

178. Études sur les composés organométalliques IX [1] Étude spectrophotométrique de quelques complexes du tétrachlorure de titane avec des di- et triamines tertiaires

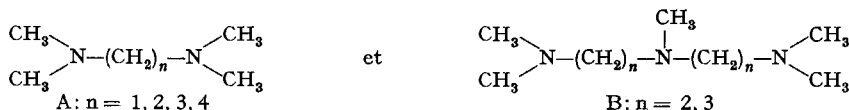
par **R. Tabacchi, L. Vuitel et A. Jacot-Guillarmod**

Institut de chimie de l'Université, Neuchâtel

(7 VII 70)

Summary. The complexes of $TiCl_4$ with various tertiary di- and triamines are studied by using IR. spectroscopy. Assignments for the observed frequencies are proposed.

Parallèlement à l'étude sur la formation de complexes des tétraorganotitaniques avec différents ligands [2], nous avons étudié par spectrophotométrie infrarouge une série de complexes du tétrachlorure de titane avec des amines des types A et B, complexes que nous avons obtenus en mélangeant entre 5 et 10°, dans un solvant inerte, des quantités stoechiométriques d'halogénure de titane et d'ammine (complexes



préparés, v. tableau 1). D'une manière générale, ces composés sont très hygroscopiques, mais ils semblent n'être pas sensibles à l'action de l'oxygène.

Comme il a déjà été relevé dans un travail précédent [3], les spectres d'absorption IR. permettent de confirmer généralement la présence de la liaison covalente ligand-métal.

En effet, d'après *Rao* [4], le déplacement de certaines bandes de la pyridine dans son complexe avec le tétrachlorure de titane prouve la formation de la liaison Ti-N dans le complexe. La bande d'absorption de la liaison Ti-Cl est aussi déplacée. L'étude des spectres de quelques complexes de $TiCl_4$ avec la pyridine et les pyridines substituées, montre que la bande à 3400 cm^{-1} et les bandes =CH vers 3000 cm^{-1} des ligands ne sont plus résolues dans le complexe.

Les bandes de vibration de valence C=C et C-N (1600 cm^{-1}) des ligands subissent un effet hypsochrome de $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$. Il en est de même pour les bandes de vibration de déformation situées vers $1030, 990$ et 750 cm^{-1} .

Dans les spectres des complexes, on trouve plusieurs bandes entre 350 et 900 cm^{-1} dues aux liaisons Ti-Cl et Ti-N [4] [5] [6]. Les bandes principales des composés qui ont fait l'objet de la présente étude sont données dans les tableaux 2 et 3.

Nous avons observé une mauvaise résolution pour tous les spectres des complexes à l'exception de III ($TiCl_4 \cdot A$ ($n = 2$)). D'après *Hill & Meakins* [7], le groupement N-Me absorbe vers $2825\text{--}2810$ et vers $2775\text{--}2765\text{ cm}^{-1}$. Cela a été confirmé pour les ligands libres. Si nous admettons que l'apport électronique de l'atome d'azote au métal va déplacer tout le nuage électronique vers celui-ci, la liaison carbone-azote sera affaiblie. L'énergie de vibration étant aussi plus faible, nous devons nous attendre à un effet bathochrome des bandes de vibration de $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ et de C-N en général.

Tableau 1. Complexes $TiCl_4 \cdot nL$ étudiés

N° du complexe	Ligand	Rapport $TiCl_4/L$ pr la prép.	Complexes Caractéristiques obtenus	% Ti		% Cl		% L	
				calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
I	A(n = 1)	1:1	$TiCl_4 \cdot xL^a$) jaune-vert; F. 96° (déc.)	16,4	12,4	48,6	41,5	35,0	25,6
II	A(n = 1)	1:2	$TiCl_4 \cdot xL^a$) jaune foncé	12,1	9,6	36,0	34,6	51,8	35,1
IIa	A(n = 1)	5:1	$2TiCl_4 \cdot L$ vert, très instable	19,9	19,7	58,9	56,8	21,2	23,2
III	A(n = 2)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$ jaune; peu hygros. assez stable; F. 145° (d)	14,6	14,6	43,5	43,3	37,8	37,8
IV	A(n = 2)	1:2	$TiCl_4 \cdot L$ mêmes caract. que III	14,6	14,8	43,5	44,5	37,8	36,3
V	A(n = 3)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$ beige; F. 178° (d)	15,3	15,3	45,4	43,9	41,6	40,4
VI	A(n = 3)	1:2	$TiCl_4 \cdot 2L^b$) beige; F. 156° (d)	10,6	12,3	31,6	36,8	57,7	57,8
VII	A(n = 4)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$ beige; F. 122° (d)	14,3	14,0	42,6	42,0	43,1	43,4
VIII	A(n = 4)	1:2	$TiCl_4 \cdot 2L^b$) beige clair; F. 135° (déc.)	10,0	11,0	29,7	34,0	60,2	56,7
IX	B(n = 2)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$ jaune-brun; très instable	13,1	13,8	39,0	40,2	47,5	49,8
X	B(n = 3)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$ beige; très instable	12,8	13,4	36,1	38,5	57,2	58,6

a) Les analyses indiquent qu'il s'agit de mélanges; une réaction de substitution n'est pas exclue [16].

b) Ces complexes sont probablement accompagnés d'une faible quantité de $TiCl_4 \cdot L$.

Tableau 2. Spectres IR. des complexes $TiCl_4$ -diamines A (complexes I-VIII)

ν ligands A [cm^{-1}]	ν complexes [cm^{-1}]	Attribution et Remarques
2940	2920-2940	νCH_3
2850	2850	νCH_2
2810	2640-2670	$\nu N-(CH_3)_2$, n = 2, 3, 4, effet bathochrome moyen 155 cm^{-1}
2760	2440-2470	$\nu N-(CH_3)_2$, n = 2, 3, 4, effet bathochrome moyen 315 cm^{-1}
1455-1460	1460-1470	δCH_2
1355-1380	1400-1410	δCH_3
1200-1215	1010 (990)	νCN , n = 2, effet bathochrome 250 cm^{-1}
1200-1215	1100	νCN , n = 1, 110 cm^{-1}
1145-1160	910 (940)	νCN , n = 2, 245 cm^{-1}
1030-1040	825 (790)	νCN , n = 2, 210 cm^{-1}
	670	$\nu Ti-Cl^a$)
	450	$\nu Ti-Cl$, effet bathochrome par rapport à $TiCl_4$ 30 cm^{-1}
	390	$\nu Ti-N$, n = 2, ou $\nu Ti-Cl$
	360	$\nu Ti-N$, n = 2

a) n = 2, 3, 4. Bande observée 660 cm^{-1} [8].

Tableau 3. Spectres IR. des complexes $TiCl_4 \cdot triamines B(n = 2 \text{ et } 3)$
(complexes IX et X)

ν ligand B [cm^{-1}]	ν complexe [cm^{-1}]	Attribution et remarques
2940	2950	νCH_3
2850	2840	νCH_2
2805–2820	2620–2660	$\nu-N(CH_3)_2$, effet bathochrome 172 cm^{-1}
2760–2770	2450–2460	$\nu-N(CH_3)_2$, effet bathochrome 335 cm^{-1}
1455–1460	1460–1465	δCH_2
1260–1265	1010– 995	$\nu C-N$, effet bathochrome 260 cm^{-1}
1115–1120	900	$\nu C-N$, effet bathochrome 215 cm^{-1}
1030–1035	820	$\nu C-N$, effet bathochrome 215 cm^{-1}
830		δCH asym.
	670– 680	$\nu Ti-Cl$
	450	$\nu Ti-Cl$, effet bathochrome par rapport à $TiCl_4$ 30 cm^{-1}
	380	$\nu Ti-N$

D'après *Nakamoto* [9], le groupement ester dans les composés du type EDTA absorbe aux environs de 1770–1750 cm^{-1} . Ce même groupement lié à différents métaux absorbe dans la région de 1590–1650 cm^{-1} . L'effet bathochrome est donc de 75 à 125 cm^{-1} . Dans notre cas, cet effet est particulièrement important: pour les diamines A avec $n = 2, 3, 4$, nous observons des déplacements moyens des bandes d'absorption $-N-CH_3$ de 155 et 315 cm^{-1} , et pour les triamines B, de 172 et 310 cm^{-1} respectivement.

Les bandes très intenses et bien résolues des spectres des ligands dans la région 1100–1250 cm^{-1} , qu'on attribue à la vibration de valence de la liaison C–N, disparaissent presque totalement dans les spectres des complexes qui présentent alors une forte absorption dans la région 800–1000 cm^{-1} .

Relevons encore que dans les triamines libres, la bande due au groupement central $N-CH_3$, à 2805–2780 cm^{-1} , n'est pas résolue dans les spectres des complexes IX et X.

Dans la plupart des spectres des complexes apparaît une nouvelle bande à 670 cm^{-1} .

Rappelons que, dans le cas du complexe $TiCl_4 \cdot 2$ pyridine, *Fowles & Hoodless* [5] attribuent à la liaison titane-chlore, les deux bandes à 635 et 438 cm^{-1} . Selon ces mêmes auteurs, la bande d'absorption de la liaison titane-azote se trouve en dessous de 400 cm^{-1} . Dans le spectre très bien résolu du complexe $TiCl_4 \cdot 1$ A ($n = 2$), on trouve une bande forte à 360 cm^{-1} qui doit justement correspondre à la vibration de liaison Ti–N.

Dans tous les spectres, il y a apparition d'une bande à 450 cm^{-1} environ souvent mal résolue, parfois dédoublée; elle se présente dans le plupart des cas, faible et large. D'après *Nakamoto* [9], la bande de la liaison ν (Ti–N) se trouve dans cette région.

Pour les complexes $TiCl_4 \cdot$ dithiooxamide (1:1), où la liaison se fait par l'intermédiaire de l'azote, la bande ν (Ti–N) se trouve en moyenne à 490 cm^{-1} [10]. Dans les complexes des triamines, nous remarquons une petite bande à 390 cm^{-1} que *Jain & Rivest* [10] attribuent à la liaison ν (Ti–Cl) du titane possédant le nombre de coordination 6. Pour les spectres des diamines A, seul celui de A ($n = 2$) présente cette bande.

La bande à 780 cm^{-1} attribuée par la littérature à la vibration de $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 4$) est présente dans le cas de la diamine $n = 4$; elle n'est plus résolue dans le complexe correspondant.

Sur la base de ces données, et de l'étude récente du complexe $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EDA}$ [11], nous croyons pouvoir assigner les bandes à 670 et 450 cm^{-1} à la vibration de liaison Ti–Cl, et les bandes à 390 et 360 cm^{-1} , à celle de liaison Ti–N. Dans le spectre de III et IV (diamine $n = 2$), la bande à 520 cm^{-1} attribuée à la liaison N–C–N [11] est bien visible. Dans les autres complexes, elle est faible, large et souvent absente.

En ce qui concerne le spectre du complexe I, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{diamine A}$ ($n = 1$), nous remarquons des bandes à 2770 cm^{-1} et à 2425 cm^{-1} . La première doit être due au groupement N– $(\text{CH}_3)_2$ libre, et la seconde, à celui dont l'azote est lié au titane. Le complexe II (diamine A ($n = 1$), 1:2) présente des bandes à 2710, 2770 et 2425 cm^{-1} .

Dans ces deux cas, les analyses montrent qu'il ne s'agit pas de produits purs; une réaction de substitution n'est pas exclue [8], bien que dans les spectres IR., nous n'ayons trouvé aucune bande dans la région 660–760 cm^{-1} pouvant être attribuée à une liaison C–Cl.

Les complexes du type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = ligand unidenté) peuvent avoir une structure *trans* (symétrie D_{4h}) ou *cis* (symétrie C_{2v}); par contre, pour les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ (L = ligand bidenté) seule une structure *cis* semble être possible. Le complexe $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EDA}$ possède, en effet, cette configuration [11].

Par analogie, nous pensons que le ligand dans le complexe III se trouve aussi occuper des positions en *cis*. Il est intéressant de relever qu'avec la diamine A ($n = 2$), le composé d'addition 1:2 ne se forme pas. Le ligand semble posséder, dans ce cas, les qualités stéréochimiques idéales pour former un complexe octaédrique dans lequel deux sommets de l'octaèdre sont occupés par les deux atomes d'azote. La stabilité du complexe et la bonne résolution du spectre IR. pourraient indiquer que l'amine, dans une telle structure, n'est soumise à aucune force de torsion.

Pour les composés V et VII, en raison de l'allongement de la chaîne entre les deux atomes d'azote, on peut admettre soit la structure octaédrique *cis*, soit une structure dimère dioctaédrique $2\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diamine A. L'instabilité de ces composés nous fait cependant opter pour la première structure dans laquelle la molécule d'amine doit subir une force de torsion plus grande.

En ce qui concerne les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diamine A ($n = 3$ et 4), ils pourraient avoir une structure analogue à celle décrite par Clark *et coll.* [12] dans le cas des composés $\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diarsine qui possèdent une symétrie D_{2d} et une structure triangulaire-dodécaédrique consistant en deux tétraèdres emboîtés, le premier (celui de TiCl_4) aplati et le second (celui de TiAs_4) allongé. Dans notre cas, le titane aurait donc un nombre de coordination de 8 (les 8 liaisons hybrides seraient du type $d^4 sp^3$).

Pour les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot 1$ triamine B ($n = 2$ et 3), nous avons certainement à faire à la configuration octaédrique classique avec une très forte distorsion de l'amine, d'où l'instabilité considérable. Quant à la participation de l'atome d'azote central à la formation du complexe, nous croyons qu'elle est très faible.

Une structure dans laquelle le titane aurait un nombre de coordination de 6 nous semble peu probable. En effet, dans ce cas, un seul atome d'azote par molécule de ligand serait mis à contribution dans le complexe. Le spectre IR. devrait par conséquent montrer les bandes des groupements non engagés dans la liaison coordinative.

Nous remercions le *Fonds national de la recherche scientifique* de l'aide financière accordée.

Partie expérimentale. – 1. *Produits de départ:* La diamine A ($n = 2$), $TiCl_4$ ainsi que les solvants utilisés sont des produits du commerce (*Fluka*). Ils ont été séchés suivant les méthodes habituelles et distillés avant l'emploi.

Les autres amines ont été préparées d'après [13] (diamine A, $n = 1$), [14] (diamine A, $n = 3$), et [15] (diamine A, $n = 4$, triamines B, $n = 2$ et $n = 3$).

2. *Préparation des complexes:* A une quantité connue de $TiCl_4$, dissous dans 20 ml de solvant anhydre (benzène pour les diamines et heptane pour les triamines), on ajoute goutte à goutte en 40 à 60 min. à 5–10° la quantité, indiquée dans le tableau, d'amine dissoute dans le même solvant. Un précipité se forme immédiatement. Après 10 minutes d'agitation, on laisse reposer une nuit à 5°. La filtration, le lavage par le même solvant et le séchage sous vide sont effectués dans une boîte à gants sous azote et à l'abri de l'humidité.

3. *Méthodes analytiques:* Titane et chlore: voir [16]. Amines: dosage par acidimétrie après hydrolyse alcaline et extraction à l'éther.

4. *Spectres IR.:* enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer*, modèle 521.

Les spectres des ligands ont été déterminés sur des films capillaires ou de 0,025 mm d'épaisseur (fenêtre de KBr ou CsBr); les spectres des complexes, en pastille de KBr (concentration: 0,5–1%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VIII* communication: *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv. 53*, 1491 (1970)
- [2] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia 24*, 271 (1970).
- [3] *K. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv. 50*, 1120 (1967).
- [4] *G. S. Rao*, *Z. anorg. all. Chem. 304*, 176 (1960).
- [5] *G. W. H. Fowles & R. A. Hoodless*, *J. chem. Soc. 1963*, 33.
- [6] *J. H. Clark*, *J. chem. Soc. 1963*, 1377.
- [7] *R. D. Hill & J. H. Meakins*, *J. chem. Soc. 1958*, 760.
- [8] *M. Antler & A. W. Laubengayer*, *J. Amer. chem. Soc. 77*, 5250 (1955).
- [9] *K. Nakamoto*, «*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*», Wiley & Sons, New-York 1963.
- [10] *S. C. Jain & R. Rivest*, *J. inorg. nucl. Chemistry 29*, 2792 (1967).
- [11] *F. J. Ashley & E. G. Torrible*, *Canad. J. Chemistry 47*, 167 (1969).
- [12] *R. J. H. Clark, J. Lewis, R. S. Nyholm, P. J. Pauling & G. B. Roberson*, *Nature 192*, 222 (1961).
- [13] *L. Henri*, *Bull. Acad. Roy. Belg. 26*, 203 (1893).
- [14] *J. Clarke*, *J. chem. Soc. 103*, 16, 99 (1913).
- [15] *A. Marxer & K. Miescher*, *Helv. 34*, 927 (1951).
- [16] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv. 50*, 1080 (1967).

179. Pyramidal Inversion in Cyclic Sulfonium Salts ¹⁾

by **A. Garbesi, N. Corsi²⁾** and **A. Fava**

Laboratoire de Chimie Organique, Ecole de Chimie de l'Université, Genève, Switzerland

(24. VII. 70)

Summary. 5- and 6-membered cyclic sulfonium salts carrying methyl substituents on the ring have been synthesized and partially resolved. These salts undergo thermal stereomutation at rates which are 10^8 times lower than that of non-cyclic sulfonium cations. Very stringent evidence is presented that racemisation or, where the case may be, epimerisation takes place by pyramidal inversion of the sulfur atom.

1) Financial support of the 'Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique' is gratefully acknowledged (Grant No. 5202.2).

2) Istituto di Chimica Generale, Università di Pisa, Italy.