$$

x s'exprime au moyen de ce rapport et des concentrations analytiques totales :

$$x = \frac{[L]_t}{[M]_t} \cdot \frac{1}{R+1} \quad (4-2)$$

La détermination de x peut également être faite dans la situation de l'échange rapide; le rapport des populations R est déterminé au moyen des déplacements chimiques comme au paragraphe 2.1.4.1. Nous avons vérifié la stoechiométrie de certains composés à température élevée de cette manière.

Nous avons étudié les réactions de MCl_5 ($M=Nb, Ta$) avec les éthers et les sulfures suivants :

Me_2O , Et_2O , Pr_2^iO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (oxirane) , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (tétrahydrofuranne) , $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1,4-dioxanne) ,

Me_2S , Et_2S , Pr_2^iS , $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (tétrahydrothiophène) , $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ (1,4-dithianne) , $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (1,4-thioxanne).

MCl_5 provoque l'ouverture du cycle de l'oxirane : le spectre de RMN. d'une solution contenant MCl_5 et un excès de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ne montre en effet plus de signal correspondant à l'oxirane (singulet à -2,78 ppm), mais présente par contre des signaux élargis et mal résolus. Le cycle de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est également ouvert par MCl_5 ; il y a formation de polymères [62.1]. Cependant cette réaction est plus lente que la réaction avec $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ si bien que la stoechiométrie et les déplacements chimiques des composés d'addition de MCl_5 avec $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ont pu être mesurés.

L'éther diisopropylique réagit avec MCl_5 : il y a formation d'un précipité floconneux blanc que nous n'avons pas identifié. Les autres éthers et sulfures donnent des composés d'addition avec MCl_5 ; la plupart de ces composés sont décrits dans la littérature [58.2] [62.1] [64.2] [65.4]. Leur stoechiométrie en solution est reportée dans les tableaux (4-1) et (4-2). Les résultats montrent sans équivoque la formation de composés 1:1 . La stoechiométrie des composés d'addition avec le 1,4-dithianne n'a pas été déterminée pour des raisons de solubilité.

Cas du 1,4-thioxanne

Le 1,4-thioxanne qui possède deux sites de coordination peut former trois sortes de composés d'addition : deux de stoechiométrie 1:1 où la liaison se fait soit par l'atome d'oxygène, soit par l'atome de soufre et un de stoechiométrie 2:1. Nous avons essayé de montrer la formation en solution de ces composés. Dans la suite de cet exposé, les conventions suivantes seront utilisées pour la notation des déplacements chimiques :

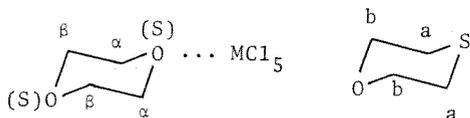
Tableau 4-1 : Stoechiométrie en solution des composés d'addition de $NbCl_5$ avec des éthers et des sulfures. Les mesures pour les éthers sont effectuées dans $CHCl_3$ et celles pour les sulfures dans CH_2Cl_2 .

Ligand L	Stoechiométrie ¹⁾ Nb : L	Conditions expérimentales		
		$[Nb]_t$	$[L]_t$	T(°C)
Me ₂ O	1 : 0,99 ± 0,03	0,10	0,20-0,63	-60
Et ₂ O	1 : 0,97 ± 0,03	0,08	0,30-0,56	-60
C ₄ H ₈ O	1 : 1,02 ± 0,02	0,10	0,20-0,40	-60
C ₄ H ₈ O ₂	1 : 1,04 ± 0,03	0,10	0,15-0,25	-40
Me ₂ S	1 : 0,98 ± 0,02	0,05	0,10	-95
	1 : 1,02 ± 0,02			+40
Et ₂ S	1 : 0,99 ± 0,03	0,05	0,10-0,20	-75
	1 : 1,01 ± 0,02			+40
Pr ₂ ⁱ S	1 : 1,00 ± 0,03	0,05	0,11-0,22	-75
C ₄ H ₈ S	1 : 0,99 ± 0,03	0,05	0,10-0,20	-95

Tableau 4-2 : Stoechiométrie en solution des composés d'addition de $TaCl_5$ avec des éthers et des sulfures. Les mesures sont effectuées dans $CHCl_3$.

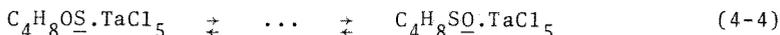
Ligand L	Stoechiométrie ¹⁾ Ta : L	Conditions expérimentales		
		$[Ta]_t$	$[L]_t$	T(°C)
Me ₂ O	1 : 1,00 ± 0,08	0,03	0,12	-40
Et ₂ O	1 : 1,02 ± 0,11	0,04	0,12-0,20	-40
C ₄ H ₈ O	1 : 0,98 ± 0,02	0,07	0,10-0,20	-60
C ₄ H ₈ O ₂	1 : 1,00 ± 0,04	0,05	0,15	-18
Me ₂ S	1 : 1,02 ± 0,02	0,03	0,12	-40
Et ₂ S	1 : 1,01 ± 0,04	0,03	0,12-0,20	-40
Pr ₂ ⁱ S	1 : 0,97 ± 0,04	0,05	0,10-0,30	-60
C ₄ H ₈ S	1 : 0,97 ± 0,04	0,07	0,20-0,40	-60

1) Moyenne de 2 à 4 déterminations.



$$\Delta\delta = \delta(\text{ligand coordonné}) - \delta(\text{ligand libre}) \quad (4-3)$$

a) Une solution contenant des quantités stoechiométriques de TaCl_5 et de $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ dans le rapport 1:1 présente un spectre de RMN. dont l'aspect varie beaucoup avec la température. En plus des réactions d'échange intramoléculaire, il y a une réaction d'échange du type



A -60°C , les réactions d'échange entre les conformères du cycle à six membres sont bloquées et le spectre de RMN. montre une série de signaux compris entre $-2,8$ et $-5,4$ ppm (Fig. 4-1a). Si l'on élève la température jusqu'à -20°C , le spectre se simplifie (Fig. 4-1b); la réaction d'échange (4-4) étant toujours bloquée, on observe quatre multiplets distincts (deux spectres de type A_2B_2 avec $\Delta\delta_{A,B} \gg J_{A,B}$). L'attribution de ces signaux se fait par comparaison de leurs déplacements chimiques avec ceux observés pour les composés $\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{O},\text{S}$).

Tableau 4-3 : Différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour des composés de TaCl_5 avec $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ et $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, dans CHCl_3 , à -20°C . $[\text{Ta}]_t \sim 0,05\text{-m}$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]_t \sim 0,05\text{-m}$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2]_t \sim 0,20\text{-m}$.

Composé	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{TaCl}_5$	$-1,05 \pm 0,02$	$-0,37 \pm 0,01$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{TaCl}_5$	$-1,08 \pm 0,02$	$-0,29 \pm 0,02$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{TaCl}_5$	$-0,64 \pm 0,01$	$-0,12 \pm 0,02$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2 \cdot \text{TaCl}_5$	$-0,60 \pm 0,03$	$-0,17 \pm 0,03$

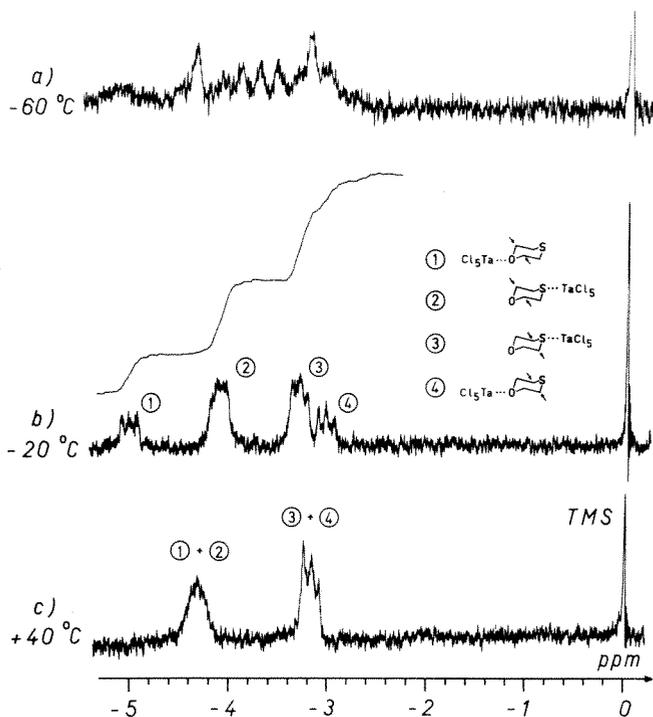


Figure 4-1 : Spectre d'un mélange stoechiométrique 1:1 de TaCl₅ et de C₄H₈OS, en fonction de la température. [Ta]_t ~ 0,05-m.

A -20 °C, le spectre de la Fig.(4-1b) montre que le rapport des concentrations des formes coordonnées par le soufre et par l'oxygène vaut :

$$\frac{[C_4H_8OS \cdot TaCl_5]}{[C_4H_8SO \cdot TaCl_5]} = 2,2 \pm 0,2$$

Lorsque la température est élevée jusqu'à +40 °C, le spectre ne présente plus que deux multiplets (Fig. 4-1c) : la réaction d'échange (4-4) est devenue assez rapide pour que les environnements

magnétiques des protons a, respectivement b, des deux espèces soient équivalents. Le rapport $[C_4H_8OS.TaCl_5]/[C_4H_8SO.TaCl_5]$ se calcule à l'aide des déplacements chimiques δ_a^{obs} et δ_b^{obs} de ces multiplets. δ_a^{obs} se trouve entre $\delta_\beta(0)$, le déplacement chimique des protons β de $C_4H_8SO.TaCl_5$, et $\delta_\alpha(S)$, le déplacement chimique des protons α de $C_4H_8OS.TaCl_5$. De même, δ_b^{obs} se trouve entre $\delta_\alpha(0)$ et $\delta_\beta(S)$. L'application des formules de l'échange rapide (2-12) et (2-13) donne :

$$\frac{[C_4H_8OS.TaCl_5]}{[C_4H_8SO.TaCl_5]} = \frac{\delta_a^{obs} - \delta_\beta(0)}{\delta_\alpha(S) - \delta_a^{obs}} = \frac{\Delta\delta_a^{obs} - \Delta\delta_\beta(0)}{\Delta\delta_\alpha(S) - \Delta\delta_a^{obs}} \quad (4-5)$$

ou, si l'on considère les protons b :

$$\frac{[C_4H_8OS.TaCl_5]}{[C_4H_8SO.TaCl_5]} = \frac{\delta_\alpha(0) - \delta_b^{obs}}{\delta_b^{obs} - \delta_\beta(S)} = \frac{\Delta\delta_\alpha(0) - \Delta\delta_b^{obs}}{\Delta\delta_b^{obs} - \Delta\delta_\beta(S)} \quad (4-6)$$

Comme δ_a^{obs} et δ_b^{obs} sont mesurés à +40 °C alors que les autres déplacements chimiques le sont à -20 °C, nous utilisons de préférence les $\Delta\delta$ correspondants (définition 4-3) ; ceux-ci en effet varient très peu avec la température, ce qui n'est pas toujours le cas pour les déplacements chimiques.

Tableau 4-4 : Différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour les composés d'addition de $TaCl_5$ avec C_4H_8OS , dans $CHCl_3$. $[TaCl_5.C_4H_8OS] \sim 0,05$ -m.

Composé	$\Delta\delta \pm 0,02$ (ppm)		T(°C)
$C_4H_8OS.TaCl_5$	$\Delta\delta_\alpha(S) = -0,64$	$\Delta\delta_\beta(S) = -0,12$	-20
$C_4H_8SO.TaCl_5$	$\Delta\delta_\alpha(0) = -1,05$	$\Delta\delta_\beta(0) = -0,37$	-20
$TaCl_5.C_4H_8OS$ (coalescence)	$\Delta\delta_a^{obs} = -0,55$	$\Delta\delta_b^{obs} = -0,38$	+40

L'introduction des valeurs du tableau (4-4) dans les équations (4-5) et (4-6) fournit des rapports $[C_4H_8OS.TaCl_5]/[C_4H_8SO.TaCl_5]$ égaux à $2,0 \pm 1,3$ et $2,6 \pm 0,6$ respectivement. Ainsi, à $-40^\circ C$:

$$\frac{[C_4H_8OS.TaCl_5]}{[C_4H_8SO.TaCl_5]} = 2,3 \pm 0,5$$

Le rapport des deux formes à $+40^\circ C$ est donc le même qu'à $-20^\circ C$, aux erreurs expérimentales près.

- b) Lorsqu'on met un excès de $TaCl_5$ en présence de C_4H_8OS , il se forme le composé $2TaCl_5.C_4H_8OS$ dont la solubilité dans $CHCl_3$ est environ $0,05$ -m. La formation de ce composé est prouvée par son spectre de RMN. Estimons les différences de déplacements chimiques $\Delta\delta_a$ et $\Delta\delta_b$ à l'aide des grandeurs correspondantes pour le composé $C_4H_8OS.TaCl_5$ et pour le composé $C_4H_8SO.TaCl_5$; nous supposons que les différences de déplacements chimiques sont additives :

$$\Delta\delta_a = \Delta\delta_\alpha(S) + \Delta\delta_\beta(O) \quad (4-7)$$

$$\Delta\delta_b = \Delta\delta_\alpha(O) + \Delta\delta_\beta(S) \quad (4-8)$$

Tableau 4-5 : Différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour $2TaCl_5.C_4H_8OS$ $0,05$ -m dans $CHCl_3$, à $-20^\circ C$.

	$\Delta\delta_a$	$\Delta\delta_b$
Calculé	$-1,01 \pm 0,02$	$-1,17 \pm 0,04$
Observé	$-0,90 \pm 0,03$	$-1,10 \pm 0,04$

Les faibles écarts entre les valeurs calculées et observées sont dus au fait que les différences de déplacements chimiques ne sont pas simplement additives comme nous l'avons supposé ci-dessus.

c) Le spectre de RMN. d'une solution contenant des quantités stoechiométriques dans le rapport 1:1 de NbCl₅ et de C₄H₈OS présente à -20 °C le même aspect que le spectre correspondant pour TaCl₅ à +40 °C . Les différences de déplacements chimiques observées $\Delta\delta_a$ et $\Delta\delta_b$ sont semblables à celles pour NbCl₅.C₄H₈S₂.

Tableau 4-6 : Différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour NbCl₅.C₄H₈OS, NbCl₅.C₄H₈S₂ et NbCl₅.C₄H₈O₂ dans CHCl₃. [NbCl₅.C₄H₈OS] ~ 0,05-m.

Composé	Différences de déplacements chimiques		T(°C)
NbCl ₅ .C ₄ H ₈ OS	$\Delta\delta_a = -0,56 \pm 0,02$	$\Delta\delta_b = -0,22 \pm 0,02$	-20
NbCl ₅ .C ₄ H ₈ S ₂	$\Delta\delta_\alpha = -0,51 \pm 0,02$	$\Delta\delta_\beta = -0,19 \pm 0,04$	-60
NbCl ₅ .C ₄ H ₈ O ₂	$\Delta\delta_\alpha = -0,93 \pm 0,01$	$\Delta\delta_\beta = -0,25 \pm 0,01$	-40

Le tableau (4-6) montre que dans NbCl₅.C₄H₈OS la coordination se fait essentiellement par l'atome de soufre : le calcul du rapport $[C_4H_8OS.NbCl_5]/[C_4H_8SO.NbCl_5]$ au moyen des expressions (4-5) et (4-6) indique que le pourcentage de C₄H₈SO.NbCl₅ est respectivement nul ou inférieur à 5%. D'une manière générale pour NbCl₅, les réactions d'échange soit entre ligand libre et ligand coordonné, soit de type (4-4), sont plus rapides que pour TaCl₅. Il est nécessaire de descendre à des températures plus basses pour bloquer ces réactions; à ces températures les réactions d'échange intramoléculaire entre les conformères du cycle de C₄H₈OS sont également ralenties; le spectre de RMN. se complique et ne permet pas l'observation d'éventuels signaux dus à C₄H₈SO.NbCl₅.

FEENAN et FOWLES [65.4] concluent aussi à la seule existence de l'espèce C₄H₈OS.NbCl₅ en constatant d'une part que $\Delta\delta_a$ est plus grand que $\Delta\delta_b$ et que d'autre part l'élongation asymétrique C-O-C à 1100 cm⁻¹ n'est pas modifiée par la coordination. (Les composés analogues de TaCl₅ n'ont pas été étudiés par ces auteurs).

d) Les solutions contenant NbCl_5 et $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ dans un rapport stoechiométrique 2:1 ne sont pas limpides. Le spectre de RMN. du liquide surnageant présente deux multiplets de type A_2B_2 ($\Delta\delta_{A,B} \gg J_{A,B}$). Nous reportons dans le tableau ci-dessous les différences de déplacements chimiques $\Delta\delta_a$ et $\Delta\delta_b$ observées ainsi que celles calculées de la même manière que sous b).

Tableau 4-7 : Différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour une solution contenant NbCl_5 et $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ dans un rapport stoechiométrique compris entre 1 et 2. $[\text{NbCl}_5]_t \sim 0,05\text{-m}$, dans CHCl_3 , à -20°C .

	$\Delta\delta_a$	$\Delta\delta_b$
Observé	$-0,79 \pm 0,02$	$-0,86 \pm 0,02$
Calculé	$-0,76 \pm 0,03$	$-1,12 \pm 0,05$

Ces résultats montrent que le composé d'addition $2\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ se forme, mais pas de manière quantitative. Les signaux de RMN. observés représentent donc les coalescences des signaux dus à $\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ et à $2\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$. Le pourcentage de composé d'addition 2:1 formé est calculé à l'aide des $\Delta\delta_b$ des tableaux (4-6) et (4-7); il est égal à $71 \pm 7\%$. Le $\Delta\delta_a$ observé devrait alors être égal à $-0,70 \pm 0,09$ ppm, valeur en accord avec celle trouvée.

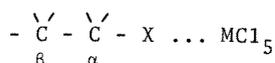
Remarque

Une étude analogue pour les composés $2\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et $2\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ a dû être interrompue pour des raisons de solubilité.

4.1.2 Déplacements chimiques des composés d'addition avec les éthers et les sulfures.

Pour des raisons de solubilité, les déplacements chimiques des composés d'addition ont souvent été mesurés en présence d'un excès de ligand et dans la situation de l'échange bloqué. Les valeurs reportées dans les tableaux (4-8) et (4-9) sont des moyennes de 3 à 15 déterminations. Les écarts indiqués représentent la reproductibilité des mesures dans des conditions expérimentales légèrement différentes. Il est utile de rappeler ici les définitions et les notations adoptées :

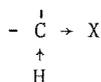
$$\Delta\delta = \delta(\text{ligand coordonné}) - \delta(\text{ligand libre}) \quad (4-3)$$



Le cas échéant, les déplacements chimiques sont mesurés au centre des multiplets.

L'interprétation des résultats n'est pas réalisable de manière quantitative : les déplacements chimiques sont influencés par trop d'effets différents qu'il n'est pas possible d'évaluer correctement. Parmi ces effets, il y a lieu de distinguer [66.4] l'effet de la densité électronique autour du noyau, l'anisotropie des systèmes électroniques voisins ainsi que certains effets intermoléculaires.

L'effet de la densité électronique est directement relié aux effets inductifs et aux moments dipolaires de liaison. Ainsi, dans la molécule ci-contre, la présence de l'atome



(X = O, S par exemple)

électronégatif X crée un déplacement des nuages électroniques vers cet atome. La densité électronique sur l'atome d'hydrogène est réduite, l'effet d'écran également et le signal de RMN. est déplacé vers une valeur plus basse du champ. Lorsque X se

coordonne sur MCl_5 , cet effet est augmenté.

Tableau 4-8 : Déplacements chimiques δ (ppm) et différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) des composés d'addition de NbCl_5 avec quelques éthers et sulfures.
 Référence : TMS interne. Solvant : CHCl_3 . $[\text{Nb}]_t$ entre 0,02 et 0,15-m, $[\text{L}]_t$ entre 0,03 et 0,63-m.

Ligand	δ_α	δ_β	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$	T(°C)
Me_2O	$-4,25 \pm 0,01$	-	$-0,81 \pm 0,01$	-	-60
Et_2O	$-4,66 \pm 0,01$	$-1,49 \pm 0,01$	$-1,12 \pm 0,02$	$-0,22 \pm 0,01$	-60
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$-4,79 \pm 0,01$	$-2,25 \pm 0,01$	$-0,95 \pm 0,01$	$-0,37 \pm 0,01$	-60
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$-4,71 \pm 0,01$	$-4,03 \pm 0,01$	$-0,93 \pm 0,01$	$-0,25 \pm 0,01$	-40
$\text{Me}_2\text{S}^{\text{a}}$	$-2,76 \pm 0,01$	-	$-0,57 \pm 0,01$	-	-95
$\text{Et}_2\text{S}^{\text{a}}$	$-3,20 \pm 0,01$	$-1,47 \pm 0,01$	$-0,62 \pm 0,01$	$-0,23 \pm 0,01$	-75
$\text{Pr}_2\text{S}^{\text{a}}$	$-3,87 \pm 0,01$	$-1,59 \pm 0,01$	$-0,81 \pm 0,01$	$-0,35 \pm 0,01$	-75
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}^{\text{a}}$	$-3,61 \pm 0,01$	$-2,14 \pm 0,03$	$-0,75 \pm 0,01$	$-0,17 \pm 0,01$	-95
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2^{\text{b}}$	$-3,50 \pm 0,02$	$-3,17 \pm 0,04$	$-0,51 \pm 0,02$	$-0,19 \pm 0,04$	-60
$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}^{\text{b}}$	$-3,22 \pm 0,02$	$-4,17 \pm 0,02$	$-0,56 \pm 0,02$	$-0,22 \pm 0,02$	-20

a) Dans CH_2Cl_2 b) Coordination par l'atome de soufre

Tableau 4-9 : Déplacements chimiques δ (ppm) et différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour des composés d'addition de $TaCl_5$ avec quelques éthers et sulfures, dans $CHCl_3$. Référence : TMS interne. $[Ta]_t$ entre 0,02 et 0,12-m, $[L]_t$ entre 0,02 et 0,40-m.

Ligand	δ_α	δ_β	$\Delta\delta_\alpha$	$\Delta\delta_\beta$	T(°C)
Me_2O	-4,41 ± 0,01	-	-0,98 ± 0,01	-	-40
Et_2O	-4,88 ± 0,01	-1,52 ± 0,01	-1,25 ± 0,05	-0,24 ± 0,03	-40
C_4H_8O	-4,91 ± 0,01	-2,32 ± 0,01	-1,08 ± 0,01	-0,40 ± 0,01	-60
$C_4H_8O_2$	-4,83 ± 0,01	-4,04 ± 0,02	-1,08 ± 0,02	-0,29 ± 0,02	a)
$C_4H_8OS^{b)}$	-5,00 ± 0,02	-3,03 ± 0,02	-1,05 ± 0,02	-0,37 ± 0,01	-20
Me_2S	-2,88 ± 0,01	-	-0,68 ± 0,01	-	-40
Et_2S	-3,34 ± 0,01	-1,52 ± 0,01	-0,69 ± 0,01	-0,22 ± 0,01	-40
Pr_2S	-3,97 ± 0,01	-1,63 ± 0,01	-0,87 ± 0,01	-0,34 ± 0,01	-60
C_4H_8S	-3,78 ± 0,01	-2,19 ± 0,01	-0,88 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	-60
$C_4H_8S_2$	-3,53 ± 0,02	-3,11 ± 0,01	-0,60 ± 0,03	-0,17 ± 0,03	a)
$C_4H_8OS^c)$	-3,30 ± 0,02	-4,08 ± 0,02	-0,64 ± 0,02	-0,12 ± 0,02	-20
$C_4H_8OS^d)$	-3,55 ± 0,02	-5,05 ± 0,02	-0,90 ± 0,02	-1,10 ± 0,02	-20

a) Entre -20 et -40 °C. b) Coordination par l'atome d'oxygène. c) Coordination par l'atome de soufre. d) Composé $2TaCl_5 \cdot C_4H_8OS$; l'indice α se rapporte aux protons fixés près de l'atome de soufre.

Les effets dus à l'anisotropie des systèmes électroniques voisins sont plus complexes à cerner. Lorsque la molécule d'éther ou de sulfure est coordonnée, les protons α sont plongés dans le champ électrique de MCl_5 ; ce champ est dû à la polarité des liaisons M-Cl et aux paires d'électrons libres sur les atomes de chlore. Pour déterminer son effet sur le déplacement chimique des protons α , il faudrait connaître d'une part la force de ce champ et d'autre part la position des protons α à l'intérieur de celui-ci. Dans notre cas, les effets intermoléculaires dus au solvant sont certainement faibles ou du moins semblables pour tous les composés étudiés. Notons cependant que le chloroforme crée facilement des interactions [64.3].

L'examen des tableaux (4-8) et (4-9) montre qu'il existe une différence systématique entre les $\Delta\delta_\alpha$ pour TaCl_5 et ceux pour NbCl_5 . Cette différence est de 0,15 ppm environ pour les composés d'addition des éthers et de 0,09 ppm environ pour les composés des sulfures.

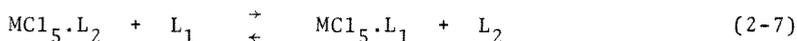
Les constantes de couplage de Et_2X ($\text{X}=\text{O},\text{S}$) et Pr_2^iS coordonnés ont également été mesurées. Elles sont légèrement inférieures à celles des ligands non coordonnés :

Tableau 4-10 : Constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ (Hz) pour L et pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) .

Ligand L	$J_{\text{H-H}}(\text{L})$	$J_{\text{H-H}}(\text{MCl}_5 \cdot \text{L})$
Et_2O	$7,2 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$
Et_2S	$7,2 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$
Pr_2^iS	$7,0 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$

4.1.3 Stabilité relative des composés d'addition avec les éthers et les sulfures.

Les constantes de stabilité relative des composés d'addition de MCl_5 ($M=Nb, Ta$) avec quelques éthers et sulfures ont été déterminées en solution par RMN. , dans la situation de l'échange bloqué. Les méthodes utilisées sont décrites dans le paragraphe 2.1.4.2. Les constantes des équilibres compétitifs de type (2-7) ainsi que les conditions expérimentales exactes sont reportées dans les tableaux en annexe :



Chaque fois que cela était possible, nous avons vérifié la cohérence de nos résultats en déterminant, en plus de $K_{a,b}$, les constantes de stabilité relative $K_{a,c}$ et $K_{c,b}$ dont le produit doit être égal à $K_{a,b}$. De ce fait les tableaux (4-11) et (4-13) ci-dessous contiennent également des mesures relatives à des composés d'addition avec des nitriles. L'ensemble des résultats obtenus permet de positionner les différents ligands les uns par rapport aux autres en minimisant les écarts; les résultats d'un tel calcul apparaissent dans les Fig. (4-2) et (4-3) et seront utilisés par la suite dans les comparaisons et discussions.

Résultats pour les composés d'addition du chlorure de niobium(V)

Ces résultats sont reportés dans le tableau (4-11) et dans la Fig. (4-2). D'une façon générale, la stabilité relative d'une série de composés d'addition dépend de facteurs stériques et de facteurs électroniques propres aux différents donneurs. Parmi les premiers, il convient de citer l'angle de liaison C-X-C et l'encombrement des groupes fixés sur l'atome donneur. Les facteurs électroniques qui influencent la formation de la liaison X-M sont plus difficiles à définir : il s'agit de tenir compte de la polarisabilité de l'atome X, des types d'orbitales à disposition ainsi que de la charge

Tableau 4-11 : Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de NbCl_5 avec des éthers et des sulfures, dans CHCl_3 , à -60°C ; $[\text{Nb}]_t \sim 0,1\text{-}m$, $[\text{L}_a]_t + [\text{L}_b]_t$ entre 0,4 et 0,8- m .

$K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$ et $K''_{a,b}$ est la valeur de $K_{a,b}$ adoptée pour positionner L_a par rapport à L_b en tenant compte de différentes constantes.

L_a	L_b	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b}$	$\text{Log } K''_{a,b}$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	Me_3CCN	64 ± 10			1,80
Me_2S	Me_3CCN	21 ± 2			1,32
Et_2S	Me_2O	$7,2 \pm 1,1$			0,88
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	Me_3CCN	$1,4 \pm 0,2$			0,16
$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$	Me_3CCN	$1,2 \pm 0,2$			0,08
Me_3CCN	MeCN	$1,1 \pm 0,1$			0,04
	Me_2O	$2,5 \pm 0,2$	MeCN	$2,8 \pm 0,3$	0,42
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$3,1 \pm 0,3$	MeCN	$3,4 \pm 0,7$	0,50
			Me_2O	$2,8 \pm 0,3$	
MeCN	Me_2O	$2,5 \pm 0,2$			0,38
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$3,1 \pm 0,3$	Me_2O	$2,8 \pm 0,3$	0,46
Me_2O	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	$5,5 \pm 0,6^a)$	Me_2O	$6,3 \pm 1,0$	0,76
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$1,1 \pm 0,1^b)$			0,08
	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	$2,5 \pm 0,2^a)$			0,38
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	ICH_2CN	$14,3 \pm 1,4^a)$			1,16
ICH_2CN	Et_2O	$5,4 \pm 1,2$			0,64
	BrCH_2CN	$5,6 \pm 0,6$	Et_2O	$7,6 \pm 2,3$	0,75
	ClCH_2CN	$9,5 \pm 0,9$	Et_2O	$16,7 \pm 7,0$	1,18
Et_2O	BrCH_2CN	$1,4 \pm 0,1$			0,11
	ClCH_2CN	$3,1 \pm 0,6$	BrCH_2CN	$3,8 \pm 0,7$	0,54

a) $[\text{Nb}]_t \sim 0,04\text{-}m$, $[\text{L}_a]_t + [\text{L}_b]_t$ entre 0,2 et 0,4- m b) à -40°C

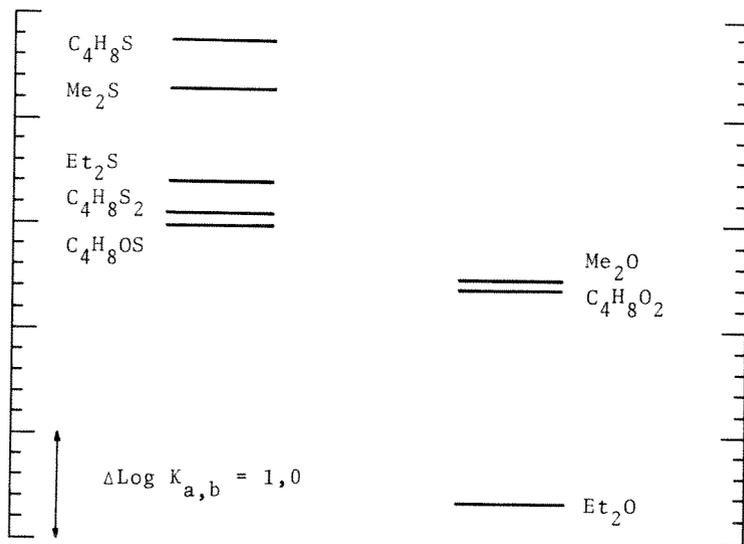


Figure 4-2 : Stabilité relative des composés d'addition de NbCl_5 avec quelques éthers et sulfures.

négative localisée sur X. Le moment dipolaire du donneur et son potentiel d'ionisation donnent une idée de l'importance de ces facteurs.

Tableau 4-12 : Moment dipolaire (μ), potentiel d'ionisation (I) et angle C-X-C pour quelques éthers et sulfures.

Composé	μ (D)	I (eV)	Angle C-X-C ($^\circ$)
Me_2O	1,30 [69.1]	10,0 [70.12]	111 ^{a)} [52.2]
Et_2O	1,15 ^{b)} [69.1]	9,53 [70.12]	-
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1,63 [69.1]	9,5 [62.2]	110 [55.1]
Me_2S	1,50 [69.1]	8,77 [70.12]	104 ^{a)} [63.3]
Et_2S	1,54 ^{b)} [69.1]	8,56 [70.12]	105 [52.1]
$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	1,87 [55.1]	8,4 [70.12]	105-110 [55.1]

a) Angle entre les axes de symétrie des groupes méthyles.

b) La signification de ces valeurs est ambiguë car plusieurs conformations sont possibles.

Si l'on considère les moments dipolaires et les potentiels d'ionisation, la séquence de stabilité prévue pour les composés des sulfures est : $C_4H_8S > Et_2S > Me_2S$. En fait, $NbCl_5 \cdot Et_2S$ est moins stable que $NbCl_5 \cdot Me_2S$ à cause de l'encombrement stérique des groupes éthyles par rapport aux groupes méthyles. Quant au 1,4-dithiane, dont l'encombrement stérique est comparable à celui du tétrahydrothiophène, il est nettement défavorisé par rapport à ce dernier; cela tient au fait que l'effet inducteur de chaque atome de soufre est réduit par la présence de l'autre atome.

Des essais d'orientation montrent que $NbCl_5 \cdot C_4H_8O$ est beaucoup plus stable que $NbCl_5 \cdot Me_2O$. Les résultats de ces essais ne peuvent cependant pas être pris en considération car le tétrahydrofurane polymérise au contact de $NbCl_5$; l'équilibre compétitif (2-7) est alors forcément déplacé en faveur de $NbCl_5 \cdot C_4H_8O$. La grande valeur de la constante K_{Me_2O, Et_2O} (environ 150) s'explique partiellement par un effet stérique important et par le fait que du point de vue électronique Et_2O est plus défavorisé par rapport à Me_2O que Et_2S ne l'est par rapport à Me_2S .

La plus grande stabilité des composés d'addition avec les sulfures correspond en partie aux résultats qualitatifs de COPLEY et coll. [64.2]. Ces auteurs montrent que si l'on condense Et_2S et Pr_2^{nS} sur les composés $NbCl_5 \cdot Et_2O$ et $NbCl_5 \cdot Pr_2^{nO}$ solides, il se forme quantitativement $NbCl_5 \cdot Et_2S$ et $NbCl_5 \cdot Pr_2^{nS}$; par contre dans les mêmes conditions, Me_2S ne réagit pas avec $NbCl_5 \cdot Me_2O$ pour former $NbCl_5 \cdot Me_2S$ pas plus que Me_2O ne réagit avec $NbCl_5 \cdot Me_2S$.

Résultats pour les composés d'addition du chlorure de tantale(V)

Ces résultats sont reportés dans le tableau (4-13) et dans la Fig. (4-3). La séquence de stabilité obtenue pour les composés des sulfures correspond environ à celle pour les composés similaires de $NbCl_5$, mais l'échelle est un peu plus resserrée. Il en va de même pour les composés des éthers, avec cependant une valeur de K_{Me_2O, Et_2O} beaucoup plus petite que celle correspondante pour $NbCl_5$.

Tableau 4-13 : Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de TaCl₅ avec des éthers et des sulfures, dans CHCl₃, à -40 °C ; [Ta]_t ~ 0,03-m, [L_a]_t + [L_b]_t ~ 0,12-m. K'_{a,b} = K_{a,c}.K_{c,b} et K''_{a,b} est la valeur de K_{a,b} adoptée pour positionner L_a par rapport à L_b en tenant compte de différentes constantes.

L _a	L _b	K _{a,b}	L _c	K' _{a,b}	Log K'' _{a,b}
C ₄ H ₈ S	Me ₃ CCN	4,3 ± 0,4 ^{a)}			0,63
Me ₂ S	Me ₃ CCN	1,9 ± 0,2			0,26
	MeCN	2,3 ± 0,2	Me ₃ CCN	2,7 ± 0,5	0,40
	Et ₂ S	5,3 ± 0,5			0,72
	Me ₂ O	5,5 ± 0,8	Me ₃ CCN	6,1 ± 1,2	0,72
MeCN			4,6 ± 0,9		
Et ₂ S			5,3 ± 1,1		
Et ₂ O	93 ± 18	MeCN	90 ± 26	1,98	
		Me ₂ O	99 ± 24		
Me ₃ CCN	MeCN	1,4 ± 0,1			0,15
	Me ₂ O	3,2 ± 0,3	MeCN	2,8 ± 0,5	0,47
MeCN	C ₄ H ₈ O ₂	2,9 ± 0,3 ^{a)}	MeCN	2,9 ± 0,5	0,51
				Me ₂ O	
	C ₄ H ₈ SO	5,1 ± 1,0 ^{a)}			0,70
	C ₄ H ₈ S ₂	7,1 ± 0,9 ^{a)}	MeCN	6,9 ± 1,2	0,85
	Me ₂ O	2,0 ± 0,2			0,32
	C ₄ H ₈ O ₂	2,1 ± 0,2 ^{a)}	Me ₂ O	2,2 ± 0,4	0,36
Et ₂ S	C ₄ H ₈ S ₂	4,9 ± 0,5 ^{a)}			0,70
	Et ₂ O	39 ± 8	Me ₂ O	36 ± 8	1,57
	Me ₂ O	1,0 ± 0,1			0,00
Me ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	1,1 ± 0,1 ^{b)}			0,04
	Et ₂ O	18 ± 2			1,25

a) [Ta]_t ~ 0,08-m, [L_a]_t + [L_b]_t ~ 0,5-m, à -60 °C

b) Comme a), mais à -40 °C

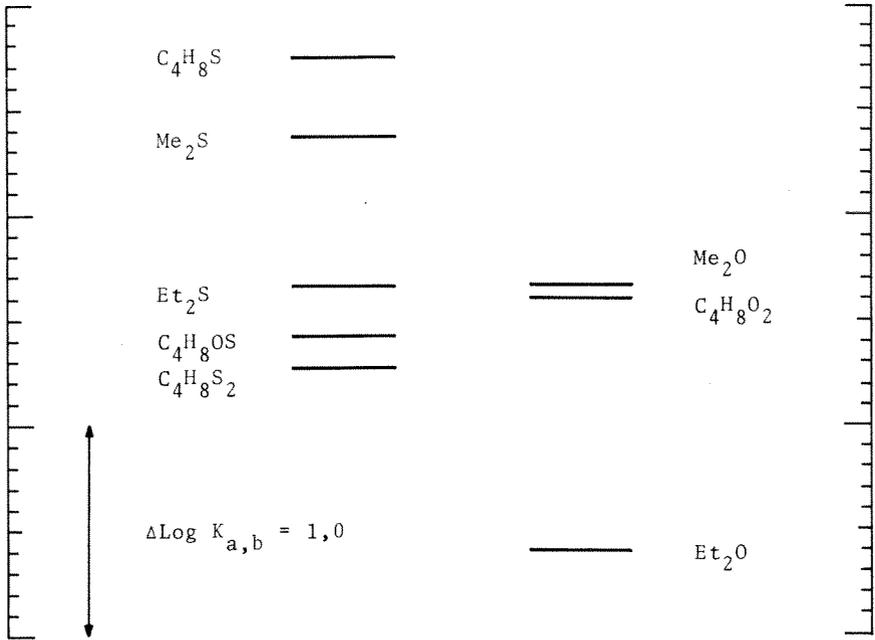
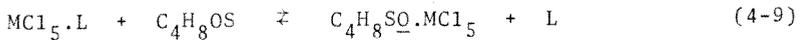


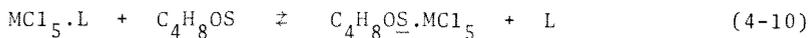
Figure 4-3 : Stabilité relative des composés d'addition de $TaCl_5$ avec quelques éthers et sulfures.

De plus, nous remarquerons que $C_4H_8O_2$ donne un composé d'addition plus stable que $C_4H_8S_2$.

Cas du 1,4-thioxanne

Le positionnement de ce composé ne peut pas être comparé directement à celui de $C_4H_8O_2$ et de $C_4H_8S_2$. Pour comparer ces trois ligands, il est nécessaire de calculer dans chaque cas la basicité de chacun des deux atomes donneurs. Ce calcul se fait en tenant compte des deux équilibres compétitifs suivants :

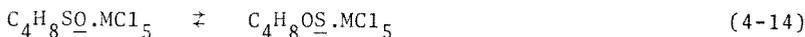
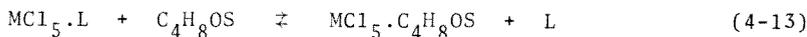




$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO},\text{L}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5] \cdot [\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (4-11)$$

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5] \cdot [\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (4-12)$$

La combinaison de (4-9) et de (4-10) conduit aux équilibres :



$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}} = \frac{[\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}] \cdot [\text{L}]}{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]} \quad (4-15)$$

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5]}{[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5]} = \frac{K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}}}{K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO},\text{L}}} \quad (4-16)$$

$$\text{Comme } [\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}] = [\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} \cdot \text{MCl}_5] + [\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} \cdot \text{MCl}_5], \quad (4-17)$$

la constante $K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}}$ vaut :

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}} = K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{SO},\text{L}} + K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{L}} \quad (4-18)$$

Ainsi, la basicité relative d'un des atomes X de $\text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2$ peut également se calculer à partir de l'équation (4-18) :

$$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{XX},\text{L}} = K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{XX},\text{L}} = \frac{1}{2} K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{X}_2,\text{L}} \quad (4-19)$$

Pour calculer la basicité relative des atomes d'oxygène et de soufre dans $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, il suffit de combiner les équations (4-16) et (4-18).

Pour TaCl_5 , $K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS},\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}}$ vaut 2,2 et $K_{\text{Me}_3\text{CCN},\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}}$ 5,1; donc

$$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}} = 7,4$$

$$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}} = 16,3$$

Pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$, $K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{Me}_3\text{CCN}} = K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}, \text{Me}_3\text{CCN}}$ car la coordination se fait uniquement par l'atome de soufre.

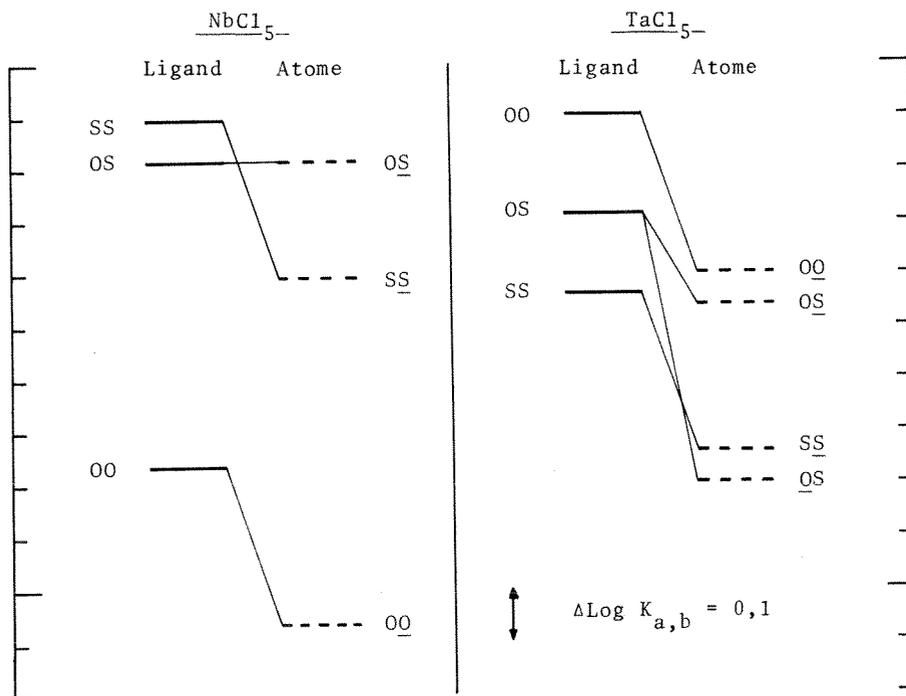


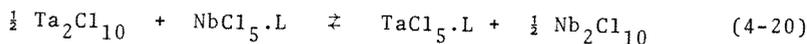
Figure 4-4 : Stabilité relative globale des composés $\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{XY}$ ($X, Y = \text{O}$ ou S et $M = \text{Nb}, \text{Ta}$) ainsi que stabilité relative définie par rapport à chaque atome donneur X ou Y .

Mêmes conditions expérimentales que pour les Fig. (4-2) et (4-3). La position relative des échelles pour NbCl_5 et pour TaCl_5 n'est pas respectée.

La figure ci-dessus montre que dans C_4H_8OS l'atome de soufre est plus basique que dans $C_4H_8S_2$ alors que l'atome d'oxygène est moins basique que dans $C_4H_8O_2$. Un simple raisonnement sur les effets inducteurs conduit à un résultat diamétralement opposé. Il semble que l'explication doit être cherchée dans les différences de stéréochimie qui existent entre les ligands de ces trois composés [69.7] [71.2].

Comparaison entre les chlorures de niobium(V) et de tantale(V)

Les Fig. (4-2) et (4-3) montrent qu'il existe une assez grande différence dans le comportement de $NbCl_5$ et de $TaCl_5$ vis-à-vis des éthers et des sulfures. Aussi avons-nous cherché à positionner les échelles de stabilité des composés de $NbCl_5$ et de $TaCl_5$ les unes par rapport aux autres. Ce positionnement requiert la mesure de la constante d'un équilibre compétitif faisant intervenir un donneur L et les deux chlorures considérés :



$$K_{Ta,Nb}(L) = \frac{[TaCl_5 \cdot L] \cdot [Nb_2Cl_{10}]^{\frac{1}{2}}}{[Ta_2Cl_{10}]^{\frac{1}{2}} \cdot [NbCl_5 \cdot L]} \quad (4-21)$$

Si $K_{Ta,Nb}$ est mesuré par rapport à deux ligands L et L', il est possible de vérifier la consistance des mesures à l'aide des $K_{L,L'}$, pour $NbCl_5$ et pour $TaCl_5$:

$$\frac{K_{Ta,Nb}(L)}{K_{Ta,Nb}(L')} = \frac{K_{L,L'}(TaCl_5)}{K_{L,L'}(NbCl_5)} \quad (4-22)$$

Les déterminations des $K_{Ta,Nb}$ sont rendues difficiles par la faible solubilité des dimères M_2Cl_{10} et des composés d'addition $MCl_5 \cdot L$ (Notons que la solubilité de ces derniers augmente beaucoup lorsque l'on ajoute un excès de ligand). De plus, les ligands L et L' doivent être tels que les signaux de RMN. de $MCl_5 \cdot L$ par exemple soient suffisamment intenses et séparés. Pour ces raisons, notre choix s'est

porté sur Me_2O et Me_2S .

Une première série d'essais, dans la situation de l'échange bloqué, n'a pas donné de résultats très satisfaisants. Pour obtenir des signaux de RMN. distincts pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ et $\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{S}$, il est nécessaire d'abaisser la température jusqu'à -100°C ; la solution, en état de sursaturation, précipite assez rapidement et seules les valeurs approximatives suivantes peuvent être retenues :

$$0,4 < K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{S}) < 1,7$$

$K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{O})$ par contre peut être déterminé à -10°C , mais là encore les conditions ne sont pas idéales (solubilités faibles, échange non complètement bloqué) et seule la valeur approximative suivante est à retenir :

$$K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{O}) \sim 15$$

Une deuxième série d'essais dans la situation de l'échange rapide n'a pas donné de résultat significatif pour $K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{S})$, une sursaturation suffisante en M_2Cl_{10} n'ayant pas été obtenue. Par contre $K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{O})$ a pu être déterminé de la manière suivante. Le rapport $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}] / [\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}]$ pour la solution dans laquelle l'équilibre compétitif (4-20) prend place est mesuré au moyen des déplacements chimiques alors que la concentration analytique $[\text{Me}_2\text{O}]_t$ se détermine par intégration du signal de RMN. par rapport au signal de $^{13}\text{CHCl}_3$. Les concentrations analytiques totales en MCl_5 sont obtenues en ajoutant un excès de ligand à une partie aliquote de la solution précédente; les surfaces des signaux de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ et $\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ sont intégrées, à basse température, par rapport au signal de $^{13}\text{CHCl}_3$.

Tableau 4-14 : $K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{O})$ dans CHCl_3 , à $+30^\circ\text{C}$.

$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Nb}]_t$	$K_{\text{Ta,Nb}}(\text{Me}_2\text{O})$
0,0119	0,0219	0,0227	25 (entre 8 et 42)

La valeur du tableau (4-14) confirme celle obtenue lors des premiers essais. De plus :

$$\frac{K_{\text{Me}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}(\text{NbCl}_5)}{K_{\text{Me}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}(\text{TaCl}_5)} = 10,5 \quad ,$$

ce qui conduit à une valeur de 2,5 environ pour $K_{\text{Ta}, \text{Nb}}(\text{Me}_2\text{S})$ (entre 0,8 et 4,2), valeur qui n'est pas en contradiction avec les résultats indicatifs des premiers essais.

En résumé, NbCl_5 et TaCl_5 forment avec les sulfures des composés plus stables qu'avec les éthers. NbCl_5 cependant présente un comportement plus mou que TaCl_5 : les composés de NbCl_5 avec les sulfures ont environ la même stabilité que les composés correspondants de TaCl_5 , mais $\text{TaCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ est environ 25 fois plus stable que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$.

4.1.4 Effets enthalpiques et entropiques.

La constante de stabilité $K_{a,b}$ est le rapport des deux constantes de formation K_a et K_b ; elle est donc reliée à la différence d'enthalpie de formation $\Delta(\Delta H_f)$ et à la différence d'entropie de formation $\Delta(\Delta S_f)$ des deux composés d'addition $\text{MCl}_5 \cdot L_a$ et $\text{MCl}_5 \cdot L_b$:

$$-RT \ln K_{a,b} = \Delta(\Delta H_f) - T\Delta(\Delta S_f) \quad (4-23)$$

La détermination de $K_{a,b}$ en fonction de la température permet de calculer $\Delta(\Delta H_f)$ et $\Delta(\Delta S_f)$. Sans procéder à une étude aussi systématique, nous avons évalué $\Delta(\Delta H_f)$ en déterminant $K_{a,b}$ à deux températures différentes; si nous admettons, selon les hypothèses généralement faites dans la littérature, que les ΔH_f et ΔS_f sont constants dans l'intervalle de température T_1, T_2 ($T_1 > T_2$), $\Delta(\Delta H_f)$ vaut :

$$\Delta(\Delta H_f) = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{K_{a,b}(T_1)}{K_{a,b}(T_2)} \quad (4-24)$$

Tableau 4-15 : Détermination de $\Delta(\Delta H_f)$ pour les paires de ligands $\text{Me}_3\text{CCN}, \text{MeCN}$, $\text{MeCN}, \text{Me}_2\text{O}$ et $\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}$.

Constante	T(°C)	$K_{a,b}$	$\Delta(\Delta H_f)$ (KCal/mole)
$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{MeCN}}$	-27	$1,55 \pm 0,12^{\text{a}}$	$0,9 \pm 0,5$
	-60	$1,17 \pm 0,07^{\text{a}}$	
$K_{\text{MeCN}, \text{Me}_2\text{O}}$	-21	$2,46 \pm 0,32^{\text{b}}$	$0,1 \pm 0,2$
	-90	$2,28 \pm 0,05^{\text{b}}$	
$K_{\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$	+40	$4,6 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,4$
	-60	$8,2 \pm 0,5$	

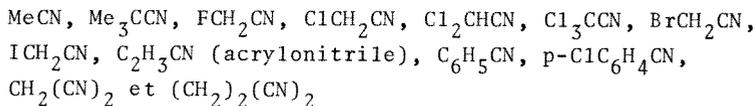
a) Moyenne de quatre déterminations (Cf tableau 8-6).

b) Cf tableau (8-11).

Pour les paires de ligands étudiées, les constantes $K_{a,b}$ sont petites; comme les différences d'enthalpie de formation sont faibles, les différences d'entropie de formation le seront également. Ainsi, la méthode que nous utilisons pour déterminer les constantes de stabilité relative ne nous permet pas d'obtenir des renseignements précis sur les effets enthalpiques et entropiques.

4.1.5 Stoechiométrie et déplacements chimiques des composés d'addition avec les nitriles.

Nous avons étudié les composés de MCl_5 avec les nitriles suivants :



Le comportement de $TaCl_5$ a seulement été étudié vis-à-vis de MeCN , Me_3CCN et ClCH_2CN .

Les dinitriles malonique et succinique réagissent avec $NbCl_5$ en formant un précipité floconneux [69.5]. L'étude de ces réactions n'a pas été poursuivie.

Les autres nitriles forment des composés d'addition avec $NbCl_5$. Alors que $MCl_5 \cdot \text{MeCN}$ ($M=Nb, Ta$) [64.4] [65.5] [68.5] [70.3] [70.4], $NbCl_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ [68.5], $NbCl_5 \cdot \text{Cl}_3\text{CCN}$ [70.13] et $NbCl_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ [70.5] [70.14] sont déjà décrits et étudiés par différents auteurs, les autres composés sont préparés pour la première fois dans le cadre de ce travail. (Cf paragraphe 3.3.2).

La formation des composés d'addition $NbCl_5 \cdot \text{Cl}_2\text{CHCN}$ et $NbCl_5 \cdot \text{Cl}_3\text{CCN}$ a seulement pu être mise en évidence au moyen de la spectroscopie UV : les spectres de transfert de charge sont identiques pour $NbCl_5 \cdot L$ avec $L = \text{MeCN}, \text{ClCH}_2\text{CN}, \text{Cl}_2\text{CHCN}$ et Cl_3CCN [70.2]. Le spectre de RMN d'une solution contenant $NbCl_5$ et Cl_2CHCN ne présente pas de signal correspondant au composé d'addition, celui-ci étant trop labile.

Les déplacements chimiques et les stoechiométries des composés d'addition sont reportés dans les tableaux (4-16) et (4-17).

La petite différence de déplacement chimique observée pour $MCl_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ provient du plus grand éloignement des protons qui sont fixés en η par rapport au groupe nitrile.

Pour les halogénoacétonitriles, ainsi que pour le p-chlorobenzonitrile, la coordination peut s'effectuer soit par l'atome

Tableau 4-16 : Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et stoechiométrie pour les composés de NbCl_5 avec les nitriles.

$[\text{Nb}]_t \sim 0,10\text{-m}$, $[\text{L}]_t \sim 0,1$ à $0,8\text{-m}$, dans CHCl_3 , entre -40 et -60 °C.

L	δ	$\Delta\delta$	Nb : L
MeCN	$-2,68 \pm 0,01$	$-0,56 \pm 0,01$	1 : $0,98 \pm 0,02$
Me_3CCN	$-1,62 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,02$	1 : $1,01 \pm 0,01$
FCH_2CN	$-5,60 \pm 0,02^{\text{a}}$	$-0,44 \pm 0,02$	1 : $0,98 \pm 0,03$
ClCH_2CN	$-4,66 \pm 0,01$	$-0,43 \pm 0,01$	1 : $0,99 \pm 0,03$
BrCH_2CN	$-4,32 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	1 : $1,01 \pm 0,02$
ICH_2CN	$-4,02 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	1 : $1,02 \pm 0,03$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$(-7,85)$ b)	-	-
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	$(-7,83)$ b)	-	-

a) Constante de couplage $^{19}\text{F-H} = 46,1 \pm 0,1$ Hz.

b) Centre du multiplet; $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}] \sim 0,05\text{-m}$, dans CH_2Cl_2 , à $+40$ °C.

Tableau 4-17 : Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et stoechiométrie pour les composés d'addition de TaCl_5 avec quelques nitriles.

$[\text{Ta}]_t \sim 0,1\text{-m}$, $[\text{L}]_t$ entre $0,2$ et $0,8\text{-m}$, dans CHCl_3 , entre -40 et -60 °C.

L	δ	$\Delta\delta$	Ta : L
MeCN	$-2,69 \pm 0,01$	$-0,57 \pm 0,02$	1 : $1,00 \pm 0,01$
Me_3CCN	$-1,63 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,02$	1 : $0,97 \pm 0,02$
ClCH_2CN	$-4,65 \pm 0,02$	$-0,44 \pm 0,02$	1 : $1,03 \pm 0,03$

d'azote du groupe nitrile, soit par l'atome d'halogène. Les différences de déplacements chimiques observées, aussi bien pour les composés de NbCl_5 que pour ceux de TaCl_5 , sont toutes semblables et légèrement inférieures au $\Delta\delta$ trouvé pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeCN}$. Si la coordination se faisait par l'atome d'halogène, de plus grandes différences devraient apparaître entre les $\Delta\delta$ pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$ et pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{ICH}_2\text{CN}$ par exemple. Les facteurs électroniques et les facteurs stériques interviennent en effet beaucoup plus que dans le cas d'une liaison par l'atome d'azote.

4.1.6 Stabilité relative des composés d'addition avec les nitriles.

A l'exception de $K_{Me_3CCN, MeCN}$ (tableau 4-13), seules les constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de $NbCl_5$ ont été déterminées et sont reportées dans le tableau (4-18) et dans la Fig. (4-5).

Tableau 4-18 : Constantes de stabilité relative pour les composés d'addition de $NbCl_5$ avec les nitriles, dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$.

$[Nb]_t \sim 0,1\text{-}m$ et $[L_a]_t + [L_b]_t$ entre 0,4 et 0,8-m.

$K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$ et $K''_{a,b}$ est la valeur de $K_{a,b}$ adoptée pour positionner L_a par rapport à L_b en tenant compte de différentes constantes.

L_a	L_b	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b}$	$\text{Log } K''_{a,b}$
Me_3CCN	$MeCN$	$1,1 \pm 0,1$			0,04
	Me_2O	$2,5 \pm 0,2$	$MeCN$	$2,8 \pm 0,3$	0,42
	C_2H_3CN	$5,1 \pm 0,5$	$MeCN$	$5,7 \pm 1,1$	0,72
$MeCN$	C_6H_5CN	$2,2 \pm 0,2$			0,34
	Me_2O	$2,5 \pm 0,2$	C_6H_5CN	$2,2 \pm 0,4$	0,38
	C_2H_3CN	$5,2 \pm 0,5$			0,68
	ClC_6H_4CN	$5,5 \pm 0,6^a)$	Me_2O	$6,3 \pm 1,0$	0,76
C_6H_5CN	Me_2O	$1,0 \pm 0,1$			0,04
Me_2O	ClC_6H_4CN	$2,5 \pm 0,2^a)$			0,38
ClC_6H_4CN	ICH_2CN	$14,3 \pm 1,4^a)$			1,16
	$BrCH_2CN$	$84,5 \pm 8,5^a)$	ICH_2CN	82 ± 17	1,91
ICH_2CN	$BrCH_2CN$	$5,6 \pm 0,6$			0,75
	$ClCH_2CN$	$9,5 \pm 0,9$	$BrCH_2CN$	$15,1 \pm 3,3$	1,18
$BrCH_2CN$	$ClCH_2CN$	$2,7 \pm 0,3$			0,43
	FCH_2CN	$10,9 \pm 1,1$	$ClCH_2CN$	$9,7 \pm 1,9$	0,99
$ClCH_2CN$	FCH_2CN	$3,6 \pm 0,3$			0,56

a) $[Nb]_t \sim 0,04\text{-}m$, $[L_a]_t + [L_b]_t$ entre 0,2 et 0,4-m.

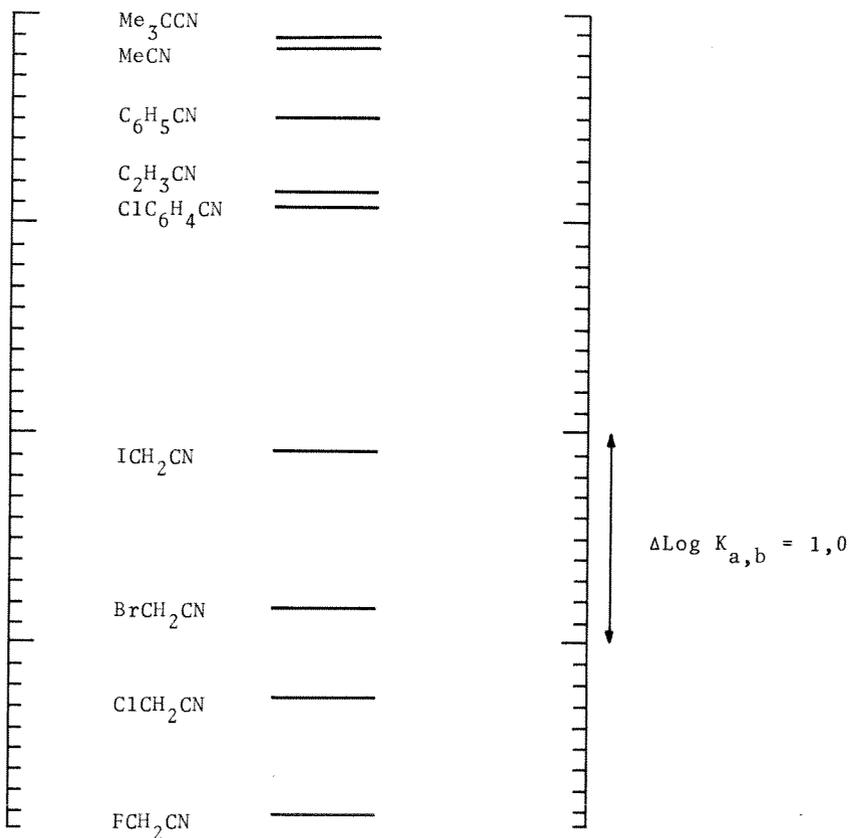


Figure 4-5 : Stabilité relative des composés d'addition de NbCl₅ avec quelques nitriles.

Pour cette série de composés, les facteurs stériques sont minimes, le groupement C-C-N étant assez allongé. La stabilité relative des composés est donc dominée par les facteurs électroniques. Ainsi, NbCl₅.Me₃CCN est légèrement plus stable que NbCl₅.MeCN; de plus, les stabilités relatives des composés d'addition des halo-génoacétonitriles XCH₂CN (X=F,Cl,Br,I) se corrèlent avec les électronégativités des atomes d'halogène :

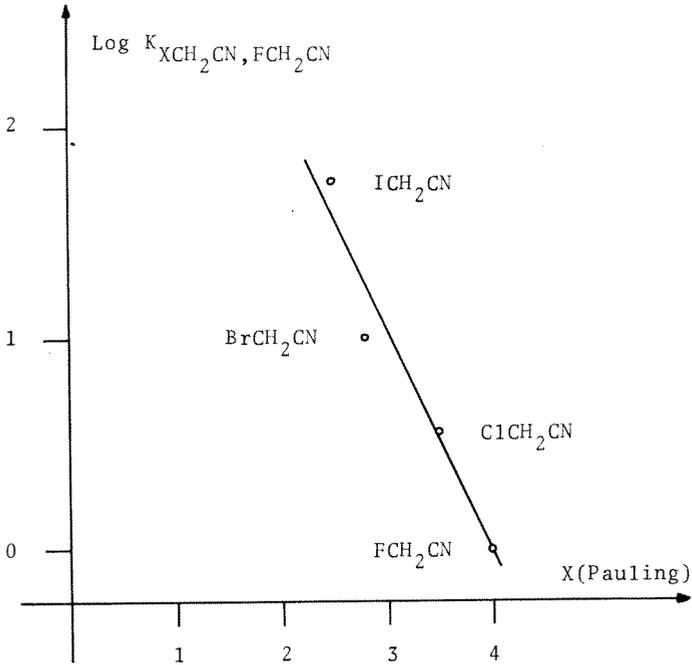
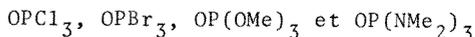


Figure 4-6 : Corrélation entre l'électronégativité de Pauling des atomes d'halogène et les logarithmes des constantes de stabilité de $NbCl_5 \cdot XCH_2CN$ par rapport à $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$.

4.1.7 Composés d'addition de NbCl₅ avec des ligands phosphorylés.

Les composés d'addition de MCl₅ (M=Nb,Ta) avec des donneurs phosphorylés tels que OPCl₃, OP(C₆H₅)₃ et OP(NMe₂)₃ sont connus depuis longtemps et leurs propriétés ont souvent été étudiées [59.1] [61.2] [63.4] [65.6] [66.2] [66.3] [70.6]. Aussi avons-nous jugé intéressant d'examiner quantitativement la stabilité relative de tels composés en solution. Notre choix s'est porté sur les quatre ligands :



Triméthylphosphate (TMPA) et hexaméthylphosphortriamide (HMPA)

Les spectres de RMN. de solutions contenant NbCl₅ et TMPA ou HMPA en proportions variables sont compliqués; ils présentent plusieurs doublets possédant des constantes de couplage ³¹P-O-C-H légèrement différentes (entre 10 et 12 Hz). Une des formes est généralement prédominante alors que les autres interviennent dans des rapports variables.

Dans des solutions contenant TMPA par exemple, l'espèce prédominante diminue lorsque l'excès de TMPA augmente; elle augmente lorsqu'on élève la température [69.5]. Enfin remarquons que si le rapport [TMPA]/[NbCl₅] est inférieur à 2, une seule forme complexée apparaît (même à basse température), à condition que le spectre de RMN. soit enregistré immédiatement après la préparation de la solution.

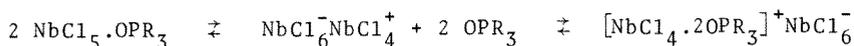
Les différentes espèces observées ne proviennent pas d'un blocage de la rotation des groupes -OMe ou -NMe₂ sinon seules trois formes dans le rapport 1:1:1 ou deux formes dans le rapport 1:2 seraient observées. De plus, l'apparition de ces formes ne dépendrait pas du temps écoulé entre la préparation de l'échantillon et la prise du spectre. Deux autres explications peuvent être avancées :

- a) En présence d'un excès de TMPA ou de HMPA, il y a transfert d'un atome d'oxygène sur le métal :



Une telle réaction a été observée par COPLEY et coll. [65.6] pour $R=C_6H_5$. Par contre BROWN et coll. [66.3] indiquent qu'en présence d'un excès de HMPA le transfert d'oxygène sur $NbCl_5$ ne se produit pas.

b) Il y a formation d'espèces ioniques :



Des essais conductimétriques semblent cependant indiquer qu'il ne se forme pas d'espèces ioniques [69.5].

Les quelques mesures effectuées ne permettent pas de résoudre ce problème qui nécessite une étude systématique.

Résultats obtenus pour $OPCl_3$ et $OPBr_3$ par résonance du phosphore-31

$OPCl_3$ présente deux particularités : d'une part son déplacement chimique varie beaucoup suivant qu'on le mesure en solution (dans le chloroforme ou dans le chlorure de méthylène) ou seul; d'autre part, la largeur du signal est grande et augmente avec la température. A température ambiante, différents auteurs donnent comme déplacement chimique de $OPCl_3$ seul et par rapport à H_3PO_4 à 85 % : -1,9 ppm [56.3], -4 ± 1 ppm [56.4] et -2,2 ppm [59.2]. Nos résultats sont reportés dans le tableau (4-19).

Les déplacements chimiques pour $OPBr_3$ se trouvent dans le tableau (4-20); ils concordent bien avec les valeurs de 102,9 ppm [56.3] et 103,4 ppm [59.2] indiquées dans la littérature (par rapport à H_3PO_4 à 85 %). Les largeurs de ligne à mi-hauteur sont beaucoup moins grandes que celles pour $OPCl_3$. Cependant, un essai effectué avec $OPBr_3$ non fraîchement distillé a donné des valeurs de W environ 3 à 5 fois plus grandes.

Tableau 4-19 : Déplacements chimiques δ (ppm) et largeurs de ligne à mi-hauteur W (Hz) pour OPCl_3 seul et en solution dans CHCl_3 .

T(°C) ± 2	$\delta \pm 0,1$		W ± 2	
	OPCl_3 seul	OPCl_3 0,8-m	OPCl_3 seul	OPCl_3 0,8-m
10	-2,5	-	20	-
25	-	-4,1	-	28,5
30	-2,1	-4,0 ^{a)}	29,5	38,5 ^{a)}
35	-	-3,9	-	33
45	-	-3,8	-	37
50	-	-3,6	-	-
55	-	-3,7	-	37
62	-1,8	-3,5	42	-

a) Dans CH_2Cl_2

Tableau 4-20 : Déplacements chimiques δ (ppm) et largeurs de ligne à mi-hauteur W(Hz) pour OPBr_3 0,8-m dans CH_2Cl_2 .

T(°C) ± 2	$\delta \pm 0,2$	W $\pm 0,4$
-30	100,1	3,7
+25	101,4	4,0
45	102,9 ^{a)}	-
50	102,5	5,5
62	103,3 ^{a)}	-

a) Dans CHCl_3

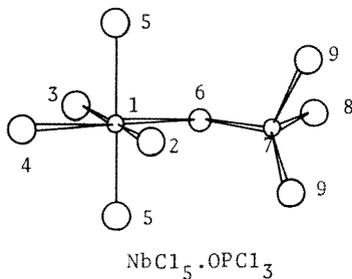
La stoechiométrie de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ a été déterminée dans CH_2Cl_2 , dans la situation de l'échange rapide :

Tableau 4-21 : Détermination de la stoechiométrie de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ dans CH_2Cl_2 , à $+30^\circ\text{C}$.

$\delta(\text{OPCl}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3)$ (ppm)	δ^{obs} (ppm)	Nb : OPCl_3
$-4,0 \pm 0,1^{\text{a}}$	$-31,5 \pm 0,1^{\text{b}}$	$-13,5 \pm 0,1^{\text{c}}$	1 : $1,04 \pm 0,03$

a) 0,8-m b) 0,2-m c) $[\text{Nb}]_t = 0,8\text{-m}$ et $[\text{OPCl}_3]_t = 2,4\text{-m}$

A l'état solide, $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ se présente sous la forme de cristaux jaunes orthorhombiques. La coordination s'effectue par l'atome d'oxygène et la structure du composé est connue [63.4] :



Angles ($^\circ$)

Nb(1) - O(6) - P(7)	148,8
Cl(2) - Nb(1) - Cl(4)	91,9
Cl(2) - Nb(1) - O(6)	84,6
Cl(3) - Nb(1) - Cl(4)	97,2
Cl(3) - Nb(1) - O(6)	86,3
Cl(5) - Nb(1) - O(6)	83,7
O(6) - P(7) - Cl(8)	111,8

Distances (Å)

Nb(1) - Cl(2)	2,35	Nb(1) - O(6)	2,16
Nb(1) - Cl(3)	2,29	P(7) - O(6)	1,45
Nb(1) - Cl(4)	2,25	P(7) - Cl(8)	1,95
Nb(1) - Cl(5)	2,30	P(7) - Cl(9)	1,94

Les déplacements chimiques des composés d'addition $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ainsi que les largeurs de ligne à mi-hauteur sont reportés dans le tableau de la page suivante :

Tableau 4-22 : Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et largeurs des signaux à mi-hauteur W (Hz) pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPBr}_3$, dans CHCl_3 (0,1 ou 0,2-m).

T(°C) ±2	$\delta \pm 0,2$	$\Delta\delta \pm 0,3$	W ± 2
<u>$\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$</u>			
25	-25,8	-21,7	22
35	-25,5	-21,6	23,5
45	-25,4	-21,5	25
50	-25,1	-21,5	27
55	-25,1	-21,4	-
62	-24,9	-21,4	-
<u>$\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPBr}_3$</u>			
-50	61,2	-28,9 ^{a)}	5
+25	71,3	-30,1	-
+50	72,4	-30,1	-

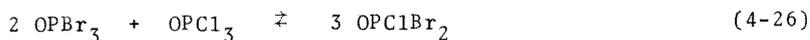
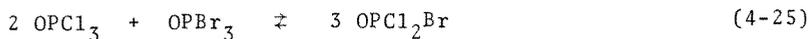
a) Dans CH_2Cl_2

Stabilité relative des composés phosphorylés

La stabilité de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{HMPA}$ par rapport à $\text{NbCl}_5 \cdot \text{TMPA}$ est supérieure à un facteur 10 : une solution contenant NbCl_5 , TMPA et HMPA dans des rapports 1:2:2 ne montre en effet aucun signal dû à $\text{NbCl}_5 \cdot \text{TMPA}$ [69.5]. Des essais d'orientation montrent que la constante $K_{\text{TMPA}, \text{C}_4\text{H}_8\text{S}}$ est comprise entre 10 et 100.

Quant à la constante $K_{\text{OPBr}_3, \text{OPCl}_3}$, elle n'a pas pu être déterminée par une mesure directe. En effet, le spectre du phosphore-31 d'une solution contenant OPCl_3 , OPBr_3 et NbCl_5 présente des signaux inattendus. Il se produit probablement déjà en solution les réac-

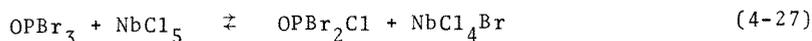
tions d'échange :



Le système $\text{OPCl}_3/\text{OPBr}_3$ montre en effet de telles réactions ; GROENWEGHE et PAYNE [59.2] indiquent qu'à 130 °C, les constantes de ces équilibres valent :

$$K_{(4-25)} = 17,8 \quad \text{et} \quad K_{(4-26)} = 21,2$$

De plus, des échanges similaires peuvent se passer entre OPBr_3 et NbCl_5 pour conduire à des halogénures mixtes tels que par exemple :



Comme $K_{\text{OPBr}_3, \text{OPCl}_3}$ n'est pas mesurable pour les raisons décrites ci-dessus, nous avons essayé de déterminer cette constante de manière indirecte en mesurant, au moyen de la résonance du proton, $K_{\text{L}, \text{OPBr}_3}$ et $K_{\text{L}, \text{OPCl}_3}$ (L=nitrile ou éther). Or $K_{\text{L}, \text{OPBr}_3}$ varie considérablement au cours du temps, cette variation se faisant en faveur de OPBr_3 . De plus, l'adjonction de OPBr_3 à une solution de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ transforme le signal de Me_2O coordonné en un multiplet dont la forme varie de façon réversible avec la température¹⁾. Des essais d'orientation par rapport à l'acétonitrile indiquent cependant que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPBr}_3$ est plus stable que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$. OPCl_3 a tout de même pu être positionné quantitativement par rapport aux autres donneurs; les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (4-23) et dans la Fig. (4-7).

1) Un essai à blanc montre qu'aucune réaction ne se produit si Me_2O est ajouté à une solution de OPBr_3 .

Tableau 4-23 : Constantes de stabilité relative déterminées pour le positionnement de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$, dans CHCl_3 , à -60°C . ¹⁾

$[\text{Nb}]_t$ entre 0,05 et 0,10-m, $[\text{L}_a]_t + [\text{L}_b]_t$ entre 0,4 et 0,9-m.
 $K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$ et $K''_{a,b}$ est la valeur adoptée.

L_a	L_b	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b}$	$\text{Log}K''_{a,b}$
Et_2O	BrCH_2CN	$1,4 \pm 0,1$			0,11
	ClCH_2CN	$3,1 \pm 0,6$			0,54
	OPCl_3	$5,5 \pm 0,6$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BrCH}_2\text{CN} \\ \text{ClCH}_2\text{CN} \end{array} \right.$	$5,9 \pm 1,0$	0,74
		$7,7 \pm 2,2$			
BrCH_2CN	ClCH_2CN	$2,7 \pm 0,3$			0,43
	OPCl_3	$4,2 \pm 0,4$	ClCH_2CN	$6,8 \pm 1,4$	0,62
ClCH_2CN	OPCl_3	$2,5 \pm 0,3$			0,20

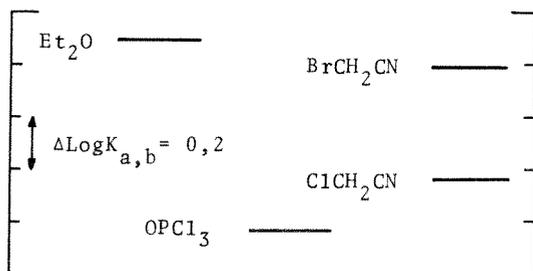


Figure 4-7 : Stabilité relative du composé d'addition $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$.

GUT et SCHWARZENBACH [59.1] utilisent l'éther diéthylique comme solvant pour préparer le composé d'addition de NbCl_5 avec OPCl_3 ; ils remarquent qu'après évaporation de l'éther, c'est bien

1) Les constantes indiquées dans ce tableau sont les moyennes de plusieurs déterminations. Celles-ci, ainsi que les conditions expérimentales exactes sont reportées dans les tableaux en annexe.

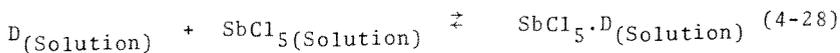
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ qui se forme. Bien que Et_2O soit dans ce cas un meilleur donneur que OPCl_3 , cela s'explique par le déplacement de l'équilibre compétitif en faveur de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ lorsque Et_2O est évaporé. Il est maintenant facile d'estimer, à l'aide des Fig. (4-2) et (4-7), la stabilité relative de TMPA par rapport à OPCl_3 . L'ensemble des résultats obtenus avec les ligands phosphorylés permettent de donner semi-quantitativement les séquences de stabilité :



Les groupes $-\text{NMe}_2$ étant moins électrophiles que les groupes $-\text{OMe}$, il est normal que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{HMPA}$ soit plus stable que $\text{NbCl}_5 \cdot \text{TMPA}$, alors que l'énorme différence de stabilité entre ce dernier composé et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ étonne. Les groupes $\text{O}=\text{P}$ de ces deux molécules ont en effet des structures électroniques semblables ainsi qu'en témoignent les quelques données suivantes :

	$\text{O}=\text{PCl}_3$	$\text{O}=\text{P}(\text{OMe})_3$
Ordre de liaison π [69.5]	1,19	1,08
Constante de force ($\text{md}/\text{\AA}$) [69.5]	9,9	9,6
Electronégativité de groupe [69.5]	3,0	2,9
Moment dipolaire de groupe (D) [69.10]	0,1	0,2
Charge sur l'atome d'oxygène [69.5]	-0,53	-0,56

GUTMANN [68.7] définit pour chaque donneur D une grandeur égale à l'opposé de l'énergie de formation du composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$; selon cet auteur, ces grandeurs, appelées nombres donneurs DN , sont représentatives des propriétés des différents donneurs :



$$\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = - \Delta H_{\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}} \quad (\text{KCal/mole}) \quad (4-29)$$

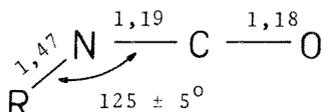
Les nombres donneurs pour HMPA, TMPA, OPCl_3 sont respectivement égaux à 38,8 23,0 et 11,7 . Nous retrouvons une grande différence entre

TMPA et OPCl_3 . Cette différence correspond, à 25°C , à une constante $K_{\text{TMPA,OPCl}_3}$ d'environ 10^8 . Notons que par ailleurs le nombre donneur de Et_2O (19,2) ne correspond pas du tout à la place de ce ligand dans notre échelle de stabilité.

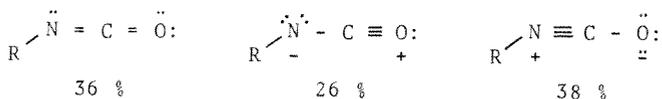
Les données à disposition ne nous permettent pas d'interpréter la grande valeur de $K_{\text{TMPA,OPCl}_3}$; l'hypothèse de la formation de liaisons hydrogène entre $-\text{OCH}_3$ et NbCl_5 ne suffit pas à expliquer la différence de stabilité de plusieurs ordres de grandeur entre le composé de TMPA et celui de OPCl_3 .

4.1.8 Composés d'addition avec des isocyanates et isothiocyanates.

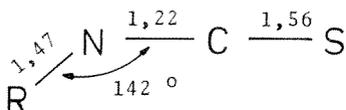
La structure de la molécule MeNCO a été déterminée par EYSTER et coll. [40.1] :



Les distances, en Å, sont connues à $\pm 0,03$. Compte tenu de cette géométrie, trois formules de résonance sont possibles et les auteurs ci-dessus leur attribuent les poids suivants :



La géométrie de la molécule MeNCS est connue avec moins de précision. BEARD et DAILEY [49.1] proposent les valeurs suivantes :



Nous nous sommes proposés d'examiner si de telles molécules (MeNCO, EtNCO et MeNCS) forment également des composés d'addition avec MCl_5 ($M = Nb, Ta$) et, le cas échéant, de déterminer la stabilité de ces composés par rapport à ceux que nous avons déjà étudiés.

Isocyanates de méthyle et d'éthyle

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) présentent, en présence d'un excès de RNCO, une solubilité d'environ 0,02-m dans $CHCl_3$. Les spectres de RMN. à basse température de telles solutions montrent deux groupes de signaux pour RNCO coordonné :

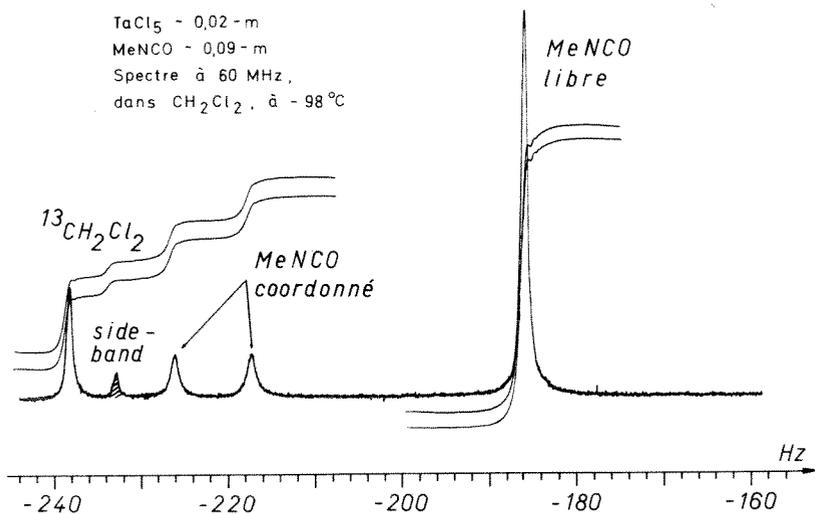


Figure (4-8) : Spectre d'une solution contenant TaCl₅ et un excès d'isocyanate de méthyle.

Tableau 4-24 Déplacements chimiques δ (ppm) et différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) pour les protons α des deux formes coordonnées de $\text{MCl}_5 \cdot \text{RNCO}$. $[\text{M}]_t \sim 0,02\text{-m}$, $[\text{RNCO}]_t$ entre 0,02 et 0,20-m dans CH_2Cl_2 , à -98°C .

Composé	$\delta_{\alpha 1} \pm 0,01$	$\delta_{\alpha 2} \pm 0,01$	$\Delta\delta_{\alpha 1} \pm 0,01$	$\Delta\delta_{\alpha 2} \pm 0,01$
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$	-3,64	-3,55	-0,54	-0,46
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{EtNCO}$	-3,92	-3,80	-0,52	-0,36
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$	-3,77	-3,62	-0,68	-0,53
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{EtNCO}$	-3,95	a)	-0,53	a)

a) Détermination trop imprécise (interférence avec le signal de $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$).

Dans le cas de MeNCO, nous avons également mesuré le rapport des deux formes complexées ainsi que la stoechiométrie globale :

Tableau 4-25 : Rapport $r = [\text{forme 1}]/[\text{forme 2}]$ des deux formes complexées et stoechiométrie globale pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$, dans les mêmes conditions que pour le tableau (4-24).

Composé	$r = [\text{forme 1}]/[\text{forme 2}]$	Stoechiométrie ^{a)} M : MeNCO
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$	$1,05 \pm 0,05$	1 : $1,00 \pm 0,05$
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$	$0,92 \pm 0,03$	1 : $1,02 \pm 0,06$

a) En tenant compte des deux formes complexées.

L'étude des spectres de RMN. en fonction de la température montre qu'une réaction d'échange prend place entre les deux formes coor-

données dont la coalescence se produit aux environs de -80°C pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCNO}$. A cette température, l'échange entre ligand libre et coordonné prend de l'importance et à -60°C environ, un seul signal élargi est observé. Ces phénomènes sont parfaitement réversibles.

Isothiocyanate de méthyle

Un seul signal de RMN. est observé pour MeNCS coordonné. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 4-26 : Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et stoechiométrie de $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$, dans CH_2Cl_2 , à -98°C . $[\text{M}]_t \sim 0,02\text{-m}$ et $[\text{MeNCS}]_t \sim 0,10\text{-m}$.

Composé	δ	$\Delta\delta$	M : MeNCS
$\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$	$-3,84 \pm 0,01$	$-0,44 \pm 0,01$	—
$\text{TaCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$	$-3,91 \pm 0,01$	$-0,52 \pm 0,02$	1 : $1,00 \pm 0,02$

Les réactions d'échange entre ligand libre et ligand coordonné sont très rapides. Pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$, l'échange commence à être visible à -90°C et la coalescence des signaux se produit aux environs de -70°C .

Normalement, l'introduction d'un ligand soufré produit des colorations respectivement rouge et jaune avec NbCl_5 et TaCl_5 . Dans ce cas cependant, les solutions obtenues avec NbCl_5 sont jaunes et deviennent brunes en vieillissant; les solutions obtenues avec TaCl_5 sont pratiquement incolores.

Stabilité relative de $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCX}$ (M=Nb, Ta et X=O, S)

La stabilité de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$ par rapport à celle de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$ a pu être évaluée comme étant supérieure à un facteur 10. Les difficultés expérimentales rencontrées à cause de la faible

solubilité des composés ne nous ont pas permis d'obtenir une valeur plus précise. Par contre, les constantes $K_{\text{MeNCO,MeNCS}}$ ont été déterminées pour NbCl_5 et pour TaCl_5 .

Tableau 4-27 : Constantes de stabilité relative pour les composés $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCX}$ ($\text{M}=\text{Nb, Ta}$ et $\text{X}=\text{O, S}$), dans CH_2Cl_2 , à -98°C . ¹⁾

Constante pour	$K_{\text{MeNCO,MeNCS}}$
NbCl_5	$1,1 \pm 0,1$
TaCl_5	$9,3 \pm 1,4$

Conclusions

La stoechiométrie de $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCO}$ étant 1:1, les deux formes de complexe observées proviennent soit d'une isomérisation du ligand soit de deux modes de coordination différents. Le premier cas semble peu probable; la seule possibilité est la formation de MeOCN , mais ce composé, au contraire de MeNCO , n'est pas stable; par ailleurs, la coalescence des deux signaux observée à -80°C implique, dans le cadre de cette hypothèse, une vitesse d'isomérisation trop grande. Les données structurales sur MeCNO montrent qu'une coordination par l'atome d'azote est possible. Pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$, une telle coordination est défavorisée, l'angle C-N-C étant plus grand. De plus, le rapport entre $K_{\text{MeNCO,MeNCS}}$ pour NbCl_5 et pour TaCl_5 montre que vis-à-vis de $\text{TaCl}_5 \cdot \text{MeNCS}$ est nettement défavorisé. A défaut de plus amples informations, nous nous garderons de tirer des conclusions définitives.

1) Les conditions expérimentales exactes sont reportées dans les tableaux en annexe.

4.2 Etude des réactions d'échange pour quelques composés d'addition du chlorure de niobium(V).

Les réactions d'échange de type (2-22) ont été étudiées pour les composés d'addition de NbCl_5 avec MeCN , Me_3CCN , FCH_2CN , ClCH_2CN , BrCH_2CN , ICH_2CN , Me_2O et OPCl_3 . Nous nous sommes proposés de déterminer d'une part le mécanisme de ces réactions (associatif ou dissociatif) et d'autre part les enthalpies et entropies d'activation.

4.2.1 Mécanisme des réactions d'échange.

Nous déterminons l'ordre de la réaction par rapport aux concentrations en composé d'addition et en ligand libre. Les temps de résidence sont mesurés dans la situation de l'échange lent. Le rapport $R = [\text{L}]_L / [\text{L}]_C$ est connu par intégration des signaux du ligand libre et du ligand coordonné, en absence d'échange.

Acétonitrile

Tableau 4-28 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCN}$ en fonction de la concentration en $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCN}$, dans CHCl_3 , à -17 ± 1 °C.

$[\text{MeCN}]_t = 0,2\text{-m}$, $W_C^0 = 0,22 \pm 0,03$ Hz, $W_L^0 = 0,18 \pm 0,07$ Hz.

$R = [\text{L}]_L / [\text{L}]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,97 \pm 0,03$	$3,3 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,5$
$1,04 \pm 0,02$	$3,4 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,4$
$1,47 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,5$
$1,76 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,7$
$2,29 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,6$
$3,84 \pm 0,08$	$3,3 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,9$
$6,1 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$13,8 \pm 1,3$
$9,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$	$20,8 \pm 1,4$
$17,2 \pm 0,7$	$3,6 \pm 0,3$	-
Moyenne	$3,4 \pm 0,2$	

Tableau 4-29 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5.MeCN$ en fonction de la concentration en MeCN, dans $CHCl_3$, à -17 ± 1 °C. $[NbCl_5.MeCN]_t = 0,1-m$, $W_C^O = 0,22 \pm 0,03$ Hz, $W_L^O = 0,18 \pm 0,07$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,53 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,5$
$0,97 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,5$
$1,04 \pm 0,02$	$3,4 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,4$
$2,27 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,3$	$9,7 \pm 1,0$
$3,00 \pm 0,06$	$3,2 \pm 0,3$	$10,7 \pm 1,0$
$5,36 \pm 0,08$	$2,8 \pm 0,2$	$14,3 \pm 1,4$
$6,28 \pm 0,12$	$3,1 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,8$
$6,42 \pm 0,08$	$2,8 \pm 0,4$	$10,9 \pm 1,1$
$6,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$5,4 \pm 2,3$
$9,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	$6,9 \pm 2,9$
Moyenne	$3,0 \pm 0,3$	

Ainsi $1/\tau_C$ est indépendant des concentrations en $NbCl_5.MeCN$ et en MeCN; la réaction d'échange est de premier ordre par rapport à $NbCl_5.MeCN$ et d'ordre zéro par rapport à MeCN.

$1/\tau_L \cdot R$ cependant est différent de $1/\tau_C$ et varie beaucoup avec les concentrations, phénomène qui a déjà été observé [68.5]. Du point de vue de la RMN, cela signifie que MeCN échange entre plus de deux sites. Il est possible que le signal du ligand libre est affecté par une réaction d'échange avec la deuxième sphère de coordination. L'existence de celle-ci est prouvée par le fait que la solubilité du composé d'addition augmente beaucoup lorsqu'on ajoute un peu de ligand libre au solvant.

Pivalonitrile

Tableau 4-30 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5.Me_3CCN$ en fonction de la concentration en Me_3CCN , dans $CHCl_3$, à $-14,5 \pm 1$ °C. $[NbCl_5.Me_3CCN]_t = 0,1-m$, $W_C^0 = 0,16 \pm 0,04$ Hz, $W_L^0 = 0,15 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L/[L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,45 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$
$0,79 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$
$1,85 \pm 0,04$	$2,8 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,5$
$3,54 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,7$
$5,32 \pm 0,08$	$2,5 \pm 0,3$	-
$6,65 \pm 0,09$	$2,7 \pm 0,3$	-
$8,20 \pm 0,14$	$2,6 \pm 0,3$	-
Moyenne	$2,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,4$

Tableau 4-31 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5.Me_3CCN$ en fonction de la concentration en $NbCl_5.Me_3CCN$, dans $CHCl_3$, à $-14,5 \pm 1$ °C. $[Me_3CCN]_t = 0,2-m$, $W_C^0 = 0,16 \pm 0,04$ Hz, $W_L^0 = 0,15 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L/[L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,79 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$
$1,9 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$
$3,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,6$
$9,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	-
20 ± 1	$2,8 \pm 0,2$	-
Moyenne	$2,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$

Les constantes de vitesse ne dépendent pas des concentrations en $NbCl_5.Me_3CCN$ et en Me_3CCN . La réaction est de premier ordre en

$\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ et d'ordre zéro en Me_3CCN . La concordance entre les valeurs mesurées sur les signaux des ligands libre et coordonné est bonne.

Fluoracétonitrile

Tableau 4-32 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$ en fonction de la concentration en FCH_2CN , dans CHCl_3 , à -54 ± 1 °C. $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}]_t = 0,1\text{-m}$, $W_C^0 = 0,15 \pm 0,03$ Hz, $W_L^0 = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$1,11 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,7$
$2,94 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,7$
$4,60 \pm 0,17$	$5,2 \pm 0,4$	$6,6 \pm 1,3$
$6,9 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,3$	-
$14,1 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,5$	-
$19,7 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,4$	-

Tableau 4-33 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$ en fonction de la concentration en $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$, dans CHCl_3 , à -52 ± 1 °C. $[\text{FCH}_2\text{CN}]_t = 0,25\text{-m}$, $W_C^0 = 0,15 \pm 0,03$ Hz, $W_L^0 = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,91 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,5$
$2,7 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,7$
$10,0 \pm 0,8$	$6,1 \pm 0,3$	-
$11,6 \pm 1,1$	$6,6 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,9$
Moyenne	$6,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,7$

Aux erreurs expérimentales près, $1/\tau_L \cdot R$ est égal à $1/\tau_C$; on ne

peut cependant pas exclure une petite différence entre ces deux grandeurs (Cf tableau 4-32).

Il est par contre établi que les $1/\tau_C$ décroissent d'un facteur 0,3 lorsque $[L]_L/[L]_C$ varie d'un facteur 20.

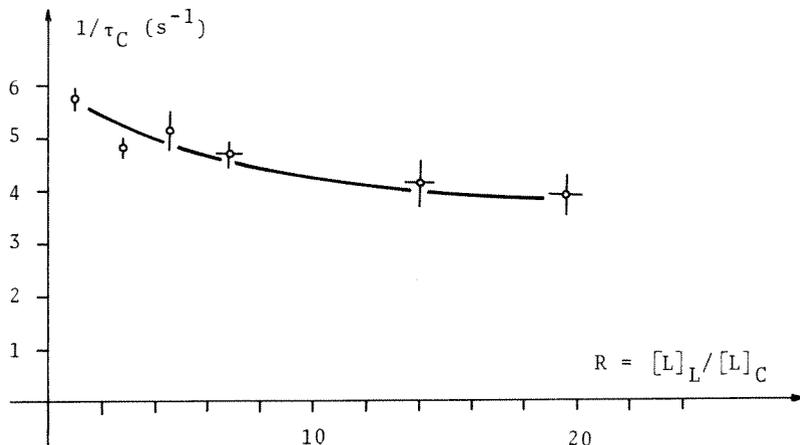


Figure 4-9 : $1/\tau_C$ pour $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$ en fonction de la concentration en FCH_2CN , dans $CHCl_3$, à -54 ± 1 °C. $[NbCl_5 \cdot FCH_2CN]_t = 0,1\text{-m}$.

Chloracétonitrile

Tableau 4-34 : Constantes de vitesse pour $NbCl_5 \cdot ClCH_2CN$ (s^{-1}) en fonction de la concentration en $NbCl_5 \cdot ClCH_2CN$, dans $CHCl_3$, à $-40,5 \pm 1$ °C. $[ClCH_2CN]_t = 0,2\text{-m}$, $W_C^O = 0,27 \pm 0,05$ Hz, $W_L^O = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$R = [L]_L/[L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,30 \pm 0,01$	$8,2 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,7$
$0,91 \pm 0,03$	$8,5 \pm 0,3$	$10,9 \pm 0,9$
$3,14 \pm 0,08$	$8,2 \pm 0,3$	$6,6 \pm 1,9$
$7,5 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,4$	$8,7 \pm 2,7$
$14,5 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,4$	-
Moyenne	$8,1 \pm 0,3$	$8,9 \pm 1,3$

Tableau 4-35 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot ClCH_2CN$ en fonction de la concentration en $ClCH_2CN$, dans $CHCl_3$, à $-42,5 \pm 1$ °C. $[NbCl_5 \cdot ClCH_2CN]_t = 0,1-m$, $W_C^O = 0,27 \pm 0,05$ Hz, $W_L^O = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$1,00 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,5$
$1,96 \pm 0,05$	$8,0 \pm 0,4$	$7,7 \pm 0,6$
$2,11 \pm 0,02$	$7,4 \pm 0,3$	-
$4,14 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,6$
$6,3 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	$5,5 \pm 1,4$
$8,7 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$	-
$12,4 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	-

A nouveau $1/\tau_C = 1/\tau_L \cdot R$, mais ces expressions diminuent d'un facteur 2 lorsque la concentration en ligand libre croît d'un facteur 12. Cette dépendance de $1/\tau_C$ par rapport à R est illustrée dans la figure suivante :

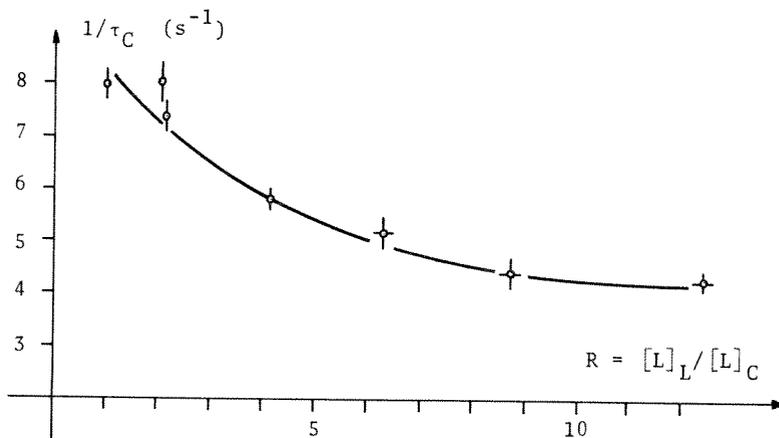


Figure 4-10 : $1/\tau_C$ pour $NbCl_5 \cdot ClCH_2CN$ en fonction de la concentration en $ClCH_2CN$, dans $CHCl_3$, à $-42,5$ °C. $[NbCl_5 \cdot ClCH_2CN]_t = 0,1-m$.

Bromacétonitrile

Tableau 4-36 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot BrCH_2CN$ en fonction de la concentration en $NbCl_5 \cdot BrCH_2CN$, dans $CHCl_3$, à $-43,5 \pm 1$ °C. $[BrCH_2CN]_t = 0,25\text{-m}$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$1,53 \pm 0,04$	$4,0 \pm 0,3$	-
$4,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	-
$8,6 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,3$	-
$18,4 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,2$	-
$29,5 \pm 1,9$	$3,9 \pm 0,3$	-
Moyenne	$4,0 \pm 0,2$	

Tableau 4-37 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot BrCH_2CN$ en fonction de la concentration en $BrCH_2CN$, dans $CHCl_3$, à -47 ± 1 °C. $[NbCl_5 \cdot BrCH_2CN]_t = 0,1\text{-m}$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$1,99 \pm 0,03$	$3,1 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,6$
$3,91 \pm 0,07$	$2,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,9$
$7,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$	-
$9,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	-
$11,4 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,2$	-
$13,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	-
Moyenne	$2,7 \pm 0,3$	

La réaction d'échange est de premier ordre par rapport à $NbCl_5 \cdot BrCH_2CN$ et d'ordre zéro par rapport à $BrCH_2CN$. Contrairement à ce qui se passe pour FCH_2CN et $ClCH_2CN$, les constantes de vitesse ne sont pas influencées par l'excès de ligand libre.

Iodacétonitrile

Les mesures effectuées avec ce composé sont rendues difficiles par la faible solubilité de $NbCl_5 \cdot ICH_2CN$ dans le chloroforme; il est donc nécessaire de travailler avec de grands excès de ICH_2CN . Seul le signal du ligand coordonné a été pris en considération. Les tableaux (4-38) et (4-39) montrent que les constantes de vitesse sont indépendantes des concentrations en composé d'addition et en ligand libre.

Tableau 4-38 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot ICH_2CN$ en fonction de la concentration en $NbCl_5 \cdot ICH_2CN$, dans $CHCl_3$, à $-33,4 \pm 1$ °C. $[ICH_2CN]_t = 0,4\text{-m}$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$
$11,8 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,3$
$22,3 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,4$
$31,3 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,3$
Moyenne	$5,1 \pm 0,2$

Tableau 4-39 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot ICH_2CN$ en fonction de la concentration en ICH_2CN , dans $CHCl_3$, à $-33,4 \pm 1$ °C. $[NbCl_5 \cdot ICH_2CN]_t = 0,07\text{-m}$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,02$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$
$11,9 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$
$14,4 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,2$
$17,5 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,2$
$17,8 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$
$18,5 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,2$
Moyenne	$3,6 \pm 0,4$

Ether diméthyllique

Tableau 4-40 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Me_2O$ en fonction de la concentration en Me_2O , dans $CHCl_3$, à $-22,5 \pm 2$ °C. $[NbCl_5 \cdot Me_2O]_t = 0,1-m$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$0,58 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$
$2,13 \pm 0,03$	$4,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
$3,95 \pm 0,06$	$4,5 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,4$
$7,88 \pm 0,07$	$4,2 \pm 0,2$	-
$9,76 \pm 0,06$	$3,9 \pm 0,2$	-
$15,9 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$	-
Moyenne	$4,3 \pm 0,3$	

Tableau 4-41 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Me_2O$ en fonction de la concentration en $NbCl_5 \cdot Me_2O$, dans $CHCl_3$, à $-22,5 \pm 2$ °C. $[Me_2O]_t = 0,4-m$, $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz.

$R = [L]_L / [L]_C$	$1/\tau_C$	$1/\tau_L \cdot R$
$1,07 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,3$
$2,65 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,2$	-
$6,23 \pm 0,08$	$5,2 \pm 0,2$	-
$12,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,4$	-
$18,2 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,3$	-
$19,6 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,4$	-
Moyenne	$4,8 \pm 0,3$	

Le système $NbCl_5 \cdot Me_2O$ semble présenter le même phénomène que $NbCl_5 \cdot MeCN$: les vitesses d'échange calculées à partir du signal du ligand libre sont plus grandes que les $1/\tau_C$. Des ennuis avec le système de

régulation de la température nous ont empêchés d'examiner systématiquement le signal du ligand libre. Les résultats obtenus montrent cependant que les $1/\tau_C$ sont indépendants des concentrations en $NbCl_5.Me_2O$ et en Me_2O .

Résumé des résultats

Le tableau (4-42) montre que les constantes de vitesse sont indépendantes de la concentration en composé d'addition. Dans le cas de MeCN (et éventuellement de Me_2O) il est possible que l'échange entre le ligand libre et la deuxième sphère de coordination soit suffisamment lent pour provoquer un élargissement du signal du ligand libre.

Tableau 4-42 : Dépendance des constantes de vitesse de $NbCl_5.L$ par rapport à $R = [L]_L/[L]_C$; i = indépendant de R, d = dépendant de R. Le tableau indique aussi les limites des concentrations totales en % poids des solutions mesurées.

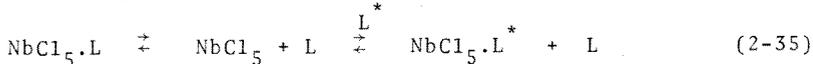
Ligand	$[L]_t$ fixe, $[L]_C$ variable % poids	$1/\tau_C$	$[L]_t$ variable, $[L]_C$ fixe % poids	$1/\tau_C$
MeCN	1,1 - 3,5	i a)	3,3 - 7,1	i a)
Me_3CCN	2,0 - 5,6	i	3,9 -10,3	i
FCH_2CN	2,0 - 5,0	i	3,9 -14,9	d
$ClCH_2CN$	1,8 - 5,7	i	4,2 -12,8	d
$BrCH_2CN$	3,2 - 5,7	i	5,1 -19,6	i
ICH_2CN	6,9 - 7,4	i	16,9 -24,6	i
Me_2O	3,3 - 7,0	i	3,4 -10,5	i

a) $1/\tau_L \cdot R \neq 1/\tau_C$

Les constantes de vitesse sont en général aussi indépendantes de la concentration en ligand libre. Les variations observées dans le cas de FCH_2CN et $ClCH_2CN$ s'expliquent par la grande modification du solvant provoquée par l'excès de ligand ajouté. Dans une certaine mesu-

re un effet semblable est observé pour MeCN (Cf tableau 4-29). L'absence d'un tel effet pour BrCH₂CN étonne cependant.

En conclusion, nous sommes à même d'affirmer que le mécanisme de la réaction d'échange (2-22) suit un mode d'activation dissociatif :



Ce mode d'activation est celui qui est généralement observé pour les réactions de substitution des complexes octaédriques [65.7].

4.2.2 Enthalpies et entropies d'activation.

Les enthalpies et entropies d'activation des réactions d'échange se déterminent en mesurant les constantes de vitesse à plusieurs températures et en appliquant la relation (2-43). Comme en RMN, la valeur de la température n'est pas connue avec une grande précision, les mesures sont si possible faites sur un grand intervalle de température (60 à 80 °C généralement). Les approximations de l'échange lent, de l'échange intermédiaire et de l'échange rapide sont utilisées.

Les constantes de vitesse reportées dans les tableaux suivants sont souvent la moyenne de $1/\tau_C$ et de $1/\tau_L$. R, du moins pour les ligands pour lesquels ces deux expressions sont égales. Dans la situation de l'échange lent, la condition de validité de la formule (2-27) limite assez rapidement les mesures effectuées sur le signal du ligand coordonné; les constantes de vitesse sont alors mesurées sur le signal du ligand libre.

Les ΔH^* et ΔS^* sont calculés par le programme RELICI [69.11] qui fournit un graphique des résultats. Les incertitudes sur ΔH^* et ΔS^* sont estimées au moyen de la loi de Student, l'inverse de la température étant considéré comme variable indépendante. Pour estimer la corrélation entre $1/T$ et $\ln(k/T)$, la régression linéaire est également faite en inversant les rôles des variables dépendante et indépendante. Le produit des pentes des droites obtenues, appelé coefficient d'alignement C, vaut 1,00 si tous les points expérimentaux sont sur la droite.

Acétonitrile

Tableau 4-43 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot MeCN$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,1\text{-m}$ dans $CHCl_3$; $W_C^0 = 0,22 \pm 0,03$ Hz, $W_L^0 = 0,18 \pm 0,07$ Hz, $\Delta\nu^0 = 32,5 \pm 0,5$ Hz.

T(°K)	k	$[L]_L/[L]_C$	Formule utilisée	
242,2	$0,4 \pm 0,2$	$1,11 \pm 0,05$	(2-27)	
244,7	$0,6 \pm 0,2$	$3,65 \pm 0,10$		
247,7	$1,5 \pm 0,2$	$3,76 \pm 0,08$		
256,2	$3,2 \pm 0,2^a)$	-		
259,2	$5,7 \pm 0,2$	$1,23 \pm 0,05$		
262,0	$8,5 \pm 0,3$	$1,23 \pm 0,05$		
262,8	$11,9 \pm 0,3$	$3,76 \pm 0,08$		
266,2	$13,6 \pm 0,7$	$1,11 \pm 0,05$		
286,8	135 ± 6	$1,11 \pm 0,05$		(2-33)
289,9	207 ± 8	$1,23 \pm 0,05$		
292,9	335 ± 13	$3,65 \pm 0,10$		
295,9	400 ± 18	$1,11 \pm 0,05$		
299,7	533 ± 12	$1,23 \pm 0,05$		
306,7	901 ± 30	$1,23 \pm 0,05$		
313,7	1760 ± 140	$1,23 \pm 0,05$		
329,2	8400 ± 2400	$3,65 \pm 0,10$		

a) Moyenne des tableaux (4-28) et (4-29)

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 17,0 \pm 0,6$ KCal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 11 \pm 2$ Cl/mole

Coefficient d'alignement : $C = 0,996$

Pivalonitrile

Tableau 4-44 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot Me_3CCN$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,1-m$, $R = [L]_L/[L]_C = 1,00 \pm 0,03$; $W_C^O = 0,16 \pm 0,04$ Hz,
 $W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz, $\Delta v^O = 11,7 \pm 0,3$ Hz.

T(°K)	k	Formule utilisée
242,7	$0,3 \pm 0,3$	
253,2	$1,2 \pm 0,2$	
257,9	$2,9 \pm 0,3$	(2-27)
263,2	$4,2 \pm 0,4$	
263,7	$5,4 \pm 0,3$	
267,9	$11,3 \pm 0,4$	
272,7	$16,2 \pm 0,6$	(2-29)
275,1	$19,5 \pm 0,8$	
276,7	$26,0 \pm 0,8$	(2-31)
283,6	$56,5 \pm 1,8$	
286,9	89 ± 3	
292,7	132 ± 7	(2-33)
297,9	238 ± 13	
304,9	460 ± 50	
310,7	1050 ± 250	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 17,1 \pm 0,5$ KCal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 10 \pm 2$ Cl/mole

Coefficient d'alignement : $C = 0,997$

Fluoracétonitrile

Tableau 4-45 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,1\text{-m}$ dans $CHCl_3$; $W_C^O = 0,15 \pm 0,03$ Hz, $W_L^O = 0,10 \pm 0,03$ Hz, $\Delta v^O = 26,5 \pm 0,3$ Hz.

T(°K)	k	$[L]_L/[L]_C$	Formule utilisée	
215,5	$2,6 \pm 0,7$	$3,54 \pm 0,16$	(2-27)	
217,4	$4,4 \pm 0,4$	$1,16 \pm 0,05$		
219,7	$6,4 \pm 0,3$	$3,38 \pm 0,06$		
222,7	$9,7 \pm 0,5$	$3,38 \pm 0,06$		
224,5	$10,5 \pm 0,4$	$3,54 \pm 0,16$		
228,4	29 ± 1	$3,54 \pm 0,16$		
231,9	42 ± 1	$3,38 \pm 0,06$		
235,7	62 ± 2	$3,54 \pm 0,16$		
243,6	228 ± 10	$3,54 \pm 0,16$		(2-33)
247,7	447 ± 21	$3,54 \pm 0,16$		
249,7	443 ± 19	$3,38 \pm 0,06$		
252,7	663 ± 25	$3,54 \pm 0,16$		
255,9	950 ± 60	$3,54 \pm 0,16$		
258,9	1650 ± 140	$3,54 \pm 0,16$		
262,3	2460 ± 230	$3,54 \pm 0,16$		
266,4	4000 ± 700	$3,38 \pm 0,06$		
268,2	6000 ± 1800	$3,38 \pm 0,06$		

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 15,8 \pm 0,4$ KCal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 17 \pm 2$ Cl/mole

Coefficient d'alignement : $C = 0,997$

Chloracétonitrile

Tableau 4-46 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot ClCH_2CN$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,1-m$; $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03 \text{ Hz}$, $\Delta v^O = 24,6 \pm 0,6 \text{ Hz}$.

T($^{\circ}K$)	k	$[L]_L/[L]_C$	Formule utilisée	
216,2	$0,7 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,2$	(2-27)	
218,2	$1,1 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,5$		
222,2	$1,1 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$		
228,2	$4,5 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,5$		
232,7	$8,1 \pm 0,3^a$	-		
233,7	$10,1 \pm 0,9$	$6,9 \pm 0,2$		
237,7	18 ± 2	$7,5 \pm 0,5$		
244,7	41 ± 4	$7,5 \pm 0,5$		
254,7	279 ± 7	$7,2 \pm 0,2$		(2-33)
259,9	465 ± 22	$7,5 \pm 0,5$		
262,9	820 ± 50	$7,2 \pm 0,2$		
265,7	1040 ± 60	$7,5 \pm 0,5$		
271,2	2180 ± 270	$7,5 \pm 0,5$		
273,5	2860 ± 570	$7,2 \pm 0,2$		

a) Moyenne du tableau (4-35)

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 17,0 \pm 0,8 \text{ KCal/mole}$

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 19 \pm 3 \text{ Cl/mole}$

Coefficient d'alignement : $C = 0,995$

Bromacétonitrile

Tableau 4-47 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot BrCH_2CN$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,1\text{-m}$; $W_C^O = W_L^O = 0,10 \pm 0,03 \text{ Hz}$, $\Delta v^O = 24,2 \pm 0,3 \text{ Hz}$.

T(°K)	k	$[L]_L / [L]_C$	Formule utilisée
216,2	$0,8 \pm 0,1$	$1,30 \pm 0,04$	
223,7	$1,9 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,04$	
228,2	$4,0 \pm 0,3$	$4,29 \pm 0,10$	
231,2	$5,0 \pm 0,3$	$1,68 \pm 0,05$	(2-27)
233,7	$9,9 \pm 0,7$	$1,30 \pm 0,04$	
238,7	$19,2 \pm 0,8$	$1,30 \pm 0,04$	
241,2	$35,5 \pm 1,2$	$1,68 \pm 0,05$	
251,8	130 ± 7	$1,30 \pm 0,04$	
254,7	194 ± 25	$1,68 \pm 0,05$	
257,7	251 ± 9	$1,30 \pm 0,04$	
261,5	397 ± 35	$1,68 \pm 0,05$	
262,2	430 ± 20	$1,30 \pm 0,04$	(2-33)
266,7	680 ± 30	$1,30 \pm 0,04$	
272,5	1180 ± 80	$1,30 \pm 0,04$	
278,2	2430 ± 290	$1,30 \pm 0,04$	
283,7	8300 ± 2700	$1,68 \pm 0,05$	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 15,9 \pm 0,7 \text{ KCal/mole}$

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 14 \pm 3 \text{ Cl/mole}$

Coefficient d'alignement : $C = 0,994$

Oxychlorure de phosphore

Les mesures sont faites par résonance du phosphore-31. La faible sensibilité de ce noyau par rapport au proton (6,6 %) oblige à travailler avec des solutions assez concentrées; celles-ci précipitent à basse température et ainsi les constantes de vitesse ont été déterminées seulement dans la situation de l'échange rapide (formule 2-33), c'est-à-dire sur un domaine de température restreint. De plus les valeurs de la température sont plus imprécises que celles mesurées en résonance du proton si bien que les enthalpie et entropie d'activation sont affectées d'une grande incertitude.

Tableau 4-48 : Constantes de vitesse (s^{-1}) pour $NbCl_5 \cdot OPCl_3$ en fonction de la température.

$[Nb]_t = 0,4\text{-m}$, $R = [L]_L/[L]_C = 2,0 \pm 0,1$; W_C^O et W_L^O , voir les tableaux (4-19) et (4-22), Δv^O , voir tableau (4-22).

T(°K)	k . 10 ⁻⁴	Formule utilisée
298,2	0,81 ± 0,06	
299,2	1,08 ± 0,09	
303,2	1,80 ± 0,20	
309,0	2,80 ± 0,40	
317,7	3,90 ± 0,50	(2-33)
323,2	10,2 ± 1,2	
329,2	22 ± 3	
334,7	22 ± 4	

Enthalpie d'activation : $\Delta H^* = 17 \pm 3$ KCal/mole

Entropie d'activation : $\Delta S^* = 18 \pm 10$ Cl/mole

Coefficient d'alignement : $C = 0,968$

Résumé des résultats

Tableau 4-49 : Enthalpies d'activation ΔH^* (KCal/mole) et entropies d'activation ΔS^* (Cl/mole) pour les réactions d'échange de $NbCl_5 \cdot L$. $[Nb]_t = 0,1\text{-}m$, dans $CHCl_3$. ΔT = domaine de température sur lequel les mesures ont été faites ($^{\circ}C$).

Ligand	ΔH^*	ΔS^*	ΔT	Coefficient d'alignement
MeCN	$17,0 \pm 0,6$	11 ± 2	87	0,996
Me_3CCN	$17,1 \pm 0,5$	10 ± 2	68	0,997
FCH_2CN	$15,8 \pm 0,4$	17 ± 2	53	0,997
$ClCH_2CN$	$17,0 \pm 0,8$	19 ± 3	57	0,995
$BrCH_2CN$	$15,9 \pm 0,7$	14 ± 3	68	0,994
$OPCl_3$	17 ± 3	18 ± 10	37	0,968

Les enthalpies d'activation observées sont environ égales; elles concordent avec les résultats précédemment obtenus pour MeCN et pour Me_3CCN [68.5] et sont comparables à la valeur de $17,3 \pm 0,4$ KCal/mole qu'obtiennent GRIESS et PFALZGRAF pour $Nb(OMe)_5 \cdot HMPA$ [70.7]. Quant aux entropies d'activation, nettement positives, elles indiquent bien que le mode d'activation de la réaction est dissociatif.

4.2.3 Comparaison avec d'autres ligands et avec $TaCl_5$.

Les vitesses de réaction d'échange pour la série des nitriles se corrélient environ avec la stabilité relative de ces composés. Cependant, les composés d'addition des sulfures, nettement plus stables que ceux des nitriles, échangent beaucoup plus rapidement; il faut descendre à $-100^{\circ}C$ environ pour bloquer les échanges.

Quant aux composés d'addition de $TaCl_5$, ils échangent plus lentement que ceux de $NbCl_5$. Dans chaque cas, les échanges peuvent être bloqués à une température environ $20^{\circ}C$ plus haute que pour les composés du chlorure de niobium(V).

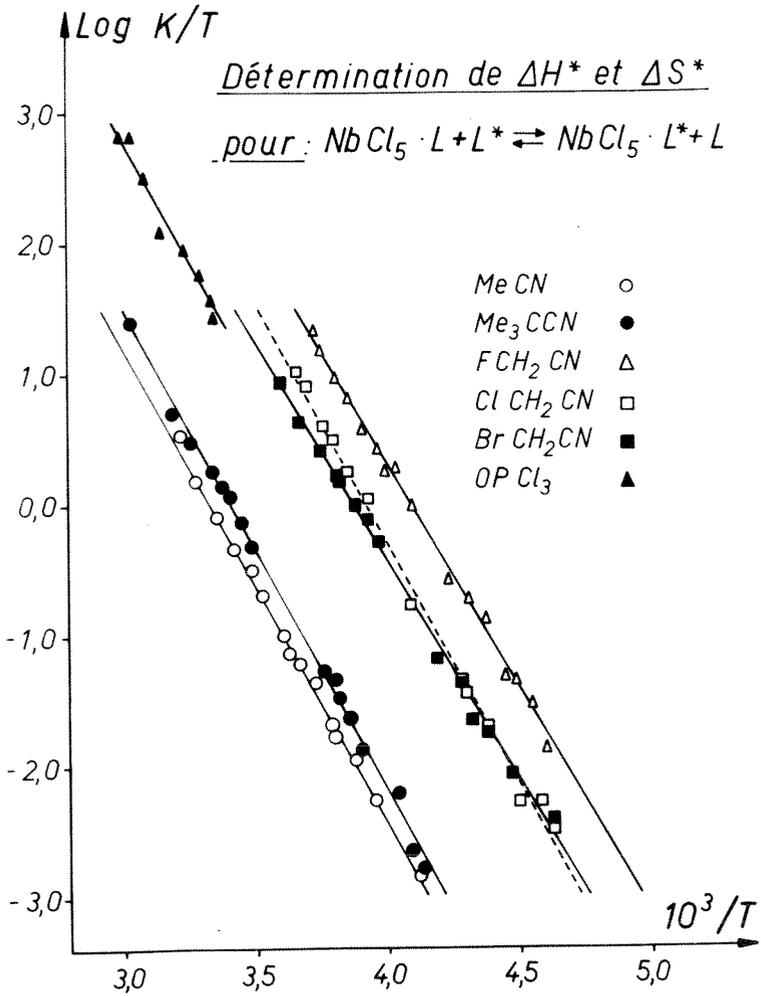


Figure 4-11 : Détermination des enthalpies et des entropies d'activation pour les réactions d'échange de $NbCl_5 \cdot L$.

DISCUSSION

5.1 Stabilité relative des composés d'addition.

La méthode de détermination des constantes de stabilité relative par RMN. que nous avons développée nous a permis de classer selon leur stabilité une trentaine de composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V). La Fig. (5-1) résume les résultats obtenus avec des séries d'éthers, de nitriles et de sulfures.

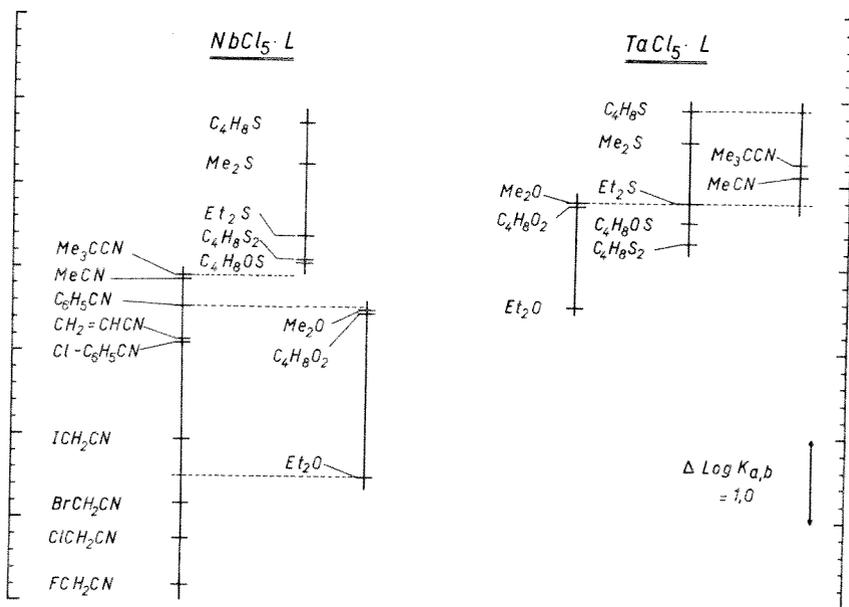
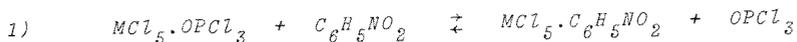


Figure 5-1 : Stabilité relative des composés d'addition de $NbCl_5$ et de $TaCl_5$, dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$. $[M]_t$ entre 0,03 et 0,10-m.

Dans cette figure, les différents composés d'addition sont placés de bas en haut selon leur stabilité croissante. Le domaine de stabilité ainsi couvert de manière quantitative est de $2 \cdot 10^2$ pour les composés de $TaCl_5$ et de $3 \cdot 10^5$ pour ceux de $NbCl_5$. Des essais qualitatifs montrent que l'anion $NbCl_6^-$ est beaucoup plus stable que $NbCl_5 \cdot TPA$ [68.1], lui-même 10 à 100 fois plus stable que $NbCl_5 \cdot C_4H_8S$. Rappelons d'autre part que $NbCl_5 \cdot MeNCS$ est au minimum 10 fois moins stable que $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$. Ainsi, entre $NbCl_6^-$ et $NbCl_5 \cdot MeNCS$, il existe une différence de stabilité supérieure à un facteur 10^7 ou 10^8 et tous les composés étudiés se forment quantitativement. A ce propos, VOITOVICH et BARABANOVA [61.2] signalent que les composés $MCl_5 \cdot OPCL_3$ sont partiellement dissociés dans le nitrobenzène; ils déterminent les constantes de dissociation K_{diss} par cryoscopie, à $5,8^\circ C$. SATCHELL et SATCHELL [69.3] reprenant ces données calculent alors les constantes de formation de ces composés, égales à 63 pour $NbCl_5 \cdot OPCL_3$ et à 152 pour $TaCl_5 \cdot OPCL_3$. A notre avis, les constantes mesurées par VOITOVICH et BARABANOVA ne représentent pas des constantes de dissociation, mais, à un facteur près, des constantes de stabilité relative ¹⁾ entre $MCl_5 \cdot C_6H_5NO_2$ et $MCl_5 \cdot OPCL_3$. En effet, $MCl_5 \cdot OPCL_3$ n'est pas dissocié dans le benzène, même à des dilutions considérables [61.2]. De plus, les déterminations de masses moléculaires indiquent que dans le nitrobenzène $NbCl_5$ et $TaCl_5$ sont sous forme de monomères [61.2] alors que normalement dans un solvant inerte ces chlorures restent sous forme de dimères M_2Cl_{10} . KEPERT et NYHOLM [65.5] constatent également que $NbCl_5$ est sous forme de monomère dans le nitrométhane lorsque sa concentration est inférieure à 0,1-m. Enfin, le spectre de RMN. d'une solution contenant $NbCl_5$ et $MeNO_2$ 0,05-m dans $CHCl_3$ confirme la présence d'une interaction entre le groupe $-NO_2$ et $NbCl_5$: le signal de $MeNO_2$ apparaît à champ plus bas que celui de $MeNO_2$ 0,05-m seul dans $CHCl_3$ ($\Delta\delta \sim -0,2$ ppm).



$$K_{C_6H_5NO_2, OPCL_3} = \frac{[OPCL_3][MCl_5 \cdot C_6H_5NO_2]}{[MCl_5 \cdot OPCL_3][C_6H_5NO_2]} = K_{diss} / [C_6H_5NO_2]$$

D'une façon générale, la stabilité relative d'une série de composés dépend à la fois de facteurs stériques et de facteurs électroniques. Dans la série des nitriles, les facteurs stériques sont minimes. Pour tous les ligands étudiés en effet, la coordination se fait par l'atome d'azote. Ceci est prouvé par la similitude des différences de déplacements chimiques dus à la coordination le long de la série des composés des halogénoacétonitriles et par les spectres de transfert de charge qui sont identiques pour tous les composés $NbCl_5 \cdot XCH_2CN$ ($X=H, F, Cl, Br, I$) [70.2]. Par ailleurs les spectres IR et surtout RAMAN montrent que dans les composés d'addition $MCl_5 \cdot CNCI$ la coordination s'effectue par l'atome d'azote [68.8] [70.4] : ces spectres mettent en évidence un déplacement de la vibration de valence $\nu_{C \equiv N}$ d'environ 45 à 50 cm^{-1} vers les grands nombres d'onde. Cet effet hypsochrome reflète une augmentation énergétique de la triple liaison $C \equiv N$ et est général pour les composés d'addition des nitriles avec les halogénures métalliques. Il indique que la liaison métal-azote se fait par l'intermédiaire de la paire libre de l'azote et que l'angle $M-N-C$ est voisin de 180° (hybridation sp de l'azote) [65.8]. Le nuage électronique de l'azote qui participe à la triple liaison est repoussé par le champ électrique de MX_n si bien que la liaison $C \equiv N$ se trouve renforcée. La structure cristalline du composé $BF_3 \cdot MeCN$ [65.8] indique un raccourcissement de la liaison $C \equiv N$ dans $MeCN$ coordonné (1,13 Å au lieu de 1,26 Å pour $MeCN$ seul). Il est dès lors facile de comprendre pourquoi la stabilité des composés d'addition des nitriles étudiés ne dépend pas d'effets stériques : les substituants volumineux sont éloignés du centre MCl_5 puisque le système $M \dots N-C-C$ est linéaire; la distance entre l'atome métallique et l'atome de carbone extrême est de l'ordre de 4,5 Å. Ainsi le pivalonitrile forme un composé d'addition légèrement plus stable que l'acétonitrile car l'effet inducteur du groupe *t*-butyle est plus fort que celui du groupe méthyle ; de même, les effets inducteurs expliquent la séquence de stabilité des composés des halogénoacétonitriles.

Les ligands possédant un groupe O=P sont moins favorables du point de vue stérique que les nitriles. BRANDEN et LINDQVIST [63.4] indiquent qu'à l'état solide l'angle Nb-O-P est de $148,8^{\circ}$. On peut ainsi s'attendre à des répulsions entre les atomes de chlore de $NbCl_5$ et ceux de $OPCl_3$, sans toutefois que celles-ci soient en mesure d'expliquer la très faible stabilité de $NbCl_5.OPCl_3$ vis-à-vis de $NbCl_5.TMPA$ ou de $NbCl_5.HMPA$. WAGNER [63.5] propose pour la liaison O=P des molécules OPX_3 un modèle où deux liaisons $p\pi-d\pi$ de coordination en retour de l'oxygène sur le phosphore se superposent à la liaison accepteur-donneur O-P de type σ . Lorsque l'électronégativité des groupes X fixés sur l'atome de phosphore augmente, cette coordination en retour s'intensifie et le moment dipolaire de liaison O=P diminue. MAURET et FAYET [69.10] ont vérifié ce modèle en mesurant les moments dipolaires de plusieurs molécules OPX_3 (X=R,OR,SR et Cl). Leurs déterminations montrent cependant que $OPCl_3$ et $OP(OMe)_3$ ont environ le même moment dipolaire de liaison si bien que l'explication de la plus grande stabilité des composés de $TMPA$ et de $HMPA$ ne doit pas être cherchée dans cette direction. A défaut d'autres indications telles que la structure cristalline de $NbCl_5.TMPA$ et de $NbCl_5.HMPA$ ou que des déterminations de masses moléculaires en solution, nous laisserons ce problème en suspens. Notons simplement que la nature de la liaison M-O-P est certainement plus compliquée que celle de la liaison M-N-C : elle est non linéaire et de plus les spectres IR montrent que l'ordre de liaison O=P décroît lorsque la molécule est coordonnée. Pour $NbCl_5.TMPA$, cette décroissance se chiffre par un déplacement bathochrome de 277 cm^{-1} [66.3]. Ainsi la coordination perturbe fortement les liaisons $p\pi-d\pi$.

Les quelques essais effectués avec les isocyanates et un isothiocyanate ne nous permettent pas de conclure de manière définitive sur ces composés. Les composés d'addition formés sont les moins stables que nous avons étudiés, probablement parce que les doublets libres des atomes d'azote et d'oxygène ou de soufre sont fortement délocalisés le long des liaisons N-C-X. L'angle de liaison C-N-C (125° pour $MeNCO$ [40.1] et 142° pour $MeNCS$ [49.1]) implique qu'une

coordination par l'azote n'est pas exclue. De fait, deux signaux de RMN. distincts sont observés pour MeNCO et EtNCO coordonnés sur MCl_5 . Des expériences supplémentaires sont toutefois nécessaires pour attribuer correctement ces deux signaux, notamment avec un isocyanate portant un substituant qui gêne la coordination par l'azote.

Dans les séries des éthers et des sulfures ce sont les effets stériques qui déterminent essentiellement la stabilité relative des composés d'addition : les prévisions de stabilité basées sur des propriétés des ligands telles que le potentiel d'ionisation ou le moment dipolaire ne sont pas du tout vérifiées. Ce fait est observé aussi bien pour les molécules aliphatiques que pour les molécules cycliques. Parmi ces dernières par exemple, l'atome d'oxygène du 1,4-thioxanne est moins basique que celui du 1,4-dioxanne alors que l'atome de soufre est plus basique que celui du 1,4-dithiane. Remarquons que le composé $NbCl_5 \cdot C_4H_8OS$ est coordonné uniquement par l'atome de soufre alors que pour $TaCl_5 \cdot C_4H_8OS$ il y a un équilibre entre les deux formes $C_4H_8OS \cdot TaCl_5$ et $C_4H_8SO \cdot TaCl_5$.

La Fig. (5-1) nous permet de comparer les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) sur deux plans : celui de l'acidité de Lewis et celui de la dureté ou de la mollesse de leurs interactions avec différents ligands. Vis-à-vis des nitriles et des éthers, $TaCl_5$ se comporte comme un acide de Lewis plus fort que $NbCl_5$. Une mesure directe sur un équilibre compétitif entre ces deux chlorures montre que le composé d'addition $TaCl_5 \cdot Me_2O$ est environ 25 fois plus stable que le composé correspondant de $NbCl_5$. GUTMANN et MAIRINGER [57.1] trouvent également, par titrage potentiométrique de MCl_5 ($M=Nb, Ta$) par $SbCl_5$ dans $OPCl_3$, que $TaCl_5$ est plus acide que $NbCl_5$. Vis-à-vis des sulfures, les deux chlorures ont environ la même acidité, $TaCl_5$ semblant toutefois légèrement plus acide que $NbCl_5$. Avec le chlorure de niobium(V), les composés des sulfures sont nettement plus stables que ceux des éthers alors qu'avec le chlorure de tantale(V) la stabilité de ces deux séries de composés est assez proche. En d'autres termes, $NbCl_5$ est moins acide et plus mou que $TaCl_5$ alors que ces

deux chlorures présentent plutôt un caractère mou. Celui-ci est surprenant car en solution aqueuse le niobium et le tantale se combinent surtout à l'oxygène et au fluor [71.3]. C'est pourquoi ces éléments sont considérés comme faisant partie de la classe des métaux a [58.1] surtout lorsque leur nombre d'oxydation est +5 [61.1] puisqu'alors ils ont la configuration d'un gaz rare (cations d⁰). Il faut donc admettre que dans NbCl₅ et dans TaCl₅ les transferts de charge des atomes de chlore sur le métal réduisent la charge z de celui-ci, ce qui le rend plus mou.

Nous avons essayé de comparer nos conclusions sur l'acidité de Lewis de NbCl₅ et de TaCl₅ avec l'échelle d'acidité proposée par DETERS et coll. [68.4]. Cette échelle semi-quantitative est définie par rapport à BCl₃ et est basée sur les différences de déplacements chimiques des protons α existant entre le donneur coordonné et le donneur libre. Les acidités sont exprimées en % de l'acidité de BCl₃ :

$$\text{Acidité relative} = \frac{\Delta\delta_{\alpha}(\text{MX}_n.L)}{\Delta\delta_{\alpha}(\text{BCl}_3.L)} \cdot 100 \% \quad (5-1)$$

Les auteurs prétendent que les $\Delta\delta_{\alpha}$ déterminés pour L = Et₂O, C₄H₈O, But₂O sont une mesure de l'attraction électronique relative des différents accepteurs et qu'ils ne sont pas affectés par les différences d'anisotropie des systèmes électroniques voisins. Selon eux, les mêmes déterminations effectuées sur les protons β donnent les mêmes résultats. DETERS et coll. ont ainsi positionné toute une série de tri et de tétrahalogénures métalliques. Dans la Fig. (5-2) nous avons reporté une partie des résultats que DETERS a obtenus avec le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique; nous y avons ajouté les déterminations que nous avons faites avec NbCl₅, TaCl₅ et BCl₃ vis-à-vis de Et₂O et Et₂S ainsi que les acidités relatives de BX₃ (X=F,Cl,Br) calculées à partir des déplacements chimiques mesurés par FRATIELLO et coll. [68.9] pour BX₃.C₄H₈O et BX₃.Et₂O (cf tableau 8-51 en annexe). Il ressort de la Fig.(5-2) que si les résultats sont cohérents pour le positionnement des halogénures métal-

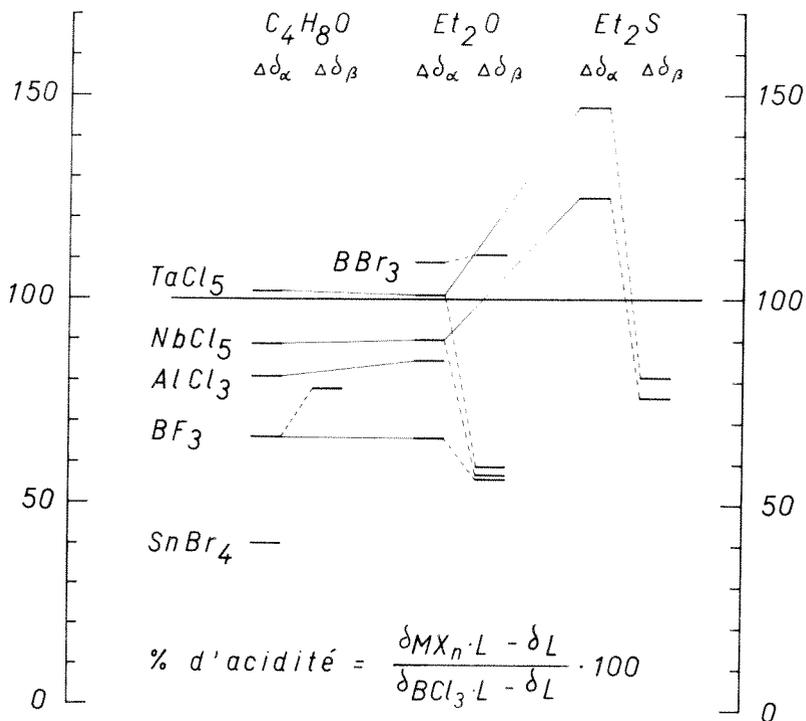


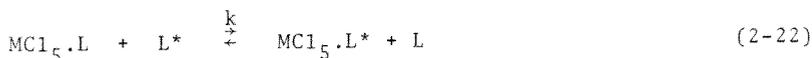
Figure 5-2 : Echelle d'acidité relative basée sur les différences de déplacements chimiques. $BCl_3 = 100\%$ (référence).

liques à partir des $\Delta\delta_\alpha$ des composés des éthers, il n'en va pas de même si les calculs sont faits par l'intermédiaire des $\Delta\delta_\beta$. Ainsi l'acidité relative de BF_3 calculée au moyen des $\Delta\delta_\beta$ varie de 56 % (Et_2O) à 78 % (C_4H_8O) ; si l'on considère les $\Delta\delta_\alpha$ pour ces mêmes ligands, les différents résultats sont dans les limites des erreurs expérimentales (61 à 66 %). En tenant compte des $\Delta\delta_\alpha$ nous constatons que vis-à-vis des éthers $TaCl_5$ est plus acide que $NbCl_5$ et que son acidité correspond environ à celle de BCl_3 ; par contre vis-à-vis du sulfure de diéthyle, il apparaît que $NbCl_5$ et $TaCl_5$ sont beaucoup plus acides que BCl_3 et surtout que $TaCl_5$ est nettement plus acide

que NbCl_5 , ce qui ne correspond pas aux constantes de stabilité relative que nous avons mesurées. L'utilisation des $\Delta\delta_p$ pour la détermination des acidités relatives de ces deux pentahalogénures conduit à des résultats tout à fait différents : les acidités sont fortement réduites et surtout sont environ les mêmes pour les deux composés. Par conséquent, les différences de déplacements chimiques des composés d'addition $\text{MX}_n.L$ ne constituent pas des données cohérentes pour établir l'acidité relative des MX_n . Il se peut qu'il existe dans des séries de composés similaires une corrélation entre les différences de déplacements chimiques et certaines propriétés acido-basiques. SATCHELL et SATCHELL [69.2] montrent ainsi que les déplacements chimiques des protons $-\text{NH}$ des composés d'addition de quelques MX_n avec deux benzamides substituées se corrélient semi-quantitativement avec les constantes de stabilité qu'ils ont déterminées. Si l'on veut faire de tels rapprochements, il faut effectivement prendre la précaution de déterminer parallèlement les constantes de stabilité : dans la série des $\text{NbCl}_5.X\text{CH}_2\text{CN}$ par exemple ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) les $\Delta\delta$ varient de $-0,44$ ppm pour FCH_2CN à $-0,40$ ppm pour ICH_2CN alors que $\text{NbCl}_5.\text{ICH}_2\text{CN}$ est 87 fois plus stable que $\text{NbCl}_5.\text{FCH}_2\text{CN}$! De plus, il apparaît que le comportement d'un acide de Lewis est complexe et qu'il est délicat de lui attribuer certaines propriétés bien définies sur la base de son comportement vis-à-vis d'un donneur ou d'une série de donneurs de même nature.

5.2 Comportement cinétique des composés d'addition de NbCl_5 .

Les mesures cinétiques effectuées par RMN. sur les composés d'addition des nitriles et de l'éther diméthylrique indiquent que la réaction d'échange



est de premier ordre en $\text{NbCl}_5.L$ et d'ordre zéro en ligand libre. Les valeurs des constantes de vitesse mesurées à partir du signal du

ligand coordonné et à partir du signal du ligand libre sont en bon accord, sauf pour MeCN. Dans ce cas, l'élargissement plus grand du signal du ligand libre indique, du point de vue de la RMN., que celui-ci participe à une autre réaction d'échange. Celle-ci fait probablement intervenir la deuxième sphère de coordination. Quant à la légère diminution de la constante de vitesse en fonction de l'excès de ligand pour FCH_2CN et ClCH_2CN , elle peut s'expliquer par la grande modification du solvant provoquée par cet excès de ligand. La réaction (2-22) est de type dissociatif. Dans une première étape, déterminante du point de vue cinétique, la liaison entre le ligand coordonné et le métal est rompue. Il se forme un intermédiaire de coordination réduite : NbCl_5 dont la stéréochimie n'est pas connue, mais est certainement entre une pyramide à base carrée (C_{4v}) et une bipyramide trigonale (D_{3h}). Le ligand quitte la première sphère de coordination et entre dans la deuxième sphère. La deuxième étape de la réaction implique la reformation du composé $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}$ à partir de l'espèce intermédiaire NbCl_5 et d'une molécule L de la deuxième sphère de coordination.

Les enthalpies et entropies d'activation déterminées pour les nitriles et pour OPCl_3 (par RMN. du phosphore-31) sont environ toutes égales; ΔH^* est compris entre 16 et 17 KCal/mole et ΔS entre +10 et + 19 Cl/mole. La valeur très nettement positive de ΔS^* confirme la présence d'un mécanisme dissociatif. Le profil de la réaction a donc l'aspect suivant :

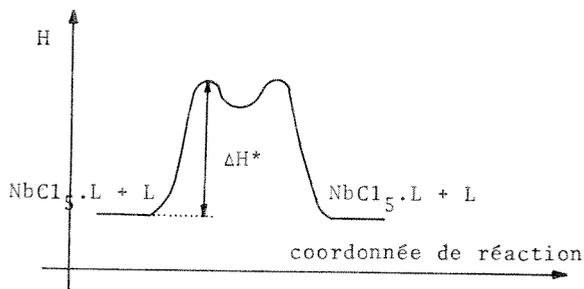


Figure 5-3 : Profil de la réaction d'échange de type dissociatif pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}$.

Quant aux constantes de vitesse, elles varient passablement suivant le ligand considéré :

Tableau 5-1 : Constantes de vitesse (s^{-1}) calculées à $-20^{\circ}C$ pour $NbCl_5 \cdot L$ et constantes de stabilité relatives $K_{MeCN,L}$.

Ligand	k	Log $K_{MeCN,L}$
Me_3CCN	1,4	-0,04
$MeCN$	2,5	0
Me_2O	4,5 a)	0,38
$BrCH_2CN$	148	2,67
$ClCH_2CN$	200	3,10
$OPCl_3$	~ 42 b)	3,30
FCH_2CN	788	3,66

a) A $-22,5^{\circ}C$ (Cf tableaux 4-40 et 4-41).

b) Fortement extrapolé.

Le tableau ci-dessus montre que pour les ligands considérés la constante de vitesse de la réaction d'échange augmente lorsque la stabilité du composé d'addition diminue. Ceci n'est cependant vrai que si l'atome donneur est un atome d'oxygène ou d'azote : avec les composés des sulfures, les réactions d'échange sont plus rapides. Les composés d'addition de $TaCl_5$ échangent plus lentement que ceux de $NbCl_5$.

5.3 Conclusion.

La résonance magnétique nucléaire constitue une technique puissante pour l'investigation des composés d'addition des halogénures métalliques car elle permet d'en déterminer et le comportement statique et le comportement cinétique. L'avantage de cette technique par rapport à la spectroscopie UV-visible réside dans l'utilisation

de solutions plus concentrées (10^{-1} -m au lieu de 10^{-3} à 10^{-4} -m), ce qui diminue les difficultés provoquées par des traces d'eau dans les solvants. L'utilisation de la résonance magnétique d'autres noyaux que le proton s'avère très utile bien que dans le cadre de ce travail, et pour des raisons d'appareillage, elle ait été restreinte à quelques essais en résonance du phosphore-31.

L'étude systématique entreprise à basse température sur une quarantaine de composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) a permis de dégager le comportement de ces chlorures vis-à-vis de différentes bases de Lewis. La détermination des constantes de stabilité, selon une méthode que nous avons développée, montre que les deux chlorures étudiés forment des composés d'addition plus stables avec les sulfures qu'avec les éthers. Le chlorure de niobium(V) est un acide de Lewis moins fort que le chlorure de tantale(V), mais il présente un comportement plus mou que ce dernier. Il est délicat de prévoir la stabilité d'un composé d'addition en ne considérant que les propriétés de la base d'une part et de l'acide de Lewis d'autre part. Les échelles d'acidité telle que celle utilisant les déplacements chimiques ou de basicité telle que celle des nombres donneurs doivent être utilisées avec prudence.

Du point de vue cinétique, nous avons mis en évidence que la réaction d'échange entre ligand libre et ligand coordonné a un mode d'activation dissociatif, cette réaction étant de premier ordre en composé d'addition et d'ordre zéro en ligand libre. Ce mode d'activation est généralement observé pour les réactions de substitution des complexes octaédriques, mais aucune étude de ce genre n'avait été entreprise pour les composés d'addition des halogénures métalliques. Si les enthalpies d'activation pour les composés du chlorure de niobium (V) avec différents nitriles et avec l'oxychlorure de phosphore sont environ les mêmes, les vitesses d'échange varient passablement d'un ligand à l'autre, les composés les moins stables échangeant le plus rapidement. D'une façon générale cependant, il n'y a pas de corrélation entre la stabilité d'un composé d'addition et la vitesse d'échange.

Les composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantale(V) avec plusieurs séries de donneurs ont été étudiés en solution diluée par résonance magnétique nucléaire.

Ces composés d'addition se forment quantitativement et l'étude de leur stabilité a été entreprise sur des équilibres compétitifs entre MCl_5 et deux ligands L_a et L_b . La détermination des constantes de tels équilibres (constantes de stabilité relative) peut se faire dans deux situations différentes du point de vue de la RMN. : celle où la réaction d'échange entre ligand libre et ligand coordonné est rapide (un seul signal pour $MCl_5.L$ et L) et celle où cette réaction est bloquée (signaux différents pour $MCl_5.L$ et L). Les méthodes que nous avons développées concernent surtout cette dernière situation. Si tous les signaux de RMN. sont observables, les constantes de stabilité relative se déterminent par simple intégration de ceux-ci et il n'est pas nécessaire de connaître les concentrations analytiques des réactants. Lorsque seuls les signaux de $MCl_5.L_a$ et de L_a sont observables, il est nécessaire de connaître deux concentrations analytiques pour calculer la constante de stabilité relative. Dans ce cas, une étude détaillée a été faite pour dégager les conditions expérimentales optimales.

Plusieurs composés d'addition nouveaux de $NbCl_5$ avec des nitriles (FCH_2CN , $ClCH_2CN$, Cl_2CHCN , Cl_3CCN , $BrCH_2CN$, ICH_2CN , Me_3CCN , C_6H_5CN et $p-ClC_6H_4CN$) ont été étudiés et une partie d'entre eux ont été synthétisés. Ce sont des facteurs électroniques qui déterminent la stabilité relative de cette série de composés car la liaison Nb-N-C est linéaire et allongée.

Dans les séries des éthers et des sulfures ce sont très net-

tement les facteurs stériques qui déterminent la stabilité des composés. Dans le cas du 1,4-thioxanne, la coordination s'effectue uniquement par l'atome de soufre pour le composé de NbCl_5 alors que pour le composé de TaCl_5 elle s'effectue aussi bien par l'atome de soufre que par l'atome d'oxygène. Le rapport des deux formes différemment coordonnées permet de calculer que la basicité de l'atome d'oxygène est moins grande dans le 1,4-thioxanne que dans le 1,4-dioxanne alors que la basicité de l'atome de soufre est plus grande que dans le 1,4-dithiane. Les composés $2\text{MCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ se forment également.

Les composés d'addition de NbCl_5 avec les ligands phosphorylés ont été étudiés soit par résonance du proton (pour $\text{OP}(\text{OMe})_3$ et $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$) soit par résonance du phosphore-31 (pour OPCl_3 et OPBr_3). La stabilité relative de ces composés n'a pu être déterminée que semi-quantitativement. Il existe une différence de stabilité de l'ordre de 10^6 à 10^7 entre $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{OMe})_3$ et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$, ce premier composé étant le plus stable.

Les composés d'addition de NbCl_5 et TaCl_5 avec deux isocyanates et un isothiocyanate sont les composés les moins stables que nous avons étudiés. Pour les isocyanates, cette étude préliminaire montre que la coordination pourrait s'effectuer aussi bien par l'atome d'azote que par l'atome d'oxygène.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis d'établir une échelle quantitative de stabilité. Les deux pentachlorures étudiés ont un comportement acide plutôt mou, NbCl_5 étant plus mou mais moins acide que TaCl_5 . Une mesure directe par rapport à l'éther diméthylique confirme la plus grande acidité de TaCl_5 par rapport à NbCl_5 .

Les réactions d'échange entre ligands libre et coordonné des composés d'addition de NbCl_5 avec la série des acétonitriles, l'éther diméthylique et l'oxychlorure de phosphore ont été étudiées quantitativement par RMN. Le mode d'activation de ces réactions est dissociatif. Les enthalpies d'activation, déterminées sur des intervalles

de température de 50 à 90 °C, sont comprises entre 16 et 17 KCal/mole. Les constantes de vitesse par contre sont assez différentes d'un ligand à l'autre pour une température donnée. Dans une série de composés similaires, elles peuvent être corrélées avec la stabilité des composés, les composés les plus stables échangeant le plus lentement. Une étude qualitative permet de dire que les composés d'addition des sulfures échangent plus rapidement et que d'une façon générale les composés d'addition du chlorure de tantale(V) échangent plus lentement que ceux du chlorure de niobium(V).

Cette étude montre que la résonance magnétique nucléaire est une technique très précieuse pour l'étude des composés d'addition des halogénures métalliques puisqu'elle fournit des renseignements quantitatifs sur la structure de ces composés, sur leur stabilité ainsi que sur leur comportement cinétique.

Le comportement des acides de Lewis vis-à-vis de différents donneurs ne peut être dégagé sans ambiguïté que par la détermination des constantes de stabilité des composés d'addition formés.

B I B L I O G R A P H I E

- [1863] A. Husemann, Liebigs Annalen der Chemie 126, 294 (1863).
- [40.1] E.H. Eyster, R.H. Gillette et L.O. Brockway, J.Amer.Chem. Soc. 62, 3236 (1940).
- [49.1] C.I. Beard et B.P. Dailey, J.Amer.Chem.Soc. 71, 929 (1949).
- [51.1] F. Fairbrother et W.C. Frith, J.Chem.Soc. 1951, 3051.
- [52.1] D.W. Scott, H.L. Finke, W.N. Hubbard, J.P. McCullough, G.D. Oliver, M.E. Gross, C. Katz, K.D. Williamson, G. Waddington et H.M. Huffman, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4656 (1952).
- [52.2] H. Siebert, Z.Anorg. und allgem.Chem. 271, 70 (1952).
- [55.1] H. Lumbroso et G. Dumas, Bull.Soc.Chim. France 1955, 651.
- [56.1] A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, third edition (1956).
- [56.2] G. Schwarzenbach, Experientia Suppl. 5, 162 (1956).
- [56.3] N. Müller, P.C. Lauterbur et J. Goldenson, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3557 (1956).
- [56.4] J.R. Van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery et R.C. Jones, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5715 (1956).
- [56.5] H.S. Gutowsky et C.H. Holm, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956).
- [57.1] V. Gutmann et F. Mairinger, Z.Anorg. und allgem.Chem. 289, 279 (1957).
- [58.1] S. Ahrland, J.Chatt et N.R. Davies, Quart.Rev. 12, 265 (1958).
- [58.2] A. Cowley, F. Fairbrother et N. Scott, J.Chem.Soc. 1958, 3133.
- [58.3] H.M. McConnell, J.Chem.Phys. 28, 430 (1958).
- [59.1] R. Gut et G. Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta 42, 2156 (1959)
- [59.2] L.C.D. Groenweghe et J.H. Payne Jr., J.Amer.Chem.Soc. 81, 6357 (1959).

- [59.3] J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw Hill 1959.
- [60.1] H. Schäfer et F. Kahlenberg, Z.Anorg. und allgem.Chem. 305, 327 (1960).
- [60.2] S.W. Benson, Foundations of Chemical Kinetics, CH. XII, Mc Graw Hill, 1960.
- [61.1] G. Schwarzenbach, Adv. in Inorg.Chem. and Radiochem. 3, 257 (1961).
- [61.2] B.A. Voitovich et A.S. Barabanova, Russ.J.Inorg.Chem. 6, 1073 (1961).
- [62.1] F. Fairbrother et J.F. Nixon, J.Chem.Soc. 1962, 150.
- [62.2] J.J. Kaufman, J.Phys.Chem. 66, 2269 (1962).
- [62.3] M.T. Rogers et J.C. Woodbrey, J.Chem.Phys. 66, 540 (1962).
- [63.1] Organic Synthesis, Coll.Vol. 4 (1963).
- [63.2] R.G. Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3533 (1963).
- [63.3] M. Aroney, R.J.W. Le Fèvre et J. Saxby, J.Chem.Soc. 1963, 1167.
- [63.4] C.I. Brändén et I. Lindqvist, Acta Chem.Scand. 17, 353 (1963).
- [63.5] E.L. Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 85, 161 (1963).
- [64.1] C.K. Jørgensen, Inorg.Chem. 3, 1201 (1964).
- [64.2] D.B. Copley, F. Fairbrother et A. Thompson, J.Chem.Soc. 1964, 315.
- [64.3] P. Laszlo, Bull.Soc.Chim. France, 1964, 2658.
- [64.4] K. Feenan et G.W.A. Fowles, J.Chem.Soc. 1964, 2842.
- [65.1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor Teil C, page 156 (1965).
- [65.2] R.S. Drago et B.B. Wayland, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3571 (1965).
- [65.3] J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, High Resolution NMR Spectroscopy, Pergamon Press, 1965.
- [65.4] K. Feenan et G.W.A. Fowles, J.Chem.Soc. 1965, 2449.
- [65.5] D.L. Kepert et R.S. Nyholm, J.Chem.Soc. 1965, 2871.
- [65.6] D.B. Copley, F. Fairbrother et A. Thompson, J.Less-Common Metals 8, 256 (1965).
- [65.7] H.B. Gray et C.H. Langford, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc., 1965.

- [65.8] R.A. Walton, *Quart.Rev.* 19, 126 (1965).
- [66.1] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego et A.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1966.
- [66.2] W. Van der Veer et F. Jellinek, *Rec.Trav.Chim. Pays-Bas* 85, 842 (1966).
- [66.3] D. Brown, J.F. Easey et J.G.H. du Preez, *J.Chem.Soc.(A)* 1966, 258.
- [66.4] G. Mavel, *Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire*, Dunod, 1966.
- [66.5] A. Allerhand, H.S. Gutowsky, J.Jones et R.A. Meinzer, *J. Amer.Chem.Soc.* 88, 3185 (1966).
- [67.1] C.K. Jørgensen, *Structure and Bonding* 3, 105 (1967).
- [67.2] F. Fairbrother, dans *Halogen Chemistry* 3, 123 (1967).
- [68.1] H.Rollier, thèse de doctorat ICMA, Université de Lausanne (1968-197...).
- [68.2] R.G. Pearson, *J.Chem.Ed.* 45, 581 et 643 (1968).
- [68.3] G. Klopman, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 223 (1968).
- [68.4] J.F. Deters, P.A. McCusker et R.C. Pilger Jr., *J.Amer.Chem. Soc.* 90, 4583 (1968).
- [68.5] J.C. Bünzli, travail de diplôme ICMA, EPFL (1968).
- [68.6] K.L. Henold et J.P. Oliver, *Inorg.Chem.* 7, 950 (1968).
- [68.7] V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-aqueous Solutions*, Springer Verlag, 1968.
- [68.8] J. McCordick, *C.R.Acad.Sci. Paris* 266C, 1296 (1968).
- [68.9] A. Fratiello, T.P. Onak et R.E. Schuster, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 1194 (1968).
- [69.1] *Handbook of Chemistry and Physics*, 50th. Edition (1969-1970).
- [69.2] D.P.N. Satchell et R.S. Satchell, *Chem.Comm.* 1969, 110.
- [69.3] D.P.N. Satchell et R.S. Satchell, *Chem.Rev.* 69, 251 (1969).
- [69.4] R. Foster et C.A. Fyfe, dans J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, *Progress in NMR Spectroscopy* 4, 1, Pergamon Press (1969).
- [69.5] R. Kretschmer, travail de diplôme ICMA, Univ. de Lausanne(1969).
- [69.6] A. Merbach, J.C. Bünzli et F. Gnägi, *Inorg. and Nucl.Chem. Lett.* 5, 285 (1969).
- [69.7] C. Romers, C. Altona, H.R. Buys et E. Havinga, dans *Topics*

- in Stereochemistry Vol. 4, 39 (E.L. Eliel et N.L. Allinger, 1969).
- [69.8] F.A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, 1969.
- [69.9] J.C. Bünzli, colloques sur les réactions d'échange, ICMA 1969-70.
- [69.10] P. Mauret et J.P. Fayet, Bull.Soc.Chim. France 1969, 2363.
- [69.11] Bibliothèque de programmes ICMA, programme No 7 (1969).
- [69.12] Bibliothèque de programmes ICMA, programme No 17 (1969).
- [69.13] N.S. Ham et T. Mole, dans J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, Progress in NMR Spectroscopy 4, 91 (1969).
- [69.14] J. MacCordick, G. Kaufmann et R. Rohmer, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3059 (1969).
- [70.1] J.P. Carrard, thèse de doctorat ICMA, Université de Lausanne (1970).
- [70.2] F. Chastellain, travail de diplôme ICMA, EPFL (1970).
- [70.3] G.A. Ozin et R.A. Walton, J.Chem.Soc.(A) 1970, 2236.
- [70.4] J. MacCordick et G. Kaufmann, J.Mol.Struct. 6, 305 (1970).
- [70.5] G.W.A. Fowles et K.F. Gadd, J.Chem.Soc.(A) 1970, 2232.
- [70.6] D. Brown, J. Hill et C.E.F. Rickard, J. Less-common Metals 20, 57 (1970).
- [70.7] J.G. Griess et L.G. Pfalzgraf, Communication présentée à la Société Chimique de France, à Rouen, le 19.5. 1970.
- [70.8] Gmelins Handbuch des Anorganischen Chemie, Niob (1970).
- [70.9] Gmelins Handbuch des Anorganischen Chemie, Tantal (1970).
- [70.10] M. Valloton, travail de diplôme ICMA, EPFL (1970).
- [70.11] R. Good, travail de diplôme ICMA, EPFL (1970).
- [70.12] Wedejenew, Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1970.
- [70.13] G.W.A. Fowles, D.A. Rice, N. Rolfe et R.A. Walton, Chem. Comm. 1970, 459.
- [70.14] G.W.A. Fowles, K.F. Gadd, D.A. Rice, I.B. Tomkins et R.A. Walton, J.Mol. Struct. 6, 412 (1970).
- [71.1] D.P.N. Satchell et R.S. Satchell, Quart.Rev. 25, 171 (1971).
- [71.2] J.B. Lambert, Account of Chem. Res. 4, 87 (1971).
- [71.3] J.O. Hill, I.G. Worsley et L.G. Hepler, Chem.Rev. 71, 127 (1971).

8

A N N E X E

8.1 Constantes de stabilité relative des composés d'addition de NbCl₅

Tableau 8-1 : $K_{C_4H_8S, Me_3CCN}$ pour NbCl₅ (méthode i₁, intégrations sur Me₃CCN). C₄H₈S = tétrahydrothiophène.

$[Nb]_t$	$[C_4H_8S]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{C_4H_8S, Me_3CCN}$
<u>Dans CHCl₃, à -60 °C</u>			
0,092	0,096	0,460	54 ± 11
0,093	0,093	0,462	72 ± 14
0,107	0,109	0,543	70 ± 14
0,107	0,109	0,543	59 ± 12
Moyenne			64 ± 10

Tableau 8-2 : K_{Me_2S, Me_3CCN} pour NbCl₅ (méthode i₁, intégrations sur Me₃CCN).

$[Nb]_t$	$[Me_2S]_t$	$[Me_3CCN]_t$	K_{Me_2S, Me_3CCN}
<u>Dans CHCl₃, à -60 °C</u>			
0,100	0,100	0,500	19,6 ± 3,9
0,100	0,195	0,277	21,0 ± 5,0
0,106	0,126	0,500	22,2 ± 4,4
Moyenne			21 ± 2

Tableau 8-3 : K_{Et_2S, Me_2O} pour $NbCl_5$ (méthode d).

$[Nb]_t$	$[Et_2S]_t$	$[Me_2O]_t$	K_{Et_2S, Me_2O}
Dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$			
0,050	0,105	0,100	$8,5 \pm 0,8$
0,100	0,150	0,250	$6,0 \pm 0,3$
0,100	0,300	0,100	$7,2 \pm 1,0$
		Moyenne	$7,2 \pm 1,1$

Tableau 8-4 : $K_{C_4H_8S_2, Me_3CCN}$ pour $NbCl_5$ (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $C_4H_8S_2 = 1,4$ -dithiane.

$[Nb]_t$	$[C_4H_8S_2]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{C_4H_8S_2, Me_3CCN}$
Dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$			
0,090	0,093	0,449	$1,25 \pm 0,15$
0,105	0,106	0,303	$1,50 \pm 0,15$
		Moyenne	$1,4 \pm 0,2$

Tableau 8-5 : $K_{C_4H_8OS, Me_3CCN}$ pour $NbCl_5$ (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $C_4H_8OS = 1,4$ -thioxanne.

$[Nb]_t$	$[C_4H_8OS]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{C_4H_8OS, Me_3CCN}$
Dans $CHCl_3$, à $-60^\circ C$			
0,092	0,092	0,460	$1,28 \pm 0,13$
0,107	0,108	0,308	$1,12 \pm 0,11$
		Moyenne	$1,2 \pm 0,2$

Tableau 8-6 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN},\text{MeCN}}$ pour NbCl_5 (méthode d)

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	t °C	$K_{\text{Me}_3\text{CCN},\text{MeCN}}$
<u>Dans CHCl_3</u>				
0,025	0,050	0,050	- 27	$1,67 \pm 0,09$
0,100	0,200	0,200	- 27	$1,32 \pm 0,08$
0,100	0,400	0,100	- 27	$1,65 \pm 0,09$
0,100	0,400	0,400	- 27	$1,57 \pm 0,03$
0,030	0,030	0,090	- 40	$1,14 \pm 0,09$
0,025	0,050	0,050	- 60	$1,24 \pm 0,06$
0,050	0,100	0,100	- 60	$1,18 \pm 0,04$
0,100	0,200	0,200	- 60	$1,11 \pm 0,04$ *)
0,100	0,400	0,400	- 60	$1,11 \pm 0,04$
0,100	0,100	0,400	- 60	$0,99 \pm 0,03$
0,100	0,375	0,150	- 60	$1,29 \pm 0,09$
0,100	0,400	0,100	- 60	$1,23 \pm 0,04$
0,111	0,100	0,100	- 60	$1,12 \pm 0,06$
0,200	0,400	0,400	- 60	$1,02 \pm 0,04$
0,250	0,200	0,200	- 60	$0,89 \pm 0,02$
<u>Dans CH_2Cl_2</u>				
0,030	0,030	0,090	- 40	$1,20 \pm 0,09$
0,100	0,200	0,200	- 42	$0,87 \pm 0,04$
			- 60	$0,79 \pm 0,07$
0,100	0,200	0,200	- 60	$0,76 \pm 0,02$
0,200	0,100	0,400	- 90	$0,75 \pm 0,02$

*) valeur reportée dans le tableau (4-11)

Tableau 8-7 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{Me}_2\text{O}}$
<u>Dans CHCl_3, à -40°C</u>			
0,022	0,043	0,065	$2,03 \pm 0,22$
0,023	0,058	0,060	$2,73 \pm 0,14$
0,028	0,075	0,075	$2,99 \pm 0,10$
0,030	0,030	0,090	$2,32 \pm 0,28$
0,030	0,050	0,029	$2,69 \pm 0,24$
		Moyenne	$2,6 \pm 0,3$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,100	0,100	0,300	$2,52 \pm 0,10$
0,100	0,100	0,300	$2,49 \pm 0,04$
		Moyenne	$2,5 \pm 0,2$

Tableau 8-8 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-dioxanne}$.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,088	0,177	0,325	$3,10 \pm 0,24$
0,104	0,208	0,173	$3,12 \pm 0,21$
		Moyenne	$3,1 \pm 0,3$

Tableau 8-9 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ = acrylonitrile.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,069	0,205	0,336	$4,65 \pm 0,47$
0,071	0,213	0,262	$5,57 \pm 0,56$
0,075	0,222	0,183	$5,38 \pm 0,54$
0,090	0,185	0,183	$4,84 \pm 0,48$
		Moyenne	$5,1 \pm 0,5$

Tableau 8-10 : $K_{\text{MeCN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,098	0,205	0,200	$2,03 \pm 0,12$
0,099	0,203	0,200	$2,24 \pm 0,16$
0,102	0,207	0,200	$2,39 \pm 0,17$
		Moyenne	$2,2 \pm 0,2$

Tableau 8-11 : $K_{\text{MeCN, Me}_2\text{O}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	t °C	$K_{\text{MeCN, Me}_2\text{O}}$
<u>Dans CHCl_3</u>				
0,021	0,057	0,068	- 40	2,24 ± 0,20
0,022	0,047	0,033	- 40	2,44 ± 0,36
0,024	0,069	0,059	- 40	2,38 ± 0,12
0,030	0,060	0,060	- 40	2,08 ± 0,20
0,100	0,200	0,300	- 60	2,46 ± 0,08 *)
0,100	0,200	0,300	- 60	2,54 ± 0,08 *)
<u>Dans CH_2Cl_2</u>				
0,100	0,200	0,300	- 21	2,46 ± 0,32
			- 42	2,53 ± 0,14
			- 60	2,28 ± 0,10
			- 90	2,28 ± 0,05

*) valeur moyenne adoptée dans le tableau (4-11)

Tableau 8-12 : $K_{\text{MeCN, C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-dioxanne}$.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_t$	$K_{\text{MeCN, C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$
<u>Dans CHCl_3, à -60 °C</u>			
0,085	0,188	0,274	3,10 ± 0,24
0,097	0,194	0,242	3,12 ± 0,21
0,104	0,208	0,173	3,02 ± 0,20
		Moyenne	3,1 ± 0,3

Tableau 8-13 : $K_{\text{MeCN}, \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,080	0,162	0,262	$5,29 \pm 0,53$
0,084	0,170	0,183	$5,60 \pm 0,56$
0,086	0,165	0,335	$5,36 \pm 0,54$
0,089	0,172	0,262	$5,06 \pm 0,51$
0,093	0,180	0,182	$4,55 \pm 0,46$
		Moyenne	$5,2 \pm 0,5$

Tableau 8-14 : $K_{\text{MeCN}, \text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN). $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ = p-chlorobenzonitrile.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,031	0,041	0,185	$5,26 \pm 0,53$
0,033	0,044	0,133	$5,85 \pm 0,59$
0,043	0,062	0,309	$5,66 \pm 0,57$
0,047	0,067	0,259	$5,55 \pm 0,56$
0,051	0,073	0,212	$5,41 \pm 0,54$
		Moyenne	$5,55 \pm 0,6$

Tableau 8-15 : $K_{C_6H_5CN, Me_2O}$ pour $NbCl_5$ (méthode i_1).

$[Nb]_t$	$[C_6H_5CN]_t$	$[Me_2O]_t$	$K_{C_6H_5CN, Me_2O}$
Dans $CHCl_3$, à -60 °C			
0,102	0,200	0,191	$1,06 \pm 0,08$
0,105	0,200	0,207	$1,01 \pm 0,12$
		Moyenne	$1,0 \pm 0,1$

Tableau 8-16 : $K_{Me_2O, C_4H_8O_2}$ pour $NbCl_5$ (méthode d).
 $C_4H_8O_2 = 1,4$ -dioxanne.

$[Nb]_t$	$[Me_2O]_t$	$[C_4H_8O_2]_t$	$K_{Me_2O, C_4H_8O_2}$
Dans $CHCl_3$, à -40 °C			
0,100	0,200	0,100	$1,23 \pm 0,06$
0,100	0,200	0,150	$1,11 \pm 0,05$
0,104	0,190	0,173	$0,93 \pm 0,09$
		Moyenne	$1,1 \pm 0,1$

Tableau 8-17 : K_{Me_2O, ClC_6H_4CN} pour $NbCl_5$ (méthode i_1 , intégrations sur Me_2O). $ClC_6H_4CN = p$ -chlorobenzonitrile.

$[Nb]_t$	$[Me_2O]_t$	$[ClC_6H_4CN]_t$	K_{Me_2O, ClC_6H_4CN}
Dans $CHCl_3$, à -60 °C			
0,040	0,056	0,159	$2,45 \pm 0,25$
0,042	0,059	0,126	$2,50 \pm 0,25$
0,044	0,062	0,089	$2,64 \pm 0,26$
		Moyenne	$2,5 \pm 0,2$

Tableau 8-18 : $K_{\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN,ICH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur ICH_2CN). $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ = p-chlorobenzonitrile.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}]_t$	$[\text{ICH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN,ICH}_2\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,034	0,079	0,159	$14,5 \pm 1,5$
0,038	0,044	0,177	$14,2 \pm 1,4$
		Moyenne	$14,3 \pm 1,4$

Tableau 8-19 : $K_{\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN,BrCH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur BrCH_2CN). $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ = p-chlorobenzonitrile.

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}]_t$	$[\text{BrCH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN,BrCH}_2\text{CN}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,044	0,044	0,318	$84,5 \pm 8,5$

Tableau 8-20 : $K_{\text{ICH}_2\text{CN,Et}_2\text{O}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ICH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{Et}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{ICH}_2\text{CN,Et}_2\text{O}}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,100	0,100	0,250	$5,4 \pm 1,2$

Tableau 8-21 : $K_{\text{ICH}_2\text{CN}, \text{BrCH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ICH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{BrCH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{ICH}_2\text{CN}, \text{BrCH}_2\text{CN}}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,087	0,065	0,268	$5,15 \pm 0,30$
0,100	0,150	0,400	$6,25 \pm 0,30$
0,100	0,200	0,500	$5,34 \pm 0,30$
		Moyenne	$5,6 \pm 0,6$

Tableau 8-22 : $K_{\text{ICH}_2\text{CN}, \text{ClCH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode d)

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ICH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{ClCH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{ICH}_2\text{CN}, \text{ClCH}_2\text{CN}}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,084	0,079	0,563	$9,70 \pm 1,20$
0,087	0,060	0,585	$9,60 \pm 1,30$
0,100	0,100	1,000	$9,35 \pm 0,95$
0,100	0,100	1,000	$9,45 \pm 0,64$
		Moyenne	$9,5 \pm 1,0$

Tableau 8-23 : $K_{Et_2O, BrCH_2CN}$ pour $NbCl_5$ (méthodes d et i₁, dans ce dernier cas, intégrations sur $BrCH_2CN$).

$[Nb]_t$	$[Et_2O]_t$	$[BrCH_2CN]_t$	$K_{Et_2O, BrCH_2CN}$
<u>Dans $CHCl_3$, à -60 °C</u>			
0,068	0,177	0,174	$1,60 \pm 0,25$
0,070	0,179	0,136	$1,38 \pm 0,10$
0,100	0,200	0,200	$1,43 \pm 0,09$
0,100	0,200	0,220	$1,40 \pm 0,03$
		Moyenne	$1,45 \pm 0,15$

Tableau 8-24 : $K_{Et_2O, ClCH_2CN}$ pour $NbCl_5$ (méthode d).

$[Nb]_t$	$[Et_2O]_t$	$[ClCH_2CN]_t$	$K_{Et_2O, ClCH_2CN}$
<u>Dans $CHCl_3$, à -60 °C</u>			
0,100	0,150	0,300	$3,1 \pm 0,6$

Tableau 8-25 : $K_{BrCH_2CN, ClCH_2CN}$ pour $NbCl_5$ (méthode d).

$[Nb]_t$	$[BrCH_2CN]_t$	$[ClCH_2CN]_t$	$K_{BrCH_2CN, ClCH_2CN}$
<u>Dans $CHCl_3$, à -60 °C</u>			
0,100	0,100	0,250	$2,52 \pm 0,25$
0,100	0,150	0,200	$2,74 \pm 0,28$
0,100	0,200	0,500	$2,88 \pm 0,29$
		Moyenne	$2,7 \pm 0,3$

Tableau 8-26 : $K_{\text{BrCH}_2\text{CN}, \text{FCH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{BrCH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{FCH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{BrCH}_2\text{CN}, \text{FCH}_2\text{CN}}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,100	0,100	1,000	$10,3 \pm 0,6$
0,100	0,100	1,000	$11,5 \pm 1,6$
		Moyenne	$10,9 \pm 1,1$

Tableau 8-27 : $K_{\text{ClCH}_2\text{CN}, \text{FCH}_2\text{CN}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ClCH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{FCH}_2\text{CN}]_t$	$K_{\text{ClCH}_2\text{CN}, \text{FCH}_2\text{CN}}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,100	0,100	0,400	$3,60 \pm 0,20$
0,100	0,100	0,400	$3,56 \pm 0,35$
0,100	0,100	0,400	$3,67 \pm 0,31$
		Moyenne	$3,6 \pm 0,3$

Tableau 8-28 : $K_{\text{Et}_2\text{O}, \text{OPCl}_3}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Et_2O).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{Et}_2\text{O}]_t$	$[\text{OPCl}_3]_t$	$K_{\text{Et}_2\text{O}, \text{OPCl}_3}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,045	0,185	0,278	$5,07 \pm 0,51$
0,053	0,095	0,200	$6,16 \pm 0,62$
0,053	0,095	0,400	$4,97 \pm 0,50$
0,054	0,207	0,212	$5,30 \pm 0,53$
0,094	0,323	0,520	$5,60 \pm 0,56$
0,094	0,323	0,700	$5,91 \pm 0,59$
		Moyenne	$5,5 \pm 0,6$

Tableau 8-29 : $K_{\text{BrCH}_2\text{CN,OPCl}_3}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur BrCH_2CN).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{BrCH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{OPCl}_3]_t$	$K_{\text{BrCH}_2\text{CN,OPCl}_3}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,072	0,141	0,221	$4,67 \pm 0,47$
0,082	0,150	0,157	$4,45 \pm 0,45$
0,082	0,150	0,157	$3,54 \pm 0,35$
		Moyenne	$4,2 \pm 0,4$

Tableau 8-30 : $K_{\text{ClCH}_2\text{CN,OPCl}_3}$ pour NbCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur ClCH_2CN).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{ClCH}_2\text{CN}]_t$	$[\text{OPCl}_3]_t$	$K_{\text{ClCH}_2\text{CN,OPCl}_3}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,064	0,188	0,258	$2,75 \pm 0,28$
0,075	0,258	0,157	$2,52 \pm 0,25$
0,099	0,202	0,200	$2,35 \pm 0,24$
0,099	0,202	0,300	$2,34 \pm 0,23$
		Moyenne	$2,5 \pm 0,3$

Tableau 8-31 : $K_{\text{MeNCO,MeNCS}}$ pour NbCl_5 (méthode d).

$[\text{Nb}]_t$	$[\text{MeNCO}]_t$	$[\text{MeNCS}]_t$	$K_{\text{MeNCO,MeNCS}}$
Dans CH_2Cl_2 , à -98°C			
0,018	0,017	0,045	$1,15 \pm 0,09$
0,022	0,021	0,051	$1,07 \pm 0,10$
0,024	0,022	0,047	$1,22 \pm 0,12$
		Moyenne	$1,15 \pm 0,1$

8.2 Constantes de stabilité relative pour TaCl₅.Tableau 8-32 : $K_{C_4H_8S, Me_3CCN}$ pour TaCl₅ (méthode i₁, intégrations sur Me₃CCN). C₄H₈S = tétrahydrothiophène.

$[Ta]_t$	$[C_4H_8S]_t$	$[Me_3CCN]_t$	$K_{C_4H_8S, Me_3CCN}$
Dans CHCl ₃ , à -60 °C			
0,088	0,134	0,320	4,10 ± 0,33
0,100	0,200	0,200	4,39 ± 0,16
0,100	0,200	0,300	4,54 ± 0,23
		Moyenne	4,3 ± 0,4

Tableau 8-33 : K_{Me_2S, Me_3CCN} pour TaCl₅ (méthode d).

$[Ta]_t$	$[Me_2S]_t$	$[Me_3CCN]_t$	K_{Me_2S, Me_3CCN}
Dans CHCl ₃ , à -40 °C			
0,030	0,050	0,070	1,84 ± 0,09
0,031	0,063	0,072	2,00 ± 0,12
		Moyenne	1,9 ± 0,2

Tableau 8-34 : $K_{Me_2S, MeCN}$ pour TaCl₅ (méthode d).

$[Ta]_t$	$[Me_2S]_t$	$[MeCN]_t$	$K_{Me_2S, MeCN}$
Dans CHCl ₃ , à -40 °C			
0,030	0,087	0,060	2,08 ± 0,30
0,030	0,050	0,070	2,24 ± 0,26
0,035	0,045	0,111	2,56 ± 0,19
		Moyenne	2,3 ± 0,2

Tableau 8-35 : $K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Et}_2\text{S}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_2\text{S}]_t$	$[\text{Et}_2\text{S}]_t$	$K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Et}_2\text{S}}$
<u>Dans CHCl_3, à -40°C</u>			
0,022	0,028	0,080	$5,84 \pm 1,14$
0,025	0,037	0,105	$5,50 \pm 0,50$
0,030	0,059	0,079	$4,59 \pm 0,90$
		Moyenne	$5,3 \pm 0,5$

Tableau 8-36 : $K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Me}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_2\text{S}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Me}_2\text{O}}$
<u>Dans CHCl_3, à -40°C</u>			
0,023	0,045	0,054	$4,24 \pm 0,42$
0,026	0,029	0,074	$5,73 \pm 0,92$
0,029	0,040	0,065	$6,47 \pm 0,62$
		Moyenne	$5,5 \pm 0,8$

Tableau 8-37 : $K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Et}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_2\text{S}]_t$	$[\text{Et}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Me}_2\text{S},\text{Et}_2\text{O}}$
<u>Dans CHCl_3, à -40°C</u>			
0,021	0,021	0,105	93 ± 18

Tableau 8-38 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{MeCN}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{MeCN}}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,026	0,027	0,109	$1,47 \pm 0,13$
0,032	0,033	0,098	$1,35 \pm 0,14$
		Moyenne	$1,4 \pm 0,1$

Tableau 8-39 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ pour TaCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-dioxanne}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,061	0,149	0,304	$2,96 \pm 0,30$
0,065	0,157	0,254	$2,91 \pm 0,29$
0,071	0,166	0,173	$2,78 \pm 0,28$
		Moyenne	$2,9 \pm 0,3$

Tableau 8-40 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{Me}_2\text{O}}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,029	0,059	0,045	$3,11 \pm 0,34$
0,032	0,023	0,091	$3,32 \pm 0,29$
		Moyenne	$3,2 \pm 0,3$

Tableau 8-41 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}}$ pour TaCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} = 1,4\text{-thioxanne}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{OS}}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,072	0,184	0,291	$6,04 \pm 0,60$
0,074	0,224	0,291	$5,05 \pm 0,51$
0,079	0,241	0,234	$4,83 \pm 0,48$
0,081	0,222	0,169	$4,49 \pm 0,23$
		Moyenne	$5,1 \pm 1,0$

Tableau 8-42 : $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2}$ pour TaCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur Me_3CCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2 = 1,4\text{-dithianne}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_3\text{CCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2]_t$	$K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2}$
<u>Dans CHCl_3, à -60°C</u>			
0,052	0,099	0,162	$6,17 \pm 0,62$
0,056	0,106	0,140	$6,55 \pm 0,66$
0,067	0,279	0,184	$6,88 \pm 0,48$
0,075	0,226	0,191	$8,84 \pm 0,88$
		Moyenne	$7,1 \pm 0,9$

Tableau 8-43 : $K_{\text{MeCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2}$ pour TaCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2 = 1,4\text{-dithiane}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,053	0,127	0,162	$5,04 \pm 0,42$
0,057	0,136	0,140	$4,80 \pm 0,48$
		Moyenne	$4,9 \pm 0,5$

Tableau 8-44 : $K_{\text{MeCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ pour TaCl_5 (méthode i_1 , intégrations sur MeCN). $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-dioxanne}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$
Dans CHCl_3 , à -60°C			
0,072	0,147	0,498	$2,27 \pm 0,23$
0,077	0,157	0,411	$2,03 \pm 0,20$
0,082	0,167	0,314	$2,00 \pm 0,20$
		Moyenne	$2,1 \pm 0,2$

Tableau 8-45 : $K_{\text{MeCN}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{Me}_2\text{O}}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,030	0,033	0,107	$1,95 \pm 0,39$
0,030	0,065	0,055	$1,99 \pm 0,26$
		Moyenne	$2,0 \pm 0,2$

Tableau 8-49 : $K_{\text{Me}_2\text{O},\text{Et}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$[\text{Et}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Me}_2\text{O},\text{Et}_2\text{O}}$
<u>Dans CHCl_3, à -40°C</u>			
0,028	0,020	0,131	$18,2 \pm 3,2$
0,030	0,030	0,090	$17,5 \pm 2,3$
		Moyenne	18 ± 2

Tableau 8-50 : $K_{\text{MeNCO},\text{MeNCS}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{MeNCO}]_t$	$[\text{MeNCS}]_t$	$K_{\text{MeNCO},\text{MeNCS}}$
<u>Dans CH_2Cl_2, à -98°C</u>			
0,021	0,204	0,611	$10,5 \pm 0,9$
0,022	0,203	0,490	$9,9 \pm 1,2$
0,030	0,174	0,677	$7,4 \pm 0,7$
		Moyenne	$9,3 \pm 1,4$

Tableau 8-46 : $K_{\text{MeCN}, \text{Et}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{MeCN}]_t$	$[\text{Et}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{MeCN}, \text{Et}_2\text{O}}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,030	0,046	0,199	39 ± 8

Tableau 8-47 : $K_{\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$ pour TaCl_5 (méthode d).

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Et}_2\text{S}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$K_{\text{Et}_2\text{S}, \text{Me}_2\text{O}}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,020	0,084	0,031	$1,04 \pm 0,10$

Tableau 8-48 : $K_{\text{Me}_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$ pour TaCl_5 (méthodes d et i₁, intégrations sur Me_2O). $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-dioxanne}$.

$[\text{Ta}]_t$	$[\text{Me}_2\text{O}]_t$	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_t$	$K_{\text{Me}_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2}$
Dans CHCl_3 , à -40°C			
0,081	0,143	0,242	$1,06 \pm 0,09$
0,086	0,153	0,173	$1,12 \pm 0,10$
0,093	0,164	0,093	$1,17 \pm 0,09$
		Moyenne	$1,1 \pm 0,1$

8.3 Différences de déplacements chimiques utilisées pour calculer l'acidité relative des halogénures métalliques.

Tableau 8-51 : Différences de déplacements chimiques (Hz) pour les composés d'addition de quelques halogénures métalliques (spectres à 60 MHz).

MX _n	C ₄ H ₈ O		Et ₂ O		Et ₂ S	
	Δδ _α	Δδ _β	Δδ _α	Δδ _β	Δδ _α	Δδ _β
BF ₃	39,1 ^{a)}	-	49,8 ^{a)}	-	-	-
	40,5 ^{b)}	21,5 ^{b)}	53,9 ^{b)}	15,4 ^{b)}	-	-
BCl ₃	64,0 ^{a)}	-	79,0 ^{a)}	-	-	-
	61,5 ^{b)}	27,6 ^{b)}	82,2 ^{b)}	27,3 ^{b)}	-	-
	-	-	74,5 ^{c)}	24,2 ^{c)}	29,5 ^{c)}	16,8 ^{c)}
BBr ₃	-	-	89,3 ^{b)}	30,4 ^{b)}	-	-
SnBr ₄	25,6 ^{a)}	-	-	-	-	-
NbCl ₅	57,0 ^{c)}	-	67,0 ^{c)}	13,5 ^{c)}	37,0 ^{c)}	13,6 ^{c)}
TaCl ₅	65,0 ^{c)}	-	74,7 ^{c)}	14,3 ^{c)}	43,5 ^{c)}	12,8 ^{c)}

a) Sans solvant, à + 28°C [68.4].

b) Sans solvant, [MX_n]/[L] = 0,2, entre -20 et -80 °C [68.9]

c) Dans CHCl₃, à -60 °C. [MX_n] ~ 0,05-m à 0,10-m et [L] ~ 0,05-m à 0,40-m .

CURRICULUM VITAE

Fils de Jean et Marthe Bünzli-Clerc, je suis né le 23 septembre 1944 à Moutier. Après avoir suivi les écoles primaire et secondaire de cette localité, je me suis inscrit au Gymnase Français de Bienne en 1960. Porteur d'une maturité de type C, j'ai commencé en 1963 des études d'ingénieur-chimiste à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne. Après avoir réussi le second examen propédeutique et reçu le prix Pellet, j'ai interrompu mes études pendant une année pour effectuer différents stages. J'ai commencé le travail pratique de diplôme à l'Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne en avril 1968 puis, ayant subi avec succès les épreuves théoriques, j'ai reçu le diplôme d'ingénieur-chimiste et le prix de l'Association Amicale des Anciens Elèves de l'Ecole Polytechnique. Parallèlement à mes études, j'ai enseigné la chimie aux classes de maturité d'une institution privée. C'est en novembre 1968 que j'ai entrepris un travail de thèse à l'Institut de Chimie minérale et analytique sous la direction du Professeur A. Merbach. Pendant cette période j'ai assumé la responsabilité des séminaires de chimie minérale destinés aux étudiants avancés.

Juillet 1971

J.C. Bünzli