

Preliminary communication

SYNTHESE D'UN COMPLEXE CARBONYLE DE TITANE(IV) PAR OXYDATION DU DICYCLOPENTADIENYLE DICARBONYLE PAR LE TETRACYANOETHYLENE

B. DEMERSEMAN, M. PANKOWSKI, G. BOUQUET et M. BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris (France)

(Reçu le 14 juin 1976)

Summary

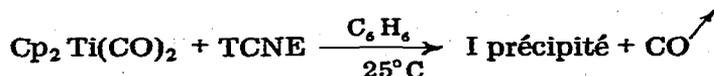
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$) reacts with tetracyanoethylene to give the first titanium(IV) carbonyl complex. The structure of this complex is discussed.

Introduction

Des réactions connues de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$), certaines donnent lieu à une substitution d'un ligand CO [1,2] en conservant le degré d'oxydation 2 du métal. Par contre, les réactions d'addition oxydante [3] conduisent à des produits ne renfermant pas de CO terminaux, de sorte que seuls les complexes carbonyles de titane(II) sont connus. Nous rapportons la synthèse du premier complexe carbonyle de titane(IV).

Résultats

Le mélange de solutions dans le benzène de quantités équimoléculaires de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et de TCNE (TCNE = tétracyanoéthylène) donne lieu à une réaction immédiate: il y a formation d'un précipité vert-noir et dégagement d'une mole d'oxyde de carbone par mole de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mise en jeu. La réaction est complète. En effet, l'examen du milieu réactionnel par spectroscopie IR montre que la solution ne contient plus de complexe initial lorsqu'une mole de TCNE a été ajoutée:



I est sensible à l'air, insoluble dans les hydrocarbures et se dissout avec décomposition dans le THF ou l'acétone. L'analyse élémentaire correspond à la formulation $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{TCNE}$.

I en suspension dans le benzène réagit avec l'iode avec dégagement d'une mole de CO par titane, ce qui montre que I est un complexe carbonyle de titane.

Les mesures de magnétisme révèlent que I est diamagnétique.

I montre en spectroscopie IR deux bandes d'intensité moyenne à 2181 et 2104 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupes $\text{C}\equiv\text{N}$ et une bande d'absorption très large de forte intensité à 2055 cm^{-1} correspondant à la vibration d'un groupe carbonyle terminal. L'attribution de cette dernière fréquence est obtenue au moyen de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ enrichi en C^{18}O : Le spectre IR du complexe I ainsi obtenu montre que seule la bande d'absorption située à 2055 cm^{-1} subit le déplacement attendu vers les basses fréquences.

Par ailleurs, le spectre IR de I montre deux bandes CN de faible intensité à 2195 et 2145 cm^{-1} venant en épaulements sur les deux bandes CN principales. Ces deux bandes faibles croissent rapidement par exposition de I à l'air et ne sont peut être dues qu'à un début de décomposition de I.

L'examen du spectre IR de I vers les plus basses fréquences montre la présence des bandes d'absorption caractéristiques des groupements cyclopentadiényle.

Discussion

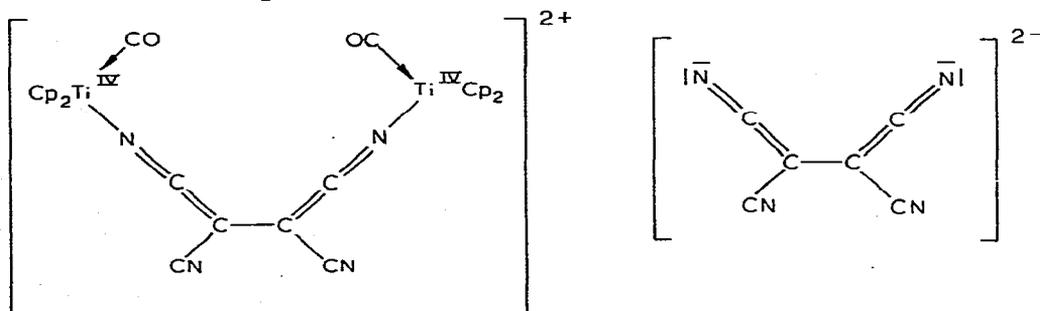
L'augmentation de la fréquence moyenne CO lorsque l'on passe de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ($\nu(\text{CO})$ 1975 et 1897 cm^{-1} [4]) à I est de 115 cm^{-1} . Celle qui existe entre $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2]^+$ ($\nu(\text{CO})$ 2050 et 2010 cm^{-1} [5]) est de 94 cm^{-1} . La comparaison de ces deux augmentations de fréquence moyenne CO montre que I est de nature ionique et que le titane porte une charge élémentaire positive.

La possibilité d'un complexe carbonyle de titane(III) est, à priori, peu probable en raison de l'instabilité du titane(III) en présence de CO qui en provoque la dismutation [6]. Elle est de toute façon, à exclure, puisque I est diamagnétique.

L'ensemble de ces observations suggère que le titane est au degré d'oxydation IV dans I.

Les fréquences d'absorption IR présentées par I et correspondant aux groupes CN sont proches de celles de l'anion $(\text{TCNE})^{2-}$ ($\nu(\text{CN})$ 2160 et 2095 cm^{-1} [7]) et de celles du complexe $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{IrN}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})\cdot\text{C}(\text{CN})=\text{C}=\text{N}(\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2)$ ($\nu(\text{CN})$ 2175 et 2098 cm^{-1}) dans lequel [8] TCNE est au degré d'oxydation -2.

L'analyse chimique, l'augmentation de la fréquence moyenne CO, le diamagnétisme et, enfin, les fréquences CN, permettent alors de proposer la structure suivante pour I:



dans laquelle les deux groupes TCNE sont au degré d'oxydation -2 .

Il est d'ailleurs à remarquer que la fréquence CO du complexe neutre d'iridium (1965 cm^{-1}) est inférieure de 90 cm^{-1} à celle de I. La structure proposée pour l'anion $(\text{TCNE})^{2-}$ est en accord avec le diamagnétisme observé et avec les fréquences IR d'absorption des groupes CN proches de celles du cation complexe.

Partie expérimentale

Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'argon. Les solvants utilisés sont déshydratés et désoxygénés selon les procédés habituels. Les spectres IR sont effectués sur des dispersions des produits solides dans la vaseline.

Préparation de I

0.64 g de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ sublimé (2 mmol), préparé par réduction de Cp_2TiCl_2 par l'aluminium en présence d'oxyde de carbone [6], sont dissous dans 25 ml de benzène. 0.26 g de TCNE (2 mmol) dissous dans 35 ml de benzène sont ajoutés en agitant. Le précipité vert-noir formé est séparé par filtration, lavé avec 50 ml de benzène et séché sous vide. Le rendement est pratiquement quantitatif. Analyse: Trouvé: C, 62.12; H, 3.81; N, 16.51. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ti}_2$ calc.: C, 61.10; H, 3.02; N, 16.77%. L'instabilité de I en solution ne permet pas de déterminer sa conductivité électrique spécifique.

Bibliographie

- 1 G. Fachinetti et C. Floriani, *Chem. Commun.*, (1974) 66.
- 2 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 199.
- 3 C. Floriani et G. Fachinetti, *Chem. Commun.*, (1972) 791.
- 4 F. Calderazzo, J.J. Salzmänn et P. Mosimann, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 65.
- 5 F. Calderazzo et S. Bacciarelli, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 721.
- 6 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 7 O.W. Webster, W. Mahler et R.E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3678.
- 8 W. Beck, R. Schlotter et K.H. Lechler, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 303.