

Journal of Organometallic Chemistry, 117 (1976) 27–33
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE THEORIQUE DE COMPLEXES DERIVES DU TITANE

I. COMPARAISON DES MOLECULES MX_4 , MX_3^+ , MX_3^- et MX_3^- (M = C, Si et Ti) ET ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES CYCLOPENTADIENYLES

M. CHAILLET, J. ARRIAU,

*Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, Avenue Philippon,
 64016 Pau (France)*

D. LECLERC, T. MAREY et J. TIROUFLET *

*Laboratoire de Polarographie Organique (L.A. 33 associé au C.N.R.S.), 6, boulevard
 Gabriel-21000 Dijon (France)*

(Reçu le 19 février 1976)

Summary

Titanium compounds TiX_4 , TiX_3^+ , TiX_3^- and TiX_3^- (X = H and Cl) are studied theoretically and compared to the analogous carbon and silicon compounds. Geometrical differences appear, especially between MX_3^+ cations. Some theoretical results are also given for $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiX}_3$ and $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiX}_2^+$ (X = H and Cl).

Résumé

Les entités TiX_4 , TiX_3^+ , TiX_3^- et TiX_3^- (X = H et Cl) sont étudiées théoriquement et comparativement aux molécules analogues dérivées du carbone et du silicium. Des différences géométriques apparaissent spécialement entre les cations MX_3^+ . On donne également quelques résultats théoriques concernant $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiX}_3$ et $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiX}_2^+$ (X = H et Cl).

Introduction

Dans une mise au point sur la chimie des organométalliques des métaux de transition, le concept de "mémoire stéréochimique" a été proposé [1]. Ce concept suppose que dans une réaction d'échange de ligands, un processus dissociatif ne conduit pas directement à un état de transition plan, mais génère tout d'abord une entité non plane qui conserve la géométrie initiale et peut se recombiner en l'état avec le nouveau ligand. Dans le cadre d'une étude générale des complexes dérivés du titane, il nous a paru intéressant de voir s'il serait possible

de justifier ce concept à partir de résultats purement théoriques; c'est dans ce but que nous avons effectué une étude comparative des composés du type MX_4 (avec $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ti}$ et $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$), et des entités MX_3 qui en dérivent. Un examen comparatif des données théoriques obtenues et en particulier la détermination des conformations privilégiées des structures étudiées devrait permettre d'interpréter certains résultats expérimentaux.

De nombreux travaux ont été effectués sur des molécules du type MX_4 pour lesquels $\text{M} = \text{C}$ ou Si [2–19]; il sont beaucoup plus rares lorsque $\text{M} = \text{Ti}$ [20].

Conditions de calculs

Pour tous les composés de type MX_4 où $\text{M} = \text{C}$ ou Si , la méthode CNDO/2 a été utilisée dans son formalisme original. Lorsque $\text{M} = \text{Ti}$, nous avons proposé une extension de la méthode CNDO/2 aux éléments de la quatrième période avec une mise au point d'un jeu de paramètres pour l'atome de titane [21]. Rappelons que dans le cadre de cette méthode directement dérivée du travail de Clack [22], nous proposons de différencier les exposants orbitaux $4s$ et $4p$ de l'élément de transition ainsi que les paramètres de liaison β calculés à partir de la formulation de Wolfsberg–Helmholtz [23]:

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2 (K_{\mu} I_{\mu} + K_{\nu} I_{\nu}) S_{\mu\nu}$$

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2 (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) S_{\mu\nu}$$

Les valeurs que nous avons retenues sont les suivantes:

| orbitale | exposant | β (eV) |
|----------|----------|--------------|
| 4s | 1.27 | -15.4 |
| 4p | 0.6 | -7.7 |
| 3d | 2.24 | -21.8 |

Pour les structures de type MX_4 nous avons envisagé les deux conformations: plan carré (D_{4h}) et tétraédrique (T_d). Pour les entités dérivées citées plus haut, on retiendra une conformation soit plane, soit pyramidale. L'angle θ formé par deux liaisons MX dépend de la nature de M et de X mais également de la charge de l'entité étudiée. Dans tous les cas, les longueurs des liaisons $\text{M}-\text{X}$ ont été extrapolées à partir de données relatives à des composés voisins ou prises dans les tables. Elles sont reportées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
LES LONGUEURS DES LIAISONS $\text{M}-\text{X}$

| | M—X | | | | | |
|---------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | C—H | C—Cl | Si—H | Si—Cl | Ti—H | Ti—Cl |
| l (Å) | 1.086 | 1.635 | 1.48 | 2.02 | 1.628 | 2.36 |

Enfin, toutes les fois que le dérivé étudié contient soit $M = \text{Si}$, soit $X = \text{Cl}$, soit les deux en même temps, nous avons utilisé deux types de calculs: l'un avec la base *spd* où toutes les orbitales de valence sont prises en considération, l'autre avec la base *sp* pour laquelle les orbitales de polarisation ne sont pas introduites dans le calcul.

Résultats et discussion

Pour chacune des structures étudiées, on a cherché la conformation privilégiée correspondant à l'angle θ qui conduit à l'énergie minimale. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2 et la Fig. 1.

L'examen de ces résultats montre que, quelle que soit la base d'orbitales atomiques retenue pour le calcul, la nature de la conformation privilégiée n'est pas modifiée; toutefois, la valeur numérique de l'angle θ dépend étroitement de la base choisie.

Ainsi, pour CCl_3^- par exemple (cf. Tableau 2), que le calcul soit effectué en base *sp* ou *spd*, la structure privilégiée est pyramidale, mais l'angle θ calculé est différent (base *sp*, $\theta = 109.7^\circ$; base *spd*, $\theta = 78^\circ$).

TABLEAU 2

L'ANGLE θ OPTIMAL DES COMPOSES M-X AVEC L'ENERGIE TOTALE ATOMIQUE, EN COMPARAISON AVEC LES DONNEES DE LA LITTERATURE

| Entité | Valeur optimale de θ ($^\circ$) | | Angle cité dans la littérature | | Energie totale atomique (u.a.) | |
|-----------------------|--|-----------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------|
| | Base <i>sp</i> | Base <i>spd</i> | Valeur ($^\circ$) | Réf. | Base <i>sp</i> | Base <i>spd</i> |
| CH_4 | tétraèdre | | | | -10.1139 | |
| CH_3^+ | 120 | | 120 | 2,3,4 | -8.6677 | |
| CH_3^\cdot | 120 | | 119.7-120 | 5-11 | -9.1161 | |
| CH_3^- | 106.6 | | 116 | 2,3,4 | -9.0721 | |
| CCl_4 | tétraèdre | tétraèdre | | | -70.7901 | -71.8980 |
| CCl_3 | 120 | 73 | 120 | 15 | -54.6249 | -55.3392 |
| CCl_3^\cdot | 117.9 | 75 | 109.5-111 | 5,10,12, | -54.9702 | -55.7400 |
| CCl_3^- | 109.7 | 78 | | 14,16,18 | -55.0138 | -55.8212 |
| SiH_4 | tétraèdre | tétraèdre | | | -6.8301 | -7.042 |
| SiH_3^+ | 120 | 120 | 120 | 15 | -5.7239 | -5.8567 |
| SiH_3^\cdot | 109.2 | 106 | 113 | 5,7,11,15-17 | -6.0739 | -6.2286 |
| SiH_3^- | 97.9 | 93.3 | 102 | | -6.1230 | -6.2902 |
| SiCl_4 | tétraèdre | tétraèdre | | | -68.5549 | -69.8402 |
| SiCl_3^+ | 120 | 120 | 120 | 16 | -52.0687 | -53.0095 |
| SiCl_3^\cdot | 108.5 | 106.7 | 109.4 | 16,19 | -52.3990 | -53.3376 |
| SiCl_3^- | 103.5 | 61.3 | | | -52.4882 | -53.6060 |
| TiH_4 | | tétraèdre | | | | -6.6140 |
| TiH_3^+ | | 88.1 | pyramidal | 20 | | -5.5634 |
| TiH_3^\cdot | | 101.0 | | | | -5.8814 |
| TiH_3^- | | 117.2 | | | | -5.8481 |
| TiCl_4 | tétraèdre | tétraèdre | | | -68.2178 | -68.2730 |
| TiCl_3^+ | 94 | 53 | | | -51.6863 | -51.9956 |
| TiCl_3^\cdot | 102.90 | 96.64 | | | -52.1137 | -52.1553 |
| TiCl_3^- | 119.1 | 111.4 | | | -52.2490 | -52.2797 |

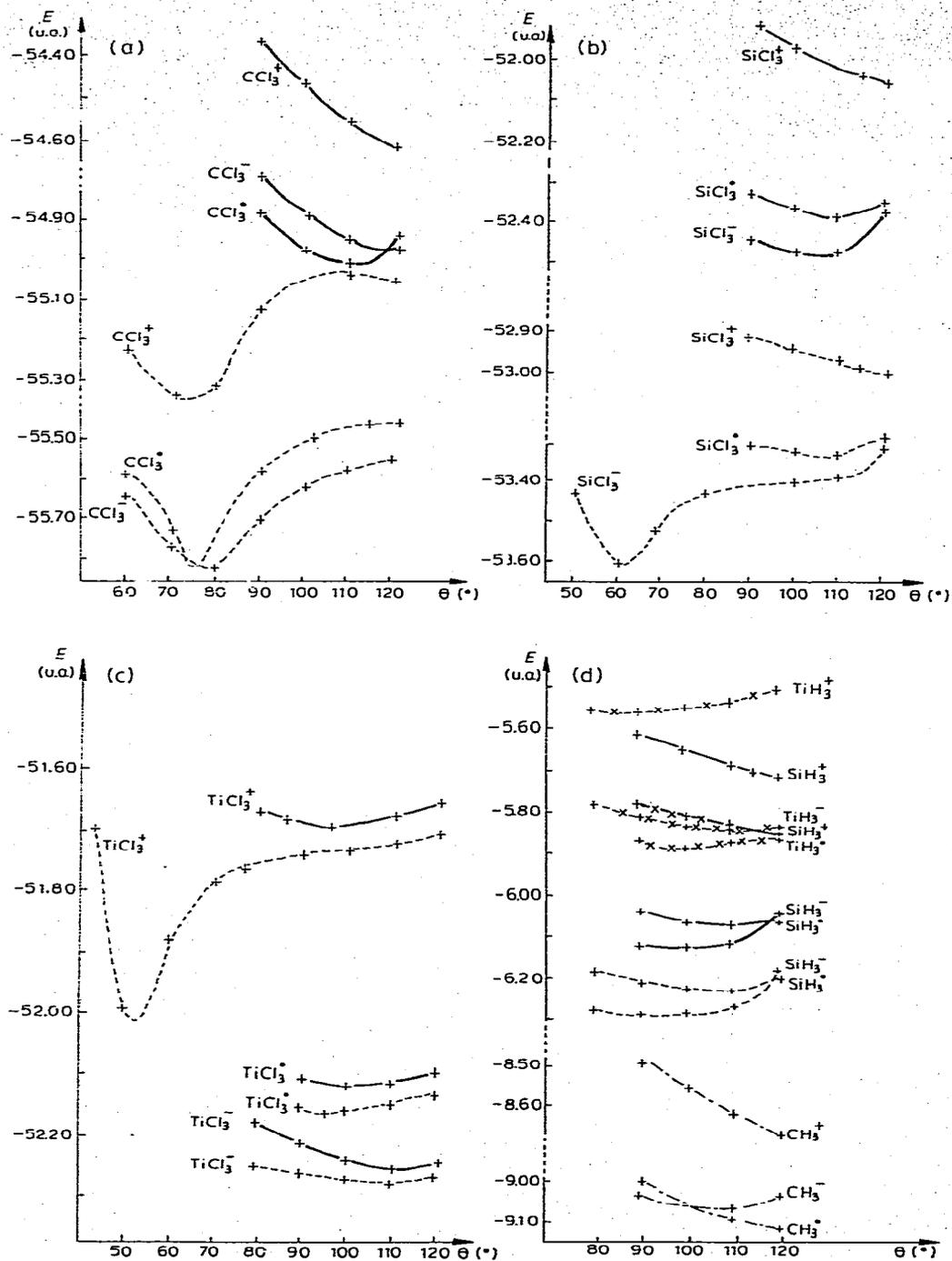


Fig. 1. La recherche de la conformation privilégiée correspondant à l'angle θ qui conduit à l'énergie minimale. (a) CCl_3 , ——— base sp , - - - - - base spd . (b) SiCl_3 , ——— base sp , - - - - - base spd . (c) TiCl_3 , ——— base sp , - - - - - base spd . (d) MH_3 , - - - - - C base sp , ——— Si base sp , - - - - - Si base spd , - X - X - Ti base spd .

On remarquera d'autre part que dans certain cas (pour CCl_3^+ par exemple) la base *spd* fournit un angle nettement différent de l'angle expérimental alors que la base *sp* donne une valeur en accord avec l'angle réel.

Cette anomalie montre que la paramétrisation originale proposée pour la base *spd* n'est pas adaptée. On doit en conclure qu'il est alors préférable de travailler dans une base minimale plutôt que d'introduire des orbitales *d*. On sait d'ailleurs que, d'une façon générale, les orbitales de polarisation sont mal exprimées en base *spd*. En particulier, les orbitales de polarisation du chlore jouent un rôle trop important par rapport à l'encombrement stérique de cet atome.

D'une manière générale et quel que soit le type d'approximation retenu, le calcul met en évidence les résultats suivants:

- toutes les molécules MX_4 existent préférentiellement dans la conformation tétraédrique,
- les cations CX_3^+ et SiX_3^+ sont plans alors que TiX_3^+ est pyramidal,
- les radicaux sont pyramidaux, à l'exception de $\text{CH}_3\cdot$,
- les anions sont tous dans la conformation pyramidale,
- l'angle θ privilégié dépend de la nature de l'atome central et de celle du ligand,
- le classement relatif de l'énergie totale des formes moléculaires et ioniques est identique quel que soit M: cation < radical < anion < molécule; il faut noter une exception lorsque M = C et X = H; on a alors: cation < anion < radical < molécule.

Les résultats exposés plus haut montrent que la conformation privilégiée des entités étudiées dépend à la fois de la nature de l'atome central et de celle du ligand. L'utilisation de la partition bicentrique de l'énergie totale dans la méthode CNDO/2 initialement proposée par Pople [24] et ultérieurement reprise par Leibovici [25] et Liotard [26], peut permettre une analyse plus détaillée, en mettant en évidence les interactions responsables des variations énergétiques. Quelle que soit l'entité prise en considération (MX_4 , MX_3^+ , MX_3^-), on note les résultats suivants: il apparaît une corrélation linéaire entre l'énergie totale de l'entité et l'énergie totale du ligand X (coefficient de corrélation 0.972 et pente voisine de 5); par contre, on n'observe pas de corrélation linéaire entre l'énergie totale de l'entité et l'énergie de la liaison M—X (coefficient de corrélation 0.280).

L'analyse de la partition bicentrique de l'énergie n'a pas été faite pour les radicaux; l'examen de la Fig. 1 et du Tableau 2 semble montrer que contrairement aux résultats précédents, c'est la nature de l'atome central qui joue le rôle prépondérant dans la détermination de la conformation du composé. On devrait donc attendre, dans une analyse identique à celle présentée ici, une corrélation entre l'énergie totale et l'énergie de l'atome central.

Influence de la substitution d'un ligand X par un cyclopentadiényle dans les dérivés du type MX_4

Nous avons utilisé la longueur de la liaison Ti—Cp (Cp désignant le centre du cycle C_5H_5) déduite des valeurs proposées par Tkatchev [27] (soit $l = 2.13 \text{ \AA}$); cette valeur est d'ailleurs proche de celle trouvée expérimentalement par analyse cristallographique par Clearfield [28]; le plan du cycle est supposé perpendiculaire à la liaison fictive titane—centre du cycle. D'autre part, et ceci pour conserver une base de comparaison avec ce qui précède, nous avons pris les angles

TABLEAU 3

L'ANGLE θ OPTIMAL DES COMPOSES $CpTiX$ AVEC L'ENERGIE MOLECULAIRE

| Entité | Angle θ (°) optimal base <i>spd</i> | Energie moléculaire (u.a.) |
|--------------|--|----------------------------|
| $CpTiH_3$ | tétraèdre | -45.2901 |
| $CpTiCl_3$ | tétraèdre | -91.5384 |
| $CpTiH_2^+$ | 97.60 | -44.2339 |
| $CpTiCl_2^+$ | 82.10 | -75.0917 |

$XTiX$ et $CpTiX$ égaux. Une étude analogue dans la recherche d'une conformation privilégiée pour les entités étudiées a donné les résultats rassemblés dans le Tableau 3.

On constate que la présence d'un cycle cyclopentadiényle ne modifie pas la nature de la conformation de l'entité considérée. La molécule reste tétraédrique. Le cation est pyramidal, mais l'angle θ est supérieur à celui trouvé pour MX_3^+ .

Cette augmentation résulte très certainement de l'introduction dans le calcul des caractéristiques géométriques du ligand cyclopentadiényle et est conforme au résultat que l'on peut attendre en s'appuyant sur le concept intuitif d'encombrement stérique.

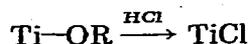
Conclusion

L'approche théorique montre que les dérivés du carbone et du silicium ont des comportements assez semblables mais qui diffèrent sensiblement de celui du titane.

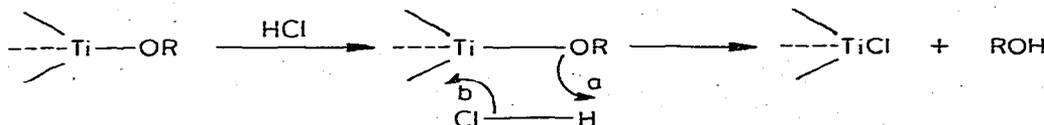
Pour les dérivés du titane, la molécule a toujours un environnement tétraédrique et les ions et radicaux sont tous pyramidaux. On remarquera en particulier que les courbes énergétiques relatives à $TiCl_3^+$ et à TiH_3^+ ont des profils nettement différents de celles de leurs analogues CCl_3^+ , $SiCl_3^+$ et SiH_3^+ .

Ces données théoriques ne sont certes pas suffisantes pour conclure à une rigidité stéréochimique des formes cationiques dérivées du titane, mais elles montrent indiscutablement un comportement spécifique.

Le support expérimental susceptible d'être mis en parallèle avec cette étude théorique est encore très limité et il ne semble pas que l'on ait établi avec certitude la stéréochimie d'une réaction évoluant par un mécanisme nettement dissociatif. On a seulement démontré que, dans certains cas, la rupture:



est stéréospécifique et entraîne une rétention de configuration [29], mais cette rupture évolue très certainement par un mécanisme cyclique à quatre centres. On peut imaginer cependant logiquement que, dans le déroulement chronologique d'un tel mécanisme, la rupture de la liaison $Ti-O$ (a) précéderait légèrement la formation de la liaison $Ti-Cl$ (b):



En d'autres termes, nous admettons que l'assistance électrophile de l'hydrogène est une force essentielle dans la réaction de rupture de la liaison Ti—OR. Ceci revient en fait à considérer la formation d'une entité de type X_3Ti^+ de très courte durée de vie qui conserverait sa géométrie initiale grâce à une certaine rigidité intrinsèque.

Il nous semble d'ailleurs caractéristique à ce sujet que le pourcentage de rétention au niveau de l'atome de titane varie notablement avec la structure de R [30]. Ceci indique que la rupture de la liaison Ti—OR a une part assez déterminante dans le mécanisme.

Par contre, dans l'action d'un phénate $Ph'ONa$ sur les complexes $CpCp'Ti(Cl)OPh$, où le mécanisme dissociatif doit être nettement déterminant, la stéréospécificité observée apparaît beaucoup plus faible pour la substitution du ligand Cl par le ligand OPh [30].

Bibliographie

- 1 J. Tirouflet et G. Jaouen, *Actual. Chim.*, 4 (1975) 6.
- 2 R.E. Kari et I.G. Csizmadia, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1443.
- 3 R.E. Kari et I.G. Csizmadia, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 1817.
- 4 R.E. Kari et I.G. Csizmadia, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 4585.
- 5 H.G. Benson et A. Hudson, *Theoret. Chim. Acta* 23 (1971) 259.
- 6 L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2767.
- 7 R.L. Morehouse, J.J. Christiansen et W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 1751.
- 8 D.L. Beveridge, P.A. Dobosh et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 4802.
- 9 K. Morokuma, L. Pedersen et M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 4801.
- 10 L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 972.
- 11 G.S. Jackel et W. Gordy, *Phys. Rev.*, 176 (1968) 443.
- 12 C.J.H. Schutte, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 4678.
- 13 R.W. Fessenden, *J. Chem. Phys.*, 71 (1967) 74.
- 14 A. Hudson et H.A. Hussain, *Mol. Phys.*, 16 (1969) 199.
- 15 B. Wirsam, *Chem. Phys. Lett.*, 18 (1973) 578.
- 16 J. Higuchi, S. Kubota et T. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (1974) 2775.
- 17 J.H. Sharp et M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3084.
- 18 M.E. Jacox et D.E. Milligan, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3130.
- 19 J. Roncin, *Mol. Cryst.* 3 (1967) 117.
- 20 P.E. Stevenson et W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 3306.
- 21 G. Le Tetour, J. Arriau, M. Chaillet et T. Marey, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1976 (sous presse).
- 22 D.W. Clack, N.S. Hush et J.R. Yandle, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 3503.
- 23 M. Wolfsberg et L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 837.
- 24 J.A. Pople et G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3289.
- 25 C. Leibovici, *J. Mol. Struct.*, 10 (1971) 333.
- 26 D. Liotard, A. Dargelos et M. Chaillet, *Theoret. Chim. Acta*, 31 (1973) 325.
- 27 V.V. Tkachev et L.O. Atomyan, *Zh. Strukt. Khim.*, 13 (1972) 287.
- 28 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal et I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 29 J. Tirouflet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, à paraître.
- 30 J. Besançon et J. Tirouflet, *résultats inédits*.