

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 321—326
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET ETUDE DES COMPLEXES $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4]\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ PRESENTANT UN PONT ENTRE DEUX LIGANDS CYCLOPENTADIENYLES

A. DORMOND, OU-KHAN et J. TIROUFLET

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 20 novembre 1975)

Summary

The complex $(\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (I) can be obtained unambiguously starting from the corresponding bridged titanocene dichloride. Attempts to synthesize the isomeric compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{di-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)$ (I') by the action of a convenient bridged dianion on $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ afford several compounds, one of them is the complex I. The possibility of interconversion of these complexes by a fluctuational process is discussed.

Résumé

Le complexe $(\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (I) peut être obtenu sans ambiguïté au départ du dichlorure de titanocène ponté correspondant. Des essais de synthèse des complexes isomères correspondants $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Ti}(\text{di-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)$ (I') par action du dianion ponté convenable sur $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ont conduit à plusieurs composés dont le complexe I. On présente une discussion sur l'interconversion de ces complexes par un processus fluctuant.

Introduction

La non-rigidité stéréochimique est une propriété générale des dérivés σ -cyclopentadiényles des métaux de transition [1—3]. Elle a été mise en évidence en particulier sur le complexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ [4]. Pour ce composé le signal RMN des protons du groupe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ est invariant avec la température, mais le signal des protons du groupe $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ varie considérablement.

Dans les dérivés de ce type, il n'y a par contre, en général, aucune manifestation d'un échange des deux cycles $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, même à des températures de l'ordre de 125°C.

La situation apparaît différente pour le tétracyclopentadiényltitane [5]. L'état instantané de la molécule correspond à la structure $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}(\eta^1\text{-Cp})_2$, mais au delà de 38°C , il y a coalescence des signaux $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [6]. Cette possibilité indique dans ce cas la présence d'une permutation η^1, η^5 des groupes cyclopentadiényles.

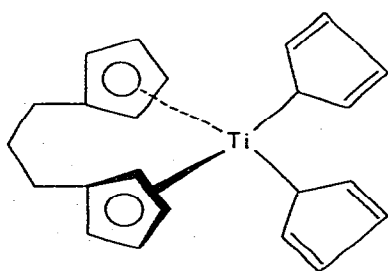
Cette permutation peut être attribuée à la configuration particulière (à 16 électrons) du tétracyclopentadiényltitane qui présente une orbitale vacante de faible énergie. Cette orbitale peut être utilisée pour stabiliser un état de transition dans lequel un groupe C_5H_5 serait lié au titane par des liens intermédiaires entre ceux d'un système $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ et ceux d'un système $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (du type $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$) [7].

Dans des publications récentes, nous avons par ailleurs étudié les réactions de redistribution des coordinats cyclopentadiényles dans la série des dichlorures de titanocène substitués pour tenter de déceler le mécanisme de l'échange des coordinats [8,9]. Lorsqu'on oppose un anion cyclopentadiényle substitué $\text{Cp}''\text{Li}$ aux dichlorures de titanocène dissymétriques du type $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp}')\text{-TiCl}_2$ ou aux dichlorures symétriques $(\eta^5\text{-Cp}')_2\text{TiCl}_2$, on isole en général, après traitement ultime par HCl , tous les produits de redistribution prévisibles.

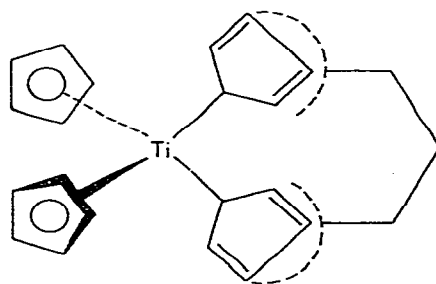
Par contre, si on oppose au dichlorure ponté (di- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$)- TiCl_2 le réactif organolithien dérivé du diméthyl-6,6 fulvène ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2\text{-Li}^+$), on ne décèle après réaction et action de HCl aucune trace du produit de redistribution $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2)_2\text{TiCl}_2$.

Ce résultat peut s'interpréter en supposant que le pont triméthylène liant les deux cycles π -liés augmente considérablement la rigidité structurale du complexe intermédiaire et interdit la fluctuation.

Ces remarques nous ont conduit à rechercher des voies d'accès aux deux structures isomères I et I' pour établir si elles sont susceptibles d'existence indépendante ou si l'une des formes se transforme spontanément par échange $\sigma\text{-}\pi$.



(I)



(I')

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été conduites sous atmosphère d'argon U dés-oxygéné et desséché. Les solvants sont conservés sur benzophénone sodium ou LiAlH_4 et distillés directement dans l'appareillage. Le cyclopentadiène monomère est bi-distillé. Le deutérobenzène utilisé comme solvant RMN est pré-

alablement mis en contact avec une partie des cristaux à étudier *, puis distillé sur l'échantillon. La solution est entraînée dans le tube RMN qui est scellé immédiatement.

(di- η^5 -C₅H₄CH₂CH₂CH₂C₅H₄)Ti(di- η^1 -C₅H₅)₂ (I)

A une solution agitée de (di- η^5 -C₅H₄CH₂CH₂CH₂C₅H₄)TiCl₂ (II) [10] 2.89 g (0.01 mol) dans 50 ml de THF, on ajoute à -80°C 1.76 g (0.02 mol) de cyclopentadiénylsodium dissous dans 20 ml de THF.

On laisse remonter la température jusqu'à 0°C. Après 2 h d'agitation, la solution bleu foncé est évaporée à sec. Le résidu huileux est épuisé par 100 ml d'hexane à 25°C. La solution bleue est filtrée, concentrée à 30 ml et refroidie lentement à -80°C. On obtient de 0.5 g à 1 g de cristaux bleu-noir qui sont conservés sous argon.

Des épuisements successifs à l'hexane permettent de recueillir finalement environ 2.7 g de cristaux squillés d'un peu d'huile bleue.

Réaction de I avec CCl₄

Aux cristaux précédents (0.35 g), on ajoute par distillation 2 ml de CCl₄ et agite 1 h à 0°C.

La solution rouge est évaporée et le résidu recristallisé dans le benzène. On obtient 0.21 g du dichlorure II F. 228°C, rdt. 73% et 0.046 g de cristaux jaunes F. 247°C identifiés à l'oxyde de II: [(di- η^5 -C₅H₄CH₂CH₂CH₂C₅H₄)TiCl]₂O par spectroscopie IR et RMN et action de HCl régénérant II, rdt. 18%.

Tentative d'accès à (η^5 -C₅H₅)₂Ti(di- η^1 -C₅H₄CH₂CH₂CH₂C₅H₄) (I')

Préparation de C₅H₅CH₂CH₂CH₂C₅H₅. A une solution agitée de 4.04 g (0.02 mol) de dibromo-1,3 propane dans 20 ml de THF, on ajoute à -80°C en une seule fois 3.52 g (0.04 mol) de cyclopentadiénylsodium dissous dans 30 ml de THF. La température est ramenée lentement à -15°C et la bouillie blanche obtenue est filtrée pour éliminer NaBr. Le solvant est éliminé et l'huile obtenue est utilisée immédiatement.

Dianion C₅H₄⁻CH₂CH₂CH₂C₅H₄⁻. L'huile brute précédente est ajoutée en une seule fois à une suspension agitée de 0.72 g (0.015 mol) de NaH dans 20 ml de THF, à température ambiante. Après disparition totale de NaH (24-36 h), on évapore la moitié du THF et le remplace par 20 ml d'hexane. On refroidit en agitant à -80°C. Le sel du dianion apparaît sous forme d'une poudre blanche restant en suspension.

La suspension est transvasée à -80°C, décantée et le précipité lavé à l'hexane est séché puis redissous dans 20 ml de THF.

Réaction du dianion avec Cp₂TiCl₂. A la solution de dianion refroidie et agitée, on ajoute 2.49 g (0.01 mol) de Cp₂TiCl₂ séché et dégazé. La température est maintenue à -30°C pendant 1 h, et on laisse réchauffer lentement à 0°C. La solution bleu foncé est évaporée à sec et l'huile obtenue est dissoute dans l'hexane.

Par concentration et refroidissement, on obtient environ 1 g de cristaux huileux bleu-noir.

* On élimine ainsi les traces d'eau et d'oxygène souillant le deutérobenzène.

Action de CCl_4 . On opère comme précédemment sur la totalité du produit de réaction extrait à l'hexane.

Le mélange est dosé par spectroscopie RMN. Il contient 30% de Cp_2TiCl_2 et 70% de dichlorure ponté II.

Complexe ($\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$) $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (III)

Ce complexe a été préparé à fin de comparaison avec le dérivé di σ -cyclopentadiényle correspondant.

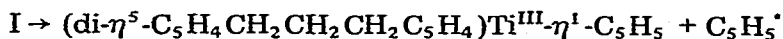
A une solution benzénique agitée de 0.2 g du dichlorure II, on ajoute goutte à goutte une solution 0.55 M de PhLi dans l'éther et suit la réaction par CCM. Quand tout II a disparu, le brut réactionnel est filtré, évaporé à sec et chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant éther/éther de pétrole 1 : 9). Une recristallisation dans le pentane donne 0.17 g de cristaux jaunes (rdt. 66%) F. 156°C.

Discussion

L'authenticité de la structure I pour le complexe obtenu lorsqu'on oppose le dichlorure ponté au cyclopentadiénylsodium ne semble pas discutable.

On observe en effet une analogie profonde entre le spectre RMN du composé I et celui de son analogue diphénylé (Tableau 1).

Le spectre du dérivé I traduit une différenciation indiscutable entre les protons η^5 et les protons η^1 , et ce résultat montre que la structure I ne présente pas de possibilités de fluctuation des ligands η^5 et η^1 à la température ordinaire. Un chauffage à 80°C pendant 30 min n'apporte pas de modifications sensibles, mais si on abandonne un échantillon de I pendant plusieurs semaines à la lumière, à température ambiante, on observe un élargissement progressif des pics. Cet élargissement correspond vraisemblablement à une transformation progressive en un composé du titane(III) paramagnétique selon un processus de rupture analogue à celui signalé pour des complexes semblables [11] :



La rigidité structurale du complexe I (pour ce qui concerne tout au moins l'impossibilité de l'interconversion η^5 , η^1) doit entraîner une différenciation nette du comportement des liens η^5 et η^1 vis à vis des réactifs chimiques. L'action de HCl devrait conduire au seul dichlorure ponté II. En fait, cette réaction donne effectivement environ 60% du dichlorure II. Il se forme plusieurs produits

TABLEAU 1

SPECTRES RMN(^1H) COMPARES DU COMPOSE (I) ET DU COMPLEXE ($\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4$) $\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)_2$ (δ , ppm/TMS)

m = multiplet; t = triplet. Les intensités relatives correspondent aux valeurs théoriques. Dans l'échantillon I analysé un pic parasite de faible amplitude apparaît à δ 5.95 ppm. Il est attribuable vraisemblablement à des traces de produits d'oxydation.

	Pont	Ligand η^5	Ligand η^1
Dérivé diphénylé	1.8 (m)	5.36 (t) et 5.72 (t)	6.99
Complexe I	1.6 (m)	5.00 (t) et 6.50 (t)	6.15

secondaires non identifiés, mais nous n'avons décelé aucune trace du dichlorure de titanocène $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$ parmi ces produits secondaires.

L'action de CCl_4 est nettement plus sélective. Elle réalise une coupure instantanée et quantitative des liaisons $\text{Ti}-\eta^1\text{-Cp}$. Cette réaction procède vraisemblablement selon un mécanisme radicalaire [12] et CCl_4 n'attaque ni les liaisons $\text{Ti}-\eta^5\text{-Cp}$, ni les liaisons $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{OR}$ ou $\text{Ti}-\text{R}$ dans les conditions expérimentales [13].

Toutes les réactions que nous avons effectuées en opposant CCl_4 aux complexes I nous ont fourni uniquement le dichlorure ponté (II), souillé seulement de traces de l'oxyde $[(\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiCl}]_2\text{O}$. Nous n'avons pu déceler dans ces conditions la formation de Cp_2TiCl_2 provenant d'une éventuelle fluctuation $\eta^1-\eta^5$. Rappelons que, dans les mêmes conditions, les molécules $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ susceptibles de fluctuation, fournissent tous les dichlorures de redistribution [13].

Les résultats relatifs à la préparation et à la caractérisation du complexe I' apparaissent moins nets.

Remarquons tout d'abord que le produit normalement attendu en opposant Cp_2TiCl_2 au dianion $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)^{2-}$ peut en principe être un mélange de plusieurs isomères qui diffèrent par la position relative du pont triméthylène et des sites d'attache des deux noyaux cyclopentadiényles σ -liés.

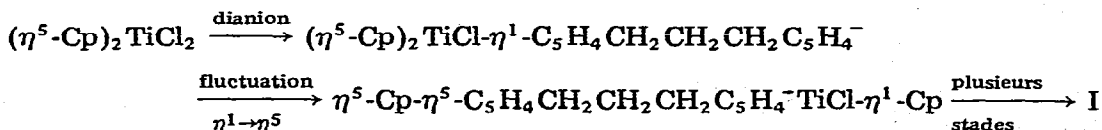
L'analyse RMN du mélange obtenu montre tout d'abord l'existence du complexe I dans ce mélange (signaux à 1.6, 5.00, 6.15 et 6.5 * ppm). L'existence d'un deuxième massif de protons méthyléniques (vers 2.5 ppm) suggère l'existence dans le mélange d'un complexe possédant effectivement un pont triméthylène entre deux ligands σ -liés du type I'.

Mais la présence effective des deux complexes I + I' dans le mélange est démontrée au mieux par l'action de CCl_4 . L'action de CCl_4 sur le mélange conduit en effet finalement à 30% de Cp_2TiCl_2 et à 70% de $(\text{di-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiCl}_2$.

Après un mois de repos, le spectre RMN du mélange montre un élargissement des pics, mais la coupure par CCl_4 conduit sensiblement au même résultat qu'un échantillon fraîchement préparé (35% de Cp_2TiCl_2 et 65% du dichlorure ponté).

Ce dernier résultat autorise à conclure que, ultérieurement au temps de fin de réaction, il n'existe pas de fluctuation qui transforme I' en I bien que, selon toute vraisemblance, la forme I doive être thermodynamiquement la plus stable.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour interpréter la formation du complexe I au cours de la réaction qui devrait conduire au seul complexe I'. On peut par exemple envisager une série de transformations du type:



On remarquera qu'un tel schéma ne postule à aucun stade la fluctuation η^1 , η^5 d'un complexe diponté entre les deux ligands cyclopentadiényles σ -liés.

Nous indiquerons enfin qu'on ne peut supposer a priori que la permutation

* Le signal à 6.5 ppm est intégré dans un massif plus complexe.

des ligands η^1 et η^5 se produira de la même façon dans un complexe effectivement isolé $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti-}\eta^1\text{-Cp}'_2$ et dans le système chimique ($\eta^5\text{-Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{Cp}'\text{Li}$) susceptible de lui donner naissance. On sait en effet que les complexes du type $\eta^5\text{-Cp}_2\text{TiPh}_2$ sont susceptibles d'attaque nucléophile par PhLi pour conduire à un anion complexe à 18 électrons:



et on a montré que l'anion $[\text{Cp}_2\text{TiPh}_3]^-$ subit une décomposition ultérieure pour conduire à $\eta^5\text{-CpTiPh}_2$, CpLi et Ph^\cdot [14].

Dans la série qui nous concerne, les anions à 18 électrons seraient du type $[\text{Cp}_4\text{Ti-}\eta^1\text{-Cp}']^-$ et la permutation pourrait opérer à la suite d'une fluctuation à ce stade, ou consécutivement à un équilibre du type:



Nous avons effectivement observé que les produits finaux d'une réaction susceptible de donner intermédiairement le complexe $\text{Cp}_2\text{Cp}'_2\text{Ti}$ sont différents selon le système chimique de départ ($\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + 2 \text{Cp}'\text{Na}$ ou $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2 + 2 \text{CpNa}$).

L'analyse critique de ces derniers résultats sera publiée ultérieurement.

Bibliographie

- 1 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, 1972, p. 759.
- 2 F.A. Cotton et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7523.
- 3 C.H. Campbell et M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1318.
- 4 M.J. Bennett Jr., F.A. Cotton, A. Davidson, J.W. Faller, S.J. Lippard et S.M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371.
- 5 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. de Boer et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3592.
- 6 J.L. Calderon, F.A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3587.
- 7 J. Tirouflet et G. Jaouen, *Act. Chim.*, 4 (1975) 6.
- 8 A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1207.
- 9 A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 389.
- 10 M. Hillman et A.J. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 123.
- 11 F.W. Siegert et H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 141.
- 12 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva et L.I. Vishinskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1961) 2667.
- 13 A. Dormond et J.P. Letourneux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- 14 V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, V.B. Shur, L.A. Fyodorov et M.E. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 103.