

COMPLEXES ARYLOXY DERIVES DU DICYCLOPENTADIENYLTITANE(III)

ALAIN DORMOND et TEP KOLAVUDH

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

(Reçu le 23 juin 1976)

Summary

Aryloxy complexes of dicyclopentadienyltitanium(III) derivatives were prepared through the action of a phenoxide ion on the corresponding $\text{CpCp}'\text{TiCl}$ chlorides or by reduction of the chloroaryloxydicyclopentadienyltitanium(IV) compounds. These complexes were identified by their physical properties and their reaction products with CCl_4 or $(\text{SR})_2$. Oxidative addition ($d_1 \rightarrow d_0$) of $(\text{SR})_2$ gave mixed complexes $[\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OAr})\text{SR}]$ which were isolated in two diastereoisomeric forms when Cp' is a chiral ligand.

Résumé

Les complexes aryloxy de dérivés du dicyclopentadiényltitane(III) ont été préparés par action d'un ion phénolate sur les chlorures $\text{CpCp}'\text{TiCl}$ correspondants ou par réduction des composés chloro aryloxy des dicyclopentadiényltitanes(IV). Ces complexes sont identifiés par leurs propriétés physiques et par leurs produits de réaction sur CCl_4 ou $(\text{SR})_2$. L'addition oxydante ($d_1 \rightarrow d_0$) de $(\text{SR})_2$ donne des complexes mixtes $[\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OAr})\text{SR}]$ qui peuvent être isolés sous deux formes diastéréoisomères quand Cp' est un ligand chiral.

Introduction

Les complexes mono- et diaryloxy préparés par substitution nucléophile des dichlorures de dicyclopentadiényltitane(IV) sont bien connus.

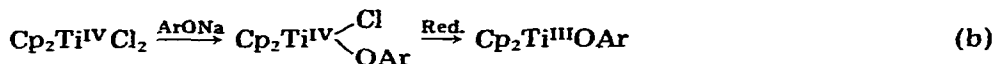
Par contre, les complexes aryloxy du dicyclopentadiényltitane(III) n'ont, à notre connaissance, pas été étudiés. Lappert [1] a cependant signalé la préparation de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOC}_6\text{H}_5$ par condensation du phénol sur l'amine $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-TiN}(\text{CH}_3)_2$ et il attribue à ce complexe une structure dimère.

Ce travail décrit deux voies d'accès à ces complexes de type III:

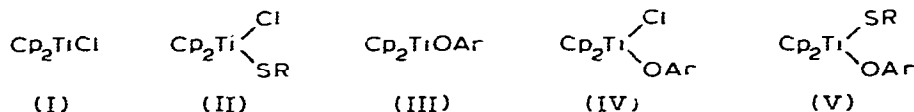
(a) L'action d'un phénolate sur $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}$ (voie a)*:



(b) La réduction d'un chlorure d'aryloxy titanocène (voie b):



Il décrit, en outre, la synthèse des structures de type I, II, IV et V qui sont des précurseurs de III ou qui en dérivent:



I. Réduction et condensation (voie a)

Les dichlorures de titane(IV) précurseurs sont synthétisés selon les méthodes habituelles [2,3].

La réduction des dichlorures est effectuée en milieu THF par l'aluminium activé [4]. L'halogénure d'aluminium formé est séparé par lavage ou au cours de la recristallisation des monochlorures de titane(III).

Les caractéristiques physiques des composés obtenus sont données au Tableau 1

La bande IR apparaissant vers 810 cm^{-1} et attribuable à la vibration CH du reste cyclopentadiényle [5] apparaît dédoublée pour Ib. Les deux autres bandes sont caractéristiques des vibrations symétriques et anti-symétriques métal-cycle [4].

Pour identifier avec certitude Ib et Ic, nous avons transformé ces complexes en dérivés du titane(IV) par addition oxydante de CCl_4 ou de disulfure $(\text{SR})_2$ [6,7]

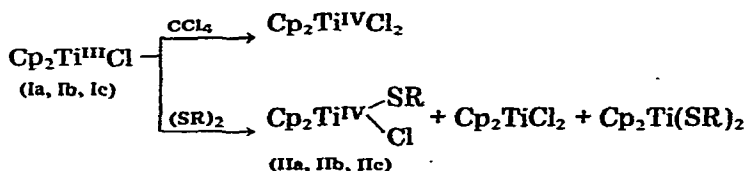


TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COMPOSES Ia, Ib ET Ic^a

No.	Groupes Cp	Couleur	F(°C)	IR(850-300 (cm ⁻¹))
Ia	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂	Brun vert	280	815 390 355
Ib	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$)	Brun	310	815 785 425 355
Ic	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	Brun	95	810 390 360

^a Dans tout ce mémoire, les indices a, b, c, caractérisent la nature des groupes cyclopentadiényles π -liés.

* Cp = cycle cyclopentadiényle substitué ou non.

Le tétrachlorure de carbone (ou tout autre solvant chloré) régénère le dichlorure de départ avec d'excellents rendements. Les disulfures donnent, outre le complexe mixte II, les composés symétriques Cp_2TiCl_2 et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ par redistribution des ligands σ -liés.

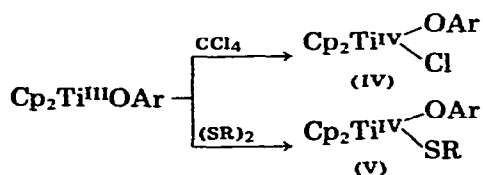
Tous les complexes IIa sont facilement isolables. Le composé IIb ($\text{R} = \text{CH}_3$) est difficilement obtenu à l'état pur à cause de la rapidité de redistribution des ligands σ -liés en solution. Par contre, IIb ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) apparaît beaucoup plus stable. Il a pu être cristallisé et identifié par spectroscopie RMN.

Les complexes IIc portent un substituant chiral sur l'un des noyaux cyclopentadiényles et peuvent être isolés sous deux formes diastéréoisomères IIc(α) et IIc(β). Quel que soit R, ces complexes apparaissent peu stables et n'ont pu être décelés que par analyse sur chromatoplaque.

Les monochlorures I opposés à une quantité stoechiométrique d'ion phénolate réagissent immédiatement. Les complexes aryloxy Cp_2TiOAr (III) sont obtenus après recristallisation avec d'excellents rendements.

Le Tableau 2 donne les caractéristiques physiques et spectroscopiques essentielles de ces composés dérivés du titane(III)

De même que les monochlorures I, les complexes aryloxy III, opposés à CCl_4 ou $(\text{SR})_2$ subissent une réaction d'addition oxydante et la nature des composés formés confirme leur identité.



Les complexes IV et V ont été identifiés par comparaison de leurs caractéristiques physiques et RMN avec des échantillons préparés au départ des dérivés convenables du titane(IV) [3,8].

A partir de IIIc(2), on obtient les deux diastéréoisomères IVc(2)(α) et IVc(2)(β) en quantités égales. La chiralité carbonée portée par un cycle n'induit donc aucune stéréosélectivité vis-à-vis de cette addition oxydante.

Dans l'action du diphényldisulfure, on isole toujours un mélange du complexe mixte V (environ 80%) et des produits de symétrisation $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$ et

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES ESSENTIELLES DES COMPOSES IIIa, IIIb ET IIIc^a

No.	Groupes aryloxy	Couleur	F(°C)	IR (850-300 (cm ⁻¹))		
				CH	Ti—O	Ti—Cp
IIIa(1)	$\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{o}$	Brun	75—76	800	630	415, 405
IIIa(2)	$\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-3,6}$	Brun-vert	124	800	650	415, 395
IIIb(2)	$\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-3,6}$	Rouge-brun	132	810	645	440, 410, 390
IIIc(2)	$\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-3,6}$	Brun-vert	huile	810	665	410, 390

^a Les indices a, b, c, caractérisent la nature des groupes Cp (cf. Tableau I) Les indices 1 et 2 caractérisent la nature du groupe aryloxy σ -lié.

$Cp_2Ti(SR)_2$. Ces trois complexes sont facilement séparés par chromatographie et identifiés par spectroscopie RMN.

Les deux diastéréoisomères Vc(2) (α) et Vc(2) (β) sont obtenus avec un très bon rendement, mais ils sont peu stables et se détruisent rapidement au cours de leur séparation et nous n'avons pas réussi à les purifier par cristallisation.

Des composés de même type ont été obtenus récemment par une voie différente [8] qui permet une purification plus facile.

Le Tableau 3 donne les caractéristiques de ces composés.

II. Condensation et réduction (voie b)

Les monochloro monoaryloxy titanocènes sont facilement accessibles et ces complexes sont très stables vis-à-vis de la chaleur, de l'oxygène et de l'humidité.

Nous avons utilisé comme substrat de départ, le composé $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl[OC_6H_5CH_3CH(CH_3)_2-3,6]$ (IVa(2)) d'accès facile et remarquablement stable.

Si on réduit IVa(2) par l'aluminium activé, la solution passe rapidement du rouge au brun vert. L'analyse chromatographique effectuée en atmosphère normale, donc consécutivement à l'oxydation des dérivés du titane(III), révèle toujours la permanence de faibles quantités de matière première, quelle que soit la durée de la réaction.

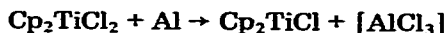
Ce fait est vraisemblablement dû à l'action de HCl (fourni par hydrolyse d'halogénures d'aluminium générés dans la réaction) sur les produits d'oxydation des complexes du titane(III) *.

Si on traite la solution brute par CCl_4 , on obtient environ 80% de IVa(2) et 20% de Cp_2TiCl_2 . La réaction fournit donc, à ce stade, au moins 80% de Cp_2TiOAr IIIa(2).

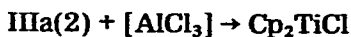
Pour tenter d'isoler IIIa(2), le résidu obtenu après évaporation du THF est traité par l'hexane. Il se forme immédiatement une poudre verte, insoluble. Cette poudre a été identifiée à Cp_2TiCl par son spectre IR et sa réaction sur CCl_4 qui donne quantitativement Cp_2TiCl_2 .

La formation de $Cp_2Ti^{III}Cl$ implique l'action de $[AlCl_3]$ ** toujours présent dans le milieu réactionnel sur la liaison Ti—OAr, selon une réaction analogue à la coupure des éthers par les acides de Lewis. La coupure n'a lieu qu'à ce stade, car préalablement au chauffage sous vide, les halogénures d'aluminium sont trop fortement liés au THF pour réagir.

Pour vérifier l'hypothèse avancée, nous avons réalisé la suite d'opérations schématisée ci-après:



(IIIa(2))



* Une réaction analogue a été utilisée pour obtenir les dichlorures $CpCp'TiCl_2$ à l'issue de la réaction de $CpTiCl_3$ avec les fulvènes réduits en présence de $LiAlH_4$. Il se forme dans le milieu réducteur des composés du titane de valences inférieures. L'action de l'oxygène les réoxyde en complexes du titane(IV) et l'action de HCl permet le passage aux dichlorures attendus [3].

** Nous pensons que $AlCl_3$ est le responsable essentiel de la réaction, mais le symbolisme $[AlCl_3]$ utilisé ici à dessein englobe d'éventuels autres acides de Lewis formés dans les conditions de la réaction.

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES IVa—IVc, Va—Vc ET IIb

Produit	F(°C)	RMN ^a		
		x	y	z
IVa(1)	160	s 6.1		
IVa(2)	120	s 6.33		
IVb(2)	205		m 6.20	d 1.15
IVc(2) (α)	145	s 6.14		d 1.16
IVc(2) (β)	153	s 6.15		d 1.15
Va(1)	huileux	s 6.85		
Va(2)	106	s 6.08		d 1.19
Vb(2)	135		m 5.88	d 1.18
Vc(2) (α)	huileux	s 5.90		
Vc(2) (β)	huileux	s 6.02		
IIb	190		m 6.37	

^ax: protons du cycle cyclopentadiényle non substitué; y: protons du cycle cyclopentadiényl substitué; z: protons du groupe isopropyle du reste thymoxy; s: singulet; d: doublet; m: multiplet.

Cp₂TiCl₂ est réduit par l'aluminium et [AlCl₃] est séparé de Cp₂TiCl par lavages répété à l'éther. La condensation de Cp₂TiCl avec le thymolate de sodium donne le composé IIIa(2) qui est recristallisé dans l'hexane. Après redissolution dans l'hexane des cristaux obtenus, on mélange à cette solution la phase étherée contenant [AlCl₃]. La réaction est immédiate et Cp₂TiCl cristallise quantitativement par concentration.

Il apparaît donc que l'utilisation préalable de l'aluminium comme réducteur entraîne la formation de produits qui réagissent immédiatement sur le complexe aryloxy formé au deuxième stade de la réaction.

Afin d'éviter la formation de ces entités qui réagissent sur la liaison Ti—OAr, nous avons remplacé l'aluminium par la poudre de zinc [9]. Dans ces conditions, la réduction s'effectue plus lentement. Au départ de IVa(2), on obtient une solution brun violacé. L'analyse chromatographique montre la disparition totale de la matière première.

L'addition oxydante de CCl₄ au milieu réactionnel donne alors uniquement IVa(2) en l'absence de toute trace de Cp₂TiCl₂.

Après évaporation et dissolution dans l'hexane, les cristaux bruns obtenus, F 123°C, sont identifiés à IIIa(2) par spectroscopie IR.

Nous nous proposons d'utiliser les composés du type Cp₂Ti^{III}OAr présentant un marquage stéréochimique convenable pour étudier la stéréochimie dynamique de l'addition oxydante sur ces complexes.

Partie expérimentale

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'argon U/désoxygéné et desséché.

Les solvants sont distillés sur LiAlH₄ ou benzophénone sodium et conservés sur tamis moléculaire 4Å.

Les points de fusion des composés sensibles à l'air ont été relevés en tubes capillaires.

Les spectres IR sont tracés sur des échantillons préparés en boîte à gants (suspension dans le nujol entre disques d'iodure de césium). L'appareil utilisé est un spectromètre Beckman Acculab.

Les spectres de RMN ont été relevés sur un spectromètre Hitachi—Perkin—Elmer R24 dans CDCl_3 en utilisant le TMS comme référence interne.

Dichlorures. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ est la qualité Strem utilisée sans autre purification. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiCl}_2$ est préparé par une modification de la méthode de de Hillman [10] avec un rendement de 60%. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4(\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)]\text{TiCl}_2$ est préparé selon la méthode de Sullivan et coll. [11].

Monochlorures ($\text{CpCp}'\text{TiCl}$). A 1 g d'aluminium activé recouvert de 20 ml de THF, on ajoute 0.01 mole de dichlorure dégazé et desséché *. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, la solution verte ou brun-vert est décantée pour séparer Al qui n'a pas réagi, puis évaporée à sec.

Ia et Ib. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre pour séparer $[\text{AlCl}_3]$ et recristallisé dans le mélange THF/éther à -20°C .

Ic. Le résidu est extrait à l'hexane. La solution filtrée, concentrée et refroidie, abandonne des cristaux bruns. Rendement 70 à 80%.

Action de CCl_4 sur les monochlorures. On prélève environ 0.1 g de cristaux qui sont dissous dans le THF et on ajoute sous agitation 0.2 ml de CCl_4 pur. La réaction est instantanée, la solution rouge est évaporée et le résidu cristallisé est redissous dans le benzène puis recristallisé. Rendement 100%.

Action de $(\text{RS})_2$ sur les monochlorures. Sur un prélèvement analogue, on ajoute la quantité stoechiométrique de $(\text{RS})_2$. La réaction est également instantanée. La solution rouge vif est chromatographiée sur gel de silice. On sépare le composé attendu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{SR}$ d'un peu de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ et de Cp_2TiCl_2 . Rendement 80%. Ces composés sont peu stables en solution et il y a symétrisation rapide.

Préparation des complexes du type Cp_2TiOAr . A une solution de Cp_2TiCl dans le THF, on ajoute goutte à goutte une quantité équimoléculaire de phénolate de sodium en solution dans le THF. Après 2 heures d'agitation, la solution brune est évaporée et le résidu extrait à l'hexane. Après évaporation et refroidissement, les cristaux sont décantés et séchés sous vide. Rendement $\geq 90\%$.

Action de CCl_4 . La réaction est identique à la précédente, les composés $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$ sont toujours accompagnés d'un peu de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$, qu'on sépare par chromatographie.

Action de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$. La chromatographie montre la formation d'une quantité importante de produits de symétrisation: $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$ et on n'isole que 60 à 70% de composé mixte.

Certains de ces composés sont peu stables et se symétrisent rapidement en solution.

Réduction de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$ par l'aluminium activé. La réaction est analogue à la précédente. Au cours du traitement à l'hexane, le résidu brun verdit rapidement et on isole Cp_2TiCl .

* L'avancement de la réaction peut être suivi en chromatographiant un prélèvement préalablement oxydé à l'air. On note la disparition progressive de la matière première et la formation de Cp_2TiCl se traduit par l'apparition de produits d'oxydation qui se fixent sur la plaque.

Réduction de $Cp_2Ti(Cl)OAr$ par le zinc. A 0.01 mole de IVa(2), on ajoute 1 g de poudre de zinc. Le mélange est désoxygéné et desséché, puis agité 6 heures avec 20 ml de THF. La solution violet brun ne contient plus alors de matière première. On évapore à sec, extrait à l'hexane et refroidit rapidement après concentration. Les cristaux brun-vert obtenus sont identifiés à IIIa(2) par comparaison de leur point de fusion F 123°C et de leur spectre IR.

Bibliographie

- 1 M.F. Lappert et A.R. Sanger, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1314.
- 2 K. Andra, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 567.
- 3 A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 71.
- 4 R.S.P. Coutts, P.C. Wailes et R.L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 375.
- 5 H.P. Fritz, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 6 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C5.
- 7 R.S.P. Coutts, J.R. Surtees, J.M. Swan et P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 377.
- 8 C. Moise et J.C. LeBlanc et T. Bounthakna, à paraître.
- 9 R.S.P. Coutts, R.L. Martin et P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 1079.
- 10 M. Hillman et J. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 123.
- 11 M.F. Sullivan et W.F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 277.