

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

**DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES
DE SYNTHESE DE COMPOSES TETRAORGANIQUES
DU TITANE IV ET DU ZIRCONIUM IV
ET CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LEUR REACTIVITE**

thèse présentée à la Faculté des Sciences par

JACQUES PORRET

Ingénieur-chimiste diplômé

pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Développement de nouvelles méthodes de
synthèse de composés tétraorganiques du
titane IV et du zirconium IV et contribu-
tion à l'étude de leur réactivité.

de Monsieur Jacques Porret

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

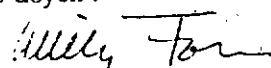
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs A. Jacot-Guillarmod,
C. Blomberg (Amsterdam), R. Perrot
(Besançon) et R. Tabacchi

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 18 août 1975

Le doyen :



Willy Form

Le présent travail a été effectué de janvier 1970 à décembre 1973 au Laboratoire de Chimie organique, Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur A.JACOT-GUILLARMOD, à qui j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et pour le vif intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner au cours de mes recherches.

Je tiens également à remercier tous ceux qui, par leur aide, ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	
1. AVANT-PROPOS	1
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	2
2.1. Synthèse des composés tétraorganiques du titane	3
2.2. Synthèse de composés tétraorganiques du zirconium et tétraorganiques de l'hafnium	9
2.3. Réactivité des composés tétraorganiques du titane et tétraorganiques du zirconium	11
RECHERCHE ENTREPRISE	
3. SYNTHESE DE COMPOSES TETRAORGANIQVES DU TITANE EN MILIEU APOLAIRE	15
3.1. Introduction	15
3.2. Synthèse du tétrabenzyltitane	16
3.3. Caractérisation du tétrabenzyltitane	25
3.4. Synthèse du tétracyclohexyltitane	27
3.5. Synthèse du tétrabutyltitane	34
4. SYNTHESES DE COMPOSES TETRAORGANIQVES DU ZIRCONIUM	37
4.1. Introduction	37
4.2. Synthèse du tétrabenzylzirconium	38
4.3. Synthèse du tétracyclohexylzirconium	44
4.4. Stabilité et mécanisme de décomposition des organo- métalliques du type MR_4	48
5. ETUDE DE LA REACTIVITE DU TETRACYCLOHEXYLTITANE	52
5.1. Introduction	52
5.2. Réactivité du dicyclohexylmagnésium avec la benzophénone	52
5.3. Réactivité du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone	58
5.4. Réactivité du tétracyclohexyltitane avec la benzalacétone	65

5.5.	Réactivité du tétracyclohexyltitane avec le dioxyde de carbone	70
6.	ETUDE DE LA REACTIVITE DE COMPOSES TETRAORGANIQUES DU ZIRCONIUM	72
6.1.	Réactivité du tétrabenzylzirconium avec le butanal	72
6.2.	Réactivité du tétrabenzylzirconium avec l'acétone	77
6.3.	Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec la benzophénone	82
6.4.	Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec la benzalacétone	84
6.5.	Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec le nonanal	87
7.	RESUME ET CONCLUSIONS	93
	PARTIE EXPERIMENTALE	95
8.	METHODES ANALYTIQUES	95
8.1.	Dosage quantitatif par chromatographie en phase gazeuse	95
8.2.	Dosage de Ti^{+4} par spectrophotométrie visible	101
8.3.	Dosage de Ti^{+3}	102
8.4.	Dosage de Mg^{+2} par complexométrie	102
8.5.	Dosage de Zr^{+4} par complexométrie	104
8.6.	Dosage des halogénures par potentiométrie	104
8.7.	Etude spectrophotométrique RMN, IR, MS	105
9.	SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART	105
9.1.	Synthèse des échantillons authentiques	106
10.	PREPARATION DES DIORGANOMAGNESIENS	107
10.1.	Préparation du dibenzylmagnésium	107
10.2.	Préparation du dicyclohexylmagnésium	108
10.3.	Préparation du dibutylmagnésium	109
11.	SYNTHESE DES COMPOSES TETRAORGANIQUES DU TITANE	110
11.1.	Action de $TiCl_4$ sur $(C_6H_5-CH_2)_2Mg$	110
11.2.	Action de $Ti(OR)_4$ sur $(C_6H_5-CH_2)_2Mg$	110

	Page
11.3. Action de $TiCl_4$ sur $(C_6H_{11})_2Mg$	111
11.4. Action de $TiCl_4$ sur $(n-C_4H_9)_2Mg$	111
12. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TÉTRAORGANIQUES DU ZIRCONIUM	112
12.1. Action de $ZrCl_4$ sur $(C_6H_5-CH_2)_2Mg$	112
12.2. Action de $ZrCl_4$ sur $(C_6H_{11})_2Mg$	113
13. REACTIVITÉ DES COMPOSÉS TÉTRAORGANIQUES DU Ti^{IV} ET DU Zr^{IV}	113
13.1. Réactivité avec la fonction carbonyle	113
13.2. Réactivité avec le CO_2	115
14. APPAREILLAGES	116
BIBLIOGRAPHIE	117

I N T R O D U C T I O N

1. AVANT-PROPOS

Les premières études relatives à la chimie organique du titane IV remontent au milieu du siècle passé avec les travaux de CAHOURS [1] visant à la synthèse de molécules ayant une ou plusieurs liaisons covalentes titane IV-carbone. L'échec de cette tentative ainsi que celles qui lui succédèrent, sont certainement à la base du manque d'intérêt suscité par de telles recherches durant de nombreuses années.

Pratiquement, ce n'est que depuis une quinzaine d'années que la chimie organique du titane IV a pris un nouvel essor, tant du point de vue de la synthèse de composés que du point de vue de l'étude des structures ou des réactivités. Au vu des résultats obtenus, il était logique de porter également attention aux composés du zirconium. Aussi, on note, dans ce domaine, un intérêt sans cesse croissant.

Parmi les composés tétraorganiques du titane, le tétra-benzyltitane est certainement celui qui a été le plus étudié (cf chap. 2). Bien que sa synthèse soit maintenant relativement aisée, par exemple, par action du réactif de Grignard sur le tétrachlorure de titane [2][3] ou le complexe pyridinique de celui-ci [4], ou sur le tétra-butoxyde de titane [5][6], il nous a paru utile d'envisager d'autres voies, notamment en vue de limiter le phénomène de réduction du titane IV que l'on observe dans certains cas. Comme nous le verrons par la suite, nos travaux ont abouti à la mise au point d'une méthode de synthèse

du tétrabenzyltitane en milieu apolaire, par exemple pentanique par action du diorganomagnésien sur le tétrachlorure de titane. Cette technique s'est révélée efficace pour la préparation de solutions de tétracyclohexyltitane; en revanche, elle ne trouve pas son application pour la synthèse des homologues du zirconium. Toutefois, il nous a été possible de préparer ceux-ci en adaptant les méthodes connues [7].

La réactivité du tétrabenzyltitane étant voisine de celle du chlorure de benzylmagnésium [8], on pouvait donc a priori émettre l'hypothèse que le comportement du tétracyclohexyltitane, du tétrabenzylzirconium et du tétracyclohexylzirconium correspondait, dans les grandes lignes, à celui des solutions de Grignard.

Néanmoins, nous avons étudié quelques réactions types sur des composés carbonylés : addition 1-2, addition 1-4, addition 1-6 et réduction.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi l'ensemble des composés organiques du titane IV, nous devons mentionner non seulement ceux ayant uniquement des liaisons titane-carbone du type 6, mais aussi les dérivés qui, en plus de telles liaisons, ont des restes organiques liés au métal par l'intermédiaire d'un hétéroatome, tel l'oxygène, le soufre ou l'azote, ou encore des liaisons titane-halogène.

Enfin, il nous faut mentionner les complexes π dont les représentants typiques sont les dérivés cyclopentadiényl-titane.

Toutefois, dans notre étude bibliographique, nous nous limitons à l'exposé de travaux ayant trait à des molécules à quatre liaisons titane-carbone, zirconium-car-

bone, hafnium-carbone et à leur réactivité.

2.1. Synthèse des composés tétraorganiques du titane

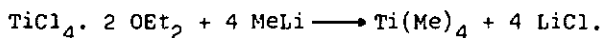
Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les premiers essais de synthèse de composés organotitaniques sont dus à CAHOURS [1] en 1861. Cet auteur, et plus tard SCHUMANN [9] en 1885, tentèrent vainement de faire réagir le diéthylzinc avec le tétrachlorure de titane en vue d'obtenir un composé à liaison carbone-titane. Parmi les recherches ultérieures vouées à des échecs, mentionnons celles de GILMAN et JONES [10] lesquels ont constaté que le diphenylmercure et le titane ne réagissent pas ensemble après 12 jours à 130°C. Ces auteurs ont observé en outre que le mélange de tétrachlorure de titane et de butyllithium conduit à la formation d'une résine noire, alors qu'un précipité orangé instable contenant du titane et du lithium est obtenu lors de l'action du phényllithium sur le tétraéthoxyde de titane.

En revanche, si l'on fait réagir le phényllithium avec le tétrachlorure de titane, on aboutit exclusivement au diphenyle. JONES [11] avait aussi essayé de préparer les organo-titanes par réaction entre le tétrachlorure de titane et le réactif de Grignard; il n'obtint toutefois qu'un résidu noir contenant Ti^{III} et Ti^{II} .

Les conclusions de GILMAN et de JONES rejoignent celles d'autres chercheurs, en particulier LEVY [12], RAZUVAEV & BOGDANOV [13] PRITCHARD & JINKS [14].

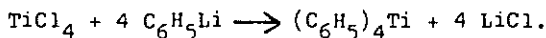
La préparation d'un composé organo-titanique IV a été réalisée pour la première fois en 1953. HERMAN & NELSON [15] réussirent à synthétiser et à caractériser le triisopropoxyphényltitane, par action de phényllithium sur le tétraisopropoxytitane en solution étherée.

Toutefois, ce n'est qu'en 1959 seulement que le premier composé tétraorganique de titane fut obtenu par CLAUSS & BEERMAN [16]; il s'agit du tétraméthyltitane, lequel a été préparé par addition d'une solution de méthyllithium ou d'iodure de méthylmagnésium à une suspension du complexe $TiCl_4 \cdot 2 OEt_2$ dans l'éther à $-80^\circ C$.

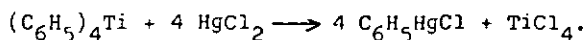


En opérant selon ce même procédé, BERTHOLD & GROH [17] ont obtenu ce composé sous forme cristalline, stable à $-78^\circ C$. Enfin, plus récemment, THIELE & MULLER [18] ont perfectionné la méthode et mis au point un appareil ad hoc pour la synthèse de cet organotitanique.

Le tétraphényltitane a été préparé en solution dans du tétrahydrofurane par un groupe de chercheurs de l'Université de Gorki. A cet effet, LATJAEVA & RAZUVAEV [19] ont mis en jeu dans des proportions adéquates du diphenylmercure et du tétrachlorure de titane. Suivant les conditions, la réaction d'échange se limite à la formation du trichlorure de phényltitane. Toutefois, selon ces auteurs [20], la méthode de choix pour l'obtention du tétraphényltitane consiste à faire réagir en solution étherée le tétrachlorure de titane avec le phényllithium à $-80^\circ C$.



La formation du tétraorganotitanique a été démontrée par sa réaction avec le chlorure mercurique :

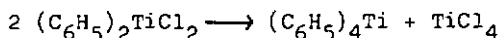
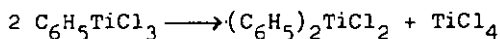


Le tétraphényltitane, qui se présente sous forme d'ai-

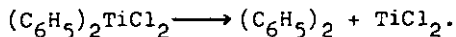
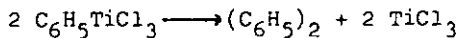
guilles jaunes dans le précipité de chlorure de lithium, n'a pas pu être obtenu pur à cause de son instabilité thermique. Déjà vers -10°C , il se décompose en diphényltitane et diphényle. RAZUVAEV & COLL. suggèrent que les composés du type $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{TiCl}_{4-n}$ sont des produits intermédiaires.

En effet, les produits de la réaction dans les proportions 1:1, 1:2 et 1:3 contiennent toujours du tétrachlorure de titane qui n'a pas réagi.

Cela paraît indiquer que les composés mixtes du phényltitane subissent les évolutions suivantes :



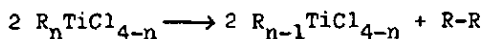
A haute température, ces mêmes composés se décomposent pour donner du diphényle et des composés du titane III et du titane II.



Les premiers travaux de BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [2] ont confirmé que la stabilité des composés du type $\text{R}_n\text{TiCl}_{4-n}$ décroît avec l'augmentation de n pour R = phényle.

En revanche, pour R = benzyle, cet ordre n'est pas retrouvé. Le tétrabenzyltitane semble être le composé le plus stable et le dichlorure de dibenzyltitane le moins stable.

Ces mêmes travaux ont encore montré que le mode de décomposition est essentiellement intermoléculaire



Il est connu que l'état des orbitales d des éléments de transition est responsable de l'instabilité des dérivés organiques de ces éléments [21].

Le niveau énergétique de ces orbitales étant, en effet, voisin de celui des orbitales s et p correspondantes, l'électron de la liaison métal-carbone peut se placer sur une de ces orbitales vides.

D'une manière générale, le remplissage des orbitales d, par adjonction de molécules ligandes, conduit à une augmentation de la stabilité des organométalliques [21][22]. Dans le cas du titane, THIELE & MULLER [18], en 1964 déjà, avaient obtenu des complexes du tétraméthyltitane stables à température ambiante.

BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [4] ont pensé que la présence du ligand dans l'opération de synthèse du tétraorganotitanique aurait un effet stabilisateur. L'emploi de complexes du type $TiCl_4 \cdot 2L$ (L = pyridine, pipéridine ou quinoléine) à la place du tétrachlorure de titane pur a permis la synthèse du tétrabenzyl-, du tétraphényl- et du tétrabutyltitane à $-16^\circ C$. Le taux de réduction du titane IV a été fortement diminué et le rendement, dans le cas du tétrabenzyltitane a atteint 70%.

Un fait particulièrement important dans ces synthèses est à relever : le tétraorganotitanique obtenu est toujours dépourvu du ligand mis en jeu. Celui-ci se retrouve presque quantitativement sous forme de complexe avec l'halogénure de magnésium.

Il est possible que les halogénures, agissant comme acides forts de Lewis, contribuent d'une manière importante à l'instabilité des organotitaniques lors de la synthèse. La synthèse de TiR_4 à partir de dialkyl- ou de diaryl-

magnésium et d'alcoolates de titane devait confirmer cette hypothèse; en effet, DUBSKY, BOUSTANY & JACOT-GUILLARMOD [5] ont réussi, par cette méthode, à préparer à température ambiante, le tétraphényl- et le tétrabutyltitane en solution.

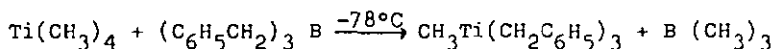
Le tétrabenzyltitane a été obtenu pour la première fois sous forme cristalline par GIANNINI & ZUCHINI [3]. Ces auteurs utilisent l'action du tétrachlorure de titane dans l'heptane sur l'organomagnésien en solution étherée à -16°C . Après évaporation de l'éther et extraction au pentane, ils isolent l'organotitanique dont le point de fusion est de $70 - 71^{\circ}\text{C}$.

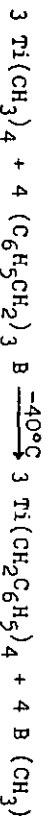
Les preuves de l'existence de l'organométallique sont fournies par :

- détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène.
- spectrographie RMN et IR.
- réactivité avec l'éthanol, l'acide chlorhydrique et l'oxygène.

L'étude systématique de la réaction mettant en jeu un tétraalcoxyde de titane et un réactif de Grignard a été entreprise par TABACCHI, BOUSTANY & JACOT-GUILLARMOD [6]. Ces auteurs ont préparé ainsi, en solution, le tétrabenzyl-, le tétraphényl-, le tétraméthyl- et le tétracyclohexyltitane.

Une nouvelle méthode élégante de synthèse du tétrabenzyltitane a été développée par ZDUNNECK & THIELE [23] par action du tribenzylbore sur le tétraméthyltitane à basse température dans l'éther. Ces auteurs obtiennent, suivant les conditions, des composés mixtes :





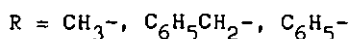
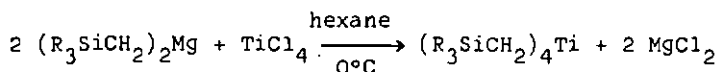
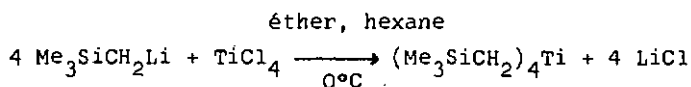
Le composé mixte $(\text{CH}_3)_2 \text{ Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, stable à -78°C , se décompose au-dessus de 0°C . Le composé mixte $\text{CH}_3 \text{ Ti} (\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ se présente sous forme de cristaux rouges, stables, qui se décomposent à température ambiante et aussi sous l'effet de la lumière.

Relevons qu'il s'agit de la deuxième mention faite dans la littérature au sujet de composés mixtes de ce type. Rappelons en effet que ZUCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [7] ont préparé le méthyltribenzyltitané par action du chlorure de méthylmagnésium sur le chlorure de tribenzyltitané, lui-même obtenu à partir de tétrabenzyltitané sous l'action du chlorure d'hydrogène.

Parmi les autres travaux consacrés à la synthèse du tétrabenzyltitané, mentionnons ceux de BRUSER, THIELE & COLL. [24] qui emploient une méthode semblable à celle de ZUCHINI & COLL. [3][7]. Quant à LANHERA [25], il reprend les études entreprises par BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLIARMOD qui font réagir le complexe pyridinique du tétrachlorure de titane avec un réactif de Grignard. Cet auteur obtient notamment le tétrapentafluorophényltitané, composé obtenu également par RAZUVAEV & COLL. [26] à partir de pentafluorophényllithium et de tétrachlorure de titane dans l'éther à -70°C . Mentionnons que selon ces auteurs, cet organo-titané fluoré est plus stable que le tétraphényltitané.

Récemment, d'autres synthèses d'alkyle-titané ont été publiées, ce sont celles du tétra-norbornyltitané [27] et du tétra-néopentyltitané [28][29][30]. Toutes deux sont fondées sur la réaction d'un organo-lithien avec le tétrachlorure de titane dans l'éther. Les composés obtenus sont stables à température ambiante. Les spectres IR et RMN sont décrits.

Relevons enfin les intéressantes synthèses de composés tétrakys(trialkyl- ou triaryl-silylméthyl)-titaniques réalisées par COLLIER, LAPPERT & PEARCE [31] selon le schéma suivant :



2.2. Synthèse de composés tétraorganiques du zirconium et tétraorganiques de l'hafnium

En 1963 BERTHOLD & GROH [32] ont décrit la synthèse du tétraméthylzirconium. Ils opèrent à partir du tétrachlorure de zirconium et de l'organolithien dans l'éther à -45°C .

Parallèlement à leur étude consacrée au tétrabenzyltitane, ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [33][7] ont développé une méthode de synthèse du tétrabenzylzirconium. Les auteurs procèdent par action du tétrachlorure de zirconium sur le chlorure de benzylmagnésium à -15°C dans l'éther. Après réaction et évaporation du solvant, le tétrabenzylzirconium est extrait au toluène. Le composé sous forme de cristaux jaunes F.133-134°C est stable à 0°C à l'abri de la lumière. La mise en évidence du produit a été faite à l'aide du spectre RMN, du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène. Ce même composé a été préparé par FELTEN & ANDERSON [34] à côté du tétrabenzylhafnium par mise en jeu des halogénures correspondants et du réactif de Grignard dans l'éther à -90°C . Après évaporation du solvant et extraction du résidu avec de l'hexane ces au-

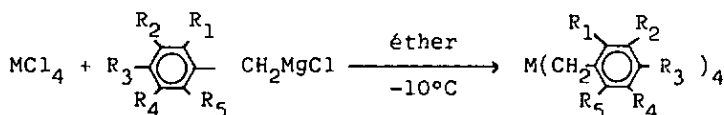
teurs obtiennent des cristaux.



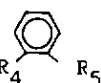
Ceux-ci sont stables à température ambiante. Les auteurs ont en outre préparé et analysé à l'aide de la spectrométrie de RMN plusieurs complexes avec des bases de Lewis contenant de l'azote (amines tertiaires), de l'oxygène (éthers) ou du phosphore (phosphines).

Au sujet du tétrabenzylzirconium, mentionnons encore le travail de THIELE, KOHLER & ADLER [35] lesquels opèrent à l'image de ZUCCHINI & COLL. [33][7]. Ces auteurs préparent le complexe avec le 2,2'-dipyridyle.

Un récent brevet allemand [36] mentionne la synthèse de dérivés du tétrabenzylzirconium et du tétrabenzylhafnium :



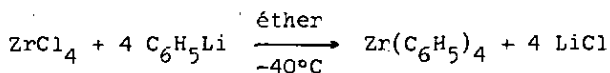
M: Zr, Hf. R_3 : CH_3 , CH_3O , F, Cl. $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_5$: CH_3

R_1 à R_5 : H R_4 — R_5 : 

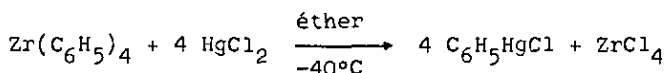
Les auteurs évaporent le solvant et reprennent le résidu au pentane ou dans des solvants aromatiques. Les produits sont analysés par spectrométrie RMN et à l'aide de rayons X.

Les synthèses suivantes de tétraalkylzirconium ont été réalisées. Le tétranéopentylzirconium par MOWAT & WILKINSON [28], le tétranorbonylzirconium par BOWER & TENNENT [27]. Dans ce dernier cas la caractérisation a été faite par a-

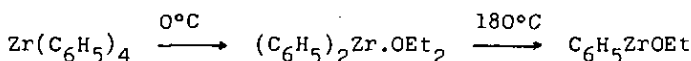
analyse élémentaire, poids moléculaire (cryoscopie), spectrographie de masse et dosage des alcanes après hydrolyse. Récemment, RAZUVAEV, LATYAEVA & COLL.[37] ont préparé en solution le tétraphénylzirconium :



La confirmation de la liaison Zr-C est donnée par la relation suivante :



Les solutions étherées de l'organométallique ainsi synthétisé se décomposent selon le schéma suivant :

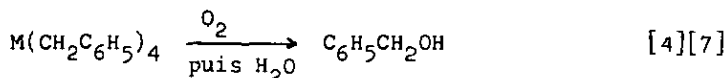
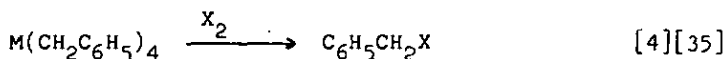
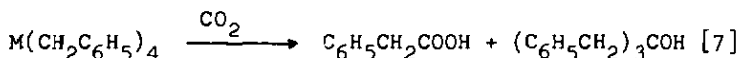


2.3. Réactivité des composés tétraorganiques du titane et tétraorganiques du zirconium

Bien que l'étude de la synthèse de composés tétraorganiques du titane a fait l'objet de nombreux travaux (cf.2.1., 2.2.) relativement peu d'entre ceux-ci font mention des aptitudes réactionnelles de ces substances.

Bien entendu la sensibilité de la liaison titane-carbone et zirconium-carbone à l'élévation de la température a été décrite [4][38] de même que l'inertie de la liaison titane-carbone vis à vis du dioxyde de carbone à basse température [15][8]. Toutefois, il apparaît que l'insertion de ce dernier peut être réalisée dans le cas du té-

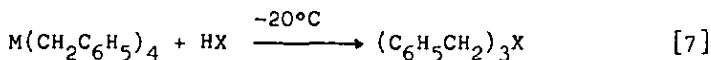
trabenzyltitane ou tétrabenzylzirconium à température ordinaire et sous pression [7]. L'insertion du brome ou de l'iode a été aussi décrite dans le cas de ces deux composés [4][35]. Il en est de même en ce qui concerne la réaction avec l'oxygène [4][7].



M = Ti, Zr.

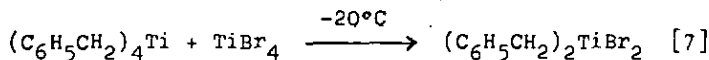
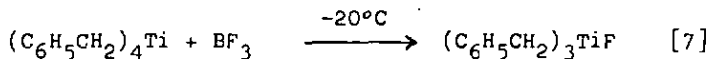
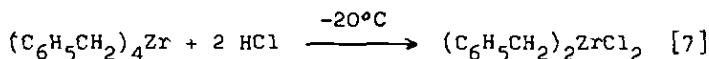
X = Br₂, I₂

Des dérivés du type $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]_{4-n}\text{MX}_n$ peuvent être obtenus par action de HX (X=Cl, Br, I) ou par action de BF₃ ou de TiBr₄



M = Ti, Zr.

X = Cl, Br, I



Le diéthoxydibenzyltitane a été obtenu à partir de tétrabenzyltitane et d'éthanol [7].



Le composé, sous forme cristalline a un point de fusion de 102-103°C.

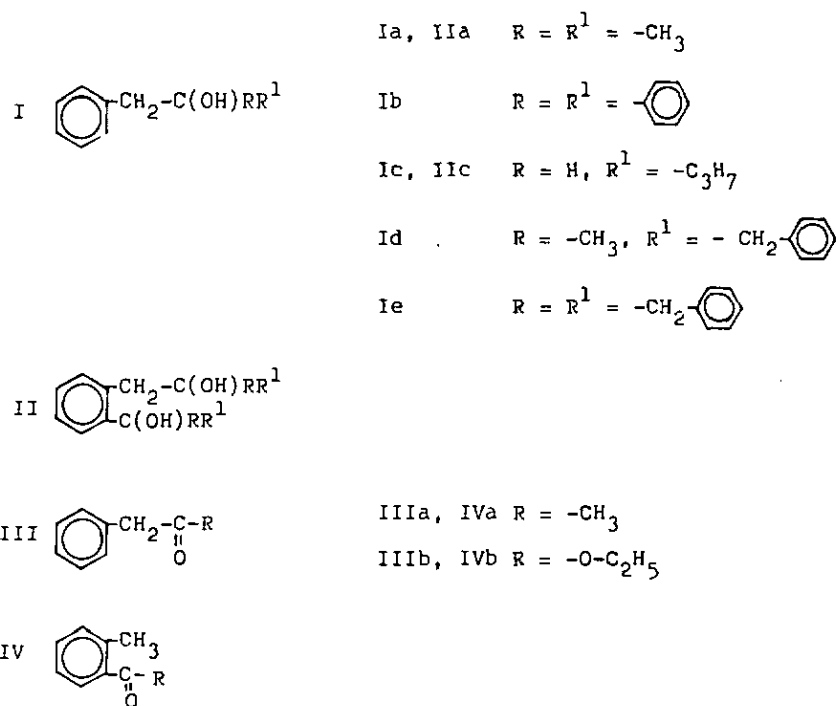
CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8] ont étudié systématiquement la réaction entre le tétrabenzyltitane et respectivement l'acétone, la benzophénone, le butanal, le chlorure d'acétyle, l'acétate de butyle, le chloroformiate d'éthyle, le benzonitrile, l'oxyde de propylène et le dioxyde de carbone. Les résultats que ces auteurs ont obtenus appellent les remarques suivantes :

Le tétrabenzyltitane présente une réactivité générale assez voisine de celle du chlorure de benzylmagnésium [39][40]. On observe notamment la réaction dite anormale avec transposition en ortho. Ainsi avec le chlorure d'acétyle, le chloroformiate d'éthyle, le produit anormal est du type IV. Avec le butanal et l'acétone, il est du type II; la réaction normale se manifeste aussi puisque les auteurs ont isolé les composés du type I et III. Relevons qu'à l'image du magnésien correspondant le tétrabenzyltitane ne donne pas de réaction anormale avec la benzophénone et l'acétate de butyle. Quant aux produits de réaction III et IV, ils peuvent réagir à leur tour avec le tétrabenzyltitane; ainsi dans le cas du chloroformiate d'éthyle, les auteurs ont isolé également du tribenzyl-méthanol Ie.

TABLEAU I

Réactants	Produits obtenus
acétone	Ia, IIa (traces)
benzophénone	Ib
butanal	Ic, IIc
chloroformiate d'éthyle	Ie, IIIb, IVb
chlorure d'acétyle	IIIa, IVa
acétate de butyle	Id, IIIa

Mentionnons enfin que le dioxyde de carbone, l'oxyde de propylène et le benzonitrile ne donnent lieu à aucune réaction.



3. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS TETRAORGANIQUEs DU TITANE EN MILIEU APOLAIRE

3.1. Introduction

Les travaux de BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOUD [2][4], nous ont montré qu'il était possible d'obtenir des solutions éthérées de composés organométalliques du titane presque pures. Mais la présence d'halogénures de magnésium est une cause probable de la décomposition de TiR_4 (R:alkyl ou aryl), c'est-à-dire la réduction du Ti^{+4} en Ti^{+3} . Pour pallier cette décomposition, en évitant la présence d'halogénures de magnésium, DUBSKY, BOUSTANY & JACOT-GUILLARMOUD [5] font la synthèse de TiR_4 (R:n-C₄H₉, C₆H₅) à partir du diorganomagnésien et d'un alcoolate de titane. Ils peuvent de ce fait travailler à température ambiante, mais les solutions obtenues ne sont pas pures, elles contiennent des alcoolates de magnésium qui sont difficiles à éliminer.

L'étude de la synthèse dans un solvant apolaire (pentane, hexane) dans lequel les halogénures de magnésium formés ne seraient pas solubles, nous a paru intéressante. Rapelons à ce propos que THEILE & JAKOB [41] précisent que le degré d'alkylation des halogénures de titane dépend notamment de la nature du solvant; ainsi, l'addition de tétrachlorure de titane à un excès de chlorure de méthylmagnésium dans l'hexane donne uniquement le trichlorure de méthyltitane quels que soient la durée de la réaction et l'excès de réactif de Grignard. Dans le même solvant, l'utilisation de bromure de méthylmagnésium et tétrabromure de titane conduit à un mélange de tribromure de méthyltitane et de dibromure de diméthyltitane.

Toujours selon ces auteurs, le chlorure d'éthylmagnésium

ne réagit que très lentement avec le tétrachlorure de titane dans le pentane ou dans l'hexane. Bien que le chlorure d'allylmagnésium donne, en suspension dans le benzène, une réaction très rapide, on n'obtient que de la monosubstitution, même avec un grand excès du magnésien et une longue durée de l'opération.

Mentionnons encore que le tétrachlorure de titane réagit avec le chlorure de méthylaluminium dans l'hexane pour donner le trichlorure de méthyltitane [42]; l'homologue bromé a été préparé par action du tétrabromure de titane avec du diméthylzinc dans le toluène [43]. Par ailleurs la réaction entre triméthylaluminium et tétrachlorure de titane dans l'hexane ne donne que le dichlorure de diméthyltitane [42].

Dans le présent travail, nous avons étudié spécialement la synthèse du tétrabenzyltitane et du tétracyclohexyltitane par addition à -25°C d'une solution pentanique ou hexanique de tétrachlorure de titane à une suspension du diorganomagnésien correspondant dans du pentane ou de l'hexane. Par ailleurs nous avons tenté la synthèse du tétrabutyltitane en opérant à plus basse température. Comme nous le verrons par la suite, le succès des opérations dépend de la présence d'une trace d'éther dans le milieu réactionnel. Le diorganomagnésien n'étant pas soluble dans le pentane ou l'hexane, nous n'avons pas besoin de faire passer un courant de gaz carbonique dans le mélange réactionnel pour détruire le diorganomagnésien qui n'a pas réagi, il est éliminé lors de la filtration.

3.2. Synthèse du tétrabenzyltitane

Le dibenzylmagnésium de départ est préparé par évaporation de la solution étherée de Grignard après précipitation de l'halogénure de magnésium par le dioxanne [44]. (voir tableau 1.

TABLEAU 1

Action du dioxanne sur le chlorure de benzylmagnésium,
suivie de la filtration du précipité formé.

Analyse du filtrat après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	la	lb	lc
<u>Conditions expérimentales</u>			
$C_6H_5CH_2-Cl$	100	100	100
Mg	108	108	108
éther total (ml)	280	280	280
durée reflux (min.)	60	60	60
dioxanne	100	100	100
<u>Résultats des analyses</u>			
Cl^-	0,24	0	3,12
Mg^{+2}	26,85	14,1	30,70
toluène	48,70	26,0	52,20
dioxanne	0	0	0
rapport toluène/ Mg^{+2}	1,85	1,85	1,80

L'addition du dioxanne se fait rapidement, sous forte agitation. La précipitation est complète en employant une mole de dioxanne par mole de réactif de Grignard. Après avoir laissé décanter la solution pendant une nuit, nous filtrons. Etant donné la faible solubilité du di-benzylmagnésium dans l'éther, il est souhaitable d'opérer la précipitation dans des solutions assez diluées (environ 0,3 à 0,5 N) de chlorure de benzylmagnésium.

TABLEAU 2

Action de TiCl_4 sur le dibenzylmagnésium dans le pentane en absence d'éther à -25°C .

Analyse du filtrat (F) et du précipité (P) après passage d'un courant de CO_2 pendant 2 h à -25°C

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	2	
<u>Conditions expérimentales</u>		
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$		23,2
en sol. dans ml pentane		100
TiCl_4		10
en sol. dans ml pentane		100
introduction TiCl_4 (min.)		120
réaction totale (min.)		240
introduction de CO_2 à -25°C (min.)		120
<u>Résultat des analyses</u>		
	F	P
Ti^{+3}	0	0,08
Ti^{+4}	9,3	0,76
Mg^{+2}	0	24,12
Cl^-	37,0	4,5
toluène	traces	27,8
acide phénylacétique *		13,40

* L'acide phénylacétique provient de la carbonatation (passage de CO_2 pendant 2 h) du précipité. Rappelons que la liaison $\text{Ti}-\text{C}$ est stable vis-à-vis du CO_2 [15].

Le diorganomagnésien ainsi formé est isolé à l'état solide par évaporation du solvant et dispersé dans du pentane ou de l'hexane avant d'être soumis à l'action d'une solution pentanique de $TiCl_4$.

Toutefois la réaction n'évolue vers la formation du tétrabenzyltitane qu'en présence d'un peu d'éther. En effet, si après l'évaporation de la solution étherée de dibenzylmagnésium, on chauffe le résidu à $30^\circ C/0,5$ Torr pendant plusieurs heures, de façon à éliminer au maximum l'éther, le dibenzylmagnésium résultant ne réagit pratiquement pas (tableau 2).

Nous retrouvons en effet la presque totalité du tétrachlorure de titane dans le filtrat.

En revanche si l'évaporation de l'éther, lors de la synthèse du dibenzylmagnésium, est de courte durée, ou si à du dibenzylmagnésium traité de manière prolongée sous vide, nous rajoutons de l'éther (tableaux 3, 4 & 5), il y a formation de tétrabenzyltitane.

Nous remarquons qu'il y a formation de l'organométallique lors de l'adjonction de 4 mmoles d'éther (voir tableau 3), mais le rendement d'environ 14 % reste très faible.

Avec l'adjonction de 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$ (tableaux 4 & 5) nous avons presque triplé le rendement de la synthèse. Les rapports toluène/ Ti^{+4} sont toujours voisins de 4.

Le schéma de réaction peut se résumer ainsi :

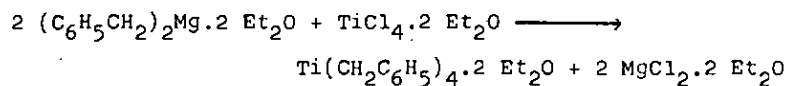


TABLEAU 3

Action de $TiCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans le pentane avec 4 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$ à $-25^\circ C$.
Analyse du filtrat (F) et du précipité (P)
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	3	
<u>Conditions expérimentales</u>		
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$		21,15
en sol. dans ml pentane		100
mmoles éther		40
$TiCl_4$		10
en sol. dans ml pentane		100
introduction $TiCl_4$ (min.)		120
réaction totale (min.)		240
<u>Résultats des analyses</u>		
	F	P
Ti^{+3}	0	5,50
Ti^{+4}	1,44	3,70
Mg^{+2}	0	22,0
Cl^-	0,15	39,75
toluène	4,90	25,85
rapport toluène/ Ti^{+4}	3,50	---

TABLEAU 4

Action de $TiCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$, à $-25^\circ C$.
Analyse du filtrat (F) et du précipité (P).
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	4a	4b		
<u>Conditions expérimentales</u>				
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	11,83	28,3		
en sol. dans ml pentane	100	100		
mmoles éther	27,0	72,0		
$TiCl_4$	4,5	12,0		
en sol. dans ml pentane	100	100		
introduction $TiCl_4$ (min.)	120	120		
réaction totale (min.)	240	240		
<u>Résultats des analyses</u>				
	F	P	F	P
Ti ⁺³	0	1,26	0	3,42
Ti ⁺⁴	1,27	0,23	4,65	0,30
Mg ⁺²	0	13,05	0	27,50
Cl ⁻	0	17,75	0	49,75
toluène	4,55	5,45	17,70	22,30
rapport toluène/Ti ⁺⁴	3,5	-	3,8	-

TABLEAU 5

Action de TiCl_4 sur le dibenzylmagnésium dans l'hexane avec 6 mmoles d'éther par mmole de TiCl_4 , à -25°C .

Analyse du filtrat (F).

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	5a	5b	5c
<u>Conditions expérimentales</u>			
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg}$	68	69	82
en sol. dans ml hexane	200	200	200
mmoles éther	180	180	210
TiCl_4	30	30	35
en sol. dans ml hexane	150	150	150
introduction TiCl_4 (min.)	150	150	150
réaction totale (min.)	270	270	270
<u>Résultats des analyses</u>			
Ti^{+3}	0	0	0
Ti^{+4}	11,0	12,5	11,9
Mg^{+2}	traces	0	0
Cl^-	0	0,1	0
toluène	42,2	49,8	45,0
rapport toluène/ Ti^{+4}	3,8	4,0	3,8

Action de $Ti(OR)_4$ (R: $n-C_4H_9$, $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$) sur le dibenzylmagnésium dans le pentane en absence d'éther, à $-25^\circ C$.

Analyse des filtrats (F) et des précipités (P). Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	6a	6b	6c			
<u>Conditions expérimentales</u>						
R	$n-C_4H_9$	$i-C_3H_7$	$t-C_4H_9$			
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	24	32	31			
en sol. dans ml pentane	100	100	100			
$Ti(OR)_4$	10	13	14			
en sol. dans ml pentane	100	100	100			
introduction $Ti(OR)_4$ (min.)	120	120	120			
réaction totale (min.)	240	240	240			
action du CO_2 (min.)	120	120	120			
coloration des solutions	rouge	jaune pâle	blanc-cassé			
<u>Résultats des analyses</u>						
	F	P	F	P	F	P
Ti^{+3}	0,1	0	1,8	0	2,6	0
Ti^{+4}	7,6	3,5	6,6	3,8	1,7	10,7
Mg^{+2}	5,9	18,8	4,4	28,0	0	31,1
toluène	13,8	12,0	9,6	22,2	10,0	8,5
$C_6H_5CH_2COOH$	0	12,0	0	23,6	0	37,8

L'éther joue probablement le rôle de complexant pour le tétrachlorure de titane. En effet à l'état libre, $TiCl_4$ est sous forme tétraédrique. En présence d'éther, il se forme le complexe $TiCl_4 \cdot 2 Et_2O$ qui possède une structure octaédrique dans laquelle les liaisons Cl-Ti-Cl qui sont selon un axe, sont labilisées [45].

Pour étayer cette hypothèse, il nous a paru intéressant de faire réagir du dibenzylmagnésium avec différents alcoolates de titane dont les structures varient de tétraédriques à octaédriques. A cet effet nous avons choisi le tétrabutoxytitane (essai 6a tableau 6) dont la structure polymère est octaédrique, le tétra-isopropoxytitane (essai 6b) qui peut être monomère ou dimère, c'est-à-dire avoir une structure ou tétraédrique ou octaédrique, et le tétra-t-butoxytitane (essai 6c) qui vu son encombrement stérique se trouve avoir une configuration tétraédrique.

En considérant les résultats des analyses des filtrats, il est difficile d'estimer la quantité de tétrabenzyltitane qui s'est formé. L'intensité de la couleur rouge, indiquant la formation de $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, va en décroissant en passant de $Ti(OR)_4$ R: n-C₄H₉ à i-C₃H₇ à t-C₄H₉. Par ailleurs, la quantité d'acide phénylacétique retrouvée après le passage du CO₂ va en croissant, elle indique la quantité de diorganomagnésien qui n'a pas réagi. Il est aussi à noter que le taux de décomposition va en croissant dans la direction n-C₄H₉ < i-C₃H₇ < t-C₄H₉.

Une autre hypothèse peut être formulée à propos du rôle joué par l'éther. En effet, il est possible que le diorganomagnésien ne puisse réagir que coordonné avec l'éther. D'ailleurs selon l'équation ci-dessus dans une telle éventualité la présence de 6 mmoles d'éther par mmole de tétrachlorure de titane se justifie.

Mentionnons que la présente étude a fait l'objet d'une publication en 1970 [46]. Si bien que d'autres auteurs l'ont utilisée avec profit par exemple pour la synthèse du tétrabenzylvanadium jugé jusqu'alors inaccessible [47] et pour la synthèse de composés tétrarys(trialkyl- ou triaryl-silylméthyl)titane [31].

Caractérisation du tétrabenzyltitane

En appliquant la méthode de synthèse décrite par BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [2], GIANNINI & ZUCCHINI [3] [7] ont pu isoler et caractériser le tétrabenzyltitane. Celui-ci se présente sous forme de cristaux rouge-foncé (F.70-71°C) et son spectre de RMN montre les signaux suivants :

- 1 singulet à 2,75 δ correspondant aux deux protons méthylène.
- 2 multiplets à 6,42 et 6,81 δ correspondant respectivement aux protons 2,6 et 3,4,5 du noyau aromatique.

Les auteurs n'observent pratiquement pas de changements dans le spectre de RMN en abaissant la température de 30° à -70°C. En revanche, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [48] constatent que le spectre de RMN du tétrabenzyltitane est différent suivant la méthode de synthèse employée : en effet, en partant du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane et du chlorure de benzylmagnésium [4] le tétrabenzyltitane ainsi obtenu montre à la RMN un singulet à 7,13 δ correspondant aux cinq protons aromatiques. Mais si le produit est synthétisé par action du tétrabutyltitane sur le chlorure de benzylmagnésium [6], il montre un signal à la RMN pour ses protons aromatiques qui est semblable à celui du produit synthétisé par GIANNINI & ZUCCHINI [3][7].

L'explication de cette différence de spectres de RMN est fournie par le fait que le tétrabenzyltitane synthétisé par la méthode utilisant le complexe pyridinique du tétrachlorure de titane [4] possède des traces de ligand qui confèrent au titane une structure octaédrique dans laquelle la liaison Ti-C est du type σ ce qui permet une rotation libre des restes benzyles et rend les protons aromatiques identiques. Par contre le produit obtenu par la méthode décrite par GIANNINI & ZUCCHINI [3][7] se trouve sous forme tétraédrique (1,2,7-trihaptobenzylrique) dans laquelle il y a empêchement à la rotation libre; de ce fait les protons aromatiques 2,6 et 3,4,5 sont non équivalents.

Le tétrabenzyltitane que nous avons isolé, soit par évaporation des solutions pentaniques, soit par lente cristallisation se présente sous forme de cristaux rouge-foncé à rouge-brun dont le point de fusion est de 69-70°C. Son spectre de RMN (fig.1) présente les caractéristiques suivantes (voir fig.1) :

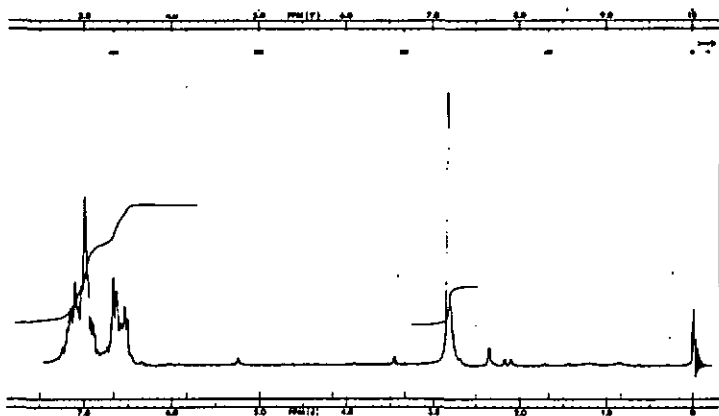


fig. 1 spectre RMN du tétrabenzyltitane dans le d_8 -toluène à 37°C.

- 1 singulet à 2,83 δ pour les deux protons méthylène
- 2 multiplets à 6,58 et 7,0 δ pour les protons en position 2,6 et 3,4,5 du noyau aromatique.

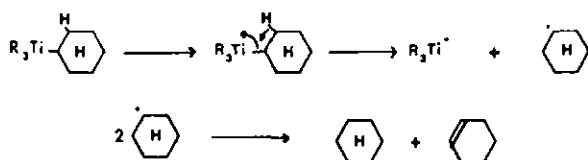
Le spectre de ce produit est donc identique à celui qui est décrit par GIANNINI & ZUCCHINI [3][7].

Nous avons également étudié le complexe formé par réaction du tétrabenzyltitane avec le 2,2'-dipyridyle. En ajoutant à -20°C une solution pentanique de ligand à la solution de $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ il se forme très rapidement un précipité brun à reflets violets que nous avons filtré et isolé. Le spectre de RMN du complexe ainsi obtenu subit un changement par rapport au tétrabenzyltitane pur : il passe d'une forme trihapto à une forme 6, c'est-à-dire que les deux multiplets des protons aromatiques à 6,58 et 7,05 ne forment plus qu'un singulet à 7,20. Nous retrouvons ainsi le même spectre de RMN que celui obtenu par TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [48].

3.4. Synthèse du tétracyclohexyltitane

Dans leur étude de l'action du tétrabutoxytitane sur les solutions de Grignard, TABACCHI, BOUSTANY & JACOT-GUILLARMOD [6] mentionnent la préparation de solutions de tétracyclohexyltitane exemptes de Ti^{III} . Dans le cadre de notre travail, en utilisant la méthode de synthèse développée pour le tétrabenzyltitane, nous avons obtenu des solutions pentaniques pures de tétracyclohexyltitane. Ce dernier étant très peu soluble dans le pentane (voir ci-après), nous avons dû doubler, voire tripler les quantités de solvant pour aboutir à des rendements qui nous permettent d'étudier la réactivité de la liaison Ti-C.

Lors de la synthèse du tétracyclohexyltitane, nous observons la formation de cyclohexène. Celui-ci étant soluble dans le milieu réactionnel, nous le retrouvons dans les filtrats accompagné d'une quantité équivalente de cyclohexane. En considérant la structure du reste cyclohexyle possédant un hydrogène en position β , nous avons pensé à un mécanisme de dismutation semblable à celui proposé par DE VRIES [43], selon TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [38] le schéma en serait le suivant :



C'est pourquoi, lors des analyses des filtrats après hydrolyse, le rapport $\frac{\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{Ti}^{+4}}$ est plus grand que 4. Mais en tenant compte d'une quantité de cyclohexane en trop qui correspond à celle de cyclohexène, le calcul des rapports $\frac{\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{Ti}^{+4}}$ est alors exactement de 4.

Le déroulement de la synthèse est identique à celui de la synthèse du tétrabenzyltitane et le dicyclohexylmagnésium de départ est préparé de la même manière que le dibenzylmagnésium (tableau 7).

Une première série d'essais (tableau 8) nous a donné un rendement de l'ordre de 30 %. En augmentant la concentration des réactifs le rendement est nettement inférieur (tableau 9), ce qui laisse supposer que la solubilité du tétracyclohexyltitane dans le pentane n'est pas très élevée. Cette hypothèse est corroborée par le fait que si nous opérons avec des solutions plus diluées [rapport solvant (ml) / R_2Mg (mmoles) = 30] le rendement atteint 30 % à 35 % (tableau 10).

TABLEAU 7

Action du dioxanne sur le chlorure de cyclohexylmagnésium,
 suivie de la filtration du précipité formé.
 Analyse du filtrat après hydrolyse.
 Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	7a	7b
<u>Conditions expérimentales</u>		
$C_6H_{11}Cl$	100	100
Mg	108	108
éther total (ml)	300	300
durée reflux (min.)	100	100
dioxanne	101	101
<u>Résultats des analyses</u>		
Cl^-	0	0
Mg^{+2}	33,4	36,2
cyclohexane	59	66,3
dioxanne	0	0
chlorocyclohexane	0	0
rapport cyclohexane/ Mg^{+2}	1,80	1,83

TABLEAU 8

Action de $TiCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$, à $-25^\circ C$.
Analyse du filtrat (F) et du précipité (P)
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	8a	8b		
<u>Conditions expérimentales</u>				
mmoles $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$	26,0	30,7		
en sol. dans ml pentane	100	100		
+ mmoles éther	69,0	84,0		
mmoles $TiCl_4$	11,5	14,0		
en sol. dans ml pentane	100	100		
durée addition $TiCl_4$ (min.)	120	120		
durée agitation (min.)	120	120		
<u>ANALYSES</u>				
	(F)	(P)	(F)	(P)
Ti^{+3}	0,16	4,25	0,10	6,60
Ti^{+4}	3,50	3,15	4,07	3,45
Mg^{+2}	0	26,89	0	30,35
Cl^-	0	46,23	0,12	50,10
C_6H_{11}	17,90	12,0	19,80	11,35
C_6H_9	3,17	-	2,96	1,87
C_6H_7	1,5	1,5	1,91	0,65
C_6H_5 / Ti^{+4}	5,1	-	4,95	-
C_6H_3 / Ti^{+4}	4,2	-	4,2	-
rendement	30 %		29 %	

TABLEAU 9

Action de $TiCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$, à $-25^\circ C$.
Analyse du filtrat (F) et du précipité (P)
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	9a	9b
<u>Conditions expérimentales</u>		
mmoles $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$	62,0	47,0
en sol. dans ml pentane	150	300
+ mmoles éther	174,0	132,0
mmoles $TiCl_4$	29,0	22,0
en sol. dans ml pentane	150	100
durée addition $TiCl_4$ (min.)	120	120
durée agitation (min.)	120	120
<u>ANALYSES</u>		
	(F)	(F)
Ti^{+3}	0,13	0,29
Ti^{+4}	4,77	2,50
Mg^{+2}	0,15	0
Cl^-	0,34	0
C_6H_{11}	23,62	11,46
C_6H_9	4,74	1,47
C_6H_7	2,36	2,08
C_6H_5 / Ti^{+4}	4,95	4,60
C_6H_3 - C_6H_5 / Ti^{+4}	3,96	4,0
rendement	16,5 %	13 %

TABLEAU 10

Action de $TiCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$, à $-25^\circ C$.
Analyses des filtrats (F)
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	10a	10b	10c	10d
<u>Conditions expérimentales</u>				
mmoles (C_6H_{11}) ₂ Mg	55,5	39,6	51,0	57,4
en sol. dans ml pentane	1400	1300	1400	1000
+ mmoles éther	159	114	147	165
mmoles $TiCl_4$	26,5	19,0	24,5	27,5
en sol. dans ml pentane	100	100	100	100
durée addition $TiCl_4$ (min.)	120	120	120	120
durée agitation (min.)	120	120	120	120
<u>ANALYSES</u>				
	(F)	(F)	(F)	(F)
Ti^{+3}	0	0	0	0,56
Ti^{+4}	9,7	6,1	9,01	9,25
Mg^{+2}	0	0	0	1,73
Cl^-	0	0	0	0
C_6H_{11}	49,0	30,5	43,1	44,6
C_6H_5	9,26	6,38	6,64	7,26
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_6\text{H}_{11}$	3,36	3,81	4,29	2,72
$\text{C}_6\text{H}_5 / Ti^{+4}$	5,0	5,0	4,78	4,82
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5 / Ti^{+4}$	4,08	3,96	4,04	4,04
rendement	35 %	32 %	36 %	34 %

Les solutions pentaniques de tétracyclohexyltitane ainsi préparées sont pures, c'est-à-dire exemptes de ions Mg^{+2} et Cl^{-} et de Ti^{III} et peuvent être employées pour l'étude de leur réactivité. Mais toutes les tentatives d'isolement du tétracyclohexyltitane à l'état cristallin, soit par évaporation du solvant, soit par refroidissement à très basses températures, se sont soldées par des échecs et ont été accompagnées de décomposition du Ti^{IV} en Ti^{III} . En effet après 8 heures à $-30^{\circ}C$ il y a déjà formation d'une grande quantité de Ti^{III} et à la même température, nous observons une décomposition totale après 20 heures 1).

L'étude des solutions pentaniques à l'aide de la RMN ne nous a pas donné d'indications. En effet, les signaux des protons méthyléniques des restes cyclohexyles sont masqués par les signaux des protons du solvant.

Nous avons aussi tenté de préparer le complexe $Ti(C_6H_{11})_4 \cdot 2,2'$ -dipyridyle par addition à $-30^{\circ}C$ d'une solution pentanique de 2,2'-dipyridyle sur une solution de tétracyclohexyltitane dans le pentane. Il se forme immédiatement un précipité brun-cacao que nous lavons et séchons. Malheureusement, lorsque la température s'élève jusqu'à $20^{\circ}C$, le produit se décompose brusquement. De ce fait, le complexe n'a pu être analysé ni à l'aide de la spectrophotométrie IR ni à l'aide de la RMN.

Nous n'avons donc pu caractériser le tétracyclohexyltitane que par les rapports H / Ti^{+4} après hydrolyse et par sa réactivité avec la fonction carbonyle.

Rappelons que ce composé a été obtenu pour la première fois, aussi en solution étherée, par TABACCHI, BOUSTANY et JACOT-GUILLARMOD [6]. Les auteurs n'ont pas réussi à l'obtenir sous forme cristalline.

1) Récemment J.B. Weber, dans le cadre de sa thèse consacrée au tétracyclohexyltitane, a réussi à obtenir ce composé à l'état cristallin.

3.5. Synthèse du tétrabutyltitane

Selon les travaux de DE VRIES [43] la synthèse de composés tétraorganiques du titane dont les restes organiques présentent des atomes d'hydrogène sur le carbone α est certainement vouée à l'échec. Rappelons toutefois que DUBSKY, BOUSTANY & JACOT-GUILLARMOD [5] font réagir, sans décomposition notoire, du tétrabutoxytitane sur le complexe pyridinique du dibutylmagnésium dans l'éther de pétrole à 20°C, admettant implicitement que le tétrabutyltitane doit être accessible. Les résultats que nous avons obtenus lors de la synthèse du tétracyclohexyltitane nous incitent également à ne pas exclure la synthèse et l'isolement de composés organiques du titane possédant des atomes d'hydrogène sur le carbone α .

Il nous a paru donc opportun de tenter d'appliquer la méthode en milieu apolaire à la synthèse du tétrabutyltitane 2).

La technique mise en oeuvre est semblable à celle décrite précédemment : action du tétrachlorure de titane sur le diorganomagnésien (voir tableau 10 pour la préparation de ce dernier) en solution pentanique en présence de 6 mmoles d'éther par mmole de tétrachlorure de titane mis en jeu. Toutefois afin d'éviter les risques d'une décomposition trop rapide, l'opération est réalisée à -70°C (tableau 11). L'expérience a révélé néanmoins qu'à cette température la réaction était relativement lente. Ainsi une grande partie du diorganomagnésien de départ est retrouvé dans le filtrat (essai 11a). En prolongeant le temps de la réaction et en détruisant le diorganomagnésien non-réagi (essai 11b) il nous a été possible de préparer une solution relativement pure de tétrabutyltitane, dont le rendement est pourtant faible (8%).

2) A fait l'objet d'un travail expérimental dans le cadre du travail de diplôme de O. SCHETTY [49].

TABLEAU 101

Action du dioxanne sur le bromure de butylmagnésium.

Analyse du filtrat.

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	101
<u>Conditions expérimentales</u>	
n-C ₄ H ₉ Br	1000
Mg	1050
éther total (ml)	550
durée reflux (min.)	30
dioxanne	1000
<u>Résultats des analyses du filtrat</u>	
Br ⁻	0
Mg ⁺²	324
dioxanne	0

Malheureusement les tentatives d'isolement ou de caractérisation du produit à l'aide de la RMN, ou les essais de complexation à l'aide de ligands azotés se sont soldés par des échecs. En effet le tétrabutyltitane étant trop peu stable, se décompose très rapidement lors de brèves élévations de température.

TABLEAU 11

Action de $TiCl_4$ sur le dibutylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$ à $-70^\circ C$.
Analyse des filtrats (F) et des précipités (P).
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	11a	11b		
<u>Conditions expérimentales</u>				
$(n-C_4H_9)_2Mg$	24	27,6		
en sol. dans ml pentane	100	150		
mmoles éther	60	72		
$TiCl_4$	10	12		
en sol. dans ml pentane	30	30		
introduction $TiCl_4$ (min.)	90	65		
réaction totale (min.)	150	185		
action du CO_2	-	120		
<u>Résultats des analyses</u>				
	F	P	F	P
Ti^{+3}	0,65	1,71	0,13	3,25
Ti^{+4}	3,80	2,57	2,32	2,45
Mg^{+2}	3,40	18,50	0	16,20
Cl^-	1,35	38,20	0,12	35,50
butane	18,0	10,35	8,39	7,70
C_4H_9COOH	-	-	0	8,0
rapport butane/ Ti^{+4}	-	-	3,6	-

4. SYNTHESES DE COMPOSES TETRAORGANIQUES DU ZIRCONIUM

4.1. Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment (cf.3.4.), la faible stabilité thermique du tétracyclohexyltitane nous a posé des problèmes quant à sa caractérisation et à l'isolement du produit à l'état cristallin. En sachant que la stabilité thermique d'une liaison métal-carbone croît en descendant dans un même groupe, nous avons voulu tenter la synthèse du tétracyclohexylzirconium. Nous avons également abordé celle du tétrabenzylzirconium, produit déjà décrit par ZUCCHINI & COLL. [7], afin de pouvoir procéder à une étude comparative plus complète de la réactivité de nos composés.

Ayant employé avec succès la méthode de synthèse en milieu apolaire pour les composés du titane, nous avons également appliqué celle-ci pour le tétrabenzylzirconium (tableau 12) et le tétracyclohexylzirconium (tableau 16). Malheureusement les rendements des réactions se sont avérés être pour ainsi dire nuls et les solutions ainsi obtenues contiennent de grandes quantités d'halogénures de magnésium. Nous pensons que les faibles rendements résultent de l'insolubilité du tétrachlorure de zirconium dans le pentane. [65]. Par ailleurs, il est probable que le complexe d'addition entre l'éther et le tétrachlorure de zirconium est moins stable que celui du tétrachlorure de titane [51]; en effet $TiCl_4$ est plus acide que $ZrCl_4$. De ce fait une petite quantité d'éther non complexé serait à même de solubiliser une partie du diorganomagnésien de départ et l'halogénure de magnésium, expliquant ainsi la présence des ions Mg^{+2} et Cl^- dans le filtrat des réactions. A cet effet nous signalons que l'adjonction d'une quanti-

té d'éther plus grande que 6 mmoles par mmole de $TiCl_4$ lors de la synthèse du tétrabenzyltitane (cf.3.2.) augmentant le rendement de la synthèse, conduit à des solutions contenant des ions Mg^{+2} et Cl^- .

Dans le dessein d'améliorer les rendements nous avons modifié cette méthode de synthèse en faisant réagir les espèces dans l'éther dans lequel le diorganomagnésien est soluble. En vue d'obtenir finalement des solutions pures, nous avons dû évaporer le solvant et reprendre le résidu, dans du pentane pour le tétracyclohexylzirconium et dans du benzène pour le tétrabenzylzirconium. Cette méthode de synthèse, qui est une variante de celle de ZUCCHINI & COLL. [7], nous a permis d'isoler des composés à l'état cristallin et de les caractériser.

4.2. Synthèse du tétrabenzylzirconium [50]

Le tétrabenzylzirconium étant thermiquement plus stable que son homologue du titane mais en revanche plus photosensible [7], nous avons effectué la synthèse à $-5^\circ C$, à l'abri de la lumière, à l'exception de l'addition du tétrachlorure de zirconium qui se fait à $-45^\circ C$. Ce dernier étant un solide insoluble dans le pentane ou dans l'éther, nous l'ajoutons, rapidement, par petites portions. A la fin de la réaction nous évaporons le solvant et nous extrayons le résidu au pentane (tableau 13) ou au toluène (tableau 14) ou au benzène (tableau 15). Nous pouvons ainsi obtenir des solutions exemptes de ions Cl^- et Mg^{+2} . L'évaporation de l'éther doit être complète, car les traces restantes peuvent solubiliser l'halogénure de magnésium.

En raison de la faible solubilité du tétrabenzylzirconium dans le pentane, le rendement est meilleur si l'on opère dans le toluène ou mieux dans le benzène. En effet la présence de toluène ne permet pas le dosage de l'organo-zirconium par hydrolyse.

TABLEAU 12

Action de $ZrCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $ZrCl_4$, à $-15^\circ C$.

Analyse du filtrat (F).

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	12
<u>Conditions expérimentales</u>	
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	70,5
en sol. dans ml pentane	700
mmoles éther	207
$ZrCl_4$	34,5
durée agitation (min.)	930
<u>ANALYSES</u>	
Zr^{+4}	F
Mg^{+2}	0,8
Cl^-	2,4
toluène	8,4
	6,3

TABLEAU 13

Action de $ZrCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans l'éther, à $-45^\circ C$ suivie de l'évaporation du solvant, l'extraction du résidu au pentane et de la filtration.

Analyse du filtrat (F)

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	13
<u>Conditions expérimentales</u>	
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	74
en sol. dans ml éther	400
mmoles $ZrCl_4$	37
durée agitation (min.)	270
extraction avec pentane (ml)	500
durée extraction à $-5^\circ C$ (min.)	30
<u>ANALYSES</u>	F
Zr^{+4}	1,66
Cl^-	0
Mg^{+2}	0
toluène	6,6
rapport toluène/ Zr^{+4}	3,97
rendement	4,5 %

TABLEAU 14

Action de $ZrCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans l'éther, à $-45^\circ C$ suivie de l'évaporation du solvant, l'extraction du résidu au toluène et de la filtration.

Analyse du filtrat (F)

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	14
<u>Conditions expérimentales</u>	
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	111
en sol. dans ml éther	600
mmoles $ZrCl_4$	53,5
durée agitation (min.)	270
extraction avec toluène (ml)	700
durée extraction à $20^\circ C$ (min.)	60
<u>ANALYSES</u>	F
Zr^{+4}	40
Cl^-	0
Mg^{+2}	0
rendement	75 %

TABLEAU 15

Action de $ZrCl_4$ sur le dibenzylmagnésium dans l'éther, à $-45^\circ C$ suivie de l'évaporation du solvant, l'extraction du résidu au benzène et de la filtration.

Analyse du filtrat (F)

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	15
<u>Conditions expérimentales</u>	
$(C_6H_5CH_2)_2Mg$	163
en sol. dans ml éther	750
mmoles $ZrCl_4$	81
durée agitation (min.)	270
extraction avec benzène (ml)	900
durée extraction à $20^\circ C$ (min.)	120
<u>ANALYSES</u>	F
Zr^{+4}	65,1
Cl^-	2,1
Mg^{+2}	1,5
toluène	265
rapport toluène/ Zr^{+4}	4,05
rendement	80 %

L'évaporation des solutions benzéniques de tétrabenzylzirconium ainsi obtenues, provoque la précipitation de cristaux jaunes, stables plusieurs mois à température ambiante mais à l'abri de la lumière, dont le point de fusion est de 132°-134°C (selon ZUCCHINI [7] 133°C).

Nous avons caractérisé le tétrabenzylzirconium à l'aide de son spectre de RMN (Fig.2). En enregistrant, à température ambiante, le spectre du produit recristallisé deux fois dans le pentane et dissout dans le d_6 -benzène, nous obtenons les signaux suivants :

- 1 singulet à 1,57 δ correspondant aux deux protons méthylènes.
- 2 multiplets à 6,40 δ et à 7,08 δ pour les protons en position 2,6 et 3,4,5 du noyau aromatique.

L'allure du spectre est semblable à celui du tétrabenzyltitane (cf. Fig.1). Nous constatons également une grande similitude avec le spectre du tétrabenzylzirconium décrit par ZUCCHINI & COLL. [7] qui obtiennent les signaux suivants :

- 1 singulet à 1,44 δ pour les deux protons méthylènes
- 2 multiplets à 6,36 δ et à 7,0 δ pour les protons en 2,6 et 3,4,5 du noyau aromatique.

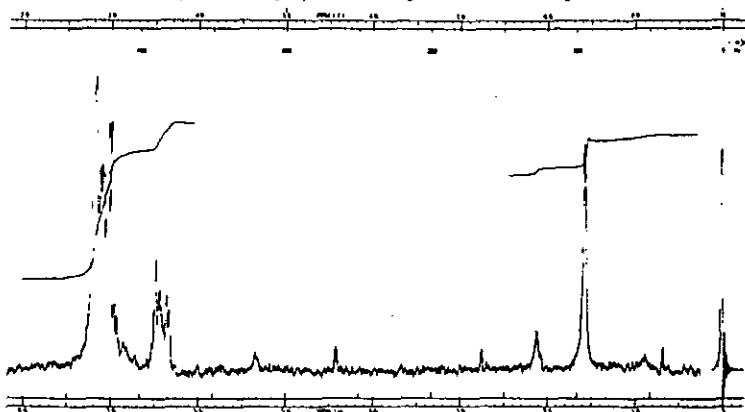


Fig. 2

4.3. Synthèse du tétracyclohexylzirconium

Comme nous l'avons vu précédemment (cf.4.1.), l'application de la méthode de synthèse en milieu apolaire pour le tétrabenzylzirconium ne donne pas de bons résultats. L'expérience révèle qu'il en est de même pour le tétracyclohexylzirconium. En effet, en faisant réagir le dicyclohexylmagnésium dans le pentane avec le tétrachlorure de zirconium à -15°C (essai 16a), nous obtenons une solution de réaction contenant une quantité non négligeable de ions Mg^{+2} et Cl^{-} . Bien que l'abaissement de la température jusqu'à -35°C (essai 16b) permette d'éliminer en partie ces impuretés, le rendement reste insuffisant (env. 14 %).

En revanche, la technique mise au point pour la synthèse du tétrabenzylzirconium et décrite (cf.4.1.) donne d'excellents résultats (tableau 17). Nous procédons donc à l'addition de ZrCl_4 au dicyclohexylmagnésium dans l'éther à -45°C et après avoir laissé monter la température entre 0° et -5°C , nous évaporons le solvant (2 heures à 0,1 Torr) et extrayons le résidu formé avec du pentane. Après la filtration de l'extrait pentanique entre -15° et -20°C , nous obtenons une solution de tétracyclohexylzirconium avec des rendements allant jusqu'à 78 %. En abaissant la température de ces solutions, il se forme après quelques heures déjà, des cristaux blancs à jaune-pâle que nous filtrons, lavons au pentane et hydrolysons (tableau 18). L'isolement du tétracyclohexylzirconium sous forme cristalline, tout en fournissant un produit très pur, abaisse notablement le rendement de la synthèse.

Il faut souligner que toutes les opérations sont effectuées à l'abri de la lumière. Sans cette précaution nous observons très rapidement un changement de couleur des solutions

TABLEAU 16

Action de $ZrCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de $ZrCl_4$ à $-15^\circ C$ (essai 16a) et à $-35^\circ C$ (essai 16b).

Analyse des filtrats (F).

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAIS	16a	16b
<u>Conditions expérimentales</u>		
$(C_6H_{11})_2Mg$	85,4	134,6
en sol. dans ml pentane	600	700
mmoles éther	249	399
$ZrCl_4$	41	66,5
durée agitation (heures)*	14	15
<u>ANALYSES</u>		
Zr^{+4}	18,9	9,45
Mg^{+2}	15,6	1,47
Cl^-	11,8	1,60
C_6H_{11}	110,5	40,0
C_6H_6	2,92	0
rendement	-	14 %
rapport $\text{C}_6\text{H}_{11} / Zr^{+4}$	-	4,06

- * Nous avons fortement augmenté la durée de la réaction en considération de la coloration des solutions de réaction. En effet après plusieurs heures de réaction aucun changement de couleur n'était apparu c'est pourquoi nous avons laissé réagir les réactifs pendant une nuit. Il est à remarquer que ZUCCHINI & COLL. [7] lors de la synthèse du tétrabenzylzirconium font réagir le $ZrCl_4$ sur les réactifs de Grignard pendant 15 heures.

TABLEAU 17

Action de $ZrCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans l'éther, à $-45^\circ C$ suivie de l'évaporation du solvant, de l'extraction du résidu au pentane à $-5^\circ C$ et de la filtration à $-15^\circ C$.

Analyses des filtrats (F). Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg. *

ESSAIS	17a	17b	17c	17d	17e
<u>Conditions expérimentales</u>					
$(C_6H_{11})_2Mg$	77,5	76,0	76,0	69,3	80,5
en sol. dans ml éther	350	350	350	350	350
mmoles $ZrCl_4$	37,5	37,5	37,5	34,5	40,0
durée agitation (min.)	240	240	240	240	240
extraction pentane (ml)	400	400	400	400	400
durée extraction à $-5^\circ C$ (min.)	30	30	30	30	30
<u>Résultats des analyses</u>					
Zr ⁺⁴	19,7	14,6	26,4	26,9	12,55
Mg ⁺²	1,5	4,3	5,0	2,7	3,45
Cl ⁻	2,5	4,0	4,9	0,55	2,95
C_6H_{12}	78,0	60,8	113,0	116,5	53,9
C_6H_{10}	0	0	0	0	0
rapport $\text{C}_6\text{H}_{12} / Zr^{+4}$ **	3,96	3,90	4,09	4,15	4,02
rendement	57 %	40 %	70 %	78 %	32 %

* Résultats calculés à partir d'un aliquot.

** Lors du calcul des rapports $\text{C}_6\text{H}_{12} / Zr^{+4}$, nous tenons compte de la quantité de cyclohexane présente sous forme de R_2Mg ou sous forme de $RMgCl$.

TABLEAU 18

Action de $ZrCl_4$ sur le dicyclohexylmagnésium dans l'éther, à $-45^\circ C$ suivie de l'évaporation du solvant, de l'extraction du résidu au pentane à $-5^\circ C$ et de la filtration à $-15^\circ C$. Analyse des cristaux (C).

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	18
<u>Conditions expérimentales</u>	
$(C_6H_{11})_2Mg$	63,2
en sol. dans ml éther	350
mmoles $ZrCl_4$	31,3
durée agitation (min.)	240
extraction pentane (ml)	400
durée extraction à $-5^\circ C$ (min.)	30
<u>Résultats des analyses</u>	
Zr^{+4}	13,1
Mg^{+2}	0
Cl^-	0
⬡H	52,9
⬡	0
rapport $\text{⬡H} / Zr^{+4}$	4,03
rendement	42 %

de réaction : initialement jaune-pâle à jaune-or, elles deviennent brunes et finalement noires. Ces produits de décomposition, qui sont insolubles dans la plupart des solvants organiques, sont des composés du zirconium ayant un état d'oxydation plus petit que 4.

Les cristaux ainsi obtenus sont pyrophores. Même à l'abri de la lumière, ils deviennent noirs au bout de plusieurs heures à température ambiante. Nous n'avons pas observé de point de fusion mais les cristaux se décomposent entre 60 ° et 65°C pour donner un résidu noir, pyrophore, insoluble dans l'éther, le pentane, le benzène et qui contient encore des liaisons métal-carbone : le rapport H / Zr après hydrolyse du résidu est de 1,2.

4.4. Stabilité et mécanisme de décomposition des organo-métalliques du type MR_4 (M : Ti, Zr) où R : $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, C_6H_{11} .

L'étude fournie par ZUCCHINI & COLL. [7] suivie de celle de TABACCHI & COLL. [38] sur la stabilité thermique et le mécanisme de décomposition du tétrabenzyltitane et du tétrabenzylzirconium sont très complètes, et en entente l'une avec l'autre proposent un mécanisme de décomposition homolytique. En effet le reste benzyle ne possédant pas d'atome d'hydrogène en position β , ne peut ni subir une dismutation bimoléculaire selon de VRIES [43], ni un transfert d'hydrure du carbone β sur le métal selon WILKINSON & COLL. [62] ou WHITESIDES & COLL. [63].

Quant au tétracyclohexyltitane et zirconium, n'ayant pas fait d'études détaillées sur leur stabilité et leur mécanisme de décomposition, nous nous bornerons à quelques remarques.

Stabilité

La seule étude de stabilité de composés du type $Ti(\text{alkyl})_4$ où le reste alkyle comporte plus de 1 carbone, a été faite par TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [38]. En comparant les différentes stabilités des composés du type TiR_4 , ils ont constaté un ordre croissant allant de $R : C_2H_5 \cdot i-C_3H_7 \cdot t-C_4H_9 < CH_2=CH_2 < n-C_4H_9 \ll C_6H_{11}$. De notre côté, nous retrouvons cet ordre. En effet nous avons dû effectuer la synthèse du $Ti(n-C_4H_9)_4$ (cf.3.5.) à la température de $-70^\circ C$ tandis que pour celle du $Ti(C_6H_{11})_4$ nous avons pu travailler à $-25^\circ C$ (cf.3.4.). L'augmentation de stabilité thermique observée par ZUCCHINI & COLL. [7] lors du passage de $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ à $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ se retrouve dans notre travail pour le passage de $Ti(C_6H_{11})_4$ à $Zr(C_6H_{11})_4$. En effet le tétracyclohexylzirconium obtenu à l'état cristallin peut se garder plusieurs semaines, à l'abri de la lumière, à $-20^\circ C$ sans décomposition, ce qui n'est pas le cas pour le tétracyclohexyltitane qui, dans les mêmes conditions, se décompose déjà après 12 heures.

Mécanisme de décomposition

Un des facteurs important de l'instabilité des composés organométalliques du type $M(\text{alkyl})_n$ est sans aucun doute la présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur le carbone en position β . Mais l'étonnante stabilité des composés $M(C_6H_{11})_4$ par rapport aux autres $M(\text{alkyl})_4$ ($M : Ti, Zr$) n'est explicable que par la structure du reste cyclohexyle, c'est-à-dire structure cyclique, et par le nombre relativement élevé d'atomes de carbone.

En considérant les mécanismes de décomposition proposés par de VRIES [43] qui a lieu par dismutation bimoléculaire, précédée d'une migration de l'atome d'hydrogène porté par le carbone β :

possible pour un reste norbornyle à cause de ses tensions. Le reste cyclohexyle qui se situe entre ces deux extrêmes possède une stabilité qui se situe également entre $M(\text{alkyl})_4$ et $M(\text{norbornyl})_4$.

5. ETUDE DE LA REACTIVITE DU TETRACYCLOHEXYLTITANE

5.1. Introduction

Bien que le titane soit un élément du groupe IV du tableau périodique, les récents travaux de CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOU [8] ont montré que le tétrabenzyltitane présente une réactivité générale assez voisine de celle de l'organomagnésien correspondant. Toutefois ces auteurs n'ont étudié que la réaction d'addition 1,2 sur les composés carbonyles ainsi que la réaction de transposition observée avec les organobenzylsiques.

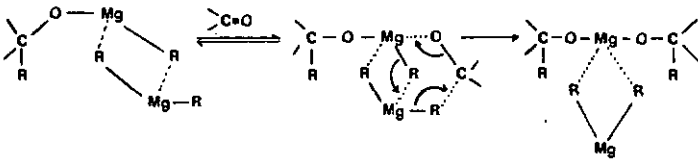
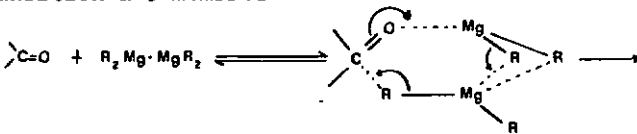
Or, il est connu que les organomagnésiens peuvent donner une réaction de réduction ainsi qu'une réaction d'addition 1,4. L'obtention d'un composé cyclohexyltitane nous permet d'envisager l'étude de la réaction de réduction. C'est la raison pour laquelle la réactivité du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone a été étudiée et comparée avec la réaction similaire dans le cadre de l'organomagnésien correspondant.

D'autre part la réaction entre le tétrabenzyltitane et le dioxyde de carbone, qui a été décrite par plusieurs auteurs, aboutit soit à une réaction d'insertion qui libère de l'acide phénylacétique après hydrolyse, soit ne donne lieu à aucune réaction. Il nous a donc paru intéressant d'examiner la réactivité du tétracyclohexyltitane avec le CO_2 (c.f.5.5.).

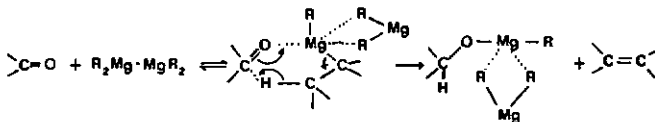
5.2. Réactivité du dicyclohexylmagnésium avec la benzophénone

La réaction entre la benzophénone et différents réactifs de Grignard peut donner toute une gamme de produits comprenant aussi bien des produits de réduction (benzhydrol,

benzopinacol) que des produits d'addition résultant de l'addition 1,2 ou de l'addition conjuguée 1,4 et 1,6. KHARASCH & WEINHOUSE [66], dans un article passant en revue plusieurs réactions entre la benzophénone et des organomagnésiens, constatent une réduction de la benzophénone en benzhydrol par un mécanisme cyclique avec des rendements différents selon les variations de température, de pureté du réactif de Grignard et des restes R (dans RMgX). Parmi les hypothèses formulées pour expliquer ces différents rendements, mentionnons celles de HAMELIN [67], confirmées et complétées par celles de DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [52] qui proposent pour le mécanisme de l'addition deux états cycliques de transition à 6 membres

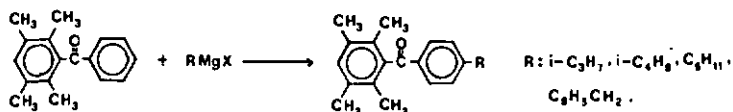


et pour la réduction, un mécanisme entraînant l'atome d'hydrogène δ de l'organomagnésien dans un état de transition cyclique à 6 membres

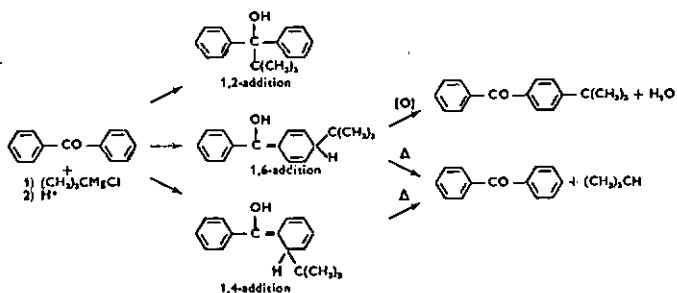


Il ressort de ces résultats que les facteurs contribuant à la non-association des molécules diorganomagnésiennes, (par exemple l'addition inverse des réactifs), augmentent la réaction de réduction, tandis que l'association de ces molécules favorise la réaction d'addition.

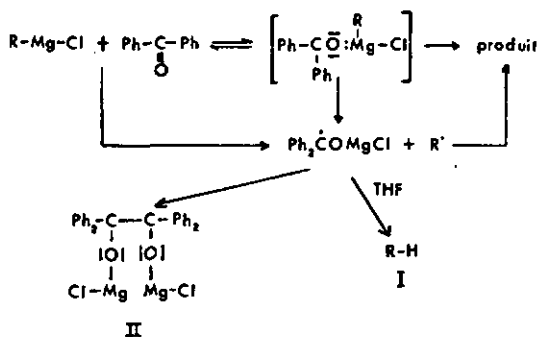
Parallèlement, FUSON & COLL. [68], en plus des produits de réduction et d'addition (addition 1,2), mettent en évidence un produit d'addition sur le noyau aromatique (addition 1,6), lors de la réaction d'un organomagnésien avec le benzoyldurène :



Ces auteurs observent qu'un réactif de Grignard possédant un reste secondaire donne de meilleurs rendements en produit d'addition 1,6 ce qui les amène à postuler un mécanisme radicalaire, car il est connu que les radicaux secondaires ont une durée de vie plus longue que les primaires, c'est-à-dire qu'ils sont plus stables. Par la suite, les travaux de HOLM & COLL. [55] [56] apportent quelques précisions sur la réaction d'addition entre différents organomagnésiens et la benzophénone. Dans le cas du chlorure de t-butylmagnésium, à côté du produit de réduction (benzhydrol), les produits suivants ont été caractérisés :



Mais par contre, dans le cas du bromure de cyclohexylmagnésium, ils n'observent aucun produit d'addition 1,4. Une autre évidence d'un mécanisme radicalaire a été fournie par la formation d'alcane (I) et de benzopinacol (II) lors de la réaction entre le chlorure de néopentylmagnésium et la benzophénone décrite par BLOMBERG & COLL. [53] :



De notre côté, nous avons étudié la réaction d'addition normale et inverse de la benzophénone avec le dicyclohexylmagnésium (tableau 22). Pour expliquer la présence du produit d'addition sur le cycle aromatique (addition 1,6) nous proposons le mécanisme de HOLM & COLL. [56] (Fig.3), développé dans le cas de la réaction entre le chlorure de t-butylmagnésium et la benzophénone.

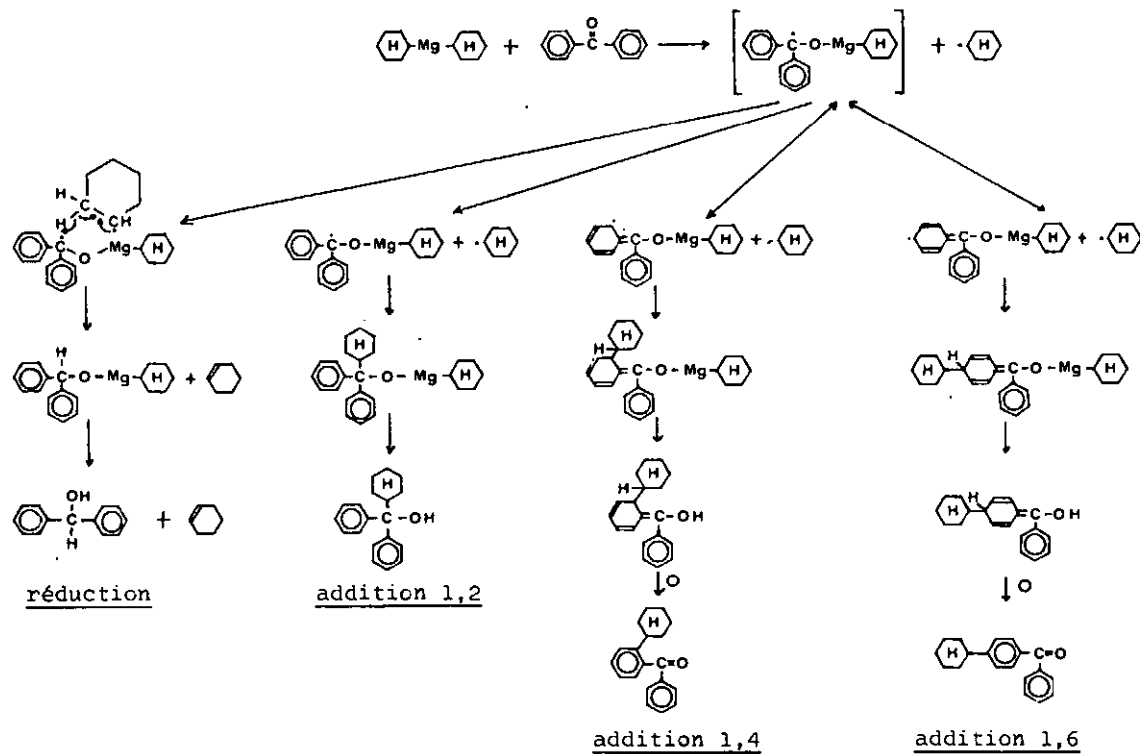


Fig. 3

TABLEAU 22

Action du dicyclohexylmagnésium dans l'éther sur la benzophénone à -10°C .

Addition normale (A) et addition inverse (B).

Analyses des solutions de réaction après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	22a	22b	22c	22d
<u>Conditions expérimentales</u>				
(C_6H_{11}) ₂ Mg	103,8	54,4	52,8	52,8
en sol. dans ml éther	700	300	300	300
benzophénone	207,6	108,8	105,6	105,6
en sol. dans ml éther	300	150	150	150
durée addition (min.)	120	60	60	60
type d'addition	A	A	B	B
<u>Résultats des analyses</u>				
cyclohexane	29,6	10,4	8,23	8,30
cyclohexène	144	82,2	49,1	44
benzophénone (non-réagie)	8,2	2,1	8,4	7,0
benzhydrol (réduction)	82,8	47,5	35	30,4
diphénylcyclohexylcarbinol (add.1,2)	73,7	34,8	42,4	38,7
4-cyclohexylbenzophénone (add.1,6)	- *	9,8	6,34	5,80

* Le produit d'addition 1,6 n'a pas été recherché.

5.3. Réactivité du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone

En procédant à l'addition normale et inverse du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone (tableau 23), nous observons la formation des mêmes produits que ceux obtenus précédemment avec l'organomagnésien (cf.5.2.) mais avec des rendements différents.

Les dosages et la caractérisation des différents produits de réaction sont effectués tout d'abord à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. En comparant les temps de rétention des produits obtenus par voies de synthèse avec ceux des produits de réaction, nous avons pu caractériser et doser quantitativement le benzhydrol (produit de réduction de la benzophénone) et le diphenylcyclohexylcarbinol (produit d'addition 1,2). La caractérisation définitive a été effectuée à l'aide de la spectrographie de masse. En effet, les spectres de masse de ces deux produits n'offrent aucune possibilité d'erreur quant à leur interprétation. Il n'en est pas de même pour le produit d'addition 1,6. Bien que les temps de rétention du produit de réaction et du produit synthétisé soient identiques lors de leur passage à la chromatographie en phase gazeuse, le spectre de masse de ces produits ne nous donne que peu d'indices quant à leur structure. En effet, selon le mécanisme de l'addition (Fig.3), il y a aussi possibilité de formation du produit d'addition 1,4 à côté du produit d'addition 1,6. Pour identifier le produit formé au cours de la réaction, nous avons synthétisé la 4-cyclohexylbenzophénone (produit d'addition 1,6) et nous avons comparé son spectre de masse avec ceux des produits obtenus lors des essais 22 et 23 (Fig.4). Les spectres de masse de la Fig.4 sont très semblables. En considérant les abondances relatives des fragments obtenus selon le schéma de décomposition de la Fig.5, nous

Action du tétracyclohexyltitane dans le pentane sur la benzophénone à -15°C .

Addition normale (A) et addition inverse (B).

Analyses des solutions de réaction après hydrolyse.

Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	23a	23b	23c	23d
<u>Conditions expérimentales</u>				
Ti(C ₆ H ₁₁) ₄	5,8	6,55	8,9	8,0
benzophénone	30	30	35,0	35,0
en sol. dans ml éther	100	100	100	100
durée addition (min.)	30	30	240	240
type d'addition	A	A	B	A
<u>Résultats des analyses</u>				
cyclohexane *	14,0	16,6	19,10	15,83
cyclohexène *	6,52	9,53	14,40	11,63
benzophénone (non-réagie)	18,30	16,20	7,80	14,6
benzhydrol (réduction)	4,22	5,84	11,70	8,48
diphénylcyclohexylcarbinol (add.1,2)	4,0	4,3	12,02	5,90
4-cyclohexylbenzophénone (add.1,6)	- * *	- * *	1,20	0,57

* Ces valeurs ne comprennent pas les quantités de cyclohexane et de cyclohexène formées au cours de la synthèse.

* * le produit d'addition 1,6 n'a pas été recherché.

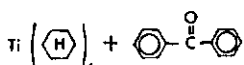
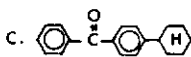
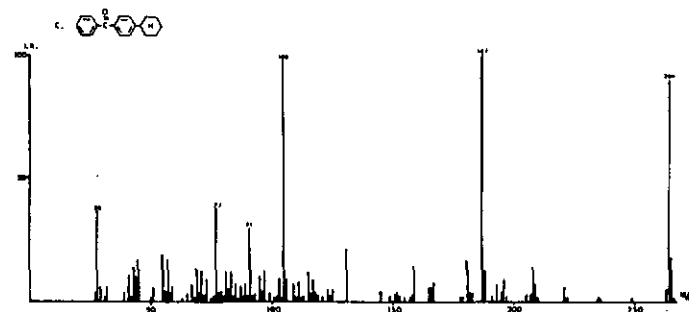
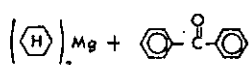
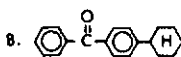
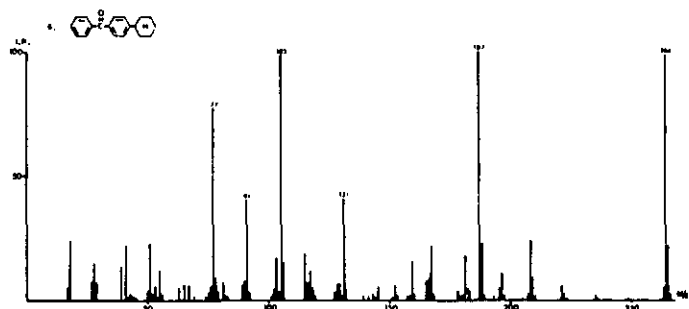
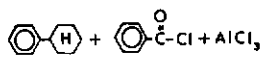
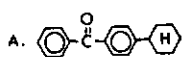
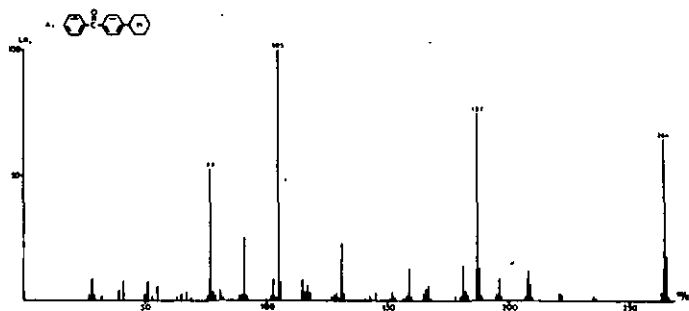


Fig. 4

pouvons en déduire qu'il s'agit bien du produit d'addition 1,6 avec la benzophénone. Car, si le reste cyclohexyle se trouvait en position ortho (cas du produit d'addition 1,4) par rapport au reste benzoyle, le proton solitaire sur le carbone du cyclohexyle qui est relié à la benzophénone peut être arraché et subir un réarrangement. Ce mécanisme, décrit par Mc LAFFERTY & COLL. [58], ne peut avoir lieu avec un reste cyclohexyle placé en position para (cas du produit d'addition 1,6). Nous rappelons que HOLM [55], lors de la réaction entre le bromure de cyclohexylmagnésium et la benzophénone, n'observe pas la formation du produit d'addition 1,4.

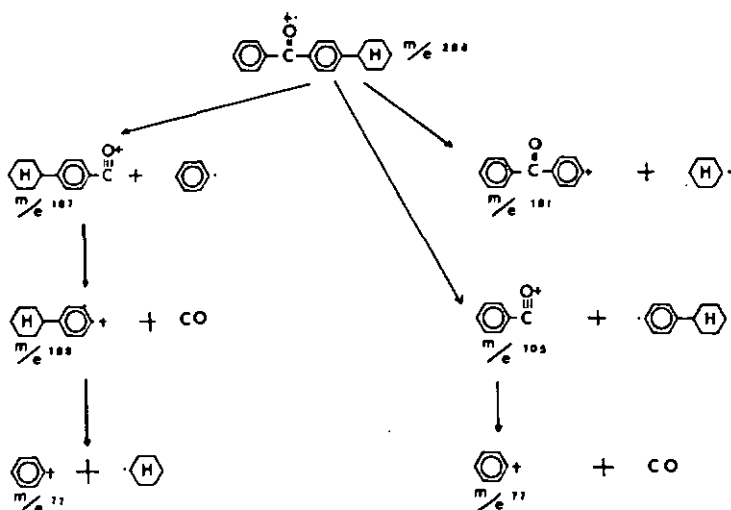



Fig. 5

TABLEAU 24

Tableau récapitulatif de la réactivité du dicyclohexylmagnésium et du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone.

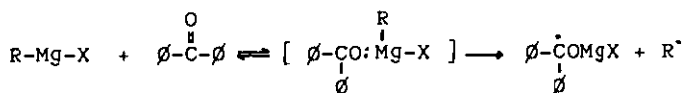
ESSAIS no	organométallique	mmoles	mmoles 	type addition	durée (min.)	réduction %	add.1,2 %	add.1,6 %
22a	$(C_6H_{11})_2Mg$	103,8	207,6	A	120	40,0	35,5	-
22b	"	54,4	108,8	A	60	43,5	32,0	9,0
22c	"	52,8	105,6	B	60	33,0	40,0	6,0
22d	"	52,8	105,6	B	60	29,0	36,5	5,5
23a	$Ti(C_6H_{11})_4$	5,8	30,0	A	30	18,2	17,3	-
23b	"	6,55	30,0	A	30	22,3	16,4	-
23c	"	8,9	35,0	B	240	33,0	33,8	3,4
23d	"	8,0	35,0	A	240	26,5	18,5	1,8

Résultats exprimés en mmoles ou en % par rapport aux groupes cyclohexyles engagés dans la réaction.

Addition normale (A) et addition inverse (B).

Nous avons groupé dans le tableau 24 tous les résultats concernant l'étude de la réactivité du diorganomagnésien et du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone. La confrontation de ces résultats nous suggère les commentaires suivants :

Tout d'abord, lors de la réaction entre le dicyclohexylmagnésium et la benzophénone, l'ordre d'addition des réactifs a une influence sur les proportions des produits d'addition et de réduction. En effet, lors de l'addition inverse des réactifs (organométallique sur benzophénone) nous observons un plus grand pourcentage d'addition par rapport à la réduction que lors de l'addition directe. Ce résultat est en contradiction avec ceux décrits lors des réactions entre la benzophénone et des réactifs de Grignard possédant des restes alkyles primaires [67][52] où l'addition inverse, favorisant une forme monomère de l'organomagnésien, entraîne une augmentation de la réduction au détriment de l'addition. Nous pensons que l'explication de ce phénomène réside dans la différence des mécanismes de réaction, différence provenant principalement de la structure du reste alkyle du réactif de Grignard. En effet, le reste cyclohexyle formant plus facilement et d'une manière plus durable des radicaux que les restes n-alkyles [54][55], il aura donc tendance à réagir selon un mécanisme radicalaire, mécanisme confirmé par la présence du produit d'addition 1,6 sur la benzophénone. Le mécanisme proposé par BLOMBERG & COLL. [53], implique un intermédiaire formé d'un complexe entre la benzophénone et l'organomagnésien, intermédiaire pouvant évoluer, par un transfert monoélectronique, vers la formation de radicaux qui sont alors responsables des différents types d'additions observés :



Nous pensons que le complexe intermédiaire se formera plus facilement avec un réactif monomère qu'avec un réactif dimère où l'atome de magnésium est déjà coordinativement saturé. Il s'en suit donc que le réactif de Grignard monomère favorisera la formation de radicaux et ainsi les réactions d'addition.

Nous pensons devoir appliquer cette hypothèse dans le cas du tétracyclohexyltitane, puisque nous constatons le même phénomène concernant l'influence de l'ordre d'addition des réactifs (essais 23c et 23d).

A première vue, le nombre de restes cyclohexyles qui prennent part à la réaction entre le tétracyclohexyltitane et la benzophénone correspond au 50% de la quantité mise en jeu, conclusion en accord avec les résultats de CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8] en ce qui concerne la réaction d'addition 1,2 observée avec le tétrabenzyltitane. Relevons par ailleurs que dans le cas d'un diorganomagnésien, la participation effective de restes alkyles à la réaction d'addition 1,2 est aussi de 50% [52]. Les résultats du tableau 24 sont en accord avec les conclusions précisées ci-dessus. En effet si l'on tient compte de la participation de 50% des restes alkyles pour l'addition et de 100% pour la réduction, nous constatons que la totalité du diorganomagnésien a été mise à contribution (essais 22a - 22d). Malheureusement l'analogie ne peut être faite pour le cas du tétracyclohexyltitane en regard des résultats des essais 23a - 23d. Il apparaît toutefois que la totalité des groupes alkyles ne sont pas mobilisés.

5.4. Réactivité du tétracyclohexyltitane avec la benzalacétone

Les cétones α, β non saturées peuvent réagir avec des composés organométalliques dans les positions 1,2 ou 1,4 c'est-à-dire par addition normale ou par addition conjuguée respectivement, de manière à produire un alcool α, β non saturé ou une cétone saturée.

Ayant à disposition les homologues du titane et du zirconium, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du métal sur les proportions des produits d'addition 1,2 et 1,4 lors de la réaction entre le tétracyclohexyltitane (tableau 25), le tétracyclohexylzirconium (tableau 32) et la benzalacétone :

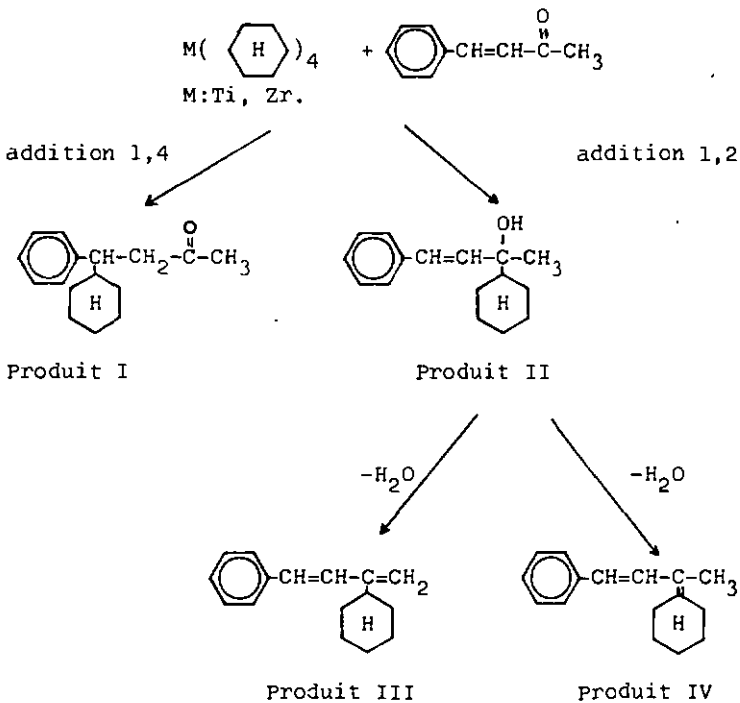


TABLEAU 25

Action du tétracyclohexyltitane dans le pentane sur la benzalacétone à -30°C . Analyse de la solution de réaction après hydrolyse. Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg, ou en % par rapport à la benzalacétone engagée.

ESSAI	25	
<u>Conditions expérimentales</u>		
Ti(C ₆ H ₁₁) ₄	2,75	
benzalacétone	11,0	
en sol. dans ml éther	100	
durée addition (min.)	30	
<u>Résultats des analyses</u>		
cyclohexane *	2,3	
cyclohexène *	0,15	
benzalacétone (non réagie)	4,87	47 %
addition 1,2 (Produits II + III) **	1,01	10 %
addition 1,4 (Produit I) **	4,51	43 %

* Ces valeurs ne comprennent pas les quantités de cyclohexane et de cyclohexène formées au cours de la synthèse.

** Nous n'avons pas isolé les produits en question et de ce fait nous n'avons pas pu les doser quantitativement à l'aide de la CPG. Nous avons calculé la quantité de ces substances à l'aide de la surface de leur pic à la CPG. Il faut souligner que les quantités du produit d'addition 1,2 comprennent le produit II et le produit III, c'est-à-dire le carbinol et son produit de déshydratation.

L'analyse chromatographique de la solution de réaction nous révèle, en plus de la benzalacétone non réagie, la présence de trois substances dont nous avons recherché la structure par spectrographie de masse (Fig. 6).

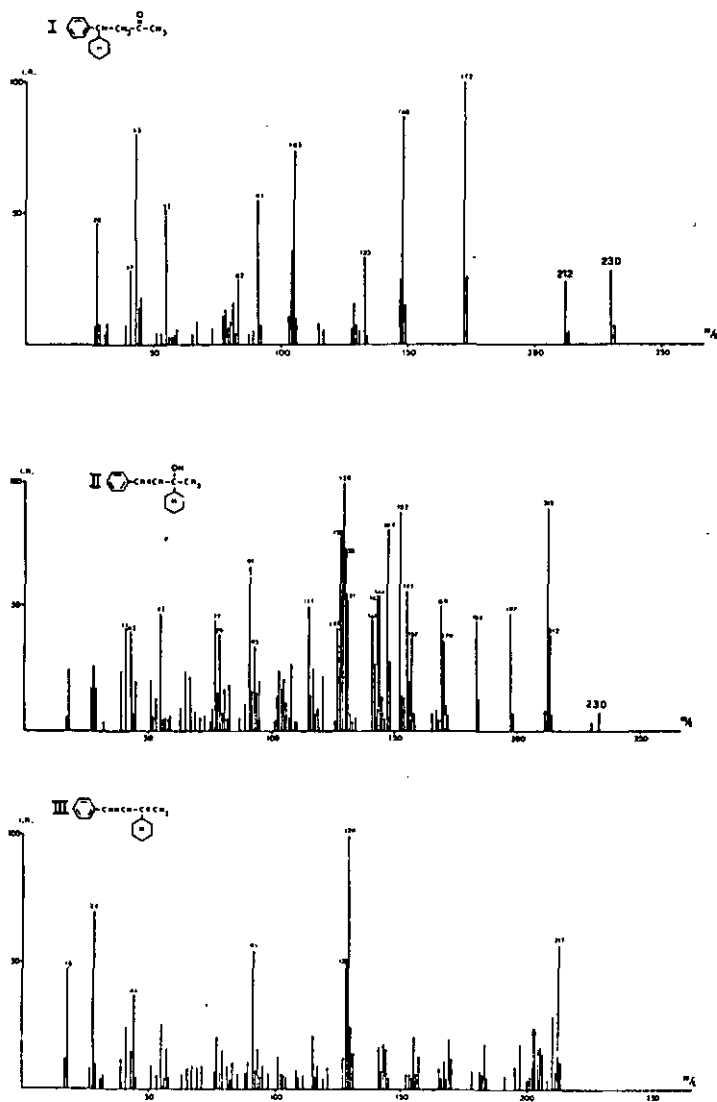
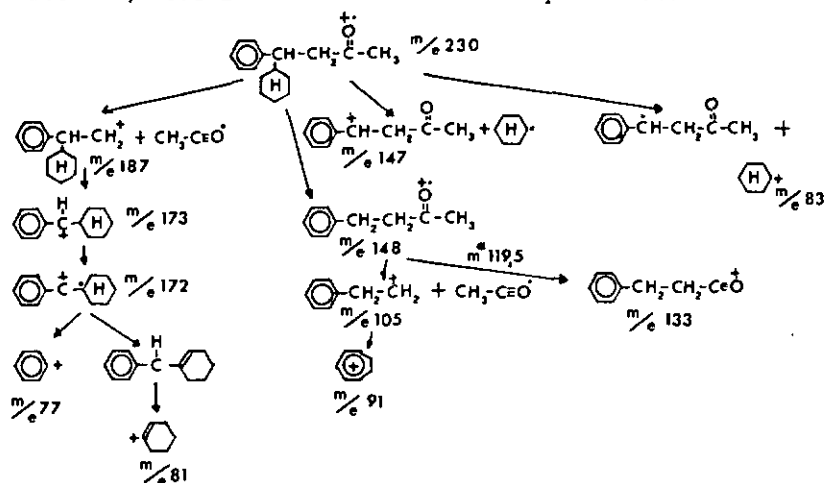


Fig. 6

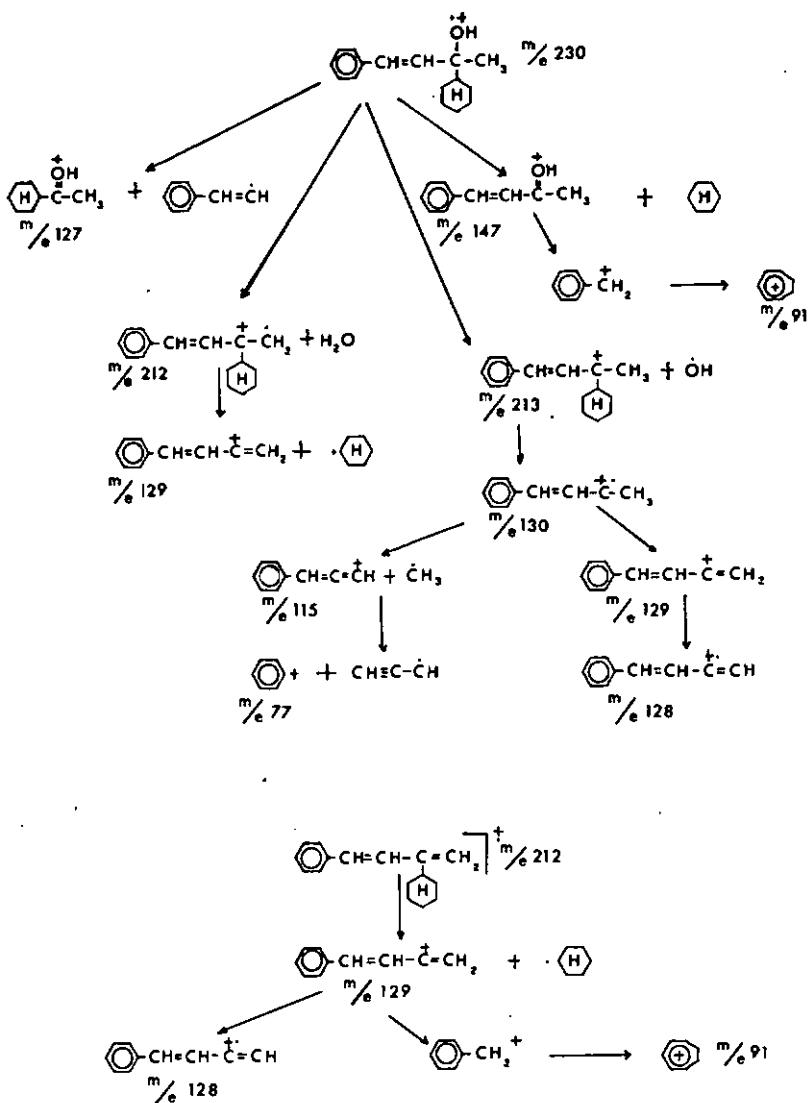
L'étude du mécanisme de la fragmentation de ces trois produits (Fig. 7 & 8) nous montre que le produit I correspond au produit d'addition 1,4 et le produit II à l'addition 1,2. Quant à l'interprétation du spectre de masse du dernier produit, nous constatons que son pic moléculaire est plus petit de 18 unités comparé à ceux des produits I & II. Nous avons alors pensé que le produit d'addition 1,2 c'est-à-dire l'alcool α,β non saturé subissait une déshydratation provoquée en grande partie lors de son passage à la CPG. En considérant la structure du carbinol, nous voyons qu'il y a deux possibilités de déshydratation qui conduisent soit au produit III soit au produit IV. D'après le schéma de fragmentation, nous pensons qu'il s'agit du produit III. Nous avons pu confirmer cette hypothèse à l'aide des spectres IR et NMR du produit isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Pour le calcul du pourcentage total de l'addition 1,2 nous avons donc fait la somme des produits II & III. Quant à l'étude comparative avec le tétracyclohexyl-zirconium, nous l'aborderons dans le chapitre 6.4.



séquence cycloaliphatique : $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$; 27, 41, 55, 69, 83

Fig. 7



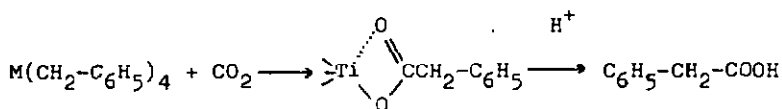
séquence cycloaliphatique : 27, 41, 55, 69, 83

Fig. 8

5.5. Réactivité du tétracyclohexyltitane avec le dioxyde de carbone

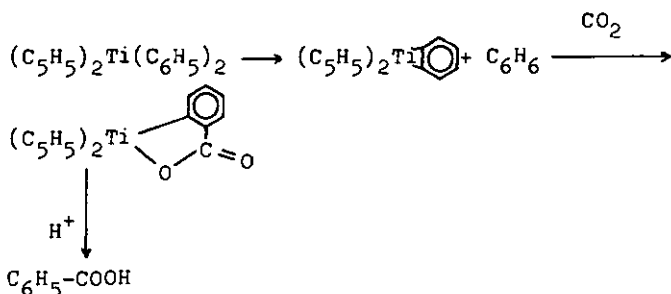
La réaction entre le dioxyde de carbone et différents composés organométalliques de métaux de transition a été beaucoup étudiée ces dernières années. Plus particulièrement, VOL'PIN & COLL. [61] se sont occupés des réactions d'insertion, réversibles ou non, du CO_2 dans les liaisons métal-hydrogène du Rh, Pt et Ru.

Les premières indications concernant la réactivité de la liaison Ti-C avec le CO_2 nous sont fournies par HERMAN & NELSON [15]. Ces auteurs n'observent aucune réaction lors de l'action du CO_2 avec le $(\text{RO})_3\text{Ti}\phi$. Cette absence de réactivité a été confirmée par la suite dans les travaux de JACOT-GUILLARMOD & COLL. [4][6][8][46] lors de la synthèse de composés tétraorganiques du titane. D'un autre côté, ZUCCHINI & COLL. [7], dans une étude de la réactivité du tétrabenzyltitane et zirconium, observent une réaction d'insertion en présence de CO_2 qui aboutit, d'une manière beaucoup plus rapide pour le composé du zirconium, à la formation d'acide phénylacétique selon le schéma suivant :



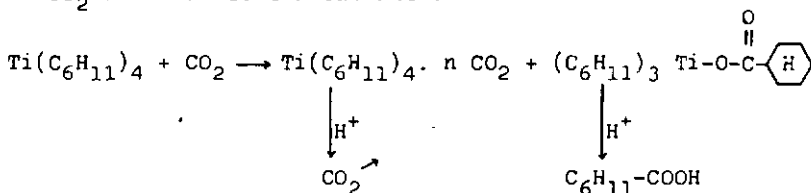
M : Ti, Zr

Une autre réaction d'insertion a été observée par KOLOMNIKOV & COLL. [57] lors de la réaction du diphényltitanocène avec le CO_2 . Ces auteurs obtiennent de l'acide benzoïque et proposent un mécanisme passant par un état intermédiaire provenant de la décomposition du produit de départ :



De notre côté, à partir d'une solution pentanique de tétracyclohexyltitane, nous avons observé la formation d'un précipité brun, insoluble dans l'éther, lors du passage d'un courant de CO_2 .

L'analyse de ce précipité, qui se forme avec des rendements allant jusqu'à 60 %, nous incite à penser à un mélange comprenant du tétracyclohexyltitane complexé avec CO_2 et du tétracyclohexyltitane ayant subi une insertion de CO_2 selon le schéma suivant :



car, lors de son hydrolyse, il se forme de l'acide cyclohexylcarboxylique ainsi qu'un dégagement de CO_2 .

Le rapport produit d'insertion sur produit de complexation qui est calculé d'après les quantités de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ et de CO_2 se situe aux environs de 1 quelques heures après la réaction, mais il augmente jusqu'à 2 au bout d'une semaine. Cette constatation nous fait penser à un équilibre entre la réaction de complexation et celle d'insertion, équilibre qui se déplacerait lentement en faveur de cette dernière.

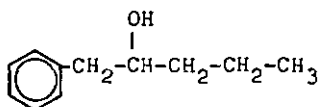
Par contre, l'homologue du zirconium réagit rapidement

et uniquement vers une réaction d'insertion. En effet, la mise en présence de CO_2 avec une solution de tétracyclohexylzirconium provoque immédiatement la formation d'un précipité jaune qui fourni, lors de son hydrolyse, de l'acide cyclohexylcarboxylique. Nous rejoignons ainsi les constatations de ZUCCHINI & COLL. [7] quant à la plus grande réactivité de la liaison Zr-C par rapport à celle de la liaison Ti-C.

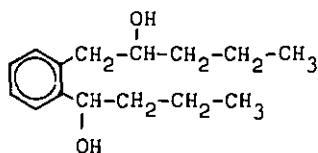
6. ETUDE DE LA REACTIVITE DE COMPOSES TETRAORGANIQUE DU ZIRCONIUM

6.1. Réactivité du tétrabenzylzirconium avec le butanal [50]

Selon CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8], le tétrabenzyltitane réagit avec le butanal à l'image du chlorure de benzylmagnésium [69][39] conduisant ainsi à la formation de phényl-1-pentanol-2(I) et de diol (II).



I



II

L'expérience nous a révélé que le comportement du tétrabenzylzirconium était identique (tableau 26). A côté du produit d'addition 1,2 (I) et du diol (II), nous avons décelé la présence de produits de condensation du butanal tels que le butyrate de butyle et l'éthyl-2-hexène-2-al.

Dans le tableau 27 ces résultats sont confrontés avec ceux obtenus dans le cas du tétrabenzyltitane.

TABLEAU 26

Action du tétrabenzylzirconium * sur le butanal à -18°C .
 Analyse de la solution de réaction après hydrolyse.
 Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	26
<u>Conditions expérimentales</u>	
Zr(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₄	22
en sol. dans ml éther	150
butanal **	177
en sol. dans ml éther	100
durée addition (min.)	20
<u>Résultats des analyses</u>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (I)	20,0
phényl-1-pentanol-2	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (II)	28,5
diol	

* Produit obtenu par la méthode décrite lors de l'essai 14 dans lequel nous extrayons l'organométallique formé avec du toluène. C'est pourquoi nous ne pouvons pas analyser le toluène formé après hydrolyse de la solution de réaction.

** butanal fraîchement distillé.

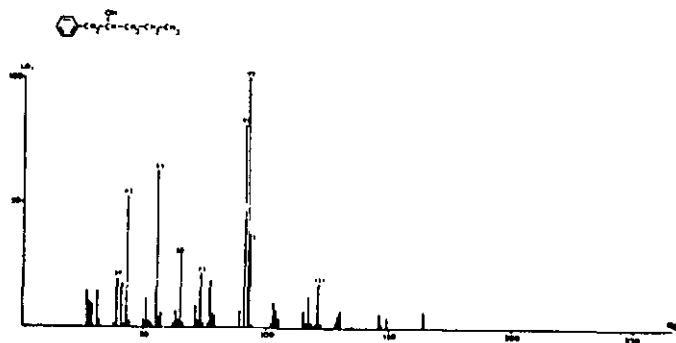
TABLEAU 27

Réactivité comparée du tétrabenzylzirconium et du tétrabenzyltitane avec le butanal.

Résultats exprimés en % par rapport aux restes benzyles engagés dans la réaction

produits de réaction	réaction avec $Zr(CH_2-C_6H_5)_4$	réaction avec $Ti(CH_2-C_6H_5)_4$
phényl-1-pentanol-2	22,7 %	12,7 %
diol	32,3 %	31,8 %

Le dosage et la caractérisation des alcools obtenus ont été effectués à l'aide de la CPG et de la spectrographie de masse. Les deux produits ayant déjà été synthétisés et décrits [8][39], nous avons pu les situer lors de leur passage à la CPG et ensuite déterminer leur structure à l'aide de leur spectre de masse (Fig. 9), dont les schémas de décomposition sont décrits dans la Fig. 10.



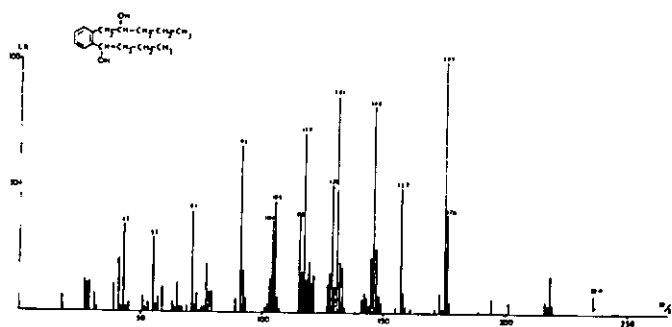
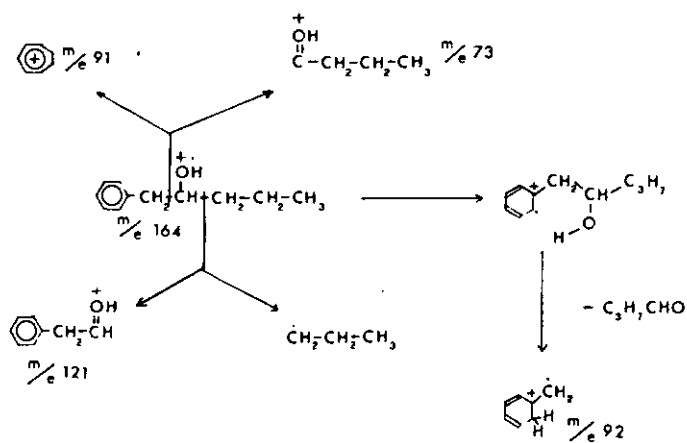


Fig. 9



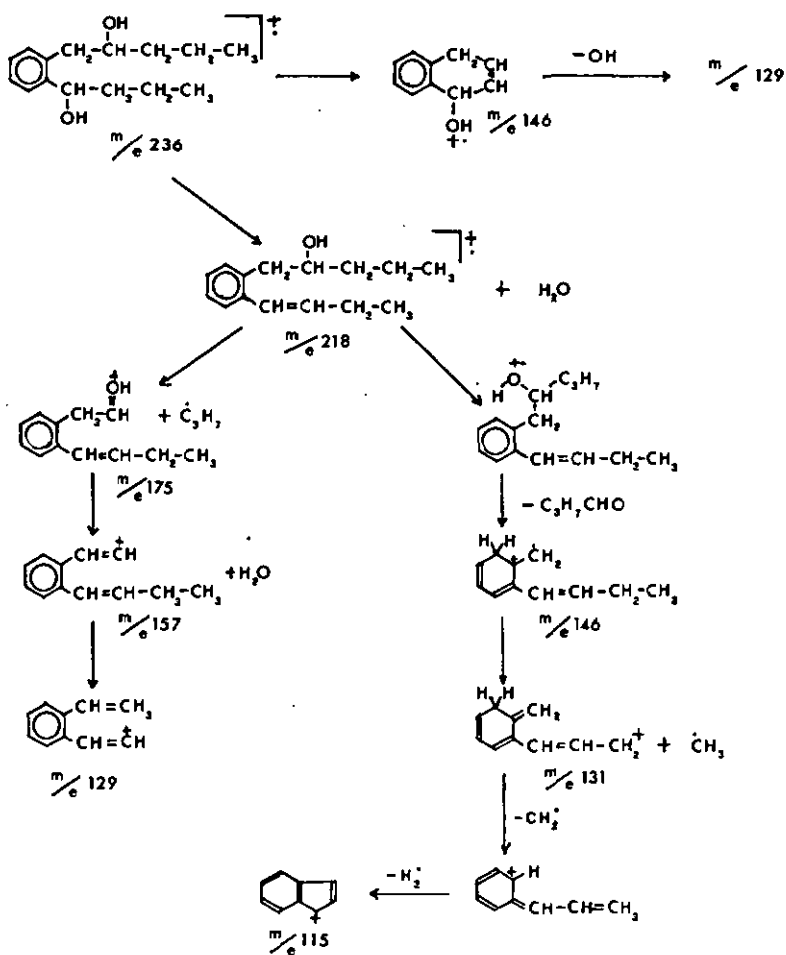
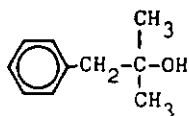


Fig. 10

5.2. Réactivité du tétrabenzylzirconium avec l'acétone

Ayant constaté une grande similitude entre la réactivité des différents organobenzyles avec le butanal (c.f.6.1.), il nous a paru intéressant d'opposer au tétrabenzylzirconium un composé carbonylé du type cétone. Notre choix s'est porté sur l'acétone, produit avec lequel CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8] ont fait réagir le tétrabenzyltitane. Nous observons comme ces auteurs la présence de phényl-1-méthyl-2-propanol-2 (I) et celle d'alcool benzylique (tableau 28).

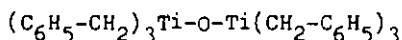


I

La formation d'alcool benzylique en quantité aussi importante (22 %), est inexplicable pour nous.

Elle n'est certainement pas due à une intervention de l'oxygène atmosphérique, car si tel était le cas, cela signifierait l'introduction dans notre système de plus d'un litre d'air. Il convient de relever que les auteurs mentionnés ci-dessus n'ont pas obtenu cet alcool en quantité aussi importante (tableau 29).

Récemment JACOT-GUILLARMOD & ROULET [72] ont mis en évidence la participation de l'éther dans le processus de décomposition du tétrabenzyltitane; ils obtiennent un dérivé μ -oxo.



D'après ces auteurs [73], le processus serait semblable

avec le tétrabenzylzirconium. De ce fait il n'est pas exclu que le reste alkyle, qui quitte le zirconium, ne puisse se transformer en alcool benzylique.

Rappelons que nos réactions d'addition achevées, les mélanges réactionnels sont toujours soumis à l'ébullition de l'éther, conditions de formation de dérivés β -oxo. D'autres hypothèses peuvent certainement être encore avancées notamment un réarrangement du produit d'addition :

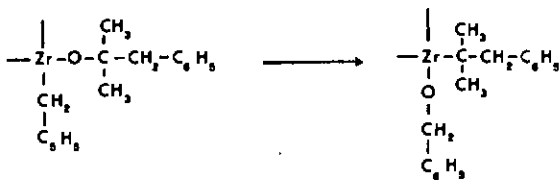
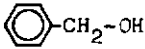
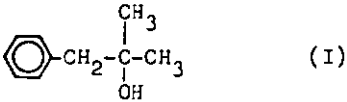


TABLEAU 28

Action du tétrabenzylzirconium * sur l'acétone à -18°C .
Analyse de la solution de réaction après hydrolyse.
Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg.

ESSAI	28
<u>Conditions expérimentales</u>	
Zr(CH ₂ -C ₆ H ₅) ₄	15
en sol. dans ml éther	150
acétone	86
en sol. dans ml éther	100
durée addition (min.)	20
<u>Résultats des analyses</u>	
	13,25
alcool benzylique	
 (I)	33,30
phényl-1-méthyl-2-propanol-2	

* Produit obtenu par la méthode décrite lors de l'essai 14 dans lequel nous extrayons l'organométallique formé avec du toluène. C'est pourquoi nous ne pouvons pas analyser le toluène formé après hydrolyse de la solution de réaction.

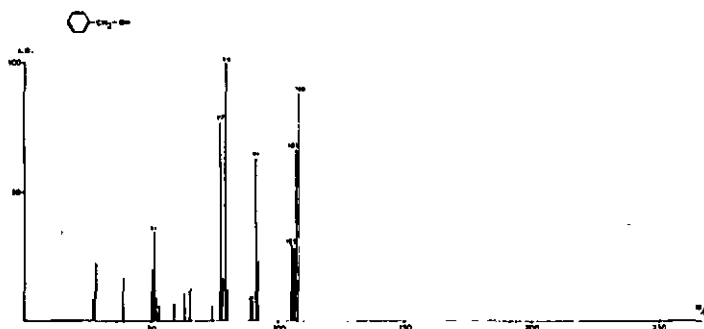
TABLEAU 29

Réactivité comparée du tétrabenzylzirconium et du tétrabenzyltitane avec l'acétone.

Résultats exprimés en pourcents par rapport aux restes benzyles engagés dans la réaction.

produits de réaction	réaction avec $Zr(CH_2-C_6H_5)_4$	réaction avec $Ti(CH_2-C_6H_5)_4$
phényl-1-méthyl-2-propanol-2	55,5 %	36 %
alcool benzylique	22,1 %	8 %

Connaissant les alcools formés lors de la réaction entre un organobenzyle et l'acétone [8][39], nous avons pu les déterminer à l'aide de la CPG. Quant à leur caractérisation, nous l'avons faite au moyen de leur spectre de masse (Fig. 11). Nous n'avons pas décrit la fragmentation de l'alcool benzyle, en effet, son spectre de masse est bien connu. Par contre, nous mentionnons dans la fig. 12 le schéma de fragmentation du phényl-1-méthyl-2-propanol-2, où il est à remarquer que nous retrouvons une analogie avec celui du phényl-1-pentanol-2 (Fig. 10).



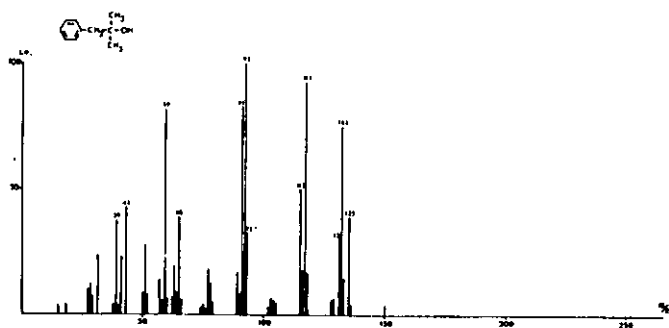


Fig. 11

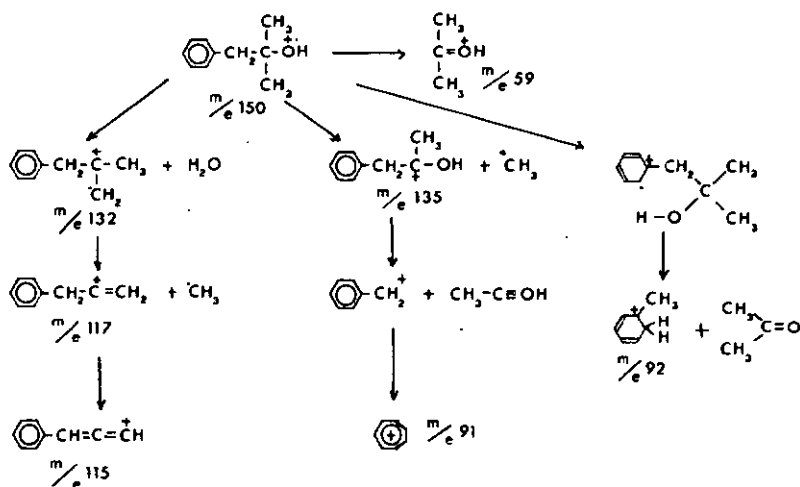


Fig. 12

6.3. Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec la benzophénone

La réaction est semblable à celle observée dans le cas du tétracyclohexyltitane (c.f. 5.2.). Toutefois les pourcentages des produits formés sont nettement différents (voir tableau 31).

TABLEAU 30

Action du tétracyclohexylzirconium dans le pentane sur la benzophénone à -20°C . Analyse des solutions de réaction après hydrolyse. Résultats exprimés en mmoles, ions-mg ou en % par rapport aux groupes cyclohexyles engagés dans la réaction.

ESSAI	30	
<u>Conditions expérimentales</u>		
Zr(C ₆ H ₁₁) ₄	20,40	
en sol. dans ml pentane	600	
benzophénone	94,0	
durée addition (min.)	45	
<u>Résultats des analyses</u>		
benzophénone	2,6	3 %
benzhydrol (réduction)	60,0	72 %
diphénylcyclohexylcarbinol (add.1,2)	18,30	22 %
4-cyclohexylbenzophénone (add:1,6)	1,60	2 %

L'analyse de la solution de réaction à l'aide de la CPG nous a permis de mettre en évidence et de doser la benzophénone, le benzhydrol (produit de réduction), le diphenylcyclohexylcarbinol (produit d'addition normale, c'est-à-dire 1,2) et la 4-cyclohexylbenzophénone (produit d'addition 1,6). La caractérisation de tous les produits a été réalisée de manière analogue à ce qui a été fait dans le cas du tétracyclohexyltitane.

TABLEAU 31

Réactivité comparée du tétracyclohexylzirconium * et du tétracyclohexyltitane avec la benzophénone.

Résultats exprimés en pourcents par rapport aux restes cyclohexyles engagés dans la réaction

organométallique	réduction	addition 1,2	addition 1,6
$Ti(C_6H_{11})_4$	26,5 %	18,5 %	1,8 %
$Zr(C_6H_{11})_4$	72 %	22 %	2,0 %

* Résultats provenant de l'essai 23d.

Nous constatons que dans le cas du tétracyclohexylzirconium, la presque totalité des restes cyclohexyles sont mis à contribution, alors que ceux-ci ne réagissent que dans une proportion de 50 % en ce qui concerne le tétracyclohexyltitane, proportion déjà observée par CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [8] avec le tétrabenzyltitane.

La plus grande réactivité de l'organométallique du zirconium peut être expliquée par le fait que le métal, étant plus électropositif que le titane, la liaison Zr-C est donc plus polaire, c'est-à-dire plus réactive, que la liaison Ti-C. Cette différence de réactivité entre les deux métaux est mise en évidence par les résultats des tableaux 27 et 29.

Relevons toutefois que la comparaison doit être faite avec prudence. Nous ignorons encore en effet le degré de stabilité du tétracyclohexyltitane et du tétracyclohexylzirconium.

6.4. Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec la benzalacétone

La réactivité de l'organométallique du zirconium est en tous points semblable à celle du composé du titane (c.f. 5.3.). Toutefois, les pourcentages des produits formés sont différents (voir tableau 33).

TABLEAU 32

Action du tétracyclohexylzirconium dans le pentane sur la benzalacétone à -20°C . Analyse de la solution de réaction après hydrolyse. Résultats exprimés en mmoles, ions-mg ou en pourcents par rapport à la benzalacétone engagée.

ESSAI	32	
<u>Conditions expérimentales</u>		
Zr(C ₆ H ₁₁) ₄	22,30	
benzalacétone	89,20	
en sol. dans ml éther	120	
durée addition (min.)	60	
<u>Résultats des analyses</u>		
cyclohexane	8,2	
cyclohexène	2,7	
benzalacétone (non réagie)	2,67	3 %
addition 1,2 (Produits II + III) *	23,20	26 %
addition 1,4 (Produit I) *	64,30	71 %

* Nous n'avons pas isolé les produits en question et de ce fait nous n'avons pas pu les doser quantitativement à l'aide de la CPG. Nous avons calculé la quantité de ces substances à l'aide de la surface de leur pic à la CPG. Il faut souligner que les quantités du produit d'addition 1,2 comprennent le produit II et le produit III c'est-à-dire le carbinol et son produit de déshydratation.

L'analyse de la solution de réaction nous indique (de manière analogue à l'essai 25) la présence de 3 produits. La caractérisation de ces trois produits a été réalisée semblablement à ce qui a été fait dans le cas du tétracyclohexyltitane.

TABLEAU 33

Réactivité comparée du tétracyclohexylzirconium et du tétracyclohexyltitane avec la benzalacétone. Résultats exprimés en pourcents par rapport aux restes cyclohexyles engagés dans la réaction.

organométallique	addition 1,2	addition 1,4
$Ti(C_6H_{11})_4$	10 %	43 %
$Zr(C_6H_{11})_4$	26 %	71 %

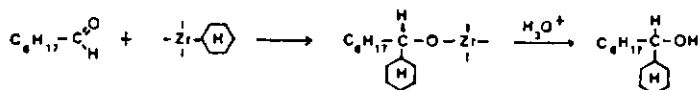
Nous constatons que l'organométallique du titane ne réagit qu'à 50 %, ce qui signifie que seuls deux restes cyclohexyles sont engagés dans la réaction, tandis que celui du zirconium réagit complètement. Cette constatation rejoint en tous points celle du tableau 31.

6.5. Réactivité du tétracyclohexylzirconium avec le nonanal

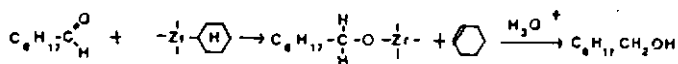
Comme nous l'avons vu ci-dessus (6.3.) la réaction de réduction de la benzophénone dans le cas de l'emploi de tétracyclohexylzirconium est relativement importante par rapport à la réaction d'addition 1,2.

Avec le nonanal nous pourrions envisager les réactions suivantes :

addition 1,2



Réduction



En fait nous avons bien isolé le produit de l'addition 1,2 : le n-octyl-cyclohexylcarbinol (I), mais pas le produit de réduction, le nonanol. D'ailleurs selon l'équation donnée ci-dessus, la formation de nonanol devrait être conjointe à celle du cyclohexène lequel n'est présent qu'en faible proportion dans nos produits de réaction.

Par ailleurs nous avons mis en évidence la cétone II, la n-octylcyclohexyl-cétone provenant de l'oxydation de I (voir tableau 34).



Nous avons tenté d'expliquer la présence de la cétone par le mécanisme de MEERWEIN-PONNDORF (Fig.13) signalé déjà dans le cas des organomagnésiens par SHANKLAND & GOMBERG [59] (Fig.14). Dans les deux cas il se produit un transfert de H^\ominus qui aboutit, après hydrolyse, à la formation d'une cétone et d'un alcool.

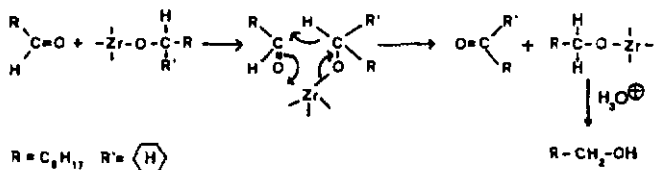


Fig. 13

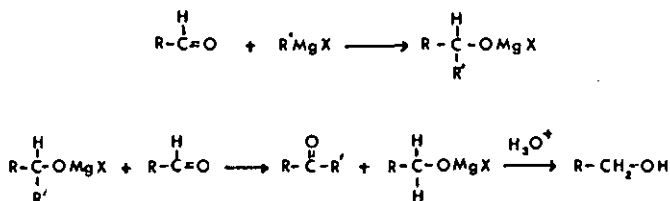


Fig. 14

TABLEAU 34

Action du tétracyclohexylzirconium, dans le pentane, sur le nonanal à -30°C . Analyse de la solution de réaction après hydrolyse. Résultats exprimés en mmoles ou ions-mg, ou en % par rapport aux restes cyclohexyles investis.

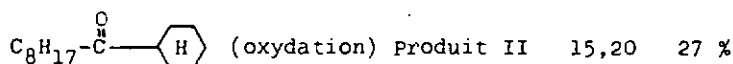
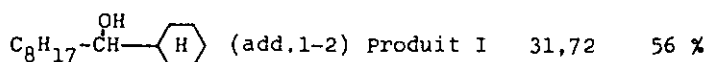
ESSAI	34
-------	----

Conditions expérimentales

Zr(C ₆ H ₁₁) ₄	14,07
nonanal (excès)	100
en sol. dans ml éther	150
durée addition (min.)	90

Résultats des analyses

cyclohexane.	3,34
cyclohexène	1,05
nonanal *	1,0



* Nous ne retrouvons pas, lors du bilan de la réaction, la quantité de nonanal engagée. Nous pensons que le nonanal non réagi a subi des réactions d'aldolisation pour former des produits lourds, difficilement décelables à la CPG, que nous n'avons pas recherchés.

L'analyse de la solution de réaction à l'aide de la CPG nous montre l'identité existant entre les temps de rétention des produits I et II avec ceux des produits synthétisés (tableau 35). L'étude de leur spectre de masse (Fig.15) ainsi que celle de leur fragmentation (Fig.16) nous a permis de les caractériser et de confirmer leur structure.

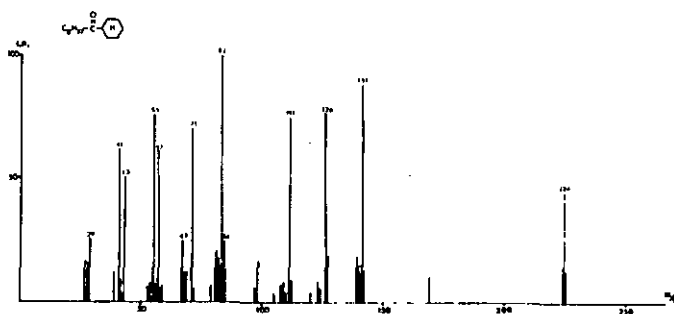
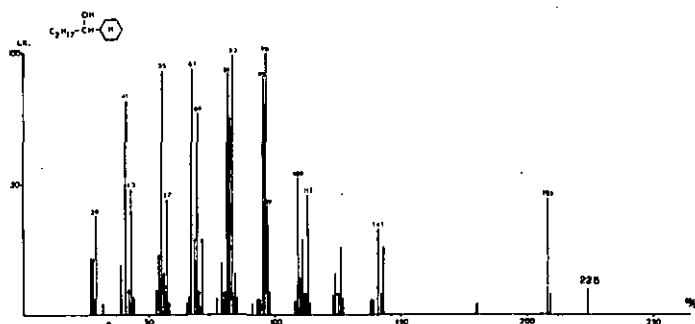
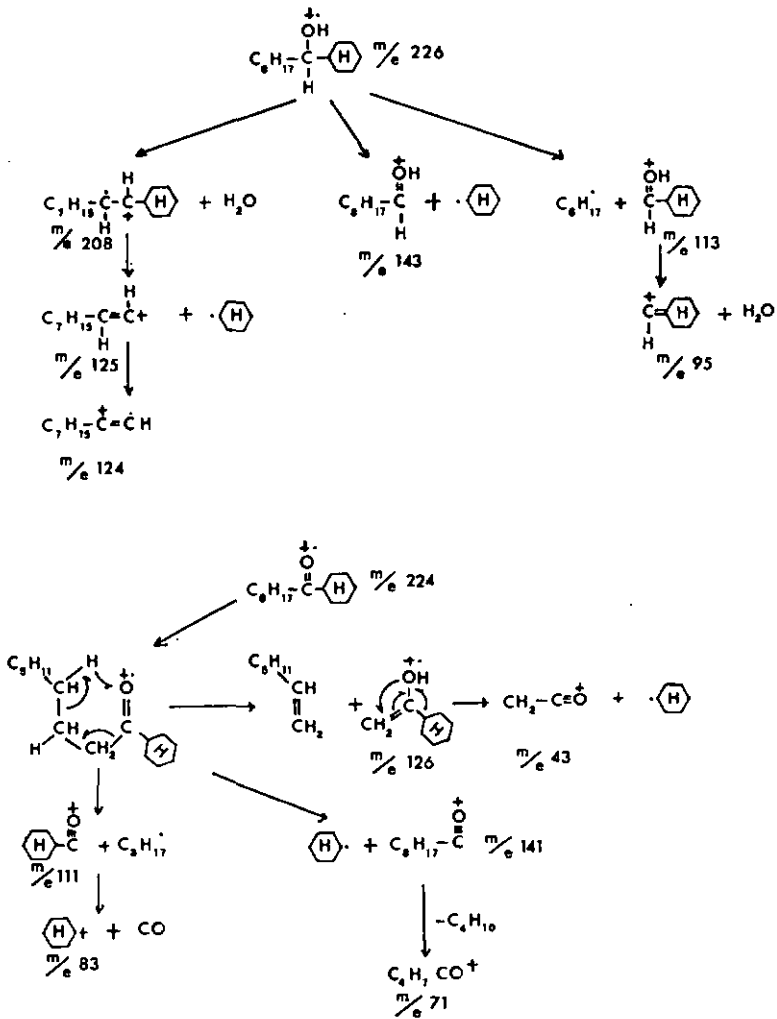


Fig. 15



aliphatique et cycloaliphatique : 41,43,55,57,67,69,81,83,

Fig. 16

En considérant les deux mécanismes (Fig.13 & 14) proposés pour l'explication de la formation de la cétone II, il ressort que pour une molécule de cétone, il se forme également une molécule de nonanol (provenant de la réduction du nonanal). Toutefois, rappelons que lors de l'analyse de la solution de réaction de l'essai 34, nous n'avons pas mis en évidence le nonanol. Cela pourrait provenir du fait que les alcoolates de métaux sont difficilement et incomplètement hydrolysables. Ainsi, selon MAJDIK & MONOSTORY [60], les alcoolates de titane forment par hydrolyse des polymères insolubles de type $Ti_3O_3 (OR)_6$.

7. RESUME ET CONCLUSIONS

Notre travail concernant la synthèse de composés MR_4 (M : Ti et Zr) a permis d'établir les faits essentiels suivants :

- La réaction entre le diorganomagnésien et le tétrachlorure de titane dans le pentane, en présence de 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$ conduit à la formation de tétraorganotitaniques purs. Par cette méthode, il nous a été possible de synthétiser le tétrabenzyl- et le tétracyclohexyltitane à $-25^\circ C$, et le tétrabutyltitane à $-70^\circ C$.
- La réaction entre le diorganomagnésien et le tétrachlorure de zirconium dans l'éther, à l'abri de la lumière, conduit à la formation de composés tétraorganiques du zirconium. Pour obtenir ceux-ci à l'état cristallin, nous avons dû éliminer l'éther et reprendre le résidu, dans du benzène à $20^\circ C$ pour le tétrabenzylzirconium, et dans du pentane à $-5^\circ C$ pour le tétracyclohexylzirconium.

L'étude de l'ensemble des résultats obtenus lors des réactions des composés tétraorganiques du titane et du zirconium avec les réactifs antagonistes choisis appelle les remarques suivantes :

- La réactivité des composés organométalliques du titane et du zirconium est très voisine de celle des organomagnésiens correspondants. Seuls les rendements des différents produits de réaction changent, c'est-à-dire qu'ils sont plus faibles pour les composés du titane et du zirconium.

- La plus faible polarité de la liaison Ti-C par rapport à la liaison Zr-C nous explique la plus grande réactivité de cette dernière vis-à-vis des composés carbonyles. En effet, les composés tétraorganiques du titane mettent à contribution deux restes alkyles ou aryles tandis que ceux du zirconium réagissent d'une manière plus complète, ils engagent en effet entre 3 et 4 restes selon les réactions.

- La plus grande réactivité des composés du zirconium se manifeste également vis-à-vis du CO_2 . En effet, avec ce dernier, le tétracyclohexylzirconium conduit, par une réaction d'insertion, rapidement à la formation de l'acide correspondant. Tandis que pour l'homologue du titane sa réactivité est beaucoup plus faible et la réaction est très lente.

PARTIE EXPERIMENTALE

METHODES ANALYTIQUES

1. Dosage quantitatif par chromatographie en phase gazeuse

Nous savons que par cette méthode d'analyse chaque substance est identifiée à l'aide de son temps de rétention propre. De même, nous savons que la surface du pic est proportionnelle à la quantité de matière. Dans le cas des pics étroits, la mesure de la hauteur permet une analyse quantitative simple et rapide. Toutefois, si nous désirons que la mesure soit indépendante du volume injecté, lequel ne peut pas toujours être déterminé avec précision, nous devons recourir à la technique de l'étalon interne.

Cette dernière méthode permet d'estimer individuellement chaque constituant d'un mélange ou d'une solution. Dans ce dessein, on prépare plusieurs solutions contenant des quantités connues d'une substance témoin et de la substance à analyser. Les concentrations de ces solutions devront être dans un même ordre de grandeur que celles des solutions qui seront analysées ultérieurement. Une courbe d'étalonnage sera établie en reportant le rapport des poids (substance/témoin) en fonction du rapport des hauteurs des pics (substance/témoin).

Pour déterminer la teneur en substance inconnue présente dans une solution, il suffit d'ajouter une quantité connue de témoin à cette dernière. On détermine sur le chromatogramme le rapport des hauteurs et on en déduit le rapport des poids d'après la courbe d'étalonnage.

Nous avons accompli nos dosages sur les appareils :

PERKIN-ELMER, modèle F7, avec
 enregistreur SARGENT, modèle S R.
 et PERKIN-ELMER, modèle F 20 avec
 enregistreur HITACHI-PERKIN-ELMER 159
 et PERKIN-ELMER, modèle 900 avec
 enregistreur PERKIN-ELMER 56 et
 intégrateur INFOTRONIC CRS-208

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Groupe I

Appareil : F 20
 Substances : cyclohexane, cyclohexène, toluène
 Etalon interne : nonane, (mésitylène pour le toluène)
 Colonne : polyéthylèneglycol 15 % sur célite
 longueur 2 m, ϕ 1,7 mm
 Détecteur : ionisation de flamme (FID)
 Température de la colonne : 65°C (160°C pour le toluène)
 Température du bloc d'injection : 190°C (300°C pour le toluène)
 Débit d'azote : 27 ml/min
 Débit pour le détecteur : 20 ml/min hydrogène
 330 ml/min air
 Temps de rétention : cyclohexane 1'05"
 cyclohexène 1'35"
 toluène 1'00"
 mésitylène 1'45"
 nonane 2'37"

Groupe II

Appareil : F 20
 Substances : dicyclohexyle, nonanal, dibenzyle

Etalon interne : benzyl-méthyl-cétone (benzophénone pour le dibenzyle)

Colonne : graisse de silicone DC 15% sur célite
longueur 2 m, \varnothing 1,7 mm

Détecteur : ionisation de flamme (FID)

Température de la colonne : 160°C (220°C pour le dibenzyle)

Température du bloc d'injection : 230°C (330°C pour le dibenzyle)

Débit d'azote : 27 ml/min

Débit pour le détecteur : 20 ml/min hydrogène
330 ml/min air

Temps de rétention : dicyclohexyle 7'30"
nonanal 2'52"
benzyl-méthyl-cétone 3'20"
dibenzyle 3'35"
benzophénone 4'35"

Groupe III

Appareil : F 20

Substances : n-octyl-cyclohexylcarbinol, n-octyl-cyclohexyl-cétone

Etalon interne : benzylacétone

Colonne : Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G
longueur 2 m, \varnothing 1,7 mm

Détecteur : ionisation de flamme (FID)

Température de la colonne : 220°C

Température du bloc d'injection : 335°C

Débit d'azote : 27 ml/min

Débit pour le détecteur : 20 ml/min hydrogène
330 ml/min air

Temps de rétention : benzylacétone 3'15"
cétone 5'00"
carbinol 7'00"

Groupe IV

Appareil : F 7
 Substances : cyclohexanol, dicyclohexyle, acide cyclohexylcarboxylique
 Etalon interne : alcool benzylique et acétophénone
 Colonne : Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G
 longueur 2 m, \varnothing 4,65 mm
 Détecteur : catharomètre (HD)
 Température de la colonne : 180°C (avec témoin alcool benzylique)
 165°C (témoin acétophénone)
 Température du détecteur : 240°C (témoin alcool benzylique)
 250°C (témoin acétophénone)
 Température du bloc d'injection : 260°C (témoin alcool benzylique)
 250°C (témoin acétophénone)
 Débit d'hélium : 80 ml/min
 Temps de rétention : cyclohexanol 1'00"
 dicyclohexyle 1'30"
 alcool benzylique 4'05"
 acétophénone 3'00"
 acide 2'36"

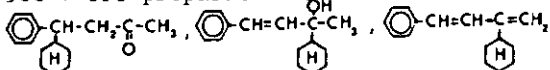
Groupe V

Appareil : 900
 Substances : benzophénone, benzhydrol, diphenyl-cyclohexyl-carbinol, 4-cyclohexyl-benzophénone
 Etalon interne : benzyl-1-phényl-2-butène-2-ol-1.
 Colonne : carbowax 20 M 3% sur Chromosorb G
 longueur 2 m, \varnothing 2 mm
 Détecteur : ionisation de flamme (FID)
 Température de la colonne : 230°C
 Température du bloc d'injection : 350°C
 Température de la tubulure: 350°C
 Débit d'azote : 25 ml/min
 Temps de rétention : benzophénone 2'00"

benzhydrol	3'00"
témoin	4'00"
diphényl-cyclohexyl- carbinol	7'00"
4-cyclohexyl-benzo- phénone	16'50"

Groupe VI

Appareil : 900 + CPG préparative F 21

Substances : 

Etalon interne : les dosages quantitatifs n'ont pas été faits (c.f.5.3. & 6.4.)

Colonne : Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G
longueur 2 m, \varnothing 2 mm

Détecteur : ionisation de flamme (FID)

Température de la colonne : 230°C

Température du bloc d'in-
jection : 250°C

Température de la tubulure: 250°C

Débit d'azote : 20 ml/min

Temps de rétention : cétone 13'15"
carbinol 26'45"
alcène 11'05"

Groupe VII

Appareil : F 20

Substances : phényl-1-méthyl-2-propanol-2, alcool
benzylique, phényl-1-pentanol-2

Etalon interne : anisole (phénylacétone pour le phényl-1-
pentanol-2)

Colonne : Carbonax 20 M 5 % sur chromosorb G
longueur 2 m, \varnothing 1,7 mm

Détecteur : ionisation de flamme (FID)
 Température de la colonne : 190°C (210°C pour le phényl-1-pentanol-2)
 Température du bloc d'injection : 315°C (325°C pour le phényl-1-pentanol-2)
 Débit d'azote : 22 ml/min
 Débit pour le détecteur : 20 ml/min hydrogène
 330 ml/min air
 Temps de rétention : phényl-1-méthyl-2-propanol-2 4'25"
 alcool benzylique 3'12"
 phényl-1-pentanol-2 3'25"
 anisole 1'20"
 phénylacétone 2'00"
 Diol : Carbowax 20 M 3 % idem groupe V
 Rétention : 2'55"

Groupe VIII

Appareil : F 7
 Substance : butane
 Etalon interne : n-heptane
 Colonne : silicone caoutchoutée SE 52 5% sur célite
 longueur 2 m, \varnothing 3 mm
 Détecteur : ionisation de flamme (FID)
 Température de la colonne : 30°C, isotherme pendant 1'12"
 programmée ensuite : 30°C-120°C, 22,5°C/min
 Température du bloc d'injection : 140°C
 Débit d'azote : 27 ml/min
 Débit pour le détecteur : 25 ml/min hydrogène
 700 ml/min air
 Temps de rétention : butane 54"
 n-heptane 4'06"

Calcul du facteur f.

Le facteur f, obtenu à partir des courbes d'étalonnage à l'aide de la relation suivante:

$$f = \frac{\text{hauteur* pic témoin}}{\text{hauteur* pic substance}} \cdot \frac{\text{poids substance}}{\text{poids témoin}}$$

est une valeur spécifique à chaque substance dans des conditions données:

Groupe	Substance	facteur f
I	Cyclohexane	0,49
I	Cyclohexène	1,14
II	dicyclohexyle	1,32
II	nonanal	0,81
II	dibenzyle	0,57
III	n-octyl-cyclohexylcarbinol	2,27
III	n-octyl-cyclohexylcétone	1,85
IV	cyclohexanol	0,47
IV	dicyclohexyle	0,65
IV	acide cyclohexylcarboxylique	1,82
V	benzophénone	1,11
V	benzhydrol	1,04
V	diphénylcyclohexylcarbinol	0,85

Lors du dosage de substances à l'aide de la CPG, le calcul du poids peut se faire à l'aide de la relation ci-dessus transformée:

$$\text{poids substance} = f \cdot \frac{\text{hauteur* pic substance} \cdot \text{poids témoin}}{\text{hauteur* pic témoin}}$$

* Lors de nos dosages nous avons toujours assimilé la hauteur d'un pic à la surface de ce pic.

Remarques

- Tous les dosages sont effectués en solution étherée ou pentanique.
- Lors de l'analyse du butane, les solutions d'hydrolyse sont conservées à -30°C ; le butane reste ainsi en solution dans l'éther.
- Pour certaines substances, nous disposons de deux courbes d'étalonnage. Cela est très utile, d'une part pour comparer les résultats, et d'autre part il arrive souvent d'avoir des substances qui ont des temps de rétention trop proches sur une colonne déterminée; il suffit alors de changer de colonne pour tourner cette difficulté.

B.2. Dosage de Ti^{+4} par spectrophotométrie visible

Le dosage des ions Ti^{+4} est décrit par TREADWELL [78]
 Ces ions forment avec l'eau oxygénée un complexe jaune-orange qui présente un maximum d'absorption à 405 nm

Appareil : Spectrophotomètre UV et Visible UNICAM SP800, ou PERKIN-ELMER 402.

Solution I : Un échantillon de 320,5 mg de $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{pyridine})$ est dissout dans 50 ml d'eau contenant 2 ml d'acide sulfurique conc. Le volume est ensuite amené à 100 ml par de l'acide sulfurique 4 N.

Solution II : A 485 ml d'eau, on ajoute 10 ml d'acide sulfurique conc. et 5 ml d'eau oxygénée à 30 % en volume.

Des quantités adéquates de I sont additionnées à II jusqu'à un volume déterminé. La valeur de l'absorption maximum est reportée en fonction de la concentration en ion-g/l.

Nous faisons remarquer qu'un excès d'acide sulfurique ou d'eau oxygénée n'influence pas ce dosage. En revanche, la présence des ions Ti^{3+} fausse les résultats. Ces ions doivent être oxydés par l'acide nitrique avant de procéder à l'analyse. En outre, le complexe de Ti^{4+} avec l'eau oxygénée est stable et la valeur de la densité optique n'évolue pas avec le temps.

8.3. Dosage de Ti^{3+}

L'estimation quantitative du titane trivalent sous la forme d'ions Ti^{3+} se fait par titration oxydimétrique à l'aide d'une solution aqueuse de Fe^{+3} en présence de thiocyanate.

Les ions Ti^{3+} s'oxydent à l'air, mais cette oxydation est lente à froid en solution acide. Il n'est donc pas nécessaire de travailler à l'abri de l'air, il suffit simplement d'opérer rapidement.

La solution ferrique 0,1 N est préparée comme suit :
On dissout 27,03 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 250 cm^3 d'eau et 25 cm^3 d'acide chlorhydrique conc. On amène ensuite à 1 litre. Le titre exact de cette solution est déterminé par complexométrie selon la méthode décrite par SCHWARZENBACH & WILLI [79]

8.4. Dosage de Mg^{+2} par complexométrie [80]

BIEDERMANN & SCHWARZENBACH [81] ont décrit en détail la

marche analytique à suivre pour doser le Mg^{+2} . Toutefois, cette méthode de dosage du magnésium est applicable en l'absence de certains cations, tels que Ti^{+4} , Mn^{+2} et Fe^{+3} ou, le cas échéant, après masquage ou précipitation sélective de ces derniers. Ainsi, nos solutions aqueuses à analyser contenaient Mg^{+2} , Ti^{+3} et Ti^{+4} ou Zr^{+4} ; il était donc indispensable d'oxyder les ions Ti^{+3} en Ti^{+4} par l'acide nitrique, puis de masquer ou de précipiter ces derniers. Malheureusement, le fluorure d'ammonium, cité dans la littérature comme substance masquante des ions Ti^{+4} , l'est aussi pour les ions Mg^{+2} [80]. Par ailleurs, le Tiron, les peroxades, les citrates et tartrates forment, dans les conditions requises, des complexes peu stables et qui ne peuvent pas être utilisés pour éliminer l'effet néfaste de Ti^{+4} ou Zr^{+4} [82].

La précipitation de Ti^{+4} par addition d'ammoniaque conc. et de chlorure d'ammonium n'est pas complète. Le Ti^{+4} et le Zr^{+4} ne seront séparés de façon satisfaisante que par une précipitation avec l'acétate d'ammonium. Le Mg^{+2} reste en solution et n'est pas absorbé sur le précipité précédent. Il peut être titré avec le Complexon III, en utilisant le noir Eriochrome T et le rouge de méthyle comme indicateur. Les détails de cette méthode sont donnés par MILES, MESIMER & ATKIN [82].

Marche à suivre pour l'analyse

A un échantillon de 10 ml contenant environ 1 ion-mg de Mg^{+2} on ajoute 10 ml d'eau, 10 ml d'acide acétique et quelques gouttes d'acide nitrique conc. On ajuste le pH de cette solution à 6,0 à l'aide d'ammoniaque conc., puis on ajoute 10 ml de la solution de pH 6,0. On chauffe à ébullition pendant quelques minutes, afin de compléter la précipitation du titane ou du zirconium. On sépare le précipité du filtrat par centrifugation. On amène le filtrat à 100 ml. On prélève 20 ml de cette solution,

on ajuste son pH à 10,0 avec de l'ammoniaque conc.; on ajoute 10 ml de la solution tampon chlorure d'ammonium/ammoniaque, et 1 ml de la solution d'indicateur; finalement, on titre avec la solution de Complexon 0,05 M. Le point d'équivalence est indiqué par le virage de la solution du rouge foncé au bleu. Comme l'indiquent MILES & COLL. [82], la reproductibilité de la méthode est de 1 % pour des solutions contenant au moins 1 % de Mg^{+2} par rapport à Ti^{+4} .

8.5. Dosage de Zr^{+4} par complexometrie [80]

La solution acide, qui peut contenir jusqu'à environ 2 mmoles de zirconium est additionnée de 25 ml de Complexon III 0,1 M puis portée à ébullition. Le pH est ajusté entre 6 et 7 avec de l'ammoniaque conc. et l'ébullition est maintenue pendant 2 minutes. Après refroidissement, nous ajoutons 1 ml d'acide acétique et 1 ml d'ammoniaque conc., le pH se situe alors aux environs de 5. Après l'adjonction de 5 ml d'indicateur (solution 5 % d'acide sulfosalicylique) nous titrons en retour l'excès de Complexon III avec une solution de chlorure ferrique 0,1 M. Le virage définitif à l'orange indique la fin de la titration.

8.6. Dosage des halogénures par potentiométrie.

Appareillage : pH- et mV-mètre METROHM, modèle E 396 B.

Electrode d'argent combinée METROHM EA 246.

Les ions halogénures ont été dosés au moyen d'une solution de nitrate d'argent (0,1 N).

8.7. Etude spectrophotométrique RMN, IR, MS

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec un appareil VARIAN, modèle A60A dans les solvants suivants : d_5 -benzène (produit CIBA), d_8 -toluène (produit MERCK), ou $CDCl_3$ (produit CIBA). La préparation des échantillons (30-50 mg dans 0,3-0,5 ml de solvant) a été effectuée sous azote dans un tube de Schlenk, pour les substances sensibles à l'air et à l'humidité.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un appareil PERKIN-ELMER, modèle 521, en phase solide (pastilles de KBr à 0,5 - 1 % de substance) ou, pour des échantillons liquides, en film capillaire entre deux plaques de KBr.

Les spectres de masse ont été enregistrés à 75 eV avec un appareil HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6L couplé à un chromatographe en phase vapeur PERKIN-ELMER 990.

9. SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART

Les solvants anhydres (éther, pentane, benzène, toluène) ont été préparés suivant les méthodes usuelles puis distillés sur $LiAlH_4$ sous atmosphère inerte (N_2 , Ar). Les produits de départ "purum" FLUKA ont été redistillés avant l'emploi (chlorures de benzyle, cyclohexyle et tétrachlorure de titane). Le bromure de butyle et le 2,2'-dipyridyle, de qualité "puriss" FLUKA ont été utilisés sans traitement préalable.

Le tétrabutoxytitane monomère, de qualité "pract." FLUKA a aussi été utilisé sans traitement préalable, les impuretés étant constituées uniquement par des quantités très variables de $Ti(OBu)_4$ di- ou polymère.

9.1. Synthèse des échantillons authentiques

Afin de vérifier la structure de composés obtenus lors des réactions étudiées, nous avons réalisé la synthèse des composés désirés par voie univoque.

En général, ces composés ont été synthétisés par action du diorganomagnésien sur le réactif antagoniste adéquat. Dans le cas de la 4-cyclohexyl-benzophénone nous avons opéré à l'aide d'une réaction de Friedel-Crafts Les différentes synthèses sont résumées dans le tableau 35.

TABLEAU 35

Produits de référence synthétisés par voies univoques.

Réactif	Réactif antagoniste	Produit obtenu	mode opératoire
$C_6H_5CH_2MgCl$	butanal	Phényl-1-pentanol-2	Litt.[69][70](c.f.8.1. groupe VII)
		diol	Litt.[69][70](c.f.8.1. groupe VII)
$C_6H_5CH_2MgCl$	acétone	phényl-1-méthyl-2-propanol-2	Litt.[71](c.f.8.1. groupe VII)
$(C_6H_{11})_2Mg$	CO_2	acide cyclohexyl-carboxylique	Litt.[74](c.f.8.1. groupe IV)
$(C_6H_{11})_2Mg$	benzophénone	diphényl-cyclohexyl-carbinol	Litt.[75](c.f.8.1. groupe V)
$(C_6H_{11})_2Mg$	nonanal	n-octyl-cyclohexyl-carbinol	Eb. 168°C/12 mm/Hg (c.f. 8.1. groupe III)

TABLEAU 35 (suite)

n-octyl-cyclohexyl-carbinol	$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$	n-octyl-cyclohexyl-carbinol	$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ [77] (c.f.8.1. groupe III)
$C_6H_{11}MgCl$	benzalacétone	add. 1,4/1,2	séparation par chromatographie gazeuse préparative (c.f.8.1. groupe VI)
cyclohexylbenzène	chlorure de benzoyle + $AlCl_3$	4-cyclohexylbenzophénone	Litt.[76](c.f.8.1. groupe V)

10. PREPARATION DES DIORGANOMAGNESIENS10.1. Préparation du dibenzylmagnésium

Nous plaçons dans un ballon des tournures de magnésium que nous recouvrons avec de l'éther anhydre. Par une ampoule à brome nous ajoutons la solution étherée de chlorure de benzyle. La réaction s'amorce très rapidement sans adjonction de catalyseur. Nous réglons alors le débit d'introduction de la solution étherée de façon à entretenir une ébullition régulière de l'éther (Fig.2 p.116).

Après l'introduction complète du chlorure de benzyle, nous chauffons la solution d'organomagnésien à reflux, sous agitation magnétique, pendant 60 minutes. Après refroidissement de la solution de Grignard, sous forte agitation, nous ajoutons rapidement une solution étherée de dioxanne. La précipitation de tous les halogénures

est complète avec une mole de dioxanne par mole de réactif de Grignard. Nous laissons décanter la solution pendant une nuit et nous filtrons le précipité formé (Fig. 1 p. 116).

Etant donné la faible solubilité du dibenzylmagnésium dans l'éther, il est souhaitable d'opérer la précipitation des halogénures dans des solutions assez diluées (entre 0,3 et 0,5 M) de chlorure de benzylmagnésium. Nous déterminons la concentration des solutions de dibenzylmagnésium par acidimétrie. A cet effet, nous ajoutons à un échantillon de solution de diorganomagnésien une quantité connue d'acide chlorhydrique en excès et nous titrons en retour par NaOH en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Nous obtenons ainsi des solutions de dibenzylmagnésium avec des rendements compris entre 30 et 35 % par rapport au magnésium de départ.

10.2. Préparation du dicyclohexylmagnésium

Nous plaçons dans un ballon des tournures de magnésium avec quelques ml d'éther anhydre. Par une ampoule à brome nous ajoutons tout d'abord le dixième de la quantité requise de chlorcyclohexane sans solvant et nous chauffons à ébullition d'éther jusqu'à ce que la réaction s'amorce. Nous ajoutons ensuite le reste de chlorcyclohexane dans de l'éther de façon à entretenir une ébullition régulière de l'éther (Fig. 2, p 116).

Après l'introduction complète du chlorcyclohexane nous chauffons la solution d'organomagnésien à reflux, sous agitation magnétique, pendant 60 minutes. Après refroidi-

dissement de la solution, nous ajoutons de l'éther pour faciliter la précipitation au dioxanne et surtout pour rendre la filtration plus rapide. Nous diluons ainsi la solution de Grignard de 2,0 à 0,7 M. La précipitation de tous les halogénures est complète avec 1,01 mole de dioxanne par mole de réactif de Grignard. Nous laissons décanter la solution pendant une nuit et nous la filtrons deux fois successivement avec un filtre en verre fritté de porosité G 3 (Fig. 1, p.116) et ensuite avec un disque en verre fritté plongeant de porosité G 4 (Fig. 3, p.116). Nous obtenons ainsi des solutions de dicyclohexylmagnésium avec des rendements d'environ 31 % par rapport au magnésium de départ.

10.3. Préparation du dibutylmagnésium

La synthèse et la précipitation au dioxanne du bromure de butyl-magnésium se fait d'une manière identique à celle du dibenzyl-magnésium (c.f.10.1.), mis à part la filtration qui se révèle être très difficile, voire impossible. De ce fait, nous avons dû remplacer la filtration par une centrifugation.

Les solutions éthérées de dibutylmagnésium ainsi obtenues avec un rendement de 32 % par rapport au magnésium sont exemptes d'halogènes. Il en est de même pour tous les diorganomagnésiens que nous avons synthétisés. Il faut également souligner que toutes les opérations se font sous atmosphère d'azote ou d'argon.

11. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TETRAORGANIQUES DU TITANE

11.1. Action de $TiCl_4$ sur $(C_6H_5-CH_2)_2Mg$

Nous avons effectué toutes les synthèses sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar) et à l'abri de l'humidité. L'appareillage en verre est évacué (10^{-2} Torr) puis rempli d'azote ou d'argon deux fois.

Nous plaçons dans un ballon de 1000 ml avec tubulure latérale la solution étherée de dibenzylmagnésium et nous évaporons l'éther sous vide ($30^\circ C/0,5$ Torr) pendant 2 à 3 heures. Nous ajoutons ensuite 200 ml de solvant apolaire (pentane ou hexane) et 6 mmoles d'éther par mmole de $TiCl_4$. A cette solution agitée magnétiquement et refroidie à $-20^\circ C$, nous ajoutons goutte à goutte la quantité nécessaire de $TiCl_4$ en solution dans le pentane (ou l'hexane). Après 2 h de réaction, nous transvasons (par siphonnage) la solution réactionnelle dans un réacteur (Fig.4, p.116) afin de procéder à la filtration à $-20^\circ C$. La solution de tétrabenzyltitane ainsi obtenue peut être analysée, après hydrolyse à l'acide sulfurique 5 %, selon les méthodes du chapitre 8. Il faut souligner que le dosage du toluène se fait avant la séparation des deux couches formées lors de l'hydrolyse (couche organique et couche aqueuse), ceci afin d'éviter des pertes (c.f. 8.1. groupe I).

11.2. Action de $Ti(OR)_4$ sur $(C_6H_5-CH_2)_2Mg$

Nous procédons comme ci-dessus à une différence près, soit que toutes les synthèses (R : $n-C_4H_9$, $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$) se font en absence totale d'éther.

Une fois l'introduction de l'alcoolate de titane terminée, nous laissons réagir 2 heures à la température de -25°C . Dans le but de détruire le diorganomagnésien non réagi, nous faisons passer un courant de CO_2 à -25°C pendant 2 heures. Nous transvasons alors (par siphonnage) la solution de réaction dans un réacteur pour la filtration (Fig. 4 p.110). L'analyse du filtrat ainsi que celle du précipité se font après hydrolyse de ces derniers à l'acide sulfurique 5 %. L'acide phénylacétique formé par carbonatation du réactif de Grignard est extrait de la couche étherée par une solution aqueuse de NaOH , puis libéré par H_2SO_4 et dosé par acidimétrie.

11.3. Action de TiCl_4 sur $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$

Nous procédons d'une manière identique à celle du tétra-benzyltitane mais nous travaillons entre -25°C et -27°C . Les solutions de tétracyclohexyltitane ainsi obtenues sont employées immédiatement, soit pour leur analyse, soit pour leur réactivité. Il faut souligner que le dosage du cyclohexane et du cyclohexène de la couche organique par CPG se fait également avant la séparation des deux couches obtenues après hydrolyse (c.f. 8.1. groupe I).

11.4. Action de TiCl_4 sur $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$

Nous plaçons dans un réacteur (Fig. 4, p.110) le di-n-butylmagnésium en suspension dans le pentane avec 6 mmoles d'éther par mmole de TiCl_4 . Après avoir refroidi le réacteur à -70°C nous additionnons lentement la solution pentanique de TiCl_4 . Après deux heures d'agitation, nous faisons passer à travers la solution de réaction par le dis-

que en verre fritté un courant de CO_2 sec pour détruire le diorganomagnésien non-réagi. Nous filtrons ensuite la solution de tétrabutyltitane à -70°C . Afin de garder le butane en solution provenant de l'hydrolyse, nous effectuons celle-ci à -30°C et nous gardons les solutions à cette température. Le dosage quantitatif du butane se fait à l'aide de la CPG (c.f. 8.1. groupe VIII).

12. SYNTHESE DES COMPOSES TETRAORGANIQUE DU ZIRCONIUM

12.1. Action de ZrCl_4 sur $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2\text{Mg}$

Nous avons effectué toutes les synthèses sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar), en absence d'humidité mais également à l'abri de la lumière. En effet, les composés organométalliques du zirconium sont photosensibles, ils se décomposent à la lumière.

Nous plaçons dans un ballon de 1000 ml avec tubulure latérale la solution étherée de dibenzylmagnésium. Après avoir refroidi le ballon entre -40°C et -45°C , sous forte agitation, nous ajoutons en une fois le tétrachlorure de zirconium solide. Toujours sous forte agitation, nous laissons revenir la solution aux environs de -5°C et nous l'agitons pendant 4 h $\frac{1}{2}$. La solution devient jaune-foncé. Nous évaporons ensuite l'éther et nous séchons le résidu jaune ainsi formé pendant 2 heures (0,01 Torr) à 20°C . Toujours à température ambiante, nous extrayons le résidu avec du toluène ou du benzène. Ce dernier étant préférable car il permet le dosage du toluène formé lors de l'hydrolyse de l'organométallique. Après la filtration (Fig.1 p.116) nous obtenons une solution benzénique de tétrabenzylzirconium. Ce dernier peut être isolé sous forme cristalline par évaporation du solvant.

2.2. Action de $ZrCl_4$ sur $(C_6H_{11})_2Mg$

Nous plaçons dans un ballon de 1000 ml avec tubulure latérale la solution étherée de dicyclohexylmagnésium et nous la refroidissons aux environs de $-45^\circ C$. Toujours à l'abri de la lumière, sous forte agitation, nous ajoutons en une fois le tétrachlorure de zirconium solide. Nous laissons revenir la solution à la température de $-5^\circ C$ et nous agitons (magnétiquement) pendant 4 heures. La solution devient beige. Nous évaporons l'éther ($2 \text{ h} / 10^{-2} \text{ Torr}$) et nous reprenons le résidu formé dans environ 400 ml de pentane à $-5^\circ C$. Après une extraction d'environ 30 à 45 min. nous filtrons la solution (Fig. 2 p. 116). Nous refroidissons le filtrat, qui a une coloration de jaune-pâle à brun (suivant son degré de décomposition), jusqu'à $-20^\circ C$ et nous obtenons ainsi des cristaux (blancs à beiges) de tétracyclohexylzirconium. Pour l'étude de la réactivité de ce dernier, nous avons travaillé soit avec le filtrat, soit avec les cristaux isolés puis remis en solution.

Les dosages des produits formés après hydrolyse s'effectuent toujours avant la séparation des couches organiques et inorganiques (c.f. 8.1. groupe I).

3. REACTIVITE DES COMPOSES TETRAORGANQUES DU Ti^{IV} ET DU Zr^{IV}

3.1. Réactivité avec la fonction carbonyle

L'appareillage est le même que celui employé pour la préparation des réactifs de Grignard (Fig. 2 p. 14).

Pour les essais procédant selon la méthode "d'addition directe", nous plaçons dans un ballon à un col avec tu-

bulure latérale la solution d'organométallique. Ce ballon est surmonté d'un tube en Y portant une ampoule à brome contenant le réactif antagoniste désiré en solution étherée, et d'un réfrigérant relié, à sa partie supérieure, au système d'arrivée d'azote ou d'argon. Nous ajoutons goutte à goutte la solution étherée de réactif, cette opération étant réalisée sous agitation magnétique et aux températures de -15°C à -25°C suivant l'organométallique. Après la fin de l'addition, nous laissons le mélange réactionnel revenir à température ambiante et nous le portons à reflux pendant environ 2 h.

Quant aux essais procédant selon la méthode "d'addition indirecte" (c.f. 5.3.) nous plaçons dans un ballon la solution étherée du réactif antagoniste désiré et nous fixons ce dernier sous le réacteur destiné à la filtration de l'organométallique (Fig.4 p.116). La filtration se fait donc directement dans la solution de réactif. A la fin de la filtration nous fixons sur le ballon un réfrigérant et nous pouvons ainsi porter le mélange réactionnel à reflux pendant environ 2 h.

Nous refroidissons nos solutions de réaction et nous les hydrolysons avec une solution d'acide sulfurique 5 %. Nous obtenons ainsi 2 couches. Avant de les séparer, nous dosons dans la couche supérieure (phase organique) les hydrocarbures légers (cyclohexane, cyclohexène, toluène) à l'aide de la CPG (c.f. 8.1. groupe I). Après le dosage, nous séparons, neutralisons, et séchons la couche organique. Afin de réaliser un dosage précis des différentes substances formées, nous concentrons la phase organique de moitié et nous la dosons selon 8.1. Quant aux différents cations et anions de la couche aqueuse, nous les dosons selon les méthodes usuelles (chapitre 8).

3.2. Réactivité avec le CO₂

La réaction entre le gaz carbonique et le tétracyclohexyltitane ou zirconium peut s'effectuer de 2 manières :

La première, en faisant passer du CO₂ dans les solutions pentaniques d'organométallique à travers une carotte en verre fritté (porosité G2). Cette opération s'effectue à la température de synthèse de l'organométallique et dure 2 heures.

La seconde consiste à remplir le ballon prévu pour recueillir le filtrat avec du CO₂. On filtre alors la solution de réaction qui est directement en contact avec le gaz carbonique.

Dans les deux cas, la formation du précipité est instantanée mais peu abondante, ce n'est qu'après plusieurs jours (à -30°C) que les rendements atteignent 60 %.

Avant d'analyser le précipité, nous le filtrons et le lavons deux fois avec du pentane refroidi. L'hydrolyse se fait sous un léger courant de gaz inerte (N₂ ou Ar) qui est ensuite soumis à un barbotage à travers une solution de Ba(OH)₂ 0,05-N. La titration en retour de cette solution permet le dosage du CO₂ qui s'est dégagé lors de l'hydrolyse, c'est-à-dire le CO₂ complexé à l'organométallique.

Le dosage de l'acide cyclohexylcarboxylique se fait, ou par acidimétrie avec la phénolphtaléine, ou à l'aide de la CPG (c.f. 8.1. groupe IV).

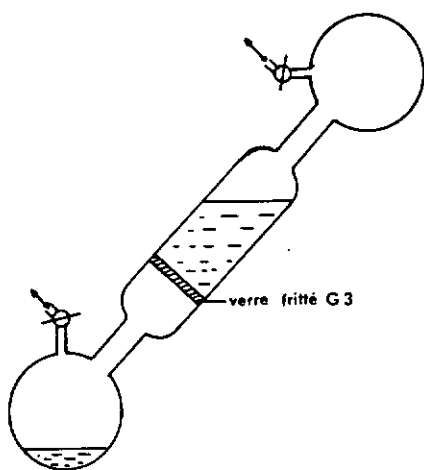


Fig. 1

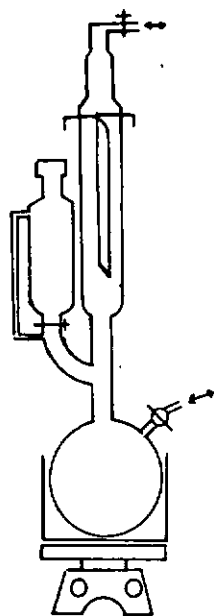


Fig. 2

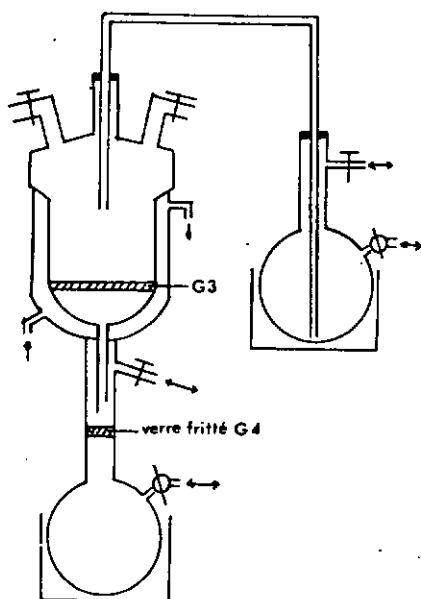


Fig. 4

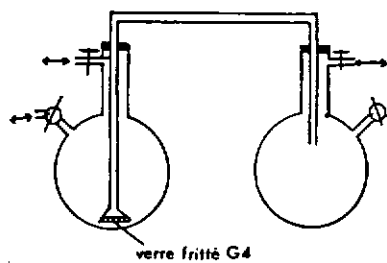


Fig. 3

BIBLIOGRAPHIE

- A. CAHOURS, Ann.Chim. & Physique, [3] 62, 257 (1861); Liebigs Ann. 122, 48 (1862)
- K.S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOU, Helv. 50, 1080 (1967)
- U. GIANNINI & U. ZUCCHINI, Chem. Commun. 940 (1968)
- K.S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOU, Helv. 50, 1305 (1967)
- G.J. OUBSKY, K.S. BOUSTANY & A. JACOT-GUILLARMOU, Chimia 24, 17 (1970)
- R. TABACCHI, K.S. BOUSTANY & A. JACOT-GUILLARMOU, Helv. 53, 1971 (1970)
- U. ZUCCHINI, E. ALBIZZATI & U. GIANNINI, J. Orgmet. Chem. 26, 357 (1971)
- J. CAUSSE, R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOU, Helv. 55, 1560 (1972)
- A. SCHUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges., 21 1079 (1888)
- H. GILMAN & R.G. JONES, J. org. Chem., 10, 505 (1945)
- R.G. JONES, Iowa State College J. Sci. 17, 88 (1942)
- L. LEVY, Ann.Chim. & Physique, 25, 433 (1892)
- G.A. RAZUVAEV & J.F. BOGDANOV, Z. obsc. Chim., 3, 367 (1933)
- F. CHALLENGER, J.R.A. JINKS & F. PRITCHARD, J. Chem. Soc. 125, 874 (1924)
- D.F. HERMAN & W.K. NELSON, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3877, 3882 (1953)
- K. CLAUSS & C. BEERMANN, Angew. Chem., 71, 627 (1959)
- H.J. BERTHOLD & G. GROH, Z. anorg. allgem. Chem. 319, 230 (1963)
- K.H. THIELE & J. MULLER, J. prakt. Chem., 38, 147 (1968)
- W.N. LATYAEVA, G.A. RAZUVAEV, A.V. MALYSHEVA & G.A. KILYAKOVA, J. organomet. Chem. 2, 388 (1964)
- G.A. RAZUVAEV, V.N. LATYAEVA, A.V. MALYSHEVA & G.A. KILYAKOVA, Doklady Akad. Nauk SSSR 150, 566 (1963)
- J. CHATT, Record Chemical Progress 21, 147 (1960)
- H.D. KAESZ, J. Chem. Education 40, 159 (1963)
- P. ZDUNNECK & K.H. THIELE J. Organomet. Chem. 22, 659 (1970)
- W. BRUSER, K.H. THIELE, P. ZDUNNECK & F. BRUNE, J. organomet. Chem. 32, 335 (1971)
- P. LAHUERTA PENA, Revista de la Academia de Ciencias exactas, Físico-químicas y naturales de Zaragoza, Ser. 2 Tome 27 Num., 75-120
- G.A. RAZUVAEV & V.N. LATYAEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 191, 620 (1970)
- B.K. BOWER & H.G. TENNENT, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2512 (1972)

- [28] W.MOWAT & G.WILKINSON, *J.orgmet.Chem.*, 38, C35 (1972)
- [29] W.MOWAT & G.WILKINSON, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1120 (1973)
- [30] Brevet US n° 3'712'874 HERCULES INC.WILMINGTON DEL.
- [31] M.R.COLLIER, M.F.LAPPERT & R.PEARCE, *J.chem.Soc.Dalton*, 445 (1973)
- [32] H.J.BERTHOLD & G.GROH, *Angew. Chem.* 78, 495 (1966)
- [33] U.ZUCCHINI, U.GIANNINI, E.ALBIZZATI & R.D'ANGELO *Chem.Commun.*1174 (1969)
- [34] J.J.FELTEN & W.P.ANDERSON *J.Organometal.Chem.* 36, 87 (1972)
- [35] K.H.THIELE, E.KOHLER & B.ADLER *J.Organometal.Chem.* 50, 153 (1973)
- [36] Brevet allemand de ICI Londres n° 2'026'032
- [37] G.A.RAZUVAEV, V.N.LATYAEVA, L.I.VISHINSKAYA & A.M.RABINOVITCH, *J.Organometal.Chem.* 49, 441 (1973)
- [38] R.TABACCHI & A.JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 25, 326 (1971)
- [39] A.JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 40, 1639 (1957); S.SIEGEL & W.YOUNG, *J.Amer.chem.Soc.* 73, 3237 (1951)
- [40] H.GILMAN & J.E.KIRBY, *J.Amer.chem.Soc.* 54, 352 (1932); P.R.DUSTIN & J.R.JOHNSON, *ibid* 54, 655 (1932)
- [41] K.H.THIELE & K.JAKOB, *Z.anorg.allg.Chem.* 356, 195 (1968)
- [42] C.BEERMAN & H.BESTIAN, *Angew.Chem.* 71, 169 (1959)
- [43] H.de VRIES, *Rec.Trav.chim.Pays-Bas* 80, 866 (1961)
- [44] G.J.DUBSKY & A.JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 52, 1735 (1969)
- [45] G.S.RAO, *Z.anorg.allg.Chem.* 304, 176 (1960)
- [46] A.JACOT-GUILLARMOD, R.TABACCHI & J.PORRET, *Helv.*53, 1491 (1970)
- [47] S.D.IBEKWE & J.MYATT, *J.Organometal.Chem.*31,C-65 (1971)
- [48] R.TABACCHI & A.JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 53, 1977 (1970)
- [49] O.SCHETTY Travail de diplôme, Institut de chimie Neuchâtel, avril 1970
- [50] H.R.SURER Travail de diplôme, Institut de chimie Neuchâtel, juin 1970
- [51] GMELINS HANDBUCH der anorg.Chem. n°41 p.318, n°42 p.296, Verlag Chemie 8e édition
- [52] G.J.DUBSKY & A.JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 53, 1965, (1970)
- [53] C.BLOMBERG & H.S.MOSHER, *J.Organometal.Chem.* 13, 519 (1968)
- [54] J.F.FAUVARQUE & E.ROUGET, *C.R. Acad.Sci. Paris* 267, 1355 (1968)
- [55] T.HOLM, *J.organometal.Chem.* 29, C45 (1971)
- [56] T.HOLM & I.CROSSLAND, *Acta Chem.Scand.* 25, 59 (1971)
- [57] I.S.KOLOMNIKOV, M.E.VOL'PIN & COLL. *Chem.Comm.* 972 (1971), *Zh. Obshch.Khim.* 42, 2232 (1972)

-] F.W.McLAFFERTY, R.S.GOHLKE, Anal.Chem. 31, 2076 (1959)
] R.V.SHANKLAND & M.GOMBERG J.Amer.Chem.Soc. 52 4973 (1930)
] F.MAJDIK & K.F.MONOSTORY Ung.Z.Chem. 69, 344 (1963), Chem.Zbl.
 (1966) 43-0691
] M.E;VOL'PIN & I.S.KOLOMNIKOV, PURE APPLIED CHEM. 33 (4) 567 (1973)
] G.YAGUPSKY, W.MOWAT, A.SHORTLAND & G.WILKINSON, Chem.comm. 1369 (1970)
] G.WILKINSON, Chimia 27, 165 (1973)
] G.M.WHITESIDES & COLL. J.Amer.Chem.Soc. 92, 1426 (1970)
] G.E.COATES, M.L.H.GREEN & K.Wade, Organometallic Compounds, Vol.II,
 Methuen, London, 1968, p.222
] K.-H.THIELE & J.KRUGER, Z.anorg.allgem.Chem. 383, 272 (1971)
] M.S.KHARASCH & S.WEINHOUSE, J.org.chem. 1, 209 (1936)
] R.HAMELIN, Bull.Soc.Chim.France, 915 (1961), 1411 (1963)
] R.C.FUSON, J.Am.chem.Soc. 65, 60 (1943), ibids 71, 2543 (1949)
] S.SIEGEL, S.H.COUBURN & D.R.LEVERING, J.Am.Chem.Soc. 73, 3163 (1951)
] A.JACOT-GUILLARMOD, Helv. 40, 1639 (1957)
] Beistein, Handbuch der organischen Chemie H, 6 523, I 259, II 489
] A.JACOT-GUILLARMOD & D.ROULET, Chimia, 1, 15 (1974)
] Communication personnelle
] SABATIER & MAILHE, Ann.Chim.Phys. [8] 10, 535
] RHEINBOLT & ROLEFF, J.prakt.Chem. [2] 109, (1925), 175
] KLEENE, J.Am.chem.Soc. 62, 3523 (1940). BACHMANN, CARLSON & MORAN,
 J.org.chem. 13, 916 (1948)
] A.I.VOGEL, Pract.org.chem.p.757 3ème Ed.LONGMAN
] F.P.TREAOWELL, Manuel pratique de chimie analytique, tome II,
 Analyse quantitative, p.99, Dunod, Paris (1948)
] G.SCHWARZENBACH, A.WILLI, Helv. 34, 528 (1951)
] G.SCHWARZENBACH, Die Komplexometrische Titration, F.Enke, Stuttgart
 (1956)
] W.BIEDERMANN, G.SCHWARZENBACH, Chimia 2, 56 (1948)
] M.J.MILES, W.J.MESIMER, M.A.E.ATKIN, Anal.Chem.30, 361 (1958)