

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

Synthèse et étude spectrométrique
de composés tétraorganiques du titane
et de leurs complexes

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

RAFFAELE TABACCHI

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1971

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. JACOT-GUILLARMOD, K. BERNAUER et R. PERROT (Besançon), autorise l'impression de la présente thèse, intitulée:

*« Synthèse et étude spectrométrique de composés tétraorganiques
du titane et de leurs complexes »*

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 1^{er} février 1971

Le doyen:
ROGER BADER

Le présent travail a été effectué de septembre 1966 à octobre 1969 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le professeur A. JACOT-GUILLARMOD à qui nous exprimons notre profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et pour le vif intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner au cours de nos recherches.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Université de Neuchâtel.

A ma femme
A ma mère

Action du tétrabutoxytitane sur des solutions de *Grignard*

Summary. The reaction of titanium tetra-n-butoxide with phenylmagnesium bromide in ether has been investigated. The species $(C_6H_5)_2Mg$ in the *Grignard* reagent leads to $(C_6H_5)_4Ti$, whereas the dimeric species $(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2$ produces an insoluble complex $nTi(OBu)_4 \cdot n[(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2]$. Applied to other *Grignard* reagents, the use of R_2Mg allowed the preparation of tetra-benzyltitanium, tetracyclohexyltitanium and tetramethyltitanium. Crystalline $(C_6H_5)_4Ti$ and $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ have been isolated.

La plupart des organotitanes ont été obtenus par réaction du tétrachlorure de titane avec un composé organométallique, notamment un magnésien [2].

L'emploi d'un alcoolate de titane, avec des solutions de *Grignard* n'a pas été étudié de manière approfondie. *Hermann & Nelson* [3] rapportent à ce propos que le phénomène de réduction du titane(IV) est important; ainsi, il atteint 98,5% lors de l'addition de bromure de phénylmagnésium au tétrabutoxytitane dans l'éther, en proportion 4:1, à 8°. La décomposition est beaucoup moindre: 2,7%, pour un rapport de réactifs de 2:1.

Dans un précédent mémoire [4], nous avons montré que la formation de titane(III) était pratiquement nulle lors de la préparation de composés TiR_4 à partir de dialkyl- ou de diarylmagnésium et d'alcoolate de titane à 20°, résultat qui suggérait que les halogénures de magnésium, agissant comme acides de *Lewis*, contribuent à l'instabilité des tétraorganotitanes lors de la synthèse.

Toutefois, lorsqu'on emploie dans les mêmes conditions, comme organomagnésien, le bromure de phénylmagnésium, les résultats obtenus confirment ceux de *Hermann & Nelson*. En revanche, à -16°, la réduction du titane(IV) est évitée.

Le présent travail consiste principalement dans l'étude de la réaction entre tétrabutoxytitane et bromure de phénylmagnésium. Nous avons opéré à l'inverse de *Hermann & Nelson*, en ajoutant l'alcoolate à l'organomagnésien, et cela à -16° au lieu de 8°.

Bien que le processus global (a) (v. schéma) puisse être envisagé, la réaction est plus complexe: il est nécessaire, en effet, de faire intervenir les différentes espèces de l'équilibre de *Schlenk* (b). Ainsi, le composant $(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2$ donne avec le

tétrabutoxytitane, un précipité (P) qui ici est du type $m\text{Ti}(\text{OBU})_4 \cdot n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$ (essai 1, tableau 1; dans tous les tableaux, les résultats analytiques sont exprimés en mat. ou en mmoles).

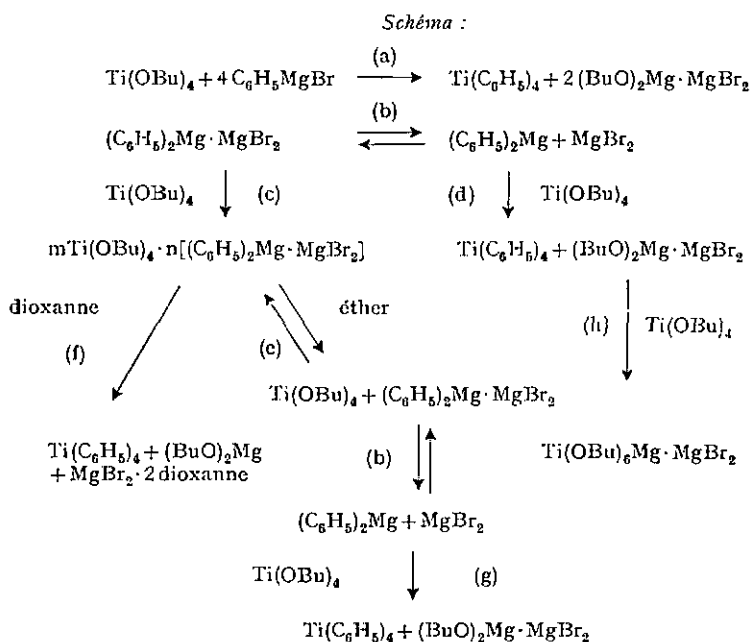
Tableau 1. *Essai 1*

Addition à -16° , en 20 min, de tétrabutoxytitane (20 mmoles en sol. dans 50 ml d'éther) au bromure de phénylmagnésium (80 mmoles en sol. dans 100 ml d'éther)
Agitation de 60 min à -16° ; analyse du précipité (P) après hydrolyse

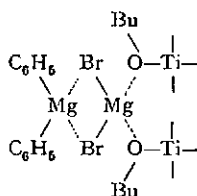
Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	benzène	butanol	Mg ²⁺	Br ⁻
1,0	9,0	28,8	33,0	50,0	51,0

ce qui correspond à: $10 \text{Ti}(\text{OBU})_4 \cdot 14,4[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$

Résultats exprimés en mat. ou en mmoles.



Dans ce complexe, l'alcoolate de titane serait trop éloigné de la liaison carbone magnésium pour qu'il y ait réaction:



En revanche, la coordination de l'alcoolate avec l'espèce $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$ conduirait rapidement à $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ (essai 2, tableau 2).

Tableau 2. *Essai 2*

Action du tétrabutoxytitane (20 mmoles en sol. dans 50 ml d'éther) sur le bromure de phénylmagnésium (80 mmoles en sol. dans 100 ml d'éther)

Addition en 20 min. Agitation de 60 min à -16° . Passage de CO_2 durant 3 h à -16° séparément sur le filtrat (F) et sur le précipité (P) dispersé dans 100 ml d'éther. Analyse des filtrats (FF et FP) et des précipités (PP et PF), après hydrolyse

Dosé	Filtrat (F)		Précipité (P)	
	FF	PF	FP	PP
Ti ³⁺	0	0	0	0
Ti ⁴⁺	9,4	1,9	1,2	7,6
benzène	28,4	0,8	2,5	37,0
diphényle	traces	traces	traces	traces
butanol	20,3	16,5	2,6	27,8
acide benzoïque	traces	4,0	traces	6,0
Mg ²⁺	10,9	25,0	2,1	48,5
Br ⁻	10,0	27,0	4,0	48,5
ce qui correspond à :				
Ti(C ₆ H ₅) ₄	7,1	—	0,7	—
Ti(OBu) ₄ Mg·MgBr ₂	2,3	—	0,5	—
BuOMgBr	6,0	16,0	—	7,0
mTi(OBu) ₄ ·n[(C ₆ H ₅) ₂ Mg·MgBr ₂]	—	—	—	m = 7,6 n = 18,5
C ₆ H ₅ COOMgBr	—	4,0	—	6,0
MgBr ₂	—	2,2	1,2	—

Dispersé dans l'éther, le complexe $m\text{Ti}(\text{OBu})_4 \cdot n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgBr}_2]$ évolue lentement vers la formation de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, ce qui n'est pas le cas dans un solvant apolaire comme l'heptane (essais 3 et 4, tableau 3). Il est probable qu'en raison d'une faible solubilité dans l'éther, la succession des réactions (e) (b) (g) puisse intervenir dans l'évolution de ce complexe au sein de ce milieu.

Tableau 3. *Essais 3 et 4*

Addition de 50 ml d'éther (essai 3) ou de 50 ml d'heptane (essai 4) à mTi(OBu)₄·n[(C₆H₅)₂Mg·MgBr₂] préparé selon essai 1 et traité sous vide pendant 2 h à -15°

Agitation de 4 h à -16° . Passage de CO_2 durant 4 h à -16° . Analyse des filtrats (F) et des précipités (P), après hydrolyse

Dosé	Essai 3		Essai 4	
	F	P	F	P
Ti ³⁺	traces	traces	traces	traces
Ti ⁴⁺	2,0	6,0	0,4	7,4
benzène	4,7	27,3	traces	27,0
diphényle	traces	traces	traces	traces
butanol	4,9	25,3	traces	26,0
acide benzoïque	1,1	5,7	traces	3,5
Mg ²⁺	6,5	37,0	0,9	40,0
Br ⁻	9,4	37,5	2,0	41,6
Ti(C ₆ H ₅) ₄ calc.	1,2	—	traces	—

Ce complexe peut être dissocié par action du dioxanne en solution étherée. Selon l'équation (f), il se forme alors du tétraphényltitane avec précipitation de $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{di}$

oxanne [5] (essai 5, tableau 4). Relevons que, en raison du peu de solubilité, le complexe ne réagit pratiquement pas avec le gaz carbonique (essai 2, tableau 2).

Tableau 4. Essais 5 et 6

Addition de 100 mmoles de dioxanne (essai 5) en sol. dans 50 ml d'éther ou addition de 20 mmoles de $Ti(OBu)_4$ (essai 6) en sol. dans 50 ml d'éther, à $mTi(OBu)_4 \cdot n[(C_6H_5)_2Mg \cdot MgBr_2]$ préparé selon essai 1

Température -16° . Agitation 60 min à -16° . Analyse respectivement du tout après hydrolyse (essai 6), et du filtrat (F) et du précipité (P) séparément (essai 5)^{a)}

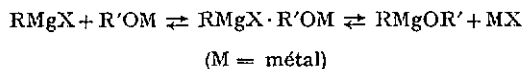
Conditions expérimentales	Essai 5	Essai 6
addition en min	60	60
agitation pendant min	180	60
introduction de CO_2 pendant min	240	240

Dosé	F	P	
Ti^{3+}	0	traces	0,4
Ti^{4+}	5,4	4,2	69,0
benzène	22,0	4,8	32,0
diphényle	traces	traces	0
butanol	10,2	13,6	224,0
acide benzoïque	traces	10,9	1,3
Mg^{2+}	5,2	35,5	58,5
Br^-	0	42,5	52,0
$Ti(C_6H_5)_4$ calc.	5,4	—	8,0 ^{a)}
$(BuO)_2Mg$ calc.	5,2	—	—

^{a)} Le mélange réactionnel contient en outre (calculé, v. tableau 5): 51 mmoles de $Ti(OBu)_4$, 10 mmoles de $Ti(OBu)_6Mg \cdot MgBr_2$ et 30 mmoles de $BuOMgBr$.

Si l'on utilise un excès de tétrabutoxytitane, par exemple des quantités équimolaires des réactifs, aucun précipité ne se forme. Le complexe insoluble n'est donc qu'un intermédiaire pouvant réagir avec l'alcoolate de titane, comme le prouve d'ailleurs l'essai 6 (tableau 4).

L'existence de tels complexes entre un halogénure d'alkylmagnésium et un alcoolate a déjà été mentionnée par *Wakefield et al.* [5]. Ces auteurs suggèrent d'ailleurs l'équilibre suivant :



L'analyse des filtrats (F) des mélanges réactionnels apporte d'autres précisions concernant le mécanisme.

Dans l'ensemble, nous avons procédé de la façon suivante après filtration: la solution a été traitée au gaz carbonique à -16° , puis filtrée à nouveau. Le nouveau précipité (PF) et la solution résultante (FF) ont été hydrolysés, puis on a dosé Ti^{3+} , Ti^{4+} , benzène¹⁾, diphényle, butanol, acide benzoïque²⁾, Mg^{2+} et Br^- .

Un bilan concernant le butanol est difficile à établir puisque selon la littérature [8] l'hydrolyse des alcoolates de titane n'est pas quantitative. Pour notre part, nous avons constaté que l'hydrolyse du tétrabutoxytitane avec de l'acide sulfurique 2N à -16°

1) Permet le dosage de la liaison Ti-C, non affectée par l'action du CO_2 [7].

2) Indique le nombre d'équivalents de magnésien n'ayant pas réagi.

ne libérait que la moitié de la quantité théorique du butanol. Si avant l'hydrolyse, on traite le mélange réactionnel au gaz carbonique sec durant 3 heures, l'hydrolyse atteint les trois-quarts. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un carbonate d'alkyl-titane [9] lequel libérerait quantitativement l'alcool [10].

Il est à relever que la carbonatation du filtrat (F) des produits de réaction donne un précipité (PF) qui libère à l'hydrolyse une quantité importante de butanol et qui contient aussi Mg^{2+} et Br^- (essai 2, tableau 2). Cette opération permet donc d'éliminer la majeure partie de $BuOMgBr$. La formation d'un carbonate peu soluble, à partir de l'alcoolate mixte, pourrait expliquer ce fait.

Dans le filtrat (FF), la valeur du rapport benzène/titane suggère la présence de $(C_6H_5)_3TiOBu$. Toutefois, cette hypothèse est à écarter, car on obtient davantage de butanol qu'elle ne l'exige; pour les mêmes raisons, nous devons aussi éliminer l'hypothèse d'un reliquat de tétrabutoxytitane n'ayant pas réagi.

En revanche, on peut envisager la présence de $Ti(OBu)_6Mg \cdot MgBr_2$ formé selon la réaction (h). En effet, on sait [11] qu'en mélangeant une solution d'alcoolate de titane avec une solution d'alcoolate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dans des proportions adéquates, on obtient un composé ayant la structure d'un sel³⁾. Bien que l'expérience montre que la pyridine précipite complètement l'halogénure de magnésium associé à l'alcoolate de magnésium $(BuO)_2Mg \cdot MgBr_2$, son action paraît nulle sur $Ti(OBu)_6Mg \cdot MgX_2$ (essais 7-10, tableau 5).

Tableau 5. Essais 7-10

Action de $Ti(OBu)_4$ sur $BuOMgX$ à -16°

Durée de l'addition 15 min. Agitation 60 min à -16° . Passage de CO_2 durant 3 h à -16° . Addition de 50 ml de pyridine sur le filtrat (F) et d'autant sur le précipité (P) dispersé dans 100 ml d'éther anhydre. Analyse après hydrolyse.

Conditions expérimentales	Essai 7		Essai 8		Essai 9		Essai 10	
$BuOMgX$, X =	J		J		Cl		Br	
quantités dans 90 ml éther	40		40		40		40	
$Ti(OBu)_4$ dans 50 ml éther	20		40		20		12	
Dosé	F	P	F	P	F	P	F	P
Ti^{4+}	20,0	0	40,0	0	20,0	0	11,8	traces
butanol	100,0	0	159,0	0	96,0	4,0	69,2	traces
Mg^{2+}	32,0	10,0	31,2	7,5	28,5	11,5	22,6	16,1
X^-	25,0	18,5	22,3	16,5	20,0	17,5	11,8	30,2
pyridine	16,0	34,5	29,0	21,9	30,0	19,4	22,0	55,0
$Ti(OBu)_6Mg \cdot MgBr_2^a)$	12,5	—	11,1	—	10,0	—	14,3	—
$(BuO)_2Mg^b)$	7,0	—	9,0	—	8,5	—	4,8	—
$Ti(OBu)_4^c)$	7,5	—	15,0	—	10,0	—	5,7	—

^{a)} ^{b)} ^{c)}: calculé pour a) à partir de X^- ; pour b) à partir de Mg^{2+} ; pour c) à partir de Ti^{4+} .

Le tétraphényltitane a été obtenu sous forme de cristaux jaunes foncés, F. 45° (déc.), à partir du filtrat (FF), et son spectre de RMN. a été déterminé [12].

³⁾ Des composés $Ti(OR)_6M_2$ ou $Ti(OR)_6M'$ (M = métal alcalin, M' = métal alcalino-terreux) ont été préparés [11].

L'emploi du chlorure de benzylmagnésium nous a permis d'obtenir le tétrabenzyltitane, sous forme de cristaux rouges (F. 70°) et dont le spectre de RMN a également été établi [12] (voir essai 11, tableau 6). Le tétracyclohexyltitane et le tétraméthyl-

Tableau 6. Essai 11

Action du tétrabutoxytitane (20 mmoles en sol. dans 50 ml éther) sur le chlorure de benzylmagnésium (80 mmoles en sol. dans 100 ml éther) à -16°

Addition en 20 min. Passage de CO₂ durant 4 h à -16°. Analyse du filtrat après hydrolyse.

Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	RH	R-R	butanol	R-COOH	Mg ²⁺	Cl-
0	16,5	66,0	traces	1,3	0	1,2	1,2

RH/Ti⁴⁺ = 4,0 rendement en Ti(C₆H₅CH₂)₄ ≈ 80%.

Tableau 7. Essai 12

Action du tétrabutoxytitane (17 mmoles en sol. dans 50 ml éther) sur le chlorure de cyclohexylmagnésium (70 mmoles en sol. dans 100 ml éther) à -16°

Addition en 20 min. Passage de CO₂ 4 h à -16°. Analyse du filtrat après hydrolyse.

Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	RH	R-R	butanol	R-COOH	Mg ²⁺	Cl-
0	7,6	31,0	0	traces	0	0,5	0,4

RH/Ti⁴⁺ = 4,1 rendement en Ti(C₆H₁₁)₄ ≈ 45%.

titane ont pu être préparés en solution étherée (essai 12, tableau 7). Enfin, mentionnons que différents complexes de ces tétraorganotitanes et du tétraphényltitane avec des amines tertiaires ont déjà été préparés et étudiés par nos soins [13].

Partie expérimentale - 1. Produits de départ. - 1.1. Le tétrabutoxytitane, le chlorure de benzyle, le bromure de phényle et le chlorure de cyclohexyle, produits du commerce (*Fluka*), ont été distillés avant l'emploi.

1.2. C₆H₅MgBr, C₆H₅CH₂MgCl et C₆H₁₁MgCl ont été préparés de façon habituelle [14]. Le magnésium est en excès de 10% par rapport à l'halogénure organique. Le titre des solutions est déterminé par acidimétrie [14].

1.3. BuOMgCl, BuOMgBr et BuOMgI ont été préparés à 20° par addition de 40 mmoles de butanol dans 20 ml d'éther à 40 mmoles de réactif de *Grignard* dans 70 ml d'éther. Les analyses ont été effectuées sur le filtrat et sur le précipité formé. Afin d'obtenir un produit pur et notamment exempt d'hydrocarbures, nous avons de préférence utilisé le bromure et le chlorure de butylmagnésium pour la synthèse de resp. BuOMgBr et BuOMgCl, et l'iodure de méthylmagnésium pour celle de BuOMgI.

2. Réactions du tétrabutoxytitane avec les organomagnésiens. - 2.1. L'addition de la solution étherée du tétrabutoxytitane au réactif de *Grignard* a été effectuée sous agitation (température à l'intérieur du ballon -16°) et sous azote sec. La filtration a lieu également sous azote, à -30°. Le précipité est lavé avec 3 x 50 ml d'éther anhydre.

Dans les essais 2-4 et 7-12, l'excès éventuel de RMgX est détruit par passage de CO₂ sec à -16°. Dans le cas des essais 3, 4, 7-12, le passage de CO₂ a été effectué sur l'ensemble des produits de réaction, et dans le cas de l'essai 2, séparément sur le filtrat et le précipité (celui-ci dispersé dans de l'éther).

Les quantités utilisées et les détails expérimentaux sont consignés dans les différents tableaux. Les résultats des dosages sont exprimés en mat. ou en mmoles. L'hydrolyse a été réalisée à -16°, par addition d'acide sulfurique 2N.

3. Analyses. - 3.1. Ti³⁺, Ti⁴⁺, Mg²⁺, halogénures, benzène, toluène, diphényle et dibenzyle, voir [2].

3.2. Cyclohexane et butanol: dosés dans la couche étherée par chromatographie de partage gaz-liquide avec étalon interne (octane pour le cyclohexane, méthyl-2-pentanol pour le butanol);

appareil *Perkin-Elmer*, modèle F7 (détecteur d'ionisation de flamme); colonne 2 m, diamètre 3 mm; phase fixe 5% de silicone caoutchoutée SE 52 sur céliste.

3.3. Les acides benzoïque, phénylacétique et cyclohexane carboxylique ont été dosés dans la solution aqueuse par acidimétrie.

4. *Tétraphényltitane*: Isolé à partir des filtrats de plusieurs essais conduits selon l'essai 3, par évaporation de l'éther et cristallisation fractionnée des résidus dans le pentane. Obtenu au total 100 mg de cristaux jaunes, F. 45° (déc.). PM. (par tonométrie dans le benzène): 356 (calc. 354). Dosage d'une prise après hydrolyse: obtenu 1,4 ion-mg Ti⁴⁺; 4,6 mmoles benzène. Spectre de RMN. v. [12].

5. *Tétrabenzyltitane*: Isolé à partir des filtrats de plusieurs essais conduits selon l'essai 11. Cristaux rouges, F. 70° (lit. [15] 70°). Spectre de RMN. v. [12].

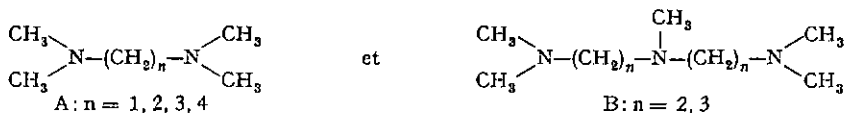
BIBLIOGRAPHIE

- [2] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1080 (1967).
 [3] D. F. Herman & W. K. Nelson, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3877, 3882 (1953).
 [4] G. J. Dubsy, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 17 (1970).
 [5] G. J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 52, 1735 (1969).
 [6] B. J. Wakefield, *Organomet. Chemistry Rev.* 1, 150 (1966).
 [7] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1305 (1967).
 [8] R. Feld & P. L. Cowe, «The Organic Chemistry of Titanium», p. 19, Butterworths, London 1965.
 [9] V. Grignard, «Traité de chimie organique», tome V, p. 653, Masson, Paris 1937.
 [10] V. Lund, J. C. Gjalbaek & C. Faurholt, *Dansk. Tidskr. Farm.* 21, 247 (1947) [*Chem. Abstr.* 42, 1888 (1948)].
 [11] J. R. Caldwell, brev. USA 2720502 (1952); H. Meerwein & Th. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* 476, 113 (1929).
 [12] Partie XI1, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 53, 1977 (1970).
 [13] R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 271. (1970).
 [14] H. Gilman, E. A. Zollner & J. B. Dickey, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 1576 et 1583 (1929).
 [15] A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, *Helv.* 53, 1491 (1970); U. Giannini & U. Zucchini, *Chem. Commun.* 1968, 940.

Étude spectrophotométrique de quelques complexes du tétrachlorure de titane avec des di- et triamines tertiaires

Summary. The complexes of TiCl_4 with various tertiary di- and triamines are studied by using IR. spectroscopy. Assignments for the observed frequencies are proposed.

Parallèlement à l'étude sur la formation de complexes des tétraorganotitaniques avec différents ligands [2], nous avons étudié par spectrophotométrie infrarouge une série de complexes du tétrachlorure de titane avec des amines des types A et B, complexes que nous avons obtenus en mélangeant entre 5 et 10°, dans un solvant inerte, des quantités stoechiométriques d'halogénure de titane et d'amine (complexes



préparés, v. tableau 1). D'une manière générale, ces composés sont très hygroscopiques, mais ils semblent n'être pas sensibles à l'action de l'oxygène.

Comme il a déjà été relevé dans un travail précédent [3], les spectres d'absorption IR. permettent de confirmer généralement la présence de la liaison covalente ligand-métal.

En effet, d'après *Rao* [4], le déplacement de certaines bandes de la pyridine dans son complexe avec le tétrachlorure de titane prouve la formation de la liaison Ti-N dans le complexe. La bande d'absorption de la liaison Ti-Cl est aussi déplacée. L'étude des spectres de quelques complexes de TiCl_4 avec la pyridine et les pyridines substituées, montre que la bande à 3400 cm^{-1} et les bandes =CH vers 3000 cm^{-1} des ligands ne sont plus résolues dans le complexe.

Les bandes de vibration de valence C=C et C-N (1600 cm^{-1}) des ligands subissent un effet hypsochrome de $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$. Il en est de même pour les bandes de vibration de déformation situées vers $1030, 990$ et 750 cm^{-1} .

Dans les spectres des complexes, on trouve plusieurs bandes entre 350 et 900 cm^{-1} dues aux liaisons Ti-Cl et Ti-N [4] [5] [6]. Les bandes principales des composés qui ont fait l'objet de la présente étude sont données dans les tableaux 2 et 3.

Nous avons observé une mauvaise résolution pour tous les spectres des complexes à l'exception de III ($\text{TiCl}_4 \cdot \text{A}$ ($n = 2$)). D'après *Hill & Meakins* [7], le groupement N-Me absorbe vers $2825\text{--}2810$ et vers $2775\text{--}2765 \text{ cm}^{-1}$. Cela a été confirmé pour les ligands libres. Si nous admettons que l'apport électronique de l'atome d'azote au métal va déplacer tout le nuage électronique vers celui-ci, la liaison carbone-azote sera affaiblie. L'énergie de vibration étant aussi plus faible, nous devons nous attendre à un effet bathochrome des bandes de vibration de $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ et de C-N en général.

Tableau 1. Complexes $TiCl_4 \cdot mL$ étudiés

N° du complexe	Ligand	Rapport $TiCl_4/L$ pr la prép.	Complexes obtenus	Caractéristiques		% Ti		% Cl		% L	
				calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.		
I	A(n = 1)	1:1	$TiCl_4 \cdot xL^a$)	jaune-vert; F. 96° (déc.)	16,4	12,4	48,6	41,5	35,0	25,6	
II	A(n = 1)	1:2	$TiCl_4 \cdot xL^a$)	jaune foncé	12,1	9,6	36,0	34,6	51,8	35,1	
IIa	A(n = 1)	5:1	$2TiCl_4 \cdot L$	vert, très instable	19,9	19,7	58,9	56,8	21,2	23,2	
III	A(n = 2)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$	jaune; peu hygros. assez stable; F. 145° (d)	14,6	14,6	43,5	43,3	37,8	37,8	
IV	A(n = 2)	1:2	$TiCl_4 \cdot L$	mêmes caract. que III	14,6	14,8	43,5	44,5	37,8	36,3	
V	A(n = 3)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$	beige; F. 178° (d)	15,3	15,3	45,4	43,9	41,6	40,4	
VI	A(n = 3)	1:2	$TiCl_4 \cdot 2L^b$)	beige; F. 156° (d)	10,6	12,3	31,6	36,8	57,7	57,8	
VII	A(n = 4)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$	beige; F. 122° (d)	14,3	14,0	42,6	42,0	43,1	43,4	
VIII	A(n = 4)	1:2	$TiCl_4 \cdot 2L^b$)	beige clair; F. 135° (déc.)	10,0	11,0	29,7	34,0	60,2	56,7	
IX	B(n = 2)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$	jaune-brun; très instable	13,1	13,8	39,0	40,2	47,5	49,8	
X	B(n = 3)	1:1	$TiCl_4 \cdot L$	beige; très instable	12,8	13,4	36,1	38,5	57,2	58,6	

a) Les analyses indiquent qu'il s'agit de mélanges; une réaction de substitution n'est pas exclue [16].

b) Ces complexes sont probablement accompagnés d'une faible quantité de $TiCl_4 \cdot L$.

Tableau 2. Spectres IR: des complexes $TiCl_4$ -diamines A (complexes I-VIII)

ν ligands A [cm^{-1}]	ν complexes [cm^{-1}]	Attribution et Remarques
2940	2920-2940	νCH_3
2850	2850	νCH_2
2810	2640-2670	$\nu N-(CH_3)_2$, n = 2, 3, 4, effet bathochrome moyen 155 cm^{-1}
2760	2440-2470	$\nu N-(CH_3)_2$, n = 2, 3, 4, effet bathochrome moyen 315 cm^{-1}
1455-1460	1460-1470	δCH_2
1355-1380	1400-1410	δCH_3
1200-1215	1010 (990)	νCN , n = 2, effet bathochrome 250 cm^{-1}
1200-1215	1100	νCN , n = 1, 110 cm^{-1}
1145-1160	910 (940)	νCN , n = 2, 245 cm^{-1}
1030-1040	825 (790)	νCN , n = 2, 210 cm^{-1}
	670	$\nu Ti-Cl^a$)
	450	$\nu Ti-Cl$, effet bathochrome par rapport à $TiCl_4$ 30 cm^{-1}
	390	$\nu Ti-N$, n = 2, ou $\nu Ti-Cl$
	360	$\nu Ti-N$, n = 2

a) n = 2, 3, 4. Bande observée 660 cm^{-1} [8].

Tableau 3. Spectres IR. des complexes $TiCl_4 \cdot$ triamines B ($n = 2$ et 3)
(complexes IX et X)

ν ligand B [cm^{-1}]	ν complexe [cm^{-1}]	Attribution et remarques
2940	2950	νCH_3
2850	2840	νCH_2
2805-2820	2620-2660	$\nu-N(CH_3)_2$, effet bathochrome 172 cm^{-1}
2760-2770	2450-2460	$\nu-N(CH_3)_2$, effet bathochrome 335 cm^{-1}
1455-1460	1460-1465	δCH_2
1260-1265	1010- 995	$\nu C-N$, effet bathochrome 260 cm^{-1}
1115-1120	900	$\nu C-N$, effet bathochrome 215 cm^{-1}
1030-1035	820	$\nu C-N$, effet bathochrome 215 cm^{-1}
830		δCH asym.
	670- 680	$\nu Ti-Cl$
	450	$\nu Ti-Cl$, effet bathochrome par rapport à $TiCl_4$ 30 cm^{-1}
	380	$\nu Ti-N$

D'après Nakamoto [9], le groupement ester dans les composés du type EDTA absorbe aux environs de 1770-1750 cm^{-1} . Ce même groupement lié à différents métaux absorbe dans la région de 1590-1650 cm^{-1} . L'effet bathochrome est donc de 75 à 125 cm^{-1} . Dans notre cas, cet effet est particulièrement important: pour les diamines A avec $n = 2, 3, 4$, nous observons des déplacements moyens des bandes d'absorption $-N-CH_3$ de 155 et 315 cm^{-1} , et pour les triamines B, de 172 et 310 cm^{-1} respectivement.

Les bandes très intenses et bien résolues des spectres des ligands dans la région 1100-1250 cm^{-1} , qu'on attribue à la vibration de valence de la liaison C-N, disparaissent presque totalement dans les spectres des complexes qui présentent alors une forte absorption dans la région 800-1000 cm^{-1} .

Relevons encore que dans les triamines libres, la bande due au groupement central N-CH₃, à 2805-2780 cm^{-1} , n'est pas résolue dans les spectres des complexes IX et X.

Dans la plupart des spectres des complexes apparaît une nouvelle bande à 670 cm^{-1} .

Rappelons que, dans le cas du complexe $TiCl_4 \cdot 2$ pyridine, Fowles & Hoodless [5] attribuent à la liaison titane-chlore, les deux bandes à 635 et 438 cm^{-1} . Selon ces mêmes auteurs, la bande d'absorption de la liaison titane-azote se trouve en dessous de 400 cm^{-1} . Dans le spectre très bien résolu du complexe $TiCl_4 \cdot 1$ A ($n = 2$), on trouve une bande forte à 360 cm^{-1} qui doit justement correspondre à la vibration de liaison Ti-N.

Dans tous les spectres, il y a apparition d'une bande à 450 cm^{-1} environ souvent mal résolu, parfois dédoublée; elle se présente dans le plupart des cas, faible et large. D'après Nakamoto [9], la bande de la liaison ν (Ti-N) se trouve dans cette région.

Pour les complexes $TiCl_4$ -dithiooxamide (1:1), où la liaison se fait par l'intermédiaire de l'azote, la bande ν (Ti-N) se trouve en moyenne à 490 cm^{-1} [10]. Dans les complexes des triamines, nous remarquons une petite bande à 390 cm^{-1} que Jain & Rivest [10] attribuent à la liaison ν (Ti-Cl) du titane possédant le nombre de coordination 6. Pour les spectres des diamines A, seul celui de A ($n = 2$) présente cette bande.

La bande à 780 cm^{-1} attribuée par la littérature à la vibration de $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 4$) est présente dans le cas de la diamine $n = 4$; elle n'est plus résolue dans le complexe correspondant.

Sur la base de ces données, et de l'étude récente du complexe $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EDA}$ [11], nous croyons pouvoir assigner les bandes à 670 et 450 cm^{-1} à la vibration de liaison $\text{Ti}-\text{Cl}$, et les bandes à 390 et 360 cm^{-1} , à celle de liaison $\text{Ti}-\text{N}$. Dans le spectre de III et IV (diamine $n = 2$), la bande à 520 cm^{-1} attribuée à la liaison $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ [11] est bien visible. Dans les autres complexes, elle est faible, large et souvent absente.

En ce qui concerne le spectre du complexe I, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{diamine A}$ ($n = 1$), nous remarquons des bandes à 2770 cm^{-1} et à 2425 cm^{-1} . La première doit être due au groupement $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ libre, et la seconde, à celui dont l'azote est lié au titane. Le complexe II (diamine A ($n = 1$), 1:2) présente des bandes à 2710 , 2770 et 2425 cm^{-1} .

Dans ces deux cas, les analyses montrent qu'il ne s'agit pas de produits purs; une réaction de substitution n'est pas exclue [8], bien que dans les spectres IR., nous n'ayons trouvé aucune bande dans la région $660-760 \text{ cm}^{-1}$ pouvant être attribuée à une liaison $\text{C}-\text{Cl}$.

Les complexes du type $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} =$ ligand unidenté) peuvent avoir une structure *trans* (symétrie D_{4h}) ou *cis* (symétrie C_{2v}); par contre, pour les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}$ ($\text{L} =$ ligand bidenté) seule une structure *cis* semble être possible. Le complexe $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EDA}$ possède, en effet, cette configuration [11].

Par analogie, nous pensons que le ligand dans le complexe III se trouve aussi occuper des positions en *cis*. Il est intéressant de relever qu'avec la diamine A ($n = 2$), le composé d'addition 1:2 ne se forme pas. Le ligand semble posséder, dans ce cas, les qualités stéréochimiques idéales pour former un complexe octaédrique dans lequel deux sommets de l'octaèdre sont occupés par les deux atomes d'azote. La stabilité du complexe et la bonne résolution du spectre IR. pourraient indiquer que l'amine, dans une telle structure, n'est soumise à aucune force de torsion.

Pour les composés V et VII, en raison de l'allongement de la chaîne entre les deux atomes d'azote, on peut admettre soit la structure octaédrique *cis*, soit une structure dimère dioctaédrique $2\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diamine A. L'instabilité de ces composés nous fait cependant opter pour la première structure dans laquelle la molécule d'amine doit subir une force de torsion plus grande.

En ce qui concerne les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diamine A ($n = 3$ et 4), ils pourraient avoir une structure analogue à celle décrite par *Clark et coll.* [12] dans le cas des composés $\text{TiCl}_4 \cdot 2$ diarsine qui possèdent une symétrie D_{2d} et une structure triangulaire-dodécaédrique consistant en deux tétraèdres emboîtés, le premier (celui de TiCl_4) aplati et le second (celui de TiAs_4) allongé. Dans notre cas, le titane aurait donc un nombre de coordination de 8 (les 8 liaisons hybrides seraient du type $d^4 sp^3$).

Pour les complexes $\text{TiCl}_4 \cdot 1$ triamine B ($n = 2$ et 3), nous avons certainement à faire à la configuration octaédrique classique avec une très forte distorsion de l'amine, d'où l'instabilité considérable. Quant à la participation de l'atome d'azote central à la formation du complexe, nous croyons qu'elle est très faible.

Une structure dans laquelle le titane aurait un nombre de coordination de 6 nous semble peu probable. En effet, dans ce cas, un seul atome d'azote par molécule de ligand serait mis à contribution dans le complexe. Le spectre IR. devrait par conséquent montrer les bandes des groupements non engagés dans la liaison coordinative.

Partie expérimentale. – 1. *Produits de départ:* La diamine A ($n = 2$), $TiCl_4$ ainsi que les solvants utilisés sont des produits du commerce (*Fluka*). Ils ont été séchés suivant les méthodes habituelles et distillés avant l'emploi.

Les autres amines ont été préparées d'après [13] (diamine A, $n = 1$), [14] (diamine A, $n = 3$), et [15] (diamine A, $n = 4$, triamines B, $n = 2$ et $n = 3$).

2. *Préparation des complexes:* A une quantité connue de $TiCl_4$, dissous dans 20 ml de solvant anhydre (benzène pour les diamines et heptane pour les triamines), on ajoute goutte à goutte en 40 à 60 min. à 5–10° la quantité, indiquée dans le tableau, d'amine dissoute dans le même solvant. Un précipité se forme immédiatement. Après 10 minutes d'agitation, on laisse reposer une nuit à 5°. La filtration, le lavage par le même solvant et le séchage sous vide sont effectués dans une boîte à gants sous azote et à l'abri de l'humidité.

3. *Méthodes analytiques:* Titane et chlore: voir [16]. Amines: dosage par acidimétrie après hydrolyse alcaline et extraction à l'éther.

4. *Spectres IR:* enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer*, modèle 521.

Les spectres des ligands ont été déterminés sur des films capillaires ou de 0,025 mm d'épaisseur (fenêtre de KBr ou CsBr); les spectres des complexes, en pastille de KBr (concentration: 0,5–1%).

BIBLIOGRAPHIE

- [2] R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 271 (1970).
 [3] K. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1120 (1967).
 [4] G. S. Rao, *Z. anorg. all. Chem.* 304, 176 (1960).
 [5] G. W. H. Fowles & R. A. Hoodless, *J. chem. Soc.* 1963, 33.
 [6] J. H. Clark, *J. chem. Soc.* 1963, 1377.
 [7] R. D. Hill & J. H. Meakins, *J. chem. Soc.* 1958, 760.
 [8] M. Antler & A. W. Laubengayer, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 5250 (1955).
 [9] K. Nakamoto, «Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds», Wiley & Sons, New-York 1963.
 [10] S. C. Jain & R. Rivest, *J. inorg. nucl. Chemistry* 29, 2792 (1967).
 [11] F. J. Ashley & E. G. Torrible, *Canad. J. Chemistry* 47, 167 (1969).
 [12] R. J. H. Clark, J. Lewis, R. S. Nyholm, P. J. Pauling & G. B. Roberson, *Nature* 192, 222 (1961).
 [13] L. Henri, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 26, 203 (1893).
 [14] J. Clarke, *J. chem. Soc.* 1913, 16, 99 (1913).
 [15] A. Marxer & K. Miescher, *Helv.* 34, 927 (1951).
 [16] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 50, 1080 (1967).

Etude de composés tétraorganiques du titane par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Summary. Tetrabenzyltitanium, tetraphenyltitanium, and tetramethyltitanium were studied by using NMR. spectroscopy. The spectrum of tetrabenzyltitanium depends on the procedure of its preparation. An interpretation of this finding is proposed.

Récemment, *Giannini & Zucchini* [2] ont décrit le spectre du tétrabenzyltitane obtenu par action du tétrachlorure de titane sur le réactif de *Grignard* à basse température [3]. Ce spectre montre un singulet à $\delta = 2,75$ ppm pour les deux protons méthyl-

lène et deux multiplets à $\delta = 6,42$ et $6,81$ ppm correspondant respectivement aux protons en positions 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique¹⁾.

Le spectre du tétrabenzyltitane que nous avons obtenu par réaction du dibenzylmagnésium et du tétrachlorure de titane dans le pentane [4] (substance I) présente les mêmes caractéristiques (fig. 1).

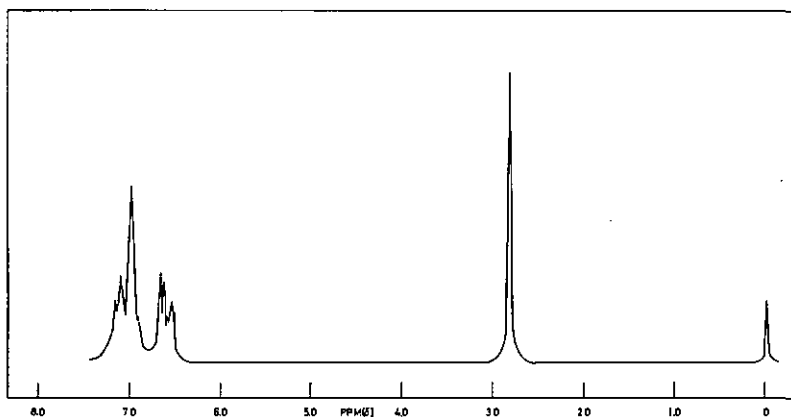


Fig. 1. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitane (substance I) ($R_2Mg + TiCl_4$ dans pentane)

Le singlet pour les deux protons méthylène se trouve à $\delta = 2,83$ ppm. Les deux multiplets des protons 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique sont à $\delta = 6,58$ et $7,0$ ppm.

En revanche, le spectre du tétrabenzyltitane obtenu par action du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane sur le chlorure de benzylmagnésium [5] (substance II) présente des différences importantes par rapport au spectre précédent (fig. 2). Nous observons la présence d'un singlet pour les protons méthylène à $\delta = 2,16$ ppm et d'un autre singlet (légèrement asymétrique) à $\delta = 7,13$ ppm dû aux cinq protons aromatiques. A $\delta = 1,12$ et $3,35$ ppm apparaissent un triplet et un

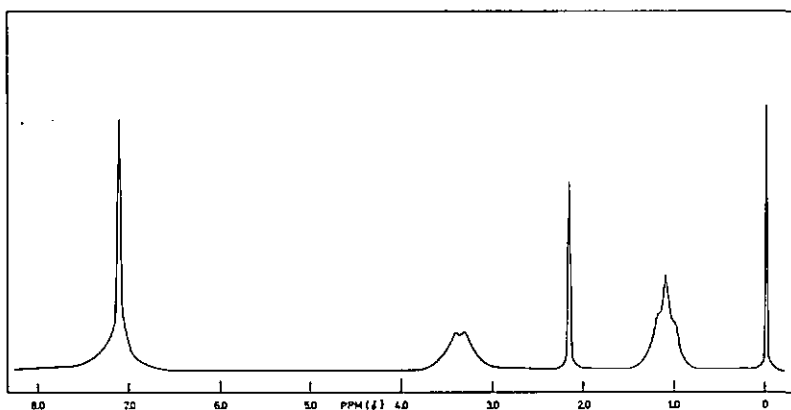


Fig. 2. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitane (substance II) ($TiCl_4 \cdot 2Py + RMgX$ dans éther)

¹⁾ Ce spectre, mesuré dans le d_6 -toluène à 30° , n'est pratiquement pas modifié par l'abaissement de la température à -70° .

quadruplet mal résolu, dont la position et le rapport de l'intégrale indiquent la présence d'éther²⁾. La mauvaise résolution des deux multiplets conduit à penser que l'éther joue le rôle de ligand et que l'échange entre les molécules ligandes est très rapide. L'addition d'une trace d'éthanol, d'acétone ou de pyridine provoque un échange de ligand; il y a résolution immédiate du triplet et du quadruplet de l'éther (fig. 3).

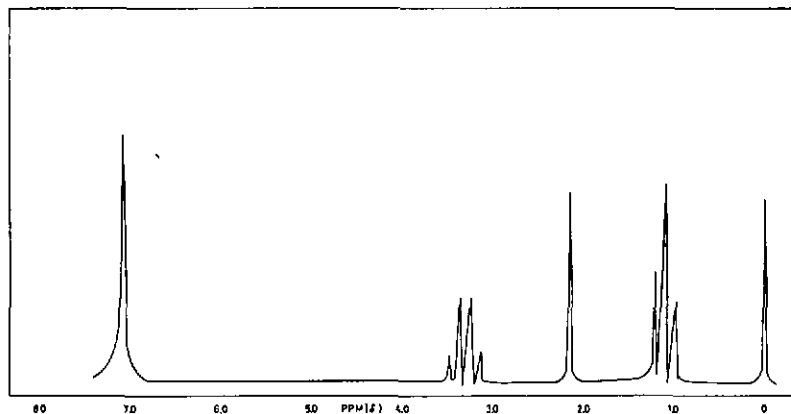


Fig. 3. Spectre de RMN. du tétrabenzyltitane de la fig. 2, après adjonction d'éthanol

En solution étherée, à 37°, les deux singulets à $\delta = 2,31$ ppm (CH_2^-) et à $\delta = 7,2$ ppm (C_6H_5^-) sont toujours présents. L'abaissement de la température provoque vers -40° le dédoublement et un léger déplacement du singulet correspondant aux protons aromatiques. A -60° , nous obtenons en effet deux pics principaux à $\delta = 7,25$ et $7,30$ ppm. La position du signal des protons méthylène est moins influencée.

Le spectre du tétrabenzyltitane obtenu par action du tétrabutoxytitane sur le chlorure de benzylmagnésium à -16° [1] (substance III) présente des analogies avec celui de la fig. 1. Toutefois, l'intégration montre que le rapport protons aromatiques-protons méthylène (5:2) est atteint seulement si l'on additionne tous les signaux entre 2,1 et 3,0 ppm. Dans ce spectre, on observe en effet plusieurs singulets à $\delta = 2,80$; 2,66; 2,33 et 2,15 ppm qui correspondent à des protons méthylène différents³⁾. Cette substance est semble-t-il un mélange de I et de II.

L'addition de pyridine à la substance III transforme en quelques heures son spectre en celui de la substance II.

Il ressort donc de ces résultats que le spectre du tétrabenzyltitane est différent suivant la méthode de synthèse utilisée. L'étude de la littérature nous a permis d'expliquer ces différents spectres.

Le spectre du π -benzyl-dicarbonyl-cyclopentadienyle molybdène [6] ou des composés substitués du type (1,2,7-trihaptobenzyl)-(pentahapto-cyclopentadienyl) di-

²⁾ Le tétrabenzyltitane est obtenu par évaporation de la solution étherée provenant de la réaction ou par cristallisation lente dans l'éther à -30° .

L'évaporation prolongée (3-4 h sous vide de 10^{-3} Torr) ne permet pas l'élimination complète de l'éther et conduit à une augmentation de la quantité de dibenzyle initialement présente (singulet à $\delta = 2,75$ ppm correspondant aux quatre protons méthylène).

³⁾ La partie du spectre qui correspond à l'éther est mal résolue, comme c'est le cas pour la substance II (fig. 2).

carbonyle du molybdène et du tungstène [7] montrent vers 60°⁴) un singulet pour les protons méthylène et deux multiplets pour les protons aromatiques.

D'après *King & Fronzaglia* [6], ces spectres peuvent être expliqués par trois mécanismes :

- rotation du groupe benzyle autour de l'axe passant par les carbones 4, 1 et 7,
- révolution du groupe $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ autour du noyau aromatique,
- passage rapide entre deux composés π par l'intermédiaire d'un composé σ benzylique («end run»).

Aussi pour *Cotton & Marks* [7] le passage d'une à l'autre des quatre configurations énantiomorphes équivalentes se fait par un dérivé benzylique 7-monohapto.

Bien que nous ne puissions pas comparer directement le tétrabenzyltitane aux composés que nous venons de citer, la ressemblance des spectres de RMN., en particulier celui du produit I ou de celui de *Giannini* [2], avec le spectre de *King & Fronzaglia* [6] ou *Cotton* [7], mérite d'être relevée.

Notre tétrabenzyltitane de structure tétraédrique, apparemment dépourvu de ligand, ne peut probablement pas, en raison de l'empêchement stérique, exister sous la forme d'un composé 1,2,7-trihaptobenzyl pur. Cependant, il semble que l'interaction entre le titane et le groupe benzylique n'est pas assez forte pour empêcher, même à basse température, la rotation des protons méthylène. Cette interaction semble, par contre, suffisante pour pouvoir différencier les protons en *ortho* (2 et 6) du noyau aromatique, des trois autres. Les deux «doublets» formant le multiplet correspondant aux deux protons en *ortho* pourraient indiquer que la distance de ces derniers par rapport au titane est différente.

N'oublions pas que le titane est électroniquement non saturé et qu'il pourrait être coordonné soit par les électrons π du noyau aromatique soit par le système 1,2,7-trihaptobenzyl. Il est connu que les systèmes métal-allyliques [8] [9] peuvent exister sous forme statique ou dynamique. Le passage entre ces deux formes peut être provoqué par un changement de température ou de ligand. Un phénomène intéressant est mentionné par *Wilke* [9] à propos du bis-(π -allyl)-nickel qui donne normalement un spectre compliqué du type A_2B_2X . La synthèse du même composé par une réaction mettant en jeu de l'ammoniac⁵) conduit à un produit ayant les mêmes propriétés physico-chimiques, mais un spectre beaucoup plus simple (type A_4X). Il est important de remarquer qu'un tel système métal-allyle dynamique peut être obtenu aussi par addition de petites quantités d'ammoniac ou de pyridine au composé qui donne le spectre du type A_2B_2X .

Le tétrabenzyltitane obtenu par la méthode de *Boustany* et coll. [5] est, d'après les analyses, dépourvu de pyridine, mais ce produit entre en jeu pendant la synthèse.

Le spectre simplifié (produit II) que nous avons obtenu est probablement le signe que nous avons aussi à faire à un système «dynamique» du type décrit par *Wilke*. La preuve que nous pouvons en donner est que l'addition de pyridine au produit I nous conduit à obtenir le spectre du produit II.

⁴) Déjà à 20°, le spectre ne permet plus de distinguer chaque proton méthylène et aromatique comme c'est le cas à -30°.

⁵) Cette substance est complètement éliminée au cours de la réaction sous forme de complexe $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

La synthèse qui part du tétrahutoxytitanate doit conduire d'abord à du tétrabenzyltitanate ayant la structure tétraédrique de I. La présence d'un ligand le transforme ensuite en un système «dynamique» et, si la quantité de ce ligand est suffisante, en complexe octaédrique.

En résumé, il apparaît que la structure du tétrabenzyltitanate obtenu soit à partir du réactif de *Grignard*, soit à partir du diorganomagnésien et du tétrachlorure de titane (substance I) est certainement du type 1,2,7-trihaptobenzyle. En revanche, le tétrabenzyltitanate obtenu à partir du réactif de *Grignard* et du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane a vraisemblablement la structure σ -benzyle due à la présence d'une trace de ligand. L'échange du ligand étant certainement très rapide, la molécule est comparable au système dynamique décrit par *Wilke* [9].

Un travail récent [10] a aussi montré que l'addition d'un ligand plus fort⁶⁾ transforme un composé du type π -benzyl-bis-(triéthylphosphine)-palladium(II) tétrafluoroborate en composé σ -benzyle. Mentionnons encore que le spectre du benzylmanganèse-pentacarbonyle (composé ayant une liaison σ métal-carbone) décrit par *Noack, Schaerer & Calderazzo* [11] montre un pic asymétrique à $\delta = 7,07$ ppm (protons aromatiques) et un singulet à $\delta = 2,36$ ppm⁷⁾ (protons méthylène). Ces valeurs, ainsi que l'allure du spectre, se rapprochent des résultats que nous avons obtenus pour le tétrabenzyltitanate sous forme de la substance II.

Récemment, *Zucchini et al.* [12] ont décrit le spectre de RMN. du tétrabenzylzirconium, qui correspond à celui que décrivent *Giannini & Zucchini* [2] pour le tétrabenzyltitanate.

Noack, Schaerer & Calderazzo [11] ont aussi étudié le phénylmanganèse-pentacarbonyle. Dans ce cas, le spectre de RMN. montre deux multiplets à $\delta = 7,67$ et $6,97$ ppm correspondant aux protons 2, 6 et 3, 4, 5 du noyau aromatique.

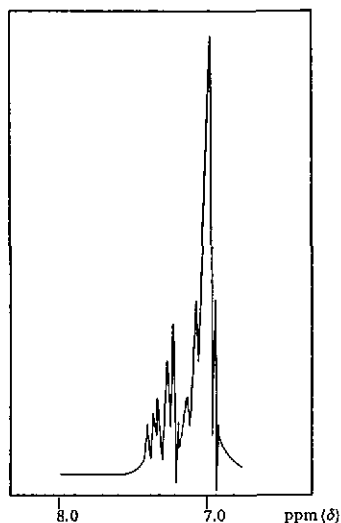


Fig. 4. Spectre de RMN. du tétraphényltitanate

⁶⁾ Le tétrahydrofurane est présent comme solvant de cristallisation.

⁷⁾ Solvant: CCl_4 .

King & Bisnette [13] mentionnent que les protons phényle de $C_6H_5Fe(C_5H_5)(CO)_2$ absorbent à $\delta = 7,26$ et $6,79$ ppm (multiplets), mais aucun autre détail n'est donné.

Le tétraphényltitane [1] donne un spectre (fig. 4) ressemblant beaucoup à celui du phénylmanganèse-pentacarbonyle [11]. Nous trouvons en effet deux multiplets à $\delta = 7,31$ et $7,00$ ppm. L'intégrale nous confirme le rapport 2:3.

La position des signaux des deux protons en *ortho* pourrait indiquer que dans ce cas, par comparaison au tétrabenzyltitane, l'interaction métal-noyau aromatique est bien majeure⁸⁾.

En admettant que le tétraphényltitane possède une structure tétraédrique, on pourrait penser qu'en l'absence d'un solvant ou d'un ligand pouvant coordonner le métal, cette coordination, qui semble indispensable pour la stabilité du tétraorganotitanique, se fait par interaction intramoléculaire. Cette interaction peut être rompue par complexation ou par solvatation. Dans un tel cas, tous les protons aromatiques doivent être équivalents. En effet, en solution étherée et dans les complexes avec des amines [14], le spectre du tétraphényltitane montre un seul pic à $\delta = 7,36$ ppm.

Pour compléter notre étude sur le spectre de RMN. des composés tétraorganotitaniques, nous avons encore mesuré le spectre du tétraméthyltitane en solution étherée. Dans ce cas, nous avons observé un seul pic (singulet) à $\delta = 0,68$ ppm.

Cette valeur semble être en accord avec les données de la littérature [15] pour des composés du même groupe.

Partie expérimentale. - 1. Les *tétraorganotitaniques* ont été préparés et analysés d'après [4] (substance I), [5] (substance II), [1] (substance III, tétraphényltitane et tétraméthyltitane).

2. Les *solvants deutériés* sont des produits *Merck* (d_8 -toluène pour le tétrabenzyltitane) et *CIBA* (d_6 -benzène pour le tétraphényltitane).

3. Tous les échantillons ont été mis en solution sous atmosphère d'azote.

4. Les *spectres de RMN.* ont été relevés à l'aide d'un appareil *Varian A 60 A* à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- [2] *U. Giannini & U. Zucchini*, Chem. Commun. 1968, 940.
- [3] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, Helv. 50, 1080 (1967).
- [4] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, Helv. 53, 1491 (1970).
- [5] *K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod*, Helv. 50, 1305 (1967).
- [6] *R. B. King & A. Fronzaglia*, J. Amer. chem. Soc. 88, 709 (1966).
- [7] *F. A. Cotton & T. J. Marks*, J. Amer. chem. Soc. 91, 1339 (1969).
- [8] *E. Steinrücke*, Thèse TH Aachen, 1965, p.13; *F. A. Cotton, J. W. Faller & A. Musco*, Inorg. Chemistry 6, 179 (1967).
- [9] *G. Wilke*, Conférence présentée au 3me symposium sur la chimie organométallique, Munich 1967, 184; Butterworths, London 1968.
- [10] *R. R. Stevens & G. D. Shiev*, J. Organomet. Chemistry 21, 495 (1970).
- [11] *K. Noack, U. Schärer & F. Calderazzo*, J. Organomet. Chemistry 8, 517 (1967).
- [12] *U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati & R. D'Angelo*, Chem. Commun. 1969, 1174.
- [13] *R. B. King & M. B. Bisnette*, J. Organomet. Chemistry 2, 15 (1964).
- [14] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, Chimia 24, 271 (1970).
- [15] *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, «Progress in NMR. Spectroscopy», vol. 4, Pergamon Press, London 1969.

⁸⁾ La position des signaux des protons 3, 4 et 5 est pratiquement la même dans les deux spectres.