

Preliminary communication

COMPLEXES DU TITANE ET DU ZIRCONIUM CONTENANT LES LIGANDS CYCLOPENTADIENYLDIPHENYLPHOSPHINE ET CYCLOPENTADIENYLETHYLDIPHENYLPHOSPHINE: ACCES A DES STRUCTURES HETEROBIMETALLIQUES

J.C. LEBLANC, C. MOISE,

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au C.N.R.S.,
 L.A. 33, Faculté des Sciences Gabriel, 21100 Dijon (France)*

A. MAISONNAT, R. POILBLANC,

*Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., associé à l'Université Paul Sabatier,
 205, route de Narbonne, 31400 Toulouse (France)*

C. CHARRIER et F. MATHEY

Equipe S.N.P.E.-C.N.R.S., 2-8, rue Henri Dunant, B.P. No. 28, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 22 janvier 1982)

Summary

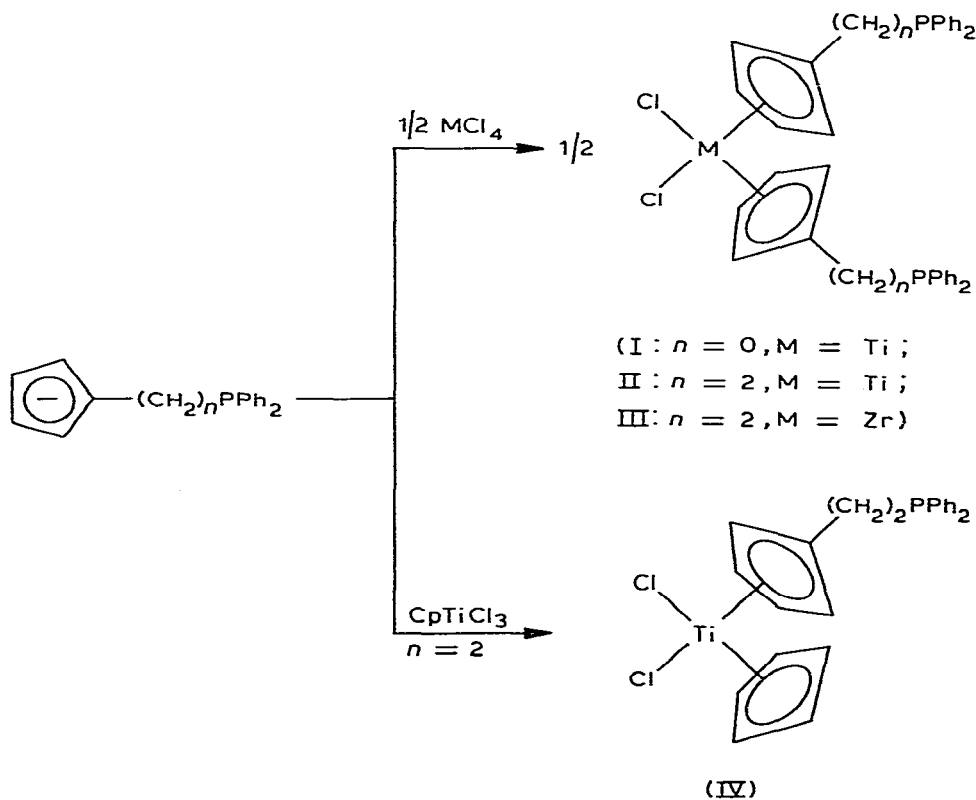
Reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}$, ($n = 0, 2$), with MCl_4 or CpTiCl_3 ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) form $\text{Cl}_2\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]_2$ or $\text{Cl}_2\text{CpTi}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ in good yields. Chemical reduction with Al, or electrochemical reduction of these complexes, under CO, are described. The titanium(IV) and zirconium(IV) derivatives react with metal carbonyls ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_{12})$) under formation of new heterobimetallic complexes. Reduction with Al of $\text{Cl}_2\text{CpTi}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]\text{Mo}(\text{CO})_5$ under CO results in a new heterobimetallic species containing low valent titanium. Both complexes $\text{Cl}_2\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) react with $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ to yield $\{\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Cl}_2\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2)\}_x$, which is assumed to be a dimer, in which the titanium or the zirconium compounds act as bridging diphosphine ligands between the rhodium atoms.

Il existe aujourd'hui de nombreux exemples démontrant que l'association de deux métaux identiques dans un complexe conduit à une réactivité particulière qui diffère de la simple répétition sur deux centres de la réactivité des systèmes monométalliques [1]. L'association de deux métaux différents, et tout particulièrement de métaux respectivement pauvre et riche en électrons,

est d'un intérêt considérable, si l'on se réfère notamment au problème de l'activation du monoxyde de carbone [2]. Dans l'ensemble des complexes hétérochimériques connus, on peut schématiquement distinguer ceux dont la cohésion est essentiellement réalisée par une liaison métal—métal de ceux dont la cohésion est réalisée par l'intermédiaire de ligands assembleurs. Plusieurs exemples de complexes à base de titane appartenant à la première catégorie ont été décrits par l'un d'entre nous et coll. [3]. Les ligands bifonctionnels associant les fonctions cyclopentadiényle et phosphine tertiaire [4], du type $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_5\text{H}_4)^-$ semblent tout à fait indiqués pour jouer le rôle d'assembleurs de métaux d'acidités différentes, conduisant ainsi à des complexes de la deuxième catégorie. Par ailleurs, les synthèses de complexes hétérochimériques dérivant de ligands de types voisins ont été récemment décrites [5].

Dans cette note, nous rapportons des résultats préliminaires concernant la synthèse de complexes du titane et du zirconium contenant les ligands du type cyclopentadiényldiphénylphosphine et cyclopentadiényléthyldiphénylphosphine et quelques aspects de leur réactivité.

La condensation des anions $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_5\text{H}_4)^-$ ($n = 0$ ou 2) sur TiCl_4 , ZrCl_4 ou CpTiCl_3 conduit, avec un rendement de l'ordre de 85% aux complexes I—IV.

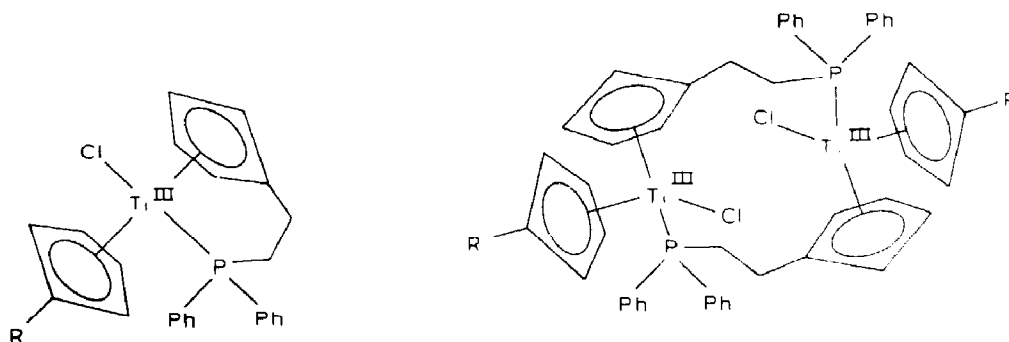


I est un solide marron rouge (RMN*: $\delta(^{31}\text{P})\{^1\text{H}\}$: $-17.31(\text{s})$ ppm. $\delta(^1\text{H})$: $7.2(\text{m})$ (C_6H_5); 6.53 ppm (C_5H_4)). II se présente sous forme d'une huile rouge que l'on n'a pu faire cristalliser ($\delta(^{31}\text{P})\{^1\text{H}\}$: $-16.22(\text{s})$ ppm; $\delta(^1\text{H})$: $7.2(\text{m})$ (C_6H_5); 6.18 (C_5H_4); $2.7(\text{m})$ et $2.3(\text{m})$ ppm (CH_2CH_2)). III est un solide jaune ($\delta(^{31}\text{P})\{^1\text{H}\}$: $-16.04(\text{s})$ ppm. IV est un solide rouge (F 130°C . $\delta(^1\text{H})$: $7.3(\text{m})$ (C_6H_5); $6.50(\text{s})$ (C_5H_5); $6.35(\text{m})$ (C_5H_4); $2.8(\text{m})$ et $2.4(\text{m})$ ppm (CH_2CH_2)). Ce dernier présente en spectrométrie de masse le comportement habituel des dichlorures de titanocène: pour les hautes masses, seul le pic correspondant au fragment $(M - \text{Cl})^+$ est observé.

La réduction par l'aluminium du complexe I sous atmosphère de monoxyde de carbone conduit, comme dans le cas de Cp_2TiCl_2 [6], au complexe dicarbonylé $(\text{CO})_2\text{Ti}[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ (V). Les fréquences $\nu(\text{CO})$ de V (1968 et 1882 cm^{-1} ; CH_2Cl_2) sont très voisines de celles observées pour $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [7]. V présente en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un signal unique à -20.21 ppm.

La réduction de II par voie chimique (par l'aluminium, en présence ou non de CO) ou par voie électrochimique, conduit quantitativement à un dérivé du titane(III) (VI) présentant en RPE un doublet compatible avec la complexation de l'un des deux atomes de phosphore sur le métal ($A(^{31}\text{P})$ 20 G , $g = 1.987$). Deux structures peuvent être envisagées pour VI selon que le ligand cyclopentadiényldiphénylphosphine se trouve en position chélatante sur un seul titane(III) (VIa) ou en pont entre deux titane(III) (VIb). La réduction par l'aluminium du complexe IV** conduit de même au dérivé VII dont le spectre RPE est identique à celui de VI.

La différence de comportement des complexes II et IV, par rapport à I tient vraisemblablement à la flexibilité de la chaîne carbonée réunissant les sites cyclopentadiényle et phosphine.



(VI a : $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$;

VII a : $\text{R} = \text{H}$)

(VI b : $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$;

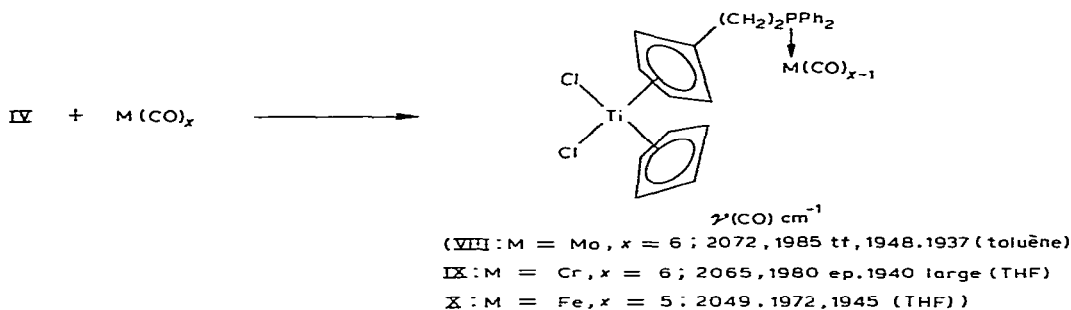
VII b : $\text{R} = \text{H}$)

*En solution dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont comptés positivement en champ faible par rapport à la référence (^{31}P : H_3PO_4 référence externe; ^1H : TMS). s = singulet; m = multiplet, d = doublet.

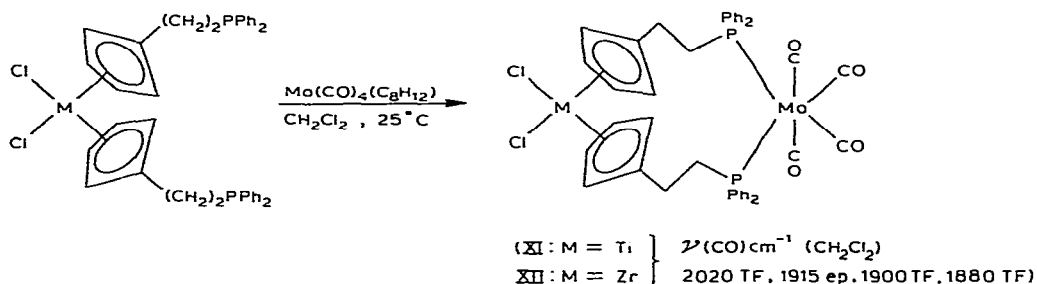
**Le complexe IV présente un voltammogramme très similaire à celui du produit de la réduction mono-électronique de Cp_2TiCl_2 en présence de PMe_2Ph [8]: ce produit résulte de l'expulsion d'un ion Cl^- et de la complexation immédiate de la phosphine sur le titane.

Les possibilités de complexation du groupement phosphoré ont été envisagées à partir des dérivés II, III et IV qui ont été opposés à $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_{12})$, à $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (pour II et III) et à $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (pour IV).

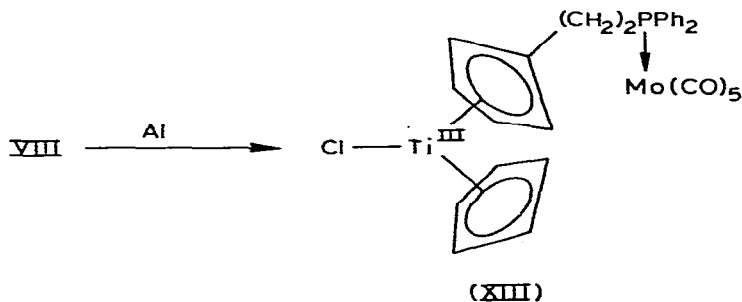
Vis-à-vis de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, l'action de IV conduit quantitativement aux dérivés de monosubstitution VIII, IX et X dont les données IR sont en bon accord avec celles habituellement observées pour les complexes carbonylés de ce type. La complexation au niveau du phosphore entraîne un faible déplacement (~ 0.1 ppm) du signal des protons cyclopentadiényles vers les champs forts.



Vis-à-vis de $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_{12})$, les complexes II et III ont un comportement de diphosphines chélatantes et les complexes XI et XII résultent de la substitution quantitative du diène.



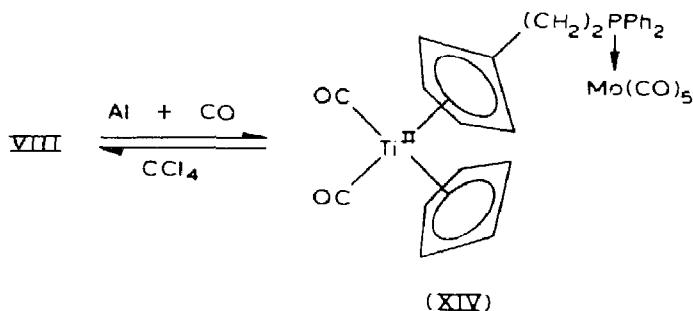
XI et XII présentent des spectres IR identiques, comparables à ceux généralement observés pour les complexes carbonylés disubstitués du molybdène. La



présence d'un signal unique en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, déplacé vers les champs faibles, traduit l'équivalence des deux phosphores ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: XI, 26.9; XII, 27.1 ppm).

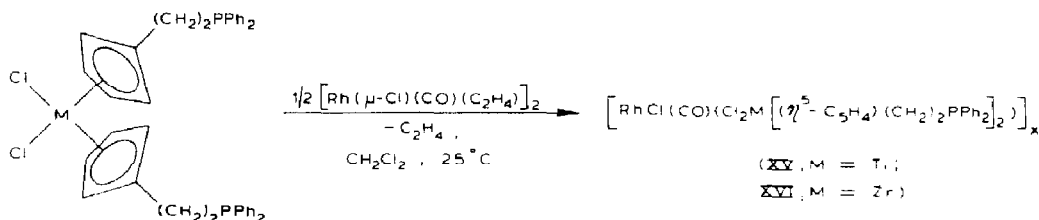
La réduction du complexe VIII par l'aluminium conduit au dérivé du titane(III) (XIII) caractérisé en RPE par un singulet à $g = 1.978$. Les fréquences $\nu(\text{CO})$ restent inchangées par rapport à celles de VIII.

Lorsque la réduction de VIII est conduite sous atmosphère de CO, on isole le dérivé dicarboxylé du titane(II) (XIV).

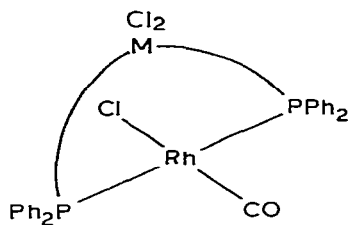


En IR, on observe pour XIV, en plus des bandes d'absorption de $\text{Mo}(\text{CO})_5$ (2072, 1987 et 1945 cm^{-1}) deux bandes à 1966 et 1883 cm^{-1} dues à $\text{Ti}(\text{CO})_2$. Le diamagnétisme de XIV est confirmé par RMN. Les protons du cycle cyclopentadiényle résonnent à 4.6 ppm; leur déplacement vers les champs forts est une conséquence de l'accroissement de densité électronique sur le titane. Comme pour $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, l'action de CCl_4 sur XIV régénère quantitativement le dichlorure VIII.

Les complexes II et III se combinent avec $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (rapport molaire 2/1) pour donner XV et XVI.

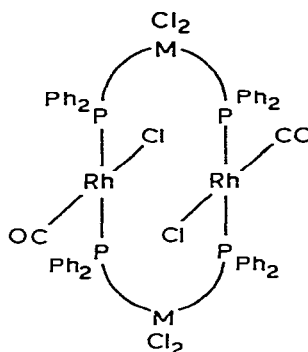


Les produits XV et XVI présentent une seule bande $\nu(\text{CO})$ à 1973 cm^{-1} (CH_2Cl_2). En RMN ^{31}P , XV et XVI présentent un doublet traduisant l'équivalence des noyaux ^{31}P , et leur coordination au rhodium, (RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: XV, δ 26.6(d) ppm; $^1J(\text{P-Rh})$ 124 Hz. XVI, δ 26.1(d) ppm; $^1J(\text{P-Rh})$ 126 Hz). La valeur des couplages $^1J(\text{P-Rh})$ est comparable à celles généralement observées pour ce type de complexes plan carré du rhodium(I). Les structures monomères *trans*-XVa et -XVIa et dimères *trans*-XVb et -XVIb sont compatibles avec les données spectrographiques. Toutefois, ces données sont remarquablement proches de celles observées pour les complexes dimères *trans*-($\text{RhCl}(\text{CO})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CF}_2)_n\text{PPh}_2]_2$) dans lesquels les ligands diphosphines sont en pont [9].



(XV a : M = Ti ;

XVI a : M = Zr)



(XV b : M = Ti ;

XVI b : M = Zr)

En conclusion, nos premiers résultats démontrent l'intérêt des ligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n(\text{C}_5\text{H}_4)$ en tant que précurseurs d'un large éventail de structures hétérobimétalliques. Sur le plan de la réactivité il apparait déjà, au vu des premiers éléments obtenus, que la réduction du titane(IV) associé à ces ligands reste possible, ce qui incite à une étude approfondie de la réactivité de ces nouvelles espèces. Nous poursuivons nos recherches dans ce domaine.

Remerciements. Les auteurs remercient Mme D. Perrey pour les spectres de masse.

Bibliographie

- 1 Par exemple J.P. Collman, R.K. Rothrock, R.K. Finke et F. Rose-Munch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7381; J.-J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc et J.A. Ibers, *ibid.*, 101 (1979) 7487; J.-J. Bonnet, A. Thorez, A. Maisonnat, J. Galy et R. Poilblanc, *ibid.*, 101 (1979) 5940.
- 2 P.T. Wolczanski et J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121; K.G. Caulton, *J. Mol. Cat.*, 13 (1981) 71.
- 3 J. Martin, C. Moise et P. Braunstein, *Angew. Chem.*, sous presse.
- 4 F. Mathy et J.-P. Lampin, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2685; F. Mathy et J.-P. Lampin, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 297; C. Charrier et F. Mathy, *Tetrahedron Letters*, (1978) 2407; C. Charrier et F. Mathy, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) C41.
- 5 A.W. Rudie, D.W. Lichtenberg, M.L. Katcher et A. Davison, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2859; N.E. Shore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7410; N.E. Shore, L.S. Benner et B.E. La Belle, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3200; B. Demerseman et P.H. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C20.
- 6 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 7 F. Calderazzo, J.J. Salzman et P. Mosiman, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 65.
- 8 Y. Mugnier, C. Moise et E. Laviron, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) 61.
- 9 A.R. Sanger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 893 et réf. citées.