

Preliminary communication

REDUCTION DES HALOGENURES DE TITANE(IV) PAR LES METAUX: UNE NOUVELLE METHODE DE SYNTHÈSE DE $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ET DE $\text{CpTi}(\text{C}_7\text{H}_7)$

B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET et M. BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, II, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris (France)

(Reçu le 11 septembre 1975)

Summary

Reduction of titanium chlorides by a selected metal (aluminium, zinc, magnesium), in the presence of an appropriate ligand, seems to be a general method of synthesising low oxidation state titanium complexes. The reduction of Cp_2TiCl_2 in THF by aluminium under one atmosphere pressure of carbon monoxide gives $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ in quantitative yields.

Introduction

La plupart des réactions décrites pour la synthèse des complexes de titane $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [1-4] et $\text{CpTi}(\text{C}_7\text{H}_7)$ [5] ($\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$) consistent à faire réagir initialement un organométallique RM ($\text{M} = \text{MgX}$ ou un métal alcalin) sur un halogénure de titane, faisant ainsi intervenir intermédiairement un composé de titane renfermant des liaisons σ métal-carbone. Les premiers résultats de cette étude montrent que ces complexes de titane sont préparés aussi par réduction, en présence du ligand, de l'halogénure de titane au moyen d'un métal approprié (aluminium, zinc, magnésium), ce qui représente une amélioration importante dans leur préparation.

Partie expérimentale

En l'absence d'oxyde de carbone, les réactions sont effectuées sous atmosphère d'argon. Les solvants sont déshydratés et désoxygénés avant utilisation selon les techniques habituelles.

1. Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ par réduction de Cp_2TiCl_2 au moyen de l'aluminium (zinc, magnésium)

5g de Cp_2TiCl_2 , un excès de limaille d'aluminium et 50 ml de THF sont

introduits dans un récipient relié à une jauge graduée de 2 litres renfermant l'oxyde de carbone. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant une dizaine d'heures à la température ordinaire. L'addition d'une petite quantité de chlorure mercurique active l'aluminium [6] et facilite le démarrage de la réaction. Le volume final de CO absorbé correspond à 2 CO/Ti. Le dosage de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ dans le milieu réactionnel par addition d'une solution d'iode dans le toluène et mesure du volume de CO dégagé [1] montre que la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est pratiquement quantitative. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est extrait de la solution par filtration de celle-ci sur une colonne garnie d'alumine (alumine neutre PROLABO) de 4 cm de diamètre et 6 cm de hauteur qui retient le chlorure d'aluminium formé au cours de la réaction. La colonne est lavée avec 50 ml de THF afin de récupérer le maximum de complexe carbonyle. L'ensemble des filtrats est ensuite évaporé sous vide fournissant 4,1 g de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, soit un rendement de 87% par rapport au titane mis en jeu.

L'aluminium peut être remplacé par le zinc ou le magnésium. Cependant, dans le cas du magnésium, la réaction est difficilement contrôlable: la réaction, trop rapide, entraîne un échauffement du milieu réactionnel et il ne se forme plus de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$.

Le complexe (π -indényle) $_2\text{TiCl}_2$ réagit de la même façon que Cp_2TiCl_2 et conduit au complexe carbonyle correspondant [4] en solution, mais aucun produit cristallisé n'a pu être isolé.

2. Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ à partir de $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [7] est obtenu en solution par addition, à -20°C , de 20 mmoles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ dans 20 ml d'éther éthylique à une suspension de 4.3 g de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ dans 50 ml d'éther. La solution est ensuite lentement réchauffée à la température ordinaire sous atmosphère d'oxyde de carbone. L'absorption d'oxyde de carbone dure environ deux heures et s'arrête pour 1.4 CO/Ti. La solution résultante est filtrée, évaporée sous vide, et le résidu repris par 100 ml d'heptane. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est extrait par chromatographie sur alumine [4] avec un rendement de 1.6 g soit 34% par rapport au titane initialement mis en jeu.

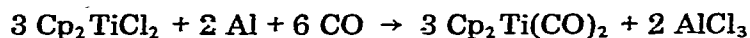
3. Préparation de $\text{CpTi}(\text{C}_7\text{H}_7)$

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'une ampoule à brome, sont soumis à agitation 10 ml de THF, du magnésium en copeaux en excès et 2.5 ml de cycloheptatriène. Une solution de 3 g de CpTiCl_3 dans 40 ml de THF est ajoutée au moyen de l'ampoule à brome en une heure, puis le milieu réactionnel est agité pendant trois heures à la température ordinaire. Le THF est ensuite évaporé sous vide et le résidu lavé avec du pentane. La sublimation du résidu sec (120°C , 10^{-3} mmHg) permet d'obtenir 1.1 g de $\text{CpTi}(\text{C}_7\text{H}_7)$, soit un rendement de 40% par rapport au titane.

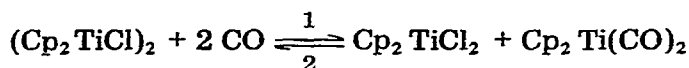
Réduction de Cp_2TiCl_2 par l'aluminium en présence de CO

La réduction de Cp_2TiCl_2 par l'aluminium sous atmosphère inerte [6] conduit à $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$. Par ailleurs, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ réagit sur Cp_2TiCl_2 pour donner $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ [8]. Aussi, le milieu réactionnel ne commence à absorber l'oxyde de

carbone qu'après réduction complète du titane(IV) initial en titane(III). La réaction s'écrit finalement:



Cette réaction s'explique facilement, bien que Al et CO pris séparément soient sans action apparente sur $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ [6, 9], si l'on suppose un équilibre de dismutation du titane(III) en présence de CO:



La présence d'un excès d'aluminium qui réduit Cp_2TiCl_2 en $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ empêche la réaction inverse 2 déjà connue [8].

L'action de RMgX (ou RLi) sur CpTiCl_2 qui fournit les produits de dismutation $\text{CpTiR}_3 + \text{Ti}^{\text{II}}$ [10], révèle une instabilité du titane(III) et fournit un argument en faveur de l'hypothèse précédente. Est également en accord avec cette hypothèse le fait que $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ réagit rapidement avec l'oxyde de carbone pour donner $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ avec un rendement inférieur à 50%: la moitié du titane serait perdue sous la forme d'un composé de titane(IV), seule l'autre moitié pouvant donner naissance au complexe carbonyle.

Réduction de CpTiCl_3 par Mg en présence de cycloheptatriène

La réduction de CpTiCl_3 par l'aluminium ou le magnésium dans le THF en présence d'oxyde de carbone n'a pas permis de mettre en évidence l'existence d'un complexe carbonyle de titane autre que $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Par contre, la réduction de CpTiCl_3 par le magnésium en présence de C_7H_8 permet de préparer $\text{CpTi}(\text{C}_7\text{H}_7)$ plus simplement que par la méthode originale [5].

Une étude est en cours afin d'étudier les possibilités d'extension de cette méthode de synthèse, utilisée auparavant uniquement pour la préparation des complexes $(\pi\text{-Ar})\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ [11], à d'autres composés de coordination du titane de faible degré d'oxydation.

Bibliographie

- 1 J.G. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1287.
- 2 R.H. Marvich et H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2046.
- 3 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) C5.
- 4 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 199.
- 5 H.O. van Oven et H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 159.
- 6 R.S.P. Coutts, P.C. Wailes et R.L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 375.
- 7 J.H. Teuben et H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 313.
- 8 C. Floriani et G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. D*, (1973) 1954.
- 9 M.L.H. Green et C.R. Lucas, *J. Chem. Soc. D*, (1972) 1000.
- 10 M.L.H. Green et C.R. Lucas, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) 259.
- 11 S. Pasynkiewicz, R. Giezyński et S. Dzierzgowski, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 203, et références citées.