

**Preliminary communication**

**ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES**

**XII \*. ACTIVATION DE LA DOUBLE LIAISON N=N DE LA BENZO[*c*]-CINNOLINE PAR LE MONOCHLORURE DE TITANOCENE (Cp<sub>2</sub>TiCl)<sub>2</sub>**

S. RENAUD, Y. MUGNIER, L. ROULLIER et E. LAVIRON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques (U.A. 33), Faculté des sciences Gabriel, Université de Dijon, BP 138 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 21 avril 1986)

**Summary**

The condensation at  $-30^{\circ}\text{C}$  of benzo[*c*]cinnoline (RN=NR) on electrochemically prepared Cp<sub>2</sub>TiCl yields the titanium(IV) complex Cp<sub>2</sub>Ti(Cl)N(R)N(R)(Cl)TiCp<sub>2</sub> which slowly decomposes into Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> and benzo[*c*]cinnolinedicyclopentadieny titanium.

Le mécanisme de l'activation de l'azote moléculaire par des complexes organométalliques est encore mal connu [1,2] car la grande réactivité des espèces intermédiaires n'a pas permis de préciser leur structure. Il s'avère donc nécessaire de disposer de structures modèles et il nous est apparu intéressant d'étudier l'activation de composés qui comportent un groupement diazo.

La synthèse de l'azobenzène ou du benzo[*c*]cinnoline titanocène a été décrite récemment au départ du Cp<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> [3].

Nous avons examiné par électrochimie la réactivité de la benzo[*c*]cinnoline vis à vis du monochlorure de titanocène 1.

Par addition de benzo[*c*]cinnoline (RN=NR) à une quantité équimoléculaire de Cp<sub>2</sub>TiCl préparé électrochimiquement dans le tétrahydrofurane (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 0.2 M), on observe, sur le voltammogramme, l'apparition de 3 vagues de réduction \* A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> (Fig. 1).

La vague A correspond au premier stade de réduction de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> [4] et B<sub>2</sub> à la réduction de benzo[*c*]cinnoline bis(cyclopentadienyl)titane 2 [3]. L'analyse RPE ne

\* Partie XI: réf. 6.

\* On observe également une vague d'oxydation B<sub>1</sub> à  $-0.1$  V. Le potentiel de B<sub>2</sub> est légèrement moins négatif que celui du premier stade de réduction de la benzo[*c*]cinnoline.

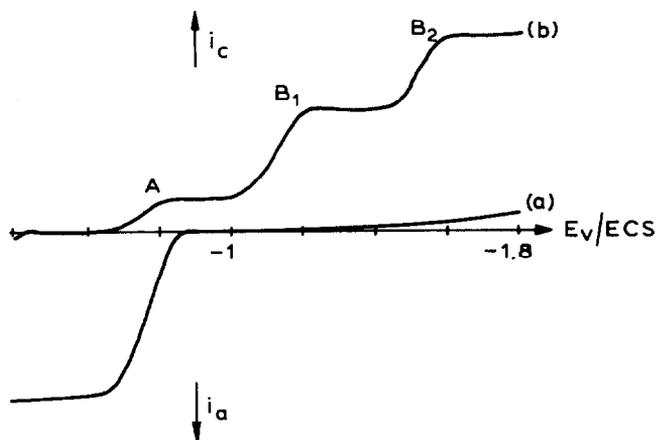
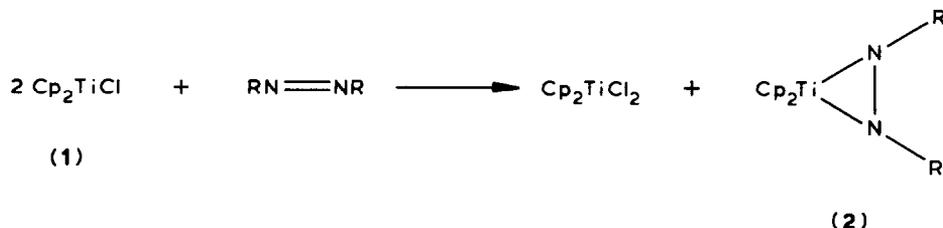


Fig. 1. (a) Voltammogramme de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  dans le THF ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0.2 M) sur électrode tournante de platine à 20°C. (b) Après addition équimoléculaire de benzo[c]cinnoline.

révèle aucune espèce paramagnétique. La formation de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  et du complexe 2 peut s'interpréter par la réaction globale:



Cette réaction avait été proposée par Floriani au départ de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  et de l'azobenzène [3].

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence un complexe intermédiaire 3 réductible en  $B_1$  et nous nous sommes proposés de déterminer les conditions opératoires optimales de préparation de 3. Une étude par voltammétrie cyclique au départ de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  en présence de benzo[c]cinnoline indique une augmentation du pic  $B_1$  relativement à  $B_2$  lorsque la vitesse de balayage ou la quantité de benzo[c]cinnoline diminue.

Nous avons pu obtenir quantitativement le composé 3 par condensation d'une demi-mole de benzo[c]cinnoline sur une mole de 1 à -30°C.

En voltammétrie, le composé 3 ne donne (Fig. 2.) que la vague  $B_1^*$ . Aucun signal n'apparaît par analyse RPE.

Nous n'avons pas été en mesure d'isoler le complexe 3: une élévation de température (de -30 à +25°C) s'accompagne de l'apparition progressive des vagues A et  $B_2$ . Compte tenu des données expérimentales suivantes, la nature de 3 peut cependant être précisée:

(i) La réduction électrochimique de 3 au potentiel de  $B_1$  conduit entre autres à 1. Le motif  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  existe donc dans le complexe.

\* On observe comme précédemment une vague d'oxydation  $B_1^*$ .

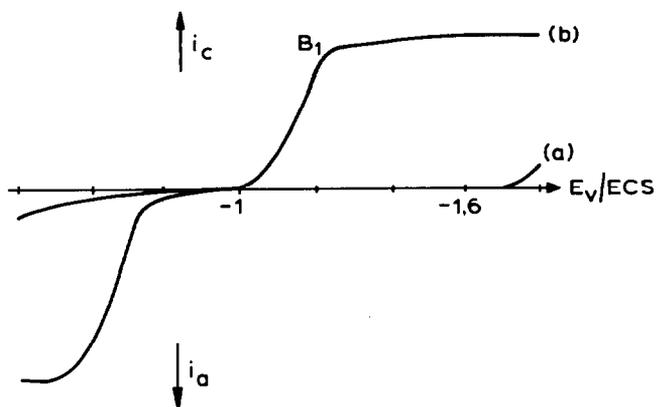
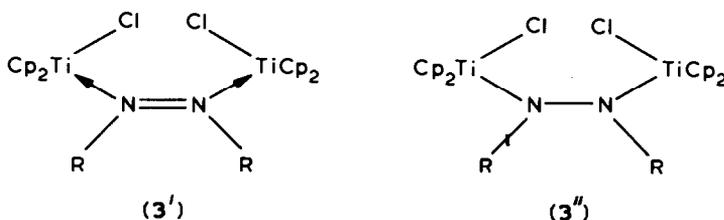


Fig. 2. (a) Voltammogramme de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  dans le THF ( $\text{BU}_4\text{NPF}_6$  0.2 M) sur électrode tournante de platine à  $-30^\circ\text{C}$ . (b) Après addition d'une demi-mole de benzo[c]cinnoline à  $-30^\circ\text{C}$ .

(ii) Le complexe **3** étant obtenu quantitativement par condensation d'une mole de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  sur une demi-mole de benzo[c]cinnoline, les structures **3'** et **3''** peuvent être proposées.



La forme **3'** fait apparaître deux atomes de titane(III) dont la configuration électronique périphérique atteint 17 électrons; dans la forme **3''**, il s'agit d'atomes de titane(IV) entourés de 16 électrons

L'analyse IR ne nous a pas permis de différencier ces deux structures [5]; cependant l'absence de signal RPE autorise à rejeter la structure **3'**.

D'autres arguments militent en la faveur de **3''**: (a) Par voltammétrie au départ de **3**, on n'observe pas la réduction du groupe azo. La double liaison  $\text{N}=\text{N}$  n'existe donc pas dans le complexe.

(b) La réduction de **3** conduisant au complexe de titane(III),  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$ , implique que **3** soit un complexe du titane(IV).

(c) L'addition de diméthylphénylphosphine ( $\text{PMe}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) ne modifie pas le voltammogramme du produit **3**. Dans l'hypothèse de la structure **3'** nous devrions obtenir un remplacement du ligand diazo par le groupe phosphine qui a un effet  $\sigma$  donneur beaucoup plus important.

L'existence de structures du type **3'** ou **3''** avait été postulée par Floriani dans le cas de l'azobenzène, mais aucune donnée expérimentale n'avait permis de préciser la nature de l'intermédiaire [3].

La réactivité de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  vis à vis du groupe diazo se traduit donc par une oxydation du centre métallique de III en IV et par la réduction du groupe  $\text{N}=\text{N}$  en  $\text{N}-\text{N}$ . La réduction directe de la benzo[c]cinnoline s'effectue à un potentiel plus

cathodique ( $E_{1/2}$  -1.5 V/ECS). La coordination permet donc de diminuer la surtension de réduction du groupe diazo d'environ 0.5 V.

**Remerciements.** Les auteurs remercient Monsieur L. Koch pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

### Références

- 1 F. Billiau et E. Saito, *L'Actualité Chimique*, 1 (1982) 9.
- 2 M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 319.
- 3 G. Fochi, C. Floriani, J.C.J. Bart et G. Giunchi, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1983) 1515.
- 4 Y. Mugnier, C. Moïse et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 61; Y. Mugnier, A. Fakhr, M. Fauconnet, C. Moïse et E. Laviron, *Acta Chem. Scand. B*, 37 (1983) 423.
- 5 L.J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 1975, p. 303.
- 6 A. Fakhr, Y. Mugnier, B. Gautheron et E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) C7.