

### Preliminary communication

---

## SYNTHESE D'UNE PHOSPHINE CONTENANT DU TITANE(II), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Ti}$ , ET DE COMPLEXES HETEROBIMETALLIQUES

BERNARD DEMERSEMAN et PIERRE H. DIXNEUF

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, 35042 Rennes Cédex  
 (France)*

(Reçu le 28 janvier 1981)

### Summary

Reaction of chlorodiphenylphosphine with  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\text{Ti}$  gave  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Ti}$  in good yields. This novel phosphinetitanium(II) derivative displaced one carbonyl of metal carbonyl complexes  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  to afford heterobimetallic complexes containing low valent titanium, and behaved as a poor electron-donating phosphine.

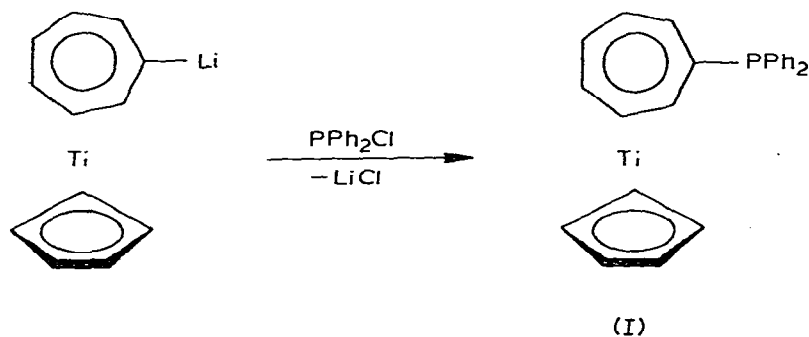
---

Les propriétés réductrices des complexes de titane de faible degré d'oxydation ont été illustrées au cours de ces dernières années par des réactions aussi diverses que la réduction de l'azote moléculaire en ammoniac [1], la réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone [2,3] ou la réduction duplicative de cétones en alcènes [4].

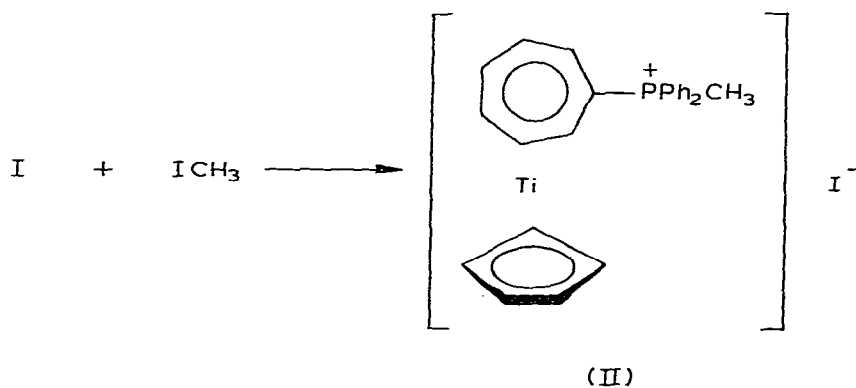
Nous avons entrepris la synthèse de complexes hétérobimétalliques incluant un atome de titane à un faible degré d'oxydation en vue de mieux contrôler et de diversifier ces possibilités de réduction en coordonnant préalablement le substrat sur un second centre métallique.

### Résultats et discussion

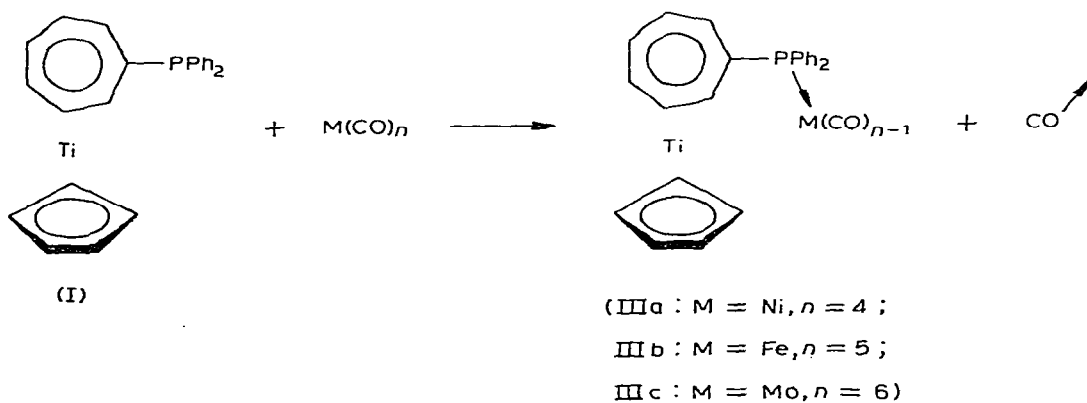
Il a été montré [5] que la lithiation du dérivé  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Ti}$  par le *n*-butyllithium s'effectuait de façon largement prépondérante (95%) sur le cycle cycloheptatriénique, offrant la possibilité de fonctionnaliser sélectivement ce cycle. Ainsi, nous avons observé que l'action de la chlorodiphénylphosphine sur  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\text{Ti}$ , en milieu étheré et à 0°C, permet d'isoler avec un rendement de 70%, la nouvelle phosphine I comportant un atome de titane au degré d'oxydation II:



Le dérivé I est purifié par recristallisation dans le toluène et est stable sous atmosphère inerte à la température ordinaire. Il réagit avec l'iodure de méthyle pour donner l'iodure de phosphonium correspondant II, peu soluble et recristallisable dans l'acétonitrile, sans que le centre métallique soit affecté:



La structure de la phosphine I est encore confirmée par sa réactivité vis-à-vis des métaux-carbonyle qui conduit à des dérivés présentant en infrarouge des spectres caractéristiques de produits de monosubstitution par un ligand phosphoré. La réaction fournit ainsi des composés bimétalliques pontés de type III où le degré d'oxydation II du titane est conservé:



La réaction de I avec  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  s'effectue dans l'hexane dès  $0^\circ\text{C}$ , tandis que la réaction avec  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  est conduite dans le toluène au reflux: le composé IIIc cristallise avec une molécule de toluène. Enfin, la réaction avec  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  requiert une irradiation UV génératrice de l'intermédiaire  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

Comme les composés I et II, les complexes bimétalliques III sont des solides cristallisés bleus et sont obtenus généralement avec de bons rendements (60%). Les analyses élémentaires sont satisfaisantes dans tous les cas et les spectres de RMN en accord avec les structures proposées. Les fréquences de vibration CO observées en infra-rouge, des complexes bimétalliques III, sont reproduites dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

FREQUENCES CO DES COMPOSES III OBSERVEES DANS L'INFRA-ROUGE

	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}^{a,b}$	2080, $\begin{cases} 2005 \\ 1990 \end{cases}$
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}^{a,b}$	2060, 1980, $\begin{cases} 1950 \\ 1935 \end{cases}$
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^{a,c}$	2080, 1995, 1940, 1915

<sup>a</sup> L =  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_6\text{PPh}_2)\text{Ti}$ . <sup>b</sup> Solution dans l'hexane. <sup>c</sup> Solide en dispersion dans la vaseline.

De façon plus précise, la comparaison des spectres du composé IIIa ( $M = \text{Ni}$ ) et du complexe homologue  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , en utilisant le dérivé  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  comme étalon interne, révèle que la bande CO de plus haute fréquence de IIIa est en fait inférieure de  $2 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  à celle de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . L'effet donneur de la phosphine I peut alors être comparé à celui des ligands phosphorés classifiés récemment par Tolman [6]: l'effet donneur de la phosphine I est très peu différent de celui de la triphénylphosphine. Plus spécifiquement, le coefficient  $\chi$  [6] du groupement  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Ti}$ , égal à  $2.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , rapproche celui-ci du substituant méthyle ( $\chi = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ ).

La synthèse de complexes hétérobimétalliques renfermant un métal du groupe IVA fondée sur l'attachement au métal d'un groupement hydrocarboné porteur d'une fonction phosphine, a récemment été exploitée dans le cas du zirconium(IV) [7,8]. Les dérivés III peuvent être apparentés à ces composés, mais le greffage du groupe  $\text{PPh}_2$  est ici effectué sur un cycle carboné déjà lié au métal qui, de plus, y est à un faible degré d'oxydation.

## Références

- 1 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts et H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium et Hafnium*, Academic Press, New-York, 1974.
- 2 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 41.
- 3 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et O. Guastini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.
- 4 I. Tkatchenko, D. Young et H. Ledon, *Tetrahedron Lett.*, 20 (1979) 173.
- 5 O.J. Groenenboom, H.J. de Liefde Meijer et F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 235.
- 6 C.A. Tolman, *Chemical Rev.*, 77 (1977) 313.
- 7 N.E. Schore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7410.
- 8 N.E. Schore et H. Hope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4251.