

**114. Etudes sur les composés organométalliques II [1]**  
**Etude spectrophotométrique IR. de quelques complexes de  $TiCl_4$**   
**avec la pyridine et des pyridines substituées**

par **Kamel S. Boustany, Klaus Bernauer et André Jacot-Guillarmod**

(13 IV 67)

Dans le cadre de nos études sur les composés organométalliques, nous avons été amenés à préparer divers complexes du tétrachlorure de titane pouvant se révéler utiles pour la synthèse des organotitaniques. Leurs spectres IR. ont été étudiés en vue de comparaisons ultérieures avec ceux des organotitaniques complexés.

Un grand nombre de complexes du tétrachlorure de titane ont été décrits [2]. En général, on les a préparés en mélangeant dans un solvant inerte des quantités adéquates d'halogénure de titane et de ligand. L'étude des spectres d'absorption IR. de ces complexes a confirmé la présence d'une liaison covalente entre les ligands donneurs électroniques et l'atome métallique [3]. Ainsi, dans le cas des complexes avec le dioxanne et le tétrahydrofuranne, ROLSTEN & SISLER [4] observent un effet hypochrome sur la fréquence C-O-C du ligand. Pour RAO [5], le déplacement de certaines bandes d'absorption de la pyridine dans le complexe  $TiCl_4$ , (pyridine)<sub>2</sub> est une preuve de la formation d'une liaison  $\geq N \rightarrow Ti$ . Selon ce même auteur, la bande d'absorption Cl-Ti située à 482  $cm^{-1}$  dans le spectre du  $TiCl_4$  est déplacée à 432  $cm^{-1}$  dans le spectre du complexe. FOWLES & HOODLESS [6] attribuent également à la liaison Cl-Ti dans le complexe la bande située à 635  $cm^{-1}$ . Un effet hypochrome des bandes C-H à 3000  $cm^{-1}$  environ a aussi été signalé par HULME, LEIGH & BEATTIE [7] pour ce même complexe. En ce qui concerne le complexe  $TiCl_4$ , dipyridyle-2,2', CLARK [8] fait remarquer que la bande originale du ligand à 754  $cm^{-1}$  se divise en deux nouvelles bandes situées à 764  $cm^{-1}$  et 726  $cm^{-1}$ .

Notre étude a été consacrée aux complexes du tétrachlorure de titane avec la pyridine et ses dérivés décrits dans le tableau 1. Dans chaque cas, nous avons comparé les spectres IR. des ligands avec ceux des complexes (voir tableaux 2 et 3).

A l'instar des auteurs cités [5-8], nous avons remarqué que la bande à 3400  $cm^{-1}$  et les bandes C-H aux environs de 3000  $cm^{-1}$  du ligand ne sont plus résolues dans le complexe<sup>1)</sup>. Les bandes de vibration de valence C=C et C-N du ligand dans la région 1600  $cm^{-1}$  subissent un effet hypochrome de 20 à 30  $cm^{-1}$ <sup>2)</sup>. Il en est de même pour les bandes de vibration de déformation situées aux environs de 1030  $cm^{-1}$ , 990  $cm^{-1}$  et 750  $cm^{-1}$ . En revanche, il y a un effet bathochrome pour la bande de déformation à 700  $cm^{-1}$ .

<sup>1)</sup> Un effet analogue a été observé dans le cas des complexes du trichlorure de bore avec la pyridine et la pipéridine [11]. Cet effet serait dû à une diminution de l'intensité des bandes C-H et à un déplacement bathochrome de la bande à 3400  $cm^{-1}$ .

<sup>2)</sup> Observé aussi par [12] pour les complexes de la pyridine avec  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ .

Tableau 1. Complexes  $TiCl_4, nL$  étudiés

No	Complexe $TiCl_4, nL^a$	solvant	couleur	% Cl		% Ti		% L		
				tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	
I <sup>b</sup> )	2	pyridine	heptane ou benzène	jaune	40,4	40,7	13,6	13,9	44,3	45,3
II <sup>b</sup> )	2	quinoléine	heptane ou benzène	rouge-brun	31,1	31,6	10,5	10,7	59,0	57,7
III <sup>b</sup> )	1	dipyridyle-2,2'	CCl <sub>4</sub>	jaune	-	-	13,7	13,8	-	-
IV <sup>c</sup> )	2	pipéridine	benzène	vert-pâle	38,7	39,5	12,9	13,3	45,5	47
V <sup>c</sup> )	2	$\gamma$ -picoline	ligroïne	jaune	37,1	37,8	12,5	12,7	-	-
VI	2	$\beta$ -picoline	ligroïne	jaune	38,2	37,8	12,8	12,7	-	-
VII	2	$\alpha$ -picoline	ligroïne	jaune	38,4	37,8	12,8	12,7	-	-
VIII	2	collidine sym.	ligroïne	jaune-vert	33,7	33,0	11,6	11,1	-	-
IX <sup>d</sup> )	1	méthyl-2-acétyl-5-pyridine	ligroïne	gris	40,1	43,5	13,6	14,7	-	-
X	1	nicotinate de <i>n</i> -butyle	ligroïne	jaune	37,6	38,4	12,7	13,0	-	-
XI	3/2	N,N'-diéthyl-nicotylamide	CCl <sub>4</sub>	jaune	30,7	31,0	10,3	10,5	-	-

a) I à XI sont des solides cristallins insolubles dans les solvants utilisés.

b) Déjà décrits [8], [9] et [10].

c) DERMER & FERNELIUS [10] ont obtenu un complexe jaune  $TiCl_4$ , pipéridine et un complexe blanc  $TiCl_4$ , ( $\gamma$ -picoline)<sub>4</sub>.

d) Le complexe  $TiCl_4, L$  est probablement accompagné d'une faible quantité de  $TiCl_4, 2L$ .

Tableau 2. *Relevé des spectres I.R. des ligands<sup>a)</sup> et de leurs complexes<sup>b)</sup> (maximums d'absorption indiqués en cm<sup>-1</sup>)*

Ligands ou complexes	1578; - ; 1470; 1435; 1210; 1065; 1029; 989; - ; 745; 700; - ; - ; -
pyridine	3400; 3100 à 3000; 1602; 1530; 1470; 1442; 1210; 1063; 1040; 1011; 870; 750; 680; 640; 432; 350.
I	bandes non résolues;
quinoléine	3400; 3100 à 3000; 1618; 1592; 1566; 1500; 1430; 1310; 1118; 1030; - ; 800; 745; 610; 520; - ; 478; -
II	bandes non résolues; 1632; 1592; 1550; 1510; 1405; 1296; 1120; 1045; 910; 800; 762; 610; 520; 490; 468; 350.
dipyridyle-2,2'	1575; 1552; - ; 1450; 1410; 1250; - ; 1138; 1090; 1080; 995; - ; 754; - ; 650; - ; 618; - ; -
III <sup>c)</sup>	1595; 1568; 1490; 1468; 1440; 1310; 1170; 1151; 1100; 1070; 1011; 900; 765; 727; 650; 648; 638; 442; 380.
pipéridine	3270; 2900 à 2800; - ; 1460; 1380; 1330; 1310; 1252; 1190; 1160; 1145; 1110; 1030; 850; 545; 430.
IV	bandes non résolues; 1580; 1460; 1390; - ; 1310; 1270; - ; 1160; - ; 1080; 1030; 850; 548; 430.
$\gamma$ -picoline	3400; 3000 à 2900; 1602; 1560; 1490; 1440; 1410; 1378; 1220; 1038; 991; - ; 725; 710; - ; 512; - ; -
V <sup>c)</sup>	bandes non résolues; 1635; 1600; 1500; 1430; 1370; 1310; 1195; 1059; 1020; 920; 712; 700; 550; 518; 475; 350.
$\beta$ -picoline	3400; 3100 à 2900; 1602; 1590; 1575; - ; 1478; 1190; 1105; 1030; - ; 780; 710; - ; 630; 452; - ; -
VI <sup>c)</sup>	bandes non résolues; 1635; 1605; 1575; 1550; 1478; 1190; 1095; 1060; 920; 785; 690; 670; 650; 460; 410; 350.
$\alpha$ -picoline	1590; 1568; 1292; 1148; 1100; 1050; 995; 750; 628; 545; 480; - ; 400; -
VII <sup>c)</sup>	1632; 1602; 1297; 1162; 1105; 1065; 1007; 755; 715; 628; 548; 480; 440; 410; 640.
collidine sym.	3400; 3020 à 2900; 1610; 1570; - ; 1370; 1310; 1220; 1150; 1028; - ; 722; 510; 462; -
VIII <sup>c)</sup>	bandes non résolues; 1630; - ; 1395; 1380; 1330; 1275; 1170; 1035; 885; 702; 510; - 380.

<sup>a)</sup> Films capillaires et films de 0,025 mm, fenêtres de KBr ou CsBr.

<sup>b)</sup> 1 % de substance incorporée dans du KBr.

<sup>c)</sup> Spectres identiques avec émulsion à 1 % dans le nujol.

Nous notons dans tous les spectres des complexes la présence de deux nouvelles bandes aux environs de  $900\text{ cm}^{-1}$  et au dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$ ; cette dernière est probablement due à la liaison Cl-Ti [8] ou à la liaison N-Ti [6]. Par ailleurs, deux nouvelles bandes apparaissent encore aux environs de  $640\text{ cm}^{-1}$  et  $440\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes I, III, V, VII, X et XI; celles-ci peuvent aussi être attribuées à la liaison Cl-Ti [5] [6].

Dans les complexes IX et XI, en plus de la liaison  $\text{N} \rightarrow \text{Ti}$ , il y a liaison coordinative avec le groupement C=O se traduisant par un abaissement caractéristique de la fréquence d'absorption de celle-ci [2] [15]. Cette bande d'absorption située à  $1680\text{ cm}^{-1}$  (C=O, cétone) pour le ligand de IX et à  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=O, amide) pour le ligand de XI est déplacée respectivement à  $1635\text{ cm}^{-1}$  et à  $1590\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, dans le complexe X, la liaison coordinative avec la fonction ester n'est pas réalisée par le groupement C=O, mais par le groupement C-O-C; il ressort, en effet, que la fréquence de vibration C=O à  $1720\text{ cm}^{-1}$  du ligand reste inchangée, alors qu'il y a à la fois effet hypsochrome et hypochrome pour la bande C-O-C ( $1110\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1120\text{ cm}^{-1}$ ).

Tableau 3. Relevé des spectres IR. des complexes IX–XI (nujol) et des ligands (film capillaire) (maximums d'absorption indiqués en  $\text{cm}^{-1}$ )

L:	1680; 1587; 1550; 1260; 1130; 1080; 1020; 830; 678; 640; 560; 400; – .
IX*):	1635; 1605; 1550; 1290; 1138; 1090; 1030; 830; 670; 640; – ; 400; 340.
L:	1720; 1589; – ; 1290; 1110; 1020; 930; 830; 700; – ; 620.
X:	1720; 1625; 1535; 1290; 1120; 1045; 930; 820; 688; 660; 620.
L:	1630; 1585; 1310; 1285; 1110; 1025; 950; 870; 775; 710; – ; 615; – ; – .
XI:	1590; 1632; 1305; – ; 1100; 1050; 950; 870; 780; 695; 655; 615; 415; 350.

\*) Une faible bande d'absorption C=O non déplacée, à  $1680\text{ cm}^{-1}$ , et les écarts observés dans les analyses (voir tableau 1) suggèrent la présence d'un peu de  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ . Dans ce complexe il n'y aurait pas de liaison dative C=O  $\rightarrow$  Ti.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

**Partie expérimentale** – 1. *Produits de départ*. – 1.1. Les solvants (éther, heptane, ligroïne, benzène, tétrachlorure de carbone) ainsi que la pyridine, la quinoléine, la pipéridine sont des produits du commerce (FLUKA); ils ont été séchés selon les méthodes usuelles [13] et distillés avant emploi.

1.2. Le tétrachlorure de titane est un produit du commerce (FLUKA) et a été distillé avant emploi.

1.3. Les  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -picolines ainsi que la collidine symétrique sont des produits «puriss.» du commerce (FLUKA).

1.4. Le dipyridyle-2,2' a été préparé selon la méthode décrite par VOGEL [13] (F. obtenu  $68,5\text{--}69^\circ$ ).

1.5. Le nicotinate de *n*-butyle, le N-N'-diéthylnicotylamide et la méthyl-2-acétyl-5-pyridine, a redistillés avant l'emploi, ont été fournis par la LONZA S.A. à Bâle.

2. *Préparation des complexes* (voir tableau 1). – 2.1. *Appareillage*: ballon ERLÉNMEYER de 250 ml, surmonté d'un entonnoir à robinet de 100 ml; agitateur magnétique; le tout placé dans une boîte à gants sous courant de  $\text{N}_2$  sec.

2.2. *Mode opératoire*: Pour préparer I, II et IV–VIII, on place 21 mmoles de ligand et 50 ml de solvant dans le ballon ERLÉNMEYER. On introduit goutte à goutte, en agitant, à température ambiante 10 mmoles de  $\text{TiCl}_4$  en solution dans 30 ml de solvant. On filtre le précipité dans un

creuset de Gooch (N3), lave à la ligroïne ou à l'éther et sèche sous pression réduite. V–VIII sont aussi obtenus par mise en jeu de 4 mmoles de ligand par mmole de  $TiCl_4$ .

III est obtenu par addition de 10 mmoles de  $TiCl_4$  dans 20 ml de  $CCl_4$  à 11 mmoles de ligand dans 50 ml de  $CCl_4$ .

IX–XI sont obtenus par addition de 20 mmoles de  $TiCl_4$  dans 20 ml de solvant à 22 mmoles de ligand dans 50 ml de solvant.

3. *Analyses.* – 3.1. *Titane*: dosé par gravimétrie sous forme de  $TiO_2$ .

3.2. *Chlore*: dosage par argentométrie-potentiométrie [1] après hydrolyse du complexe.

3.3. *Pipéridine, pyridine, quinoléine*: sont libérées par hydrolyse alcaline: pipéridine extraite à l'éther et dosée par acidimétrie; pyridine et quinoléine extraites à la ligroïne et titrées par  $HClO_4$  en milieu anhydre [14].

4. Les *spectres IR.* (voir tableaux 2 et 3) ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 521.

#### SUMMARY

The preparation of some complexes of titanium tetrachloride with pyridine and substituted pyridines is described. The IR. spectra of the complexes compared with those of the pure ligands (L) indicate the presence of  $L \rightarrow Ti$  dative bonds in the complexes.

Institut de chimie  
Université de Neuchâtel

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie I: *Helv.* 50, 1080 (1967).
- [2] R. FELD & P. L. COWE, «The Organic Chemistry of Titanium», Butterworths, London 1965.
- [3] J. LAPPERT, *J. chem. Soc.* 1962, 542; G. S. RAO, *Z. anorg. allgem. Chem.* 304, 351 (1960); B. P. SUSZ & R. LACHAVANNE, *Helv.* 41, 634 (1958); B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* 41, 1332 (1958); J. CL. JACCARD & B. P. SUSZ, *Helv.* 50, 97 (1967); B. PETITPIERRE & B. P. SUSZ, *Helv.* 50, 392 (1967).
- [4] R. B. ROLSTEN & H. SISLER, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1819 (1957).
- [5] G. S. RAO, *Z. anorg. allgem. Chem.* 304, 176 (1960).
- [6] G. W. H. FOWLES & R. A. HOODLESS, *J. chem. Soc.* 1963, 33.
- [7] R. HULME, G. J. LEIGH & I. R. BEATTIE, *J. chem. Soc.* 1960, 366.
- [8] J. H. CLARK, *J. chem. Soc.* 1963, 1377.
- [9] H. J. EMELÉUS & G. S. RAO, *J. chem. Soc.* 1958, 4245.
- [10] O. C. DERMER & W. C. FERNELIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.* 221, 83 (1934).
- [11] N. N. GREENWOOD & K. WADE, *J. chem. Soc.* 1960, 1130.
- [12] P. C. H. MITCHELL, *J. inorg. nucl. Chemistry* 21, 382 (1961); *Chem. Abstr.* 60, 14011f (1964).
- [13] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Londres 1958.
- [14] J. A. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 279; J. S. FRITZ, *Analyt. Chemistry* 22, 1028 (1950).
- [15] RAM CHAND PAUL, B. R. SREENATHAN & S. L. CHADHA, *J. inorg. nucl. Chemistry* 28, 1225 (1966); *Chem. Zbl.* 1967, 6–0788.