

Journal of Organometallic Chemistry, 159 (1978) 279–287
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

POLAROGRAPHIE ET VOLTAMMETRIE CYCLIQUE DU DICHLORURE DE DICYCLOPENTADIENYLE TITANE, DU TRICHLORURE DE CYCLOPENTADIENYLE TITANE ET DE CERTAINS DE LEURS DERIVES ARYLOXY σ SUBSTITUES

E. LAVIRON, J. BESANÇON et F. HUQ

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, 6, Bd Gabriel 21000 Dijon (France)

(Reçu le 2 décembre 1977)

Summary

Titanocene dichloride, Cp_2TiCl_2 , cyclopentadienyltitanium trichloride, CpTiCl_3 , and compounds of the type $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})(\text{OAr}')$, $\text{CpTi}(\text{OAr})_3$ (Ar, Ar', substituted benzene rings) have been investigated polarographically and by linear potential sweep voltammetry in dimethyl-formamide. Cp_2TiCl_2 shows a third wave, which had not been hitherto reported, at very negative potentials. The reduction mechanism of the different compounds is examined in detail.

Résumé

Le dichlorure de titanocène Cp_2TiCl_2 , le trichlorure de cyclopentadiényltitane CpTiCl_3 , et les composés du type $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})(\text{OAr}')$, $\text{CpTi}(\text{OAr})_3$ (Ar, Ar', noyaux benzéniques substitués) ont fait l'objet d'une étude en polarographie et en voltammétrie à variation linéaire de tension dans le diméthylformamide. Cp_2TiCl_2 présente une troisième vague, qui n'avait pas été signalée jusqu'ici, à des potentiels très négatifs. Le mécanisme de la réduction des divers composés est examiné en détail.

Diverses études concernant la polarographie du dichlorure de titanocène Cp_2TiCl_2 ont paru [1–7], liées en particulier aux recherches concernant l'activation de l'azote [8,9]. Quelques dérivés σ -substitués ont été examinés [8,10,11], mais aucune étude systématique n'a été faite.

Nous donnons dans cet article les résultats d'une étude électrochimique de plusieurs séries de dérivés mono- ou diaryloxy σ substitués de Cp_2TiCl_2 et CpTiCl_3 ainsi que de nouveaux résultats concernant Cp_2TiCl_2 lui-même. Le Tableau I résume les divers composés examinés.

TABLEAU 1

TABLEAU DES DERIVES ETUDIES

<i>Dérivés de Cp₂Ti(Cl)OAr</i>							
Substituant(s)	H	Cl(2)	Cl(4)	C ₆ H ₅ (2)	CH ₃ (3)-CH(CH ₃) ₂ (6)	(CH ₃) ₂ (2,6)	(CH ₃) ₃ (2,4,6)
sur Ar et position	Ia	Ib	Ic	Id	Ie	If	Ig
Composé							
<i>Dérivés de Cp₂Ti(OAr)(OAr')</i>							
Substituant(s)	H	Cl(2)	Cl(4)	C ₆ H ₅ (2)	CH ₃ (3)-CH(CH ₃) ₂ (6)		
sur Ar							
Substituant	H	Cl(2)	Cl(4)	C ₆ H ₅ (2)	CH ₃ (3)-CH(CH ₃) ₂ (6)		
sur Ar'							
Composé	IIaa	IIbb	IIcc	IIdd	IIee		
Substituant(s)	H	H					
sur Ar							
Substituant(s)	Cl(2)	C ₆ H ₅ (2)		CH ₃ (3)-CH(CH ₃) ₂ (6)	(CH ₃) ₂ (2,6)		
sur Ar'							
Composé	IIab	IIad		IIae	IIaf		
Substituant(s)	H			Cl(1)	Cl(2)	Cl(2)	
sur Ar							
Substituant(s)	(CH ₃) ₃ (2,4,6)			C ₆ H ₅ (2)	(CH ₃) ₂ (2,6)	(CH ₃) ₃ (2,4,6)	
sur Ar'							
Composé	IIag			IIbd	IIbf	IIbg	
<i>Dérivés de CpTi(OAr)₃</i>							
Substituant(s)	(CH ₃) ₂ (2,6)			(CH ₃) ₃ (2,4,6)			
sur Ar							
Composé	IIIfff			IIIggg			

Partie expérimentale

Les caractéristiques physiques de la plupart des complexes ont été indiquées antérieurement [12]. Pour la synthèse des nouveaux complexes diaryloxy dissymétriques, nous avons utilisé la méthode A de la réf. [12] à partir de Ia. Au cours de la préparation, on isole aussi deux complexes diaryloxy symétriques: IIaa et le complexe qui résulte d'un échange du groupe aryloxy initial par le groupe aryloxy entrant. Les produits ont été séparés par chromatographie en couche mince (éluant: chloroforme/benzène/hexane 5/1/4) et recristallisés dans le mélange benzène/hexane; leur analyse a donné des résultats satisfaisants ($\pm 0.3\%$). Le Tableau 2 donne les points de fusion et l'ordre d'élution par R_f décroissants des produits formés.

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES DES COMPOSES NOUVEAUX

Complexe	Formule	F(°C)	Chromatographie
IIab	C ₂₂ H ₁₉ O ₂ ClTi	148	IIbb, IIab, IIaa
IIad	C ₂₈ H ₂₄ O ₂ Ti	98	IIdd, IIad, IIaa
IIae	C ₂₆ H ₂₈ O ₂ Ti	74	IIee, IIae, IIaa
IIaf	C ₂₄ H ₂₄ O ₂ Ti	156	IIIfff, IIaf, IIff, IIaa
IIag	C ₂₅ H ₂₆ O ₂ Ti	131	IIIggg, IIgg, IIag, IIaa
Ic	C ₁₆ H ₁₄ OCl ₂ Ti	186	
IIcc	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ Cl ₂ Ti	132 (Lit. [10] F 125-127°C)	

Les produits Ic et IIcc (Tableau 2) ont été préparés comme les produits analogues de la réf. 12.

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe Tacussel Tipol à trois électrodes. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée aqueuse.

Le solvant était le diméthylformamide contenant comme sel de fond du perchlorate de tétrabutylammonium à la concentration de 0.1 mol l^{-1} . La température était de 20°C . Le débit du capillaire était de 2.16 mg s^{-1} pour une hauteur de la colonne de mercure de 59 cm . On a également utilisé une électrode de carbone vitreux tournante; les potentiels de demi-vague sont les mêmes sur les deux électrodes, mais l'électrode à goutte de mercure permettant de travailler à des potentiels plus négatifs, nous ne donnerons que les résultats obtenus avec cette dernière.

Les voltammogrammes ont été faits sur les mêmes solutions à l'aide d'un ensemble de mesure Tacussel, à des vitesses variant de 0.5 à 100 V s^{-1} .

Résultats

Les graphiques 1 et 2 résument l'ensemble des résultats. Les courants sont tous ramenés à ceux de la première vague, de petites fluctuations expérimentales dues aux erreurs de pesée étant ainsi évitées (les solutions étant préparées directement à une concentration de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ dans 10 cm^3 de DMF, une pesée correspondait à 10^{-5} mol).

Cp_2TiCl_2

Nous avons retrouvé pour ce composé les deux vagues de réduction A et B à -0.59 et -1.80 V déjà signalées dans la littérature. Nous avons en outre noté la

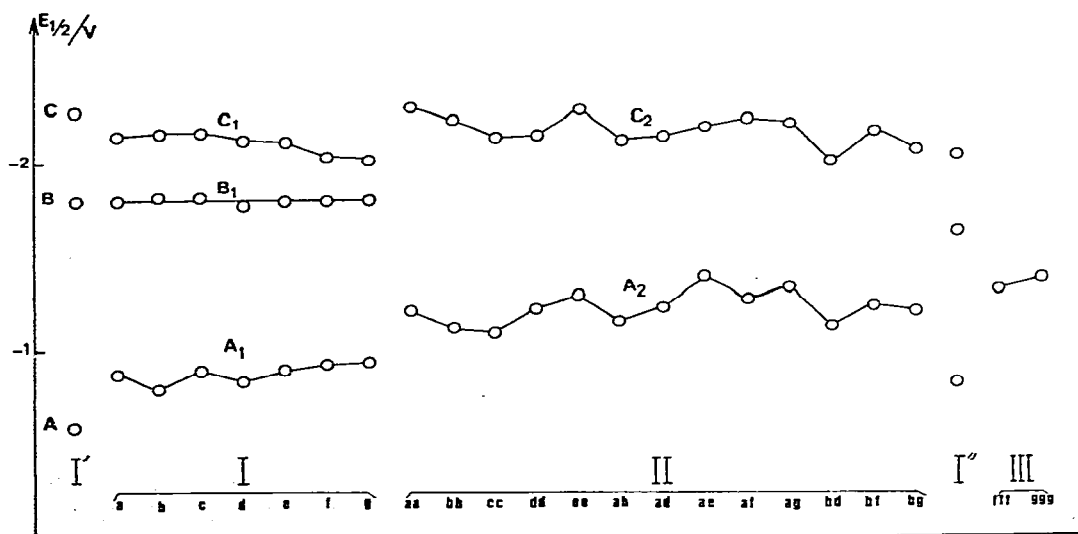


Fig. 1. Potentiels de demi-vague de Cp_2TiCl_2 (I'), CpTiCl_3 (I'') et des composés I, II et III.

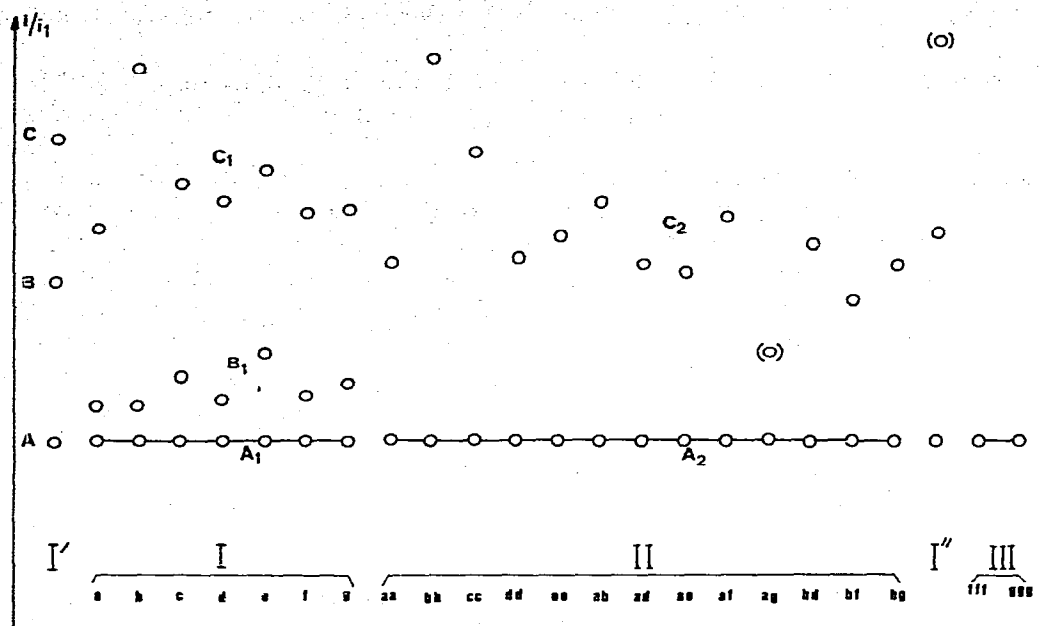


Fig. 2. Courants limites, exprimés par rapport à la hauteur i_1 de la première vague, des composés de la Fig. 1.

présence d'une troisième vague C, de $E_{1/2} = 2.28$ V, qui n'avait pas été observée jusqu'ici.

La hauteur totale des vagues B et C est égale à 1.6 fois la hauteur de la vague A, quel que soit le temps de chute τ du capillaire. La hauteur relative de la vague B par rapport aux vagues A et C dépend de τ : pour τ 0.5 s, la hauteur de B est sensiblement égale à celle de A; lorsque τ augmente, sa hauteur croît, et pour τ 2 s, par exemple, la vague C n'est pratiquement plus discernable. Un exemple de polarogramme, obtenu pour τ 1 s, est donné (Fig. 4).

En voltammétrie cyclique, le pic α correspondant à la vague A n'est pas réversible, même pour des vitesses de 100 V s⁻¹. Les pics suivants sont également irréversibles. Le pic β correspondant à la vague B présente un aspect particulier pour des vitesses de balayage de l'ordre de quelques centaines de mV par seconde. Sa hauteur relative s'accroît, ce qui masque le pic γ correspondant à la vague C, et au retour, on trouve un pic cathodique β' (Fig. 5a). Lorsque la vitesse de balayage augmente, ces caractéristiques disparaissent, et le comportement redevient normal: au balayage retour le pic β' n'apparaît plus et le courant décroît; le pic γ est à nouveau visible.

Composés I de formule $Cp_2Ti(Cl)OAr$

Ces dérivés donnent trois vagues successives A_1 , B_1 et C_1 . Le potentiel de demi-vague de la vague A_1 , qui correspond à 1e est un peu plus négatif que celui de la vague A de Cp_2TiCl_2 (Fig. 1). La vague B_1 a une hauteur plus faible et son $E_{1/2}$ est de -1.80 V dans tous les cas (Fig. 2). La somme des hauteurs de B_1 et C_1 , correspond environ à la hauteur de A_1 (Fig. 2), sauf dans le cas de Ib, où la

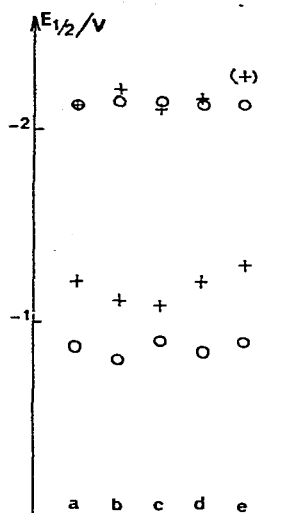


Fig. 3. Potentiels de demi-vague des composés Ib, Ic, Id, Ie, I Ib, IIc, II d, IIe. ○ : composés I; + : composés II.

hauteur de la vague C_1 est nettement plus grande que pour les autres composés

Le pic correspondant à la vague A_1 n'est pas réversible, même à des vitesses de balayage de 100 V s^{-1} . Les pics suivants sont également irréversibles.

Le pic β_1 correspondant à la vague B_1 a un comportement identique à celui du pic β : pour les faibles vitesses, en particulier, on retrouve le même pic β'_1 (Fig. 5b).

Composés II de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})(\text{OAr}')$

Ces dérivés présentent deux vagues à 1 F chacune A_2 et C_2 sauf pour IIbb,

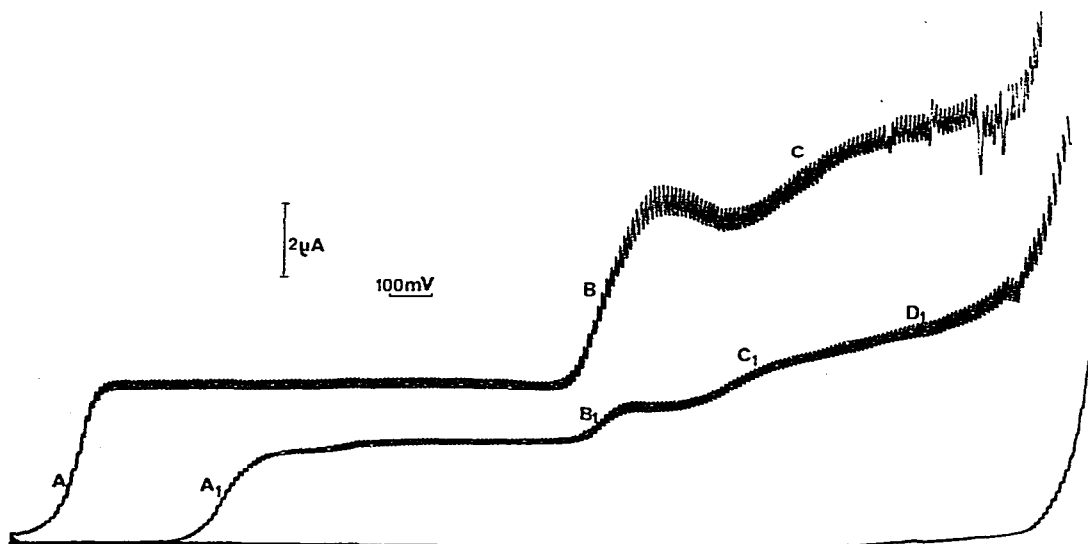


Fig. 4. Polarogrammes. Potentiels de départ $E_i = -0.45 \text{ V}$, $\tau 1 \text{ s}$. (a) Cp_2TiCl_2 , $c 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; (b) dérivé Ie, $c 2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

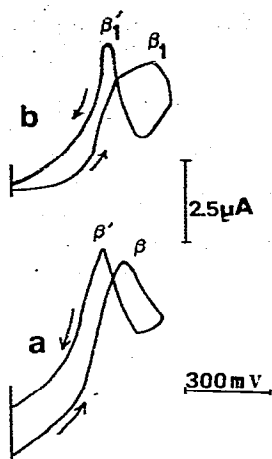


Fig. 5. Voltammogrammes. Potentiel initial $E_i = -1.6$ V. $v = 0.1$ V s $^{-1}$. Débit du capillaire 0.168 mg s $^{-1}$. (a) Cp $_2$ TiCl $_2$, c 3.2 $\times 10^{-3}$ mol l $^{-1}$ (b) composé Ie, c 2.3 $\times 10^{-3}$ mol l $^{-1}$.

pour lequel la vague C $_2$ correspond à 2e. En voltammétrie cyclique, le pic correspondant à la vague A $_2$ devient réversible pour des vitesses allant de 10 à 50 V s $^{-1}$ environ suivant le composé. Le pic correspondant à C $_2$ est toujours irréversible.

CpTiCl $_3$

On observe trois vagues; la dernière est déformée par un maximum.

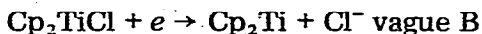
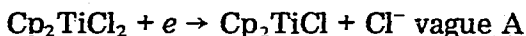
Composés III de formule Cp $_2$ Ti(OAr) $_3$

Ces composés ne donnent qu'une seule vague à 1 F. Le pic correspondant en voltammétrie présente les caractéristiques d'un système réversible, quelle que soit la vitesse de balayage. Des expériences sur goutte pendante montrent que la réversibilité subsiste jusqu'à au moins 50 mV s $^{-1}$.

Discussion

Cp $_2$ TiCl $_2$

Des travaux antérieurs ont montré que les vagues A et B correspondent à la formation successive de Cp $_2$ TiCl et de Cp $_2$ Ti:

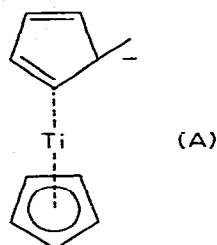


Nos résultats expérimentaux concernant la vague B peuvent s'interpréter par l'existence d'une réaction catalytique lente. La catalyse serait provoquée sans doute par Cp $_2$ Ti ou plus vraisemblablement par un produit résultant d'une évolution chimique de ce dernier.

La vague C, qui n'avait pas été signalée jusqu'ici, pourrait correspondre initialement à la formation d'un radical anion

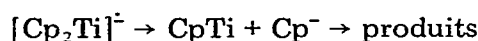


Celui-ci pourrait se réarranger en donnant un anion dérivé du titane A.



Des composés ayant cette structure (complexe à 13e) ont été envisagés lors de la réduction de Cp_2TiCl_2 par des magnésiens [13].

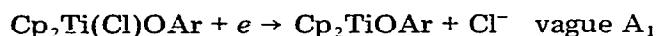
On peut également envisager la rupture de la molécule selon:



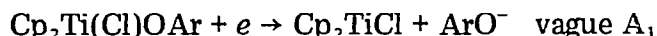
Composés I de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$

La vague correspond à deux réactions simultanées différentes:

(a) une rupture de la liaison Ti—Cl, qui est la réaction prépondérante



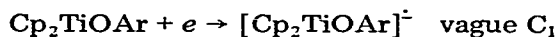
(b) une rupture de la liaison Ti—OAr



Les molécules de Cp_2TiCl obtenues donnent naissance à la vague de faible hauteur à -1.80 V, B_1 , pour laquelle la réaction est identique à celle de la vague B. S'il y avait uniquement rupture de la liaison Ti—OAr, la vague B_1 devrait avoir la même hauteur que la vague A_1 ; si seule la liaison Ti—Cl était rompue, sa hauteur serait nulle.

Cette hypothèse est confirmée par l'identité des potentiels de demi-vague, quel que soit le composé I, et par la similitude du comportement des pics voltamétriques β et β_1 . D'autre part, la hauteur totale de B_1 et C_1 est sensiblement égale à la hauteur de A_1 . Il est possible que dans le cas de Ib, où la vague est plus élevée, le Cl porté par le noyau benzénique, participe à la réaction de réduction. On retrouve d'ailleurs la même anomalie pour le dérivé Iibb.

La vague C_1 ne peut correspondre à la rupture de la liaison TiOAr du Cp_2TiOAr formé sur la vague A_1 . En effet, on n'observe pas de vague à 1F à -2.28 V, ce qui serait le cas si la réduction conduisait à Cp_2Ti . On peut donc proposer le mécanisme suivant:



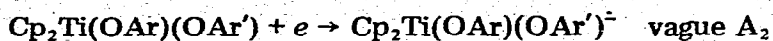
suivi de la formation d'un anion analogue à (A) ou d'une destruction de la molécule.

La vague due à la réduction de Cp_2Ti formé sur la vague B est difficile à déterminer à cause de sa faible hauteur. Elle apparaît sous forme d'un épaulement après la vague C_1 (Fig. 4).

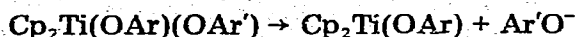
Composés II de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})(\text{OAr}')$ et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$

Compte tenu de la réversibilité des voltammogrammes pour des vitesses suffi-

santes, la vague A_2 correspond à la réaction:



suivie de:



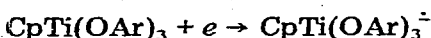
Ce mécanisme est confirmé par la comparaison des potentiels de demivague des vagues C_1 et C_2 (Fig. 3) pour les composés du type Cp_2TiOAr et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$. Les $E_{1/2}$ sont identiques pour des substituants identiques, ce qui est en accord avec un premier stade de réduction (vagues A_1 et A_2) conduisant à la même espèce Cp_2TiOAr .

La vague C_2 correspond donc à la même réaction que la vague C_1 .

Remarquons que ce résultat permet d'exclure la possibilité d'une rupture d'une liaison π $\text{Cp}-\text{Ti}$ sur la vague A_1 ou A_2 . Dans cette hypothèse, on obtiendrait en effet $\text{CpTiCl}(\text{OAr})$ pour les composés I et $\text{CpTi}(\text{OAr})(\text{OAr}')$ pour les composés II, et le $E_{1/2}$ des vagues C_1 et C_2 serait différent.

Composés IV de formule $\text{CpTi}(\text{OAr})_3$

La réaction est la suivante:



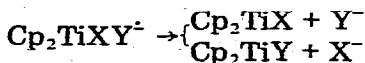
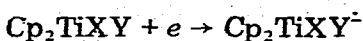
suivi d'une décomposition lente selon:



Conclusion

Nous avons tout d'abord mis en évidence une vague de réduction de Cp_2TiCl_2 qui avait jusqu'ici échappé aux divers chercheurs qui avaient examiné ce composé. Divers auteurs ont cherché à reconnaître l'espèce active lors de la réduction de N_2 ; il est possible que l'espèce générée sur la troisième vague puisse jouer un rôle dans ce domaine.

On peut généraliser le mécanisme correspondant à la première vague à tous les composés, et proposer comme premier stade l'acquisition d'un électron pour former un radical anion. En désignant de façon générale le dichlorure de dicyclopentadiénetitane et ses dérivés par Cp_2TiXY , avec $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{OAr}$ (composés I); $\text{X} = \text{OAr}$, $\text{Y} = \text{OAr}'$ (composés II), on aurait:



La stabilité du radical anion formé croît avec le nombre de groupes OAr liés, en raison sans doute des plus grandes possibilités de résonance offertes. Comme le montrent les résultats de la voltammétrie, sa durée de vie est inférieure à la milliseconde pour Cp_2TiCl_2 et ses composés I, et de l'ordre de plusieurs centièmes de secondes pour les dérivés II; elle est de plusieurs secondes pour les dérivés III. Les radicaux obtenus feront l'objet d'un travail ultérieur.

L'effet des substituants portés par le noyaux benzéniques a un sens normal,

les substituants à effet attracteur (Cl) rendant la réduction plus facile et ceux à effet donneur plus difficile (Fig. 1, vagues A₁ et A₂). La plupart des substituants se trouvant en position 2, on ne peut appliquer la relation de Hammett.

Le remplacement d'un Cl par un groupe OAr se manifeste par une plus grande difficulté de réduction.

Bibliographie

- 1 G. Wilkinson et J.M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 2 I.A. Korshunov et N.I. Malyugina, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) 734
- 3 R.E. Dessy, R.B. King et M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5112.
- 4 S. Valcher et M. Mastragostino, *J. Electroanal. Chem.*, 14 (1967) 219.
- 5 S.P. Gubin et S.A. Smirnova, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 229.
- 6 R.G. Doisneau et J.C. Marcon, *J. Electroanal. Chem.*, 30 (1971) 487.
- 7 J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell et H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 8 T. Chivers et E.D. Ibrahim, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 815.
- 9 E.E. Van Tamelen, R.B. Fechter, S.W. Scheller, G. Boche, R.H. Greeley et B. Åkermark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1551.
- 10 K. Andrä, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 567.
- 11 S.P. Gubin et S.A. Smirnova, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 241.
- 12 J. Besançon, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 63.
- 13 A.E. Shilov et A.K. Shilova, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1971) 1590.