

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
DE QUELQUES COMPOSÉS μ -OXO DU TITANE IV**

THÈSE PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

HANSRUEDI SURER
INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLOMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ

NEUCHÂTEL 1980

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Synthèse et caractérisation de quelques
composés μ -oxo du titane IV

de Monsieur Hansruedi Surer

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

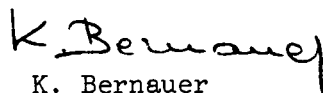
MM. A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi,

F. L'Eplattenier et M. Fontanille (Paris)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 12 octobre 1981

Le doyen:


K. Bernauer

à Christine

VII

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie organique de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le

Professeur A. Jacot-Guillarmod.

Je prie mon maître de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le soutien constant et les nombreux conseils prodigués durant l'élaboration de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur R. Tabacchi de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de son aide dans les domaines de la chromatographie et de la spectrométrie.

Mes remerciements vont également aux experts qui ont bien voulu examiner ce travail et qui ont participé au jury.

J'adresse un amical merci à Monsieur J.-A. Cotting pour sa précieuse collaboration, à Monsieur S. Claude pour l'enregistrement des spectres de masse et les nombreuses discussions, ainsi qu'à Monsieur J.B. Weber qui m'a fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la chimie des composés organo-métalliques.

Je tiens également à remercier Monsieur W. Surer de la maison Mettler S.A., Greifensee-Zürich, de son aide dans l'exécution et l'interprétation des thermoanalyses différentielles.

Mes sincères remerciements sont adressés à Lonza S.A. pour l'octroi d'une bourse et à l'Etat de Neuchâtel qui m'a accordé sa confiance en me nommant assistant.

Enfin, je remercie Madame D. Strautmann pour son travail de dactylographie.

T A B L E D E S M A T I E R E S

I. I N T R O D U C T I O N	1
1. AVANT-PROPOS	1
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPOSES μ -OXO-ORGANO-METALLIQUES	3
2.1. Composés μ -oxo du titane	3
2.1.1. Composés monocyclopentadiényles	3
2.1.2. Composés dicyclopentadiényles	4
2.1.3. Polytitanoxanes	7
2.1.4. Titanoxanes inorganiques	10
2.2. Composés μ -oxo du zirconium et du hafnium	14
2.2.1. Composés monocyclopentadiényles	14
2.2.2. Composés dicyclopentadiényles	15
2.2.3. Composés avec l'entité $2r-O-Sn$	20
2.3. Composés μ -oxo des éléments du quatrième groupe principal	20
2.3.1. Germanium	20
2.3.2. Etain	22
2.3.3. Plomb	24
2.4. Composés μ -oxo des éléments du cinquième groupe principal	24
2.4.1. Arsenic	24
2.4.2. Antimoine	27
2.4.3. Bismuth	28
2.5. Composés μ -oxo des éléments du troisième groupe principal	29
2.5.1. Aluminium	29
2.5.2. Gallium, indium et thallium	32
2.6. Composés μ -oxo d'autres métaux	33
2.7. Discussion et conclusions	35

II. RECHERCHE ENTREPRISE	37
3. FORMATION DU μ -OXO-BIS(TRIBENZYLITANE)	37
3.1. Hypothèses	37
3.2. Chauffage à reflux du tétrabenzyltitane dans l'éther et dans le pentane	39
3.3. Chauffage du tétrabenzyltitane dans l'éther dioctylique	42
3.4. Investigations à l'aide de la spectroscopie RMN	42
3.5. Réactions de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxanne avec du chlorure de benzylmagnésium	47
3.6. Réactions de tétrabenzyltitane avec de l'eau	48
3.7. Discussion et conclusions	49
4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE QUELQUES COMPOSÉS DU TYPE $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$	52
4.1. Essais d'alkylation avec le réactif de Grignard	52
4.2. Alkylation avec les organolithiens	55
4.2.1. Vitesse d'addition des organolithiens	56
4.2.2. Température de réaction	60
4.2.3. Solvant	62
4.2.4. Séparation et cristallisation	63
4.2.5. Réactions secondaires	65
4.2.6. Essai de préparation de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{Ph})_2\text{O}$	67
4.3. Caractérisation	69
4.3.1. Aspect, point de fusion et analyse élémentaire	69
4.3.2. Spectres RMN	70
4.3.3. Spectres IR	84
4.3.4. Spectres de masse	93
4.3.5. Stabilité et thermoanalyses	114

5. REACTIVITE DES COMPOSES $(Cp_2TiR)_2O$	122
5.1. Réactions avec des réactifs de Grignard	122
5.2. Réactions avec des réactifs de lithium	125
5.3. Réactions diverses	134
6. RESUME ET CONCLUSIONS	136
III. P A R T I E E X P E R I M E N T A L E	138
7. METHODES ANALYTIQUES	138
7.1. Analyse quantitative du titane	138
7.1.1. Dosage du titane dans $(PhCH_2)_4Ti$	138
7.1.2. Dosage du titane dans $(Cp_2TiR)_2O$	139
7.2. Dosage du magnésium	139
7.3. Dosage des halogénures	139
7.4. Détermination du titre des réactifs organo- métalliques	140
7.4.1. Dosage du réactif de Grignard par aci- dimétrie	140
7.4.2. Dosage du réactif de lithium par la méthode de la double-titration	140
7.5. Analyse quantitative des produits organiques	141
7.5.1. Toluène	141
7.5.2. Diphényl-1,2 éthane	142
7.6. Spectres RMN, IR et MS	142
7.7. Thermoanalyses différentielles	143
8. SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART	146
8.1. Solvants	146
8.2. Produits de départ commerciaux	146

8.3. Produits de départ préparés	147
8.3.1. Préparation de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3$.4 dioxanne	147
8.3.2. Préparation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-titane)	148
9. PREPARATION DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES	149
9.1. Réactifs d'organomagnésiens	149
9.1.1. Chlorure de benzylmagnésium	149
9.1.2. Dibenzylmagnésium	149
9.1.3. Préparation d'autres organomagnésiens	149
9.2. Réactifs d'organolithiens	150
9.2.1. Préparation des aryllithiens et du méthyllithium	150
9.2.2. Préparation de l'éthyllithium	150
9.2.3. Préparation du vinylithium	151
9.2.4. Préparation du phényléthynyllithium	153
9.2.5. Préparation du benzyllithium	153
10. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ORGANOTITANIQUES	155
10.1. Préparation du tétrabenzyltitane	155
10.2. Préparation de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ et $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$	155
10.3. Préparation du dicyclopentadiényl-diphényl-titane	156
10.4. Préparation du dicyclopentadiényl-phénylparatolyl-titane	156
11. INVESTIGATIONS SUR LA FORMATION DU μ -OXO-BIS-(TRIBENZYLITANE)	157
11.1. Chauffage à reflux des solutions de tétrabenzyltitane	157
11.2. Étude de l'influence de la concentration	157
11.3. Comparaison des spectres RMN avant et après le chauffage à reflux	157
11.4. Formation du composé μ -oxo dans des solutions de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ à différentes températures	158

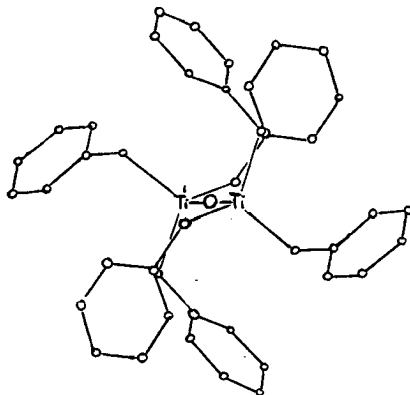
XIII

11.5. Réactions de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxanne avec le chlorure de benzylmagnésium	158
11.6. Réactions du tétrabenzyltitane avec de l'eau	159
12. REACTIVITE DE $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$	160
12.1. Réactions avec les réactifs d'organolithien respectivement -magnésien	160
12.2. Réaction avec le monoxyde de carbone	160
12.3. Réaction avec du cétène	160
12.4. Réaction avec LiAlH_4	160
ANNEXE: MONTAGES POUR DES OPERATIONS SOUS ATMOSPHERE INERTE	161
IV. B I B L I O G R A P H I E	163

I. INTRODUCTION

1. AVANT-PROPOS

Dans le cadre d'un travail de thèse, entrepris à l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, ROULET (1) a observé que le chauffage prolongé (36-50 h) d'une solution éthérée de tétrabenzyltitane conduisait à la formation de cristaux, dont l'aspect se différenciait nettement de celui des cristaux du composé initial. De plus, la comparaison des spectres RMN ne laissait aucun doute quant à la transformation du tétrabenzyltitane par ce traitement. La structure du produit formé a été établie dans ce même Institut de chimie par STOECKLI-EVANS (2) à l'aide de la diffraction de rayons X, il s'agit du μ -oxo-bis(tribenzyltitane IV).



La structure est nouvelle bien que l'on connaisse des analogues avec d'autres métaux par exemple l'aluminium ou encore l'étain (c.f. chapitre 2). Dans le cas du titane, relevons que les homologues du type $Cp_2(X)TiOTi(X)Cp_2$ (Cp = cyclopentadiényle, X = halogénure, CN, NO_3 , NCS, NCO, N_3) sont connus (3), toutefois aucun titanoxane avec des liaisons Ti-C du type σ n'avait été décrit jusqu'à présent.

La question concernant la genèse du μ -oxo-bis(tribenzyltitane IV) notamment la provenance de l'oxygène était restée ouverte dans le travail de ROULET, bien que, a priori, il apparaissait que l'éther pouvait jouer un rôle éventuel.

C'est donc ce premier objectif que nous nous sommes proposés et cela à la lumière des connaissances concernant d'autres μ -oxo-métalliques. L'originalité de la structure nous a incités à nous pencher sur la possibilité de la mise au point d'une méthode de synthèse générale de titanoxanes à liaisons Ti-C du type σ . Nous avons à cet effet étudié l'alkylation du μ -oxo-bis(trichlorotitane IV) $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3$. Ces tentatives n'ayant pas donné les résultats escomptés, nous avons orienté nos recherches vers l'étude de l'alkylation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiénylchloro-titane IV) $\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$.

Les résultats obtenus ont été satisfaisants de telle sorte que dans le cadre de ce travail de thèse nous décrivons une série nouvelle de titanoxanes. Enfin, nous avons abordé l'étude de la réactivité de ces substances, comparativement aux tétraalkyltitanes et aux dicyclopentadiényldialkyltitanes.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPOSES μ -OXO-ORGANOMETALLIQUES

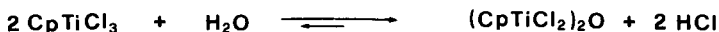
Bien que le μ -oxo-bis(tribenzyltitane IV) soit le premier titanoxane à liaison Ti-C de type σ , de nombreuses substances analogues avec la séquence : "métal-oxygène-métal" ont été décrites.

2.1. Composés μ -oxo du titane

Dans le cas des composés du titane IV, il faut mentionner les espèces mono- et dicyclopentadiényles, les polytitanoxanes, ainsi que les titanoxanes purement inorganiques.

2.1.1. Composés monocyclopentadiényles

Parmi le petit nombre de composés μ -oxo-bis(monocyclopentadiényltitane) connus, le chlorure : $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ a la plus grande importance. Cette substance est obtenue à partir du trichlorure de monocyclopentadiényltitane sous l'action de l'humidité de l'air dans l'heptane à reflux (4) ou par le traitement avec une quantité calculée d'eau dans le tétrahydrofurane (5) ou le xylène (6).



Le composé obtenu est un solide cristallin jaune avec un point de fusion de 149-151°C. Il est un catalyseur de polymérisation efficace (7). Le traitement de $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ avec HCl dans le chloroforme donne CpTiCl_3 (5). La détermination de sa structure a attiré un intérêt particulier (4), (6), (8), (9). Les ligands sont arrangés tétraédriquement autour du titane et les atomes Ti-O-Ti sont colinéaires.

Ce fait a été récemment confirmé par une nouvelle analyse aux rayons X (10). Il est à relever que nous avons cette même colinéarité avec le μ -oxo-bis(tribenzyltitane) (2). Il peut s'agir éventuellement d'une règle.

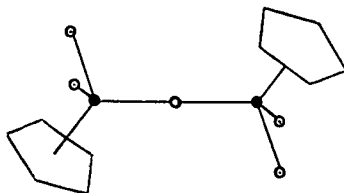


fig.1: μ -oxo-bis(monocyclopentadiényldichlorotitane)

● = titane ○ = oxygène ◉ = chlore.

Des composés semblables comme $(\text{Me-C}_3\text{H}_4\text{TiBr}_2)_2\text{O}$ (7), $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{TiCl}_2)_2\text{O}$ (11) et $[(\text{IndH}_4)\text{TiCl}_2]_2\text{O}$ (12) ont été obtenus aussi par l'action de l'eau sur $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{TiBr}_3$, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{TiCl}_3$ respectivement $(\text{IndH}_4)\text{TiCl}_3$.

NESMEYANOV & COLL (13) ont préparé $[\text{CpTi}(\text{OCOCH}_3)_2]_2\text{O}$ également par hydrolyse. Mais le produit de départ était dans ce cas un composé dicyclopentadiényle :



2.1.2. Composés dicyclopentadiényles

La meilleure méthode de préparation pour le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-titane) consiste dans la réduction du dichlorure de titanocène avec la poudre de zinc dans l'acétone suivie par l'oxydation avec de l'air en absence d'humidité (14).

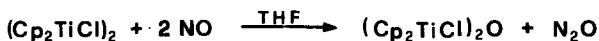
De beaux cristaux rouge-orange se forment. Ils sont solubles dans l'acétone, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane, le chloroforme et un peu dans l'éther. Le produit est stable à l'air et fond d'après CIDDINGS (14) à 230°C avec décomposition.



Les composés $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiBr}]_2\text{O}$ (15) et $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$ où X = bromure (16), thiocyanate (17), cyanure, isocyanate, isothiocyanate (18) sont également obtenus via les composés de titane III et l'oxydation.

COUTTS & SURTEES (19) ont préparé du μ -oxo-bis(chlorotitanocène) par hydrolyse de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{NAr}$ (Ar = phényle ou p-chlorophényle) et SAMUEL (20) a synthétisé quelques dérivés du type $(\text{Cp}_2\text{TiX})_2\text{O}$ (X = Br, I, NO_3) en traitant du Cp_2TiCl_2 avec une solution aqueuse saturée de NaX. $(\text{Cp}_2\text{TiN}_3)_2\text{O}$ se forme d'une manière analogue (21).

Récemment BOTTOMLEY & BRINTZINGER (22) ont montré que $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ réagit rapidement et quantitativement avec un excès de NO à température ambiante selon l'équation suivante :



THEWALT & COLL (23) viennent de publier des travaux sur des composés μ -oxo qui possèdent des molécules d'eau coordonnées sur le titane.

Ils ont préparé $[(Cp_2TiH_2O)_2O]S_2O_6$ (I) et $[(Cp_2TiH_2O)_2O](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (II) et examiné leurs structures par analyse aux rayons X. Les atomes Ti-O-Ti sont presque colinéaires puisque les angles valent 177° pour (I) respectivement $175,8^\circ$ pour (II). L'angle diédrique O(2)-Ti-Ti-O(2') est $74,1^\circ$.

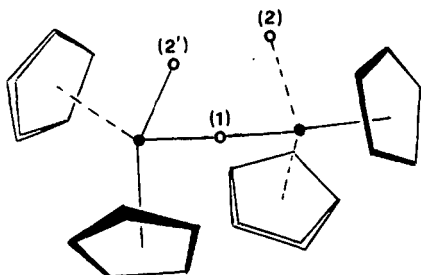


fig.2: structure de $[(Cp_2TiH_2O)_2O]S_2O_6$

- = titane ○ = oxygène
○ (2) et ○ (2') = oxygène de H_2O

Un composé μ -oxo du titane ayant des groupes cyclopentadiényles pontés de formule $(C_5H_4CH_2CH_2CH_2C_5H_4TiCl)_2O$ a été trouvé par DORMOND, OU-KHAN & TIROUFLET (24).

La réactivité des composés du type $(Cp_2TiY)_2O$ (Y = reste inorganique) a été très peu étudiée. GIDDINGS (15) a fait réagir $(Cp'_2TiX)_2O$ ($Cp' = C_5H_5$ ou $CH_3 - C_5H_4$, X = Br ou Cl) avec B_2H_6 ou $NaBH_4$ et obtenu des solutions bleu-vertes de $Cp_2TiOTiCp_2$. NATH & COLL (24a) ont exécuté des réactions avec $(Cp_2TiY)_2O$ et un excès d'acide HX (Y = Cl, Br, I, NO_3 et X = F, Cl, Br, I) ce qui permet d'obtenir Cp_2TiX_2 avec un rendement presque quantitatif. Les mêmes auteurs (24a) rapportent que la réaction de $(Cp_2TiX)_2O$ avec le chlorure de thionyle donne du dichlorure de titanocène.

2.1.3. Polytitanoxanes

Par broyage de CpTiCl_3 en présence d'eau BARKDOLL & LORENZ (25) ont obtenu le cyclo-tri (μ -oxo-chloro- π -cyclopentadiényltitane IV). Une telle hydrolyse peut être aussi réalisée dans l'heptane selon MARTINSON & KOLK (26).

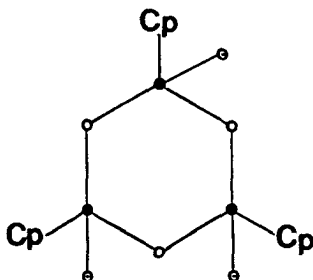


fig.3.: cyclo-tri(μ -oxo-chloro- π -cyclopentadiényltitane IV)

● = titane ○ = oxygène ⊙ = chlore.

Différents auteurs ont préparé le tétramère correspondant $(\text{CpTiClO})_4$: GORSISCH(5) par action de l'eau sur CpTiCl_3 , $\text{CpTi}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$ ou $\text{CpTi}(\text{Cl}_2)-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OTi}(\text{Cl}_2)\text{Cp}$ en solution dans de l'acétone ou de l'alcool. ALLEGRA & COLL (6) sont arrivés à $(\text{CpTiClO})_4$ par chauffage à reflux de $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ dans un solvant humide. BRANTLEY & COLL (27) ont obtenu le tétramère à partir de TiCl_4 , CH_3MgCl et cyclopentadiényle sous azote, suivi par l'hydrolyse ou à partir de TiCl_4 et cyclopentadiéoyle dans la diéthylamine en traitant ensuite par l'acide chlorhydrique.

SAUNDERS & SPIRER (28) ont préparé $(\text{CpTiClO})_4$ en hydrolysant CpTiCl_3 avec de l'eau dans le méthanol. SAMUEL (12) a isolé $[(\text{IndH}_4)\text{TiClO}]_4$ après l'action de l'eau sur $(\text{IndH}_4)\text{TiCl}_3$. Si lors de l'hydrolyse de CpTiCl_3 le rapport eau : composé de titane $\leq 1 : 1$ on obtient du $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ tandis qu'un excès d'eau donne $(\text{CpTiClO})_n$ $n \geq 3$ (5), (7).

Le trimère et le tétramère trouvent des applications dans les systèmes de catalyseurs de polymérisation de l'éthylène et comme antidétonnant. Analogue au dimère $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$, la réaction des oligomères avec HCl conduit au trichlorure de monocyclopentadiényltitane.

Comme dans le cas du $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ plusieurs chercheurs se sont intéressés à la structure. D'après SAUNDERS & SPIRER (28) les quatre atomes de titane et d'oxygène ne se situent pas dans un plan.

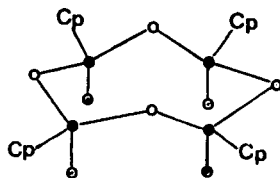


fig.4: cyclo-tétra(μ -oxo-chloro- π -cyclopentadiényltitane IV)

● = titane ○ = oxygène, ⊖ = chlore

Cp = cyclopentadiényle.

SKAPSKI & COLL (29) ont confirmé l'essentiel de ces observations par une analyse aux rayons X complète. Les liaisons Ti-O-Ti ne sont pas colinéaires dans cette molécule, mais forment des angles de $160 - 165^\circ$.

Si l'on traite du trichlorure de pentaméthylcyclopentadiényltitane dans l'acétone avec une solution aqueuse alcaline un produit jaune de la composition $[(C_{10}H_{15}Ti(OH)O)_4]$ précipite (30). Ce tétramère est annulaire et est utilisé pour la modification de colorants et de laques.

Après addition d'acide sulfurique dilué à une solution méthanolique saturée de $CpTiCl_3$, il se forme également un produit polymère. SAUNDERS & SPIRER (28) admettent que les atomes de titane sont liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène et de groupes sulfates (figure 5).

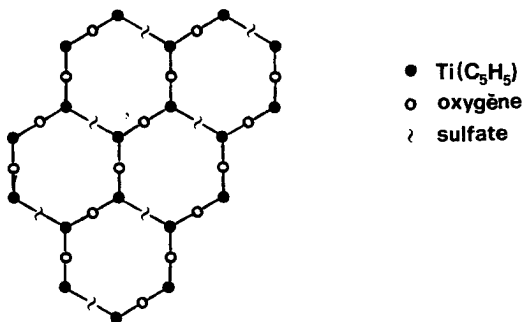
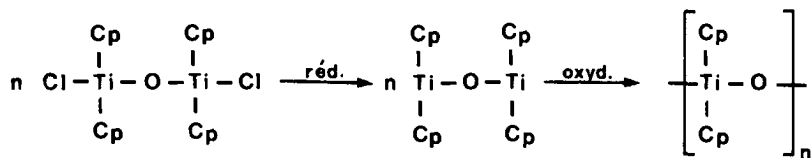
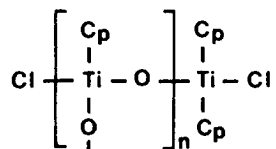


fig. 5: $[C_5H_5Ti(SO_4)_{\frac{1}{2}}O]_n$.

La réduction de $(Cp_2TiCl)_2O$ avec du diborane, donne $(Cp_2Ti)_2O$ comme produit intermédiaire (15), lequel est transformé par l'air sec en polymère du type $\{Cp_2TiO\}_n$ ($n = 2-1000$).

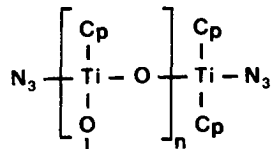


Le même auteur (14) rapporte aussi la préparation d'un polymère analogue :



Il est également possible de synthétiser des polymères de ce genre présentant des cyclopentadiényles méthylsubstitués. Ils trouvent une utilisation comme pigment ou modificateur dans différentes résines.

COUTTS & COLL (31) ont caractérisé des polytitanoxanes $(\text{CpTiXO})_n$ (X = halogène). Dans leurs réactions, ils obtiennent un tétramère si X = Cl, mais des polymères avec $n > 4$ si X = Br, I. Lors de la préparation de $(\text{Cp}_2\text{TiN}_3)_2\text{O}$ (cf.2.1.2.) les mêmes auteurs (21) ont observé un produit secondaire insoluble. Ils ont supposé qu'il s'agissait du polymère suivant :



2.1.4. Titanoxanes inorganiques

Bien que dans notre étude bibliographique, nous nous sommes concentrés sur les composés organométalliques, nous mentionnons également dans ce paragraphe des structures n'ayant aucune liaison titane-carbone.

FELTZ (32) a hydrolysé partiellement du tétrachlorure de titane dans le dioxanne et préparé ainsi du μ -oxo-bis(tri-chloro-titane) complexé avec du dioxanne.



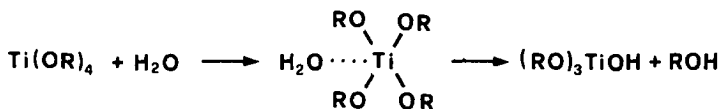
C'est un solide jaune hygroscopique qui est bien soluble dans des solvants polaires et se décompose hydrolytiquement dans l'eau. Il est stable à température ambiante mais devient violet lorsque exposé pendant un court instant à la lumière. Le même auteur (33) a synthétisé $\text{X}_3\text{TiOTiX}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (X = Cl, Br) d'une manière semblable dans l'acétonitrile.

SCHMULBACH & COLL (34) sont arrivés par une autre voie au $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4\text{L}$ (L = pyridine). De l'oxygène moléculaire et du trichlorure de titane réagissent quantitativement dans de la pyridine sèche pour former du hexachlorodititanoxane.



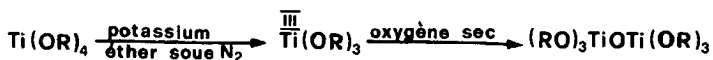
Après recristallisation avec de l'acétonitrile, on obtient un produit jaune-pâle qui se décompose entre 83-100°C. De façon analogue, l'oxydation de quinolin-8-olates du titane III permet d'obtenir les produits μ -oxo correspondants (35).

Plusieurs chercheurs ont synthétisé des hexaalkoxydititanoxanes. BRADLEY & COLL (36) ont trouvé que des solutions diluées d'eau dans l'éthanol réagissent avec le tétraéthoxytitane en donnant $(\text{EtO})_3\text{TiOTi}(\text{OEt})_3$. Le meilleur rendement est atteint quand les proportions moléculaires de $\text{H}_2\text{O} : (\text{EtO})_4\text{Ti}$ sont égales à 1:2. On pense que l'hydrolyse passe par la formation d'un complexe de coordination intermédiaire. Après élimination de l'alcool il résulte un hydroxyde de trialkoxytitane non-isolable. De telles molécules condensent tout de suite pour former du dititanoxane (37).



En général les alkyltitanates à bas poids moléculaire s'hydrolysent rapidement au contact avec l'air humide ou l'eau, tandis que les homologues plus lourds et les aryltitanates réagissent moins facilement.

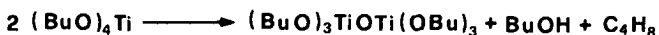
Le potassium métallique réduit Ti(OR)_4 en $(\text{RO})_3\text{Ti}$ (R = éthyle, propyle, butyle). Par oxydation prudente avec l'oxygène $(\text{RO})_3\text{TiOTi(OR)}_3$ se forme, lequel peut être recristallisé à l'aide d'un mélange éther-ROH.



Avec cette méthode NESMEYANOV & COLL (38) ont obtenu des hexa-alkoxydititaoxanes purs ne contenant pas de polymères ou de monomère non-transformé comme impuretés. Les dialkoxytitanoxydes réagissent avec les tétra-alkoxytitanoxydes pour donner également des μ -oxo-bis(trialkoxytitane).



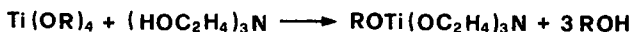
WINTER (39) a montré en chauffant du tétrabutoxytitane à 200-250°C que de tels produits peuvent être préparés aussi par décomposition thermique.



De même quelques hexa-acétyoxydititanoxanes comme par exemple $(\text{ROCO})_2\text{ClTiOTiCl(OCOR)}_2$ ou $(\text{R}'\text{OCO})_2(\text{RO})\text{TiOTi(OR)(OCOR}')$ sont connus. Ils se forment dans la réaction de TiCl_4 ou

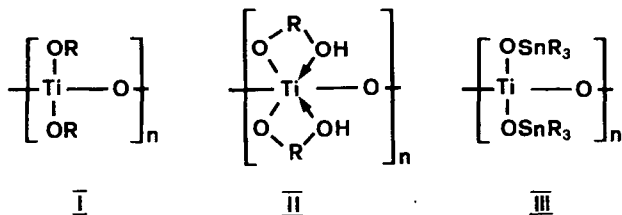
$Ti(OR)_4$ avec des acides carboxyliques ou leurs anhydrides (40).

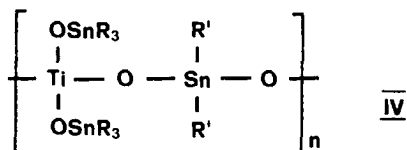
Il est intéressant de mentionner l'existence des molécules dans lesquelles un atome de titane est lié avec un autre métal par un pont oxygène. Nous citons par exemple le travail de COHEN (41). Il a préparé un composé qui contient l'entité Ti-O-Sn en additionnant du triéthanolamine à une solution de tétraaopropoxytitane. A l'intermédiaire obtenu il a ajouté de l'hydroxyde de triphénylétain.



$(C_6H_5)_3SnOTi(OCH_2CH_2CH_2)_3N$ et $Bu_3SnOTi(OCH_2CH_2)_3N$ ont été préparés de la même façon. Toutes ces substances montrent une activité comme fongicide.

De nombreux polytitanoxanes inorganiques sont mentionnés avant tout dans des brevets (40). Ainsi, lors de l'hydrolyse des alkoxytitaneas, il se forme différents oligomères ou polymères (I) selon le rapport eau:titanate. A l'aide des polyols il est possible de faire des composés avec des atomes de titane hexacoordonnés (II). Un brevet anglais (42) protège un nombre de triorganostannoxypolytitanoxanes (III) et polytitanostannoxanes (IV).

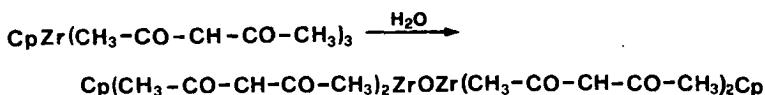




2.2. Composés μ -oxo du zirconium et du hafnium

2.2.1. Composés monocyclopentadiényles

BRAININA & COLL ont hydrolysé du chlorure et diacétylacé-
tonate de cyclopentadiénylzirconium (43) ou du triacétyla-
cétionate de cyclopentadiénylzirconium (44) et ont obtenu de
cette manière des dizirconoxanes.



Le même dizirconoxane peut être préparé à partir de
 $\text{CpZr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Cl}$, d'alcool, de triéthylamine et d'eau.
Le composé $(\text{CpZrL}_2)_2\text{O}$ (L = benzoylacétonate ou oxy-8 quino-
line) ainsi que les homologues du hafnium ont été également
obtenus à l'aide de cette méthode (45). Les mêmes auteurs ont
aussi synthétisé $[\text{CpZr}(\text{OOC-Ph})_2]_2\text{O}$ à partir du tétracyclopén-
tadiénylzirconium et de l'acide benzoïque (46).

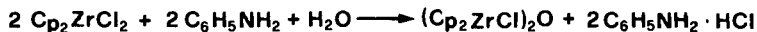
D'après GORSISCH il est possible de préparer, de manière
analogue à la synthèse de $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$, des composés de
 μ -oxo-bis(cyclopentadiényldihalogénéohafnium). Cet auteur a
décrit dans un brevet (7) la synthèse de $[(\text{CH}_2=\text{CH-C}_5\text{H}_4)\text{HfI}_2]_2\text{O}$
comme exemple. Dans le même brevet il a donné également un
mode opératoire pour la synthèse du tétramère $(\text{Cp}'\text{ZrFO})_4$
($\text{Cp}' = n$ -octylcyclopentadiényle). Cet oligomère est obtenu
par analogie au $(\text{CpTiClO})_4$ à partir de CpZrF_3 et d'eau.

En ce qui concerne la réactivité on peut citer la réaction de $[\text{Cp}_M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]_2\text{O}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) avec HNO_3 qui donne $\text{Cp}_M(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{ONO}_2$ (45), de $[\text{CpZr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]_2\text{O}$ avec de l'acide p-toluène-sulfonique dans le THF qui conduit au complexe $\text{CpZr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})\cdot\text{O}, 5\text{THF}$ et de $[\text{Cp}_x\text{Zr}(\text{OOCPh})_2]_2\text{O}$ avec de l'acide benzoïque qui fournit $\text{CpZr}(\text{OOCPh})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (46).

2.2.2. Composés dicyclopentadiényles

Le premier composé μ -oxo-bis(zirconocène) décrit a été $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$, mentionné dans un brevet par THOMAS & WHITMANN (47). Cette substance est incolore ou blanche, elle sublime sans décomposition sous vide à $200\text{-}220^\circ\text{C}$ et a un point de fusion de $306\text{-}309^\circ\text{C}$. Son activité catalytique a trouvé une application lors de la polymérisation de l'épichlorohydrine, du phénylglycidyléther et du chloro-2 vinyléther (48). Selon une détermination de la structure par CLARKE & DREW (49) les atomes Zr-O-Zr ne sont pas colinéaires mais forment un angle de 169° . L'angle diédrique formé par les deux plans Cl-Zr-O est $74,3^\circ$.

La préparation de μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-zirconium) est effectuée avec du dichlorure de zirconocène dans des solvants aprotiques (p.ex. chloroforme, benzène) en présence de diéthylamine, d'auiline ou de pyridine sous l'action de l'humidité de l'air ou par addition d'eau (50).



La même méthode est applicable pour la synthèse de $(\text{Cp}'_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ ($\text{Cp}' =$ méthylcyclopentadiényle, t-butylcyclopentadiényle, indényle et tétrahydroindényle), de $(\text{Cp}_2\text{ZrX})_2\text{O}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) et des composés de hafnium correspondants $(\text{Cp}_2\text{HfX})_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) et $(\text{Cp}'_2\text{HfCl})_2\text{O}$ ($\text{Cp}' =$ t-butylcyclopentadiényle et indényle) (45).

La réaction de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ avec de l'eau (51) ou de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$ avec de l'alcool aqueux (52) produit également $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$.

Dans la préparation de Cp_2ZrCl_2 avec CpNa et ZrCl_4 , SAMUEL (20) a observé la formation de $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ comme produit secondaire. Il a pensé que l'oxyde se forme par réduction du dérivé dichloré en monochloré, réduction suivie d'une oxydation. Le réducteur est CpNa présent dans le milieu et l'oxygène provient du solvant et de l'air. Grâce à cette observation, il a trouvé une nouvelle méthode de préparation. On ajoute lentement une solution de CpNa au tétrachlorure de zirconium dans le tétrahydrofurane sous agitation et on extrait le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-zirconium) après évaporation avec du chloroforme.



Du dichlorure de dicyclopentadiénylzirconium avec du cyanate de potassium ou de l'azide de sodium en solution aqueuse donnent $(\text{Cp}_2\text{ZrOCN})_2\text{O}$ (20) respectivement $(\text{Cp}_2\text{ZrN}_3)_2\text{O}$ (21).

Il est intéressant de noter que les synthèses de $(\text{Cp}_2\text{ZrNCO})_2\text{O}$ et $(\text{Cp}_2\text{ZrF})_2\text{O}$ ont été réalisées sans utiliser de l'eau. Dans le premier cas on agite du Cp_2ZrCl_2 avec AgNCO dans le nitrométhane sous azote et du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-isocyanato-zirconium) se forme avec un rendement quantitatif (53). Dans le deuxième cas, le tétracyclopentadiénylzirconium et 40 % de fluorure d'hydrogène dans du dichloroéthane donnent du μ -oxo-bis(fluoro-zirconocène). Ce dernier produit n'est pas obtenu avec Cp_4Zr et HF dans l'eau (54).

PETERSEN (55) a très récemment décrit le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-phénylthio-zirconium). Ce produit a cristallisé sur la paroi du tube Schlenk lorsque l'auteur a évaporé très lentement une solution benzénique de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SPh})_2$ sous un courant d'azote. L'auteur admet que des traces d'eau sont responsables de la formation du composé μ -oxo. La structure de la molécule a été déterminée par une analyse aux rayons-X. L'angle Zr-O-Zr est $165,8^\circ$ et l'angle diédrique entre les deux plans S-Zr-O $61,7^\circ$.

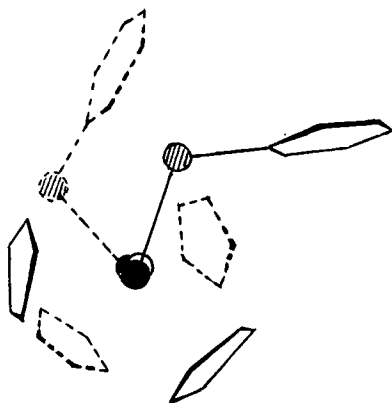
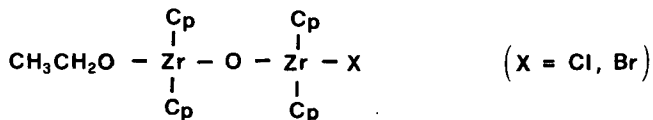


fig.6: La molécule $(\text{Cp}_2\text{ZrSC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ vue dans la direction de l'axe $\text{Zr} \dots \text{Zr}$ (● = zirconium, ◐ = soufre).

Mentionnons encore que deux dizirconoxanes mixtes sont connus (45) :

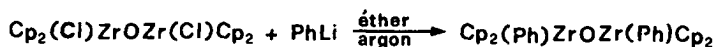


Ils se forment lorsque $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{X}$ est exposé à l'air humide.

Des composés μ -oxo du zirconium avec des restes aryles ou alkyles ont été décrits ces dernières années. BRAININA & COLL (43) ont obtenu du $(\text{Cp}_2\text{ZrC}_6\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans la réaction du dichlorure de dicyclopentadiénylzirconium avec du phényllithium suivie par le traitement avec de l'eau.



Dans le même travail ces auteurs signalent une deuxième voie de synthèse. A partir du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-zirconium) et de l'aryllithium (aryle = phényle, p-tolyle) du μ -oxo-bis(arylzirconocène) se forme selon l'équation suivante:



Récemment BRAININA & MINACHEVA (56) ont réussi à synthétiser et à caractériser encore un autre représentant, le dérivé benzylrique :



SAMUEL & RAUSCH (57) ont constaté lors de la synthèse du dicyclopentadiényl-diméthyl-zirconium que cette substance subit facilement l'hydrolyse et se transforme pour donner le composé μ -oxo. La même remarque est valable pour le composé de hafnium correspondant. Si l'on dissout du diméthylhafnocène dans du benzène et laisse reposer cette solution environ 45 h à l'air dans l'obscurité, on peut isoler du μ -oxo-bis(méthylhafnocène). FRONCZEK & COLL (58) ont déterminé la structure de cette molécule à l'aide d'une analyse aux rayons-X. Les atomes Hf-O-Hf sont presque arrangés linéairement et forment un angle de 174° .

WAILLES & COLL ont décrit quelques zirconoxanes particuliers. Dans la réduction de $(Cp_2ZrCl)_2O$ avec deux moles de $LiAl(O-t-Bu)_3H$, un complexe de formule $(Cp_2ZrH)_2O \cdot Cp_2ZrH_2$ précipite (59). Si l'on réduit $(Cp_2ZrCl)_2O$ avec le naphthalide de sodium dans du tétrahydrofurane on arrive au complexe de zirconium III $[(Cp_2Zr)_2O]_2 \cdot C_{10}H_{18}$ (60). Lors de l'hydrolyse de $Cp_2Zr(CH_3)_2$ il ne se forme pas uniquement du $(Cp_2ZrCH_3)_2O$ mais aussi un polymère $(Cp_2ZrO)_n$ (61). Ce produit et le $(CpZrFO)_4$ sont à nos connaissances les seuls oligomères et polymères de zirconium ayant des groupements $ZrOZr$.

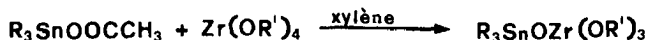
Parmi les zirconoxanes connus, seul $(Cp_2ZrCl)_2O$ a été quelque peu étudié quant à la réactivité.

La réaction avec HY ($Y = Cl, NO_3, O_3SC_6H_4-CH_3-p$) conduit à $Cp_2Zr(Y)Cl$; celle avec H_2SO_4 conc. à $Cp_2Zr(OSO_3H)_2 \cdot 4H_2O$; la réaction de l'hydroxy-8 quinoléine ou de l'acétylacétone donne respectivement $CpZr(C_9H_6NO)_2Cl$ ou $CpZr(C_5H_7O_2)_2Cl$; dans la réaction de $(Cp_2ZrCl)_2O$ avec de la benzoylacétone on obtient $[Cp_2Zr(C_{10}H_9O_2)]_2O$; dans celle avec du dibenzoylméthane $[CpZr(C_{15}H_{11}O_2)]_2O$ ou $CpZr(C_{15}H_{11}O_2)_2Cl$ (52), (62), (63). $Cp_2Zr(CH_3)Cl$ est le produit de réaction de $(Cp_2ZrCl)_2O$ avec Me_3Al (51). Le traitement du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-zirconium) avec un mélange de CCl_3COOH et de $(CH_3CO)_2O$ donne Cp_2ZrCl_2 et $Cp_2Zr(OOCCCl_3)_2$ (54). Si l'on fait réagir $(Cp_2ZrCl)_2O$ avec $LiAlH_4$ on obtient Cp_2ZrH_2 (59) et avec SO_2 un mélange de $[Cp(C_5H_5-SO_2)ZrO]_n$ et de Cp_2ZrCl_2 (64).

La réaction de $[(Me_3CC_5H_4)_2MCl]_2O$ ($M = Zr, Hf$) avec l'acide acétique conduit au composé $(Me_3CC_5H_4)_2^M(OOCH_3)_2$ (65). $Cp_2Zr(NCO)_2$ est le produit de réaction de $(Cp_2ZrNCO)_2O$ et $HNCO$ (53). Le dérivé $(Cp_2ZrPh)_2O$ est transformé sous l'action de Cl_2 en $(Cp_2ZrCl)_2O$ et sous l'action de HCl en Cp_2ZrCl_2 . Dans la réaction de $(Cp_2ZrAr)_2O$ ($Ar =$ phényle, p-tolyle) avec $HgCl_2$ il se forme $ArHgCl$ (43). Enfin $(Cp_2ZrCl)_2O$ réagit avec HCl et $CH_3COCH_2COCH_3$ de la même manière que $(Cp_2ZrCl)_2O$ (66).

2.2.3. Composés avec l'entité Zr-O-Sn

En traitant de l'acétate de triorganoétain avec du tétraalkoxy-zirconium dans le xylène il se forme de l'alcoolate de triorgano-stannoxy-zirconium.



(R = méthyle, butyle, phényle et R' = propyle, isopropyle, butyle).

GIBBONS & DE MARCO (67) ont décrit une série de telles substances dans un brevet. Elles sont utilisées comme fongicides, agents imperméabilisants et catalyseurs.

2.3. Composés μ -oxo des éléments du quatrième groupe principal

2.3.1. Germanium

Un grand nombre de composés du type $\text{R}_3\text{GeOGeR}_3$ sont connus (R = méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, benzyle, phényle, pentafluorophényle, para- et meta-tolyle). Des composés mixtes $\text{R}_2(\text{R}')\text{GeOGe}(\text{R}')\text{R}_2$ ont été également décrits par exemple avec R = $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$ ou encore R = butyle, R' = propyle. Lors de notre étude bibliographique, nous avons même trouvé un germanoxane qui a trois substituants différents :

$[\text{Et}(\text{Ph})(1-\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{Ge}]_2\text{O}$ (68). Les substances ayant des restes alkyles à bas poids moléculaire sont des liquides avec un point d'ébullition élevé tandis que les autres sont des solides à température ambiante. La plupart des germanoxanes montre une certaine activité comme insecticide.

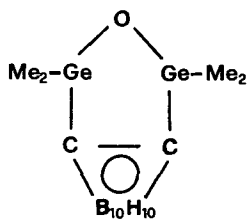
Parmi les nombreuses voies de synthèse, l'hydrolyse des halogénures d'organogermanien est la méthode la plus usuelle pour la préparation des composés μ -oxo du germanium. Les halogénures de trialkyl-ou triarylgermanium peuvent être hydrolysés avec de l'eau, avec de l'alcali ou de l'ammoniaque dans des systèmes organiques aqueux, avec du carbonate ou du nitrate d'argent ou avec du μ -oxo-bis(triorganoétain).

L'hydrolyse d'autres produits de départ que les halogénures d'organogermanien comme par exemple R_3GeH , $(R_3Ge)_3N$, $(R_3Ge)_2NH$, $R_3GeNR'_2$, R_3GePPh_2 , R_3GeOR' et $(R_3Ge)_3Ti$ conduit également aux germanoxanes.

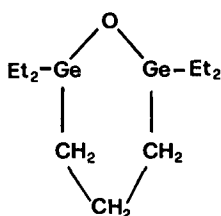
L'oxydation, en général en présence d'air, d'ozone ou d'acide chromique permet une autre méthode importante de synthèse. Les produits de départ convenables sont alors: $(R_3Ge)_2M$ ($M = Cd, Hg$), $(R_3Ge)_3M$ ($M = Bi, Sb$), $Ph_3GeAuPPh_3$, $R_3Ge(R'_3P)_2PtCl$, $R_3GeCH(OH)CH_3$ et $R_3GeCH = CH_2$.

Par ailleurs, d'autres procédés conduisant aux germanoxanes sont connus, nous ne citons que quelques exemples: la rupture des liaisons Ge-C activées à l'aide d'un alcali ou d'acide sulfurique, le traitement des tétraorganogermaniens cycliques avec de l'acide sulfurique, de l'oxychlorure de phosphore ou de l'hydroxyde de potassium alcoolique, l'action du sulfite de sodium sur des sulfonates d'organogermanien, le chauffage de $R_3GeCOOH$, $R_3GeCOOCH_3$ ou R_3GeOH , la réaction de Ph_3GeOCH_2-Ph avec $ZnCl_2$, de Ph_3GeOH avec $AlCl_3$ à $250^\circ C$ ou de Me_3GeOLi avec $GaCl_3$ (68).

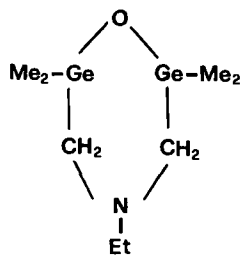
Récemment quelques germanoxanes cycliques ont été également décrits :



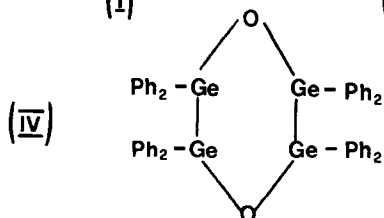
(i)



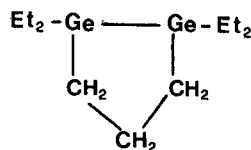
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

(I) se forme avec un rendement quantitatif dans la réaction du bis(diméthyl-chloro-germanium)-1,2 carborane avec de l'eau dans l'acétone (69), (II) par oxydation de (V) (70), (III) sous l'action de l'éthylamine sur $[\text{Me}_2(\text{ClCH}_2)\text{Ge}]_2\text{O}$ (71) et (IV) est obtenu dans des conditions particulières d'hydrolyse de l'ester digermanien correspondant de l'acide trihaloacétique (72).

Comme dans le cas du titane, nous trouvons ici des oligomères $(\text{R}_2\text{GeO})_n$ ($n = 3$ ou 4) ou plus rarement des polymères (73). Ce sont en général des produits d'hydrolyse.

2.3.2. Etain

Les composés μ -oxo de l'étain ont une importance considérable grâce aux applications nombreuses comme fongicide, bactéricide, insecticide, herbicide, rodenticide, molluscicide, stabilisateur et additif pour des matériaux synthétiques, catalyseur de polymérisation et inhibiteur de corrosion pour le magnésium et ses alliages. Dans plusieurs brevets, l'utilisation des stannoxanes comme agent conservant du bois et de colorants et comme bactéricide et fongicide dans l'industrie de papier est mentionnée. En raison de ces applications intéressantes, les stannoxanes sont plus connus que les germanoxanes. Dans le cadre de ce travail, il ne nous est pas possible de citer tous les composés qui ont été préparés. Comme dans le cas des germanoxanes, on a affaire à des liquides à point d'ébullition élevé si R est un alkyle à bas poids moléculaire, sinon des solides (68).

L'hydrolyse des halogénures de triorganoétain avec de l'alcali ou de l'ammoniaque dans l'eau avec ou sans phase organique est de beaucoup la méthode de préparation la plus importante, même à l'échelle industrielle.



Les hydroxydes d'étain et les stannoxanes sont facilement convertibles. Par déshydratation douce des hydroxydes il se forme le composé μ -oxo.



L'oxydation, de préférence avec l'air, de $R_3Sn-SnR_3$ pour donner $R_3SnOSnR_3$ et la décomposition thermique, par exemple de $(R_3SnO)_2$, $(R_3Sn)_2CO_3$, $R_3SnOOCR$ ou $(R_2SnX)_2O$ sont d'autres méthodes souvent appliquées.

Nous donnons encore quelques autres exemples de voies de synthèse: la réaction de $R_3SnNR'_2$ avec de l'acétone, de R_3SnOH avec $R_3SnC\equiv CH$, de R_3SnSCH_3 ou $(R_3Sn)_2S$ avec Ag_2O , de R_3SnH avec des oxydes de métaux et différentes réactions photochimiques. L'alkylation des diiodures de diorganoétain avec des iodures d'alkyle en présence de poudre de zinc est propre à la préparation des composés mixtes $[R_2(R')Sn]_2O$ (68).

Dans une autre classe de stannoxanes, un ou plus rarement deux restes organiques de chaque atome d'étain sont remplacés par un halogène ou parfois par un reste acétate, isocyanate ou isothiocyanate. De tels composés $R_2(X)SnOSn(X)R_2$ (R = alkyle ou aryle) sont obtenus avant tout soit par hydrolyse partielle des halogénures d'organoétain, principalement R_2SnCl_2 , dans une solution aqueuse basique, soit par réaction des dihalogénures de diorganoétain avec R_2SnO ou encore par halogénéation des oxydes de diorganoétain. Notons encore l'existence des stannoxanes "asymétriques" comme $R_2(X)SnOSn(OR')R_2$ (X = halogénure, R = alkyle, R' = H ou alkyle), $R_3SnOSn(X)R_2$ ou $R_2(X)SnOSn(X)R'_2$ (68).

Nous avons déjà mentionné des molécules avec l'entité Ti-O-Sn respectivement Zr-O-Sn (§ 2.1.4 et 2.2.3); relevons encore quelques autres exemples dans lesquels l'étain est lié avec un métal différent par un pont oxygène. Ainsi certains μ -oxo-bis(organoétain) réagissent avec du méthyl- ou butyllithium pour former R_3SnOLi (R = méthyle, phényle) (74). Des oxydes ou hydroxydes d'organoétain réagissent avec Ph_3GeOH pour donner $R_3SnOGePh_3$ (75). Le diéthylcadmium et de l'hydroxyde de triéthylétain conduisent à $Et_3SnOCdEt$ (76).

2.3.3. Plomb

Bien qu'il existe beaucoup de composés μ -oxo du germanium et surtout de l'étain, on en rencontre moins avec le plomb. $(Et_3Pb)_2O$ est obtenu par déshydratation de l'hydroxyde de triéthylplomb avec du sodium dans le benzène ou par l'oxydation de l'hexaéthyl diplomb avec l'air. Le μ -oxo-bis(triphénylplomb) est préparé par déshydratation de l'hydroxyde de triphénylplomb dans le chloroforme, ou par oxydation de l'hexaphényl diplomb avec de l'ozone ou encore par photolyse de Ph_3PbN_3 dans le tétrahydrofurane (68).

Quelques carboxylates d'organoplomb contenant l'entité Pb-O-Pb ont été synthétisés à partir de $Ar_2Pb(OOCR)_2$ (Ar = phényle, p-anisyle, naphtyl-2, et R = alkyle) avec du diazométhane dans l'acétone en milieu aqueux (77). $(Ph_2PbOH)_2O$ est préparé par hydrolyse de $Ph_2Pb(OOCR)_2$ (78). $Ph_3PbOGePh_3$ a été obtenu par analogie au $Ph_3SnOGePh_3$ mentionné ci-dessus dans la réaction de l'oxyde ou l'hydroxyde d'organoplomb avec Ph_3GeOH (75).

2.4. Composés μ -oxo des éléments du cinquième groupe principal

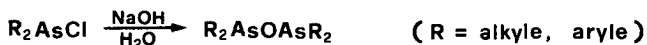
2.4.1. Arsenic

Le plus ancien composé μ -oxo connu est l'oxyde de cacodyle qui a été préparé par CADET (79) en 1760, par chauffage de l'oxyde d'arsenic avec l'acétate de potassium. Le produit résultant: $Me_2AsOAsMe_2$ est un liquide d'une odeur désagréable, autoinflammable de point d'ébullition de $150^\circ C$.



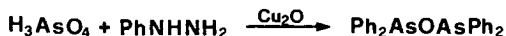
La même substance se forme aussi lors du chauffage du diarsénosométhane, $\text{CH}_2(\text{AsO})_2$, avec l'anhydride acétique et l'acétate de potassium. Le méthylarsenoxane peut servir comme stabilisateur des monomères d'esters vinyliques (80).

Le μ -oxo-bis(diéthylarsine) est obtenu d'une manière semblable par chauffage à 350°C d'un mélange d' As_2O_3 , d'acide propanoïque ou du carbonate de potassium sur de la pierre ponce. De nombreux μ -oxo-biarsines ont été préparés à partir des halogénoarsines secondaires par distillation sous courant de CO_2 en présence de NaOH. Ces halogénoarsines peuvent aussi être hydrolysés avec de l'alcali aqueux ou alcoolique, de l'ammoniaque aqueux ou de l'alkoxyde de sodium.



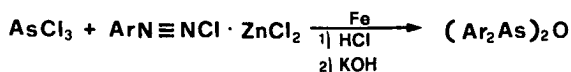
L'hydrolyse alcalique de diéthyl(diéthylamino)arsine donne du μ -oxo-bis(diéthylarsine). Des μ -oxo-biarsines ont été également préparés à partir de R_2AsX et $\text{RR}'\text{AsX}$ par métathèse avec l'oxyde de mercure.

L'arylation réductive de l'acide arsonique RAsO_3H_2 ou de l'acide arsénique avec de la phénylhydrazine avec ou sans oxyde de cuivre (I) conduit au μ -oxo-bis(diphénylarsine).



Des triarylsarsines ont été transformées en composé μ -oxo, par rupture de la liaison C-As avec du lithium dans le tétrahydrofurane, rupture suivie par l'hydrolyse du dérivé lithien avec de l'eau.

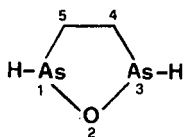
Une autre méthode consiste à aryliser AsCl_3 ou ArAsCl_2 avec des sels doubles d'arène-diazonium du type $\text{ArN}_2\text{X} \cdot \text{MX}_n$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}; n = 2,3; \text{X} = \text{halogène}$) dans l'acétone en présence de zinc ou de fer.



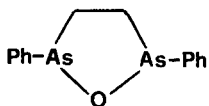
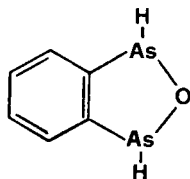
Des composés μ -oxo-bis(diarylsarsine) ont été aussi préparés à partir des sels doubles d'arènediazonium avec du trichlorure d'arsenic par la réaction avec du phénylhydrazine dans HCl aqueux-éthanolique en présence de CuCl et FeCl_3 , réaction suivie par neutralisation avec de l'alcali. Dans d'autres expériences le trichlorure d'arsenic a été arylé avec des arènediazocarboxylates de potassium dans l'acétone ou l'acétate d'éthyle et le mélange réactionnel a été traité d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec une solution de KOH pour obtenir $(\text{Ar}_2\text{As})_2\text{O}$. Notons encore que l'oxydation des arsines secondaires avec l'oxygène de l'air conduit également aux dérivés μ -oxo (80).

De nombreuses substances $(\text{R}_2\text{As})_2\text{O}$ ou $(\text{RR}'\text{As})_2\text{O}$ ont été préparées à l'aide des méthodes mentionnées ci-dessus. R, R' représentent différents restes alkyles ou aryles, substitués ou non (80). Les arsenoxanes halogénés tels que $\text{R}(\text{Cl})\text{As}_2\text{OAs}(\text{Cl})\text{R}$ ne nous sont pas connus. BANKS & COLL (81) ont décrits en revanche des composés hydroxy correspondants $\text{R}(\text{OH})\text{As}_2\text{OAs}(\text{OH})\text{R}$.

Les oxadiarsolanes-2,1,3 cycliques et leurs dérivés illustrent une catégorie particulière de composés μ -oxo de l'arsenic. On les obtient en général par hydrolyse de l'éthylènebis(organochloroarsine).



oxadiarsolane-2,1,3

diphényl-1,3 oxa-
diarsolane-2,1,3dihydro-1,3 benzoxa-
diarsolane-2,1,3

Mentionnons pour conclure quelques composés de l'arsenic à l'état d'oxydation +V. $R_3(I)AsOAs(OH)R_3$ (R = éthyle, phényle) se forme dans la réaction de R_3AsO avec le iodobutane. En chauffant du $(o-CH_3-C_6H_4)_3As$ avec du o-bromotoluène en présence du trichlorure d'aluminium, on obtient après traitement du mélange réactionnel avec une solution aqueuse de NaX (X = Br, I) du $(o-CH_3-C_6H_4)_3(X)AsOAs(OH)(C_6H_4-CH_3-o)_3$.

2.4.2. Antimoine

Les composés μ -oxo de l'antimoine sont moins nombreux que ceux de l'arsenic. Il est intéressant de constater que la plupart des arsenoxanes sont des composés de l'arsenic à l'état d'oxydation +III tandis qu'on rencontre les molécules avec l'entité Sb-O-Sb préférentiellement avec le métal à l'état d'oxydation +V.

Parmi les μ -oxo-bisstibines du Sb+III nous n'avons trouvé que quelques dérivés aryles $(Ar_2Sb)_2O$. (Ar = phényle, p-fluorophényle, p-chlorophényle, p-nitrophényle et tolyle). Les méthodes de préparation ressemblent à ceux des arsenoxanes correspondants. Des μ -oxo-bis(diarylstibines) sont accessibles par dismutation à 100°C des dérivés stiboso aromatiques $ArSbO$. La réaction du trichlorure d'antimoine avec des tétrafluoroborates d'arènediazonium dans l'éther fournit également du $(Ar_2Sb)_2O$.

Les composés μ -oxo de Sb +V sont avant tout des substances de formule $(R_3SbX)_2O$ (R = méthyle, éthyle, vinyle, propyle, butyle, cyclohexyle, benzyle, phényle et X = halogène, nitrate, perchlorate, sulphate). Des μ -oxo-bis(triorgano-halogéno-stibines), $(R_3SbX)_2O$, se forment à partir de R_3ShX_2 ou plus rarement à partir de $R_3Sb(OH)_2$ par hydrolyse avec de l'alcool aqueux ou à partir de $(R_3SbX)_2NH$ dans une atmosphère humide. Les composés μ -oxo de formule $(R_3SbNO_3)_2O$ ont été préparés par métathèse à partir de $(R_3SbX)_2O$ avec du nitrate d'argent en solution aqueuse, par traitement de R_3SbO avec de l'acide nitrique 60 % dans l'acétone, dans la réaction de R_3SbX_2 avec une solution alcoolique de nitrate d'argent ou par hydrolyse de $R_3Sb(NO_3)_2$ avec de l'alcool aqueux dans l'acétonitrile. Dans le cas de $(R_3SbClO_4)_2O$, la réaction de R_3ShX_2 avec du perchlorate d'argent est une méthode de synthèse tandis que $(Ph_3SbOSbPh_3)SO_4$ est le produit d'hydrolyse de Ph_3SbSO_4 (80).

Nous ne connaissons que trois exemples de composés secondaires du type $(R_2SbX_2)_2O$. KOLDITZ & COLL (82) sont arrivés au $(Ph_2SbCl)_2O$ en dissolvant Ph_3SbCl_2 dans du méthanol, TSUKERVANIK & SMIRNOV (83) ont trouvé du $[(PhCH_2)_2SbO]_2O$ après le traitement de $(PhCH_2)_2SbCl_3$ avec une solution de carbonate de sodium et McEWEN & COLL (84) ont synthétisé $(Ph_2SbO)_2O$ par chauffage à reflux de Ph_3SbO dans le p-xylène à l'air ou en hydrolysant du Ph_2SbCl_3 ou $(Ph_2SbCl_2)_2O$ dans un milieu alcalique.

MOFFET & COLL (85) ont décrit le composé μ -oxo-bis(tétraphénylantimoine) obtenu par chauffage de Ph_4SbOH à $110^\circ C$.

2.4.3. Bismuth

Les premiers composés μ -oxo de bismuth ont été décrits seulement en 1971 par GOEL & COLL (86), (87).

Ces auteurs ont réussi à préparer une série de dérivés du μ -oxo-bis(triphénylbismuth), $(\text{Ph}_3\text{BiOBiPh}_3)_2\text{Y}_2$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{OCN}, \text{CF}_3\text{COO}$). Pour obtenir les produits avec $\text{Y} =$ halogène, on traite une solution de dichlorure respectivement dibromure de triphénylbismuthine dans l'acétone avec une solution méthanolique d'hydroxyde de sodium, si Y signifie perchlorate ou nitrate on additionne une solution aqueuse de AgClO_4 ou AgNO_3 au dichlorure de triphénylbismuthine dans du benzène respectivement de l'acétone et dans le cas du cyanate ou trifluoroacétate l'agitation pendant plusieurs heures d'un mélange de AgOCN respectivement AgOCCF_3 avec $(\text{Ph}_3\text{BiCl})_2\text{O}$ dans l'acétone conduit au composé μ -oxo désiré. Pour $(\text{Ph}_3\text{BiClO}_4)_2\text{O}$ la structure a été déterminée par une analyse aux rayons-X. Les atomes BiOBi forment un angle de 142° (86).

2.5. Composés μ -oxo des éléments du troisième groupe principal

2.5.1. Aluminium

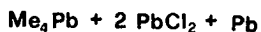
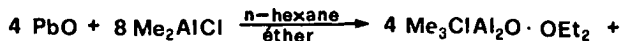
Pour arriver aux tétra-alkyldialuminoxanes, des chercheurs russes ont accompli l'hydrolyse contrôlée de R_3Al ($\text{R} = i$ -butyle, hexyle, octyle, i -nonyle) par le transfert lent d'eau dans un courant d'azote (88) ou dans l'éther (89) à une solution refroidie à -40°C d'organoaluminien. STORR & COLL (90) ont étudié d'une manière quantitative l'hydrolyse partielle du triéthylaluminium par la vapeur d'eau effectuée dans le benzène à 5°C . Ils ont ainsi obtenu le μ -oxo-bis(diéthylaluminium).



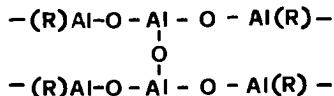
Récemment RAZUVAEV & COLL (91) ont proposé une autre méthode d'hydrolyse contrôlée. Ils ont agité un mélange de trialkylaluminium avec du sulfate de cuivre pentahydraté dans un solvant aromatique à température ambiante :



Les méthodes de synthèse mentionnées ci-dessus peuvent, si l'on prend R_2AlY ou $RAly_2$ ($Y =$ chlorure, éthoxy), donner des dérivés chlorés ou alcoxylés des aluminoxanes. Pour les dérivés halogénés, BOLESZAWSKI & COLL (92) ont proposé une méthode utilisant l'oxyde de plomb :

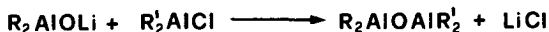


Le rapport organoaluminien : eau doit être égal à 2 : 1 dans toutes les réactions d'hydrolyse. L'hydrolyse contrôlée avec plus d'eau donne un polymère $\{O-Al(R)\}_n$. Différents produits peuvent se former selon la valeur de n et le genre des groupes finaux $[-R, -Al(OH)_2]$ ou selon des ramifications éventuelles dans la chaîne, par exemple :



La réaction du trialkylaluminium avec de l'hydroxyde de sodium ou de lithium dans le rapport 1 : 1 conduit à R_2AlOM ($M = Na, Li$) (93). Ces dialkylaluminates de sodium ou de lithium réagissent selon TANI (94) et UYAMA (95) avec le chlorure de dialkylaluminium pour donner le composé μ -oxo.

Cette nouvelle voie de synthèse permet d'obtenir des composés mixtes de formule "asymétrique" $R_2AlOAlR'_2$.



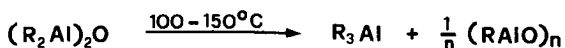
(R = méthyle, éthyle, i-butyle).

Du μ -oxo-bis(diéthylaluminium) se forme facilement lors de la réaction de l'hydrure de diéthylaluminium avec le N-oxyle de trialkylamine (96):



Différents auteurs ont observé la formation des dialuminoxanes comme produit secondaire dans nombre de réactions. En général ils n'ont pas isolé le composé μ -oxo. Des composés carbonyles donnent avec du $(R_2Al)_2S$ (97) ou $R_2AlNR'_2$ (98) du $(R_2Al)_2O$. On trouve $(Et_2Al)_2O$ dans la réaction de l'anhydride succinique avec Et_2AlNMe_2 (99). ZIEGLER & COLL ont observé entre autre la formation de tétraéthylaluminoxanes au cours des études de réactivité des composés de triéthylaluminium avec du CO_2 (100) et du NaOH anhydre (101). Si l'on fait réagir du triméthylaluminium avec de l'oxyde de plomb, on obtient à côté du tétraméthylplomb et du plomb du μ -oxo-bis(diméthylaluminium).

Les dialuminoxanes sont des liquides visqueux, incolores, extrêmement sensibles à l'air et à l'humidité, solubles dans les hydrocarbures et les éthers. Ils se présentent sous la forme trimères en solution benzénique. Ces composés subissent une dismutation pour donner du trialkylaluminium et un produit polymère à des températures plus élevées que $100^\circ C$ sous vide, mais ils supportent la distillation moléculaire.



Les dialuminoxanes se révèlent d'excellents catalyseurs pour la polymérisation isotactique d'acétaldéhyde (93). Les aluminoxanes polymères ont également trouvé des applications comme catalyseurs, particulièrement pour la polymérisation des époxydes (94). De plus ces composés sont des composants dans les systèmes de catalyseur pour la polymérisation des oléfines (102).

2.5.2. Gallium, Indium et Thallium

On suppose qu'il se forme de l'hydroxyde de dialkylaluminium comme produit intermédiaire lors de l'hydrolyse des trialkylaluminiums. R_2AlOH ne peut pas être isolé mais réagit tout de suite pour donner $R_2AlOAlR_2$. Les homologues de l'indium se comportent différemment. L'action de l'eau sur les composés de trialkylindium à température ambiante diffère selon le reste alkyle. Seul un groupe éthyle est éliminé lors de la réaction de l'eau avec le triéthylindium et il se forme l'hydroxyde de diéthylindium, Et_2InOH (103) tandis que dans la même réaction avec le triméthylindium l'oxyde de méthylindium, $MeInO$ est obtenu (104). La désalkylation est complète si l'on chauffe le mélange réactionnel.

L'oxydation de triméthylindium à basse température (104) ou en solution benzénique (105) conduit au μ -oxo-bis(diméthylindium).

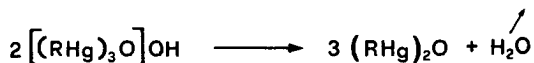


NESMEYANOV & COLL (106) sont arrivés à $[(CpFeC_5H_4)_2Tl]_2O$ après avoir hydrolysé du $(CpFeC_5H_4)_3Tl$. Les mêmes auteurs ont préparé du $[(CpFeC_5H_4)BuTl]_2O$ à partir de $CpFeC_5H_4Li$, $TlCl$ et BuI suivi par l'hydrolyse.

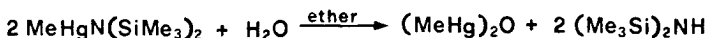
Aucun composé μ -oxo du gallium ne nous est connu.

2.6. Composés μ -oxo d'autres métaux

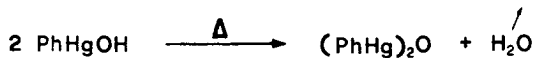
Lorsque SLOTTA & JACOBI (107) ont traité du bromure d'alkylmercure avec du KOH méthanolique, ils pensaient à la formation de l'hydroxyde d'alkylmercure. Mais en fait cette réaction donne un mélange de $[(\text{RHg})_3\text{O}]\text{OH}$ et $(\text{RHg})_2\text{O}$. Les hydroxydes et les oxydes d'organomercure sont difficiles à isoler à l'état pur parce qu'ils sont convertibles par perte ou gain d'eau. Selon GRDENIC & ZADO (108) il est possible de déshydrater les mélanges obtenus par distillation azeotrope avec du toluène ou par chauffage sous vide. Ainsi ils sont arrivés aux composés du type $(\text{RHg})_2\text{O}$ où R = méthyle, éthyle, propyle, butyle.



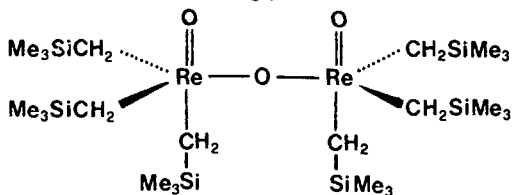
Le μ -oxo-bis(méthylmercure) se forme également lors de la réaction des quantités stoechiométriques de méthylmercure-bis(triméthylsilyl)amine avec de l'eau dans l'éther à température ambiante (109).



BLOODWORTH (110) a traité de l'acétate de phénylmercure dans le benzène avec une solution d'hydroxyde de sodium 5-10 %. Il a obtenu de l'hydroxyde de phénylmercure. Par chauffage à 100°C sous 0,05-0,3 mmHg ce produit s'est transformé en μ -oxo-bis(phénylmercure).



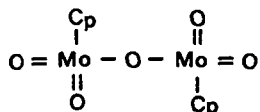
L'addition de trois équivalents de chlorure de triméthylsilylméthylmagnésium en solution étherée à une suspension de $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ dans l'éther : -78°C donne du μ -oxo-bis[oxo-tris(triméthylsilylméthyl)rhénium]. Le même produit se forme si une solution étherée de $[\text{ReO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ est exposée à une atmosphère de NO à -76°C (111).



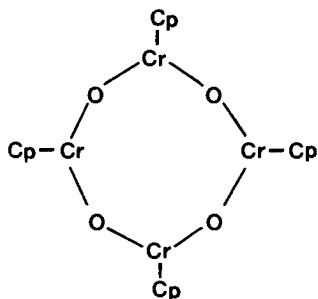
L'hydrolyse des trihalogénures d'aryltellurium dans un milieu alcalin donne $\text{ArTeO}(\text{OH})$. L'acidification du mélange réactionnel avec de l'acide acétique dilué conduit à $(\text{ArTeO})_2\text{O}$ ($\text{Ar} = p\text{-éthoxyphényle}$) (112).

DOUGLAS & GREEN (113) ont synthétisé un composé μ -oxo du niobium en oxydant une suspension de dichlorure de dicyclopentadiénylniobium dans l'acide chlorhydrique concentré. Des cristaux de $[(\text{Cp}_2\text{NbCl})_2\text{O}] (\text{BF}_4)_2$ ont précipité après addition de l'acide tétrafluoroborique 40 % et refroidissement.

L'oxydation avec l'oxygène moléculaire en solution chloroformique de $(\text{CpMoO}_2)_2$ en présence de lumière ou l'oxydation de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ sous rayonnement UV donne facilement du tétra-oxo- μ -oxo-dicyclopentadiényl-dimolybdène (114).



De l'oxyde de cyclopentadiénylchrome tétramère $(\text{CpCrO})_4$ a été préparé en transformant du Cp_2Cr avec O_2 dans le rapport molaire 1:0,5 dans le benzène ou le cyclohexane. Un produit bleu-violet a été obtenu après sublimation et recristallisation dans le benzène. Le composé est bien soluble dans les solvants organiques et sensible à l'air. La spectroscopie infrarouge a permis de conclure que la molécule forme un anneau non-planaire avec des chaînons "CpCr" et "O" alternants (115).



2.7. Discussion et conclusions

L'étude bibliographique montre que l'on trouve des composés μ -oxo organométalliques avant tout parmi les éléments des groupes IVA, IVB et VA. A part quelques exemples de l'aluminium et du mercure, ce type de composé est rare parmi les autres métaux. De plus on ne connaît que peu d'organométalloxanes avec deux métaux différents liés par un pont oxygène.

Dans la plupart des cas c'est l'hydrolyse des composés organométalliques qui conduit au composé μ -oxo. On peut supposer que le métalloxane est obtenu par l'intermédiaire de l'hydroxyde d'organométallique. Certains métaux, tel que le germanium et l'étain, ont des hydroxydes stables et isolables. Les synthèses peuvent être exécutées en solution aqueuse et sont simples car les produits sont peu délicats. Par chauffage, on peut transformer ces hydroxydes en composés μ -oxo. Dans d'autres cas, comme par exemple l'aluminium, le titane et le zirconium, l'hydroxyde intermédiaire réagit tout de suite pour donner l'organométalloxane. Dans ce cas, il ne faut pas seulement doser l'eau, mais aussi exécuter l'hydrolyse lentement et avec précaution. Les composés μ -oxo ainsi obtenus, sensibles à l'humidité, sont conservés sous azote. Avec un excès d'eau, il se forme des oligomères ou polymères, moins sensibles.

L'oxydation est souvent une bonne méthode pour la préparation des métalloxanes. Comme les composés de dicyclopentadiényle du titane sont très résistants à l'hydrolyse, la réduction en composé du titane III suivi par l'oxydation est la meilleure voie de synthèse. L'hydrolyse contrôlée ne suffit pas et le traitement avec des solutions alcalines détruirait les liaisons titane-cyclo-pentadiényle.

Les composés μ -oxo des éléments des groupes IVA et VA sont beaucoup plus stables. Ils sont par conséquent mieux étudiés et on connaît de nombreuses méthodes différentes de synthèse. L'alkylation ou l'arylation des substances μ -oxo-non-organo-métalliques est une méthode rarement appliquée pour la préparation des organométalloxanes.

Durant les vingt dernières années, un grand nombre de composés μ -oxo de monocyclopentadiényle et dicyclopentadiényle du titane, zirconium et hafnium ont été mentionnés, mais beaucoup parmi eux n'ont pas été isolés ou complètement caractérisés et souvent leur existence a seulement pu être supposée (12), (16), (17), (18), (21), (47), (57), (61). Ainsi les produits $(Cp_2TiY)_2O$ ($Y = CN, NCO, NCS, SCN, N_3$) et $(Cp_2ZrCH_3)_2O$ ont seulement été observés comme produit secondaire. Souvent les auteurs n'ont pas obtenu les substances pures et ils les ont caractérisées uniquement à l'aide d'une bande large à 700-750 cm dans le spectre infrarouge (M-O-M). $(IndH_4TiCl_2)_2O$ a été détecté en solution par la spectroscopie RMN, mais il n'a pas pu être isolé car l'hydrolyse a conduit au tétramère.

II. RECHERCHE ENTREPRISE

3. FORMATION DU μ -OXO-BIS(TRIBENZYLITANE)

3.1. Hypothèses

La formation du μ -oxo-bis(tribenzyltitane) nécessite l'apport d'oxygène, dont la provenance donne lieu à plusieurs hypothèses :

a) On peut envisager notamment l'intervention du solvant, l'éther diéthylique, puisque toutes les opérations de synthèses et le chauffage à reflux du tétrabenzyltitane ont lieu sous azote. Il est en effet connu que certains composés organométalliques comme par exemple les alkyl- ou aryllithiens peuvent cliver l'éther (116). THIELE & SCHÄFER (117) ont observé la formation du diéthérate de dibenzyl-diéthoxytitane dans une solution étherée de tribenzyltitane à 0-20°C. Ils ont admis qu'une liaison C-O de l'éther subit une rupture. La formation d'un composé μ -oxo du tungstène implique d'après BRITNELL & COLL (118) l'abstraction d'un oxygène d'un éther :



A la lumière de ces travaux il ne serait donc pas exclu que l'éther participe à la formation de $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$.

b) Précédemment (§2.1.4) nous avons mentionné la préparation de μ -oxo-bis(trichlorotitane) par hydrolyse contrôlée de tétrachlorure de titane.

Cette méthode montre la facilité de la formation de $(\text{Cl}_3\text{Ti})_2\text{O}$.4 dioxanne par action d'un peu d'eau. On peut donc imaginer qu'une faible quantité de tétrachlorure de titane utilisé pour la synthèse du tétrabenzyltitane a été hydrolysée par des traces d'humidité pour donner $\text{Cl}_3\text{TiO}(\text{TiCl}_3)$. L'alkylation de cette molécule par le dibenzylmagnésium mènerait au μ -oxo-bis(tribenzyltitane), lequel cristalliserait sur les parois du récipient lors du chauffage à reflux.

c) Plusieurs auteurs ont constaté, en travaillant sous atmosphère inerte avec des solvants et réactifs séchés, la formation des composés μ -oxo en manipulant des substances facilement hydrolysables tel que CpTiCl_3 (5), (119), $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ (11), Cp_2ZrCl_2 (47), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OEt})\text{Cl}$ (52), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (55), etc. L'eau qui a pu entrer en contact malgré toutes les précautions a été la cause des transformations de ces composés pour donner respectivement des titanoxanes ou des zirconoxanes. Il est tout à fait plausible que le μ -oxo-bis(tribenzyltitane) se forme d'une manière analogue par hydrolyse du tétrabenzyltitane.

d) Nous avons mentionné au cours de l'étude bibliographique que des composés μ -oxo sont souvent formés par oxydation avec l'oxygène de l'air. Parmi les composés de titane nous rappelons par exemple la synthèse de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ (§2.1.2.) et $(\text{Cl}_3\text{Ti})_2\text{O}$.4 pyridine (§2.1.4.). Pour préparer le tétrabenzyltitane il est satisfaisant de travailler sous atmosphère inerte à l'aide des récipients du type Schlenk bien que l'exclusion des traces d'air ou d'humidité ne peut pas être totalement garantie. De petites quantités de tribenzyltitane III pourraient se former pendant la synthèse ou pendant le chauffage à reflux. Le $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$ réagirait tout de suite avec l'oxygène moléculaire et donnerait du μ -oxo-bis(tribenzyltitane).

3.2. Chauffage à reflux du tétrabenzyltitane dans l'éther et dans le pentane

Pendant le chauffage à reflux du tétrabenzyltitane dans l'éther, du μ -oxo-bis(tribenzyltitane) se dépose sur les parois du ballon à environ 2-5 mm du niveau du solvant sous forme d'une couronne de cristaux rouge-brun de forme carrée à rectangulaire.



figure 7: couronne de cristaux de μ -oxo-bis(tribenzyltitane).

Le produit est très sensible à l'air. Il se décompose entre 110° - 120° C. Le produit de décomposition noir fond à 124° - 126° C.

ROULET (1) avait déjà constaté que la cristallisation du μ -oxo-bis(tribenzyltitane) ne se produit pas systématiquement lors de tous les essais. Des conditions purement extérieures influencent le succès d'une cristallisation. Le ballon doit plonger suffisamment profondément dans le bain-marie c'est-à-dire le niveau de la solution de tétrabenzyltitane doit être au moins 1 cm au-dessous du niveau du bain d'eau. L'éther a tendance à adhérer à la paroi du ballon. Dans nos expériences, le film de solution s'est élevé à environ 0,5 cm, dans des ballons ronds de 1 l, au-dessus du niveau. Arrivé à cette hauteur, une partie de la solution s'écoule en retour et une autre partie s'évapore sous l'effet de la chaleur, ce qui fait apparaître un anneau brun de solution d'organotitane.

Grâce à l'évaporation la concentration augmente ce qui permet la cristallisation du $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$ moins soluble. Il n'y a pas de formation d'anneau brun si le niveau du bain-marie est au-dessous de celui de la solution. Dans ce cas-là la paroi du ballon n'est pas assez chaude et l'évaporation de l'éther n'est pas suffisante pour permettre la cristallisation.

La propriété du solvant d'adhérer à la paroi du ballon est une condition pour obtenir une couronne de cristaux de μ -oxo-bis(tribenzyltitane). En effet le phénomène ne se produit pas lors du chauffage à reflux, pendant deux jours, d'une solution de tétrabenzyltitane dans du pentane. ROULET (1) n'avait d'ailleurs pas non plus obtenu de cristaux dans ces conditions.

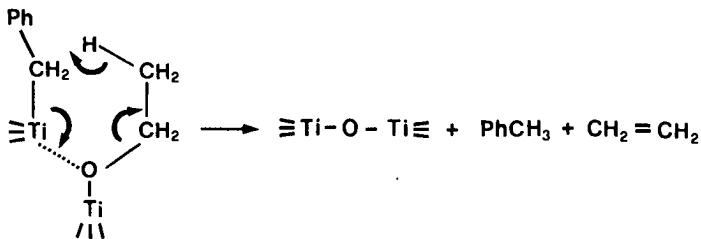
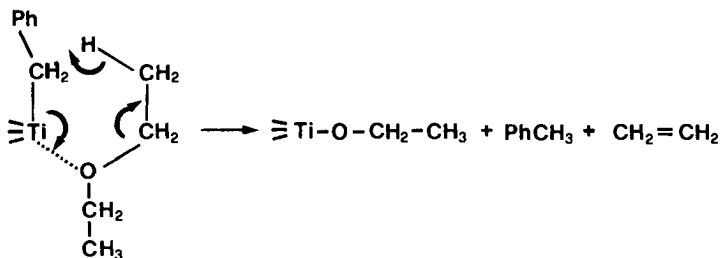
Nous avons tenu le bain de préférence entre 37-39°C et évité de chauffer à plus de 40°C car l'évaporation trop forte peut faire précipiter du tétrabenzyltitane.

La concentration de la solution paraît jouer un rôle important: des solutions de concentration 0,03 molaire ou plus élevée ne donnent pas de cristaux ou sinon très peu. Une concentration faible: 0,005 M n'est pas adéquate, en revanche, avec des solutions 0,01 M nous avons toujours obtenu le composé μ -oxo. Par exemple, il est intéressant de relever qu'à partir d'une même préparation de tétrabenzyltitane, la solution 0,01 M a permis l'isolement de μ -oxo, alors que la solution 0,03 M n'a pas permis la cristallisation de celui-ci¹⁾. Lorsque la concentration est trop élevée, du tétrabenzyltitane précipite sur la paroi du ballon et forme une croûte brun foncé au-dessus du niveau de liquide après un chauffage à reflux de deux jours.

1) détails cf. partie expérimentale

Tous les essais avaient été entrepris avec du tétrabenzyltitane préparé selon la méthode de JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET (120) dans le pentane comme solvant. Dans la plupart des cas, nous avons évaporé la solution à sec, dissous le résidu dans l'éther, filtré et chauffé à reflux. En opérant avec du tétrabenzyltitane recristallisé dans du pentane, nous avons aussi observé la formation de cristaux de μ -oxo. Toutefois dans ce cas la concentration de 0,03 molaire n'était pas adéquate; en revanche, le titanoxane a cristallisé avec des solutions de concentration 0,006 et 0,021 molaire chauffées à reflux.

La participation de l'éther pourrait s'expliquer par le mécanisme électronique concerté suivant :



Un tel processus libérerait de l'éthylène, lequel pourrait soit s'échapper du milieu réactionnel, soit se polymériser. Toutefois il est à souligner que nous n'avons jamais mis en évidence la présence de l'oléfine.

3.3. Chauffage du tétrabenzyltitane dans l'éther dioctylique

Si un tel mécanisme avait lieu aussi avec un éther de masse moléculaire plus élevée, l'oléfine formée pourrait être décelée plus aisément. Dans cette optique nous avons chauffé une solution de tétrabenzyltitane de 0,023 M à 37°C durant deux jours. Après hydrolyse nous n'avons toutefois pas trouvé soit de l'alcène supposé soit de l'octanol-1.

3.4. Investigations à l'aide de la spectroscopie RMN

L'absence de toute cristallisation n'est pas le signe qu'il n'y ait pas de μ -oxo-bis(tribenzyltitane) dans le milieu; c'est la raison pour laquelle nous avons cherché à caractériser ce composé dans le milieu par la spectroscopie RMN.

Les spectres RMN du tétrabenzyltitane sont habituellement enregistrés dans le d_3 -toluène ou d_6 -benzène. Nous avons essayé de dissoudre des cristaux de μ -oxo-bis(tribenzyltitane) dans le d_3 -toluène et avons constaté lors de plusieurs essais que la solubilité est trop faible pour l'enregistrement du spectre. La solubilité dans le sulfure de carbone est en revanche suffisante.

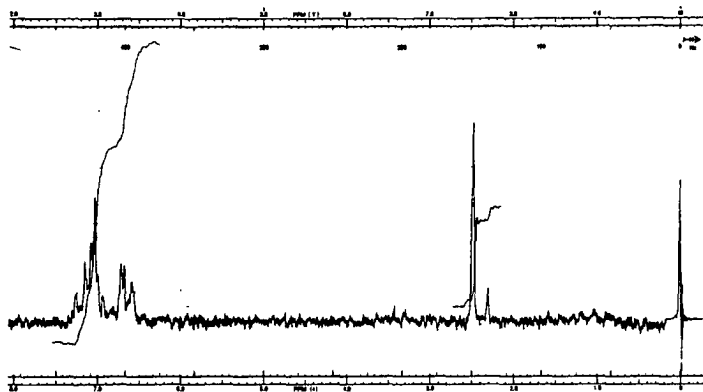


fig. 8: spectre RMN du μ -oxo-bis(tribenzyltitanium) dans le CS_2 à 37°C .

Le singulet à 2,48 ppm est à attribuer aux protons méthylène, le multiplet à 6,65 ppm aux protons en ortho et celui à 7,05 ppm aux protons méta et para. Le petit pic à 2,28 ppm provient d'une trace de toluène²⁾. Les cristaux ont été contrôlés par une analyse aux rayons X et ont été identifiés comme composé μ -oxo.

Nous avons obtenu le même spectre dans trois autres essais. Dans un cas nous avons enregistré le spectre à nouveau six heures plus tard. Le signal à 2,48 ppm était un peu plus petit tandis que le pic du toluène à 2,28 ppm a légèrement augmenté. Nous avons constaté de cette manière que le CS_2 est suffisamment inerte. Si l'on enregistre le spectre tout de suite après la préparation du tube RMN, ce solvant est un moyen pratique et bon marché³⁾.

2) Nous avons enregistré un spectre de référence du toluène dans le CS_2 .

3) ROULET (1) donne les valeurs suivantes pour $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$: 2,32 ppm (singulet) et 7,22 ppm (multiplet) dans le d_8 -toluène.

Par comparaison nous avons aussi enregistré le spectre RMN du tétrabenzyltitane dans le CS_2 :

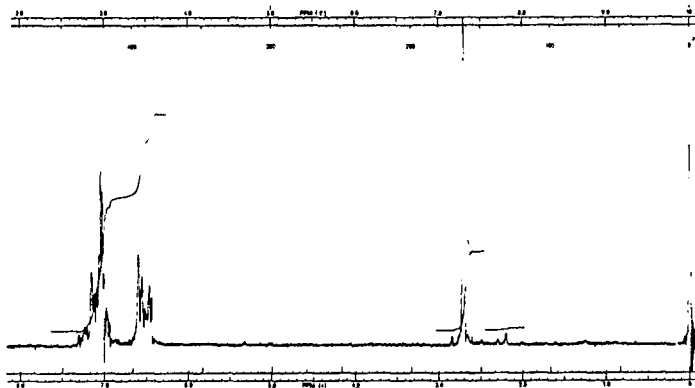


fig. 9: spectre RMN du tétrabenzyltitane dans CS_2 à $37^\circ C$.

Il apparaît également que CS_2 est aussi suffisamment inerte. Nous avons à 2,70 ppm le singulet des protons méthylènes, à 6,52 ppm le multiplet des H en ortho et à 7,10 ppm celui des H en para et méta. Rappelons les valeurs dans le d_8 -toluène: 2,79; 6,61 et 7,10 ppm.

Nous avons comparé également les spectres RMN du tétrabenzyltitane avant et après chauffage à reflux en solution étherée pendant deux jours (figure 10 et 11)⁴⁾.

4) détails cf. partie expérimentale.

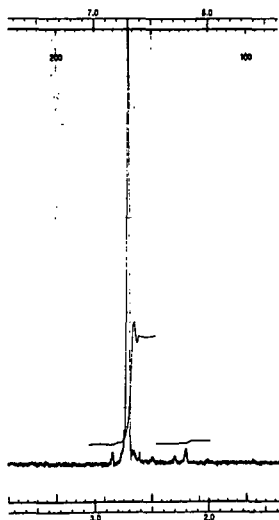


fig. 10: spectre RMN de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ (dans CS_2 à 37°C) avant chauffage à reflux.

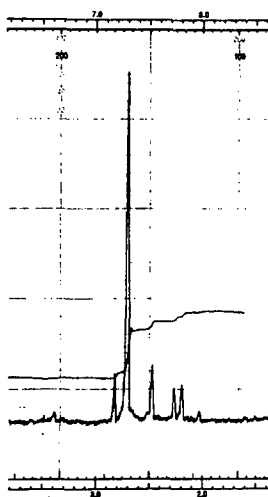


fig. 11: spectre RMN de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ (dans CS_2 à 37°C) après chauffage à reflux* *)

Le composé μ -oxo n'est donc pas déjà présent avant le chauffage. Après le chauffage à reflux nous trouvons à côté du signal du tétrabenzyltitane un pic à 2,48 ppm attribué à μ -oxo-bis(tri-benzyltitane). De plus nous identifions à 2,83 ppm le singulet des protons méthylènes du dibenzyle⁵⁾ et à 2,28 ppm celui des protons méthyles du toluène. Le signal à 2,20 ppm provient d'une substance que nous ne connaissons pas (fig.11). Après cinq jours à température ambiante, cette dernière solution dans CS_2 a évolué avec formation de dibenzyle et de toluène (signaux à 2,83 ppm et 2,28 ppm dans la figure 12) comme le tétrabenzyltitane lui-même et le μ -oxo pur. Le pic à 2,20 ppm a disparu, il doit donc correspondre à un signal d'un intermédiaire organométallique.

5) pour comparer nous avons enregistré un spectre de référence du dibenzyle dans le CS_2 .

**) des cristaux de $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$ se sont formés dans cette expérience.



fig. 12: spectre RMN de la fig. 11, 5 jours plus tard

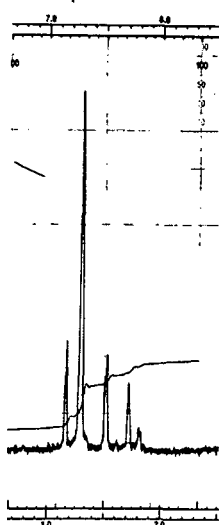


fig. 13: spectre RMN (CS_2 , 37°C) de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ chauffé à reflux.*

Relevons que le μ -oxo-bis(tribenzyltitane) est présent dans une solution étherée qui a été chauffée, même si celui-ci n'a pas cristallisé (figure 13), et fait important il en est également présent dans une solution étherée qui a été laissée à température ambiante pendant deux jours.

D'une façon analogue nous relevons que le composé μ -oxo se forme aussi en solution pentanique, soit par chauffage à ébullition pendant deux jours (figure 14), soit par conservation à température ambiante, soit à basse température (-27°C) pendant le même laps de temps (figure 15). Le signal du produit secondaire à 2,20 ppm est relativement plus important dans ce solvant. Par ailleurs, il apparaît en outre un autre signal à 2,36 ppm.

*) Nous n'avons pas obtenu des cristaux de $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$ dans cette expérience.

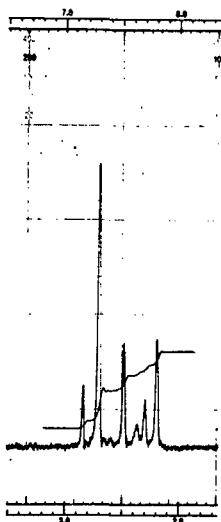


fig. 14: spectre RMN de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ dans CS_2 à 37°C (après chauffage à reflux dans le pentane)

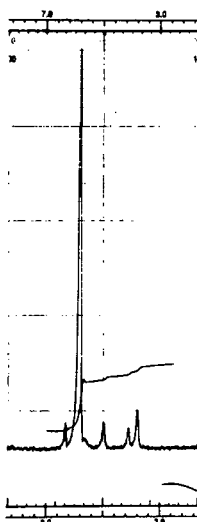


fig. 15: spectre RMN de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ dans CS_2 à 37°C (après avoir laissé deux jours dans le pentane à -27°C)

En résumé nous pouvons admettre d'une part que la transformation du tétrabenzyltitane en μ -oxo n'est nullement liée à l'intervention de l'éther et d'autre part que ce processus paraît indépendant de la température.

3.5. Réactions de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxanne avec du chlorure de benzylmagnésium.

Les investigations qui précèdent (§3.4.) ont toutes été conduites à partir de tétrabenzyltitane recristallisé. Or, nous avons relevé dans nos hypothèses (§3.1.b) la possibilité de la présence dans notre tétrachlorure de titane de départ du composé $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3$ provenant d'une hydrolyse partielle. Ce dernier peut mener théoriquement par alkylation au μ -oxo-bis(tribenzyltitane).

L'addition de PhCH_2MgCl à $(\text{Cl}_3\text{Ti})_2\text{O}$.4 dioxanne conduit à une solution brun-rouge. La valeur du rapport Ti : toluène suggère la formation exclusive de tétrabenzyltitane, hypothèse qui est d'ailleurs vérifiée par l'étude du spectre RMN. Ce spectre montre qu'il s'est formé en outre du dibenzyle et du toluène.

Dans certaines conditions, nous avons trouvé des traces de μ -oxo-bis(tri-benzyltitane); toutefois les quantités obtenues sont sans rapport avec la quantité de $(\text{Cl}_3\text{Ti})_2\text{O}$ engagée. Il est donc peu probable que notre composé μ -oxo soit formé par cette voie.

3.6. Réactions de tétrabenzyltitane avec de l'eau

Comme maints titanoxanes tels $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$, $(\text{Cl}_3\text{Ti})_2\text{O}$.4 dioxanne et $[(\text{RO})_3\text{Ti}]_2\text{O}$ sont synthétisés par hydrolyse contrôlée, il nous a paru intéressant d'étudier des réactions analogues avec le tétrabenzyltitane (c.f. § 2.1.).

L'addition d'eau à une solution de tétrabenzyltitane⁶⁾ fait précipiter une poudre brune. Celle-ci est pratiquement insoluble dans le pentane, l'éther et le disulfure de carbone et se décompose immédiatement au contact de l'air. Les résultats d'analyse varient d'un essai à l'autre: ce précipité ne contient que des traces de titane III, entre 20-25 % de titane IV et environ 0,5-1,5 mmoles de toluène par ions-mg de titane.

6) rapport molaire $\text{H}_2\text{O} : (\text{PhCH}_2)_4\text{Ti} = 1:2$

La sensibilité à l'air et la présence de toluène nous autorisent à conclure qu'il s'agit d'une substance organométallique. Le pourcentage pondéral de titane dans le tétrabenzyltitane est de 11,6 % et dans un composé inorganique tel que TiO_2 de 60 %. Avec un pourcentage de 20-25 % il ne s'agit probablement pas d'un composé purement inorganique. A cause de l'insolubilité nous supposons que la poudre doit être un oligomère, polymère ou un mélange de ceux-ci, éventuellement avec des produits inorganiques. Dans différents travaux sur des composés polymères de titane (14), (21), (28), (33), (36) les auteurs n'ont pas non plus obtenu de résultats d'analyse reproductibles. Ce fait n'est pas étonnant vu les variations de ramification dans les polymères et de composition des mélanges possibles.

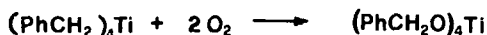
Après l'addition de H_2O au $(PhCH_2)_4Ti$ le mélange réactionnel garde sa couleur brun-rouge. Nous avons pensé qu'une grande partie de tétrabenzyltitane est restée inchangée dans la solution. En effet le rapport titane : toluène a été 1 : 4,1 et la recristallisation dans du pentane nous a permis d'isoler du tétrabenzyltitane pur.

Lors de nos expériences, l'eau a réagi avec plus d'une liaison Ti-C de la molécule $(PhCH_2)_4Ti$. Le rapport eau : tétrabenzyltitane est égal à 1 : 2 c'est-à-dire pour huit restes benzyle il y a deux atomes d'hydrogène. C'est la raison pour laquelle une certaine partie de $(PhCH_2)_4Ti$ n'est pas attaquée et qu'on le retrouve à la fin. Même si nous avons additionné l'eau très lentement les conditions de notre hydrolyse contrôlée n'ont pas été suffisamment douces.

3.7. Discussion et conclusions

L'intervention d'une trace d'air atmosphérique dans la formation du composé μ -oxo à partir du tétrabenzyltitane IV doit être exclue.

Nous n'avons même pas formulé une telle hypothèse puisque d'après BOUSTANY & COLL (121) l'oxygène s'insère dans la liaison titane-carbone pour former du tétrabenzoxytitane.



Il est douteux que le μ -oxo-bis(tribenzyltitane) soit le produit d'oxydation du tribenzyltitane III formé éventuellement pendant le chauffage à reflux. THIELE & SCHÄFER (117) ont obtenu du tribenzyltitane III en solution étherée à -30°C . Ils ont montré qu'il n'est stable qu'à basse température et qu'il se décompose entre $0-20^\circ\text{C}$. Basés sur ces travaux, nous concluons à l'absence de tribenzyltitane dans les solutions chauffées à reflux. L'hypothèse énoncée au paragraphe 3.1.d ne convient donc pas.

Lorsque nos expériences sur la formation du μ -oxo-bis(tribenzyltitane) étaient déjà terminées BEILIN & COLL (122) ont publié une autre synthèse du tribenzyltitane III. D'après ces auteurs le produit est stable pendant plusieurs semaines à 20°C ce qui est en contradiction avec les résultats de THIELE & SCHÄFER⁷⁾.

Dans les différentes expériences où nous avons chauffé à reflux des solutions étherées de tétrabenzyltitane, la quantité de cristaux de μ -oxo-bis(tribenzyltitane) a fortement varié d'un essai à l'autre. Nous avons engagé habituellement 3 à 7 mmoles (environ 1 à 3 g) de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ et obtenu entre 50-300 mg de composé μ -oxo⁸⁾.

7) Notons que BEILIN & COLL ont trouvé le signal des protons méthylènes du $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$ à 2,095 ppm dans le $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$. Or, les protons méthyles du toluène ont également leur signal à 2,1 ppm.

8) ROULET (1) donne un rendement de 500-1000 mg à partir de 10 mmoles de tétrabenzyltitane.

Il ne s'est pas chaque fois formé davantage de $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$ lorsque nous sommes partis d'une quantité plus grande de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$. Ainsi nous avons obtenu par exemple dans un essai avec 5,2 mmoles de tétrabenzyltitane environ 100 mg de titanoxane, dans un autre avec 3,8 mmoles environ 160 mg. Cette irrégularité se comprend d'une part par de nombreuses influences extérieures sur la cristallisation et d'autre part elle est un argument pour la formation du composé μ -oxo par l'intermédiaire d'impuretés entrées d'une manière incontrôlable dans l'atmosphère inerte.

Nous constatons un certain parallélisme entre nos réactions du tétrabenzyltitane avec de l'eau et le travail de PETERSEN (55). Chez lui du $(\text{Cp}_2\text{ZrSPh})_2\text{O}$ a cristallisé sur la paroi d'un tube Schlenk à partir d'une solution benzénique de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SPh})_2$ en l'espace d'une semaine à cause de traces d'eau dans le gaz inerte. Lorsqu'il a répété l'expérience en laissant agir un courant d'azote humide pendant quelques heures un résidu insoluble a précipité.

En résumé nous pouvons affirmer que le μ -oxo-bis(tribenzyltitane) n'est pas déjà présent avant le chauffage à reflux et que l'atome d'oxygène ne provient pas de l'éther. L'eau doit être responsable de la formation du composé μ -oxo. Tant que les connaissances sur le tribenzyltitane III sont contradictoires et peu claires, il est difficile de se prononcer sur le rôle de l'oxygène.

4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE QUELQUES COMPOSÉS DU TYPE $(Cp_2TiR)_2O$

De manière générale les composés $Cp_2Ti(R)Cl$ (R = alkyle ou aryle) sont synthétisés à partir de Cp_2TiCl_2 et des réactifs de Grignard (123). Nous avons tenté de procéder par analogie pour l'alkylation de $Cp_2(Cl)TiOTi(Cl)Cp_2$. Il s'avère toutefois que le réactif de Grignard provoque la rupture de la liaison Ti-O (4.1.). En revanche, sous certaines conditions, l'alkylation par les organolithiens a permis d'obtenir des composés désirés.

4.1. Essais d'alkylation avec le réactif de Grignard

Des essais d'alkylation avec le chlorure de benzylmagnésium n'ont pas abouti. Après réaction dans l'éther, on retrouve le produit de départ non-réagi. Un essai analogue dans le tétrahydrofurane donne un mélange de plusieurs dérivés de cyclopentadiényles parmi lesquels nous n'avons pu identifier avec certitude que le produit de départ.

Selon WATERS & MORTIMER (123) le composé $Cp_2Ti(CH_2Ph)Cl$ est beaucoup moins stable que les autres représentants du type $Cp_2Ti(R)Cl$. Parmi les composés μ -oxo $(Cp_2TiR)_2O$, le dérivé benzylrique pourrait donc être par analogie également moins stable. Les composés analogues de zirconium $Cp_2(Ar)ZrOZr(Ar)Cp_2$ [Ar = phényle, p-tolyle (43)] sont connus, nous avons donc tenté d'opérer avec des arylmagnésiens.

En travaillant avec le diphénylmagnésium et $(Cp_2TiCl)_2O$ dans le tétrahydrofurane, nous avons observé la formation de $Cp_2Ti(Ph)Cl$.

Il s'agit de longues aiguilles jaune-orange⁹⁾ possédant un point de fusion de 120°C, avec décomposition¹⁰⁾. Le spectre RMN (CDCl₃) présente des signaux à 6,35 ppm (cyclopentadiényles) et 6,88 ppm (phényle) avec un rapport d'intégrales de 2:1¹⁰⁾. La figure 16 montre le spectre de masse du produit obtenu.

Tableau 1: attribution des pics du spectre de masse de Cp₂Ti(Ph)Cl.

m/e	%	attribution
254	100	C ₅ H ₅ (C ₅ H ₄)TiC ₆ H ₅ et/ou (C ₅ H ₅) ₂ TiC ₆ H ₄
224	12	C ₅ H ₄ Ti(C ₆ H ₅)Cl et/ou C ₅ H ₅ Ti(C ₆ H ₄)Cl
213	7	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl
188	5	C ₅ H ₃ TiC ₆ H ₅ et/ou C ₅ H ₅ TiC ₆ H ₃ , C ₅ H ₄ TiC ₆ H ₄
178	4	(C ₅ H ₅) ₂ Ti
148	61	C ₅ H ₅ TiCl
142	21	C ₅ H ₅ -C ₆ H ₅
122	10	C ₃ H ₃ TiCl (C ₃ H ₃ = anneau cyclopropenium)
115	14	C ₃ H ₂ -C ₆ H ₅
113	6	C ₅ H ₅ Ti
83	14	TiCl
78	21	C ₆ H ₆
65	8	C ₅ H ₅

Notons encore que nous avons trouvé, dans le mélange réactionnel, à côté de Cp₂Ti(Ph)Cl, Cp₂(Ph)TiOti(Cl)Cp₂ comme produit secondaire.

Comme nous le verrons ci-dessous, l'alkylation par les organolithiens, en revanche, permet d'obtenir des dérivés μ -oxo Cp₂(R)TiOti(R)Cp₂.

9) recristallisé dans le pentane

10) littérature (123): point de fusion = 121°C, avec décomposition.

RMN : 6,33 et 6,85 ppm.

DICYCLOPENTADIENYL PHENYL CHLORO TITANE

I.R.

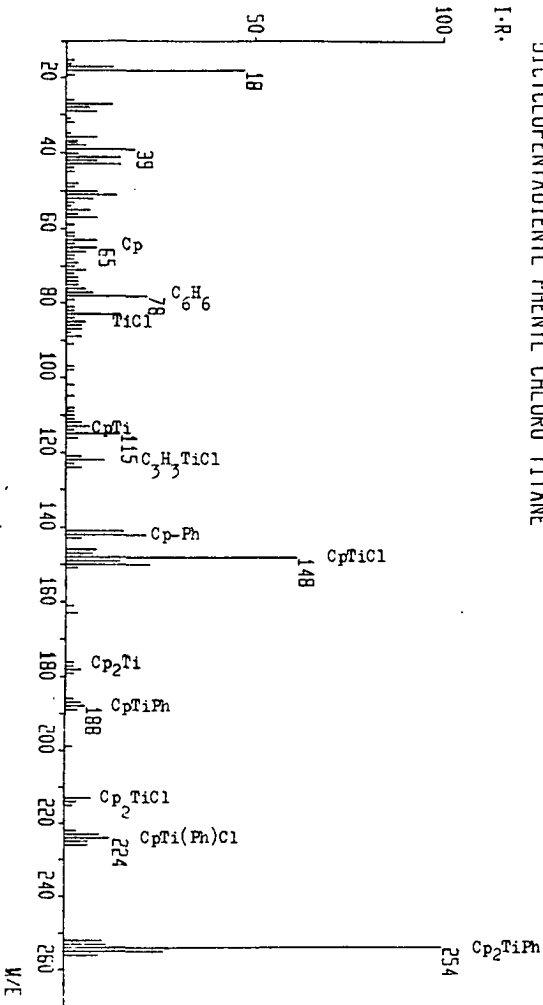


Fig. 16: spectre de masse de $Cp_2Ti(Ph)Cl$

Toutefois le succès de la synthèse dépend fortement de l'addition ménagée, très lente, de l'organolithien à la solution étherée de $(Cp_2TiCl)_2O$. Par analogie nous avons voulu revenir à l'emploi de solutions de Grignard en procédant également par addition lente. Les expériences réalisées avec le bromure de p-tolylmagnésium et avec le iodure de méthylmagnésium dans l'éther nous ont permis d'obtenir des composés $Cp_2Ti(R)Cl$ et $Cp_2(R)TiOTi(Cl)Cp_2$. Une quantité importante de produit de départ a été décelée à côté d'autres substances dont vraisemblablement Cp_2TiR_2 .

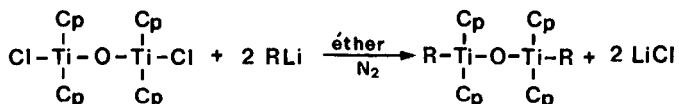
Cette série d'expériences montre que les organomagnésiens ne se prêtent pas à l'alkylation respectivement l'arylation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-titane) puisque le réactif de Grignard rompt également les liaisons Ti-O. Dans certains cas toutefois, nous obtenons, avec un faible rendement, le composé mixte $Cp_2(R)TiOTi(Cl)Cp_2$, alors que nous n'avons jamais pu constater la formation du μ -oxo : $(Cp_2TiR)_2O$.

4.2. Alkylation avec les organolithiens

Le réactif de lithium joue un rôle important dans les réactions d'alkylation respectivement d'arylation des composés dicyclopentadiényle de titane : par exemple Cp_2TiR_2 (R = aryle, méthyle) est préparé à partir de Cp_2TiCl_2 et RLi (3). D'ailleurs il nous paraît intéressant de mentionner que l'arylation d'un composé du zirconium, $(Cp_2ZrCl)_2O$, par traitement avec un organolithien, permet d'obtenir $(Cp_2ZrAr)_2O$ (43).

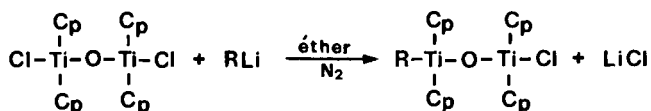
11) En effet, sur les spectres RMN du produit brut nous avons observé des signaux qu'on peut attribuer à $Cp_2Ti(R)Cl$, $Cp_2(R)TiOTi(Cl)Cp_2$, $(Cp_2TiCl)_2O$ ou Cp_2TiR_2 respectivement.

Après avoir trouvé les bonnes conditions, nous avons réussi la synthèse d'une série de composés μ -oxo nouveaux (tableau 2) selon le schéma suivant :



R = phényle, p-tolyle, méthyle, éthyle, vinyle, phényl-éthynyle.

L'addition du réactif dans le rapport molaire 1:1 nous a permis d'obtenir de $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$:



R = phényle, méthyle.

De nombreux essais d'alkylation nous ont montré que le choix des paramètres de l'expérience peut influencer considérablement le succès de la synthèse des composés μ -oxo.

4.2.1. Vitesse d'addition des organolithiens

La condition la plus importante pour la préparation des composés μ -oxo est l'utilisation d'un réactif de lithium faiblement concentré et surtout l'addition très lente, goutte à goutte, de celui-ci. La réactivité de RLi avec la liaison Ti-Cl n'est que légèrement supérieure à celle de la liaison Ti-O. La présence d'un excès de réactif rompt alors le composé μ -oxo et conduit à Cp_2TiR_2 . Selon le tableau 2 les temps d'addition pour 25-50 ml de RLi varient entre 5 et 8 heures. Même si une telle quantité de réactif est additionnée goutte à goutte dans l'espace d'environ 1-2 heures il se forme Cp_2TiR_2 plutôt que $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$. Ce fait est illustré par les réactions suivantes (tableau 3):

Tableau 3: Action de PhLi respectivement de p-CH₃-C₆H₄Li sur une suspension étherée de (Cp₂TiCl)₂O

reste organique	phényle (A)	p-tolyle (B)	
conditions expérimentales:			
RLi	6.6	7.41	mmoles
en solution étherée	30	19	ml
(Cp ₂ TiCl) ₂ O	3.3	3.71	mmoles
en suspension étherée	120	175	ml
durée addition	60	90	min
durée agitation	10	10	min
température	23	23	°C

L'essai (A) avec du phényllithium nous a donné des cristaux orange de dicyclopentadiényl-diphényl-titane. Le spectre RMN (CDCl₃) du produit révèle deux singulets à 6,20 et 6,93 ppm avec un rapport d'intensité de 1:1¹²). Bien que la réaction ait conduit avant tout à Cp₂TiPh₂, nous avons pu trouver de petites quantités de (Cp₂TiPh)₂O dans le produit brut: en effet nous observons dans un spectre RMN de ce dernier, un petit singulet à 6,05 ppm correspondant aux protons des cyclopentadiényles du composé μ-oxo (c.f. §4.3.2.) à côté des signaux de 6,20 et 6,93 ppm.

Dans l'expérience (B) nous n'avons trouvé que du dicyclopentadiényl-di-paratolyl-titane. Il s'agit d'un produit jaune-orange que nous avons identifié par spectroscopie RMN (tableau 4).

12) Nous avons préparé Cp₂TiPh₂ comme produit de référence et obtenu le même spectre. Les valeurs de la littérature (124) sont: 6,22 et 6,93 ppm.

Tableau 4: déplacements chimiques de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2$ dans CCl_4

déplacem. chim. [ppm]		multipli- cité	intégrale		attribution
trouvé	réf. (125)		trouvé	théor.	
6.69	6.65	singulet	8.10	8	aromatique
6.12	6.09	singulet	10	10	cyclopentadiényle
2.17	2.18	singulet	5.71	6	méthyle

Des spectres dans CDCl_3 et CS_2 ont donné des signaux dont les intégrales sont en accord également avec le rapport 10:8:6. Les déplacements chimiques valent: 6,78; 6,16 et 2,17 ppm dans CDCl_3 et 6,65; 6,08 et 2,14 ppm dans CS_2 .

Dans le cas des réactions avec les alkyllithiens, $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ ne se forme également que si le réactif est additionné suffisamment lentement. Un essai d'alkylation avec CH_3Li (tableau 5) l'a montré car nous n'avons pas obtenu du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-méthyl-titane) dans ces conditions¹³). En revanche il s'est formé un solide jaune qui est devenu foncé après quelques jours et s'est décomposé, dont la structure nous est inconnue.

13) Dans une analyse RMN nous n'avons observé de signal ni à 5,78 ni à 0,48 ppm (c.f. §4.3.2.)

Tableau 5: Action de CH_3Li sur une suspension étherée de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$

conditions expérimentales :

CH_3Li	4,6	mmoles
en solution étherée	18,4	ml
$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$	2,3	mmoles
en suspension étherée	120	ml
durée addition	30	min
durée agitation	10	min
température	23	$^{\circ}\text{C}$

4.2.2. Température de réaction

Lors de la synthèse des dérivés éthyle et vinyle de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ la température de réaction doit être basse, de préférence entre -30° à -40°C , sinon on obtient des produits de décomposition. Un essai d'alkylation avec l'éthyllithium à température ambiante (tableau 6) nous a donné un produit noir. Par l'étude du spectre RMN nous avons constaté l'apparition d'une dizaine de signaux dans la région de 5,7 à 6,5 ppm, dûs vraisemblablement à un mélange de plusieurs composés dicyclopentadiényles. Des essais de séparation et de purification sont restés sans succès. Un échantillon de produit noir est devenu jaune après exposition à l'air. Dans une expérience avec le vinylolithium (tableau 6), le mélange réactionnel est devenu déjà noir après une demi-heure.

Tableau 6: Action de EtLi et $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ sur une suspension étherée de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ à température ambiante.

reste organique:	éthyle	vinyle	
conditions expérimentales:			
RLi	7,4	7,2	mmoles
en solution étherée	57	53	ml
$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$	3,7	3,6	mmoles
en suspension étherée	100	120	ml
durée addition	480	390	min
durée agitation	10	10	min
température	23	23	°C

Si R = méthyle ou syle, la température de réaction ne joue pas de rôle décisif pour la préparation de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$. Toutefois le rendement a été plus faible dans certains cas à basse température comme l'exemple du tableau 7 montre.

Tableau 7: Action de PhLi sur une suspension étherée de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ à basse température

conditions expérimentales:		
PhLi	6,26	mmoles
en solution étherée	34,8	ml
$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$	3,13	mmoles
en suspension étherée	120	ml
durée addition	510	min
durée agitation	10	min
température	-20	°C
rendement en $(\text{Cp}_2\text{TiPh})_2\text{O}$	6	%

Dans les cas où la basse température est indispensable pour la synthèse de $(Cp_2TiR)_2O$, nous remarquons que les composés correspondants Cp_2TiEt_2 ¹⁴⁾ et $Cp_2Ti(CH=CH_2)_2$ ne sont pas connus, en revanche Cp_2TiMe_2 et Cp_2TiAr_2 ont été décrits (127), (128). Nous supposons donc que la synthèse de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ est également possible à température ambiante puisque $Cp_2Ti(C\equiv CPh)_2$ est un diorganotitanocène particulièrement stable (129).

4.2.3. Solvant

Lors des travaux avec les organolithiens on utilise en général des hydrocarbures (alcanes, benzène etc.) ou des éthers (éther diéthylique, THF) (116). Nous n'avons pu retenir les hydrocarbures pour nos travaux du fait que la solubilité des composés μ -oxo est pratiquement nulle dans les alcanes et très faible dans les solvants aromatiques. Par contre l'éther diéthylique est adéquat pour la préparation de $(Cp_2TiR)_2O$. La synthèse de ce produit est également possible dans le tétrahydrofurane¹⁵⁾. Toutefois une expérience avec ce solvant (tableau 8) nous a donné le composé μ -oxo avec un rendement plus faible et de qualité inférieure. En effet, le produit obtenu contenait encore environ 2-3 % de $Cp_2(CH_3)TiOTi(Cl)Cp_2$. Bien que la température ait été plus basse, le mélange réactionnel est devenu plus fortement foncé que lors des réactions avec l'éther ce qui laisse supposer un taux de décomposition plus élevé.

14) La synthèse du dicyclopentadiényl-diéthyl-titane a été tentée mais sans succès (126).

15) Rappelons que $(Cp_2TiCl)_2O$ est nettement plus soluble dans le THF que dans l'éther diéthylique.

Tableau 8: Action de CH_3Li sur une solution de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ dans le THF

conditions expérimentales:

CH_3Li	7.72	mmoles
en solution étherée	37	ml
$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$	3.86	mmoles
en solution dans THF	110	ml
durée addition	360	min
durée agitation	10	min
température	-15	°C
rendement	23	%

4.2.4. Séparation et cristallisation

Après addition du réactif de lithium, on trouve, dans le mélange réactionnel, nombre de composés de titane à côté de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$, il s'agit du produit de départ non réagi et de produits secondaires tels que $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$, Cp_2TiR_2 etc., ainsi que de substances foncées qui sont probablement des produits de réduction. Les différences de solubilité des substances dans le mélange réactionnel ont permis l'isolement du composé μ -oxo.

a) $(\text{Cp}_2\text{TiMe})_2\text{O}$ et $(\text{Cp}_2\text{TiAr})_2\text{O}$

Dans les réactions effectuées à température ambiante tous les composés de titane sauf $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ se sont dissous dans l'éther. Le produit de départ a donc pu être séparé par filtration. A l'exception de $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ qui n'est présent qu'en quantité minime, tous les produits secondaires sont nettement plus solubles que $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$. Ceci nous a permis de faire cristalliser ou précipiter le composé μ -oxo en refroidissant et en concentrant le filtrat.

Pour isoler $(Cp_2TiMe)_2O$ et $(Cp_2TiPh)_2O$ il faut concentrer la solution étherée. Ainsi on obtient le premier sous forme de cristaux orange, le second comme précipité jaune. Par contre le dérivé tolyle cristallise directement à partir de la solution refroidie à $-25^{\circ}C$. Il contient du solvant de cristallisation, à savoir environ une molécule d'éther par molécule de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O^{16)}$.

b) $(Cp_2TiEt)_2O$, $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ et $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$

Lors des synthèses exécutées à basse température, $(Cp_2TiR)_2O$ précipite et se trouve dans le résidu après filtration du mélange réactionnel avec $(Cp_2TiCl)_2O$. L'isolement de $(Cp_2TiEt)_2O$ et $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ est facile puisque l'extraction à l'éther et le refroidissement à $-25^{\circ}C$ permettent l'obtention de beaux cristaux. Par contre la séparation de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ nous a posé des problèmes. Nous avons tout d'abord essayé d'extraire à l'éther et de cristalliser le composé μ -oxo. Toutefois la trop faible solubilité de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ n'a pas permis la réussite de ces essais. Bien que le produit de départ soit pratiquement insoluble dans du disulfure de carbone, des essais de séparation avec ce solvant n'ont pas non plus abouti. L'addition de CS_2 au $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ donne tout de suite une solution noire. D'autres solvants comme THF, dioxane, $CHCl_3$ ne conviennent pas pour la purification du produit brut puisque $(Cp_2TiCl)_2O$ y est également soluble. Après l'échec des divers essais de cristallisation, nous avons éliminé les impuretés: LiCl, par lavage avec de l'eau et $(Cp_2TiCl)_2O$, par extraction au THF. Ainsi une certaine partie de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ a été perdue, mais l'opération a permis d'obtenir une substance pure, prête à la caractérisation.

16) Mise en évidence par spectroscopie RMN. L'éther de cristallisation peut être retiré par chauffage du produit à $40-50^{\circ}C$ pendant 3 heures sous 0,1 mmHg.

c) $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ et $\text{Cp}_2(\text{Me})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$

Dans la préparation du dérivé phényle (conditions expérimentales c.f. tableau 2) on trouve après filtration du mélange réactionnel le $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans le résidu ensemble avec le produit de départ non réagi. Il n'est pas possible d'extraire $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ à l'éther, car ce produit est trop peu soluble même à température d'ébullition. Pour séparer les deux nous avons alors extrait au disulfure de carbone¹⁷⁾ et concentré la solution : $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ a précipité.

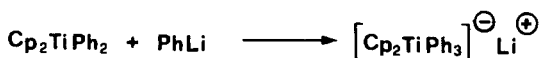
Après l'addition de CH_3Li au $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ dans le rapport molaire 1:1 et filtration nous avons trouvé le $\text{Cp}_2(\text{Me})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans la solution étherée ensemble avec $(\text{Cp}_2\text{TiMe})_2\text{O}$ qui s'est formé en même temps. Le refroidissement à -25°C du filtrat permet la cristallisation de $\text{Cp}_2(\text{Me})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$. Mais ce produit est accompagné de $(\text{Cp}_2\text{TiMe})_2\text{O}$ puisque les différences de solubilité entre les deux substances sont faibles.

4.2.5. Réactions secondaires

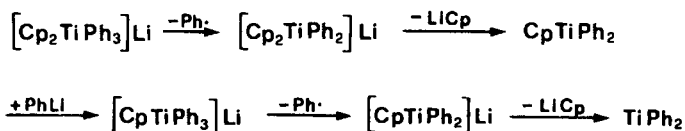
Lors de toutes les synthèses le mélange réactionnel devient foncé, avant tout à température plus élevée. Il est possible que le noircissement de la solution lors de la réaction de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ avec RLi soit dû à la formation de $[(\text{Cp}_2\text{TiR}_2)_2\text{O}]^- \text{Li}^+$, complexe anionique qui subit la réduction en composé de Ti^{III} et Ti^{II} .

17) $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ est suffisamment stable dans ce solvant.

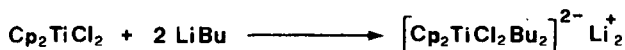
SUMMERS & ULOTH (128) ayant fait réagir le dicyclopentadiényl-diphényl-titane avec le phényllithium dans l'éther, ont obtenu une solution presque noire. Ces auteurs expliquent la réaction par l'équation suivante :



Dans une investigation plus récente de cette même réaction, LATYAEVA & COLL (130) ont trouvé qu'il y a réduction de Ti^{IV} en Ti^{III} et ensuite en Ti^{II} :



De même manière il n'est pas exclu que des anions du type $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{R}]_2\text{O}^-$ ou $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{R}_2]_2\text{O}^{2-}$ soient présents dans notre solution foncée. MALATESTA (131), après avoir analysé par électrolyse l'existence de complexes similaires, donne l'équation ci-dessous pour expliquer leur formation :



Le noircissement de la solution par des produits de réduction a été également observé dans des réactions de titanocènes avec des réactifs de Grignard. BRINTZINGER & COLL (132) obtiennent lors de l'adjonction d'un excès de RMgX à Cp_2TiCl_2 ou $\text{Cp}_2\text{TiR}'_2$, des solutions brun-foncées ou noires. Ils postulent la formation de $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$, $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2$ et d'autres produits de décomposition.

4.2.6. Essai de préparation de $(Cp_2TiCH_2Ph)_2O$

Des essais d'alkylation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiénylchloro-titane) avec du benzylolithium n'ont pas apporté le succès désiré. Lors de l'addition de $PhCH_2Li$ à $(Cp_2TiCl)_2O$ à basse température (tableau 9) la couleur du mélange réactionnel n'a que peu changé et nous avons retrouvé une grande partie du produit de départ. La réaction a donné un produit visqueux violet qui a été examiné par spectroscopie RMN ($CDCl_3$): à côté des signaux dus à l'éther, au toluène et au dibenzyle¹⁸, on remarque également un grand singulet à 5,9 ppm, un petit à 1,9 ppm et un multiplet entre 6,6 et 7,3 ppm. Des essais de cristallisation ont échoué.

Tableau 9: Action de $PhCH_2Li$ sur une suspension étherée de $(Cp_2TiCl)_2O$

conditions expérimentales :

$PhCH_2Li$	7	8,6	mmoles
en solution étherée	50	51	ml
$(Cp_2TiCl)_2O$	3,5	4,3	mmoles
en solution étherée	120	120	ml
durée addition	390	510	min
durée agitation	10	10	min
température	-40	23	°C

Dans une expérience à température ambiante (tableau 9) le mélange réactionnel est devenu foncé. Nous l'avons analysé par spectroscopie RMN :

18) identifier par comparaison avec des spectres du catalogue (133).

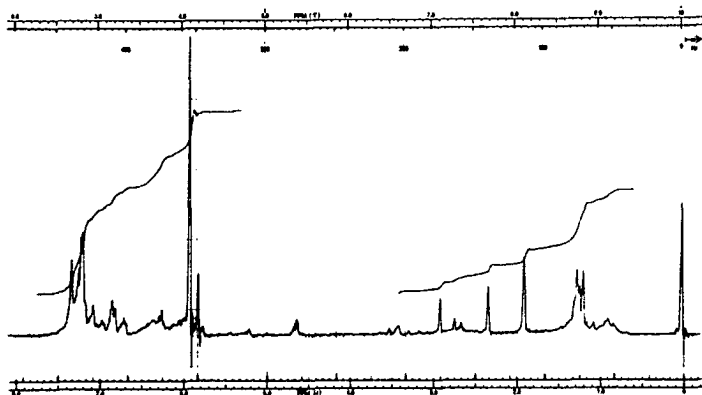


fig.17: spectre RMN du résidu dans CDCl_3 à 37°C ¹⁹⁾

Nous pouvons sans doute admettre la présence d'un dérivé de titanocène benzylsubstitué puisque le singulet à 1,9 ppm peut correspondre aux protons méthylènes ($\text{Ph-CH}_2\text{-Ti-}$), et les multiplets entre 6,7 et 7,3 ppm aux protons aromatiques. Il ne s'agit sûrement pas de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$. Les déplacements chimiques de ce produit dans CDCl_3 sont tout à fait différents: 6,53 ppm (Cp); 7,18 ppm (aromatique) et 2,92 ppm (CH_2) (123). Probablement nous avons surtout obtenu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. GLIVICKY & McCOWAN (134) donnent les déplacements chimiques pour le dicyclopentadiényl-dibenzyl-titane: 5,92 ppm (Cp); 1,91 ppm (CH_2); 6,82 ppm (centre du multiplet des H méta et para) et 7,15 ppm (centre du multiplet des H ortho). Ces valeurs sont proches de celles de nos spectres.

19) Les signaux entre 0,8-1,3 ppm proviennent de la graisse de rodage.

Les signaux des protons des cyclopentadiényles de $(Cp_2TiR)_2O$ sont toujours déplacés vers un champ plus élevé par comparaison à ceux de Cp_2TiR_2 . Nous pensons donc que le signal à 5,8 ppm doit être attribué aux protons des cyclopentadiényles de $(Cp_2TiCH_2Ph)_2O$, qui est donc formé en faible quantité.

4.3. Caractérisation

Les méthodes spectroscopiques, en particulier la RMN permettant d'obtenir des informations à partir de produits bruts ou de mélanges, facilitent la caractérisation des composés μ -oxo. La confirmation des résultats d'analyse RMN a été rendue possible par la spectroscopie IR, la spectrométrie de masse et par l'analyse élémentaire de titane. Le recours au spectre de masse nous a fourni la meilleure preuve pour la présence d'un composé μ -oxo.

4.3.1. Aspect, point de fusion et analyse élémentaire

Les composés μ -oxo $(Cp_2TiR)_2O$ sont des solides jaune ou orange de point de fusion entre 100° - $200^{\circ}C$:

tableau 10: quelques propriétés de $(Cp_2TiR)_2O$

R	aspect/couleur	p.fusion	Ti théor.	Ti trouvé
C_6H_5	poudre jaune	décomp.	18,2 %	17,9 %
$C_6H_4-CH_3-p$	cristaux plats rectang. jaune	$163^{\circ}C$	17,28 %	17,25 %
CH_3	cristaux rhom- biques jaune	$155^{\circ}C$	23,8 %	23,5 %
CH_2-CH_3	aiguilles orange	$170^{\circ}C$	22,26 %	22,0 %
$CH=CH_2$	aiguilles orange	décomp.	22,47 %	22,38 %
$C\equiv C-C_6H_5$	poudre jaune	décomp.	16,68 %	16,55 %

4.3.2. Spectres RMN

Les vingt atomes d'hydrogène de Cp dans $(Cp_2TiR)_2O$ sortent en un seul singulet²⁰⁾, dans $Cp_2(R)TiO Ti(Cl)Cp_2$ par contre en deux singulets. Ces signaux, entre 5,7 et 6,3 ppm, sont typiques pour les composés μ -oxo décrits dans ce chapitre. De plus les signaux des restes R et surtout le rapport d'intégrales de R et Cp sont utiles pour la caractérisation. Pour confirmer les interprétations, nous avons souvent enregistré les spectres dans différents solvants.

a) $(Cp_2TiPh)_2O$

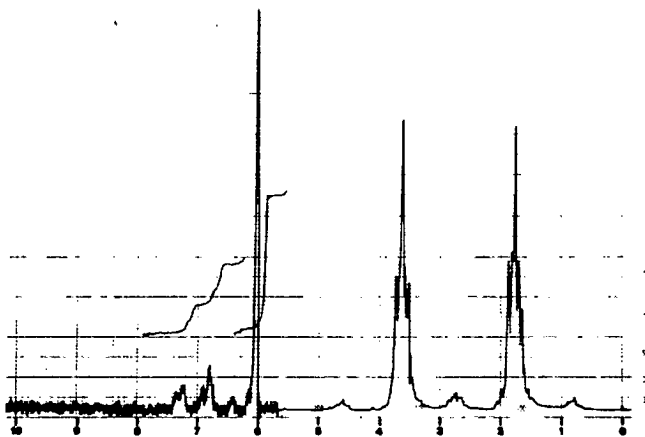


fig.18: spectre RMN de $(Cp_2TiPh)_2O$ dans THF²¹⁾ non-deuté à 37°C.

20) Pour le produit de départ: $(Cp_2TiCl)_2O$, le signal est à 6,30 ppm; littérature (20): 6,32 ppm.

21) Nous avons pris comme référence les signaux de solvant à 1,77 et 3,62 ppm (de 0-5,5 ppm nous avons enregistré le spectre avec une autre sensibilité).

Tableau 11: déplacements chimiques de $(Cp_2TiPh)_2O$ dans THF

dépl. chim. [ppm]	intégrale		attribution
	trouvée	théor.	
6,05	10	10	cyclopentadiényles
6,85	3,16	3	aromatiques (méta,para)
7,30	2,04	2	
	} 5,2	} 5	aromatiques (ortho)

Dans CS_2 le singulet à 6,05 est déplacé à 5,99 ppm. Les protons aromatiques donnent un seul multiplet entre 6,8-7,3 ppm²²⁾. Après 3 jours il y a eu formation d'un précipité dans le tube RMN à cause de la décomposition et un signal est apparu à 7,29 ppm. Nous attribuons celui-ci au benzène puisqu'une adjonction d'une petite quantité de ce dernier dans du CS_2 n'a pas fait apparaître d'autre pic mais a agrandi le signal à 7,29 ppm.

Pour comparaisons, nous avons enregistré également un spectre RMN dans $CDCl_3$: 6,06 ppm (singulet) et 6,9-7,4 ppm (multiplet). Dans ce cas l'intégrale des protons aromatiques est trop grande à cause du pic du chloroforme non deutéré à 7,27 ppm.

b) $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ tableau 12: déplacements chimiques de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ dans $CDCl_3$

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
7,09	7,92	8	aromatiques
6,05	20	20	cyclopentadiényles
2,26	5,83	6	méthyles

22) rapport d'intégrales singulet:multiplet = 2:1

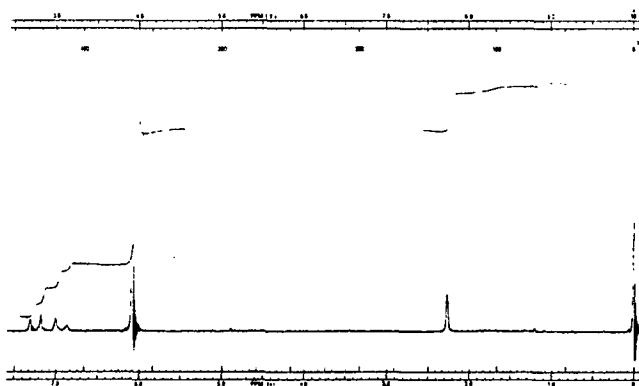


fig.19: spectre RMN de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ dans $CDCl_3$ à $37^\circ C$

Les protons du reste tolyle donnent quatre pics symétriques contenant deux doublets, ce qui est caractéristique des aryltitanocènes parasubstitués (125). Il s'agit d'un système AA'BB' possédant une constante de couplage de $J_{AB} = 8,5$ cps. Cette constante est très peu affectée par la nature du substituant du cycle aromatique et elle coïncide avec la valeur moyenne des phényltitanocènes parasubstitués donnée dans la littérature (125).

Les déplacements chimiques dans CS_2 valent 6,90; 5,95 et 2,18 ppm.

c) $(Cp_2TiCH_3)_2O$

tableau 13: déplacements chimiques de $(Cp_2TiCH_3)_2O$ dans CCl_4

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
5,78	20	20	cyclopentadiényles
0,48	5,86	6	méthyles

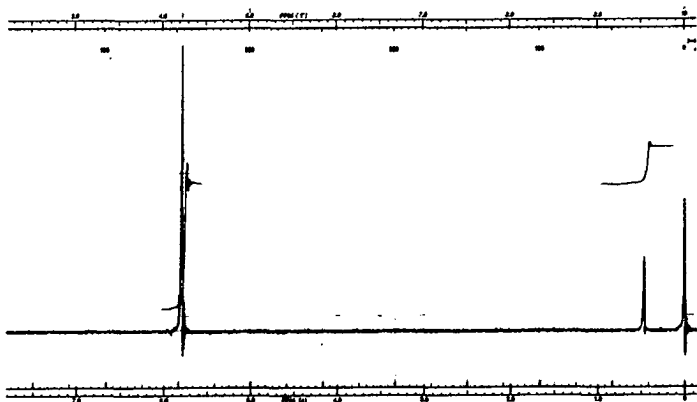


fig. 20: spectre RMN de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ dans CCl_4 à 37°C .

Le rapport 20:6 a été également confirmé par un spectre RMN dans CDCl_3 . Les singulets se trouvent dans ce cas-là à 5,83 et 0,51 ppm.

d) $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}_3)_2\text{O}$

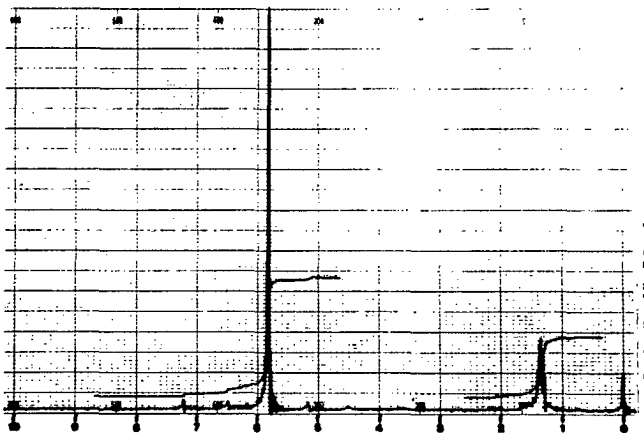


fig. 21: spectre RMN de $(\text{Cp}_2\text{TiEt})_2\text{O}$ dans CDCl_3 à 37°C .

Tableau 14: déplacements chimiques de $(Cp_2TiEt)_2O$ dans $CDCl_3$

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
5,83	20	20	cyclopentadiényles
1,38	10,5	10	méthyles et méthylènes

Le spectre dans CS_2 présente un singulet à 5,69 ppm et un multiplet à 1,3 ppm. Le rapport d'intégrale est 2:1.

La résonance des protons méthyle et méthylène, dans $(Cp_2TiEt)_2O$ donne un spectre d'ordre supérieur. Pour les deux groupes, le déplacement chimique est presque le même. Les composés CH_3-CH_2-X ($X \neq H$) ont normalement des pics bien séparés pour CH_3 et CH_2 (135), mais parmi les composés organométalliques, on connaît des substances $(CH_3-CH_2)_n M$ ($M =$ métal) où la différence ($\delta_{CH_3} - \delta_{CH_2}$) est nulle ou presque. Comme exemple on peut citer le tétraéthylplomb (136), (137), le dichlorodiéthylsilicium et le trichloroéthylsilicium (138). La séparation des signaux de résonance de CH_3 et de CH_2 dans les dérivés éthyliques des organométalliques est habituellement très petite car les métaux sont plus électropositifs que l'hydrogène et les protons de CH_3 sont plus protégés par l'effet écran que les protons de CH_2 (139). Sans doute le blindage n'est pas seulement influencé par l'effet inductif mais par d'autres facteurs tel que l'effet d'anisotropie. Il faut mentionner que WATERS & MORTIMER (123) ont également trouvé des valeurs inhabituelles pour le déplacement chimique des protons du reste éthyle de $Cp_2Ti(Et)Cl$: $\delta_{CH_3} = 1,23$ ppm et $\delta_{CH_2} = 1,64$ ppm.

e) $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$

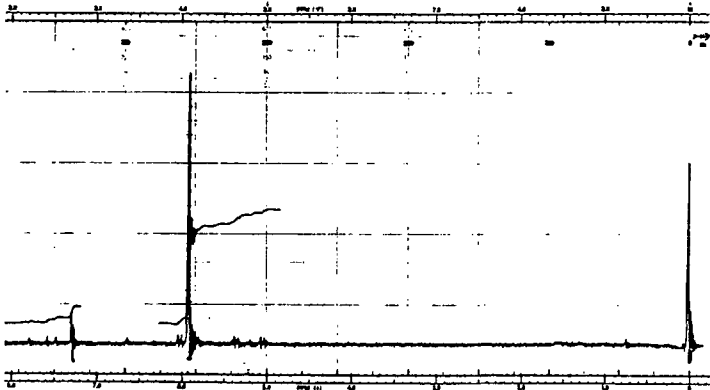


fig. 22a: spectre RMN de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$ dans CDCl_3 à 37°C .



fig. 22b: détail du spectre 22a.

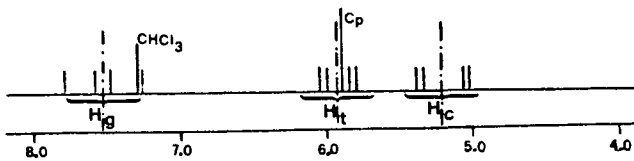
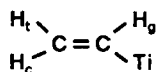


fig. 22c: représentation schématique du spectre RMN précédent.

Tableau 15: déplacements chimiques de $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ dans $CDCl_3$

déplacement chimique [ppm]	attribution	constante de couplage [Hz]
7,53	géminal (H_g)	$J_{c-t} = 2,5$
5,92	trans (H_t)	$J_{c-g} = 19$
5,90	cyclopentadiényles	
5,21	cis (H_c)	$J_{g-t} = 13$



Pour la plupart des composés vinylnmétalliques les différences des déplacements chimiques $\Delta\delta$ des trois protons sont similaires aux valeurs des couplages spin-spin de ces noyaux. On observe alors en général des spectres du deuxième ordre (ABC). Or, les valeurs $\Delta\delta$ des protons vinyliques du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-vinyl-titane) sont visiblement plus grandes que les constantes de couplage J , nous avons alors un système AMX avec 3 quadruplets.

L'étude des spectres donnés dans la littérature (140) des dérivés vinyliques de l'étain, du germanium, du plomb, de l'arsenic, de l'antimoine et du mercure montre que le proton géminal est le plus déplacé vers un champ bas alors que le proton cis possède la plus petite valeur δ . Nous avons alors attribué les signaux pour $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ par analogie. Les constantes de couplage de ces substances, coïncidant avec les valeurs trouvées pour nos composés (tableau 15), sont : $J_{c-t} = 1,7-3,5$; $J_{c-g} = 19,1-20,3$ et $J_{g-t} = 12,1-14,1$ (141).

Les valeurs des intégrales ne sont pas d'une grande utilité pour la caractérisation. En effet, elles ne peuvent pas être mesurées facilement à cause de la coïncidence de certains signaux et de la faible résonance des protons du groupe vinylique nombreux et couplés de surcroît.

La faible solubilité de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$ dans CCl_4 ne permet guère de voir les signaux des protons vinyliques. Le déplacement chimique des protons cyclopentadiényles est de 5,8 ppm.

f) $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$

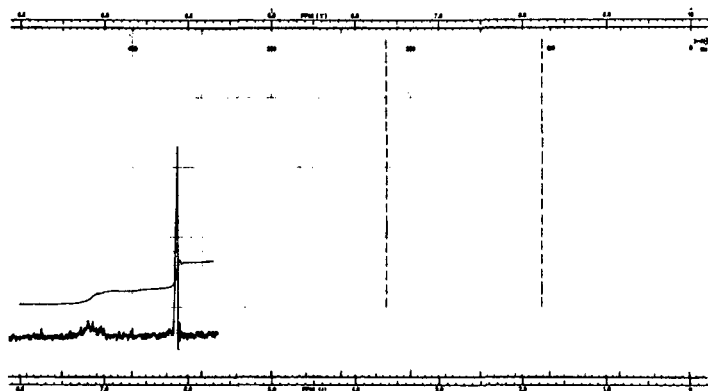


fig. 23: spectre RMN de $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$ dans du THF non deutéré à 37°C . L'ajustage a été effectué à l'aide des signaux du THF à 1,77 et 3,62 ppm (ligne en pointillé).

tableau 16: déplacements chimiques de $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$ dans THF

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
6,13	20	20	cyclopentadiényles
7,15	9,73	10	aromatiques

Dans CDCl_3 le singulet se situe à 6,15 ppm et le multiplet entre 7,1 et 7,4 ppm.

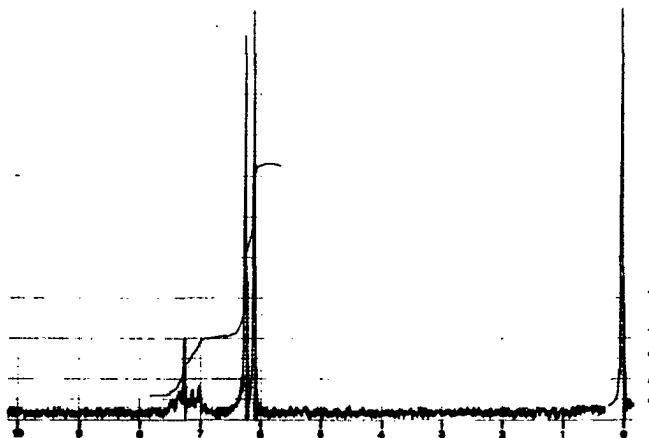
g) $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ 

fig. 24: spectre RMN de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CDCl_3 à 37°C

tableau 17 : déplacements chimiques de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CDCl_3

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
6,10	10	10	Cp du titane portant Ph
6,25	10,4	10	Cp du titane portant Cl
7,18	--	5	aromatiques

L'intégrale des protons aromatiques n'est pas mesurable à cause du signal du chloroforme non deutéré. C'est la raison pour laquelle nous avons également enregistré des spectres dans CS_2 et THF :

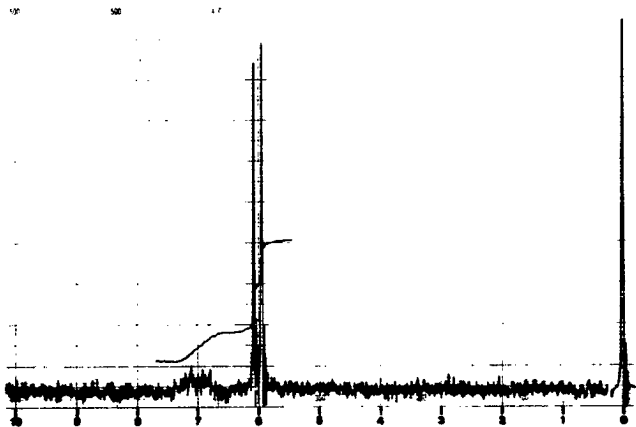


fig. 25: spectre RMN de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CS_2 à 37°C

Tableau 18: déplacements chimiques de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CS_2

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
5,93	10	10	Cp du titane portant Ph
6,07	10,5	10	Cp du titane portant Cl
7,12	5,9	5	aromatiques

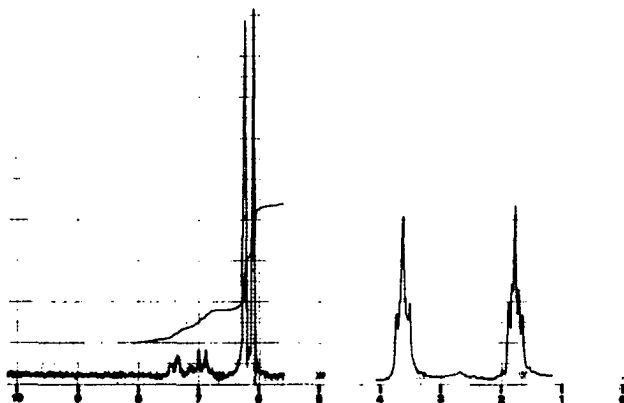


fig. 26: spectre RMN de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans THF à 37°C .
(THF non deutéré, ajusté avec les signaux à 1,77 et 3,62 ppm).

Tableau 19: déplacements chimiques de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans THF.

dépl. chim. [ppm]	intégrale		attribution
	trouvée	théor.	
6,09	10	10	Cp du titane portant Ph
6,23	9,6	10	Cp du titane portant Cl
6,98	3,1	3	aromatiques (méta,para)
7,42	2,1		
	} 5,2		} 5 aromatiques (ortho)
	} 2		

h) $\text{Cp}_2(\text{Me})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$

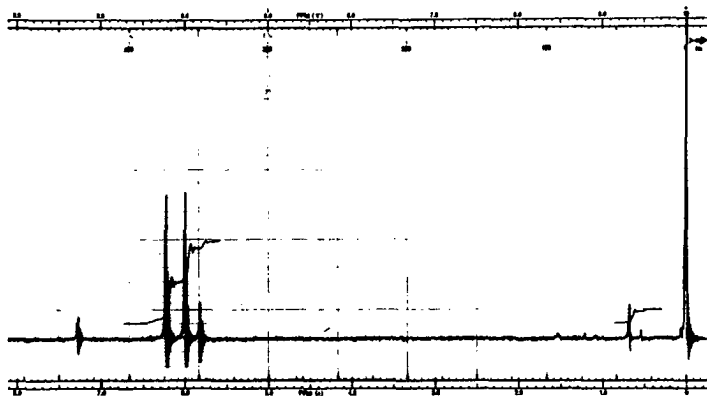


fig. 27: spectre RMN de $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CDCl_3 à 37°C . (L'échantillon contient un peu de $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_3]_2\text{O}$).

Tableau 20: déplacements chimiques de $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ dans CDCl_3

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
6,22	10	10	Cp du titane portant Cl
6,0	9,4	10	Cp du titane portant CH_3
0,67	2,9	3	méthyle
5,83	-	-	Cp de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$
0,51	-	-	méthyle de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$

Sur d'autres spectres nous avons constaté que le rapport d'intégrales des signaux à 6,22 et 6,0 ppm était également 1:1.

i) Comparaisons

Dans le tableau 21 nous avons noté à titre de comparaison les déplacements chimiques des protons des cyclopentadiényles. Si les restes R sont semblables comme dans le cas des dérivés phényle et p-tolylo respectivement méthyle et éthyle les valeurs δ sont pratiquement égales. Cette observation est utile pour prédire des spectres RMN d'autres composés de formule $(Cp_2TiR)_2O$.

Tableau 21: déplacements chimiques δ en ppm des protons de Cp dans différents solvants ²³⁾

composé	solvant			
	$CDCl_3$	THF	CS_2	CCl_4
$(Cp_2TiPh)_2O$	6,06	6,05	5,99	
$(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$	6,05		5,95	
$(Cp_2TiCH_3)_2O$	5,83			5,78
$(Cp_2TiCH_2-CH_3)_2O$	5,83			
$(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$	5,90			5,80
$(Cp_2TiC\equiv C-Ph)_2O$	6,15	6,13		
$Cp_2(Ph)TiOTi(Cl)Cp_2$	6,10 (6,25)	6,09 (6,23)	5,93 (6,07)	
$Cp_2(Me)TiOTi(Cl)Cp_2$	6,0 (6,22)			

Pour les différents restes R les valeurs δ des protons de Cp croissent dans l'ordre alkyle < alkényle < aryle < alkynyle. Dans $(Cp_2TiMe)_2O$ et $(Cp_2TiEt)_2O$ l'effet inductif répulsif du reste alkyle cause un blindage. Dans les autres cas la mésomérie joue un rôle. D'après BEACHELL & BUTTER (125) des effets de résonance peuvent être transmis du cyclopentadiényle via l'atome Ti à des halogénures ou à des anneaux phényles.

23) en parenthèse: les valeurs correspondant à Cp du Ti portant Cl

Le groupement Cp_2Ti est un donneur d'électrons par mésomérie comparable au substituant diméthylamino. Puisque le cycle benzénique a un degré de conjugaison plus élevé que le reste vinylique il accepte plus facilement des électrons de Cp_2Ti ce qui déplace le signal des protons cyclopentadiényle vers un champ plus bas. Le signal correspondant de $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$ est encore plus déblindé puisque le système de conjugaison dans le phényléthyne est plus grand (tableau 21).

Les déplacements chimiques sont pratiquement égaux dans CDCl_3 et THF, inférieurs dans CS_2 et CCl_4 . Pour des composés du type Cp_2TiR_2 et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$ δ est également inférieur dans CCl_4 par rapport à CDCl_3 .

Le signal des protons C_5H_5 de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ est déplacé vers un champ plus élevé que celui du produit de départ $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$. Ce fait nous a permis d'attribuer les signaux des composés $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$. Notons encore que les déplacements chimiques des protons du reste cyclopentadiényle de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ sont d'une valeur inférieure à ceux de Cp_2TiR_2 . L'effet écran sur Cp est alors plus grand pour le composé μ -oxo.

Les signaux RMN des protons des cycles aryliques de $(\text{Cp}_2\text{TiAr})_2\text{O}$ (Ar = phényle, p-tolye) ont une valeur supérieure à ceux de Cp_2TiAr_2 (tableau 22). L'influence de l'entité $\text{Cp}_2\text{TiOTiCp}_2$ se traduit par une diminution de la densité électronique sur le cycle aryle.

Tableau 22: déplacements chimiques des protons aryliques

composé	multipli- cité	$\delta_{\text{[ppm]}}^{24}$	$\delta_{m,p}^{24}$	δ_o^{24}	solvant
Cp_2TiPh_2	singulet	6,93	--	--	CDCl_3
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-p)_2$	singulet	6,78	--	--	CDCl_3
$(\text{Cp}_2\text{TiPh})_2\text{O}$	multiplet	7,07	6,85	7,30	THF
$(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-p)_2\text{O}$	quadruplet	7,09	6,94	7,25	CDCl_3

24) centre du multiplet, $\delta_{m,p}$ = méta,para; δ_o = ortho

Le fait que le signal arylique du diphényl- respectivement diparatolyl-titanocène apparaît comme singulet est inhabituel. Il est admis que l'effet des électrons π est ressenti également par les protons ortho, méta et para (125). Les composés μ -oxo possèdent les multiplets attendus pour des composés mono- ou disubstitués du benzène. A cause de l'effet attractif de l'entité $\text{Cp}_2\text{TiOTiCp}_2$ par rapport à Cp_2Ti nous avons attribué le signal avec la plus petite valeur δ aux protons méta et para, celui avec la plus grande aux protons ortho. Cette interprétation est soutenue par les observations de MAIRE & HEMMERT (142) qui ont examiné les spectres de quelques composés de phénylétain $\text{Ph}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 2,3,4$) dans CCl_4 et trouvé les protons méta et para à $\delta = 7,4-7,6$ ppm et les protons ortho vers les champs plus faibles à $7,6-7,8$ ppm. KITCHING & COLL (143) sont arrivés lors de l'analyse du spectre du tétra-paratolyl-plomb (dans CDCl_3) à une conclusion semblable : la résonance des protons méta est à un champ plus fort (7,2 ppm) et celle des protons ortho à 7,5 ppm.

Le signal des protons du noyau benzénique du $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$, comme pour le spectre RMN du phénylacétylène (133), sort en un multiplet. D'après KÖPF & SCHMIDT (129) le composé $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ a un singulet pour les protons correspondants. On rencontre donc le même phénomène que dans le cas de Cp_2TiAr_2 .

4.3.3. Spectres IR

Dans tous les spectres IR on remarque une bande large et intense entre 650 et 750 cm^{-1} , caractéristique de l'entité TiOTi . De l'ensemble des résultats que nous avons recueillis dans l'IR nous pouvons déduire que la valeur du nombre d'onde qui correspond à la liaison Ti-O-Ti dépend de la nature du reste R de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 23: bandes IR de TiOTi

composé	nombre d'onde [cm ⁻¹]
(Cp ₂ TiPh) ₂ O	640 - 700
(Cp ₂ TiC ₆ H ₄ -CH ₃ -p) ₂ O	650 - 700
(Cp ₂ TiCH ₃) ₂ O	700 - 760
(Cp ₂ TiCH ₂ CH ₃) ₂ O	660 - 730
(Cp ₂ TiCH=CH ₂) ₂ O	670 - 730
(Cp ₂ TiC≡CPh) ₂ O	700 - 750
Cp ₂ (Ph)TiOTi(Cl)Cp ₂	680 - 730
Cp ₂ (CH ₃)TiOTi(Cl)Cp ₂	700 - 760

On rencontre les mêmes bandes d'absorption des restes cyclopentadiényles dans tous nos composés μ -oxo ainsi que dans (Cp₂TiX)₂O (X = halogène) (20).

Tableau 24: bandes IR de Cp dans les composés μ -oxo et leur attribution

nombre d'onde [cm ⁻¹]	attribution
3095 \pm 10	ν (C-H) sym
1435 \pm 5	ν (C-C) sym
1360 \pm 5	ν (C-C) asym
1115 \pm 15	ν (C-C) combinaison
1005 \pm 5	δ (C-H) asym
770 - 840	δ (C-H) sym hors du plan
590 \pm 10	ν (Ti-Cp)
430 \pm 10	

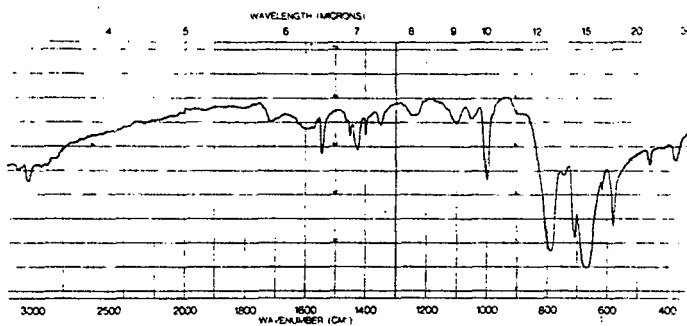
a) $(Cp_2TiPh)_2O$ fig. 28: spectre IR de $(Cp_2TiPh)_2O$; 0,5 % dans KBr

tableau 25: attribution des bandes IR du reste phényle

nombre d'onde $[cm^{-1}]$	attribution
3015	$\nu(C-H)$
1545	$\nu(C-C)$ combinaison
1450	
1400	
710	$\delta(C-H)$ hors du plan

b) $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$

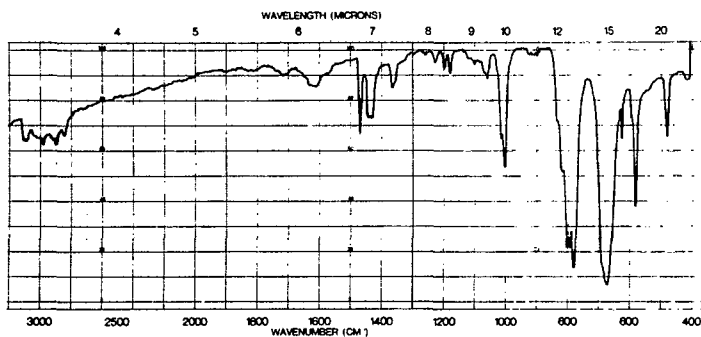


fig. 29: spectre IR de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$; 0,5 % dans KBr

tableau 26: attribution des bandes IR du reste p-tolyle

nombre d'onde [cm^{-1}]	attribution
3020	$\nu(\text{C-H})$
2980	$\nu(\text{CH}_3)$ asym
2910	$\nu(\text{CH}_3)$ sym
1470 } 1430 }	$\nu(\text{C-C})$ combinaison
775	$\delta(\text{C-H})$ hors du plan

c) $(Cp_2TiCH_3)_2O$

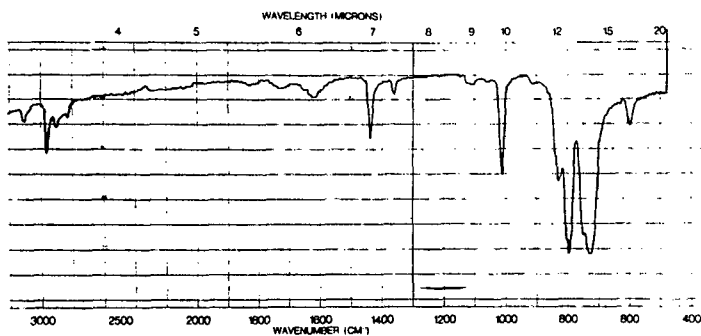


fig. 30: spectre IR de $(Cp_2TiCH_3)_2O$; 0,5 % dans KBr

tableau 27: attribution des bandes IR du reste méthyle

nombre d'onde $[cm^{-1}]$	attribution
2950	$\nu(CH_3)$ asym
2890	$\nu(CH_3)$ sym

d) $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}_3)_2\text{O}$

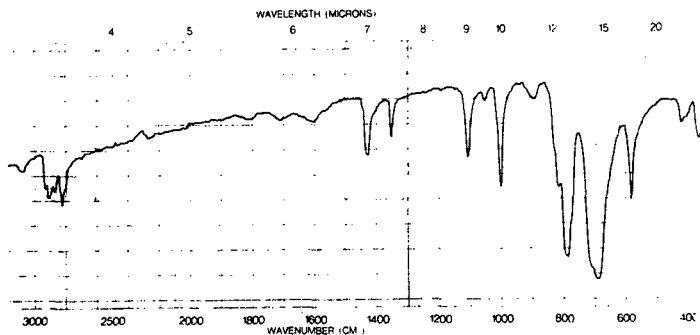


fig. 31: spectre IR de $(\text{Cp}_2\text{TiEt})_2\text{O}$; 0,5 % dans KBr

tableau 28: attribution des bandes IR du reste éthyle

nombre d'onde $[\text{cm}^{-1}]$	attribution
2940	$\nu(\text{CH}_3)$ asym
2910	$\nu(\text{CH}_2)$ asym
2875	$\nu(\text{CH}_3)$ sym
2825	$\nu(\text{CH}_2)$ sym

e) $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$

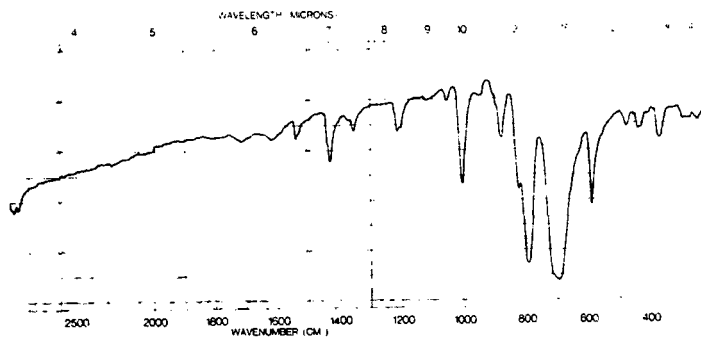


fig. 32: spectre IR de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$; 0,5 % dans KBr

tableau 29: attribution des bandes IR du reste vinyle

nombre d'onde [cm^{-1}]	attribution
2980	$\nu(\text{CH}_2)$ asym
2880-2900	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH})$ sym
1625 } 1540 }	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1430	$\delta(\text{CH}_2)$
950	$\delta(\text{trans-CH})$ hors du plan
880	$\delta(\text{CH}_2)$ hors du plan
475	$\nu(\text{Ti}-\text{C})$

f) $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$

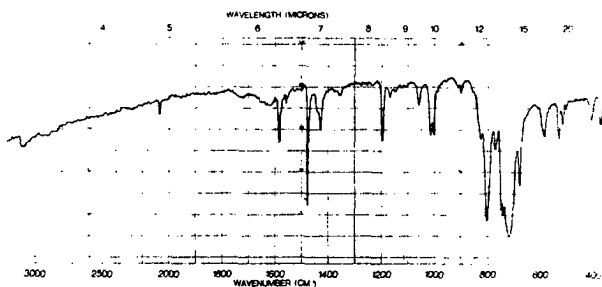


fig. 33: spectre IR de $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$; 0,5 % dans KBr

tableau 30: attribution des bandes IR du reste phényléthynyle

nombre d'onde $[\text{cm}^{-1}]$	attribution
3080	$\nu(\text{CH})$
2070	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1585	$\nu(\text{C}-\text{C})$ combinaison
1475	
1430	
750	$\delta(\text{C}-\text{H})$ hors du plan
680	

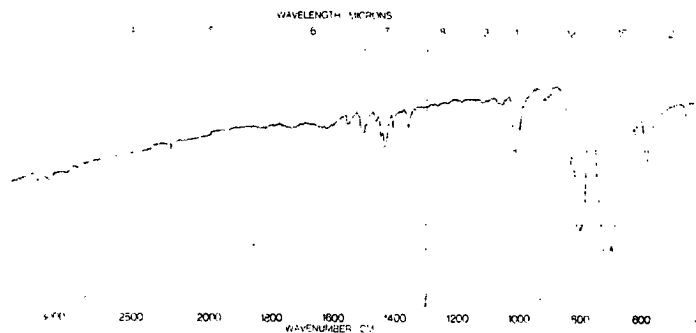
g) $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ 

fig. 34: spectre IR de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$; 0,5 % dans KBr.

Ce spectre ne se distingue que peu de celui de $(\text{Cp}_2\text{TiPh})_2\text{O}$: la large bande de $\text{Cp}_2(\text{Ph})\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ est déplacée vers un nombre d'onde plus élevé.

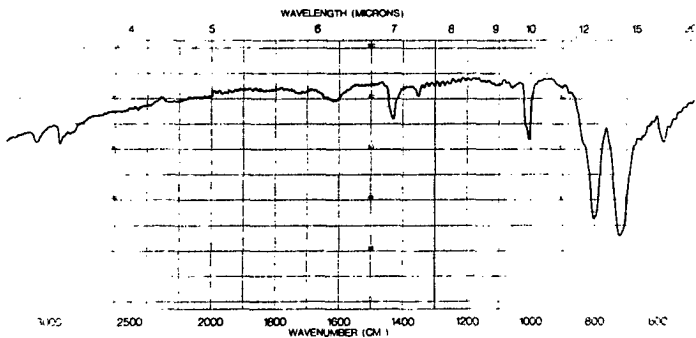
h) $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ 

fig. 35: spectre IR de $\text{Cp}_2(\text{CH}_3)\text{TiOTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2$; 0,5 % dans KBr

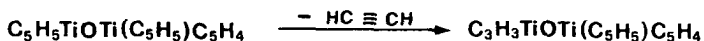
Le spectre mentionné sur la page précédente est très semblable à celui de $(Cp_2TiCH_3)_2O$.

i) Comparaison

Les restes R de $(Cp_2TiR)_2O$ respectivement de $Cp_2(R)TiOTi(Cl)Cp_2$ présentent les mêmes bandes que les titanocènes mono- et di-substitués correspondants $Cp_2Ti(R)Cl$ et Cp_2TiR_2 (123) (127) (129) (144).

4.3.4. Spectres de masse

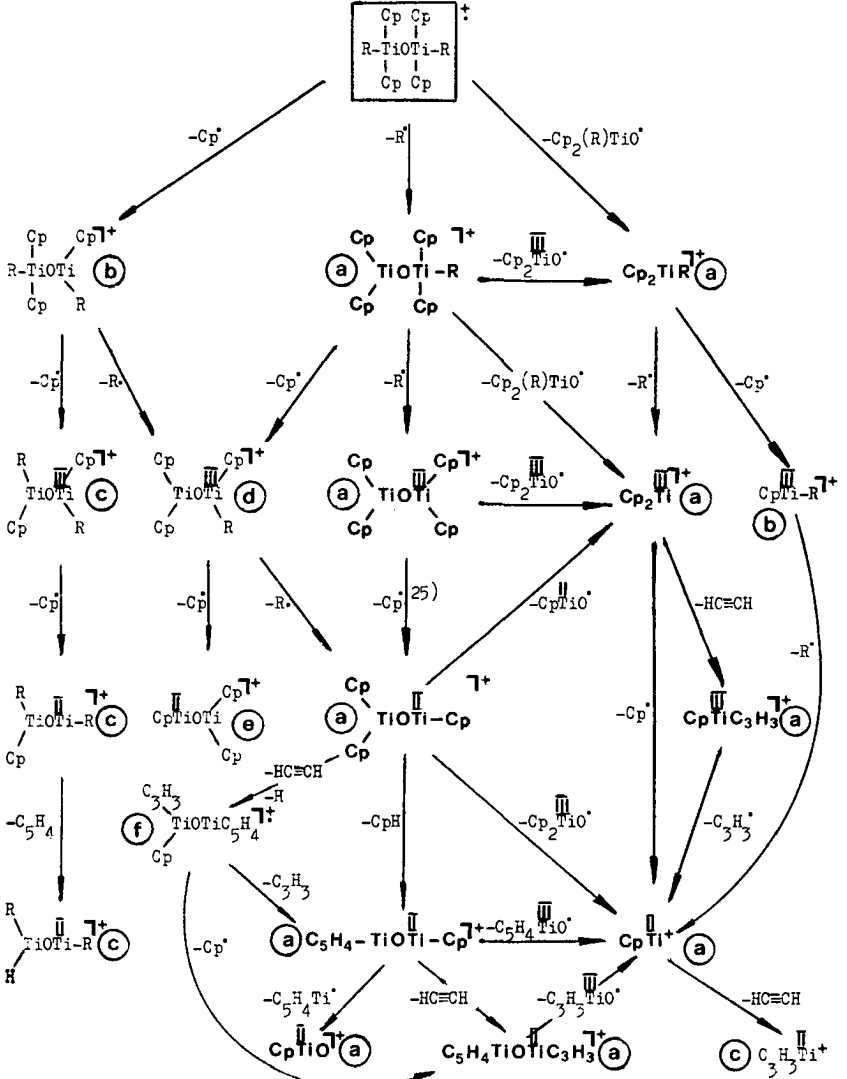
Dans les spectres de masse de $Cp_2(R)TiOTi(R)Cp_2$, relativement simples, le pic moléculaire est soit absent, soit très faible. Les fragments importants sont dus à la perte successive des restes R et cyclopentadiényles: $Cp_2(R)TiOTiCp_2$, $Cp_2TiOTiCp_2$, $Cp_2TiOTiCp$ et $CpTiOTiCp$. L'élimination de l'acétylène donne des fragments contenant l'entité cyclopropenium-métal illustré dans l'exemple ci-dessous:



La rupture au niveau de la liaison Ti-O conduit aux fragments tels Cp_2TiR , Cp_2Ti , $CpTiR$, $CpTi$, $CpTiO$ etc. Cp-R et R-R se forment par réarrangement. Nous observons, alors, presque sur chaque spectre les molécules correspondantes ainsi que leurs fragments.

Schéma de fragmentation possible:

(la légende se trouve à la page suivante)



25) la fragmentation: $\text{Cp}_2\text{TiO}^{\text{III}}\text{TiCp}_2^{\text{III}} \xrightarrow{-\text{CpH}} \text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiO}^{\text{III}}\text{Cp}^{\text{III}}$ est également importante.

légende :

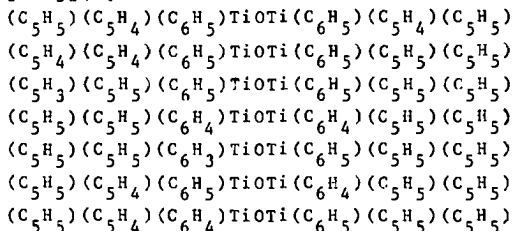
- Ⓐ ces fragments, écrits en lettres grasses, sont observés pratiquement sur tous les spectres
- Ⓑ fragments observés sur les spectres des dérivés phényle, tolyle et phényléthynyle
- Ⓒ fragments observés seulement sur le spectre de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$
- Ⓓ fragment observé sur les spectres des dérivés phényle, tolyle, vinyle et phényléthynyle
- Ⓔ fragment observé seulement sur les spectres de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ et $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$
- Ⓕ fragment observé sur les spectres des dérivés tolyle, éthyle et vinyle

a) $(Cp_2TiPh)_2O$

Tableau 31: attribution des pics

m/e	Z	fragments possibles
526	1	$(C_5H_5)_2(C_6H_5)TiOTi(C_6H_5)(C_5H_5)_2$
524	3	$(C_5H_5)(C_5H_4)(C_6H_5)TiOTi(C_6H_5)(C_5H_4)(C_5H_5)$ et/ou $(C_5H_5)_2(C_6H_4)TiOTi(C_6H_4)(C_5H_5)_2$
459	3	$(C_5H_5)(C_5H_4)(C_6H_5)TiOTi(C_6H_5)(C_5H_4)$ et/ou $(C_5H_5)_2(C_5H_4)TiOTi(C_6H_4)(C_5H_5)_{26}$
448	42	$(C_5H_5)_2(C_6H_5)TiOTi(C_5H_4)(C_5H_5)$ et/ou $(C_5H_5)_2(C_6H_4)TiOTi(C_5H_5)_{26}$
433	3	$(C_5H_4)(C_6H_5)TiOTi(C_6H_5)(C_3H_3)(C_5H_4)$ et/ou $(C_5H_5)(C_6H_4)TiOTi(C_6H_4)(C_3H_3)(C_5H_5)_{26}$
383	36	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_6H_5)(C_5H_4)$ et/ou $(C_5H_5)_2TiOTi(C_6H_4)(C_5H_5)_{26}^{27)}$
372	68	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$

26) $(Cp_2TiPh)_2O$ et certains de ces fragments perdent facilement un ou deux atomes H dans le spectromètre de masse. Il est impossible de dire lequel des restes cyclopentadiényle respectivement phényle perd un H. Pour un tel fragment on peut alors s'imaginer tout un nombre d'isomères. Par exemple pour m/e = 524 :



27) Il est également possible qu'un des deux atomes Ti perd un phényle et un cyclopentadiényle ce qui donne le fragment $(C_5H_5)_2(C_6H_5)TiOTiC_5H_4$.

1-8.
 MU-ORO-BIS(INDI)CYCLOPENTADIENYL PHENYL TITANE

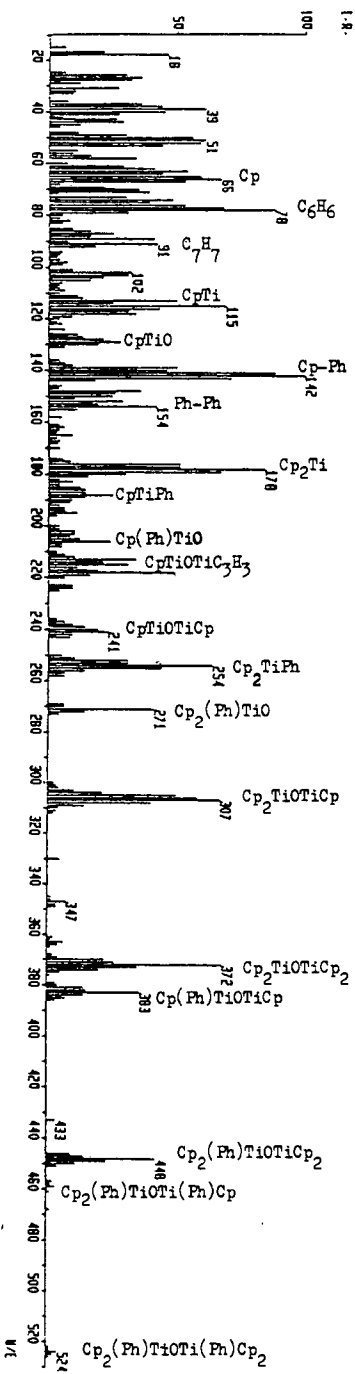


Fig. 76: spectre de masse de $Cp_2(Ph)TiOTi(Ph)Cp_2$

Tableau 31 (suite)

m/e	z	fragments possibles
347	7	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_3H_4)(C_5H_5)$
307	67	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)$
271	41	$(C_5H_5)_2(C_6H_5)TiO$
254	64	$(C_5H_5)(C_5H_4)Ti(C_6H_5)$ et/ou $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4)$
241	23	$(C_5H_5)TiOTi(C_5H_4)$
224	9	$(C_5H_5)_2(C_6H_5)TiOTi(C_6H_5)(C_5H_4)$ doublement chargé
215	31	$(C_5H_4)TiOTi(C_3H_3)$
206	24	$(C_5H_5)(C_6H_5)TiO$
195	11	$(C_5H_5)_2TiOH$
188	25	$(C_5H_3)(C_6H_5)Ti$ et/ou $(C_5H_4)Ti(C_6H_4)$, $(C_5H_5)Ti(C_6H_3)$
186	14	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$ doublement chargé
178	84	$(C_5H_5)_2Ti$
165	9	$(C_5H_5)(C_4H_4)Ti$
154	42	$C_6H_5-C_6H_5$
152	29	$C_5H_5TiC_3H_3$
142	100	$C_5H_5-C_6H_5$
129	28	C_5H_5TiO
115	69	$C_6H_5-C_3H_2$
113	50	C_5H_5Ti
102	32	$C_6H_5-C_2H$
91	42	C_7H_7 (ion tropylium)
78	28	C_6H_6
66	67	C_5H_6

b) $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$

Tableau 32 : attribution des pics

m/e	%	fragments possibles
552	0,3	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_5)(C_5H_4)(CH_3-C_6H_4)TiOTi(C_6H_4-CH_3)(C_5H_4)(C_5H_5) \\ \text{et/ou } (C_5H_5)_2(CH_3-C_6H_3)TiOTi(C_6H_3-CH_3)(C_5H_5)_2^{28)} \end{array} \right.$
487	1	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_4)(CH_3-C_6H_4)TiOTi(C_6H_4-CH_3)(C_5H_4)(C_5H_5) \text{ et/ou} \\ (C_5H_5)(CH_3-C_6H_3)TiOTi(C_6H_3-CH_3)(C_5H_5)_2^{28)} \end{array} \right.$
462	8	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_5)_2(CH_3-C_6H_4)TiOTi(C_5H_4)(C_5H_5) \text{ et/ou} \\ (C_5H_5)_2(CH_3-C_6H_3)TiOTi(C_5H_5)_2^{28)} \end{array} \right.$
397	23	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_5)(CH_3-C_6H_4)TiOTi(C_5H_4)(C_5H_5) \text{ et/ou} \\ (C_5H_5)(CH_3-C_6H_3)TiOTi(C_5H_5)_2^{28)29)} \end{array} \right.$
372	15	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$
331	4	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_4)(CH_3-C_6H_4)TiOTi(C_5H_4) \text{ et/ou} \\ (C_5H_5)(CH_3-C_6H_3)TiOTi(C_5H_5)_2^{28)} \end{array} \right.$
307	56	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)$
280	3	$(C_3H_3)(C_5H_5)TiOTi(C_5H_4)$
268	26	$\left\{ \begin{array}{l} (C_5H_4)(C_5H_5)Ti(C_6H_4-CH_3) \text{ et/ou} \\ (C_5H_5)_2Ti(C_6H_3-CH_3) \end{array} \right.$
240	11	$(C_5H_4)TiOTi(C_5H_4)$
215	9	$(C_5H_4)TiOTi(C_3H_3)$

28) Par analogie la remarque ²⁶⁾ du tableau 31 est valable29) c.f. aussi la note ²⁷⁾ du tableau 31.

Tableau 32 (suite)

m/e	Z	fragments possibles
205	7	$(C_5H_5)(CH_3-C_6H_4)TiH$
195	5	$(C_5H_5)_2TiOH$
182	20	$CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3$
178	66	$(C_5H_5)_2Ti$
167	8	$CH_3-C_6H_4-C_6H_4$
156	87	$C_5H_5-C_6H_4-CH_3$
152	54	$(C_5H_5)Ti(C_3H_3)$ et $C_6H_4-C_6H_4$
141	73	$C_5H_5-C_6H_4$
129	53	$(C_5H_5)TiO$
128	58	$C_4H_4-C_6H_4$
115	62	$C_6H_5-C_3H_2$
113	24	C_5H_5Ti
102	24	$C_6H_5-C_2H$
91	100	C_7H_7 (ion tropylium)

Nous avons enregistré ce spectre sur le produit contenant encore l'éther de cristallisation, raison pour laquelle nous avons omis les signaux m/e < 80.

NU-DXD-BIS(DICYCLOPENTADIENYL P-TOLYL) TITANE

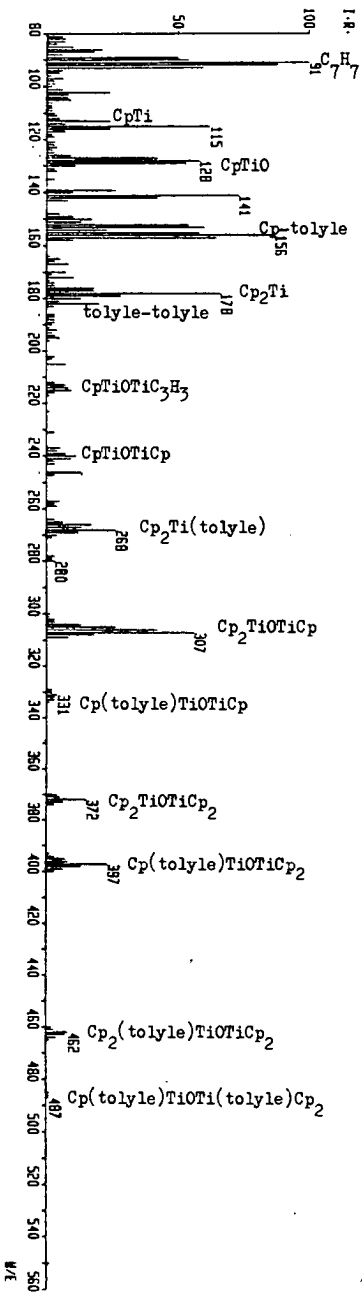
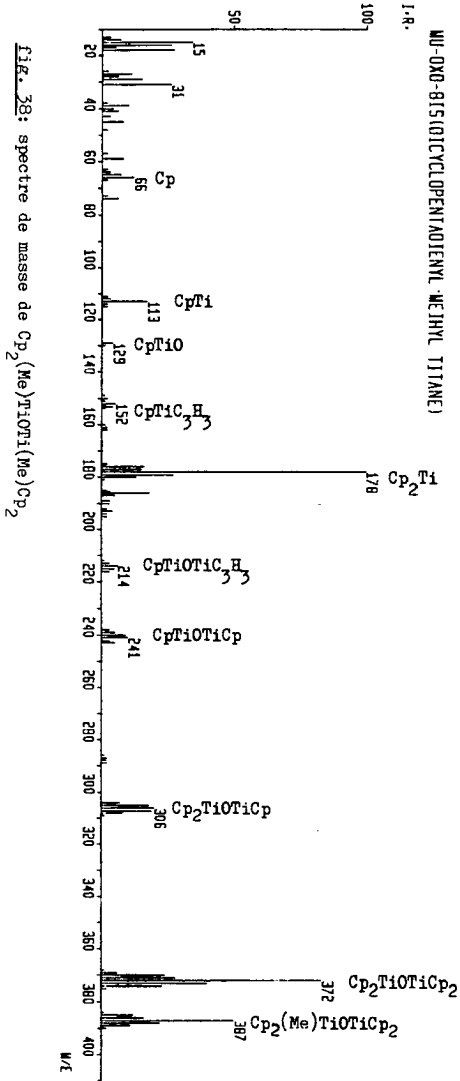


fig. 371 spectre de masse de Cp_2 (tolyle) $TiOTi$ (tolyle) Cp_2

c) $(Cp_2TiCH_3)_2O$

tableau 33 : attribution des pics

m/e	%	fragments possibles
387	50	$(C_5H_5)_2(CH_3)TiOTi(C_5H_5)_2$
372	83	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$
306	20	$(C_5H_5)(C_5H_4)TiOTi(C_5H_5)$
241	9	$(C_5H_5)TiOTi(C_5H_4)$
215	5	$(C_3H_3)TiOTi(C_5H_4)$
193	4	$(C_5H_5)_2TiCH_3$
186	18	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$ doublement chargé
178	100	$(C_5H_5)_2Ti$
152	4	$(C_5H_5)(C_3H_3)Ti$
129	4	$(C_5H_5)TiO$
113	17	$(C_5H_5)Ti$
66	12	C_5H_6



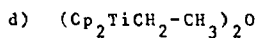
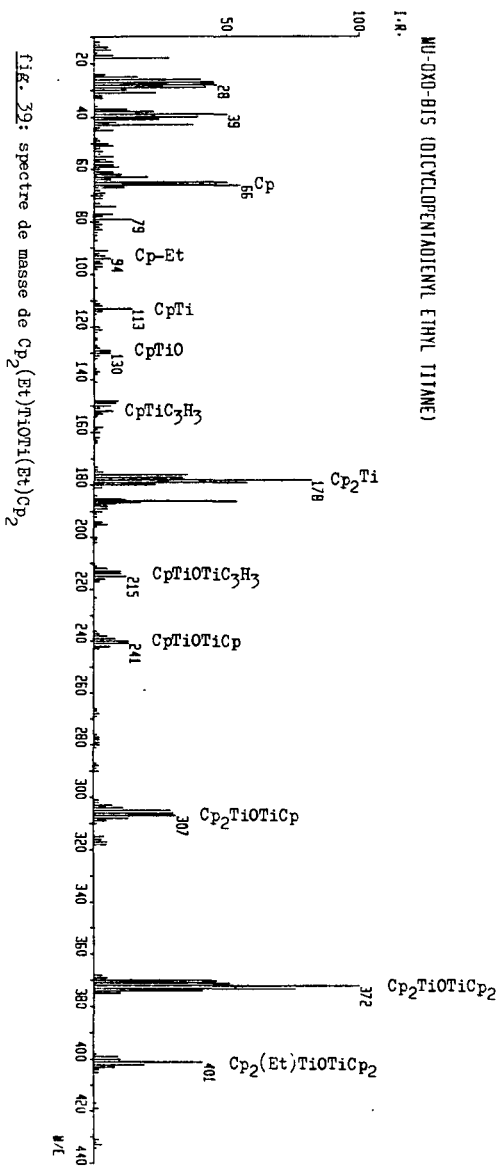


tableau 34 : attribution des pics

m/e	I	fragments possibles
401	41	$(C_5H_5)_2(C_2H_5)TiOTi(C_5H_5)_2$
372	100	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$
345		métastable : $401 \longrightarrow 372 + 29$
307	31	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)$
280	2	$(C_5H_5)(C_3H_3)TiOTi(C_5H_4)$
241	13	$(C_5H_4)TiOTi(C_5H_5)$
215	12	$(C_5H_4)TiOTi(C_3H_3)$
195	5	$(C_5H_5)_2TiOH$
186	54	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$ doublement chargé
178	82	$(C_5H_5)_2Ti$
153	3	$(C_5H_4)(C_5H_5)TiOTi(C_5H_5)$ doublement chargé
152	7	$(C_5H_5)Ti(C_3H_3)$
129	6	$(C_5H_5)TiO$
121	3	$(C_5H_5)TiOTi(C_5H_5)$ doublement chargé
113	14	$(C_5H_5)Ti$
94	6	$C_5H_5-C_2H_5$
79	14	$C_5H_5-CH_2$
66	55	C_5H_6



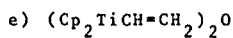
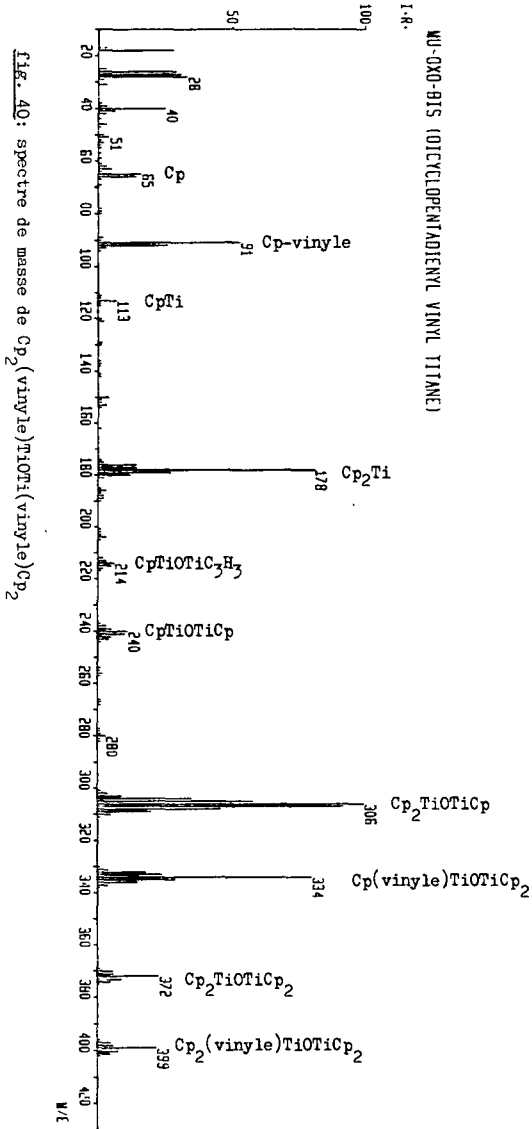


tableau 35 : attribution des pics

m/e	Z	fragments possibles
399	22	$(C_5H_5)_2(CH_2=CH)TiOTi(C_5H_5)_2$
372	23	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$
334	80	$(C_5H_5)(CH_2=CH)TiOTi(C_5H_5)_2$
306	100	$(C_5H_4)TiOTi(C_5H_5)_2$
280	3	$(C_5H_5)(C_3H_3)TiOTi(C_5H_4)$
280		métastable : $399 \longrightarrow 334 + 65$
240	11	$(C_5H_4)TiOTi(C_5H_4)$
215	5	$(C_5H_4)TiOTi(C_3H_3)$
204	3	$(C_5H_5)(C_5H_4)Ti(CH=CH_2)$
186	3	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$ doublement chargé
178	81	$(C_5H_5)_2Ti$
153	3	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_4)$ doublement chargé
129	2	$(C_5H_5)TiO$
121	2	$(C_5H_5)TiOTi(C_5H_5)$ doublement chargé
113	4	$(C_5H_5)Ti$
91	53	C_7H_7
65	16	C_5H_5



f) $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$

tableau 36 : attribution des pics

m/e	%	fragments possibles
509	6	$(C_5H_5)_2(PhC\equiv C)TiOTi(C\equiv CPh)(C_5H_5)$
473	13	$(C_5H_5)_2(PhC\equiv C)TiOTi(C_5H_5)_2$
444	3	$(C_5H_5)(PhC\equiv C)TiOTi(C\equiv CPh)(C_5H_5)$
408	40	$(C_5H_5)(PhC\equiv C)TiOTi(C_5H_5)_2$
380	3	$(C_5H_5)(PhC\equiv C)TiOTi(C\equiv CPh)H$
372	6	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)_2$
351,9		métastable : $473 \longrightarrow 408 + 65$
343	23	$(C_5H_5)(PhC\equiv C)TiOTi(C_5H_5)$
315	1	$(PhC\equiv C)TiOTi(C\equiv CPh)H$
307	52	$(C_5H_5)_2TiOTi(C_5H_5)$
279	33	$(C_5H_5)_2Ti(C\equiv CPh)$
241	17	$(C_5H_5)TiOTi(C_5H_4)$
229,5		métastable : $408 \longrightarrow 306 + 102$
229	3	$(C_5H_4)(PhC\equiv C)TiO$ et/ou $C_5H_5(C_6H_4C\equiv C)TiO$
215	11	$(C_5H_4)TiOTi(C_3H_3)$
213	11	$(C_5H_4)Ti(C\equiv CPh)$ et/ou $C_5H_5TiC\equiv CC_6H_4$
202	43	$PhC\equiv C-C\equiv C-Ph$
178	100	$(C_5H_5)_2Ti$
166	15	$C_5H_5-C\equiv C-Ph$
152	10	$(C_5H_5)Ti(C_3H_3)$
129	8	$(C_5H_5)TiO$

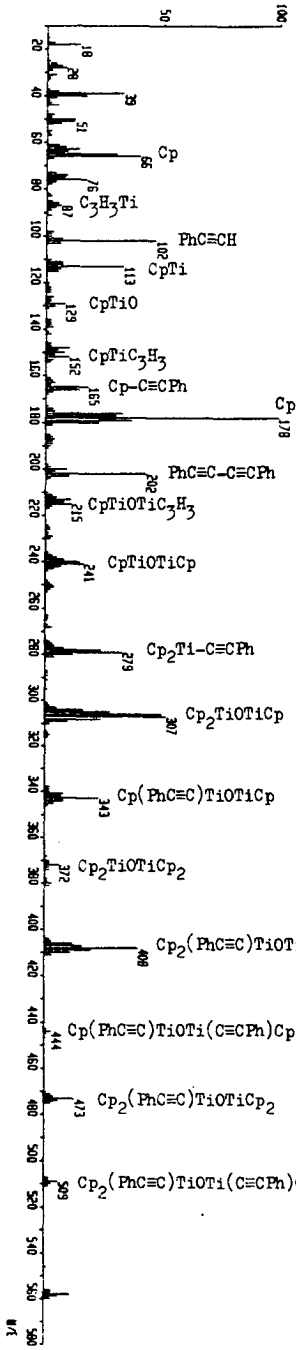


Fig. 41: spectre de masse de Cp₂(PhC≡C)TiOTi(C≡CPh)Cp₂

113	33	$(C_5H_5)Ti$
102	47	Ph-C≡C-H
87	6	$(C_3H_3)Ti$
76	17	C_6H_4
71,7		métastable : 178 → 113 + 65
66	40	C_5H_6
56,6		métastable : 102 → 76 + 26

g) Discussion

L'examen des spectres montre que nous avons souvent des groupes de pics et non des pics seuls. En partie ceci est dû au fait que le titane est composé de plusieurs isotopes. L'abondance naturelle des isotopes de titane est noté dans le tableau suivant :

tableau 37 : abondance naturelle des isotopes de titane (145)

isotope	%	intensité relative (%)
Ti ⁴⁶	7,93	10,7
Ti ⁴⁷	7,28	9,8
Ti ⁴⁸	73,94	100
Ti ⁴⁹	5,51	7,5
Ti ⁵⁰	5,34	7,2

La figure 42a montre graphiquement la distribution de ces isotopes :

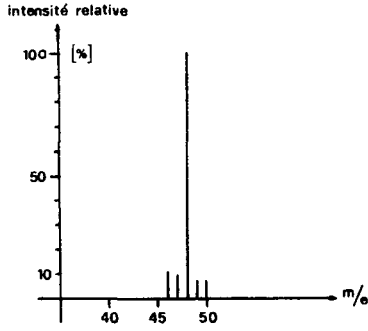


fig. 42a : distribution des isotopes de Ti.

Il est possible de calculer la distribution des intensités qui provient de la combinaison de plusieurs éléments comportant chacun des isotopes (146). Nous donnons dans la figure 42b la distribution de la combinaison $\text{Ti-O-Ti}^{30)}$ et dans 42c celle de $\text{CpTiOTiCp}_2^{30)}$.

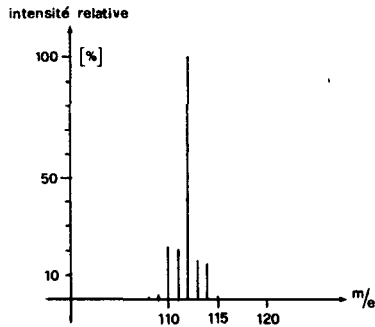


fig. 42b: amas isotopiques de TiOTi

30) les isotopes 8^{017} , 8^{018} et 1H^2 sont négligés.

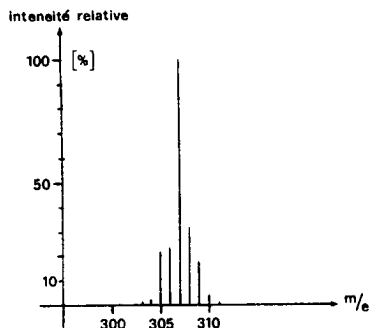
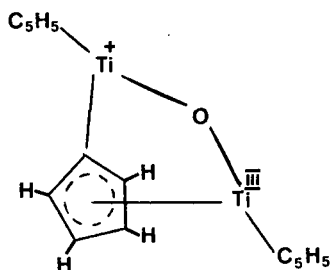
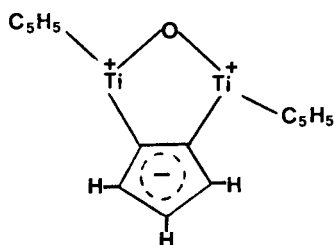


fig. 42c: amas isotopiques de CpTiOTiCp_2

Les mélanges d'isotopes ne permettent pas à eux seuls d'expliquer l'apparition des amas de pics. Dans les figures 42, nous observons, dans chaque cas, que le pic principal est accompagné de signaux visiblement plus petits alors que dans les spectres de nos composés μ -oxo, il apparaît des pics d'hauteur comparable. Ce fait s'explique par la facilité des restes cyclopentadiényles de perdre 1 ou 2 atomes d'hydrogène. Par exemple, le fragment CpTiOTiCp_2 ($m/e = 307$) présente des signaux à $m/e = 306$ et 305 d'intensité semblable. Ce phénomène a été relevé par d'autres auteurs (147), (148), (149), (150), (151). On peut donc conclure à l'existence de fragments du type suivant, par analogie au spectre de masse de $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ (50) :



$m/e = 306$



$m/e = 305$

Les restes R sont éliminés particulièrement facilement, avant tout dans le cas où R = alkyle. Ainsi $(Cp_2TiCH_3)_2O$ et $(Cp_2TiCH_2CH_3)_2O$ ne possèdent qu'un seul fragment contenant Ti-O-Ti et R : $Cp_2(R)TiOTiCp_2$. Le composé $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ présente encore $Cp(R)TiOTiCp_2$. Par contre, les dérivés arylés possèdent plusieurs fragments avec l'entité Ti-O-Ti et R : $Cp_2(R)TiOTi(R)Cp_2$, $Cp_2(R)TiOTiCp_2$, $Cp_2(R)TiOTi(R)Cp$, $Cp_2(R)TiOTiCp$ et $Cp(R)TiOTiCp$. Le reste phényléthynyle ne s'élimine pas facilement puisque, dans ce cas, nous trouvons des fragments tels que $Cp(R)TiOTi(R)Cp$, $Cp(R)TiOTiR$ et $RTiOTiR$. En examinant l'abondance des fragments Cp_2TiR et $CpTiR$ nous parvenons aux mêmes constatations. Nous pouvons alors conclure que la liaison Ti-R est la plus forte dans le cas où R = alkynyle et décroît dans l'ordre aryle > alkényle > alkyle.

4.3.5. Stabilité et thermoanalyses

Nous avons toujours conservé nos composés μ -oxo sous azote, dans un congélateur, à -25°C . Ainsi les substances sont restées inchangées pendant plus de deux ans. Toutefois même exposés à l'air, à température ambiante, les produits ne se décomposent que très lentement. Nous avons laissé quelques cristaux de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ et $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$ à l'air, protégés de la lumière : les cristaux orange ne sont devenus légèrement beige qu'après quelques mois.

Les observations effectuées sur des échantillons non protégés de la lumière se sont avérés différents. Des cristaux de μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-méthyl-titane) mis dans un récipient ouvert sur la table de laboratoire sont devenus beiges après quelques semaines déjà. Dans un autre test nous avons exposé à la lumière solaire directe du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-vinyl-titane) dans un tube Schlenk, sous azote. Les cristaux sont devenus brun-jaune après 30 min., gris après plusieurs heures et brun-noir après quelques jours. Nous avons ensuite prélevé quelques cristaux du récipient Schlenk pour les écraser sur une plaque poreuse. La couleur jaune montre que la substance à l'intérieur est restée plus ou moins inchangée. Lors de l'irradiation de cristaux de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ au moyen d'une lampe, nous avons constaté le noircissement de ceux-ci en quelques minutes. Les observations ci-dessus nous permettent de conclure à la réduction des composés μ -oxo-bis(dicyclopentadiényltitane) sous l'influence de la lumière. Les produits de réduction foncés sont tout de suite oxydés par l'air pour donner des produits jaune-beige si les substances ne sont pas conservées sous atmosphère inerte.

Dans différentes expériences nous avons chauffé des composés μ -oxo sous azote pour avoir une idée sur la stabilité à des températures plus élevées.

Les substances deviennent noires entre 100-200°C. Comme de tels essais sont subjectifs nous avons décidé de déterminer les points de fusion ou de décomposition à l'aide de la thermoanalyse différentielle.

Sur les thermogrammes suivants nous avons sur l'axe des abscisses la température et sur l'ordonnée le flux de chaleur dH/dt vers l'échantillon. La déviation se dirige vers le haut si le phénomène est exothermique et vers le bas pour des phénomènes endothermiques (figure 43). Les températures notées sur les thermogrammes sont les températures programmées T_p du four.

flux de chaleur $\frac{dH}{dt}$

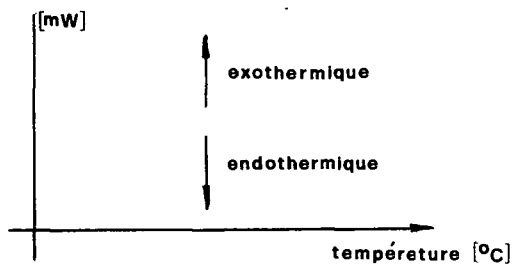


fig. 43: direction du flux de chaleur dans les thermogrammes.

Pour la plupart de nos composés μ -oxo, la décomposition est soudaine et forte ce qui se traduit par des pics exothermiques minces et hauts. Un exemple typique est la décomposition thermique de μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-vinyl-titane) (figure 44). Nous concluons alors qu'il s'agit d'une décomposition autocatalytique.

$(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$ se décompose à 175°C sans fondre auparavant. Si le chauffage de l'échantillon ne se fait pas sous atmosphère inerte on obtient le thermogramme de la figure 45. Avant la décomposition nous constatons à environ 160°C un autre pic exothermique plus large. Manifestement le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-vinyl-titane) réagit à cette température avec de l'oxygène.

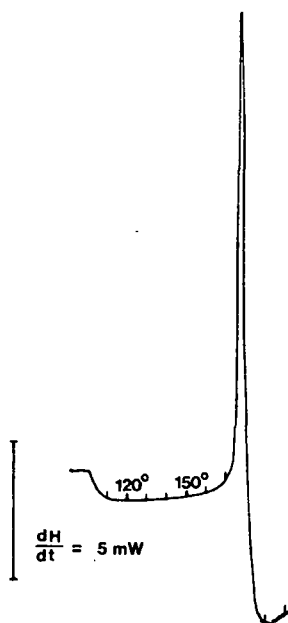


fig. 44: thermogramme de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}$ (3,42 mg sous N_2 , dans un creuset perforé d'aluminium; $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

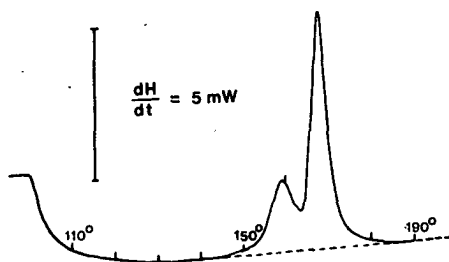


fig. 45: thermogramme de $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ (2,56 mg, en présence d'air, dans un creuset fermé d'aluminium, $dT/dt = 5^\circ C/min$).

Lors d'une répétition de l'expérience nous n'avons tout d'abord chauffé qu'à $162^\circ C$ (figure 46, à gauche), ensuite nous avons refroidi à $100^\circ C$ et avons chauffé encore une fois. Dans le thermogramme de la figure 46, à droite, nous ne voyons plus de pic de décomposition de forme mince entre $170-180^\circ C$. Ceci prouve que $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ a été transformé. Le produit ne se décompose plus d'une manière autocatalytique car le pic est large.

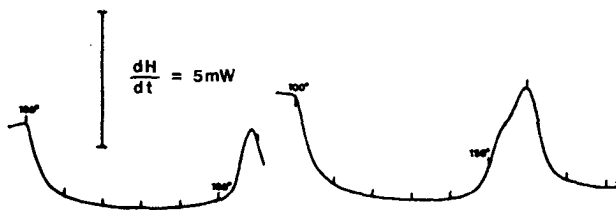


fig. 46: thermogramme de $(Cp_2TiCH=CH_2)_2O$ (3,4 mg en présence d'air, dans un creuset d'aluminium fermé, $dT/dt = 5^\circ C/min$).

Dans le thermogramme de μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-paratolyl-titane) il y a tout d'abord une déviation sur le côté endothermique, puis brusquement sur le côté exothermique (figure 47): la substance fond à 163°C et se décompose autocatalytiquement pendant la fusion.

Nous avons pu confirmer cette interprétation en retirant le creuset du four pour une pesée: le poids de l'échantillon a diminué. Nous avons remis le creuset et obtenu le thermogramme de la figure 48. On n'observe ni une fusion ni une décomposition autocatalytique. Nous n'avons donc plus de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$. Le(s) produit(s) restant(s) se décompose(nt) lentement entre $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$.

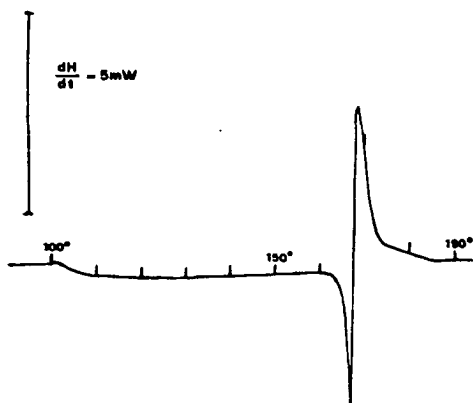


fig. 47: thermogramme de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ (5,58 mg sous azote, dans un creuset d'aluminium perforé, $dT/dt = 5^{\circ}\text{C. min}^{-1}$)

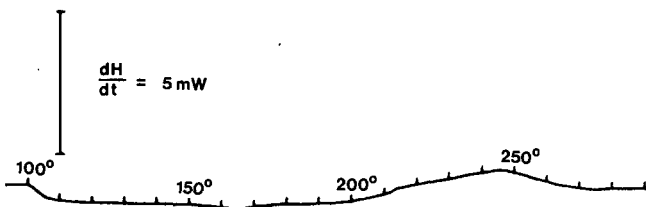


fig. 48: thermogramme de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ après chauffage à $195^\circ C$ et refroidissement. ($dT/dt = 5^\circ C/min$).

Dans un des essais $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ a été chauffé en présence d'air. Comme dans le cas du dérivé vinylique une réaction précède la décomposition (figure 49).

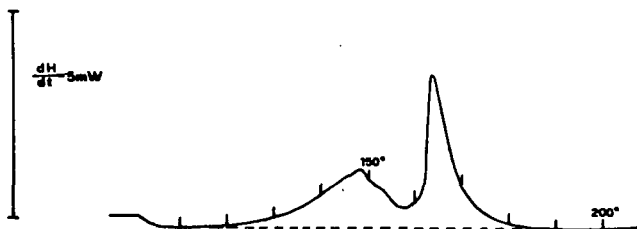


fig. 49: thermogramme de $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$ (2,49 mg en présence d'air, dans un creuset d'aluminium fermé, $dT/dt = 5^\circ C/min$)

Le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-éthyl-titane) se comporte comme le dérivé p-tolyle. La substance fond à $170^\circ C$. La forme du pic endothermique nous permet de conclure que la décomposition autocatalytique se produit pendant la fusion (figure 50).

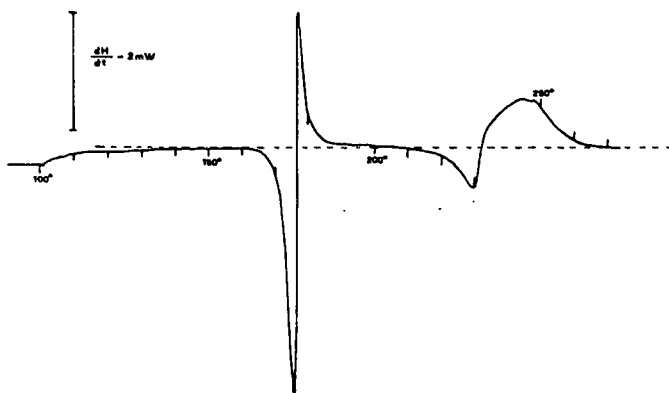


fig. 50: thermogramme de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}_3)_2\text{O}$ (1,86 mg sous azote, dans un creuset d'aluminium, $dT/dt = 5^\circ\text{C}/\text{min}$).

A 210°C un autre processus de fusion commence. Cette déviation qui se fait peu à peu vers le côté endothermique est typique pour les courbes de fusion des composés très impurs. Tout le mélange est fondu à 230°C . Après la décomposition à 170°C nous avons alors plusieurs substances. Une autre décomposition ($230\text{--}270^\circ\text{C}$) suit la deuxième fusion. Mais cette fois le signal est large, traduisant une décomposition non autocatalytique (figure 50).

Dans le cas du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-méthyl-titane) nous observons autour de 155°C une courbe de fusion typique. Entre $185\text{--}190^\circ\text{C}$ nous trouvons un pic exothermique caractéristique pour une décomposition autocatalytique (figure 51).

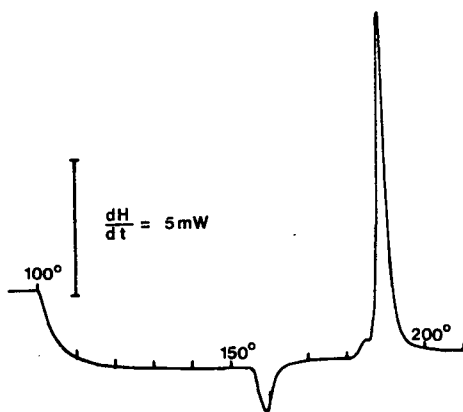


fig. 51: thermogramme de $(Cp_2TiCH_3)_2O$ (3,09 mg sous azote, dans un creuset d'aluminium perforé, $dT/dt = 5^\circ C/min$)

Notons encore que $(Cp_2TiCH_2CH_3)_2O$ et $(Cp_2TiCH_3)_2O$ montrent un effet exothermique, analogue au $(Cp_2TiC_6H_4-CH_3-p)_2O$, situé entre $120-160^\circ C$ quand ils sont chauffés en présence d'air.

Le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-phényléthynyl-titane) se comporte différemment lors du chauffage aux températures élevées (figure 52) : la substance se décompose lentement entre $160-260^\circ C$.

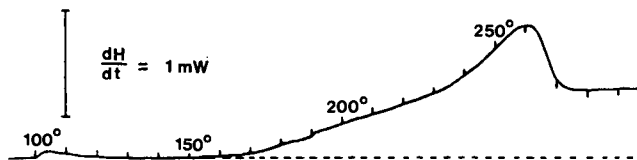


Fig. 52: thermogramme de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ (0,95 mg sous azote, dans un creuset d'aluminium perforé, $dT/dt = 5^\circ C/min$)

5. REACTIVITE DES COMPOSES $(Cp_2TiR)_2O$

5.1. Réactions avec des réactifs de Grignard

Bien que nous ayons constaté la rupture de la liaison Ti-O (§ 4.1.) lors d'essais d'arylation de $(Cp_2TiCl)_2O$ avec le réactif de Grignard, le composé $(Cp_2TiAr)_2O$ (Ar = aryle) ne réagit pas avec les organomagnésiens. En revanche, dans des réactions de $(Cp_2TiR)_2O$ avec les alkylmagnésiens on obtient Cp_2TiR_2 avec un rendement très faible.

Nous n'avons pas observé de changement dans le mélange réactionnel de $(Cp_2TiPh)_2O$ avec PhMgBr (tableau 38), si ce n'est quelques traces de produit de décomposition noir. Les spectres RMN ($CDCl_3$) ont été les mêmes avant et après la réaction. Notamment nous n'avons pas trouvé de Cp_2TiPh_2 . Cette dernière substance est beaucoup plus soluble dans $CDCl_3$ et si elle était présente, on remarquerait les deux singulets à $\delta = 6,22$ et $6,93$ ppm.

tableau 38: Action de PhMgBr sur une solution éthérée de $(Cp_2TiPh)_2O$

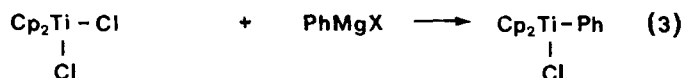
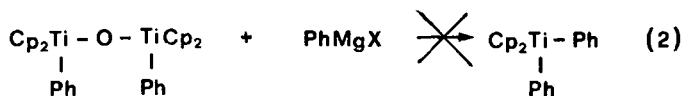
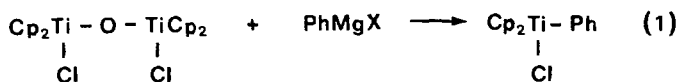
conditions expérimentales :

PhMgBr	1,73	mmoles
en solution éthérée	22,5	ml
$(Cp_2TiPh)_2O$	0,86	mmoles
en solution éthérée	120	ml
durée addition	45	min
durée agitation	20	min
température	23	°C

Dans le cadre d'un travail de diplôme entrepris dans nos laboratoires, COTTING (152) a exécuté une série d'expériences semblables. La réaction de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ avec du bromure de p-tolylmagnésium n'a pas permis de trouver d'autre composé que le composé μ -oxo inchangé. Un essai d'alkylation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-méthyl-titane) avec du iodure de méthylmagnésium a donné d'autres résultats : bien que du produit de départ non réagi soit resté, on a pu trouver du $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$. D'autres alkylmagnésiens semblent réagir également avec $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ puisque, après addition du bromure d'éthylmagnésium, la solution étendue passe du jaune-orange au jaune-clair. Elle devient noire après quelques heures. Ces observations permettent de conclure que EtMgBr réagit avec le composé de titane et que le dérivé d'éthyltitane formé se décompose après peu de temps.

Le fait que les arylmagnésiens ne réagissent pas avec nos composés μ -oxo n'est pas étonnant :

BEACHELL & BUTTER (125) ont essayé de préparer Cp_2TiAr_2 (Ar = aryle) à partir de Cp_2TiCl_2 et des réactifs de Grignard correspondants. Or, ils ont obtenu uniquement le produit monosubstitué par cette voie de synthèse. Nous pouvons comparer nos expériences (équations 1 et 2) avec celles de BEACHELL & BUTTER (équations 3 et 4).



Bien que la synthèse des diaryltitanocènes à l'aide des réactifs de Grignard n'ait pas eu de succès, la préparation du diméthyltitanocène avec ce réactif est possible. Mais PIPER & WILKINSON (127) n'ont obtenu qu'un très faible rendement (environ 1 %) en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ ce qui est comparable à notre expérience de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ avec CH_3MgI .

Le noircissement dans la réaction avec le bromure d'éthylmagnésium n'est pas non plus étonnant:

Lors de l'essai de préparation du Cp_2TiEt_2 WATERS & COLL (126) n'ont pu observer que de la décomposition. BRINTZINGER & COLL (132) ont étudié des réactions de EtMgX avec Cp_2TiCl_2 respectivement $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ et ont obtenu des mélanges réactionnels noirs. LONG & BRESLOW (153) ont observé la décomposition complète déjà lors de la préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Et})\text{Cl}$ lorsqu'ils ont travaillé avec l'éther comme solvant. En résumé nous concluons que les composés μ -oxo du type $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ (R = alkyle ou aryle) se comportent de manière analogue aux titanocènes monosubstitués de formule $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$.

5.2. Réactions avec des réactifs de lithium

Les organolithiens, au contraire des réactifs de Grignard, réagissent avec les composés μ -oxo $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ pour donner un diorganotitanocène. Si le reste organique du réactif est différent de celui du composé μ -oxo, un titanocène mixte du type $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{R}'$ se forme.

La réaction de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ avec le p-tollyllithium donne $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2$. Les alkyllithiens réagissent d'une manière semblable. L'addition de méthyllithium au μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-méthyl-titane) conduit à un mélange de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ et du produit de départ (152).

Suite aux essais ci-dessus, nous avons constaté que la synthèse d'un composé mixte tel que $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{R}'$ possède des chances de succès. En effet, l'action de PhLi sur $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ conduit à $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$ (tableau 39).

Tableau 39: Action de PhLi sur une solution étherée de
 $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$

conditions expérimentales :

PhLi	1,53	mmoles
en solution étherée	105	ml
$(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$	0,83	mmoles
en solution étherée	50	ml
durée addition	20	min
durée agitation	2	min
température	23	°C



fig. 53: spectre RMN de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$ dans CCl_4 à 37°C
 (les signaux à 0,9 et 1,3 ppm proviennent de la graisse)

Tableau 40: déplacements chimiques de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$
dans CCl_4

déplacement chimique [ppm]	intégrale		attribution
	trouv.	théor.	
6,72 } 6,60 }	8,5	9	aromatiques
6,10	10	10	cyclopentadiényles
2,15	3	3	méthyle du p-tolylo

Le spectre RMN est donc en bon accord avec $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$.
Une deuxième réaction a d'ailleurs confirmé ces constatations,

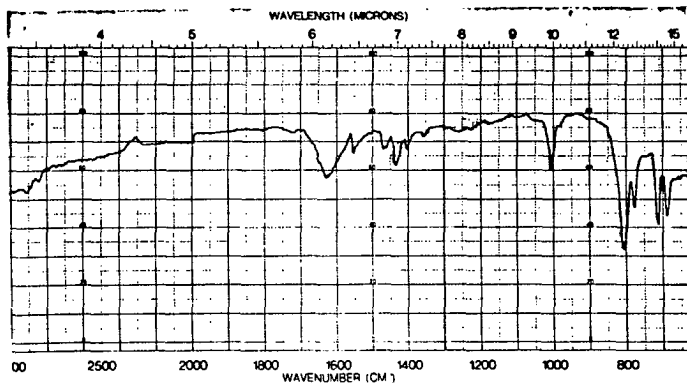


fig. 54: spectre IR de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$; 0,5 % dans KBr
(la bande à 1660 cm^{-1} est due à l'humidité contenue
dans la pastille).

Tableau 41: attribution des bandes IR

nombre d'ondes [cm ⁻¹]	attribution	vibration
3020	aromatique	ν (C-H) sym
2980	méthyle	ν asym
2920	méthyle	ν sym
1560 } 1470 }	aromatique	ν (C-C) combinaison
1430	cyclopentadiényle aromatique	ν (C-C) combinaison
1360	cyclopentadiényle	ν (C-C) asym
1010	cyclopentadiényle	δ (C-H) asym
800 - 830	cyclopentadiényle	δ (C-H) sym hors du plan
780	aromatique di-substitué	δ (C-H) hors du plan
710	aromatique	δ (C-H) hors du plan
690	aromatique	δ (C-H) hors du plan

Notons que nous n'avons pas de bande large et intense de Ti-O-Ti.

1-R.
DICYCLOPENTADIENYL PHENYL P-TOLYL TITANE

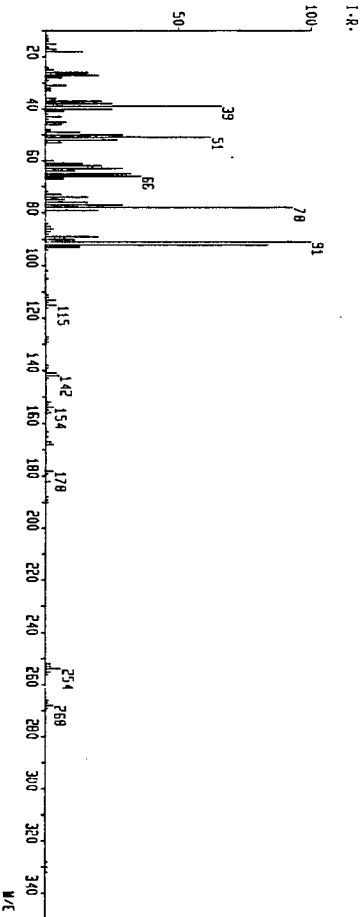
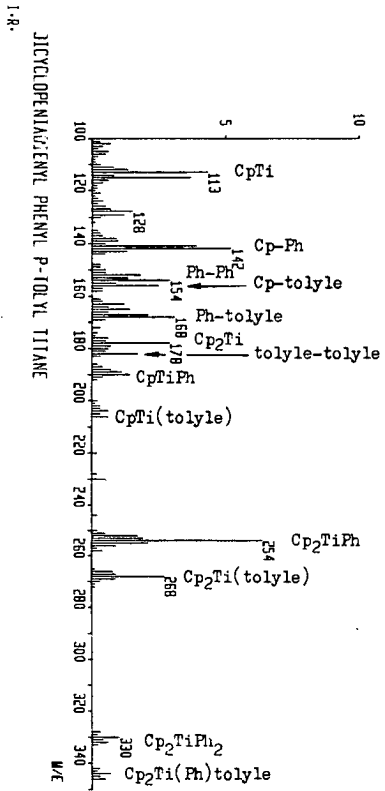


Fig. 52: spectre de masse de Cp₂Ti(Ph)tolyle

Tableau 42: attribution des pics

m/e	%	fragments possibles
346	0,5	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)C_6H_4-CH_3-p$
332	0,6	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$
268	2,5	$C_5H_5(C_5H_4)TiC_6H_4-CH_3-p$ et/ou $(C_5H_5)_2TiC_6H_3-CH_3-p$
254	6	$C_5H_5(C_5H_4)TiC_6H_5$ et/ou $(C_5H_5)_2TiC_6H_4$
204	0,6	$C_5H_5TiC_6H_4-CH_3-p$
190	1,5	$C_5H_5TiC_6H_5$
182	1,7	$p-CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3-p$
178	3	$(C_5H_5)_2Ti$
168	3	$C_6H_5-C_6H_4-CH_3-p$
165	1,4	$C_5H_5(C_4H_4)Ti$
156	2,5	$C_5H_5-C_6H_4-CH_3-p$
154	3	$C_6H_5-C_6H_5$
152	2	$C_5H_5TiC_3H_3$
142	5	$C_5H_5-C_6H_5$
141	4	$C_5H_5-C_6H_4$
129	1,2	$C_4H_4-C_6H_5$
128	1,5	$C_4H_4-C_6H_4$
115	4	$C_5H_2-C_6H_5$
113	4,5	C_5H_5Ti
91	100	C_7H_7 (ion tropylium)
78	93	C_6H_6
66	36	C_5H_6

Le pic moléculaire à $m/e = 346$ prouve la présence de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$. D'autres fragments comme $m/e = 268$; 204; 182; 168; 156 et 91 (tableau 42) contiennent le reste tolyle et sont des arguments utiles pour montrer l'existence du dicyclopentadiényl-phényl-paratolyl-titane. Ces fragments ne peuvent pas provenir de $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$. Ce dernier composé est absent puisque les signaux forts et caractéristiques des composés μ -oxo du titanocène à $m/e = 372$, 307 et 241 ou 240 manquent. Les spectres IR et RMN apportent également la preuve de l'absence du produit de départ.

Le pic $m/e = 332$ montre que $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$ est contaminé par Cp_2TiPh_2 . Ce fragment ne peut pas être dû à une perte d'un méthyle à partir du pic moléculaire. Signalons que le spectre de masse de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2$ (figure 56 et tableau 43) n'indique pas une décomposition par perte de méthyles (absence des signaux $m/e = 346$ et 332).

Tableau 43: attribution des pics du spectre de masse

m/e	Z	fragments possibles
360	2	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4-CH_3-p)_2$
358	3	$(C_5H_4)_2Ti(C_6H_4-CH_3-p)_2$ et/ou $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_3-CH_3-p)_2$
268	12	$C_5H_4(C_5H_5)TiC_6H_4-CH_3-p$ et/ou $(C_5H_5)_2TiC_6H_3-CH_3-p$
204	2	$C_5H_5Ti(C_6H_4-CH_3-p)$
182	19	$p-CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3-p$
178	7	$(C_5H_5)_2Ti$
167	6	$p-CH_3-C_6H_4-C_6H_4$
165	4	$C_5H_5(C_4H_4)Ti$
156	5	$C_5H_5-C_6H_4-CH_3-p$
152	2	$C_5H_5TiC_3H_3$
141	3	$C_5H_5-C_6H_4$
128	2	$C_4H_4-C_6H_4$
113	6	C_5H_5Ti
91	100	C_7H_7 (ion tropylium)
65	62	C_5H_5

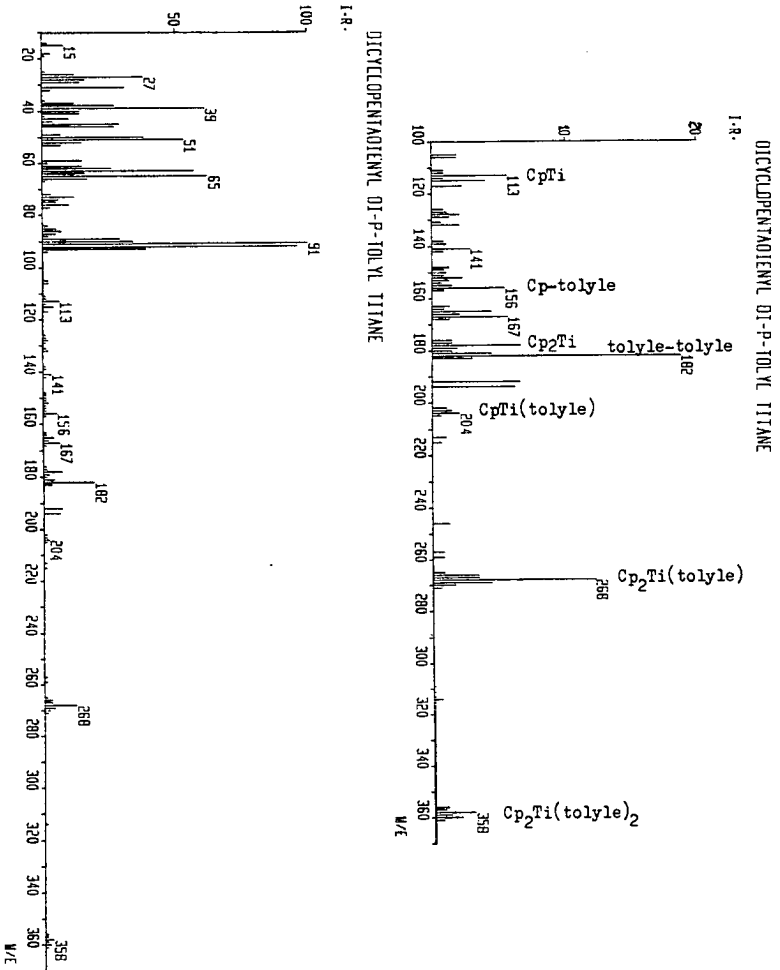


Fig. 56: spectre de masse de $Cp_2Ti(tolyle)_2$

RAUSCH & GORDON (154) ont préparé les titanocènes mixtes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{F}_5$ et $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{F}_5$. Les auteurs soulignent que ces composés avec deux substituants différents reliés par des liaisons σ au même atome métallique sont des exemples rares dans la chimie organique des métaux de transition. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p}$ ou des substances semblables n'ont jamais été décrites dans la littérature. D'après nos connaissances aucun organotitane ayant deux restes d'hydrocarbures lié par une liaison σ au même atome de titane a été isolé.

5.3. Réactions diverses

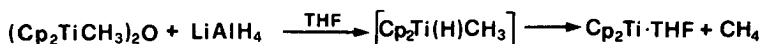
Le monoxyde de carbone ne réagit pas avec les composés $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$. Dans une réaction avec du $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ dans le tétrahydrofurane sous CO de 44 atm à température ambiante le produit de départ inchangé a été retrouvé à la fin.

Le cétène ne réagit pas non plus. Si on laisse passer un courant de cétène à travers une solution de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ dans THF la couleur du mélange réactionnel passe du jaune-orange au rouge foncé, mais le composé μ -oxo n'est pas transformé. Le changement de couleur est certainement dû à la formation d'un polymère du cétène (155).

Lors de l'addition de LiAlH_4 à une solution de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ dans THF la couleur jaune-orange du milieu réactionnel prend rapidement une couleur foncée. La protection par une atmosphère inerte est nécessaire. Le spectre RMN de ce mélange a un signal à $\delta = 6,39$ ppm qui correspond certainement à l'entité Cp_2Ti .

Après évaporation et extraction du résidu avec un mélange toluène-hexane 2:1 un précipité brun-noir se forme dans la solution refroidie pendant 3 jours à -80°C . Le précipité contient 19,8 % de titane et nous supposons qu'il s'agit du tétrahydrofurannate de titanocène (teneur en titane calculée 19,2 %).

On peut raisonnablement penser que la réaction s'effectue de la manière suivante :



Il est difficile d'observer un faible dégagement de méthane. Mais après une expérience semblable avec du $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ on a constaté la présence de toluène dans le milieu réactionnel. Cette observation prouve que la liaison Ti-C s'est rompue.

Les composés $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ ne semblent pas réagir avec l'eau. Après traitement de $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_3)_2\text{O}$ respectivement $(\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-p})_2\text{O}$ ou $(\text{Cp}_2\text{TiC}\equiv\text{CPh})_2\text{O}$ avec H_2O nous avons retrouvé les titanoxanes inchangés.

6. RESUME ET CONCLUSIONS

Notre travail concernant la synthèse et la caractérisation de composés $(Cp_2TiR)_2O$ permet d'établir les faits essentiels suivants :

- La réaction entre l'organolithien et le μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-titane) dans l'éther sous atmosphère inerte conduit à la formation de composés μ -oxo nouveaux : $(Cp_2TiR)_2O$.
- Chaque réactif d'alkylation respectivement d'arylation ne convient pas à la préparation de composés μ -oxo.
- Il faut généralement prêter garde, lors de synthèses, à l'addition très lente du réactif (dilué).
- La comparaison des spectres RMN, IR et de masse permet de faire quelques généralisations. Grâce à celles-ci on peut prédire des spectres de nouveaux représentants du type $(Cp_2TiR)_2O$.

L'étude de la stabilité et de la réactivité des composés $(Cp_2TiR)_2O$ appelle les remarques suivantes :

- Les composés μ -oxo décrits dans ce chapitre sont thermiquement relativement stables. Ils se décomposent en général autocatalytiquement. Leur réactivité est faible, mais ils sont sensibles à la lumière.
- Le spectre de masse et le thermogramme montrent que le dérivé phényléthynyle est le plus stable parmi les composés $(Cp_2TiR)_2O$ préparés. Ce fait est également confirmé par le spectre RMN puisque les protons des cyclopentadiényles de $(Cp_2TiC\equiv CPh)_2O$ sont les plus déblindés : les électrons déplacés de l'entité Cp_2Ti renforcent la liaison titane-phényléthynyle.

- La préparation des diorgano-titanocènes mixtes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}')\text{R}$ est possible à partir de $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{O}$ et $\text{R}'\text{Li}$.
- Les composés μ -oxo $\text{Cp}_2(\text{R})\text{TiOTi}(\text{R})\text{Cp}_2$ se comportent de manière similaire à $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$.

7. METHODES ANALYTIQUES

7.1. Analyse quantitative du titane

7.1.1. Dosage du titane dans $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$

Un aliquot de la solution de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ est traité sous agitation à 0°C par un volume déterminé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique p.a. à 5 %. Dès que les phases aqueuses et organiques sont limpides nous prélevons directement des échantillons de la phase aqueuse pour doser l'ion Ti^{3+} et Ti^{4+} .

a) La détermination du titane III est effectuée par titration oxydimétrique manuelle à l'aide d'une solution de chlorure ferrique 0,01 N³¹⁾ en présence de thiocyanate d'ammonium comme indicateur (157). En opérant rapidement, il n'est pas nécessaire de travailler sous atmosphère inerte puisque les ions Ti^{3+} en solution acide froide ne s'oxydent que lentement à l'air.

b) Le titane IV est dosé par spectrophotométrie selon la méthode utilisant les complexes jaune-orange que donne Ti^{4+} avec l'eau oxygénée (157) (158). Il est nécessaire d'oxyder préalablement le titane réduit par l'acide nitrique. Nous opérons en milieu acide sulfurique 2 N et mesurons l'extinction des solutions contenant de 0,3 à 1,5 ions-mg de Ti^{4+} à 405 mm sur des appareils UNICAM SP 800 ou DIGITANA Spectronic 88.

31) Le titre de cette solution est contrôlé par complexométrie (156).

Nous effectuons un étalonnage préalable sur la base de solutions de titane de concentrations connues préparées à partir de $TiCl_4 \cdot 2$ pyridine, Cp_2TiCl_2 ou Titrisol Ti MERCK.

7.1.2. Dosage du titane dans $(Cp_2TiR)_2O$

Nous dosons le titane dans les titanocènes en appliquant la méthode de DEBAL & COLL (159): environ 50 mg de produit exactement pesé sont traités par 25 ml H_2SO_4 p.a. ($d = 1,83$) et 2 ml HNO_3 p.a. ($d = 1,38$), chauffé un quart d'heure puis refroidi. Nous ajoutons ensuite encore deux fois 1 ml HNO_3 et 3 fois 3 ml H_2O_2 33 % en chauffant 15 min (la dernière fois 30 min) et en refroidissant après chaque adjonction. Enfin nous additionnons 45 ml d'eau bouillante, transvasons la solution dans un ballon jaugé de 250 ml, ajoutons environ 25 ml H_2O_2 3 %, complétons avec H_2SO_4 5% jusqu'au trait de jauge et déterminons la teneur en titane spectrophotométriquement comme ci-dessus (§ 7.1.1.).

7.2. Dosage du magnésium

Le magnésium est dosé par une titration complexométrique (156) en présence du noir ériochrome T comme indicateur. La présence des ions de titane gêne cette analyse, il est donc indispensable d'oxyder les ions Ti^{3+} par l'acide nitrique, de précipiter le titane tétravalent par un traitement à l'acétate d'ammonium à pH 6 et de filtrer.

7.3. Dosage des halogénures

La détermination des halogénures est effectuée par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent 0,1 N, avec un potentiomètre METROHM E 396 B muni d'une électrode d'argent combinée METROHM EA 246 et un multidosimat METROHM E 415.

7.4. Détermination du titre des réactifs organométalliques

7.4.1. Dosage du réactif de Grignard par acidimétrie (160)

Un échantillon de la solution d'organomagnésien est hydrolysé par HCl 0,1 N (Titrisol MERCK). L'excès d'acide est titré en retour avec une solution NaOH 0,1 N (Titrisol MERCK) en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

7.4.2. Dosage du réactif de lithium par la méthode de la double-titration (161)

Dans une première titration, nous déterminons l'alcali total : nous ajoutons 10 ml d'éther à un aliquot de 3-10 ml de solution d'organolithium, hydrolysons avec 10 ml d'eau et titrons avec HCl 0,1 N (Titrisol MERCK) en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Dans une deuxième titration nous déterminons l'alcali ne provenant pas du composé organolithien : en opérant sous azote, nous ajoutons à l'aliquot de solution d'organolithien 10 ml d'éther sec et 1 ml de dibromoéthane, agitons pendant 2 min, hydrolysons avec 10 ml d'eau et titrons avec HCl 0,1 N. La différence des deux valeurs de titration donne la teneur en organolithien.

Les solutions peuvent être facilement surtitrées puisque la couche aqueuse est décolorée avant la couche organique. Il faut alors agiter vigoureusement vers la fin de la titration.

7.5.2. Diphényl-1,2 éthane

étalon interne:	benzophénone
colonne:	graisse de silicone DC 15 % sur célite longueur 2 m, \varnothing 1,7 mm
détecteur:	ionisation de flamme (hydrogène 20 ml/min, air 330 ml/min)
température de la colonne:	220°C
température du bloc d'injection:	320°C
débit d'azote:	26 ml/min
temps de rétention:	diphényl-1,2 éthane 3 min 45 sec benzophénone 4 min 55 sec

7.6. Spectres RMN, IR et MS

Le relevé des spectres RMN est effectué sur un appareil VARIAN A 60 A ou HITACHI-PERKIN-ELMER High Resolution NMR Spectrometer R-24B dans les solvants suivants: CDCl_3 (CIBA-GEIGY), CCl_4 (FLUKA puriss.p.a.), CS_2 (MERCK p.a.), THF (FLUKA puriss.), d_8 -toluène (MERCK). La préparation des échantillons pour les substances sensibles à l'air et à l'humidité est effectué sous atmosphère inerte, à l'aide du montage de la figure 65³²⁾. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (δ) avec TMS pour référence.

Les spectres infrarouges sont enregistrés à partir des pastilles de KBr contenant environ 0,5 % de substance, sur un appareil PERKIN-ELMER 521.

Les spectres de masse sont enregistrés à l'aide d'un appareil HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6L à 70 eV par introduction directe.

32) c.f. ANNEXE

7.7. Thermoanalyses différentielles

Les thermoanalyses différentielles sont effectuées sur un appareil METTLER TA 2000 muni d'un système d'arrivée d'azote permettant de travailler sous atmosphère inerte (figure 57) (163).

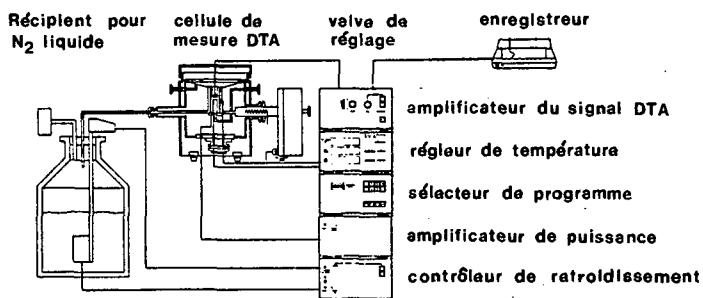


fig. 57: système METTLER TA 2000.

Les températures notées sur les thermogrammes sont les températures programmées T_p du four. La température de la substance examinée T_s est calculée à l'aide de la formule {1} :

$$T_s = T_p - \Delta T_{LAG} + \Delta T \quad \{1\}$$

ΔT_{LAG} est le retard de la température de référence T_R par rapport à la température du four T_p (c.f. diagramme figure 58). Ce retard correspond à la diminution de la température causée par le flux de chaleur pour chauffer la sonde et le creuset de référence.

Pour l'appareil utilisé nous avons

$$\Delta T_{\text{LAG}} = 0.5 \text{ min} \cdot \frac{dT}{dt} \quad \{2\}$$

où $\frac{dT}{dt}$ = vitesse de chauffage [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]

Des phénomènes exo- et endothermiques influencent la température T_S de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle nous avons le terme ΔT dans l'équation {1}. Pour l'appareil METTLER TA 2000 employé ΔT vaut:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{100 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}} \quad \{3\}$$

où ΔU est le signal sur le thermogramme en μV mesuré à partir de la ligne de base. Pour un processus exothermique ΔU est positif, pour une réaction endothermique négatif.

En remplaçant ΔT_{LAG} et ΔT dans {1} par les expressions {2} et {3} nous obtenons l'équation {4} pour la détermination de la température T_S de l'échantillon.

$$T_S = T_p - 0.5 \text{ min} \frac{dT}{dt} + \frac{\Delta U}{100 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}} \quad \{4\}$$

Le diagramme suivant (figure 58) montre l'évolution des températures du four T_p , de référence T_R et de l'échantillon T_S pour un processus endothermique.

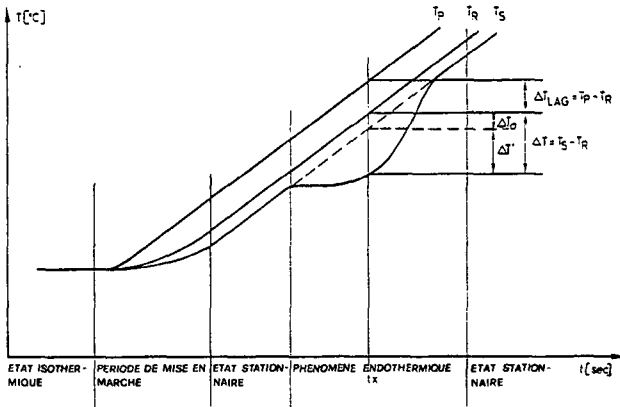


fig. 58: températures en fonction du temps (164).

La faible déviation endothermique au début d'un thermogramme provient de la consommation d'un peu de chaleur pour chauffer la masse de substance examinée. La différence de température ΔT_0 dans le graphique de la figure 58 est due à ce phénomène.

8. . SOLVANTS ET PRODUITS DE DEPART

8.1. Solvants

L'éther, le pentane, l'hexane, le toluène et le tétrahydrofuranne sont purifiés et séchés de façon habituelle (165) puis distillés sur LiAlH_4 sous atmosphère inerte.

Le dioxanne est d'abord chauffé à reflux pendant plusieurs heures en présence d'HCl dilué. Nous agitions ensuite avec KOH, chauffons à reflux sur KOH puis distillons. Pour éliminer les impuretés restantes, nous distillons encore sur TiCl_4 .dioxanne. Après un séchage préliminaire, par une autre distillation sur KOH, nous traitons le dioxanne par la benzophénone et le sodium et distillons avant l'emploi (166).

L'acétone (FLUKA puriss.) est séchée sur Sikkon, filtrée et distillée. Nous désaérons le solvant par barbotage d'azote pendant 10 min. Le disulfure de carbone (MERCK p.a.) est séché sur P_2O_5 , filtré et distillé sous atmosphère inerte. Le dioctyléther (FLUKA purum) est séché sur tamis moléculaire et désaéré pendant 10 min avec de l'azote. L'éther de pétrole et le chlorure de méthylène (FLUKA purum) sont employés sans traitement préalable.

8.2. Produits de départ commerciaux

Les halogénures d'alkyle ou d'aryle liquide (FLUKA purum) sont séchés sur Sikkon ou sur P_2O_5 , filtrés et distillés avant l'emploi. Le p-bromotoluène (FLUKA puriss.) et le chlorure de vinyle (FLUKA puriss.)³³⁾ sont utilisés sans traitement préalable.

33) dans un cylindre de 250 ml

Le t-butanolate de potassium est sublimé (220°/1 Torr) deux fois à l'aide d'un four tubulaire en verre BÜCHI GKR-50 avec doigt de réfrigération et le bromure de lithium est rendu anhydre sous courant d'azote par chauffage à 180°C pendant 3 heures.

Le dicétène (LONZA) est distillé à pression réduite (46°/37 Torr) et conservé dans un récipient en aluminium à 5°C. Le cétène est obtenu par pyrolyse du dicétène à 550°C (167).

Les solutions de LiAlH_4 sont préparées par agitation de LiAlH_4 (FLUKA purum) dans du THF, pendant plusieurs heures, puis filtrées à travers célite (chauffé préalablement à 140°/0,1 Torr). La concentration est déterminée par volumétrie gazeuse³⁴.

Phénylacétylène, dichlorure de titanocène, tétrachlorure d'étain anhydre, lithium³⁵, magnésium, poudre de zinc (tous des produits FLUKA purum) et tétrachlorure de titane (FLUKA puriss.) sont utilisés sans traitement préalable.

8.3. Produits de départ préparés

8.3.1. Préparation de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3$.4 dioxanne (32)

Nous plaçons 300 ml de dioxanne dans un ballon de 500 ml, sous atmosphère inerte, et y additionnons goutte à goutte via l'ampoule à brome 24,1 g (0,127 moles) de TiCl_4 sous agitation. Le complexe TiCl_4 .dioxanne précipite.

34) L'appareil de Tschugaeff et Zerewitinoff (168) est utilisé

35) forme cylindrique, \varnothing 10 cm

A cette suspension, chauffée à 70°C, nous ajoutons pendant 6 heures une solution de 1,143 g (0,0635 moles) H₂O dans 60 ml de dioxanne, chauffons le mélange réactionnel, en agitant, pendant 36 heures à 70°C, filtrons, lavons avec du dioxanne et séchons Cl₃TiOTiCl₃.4 dioxanne sous pression réduite. Rendement: 25,2 g (59 %).

8.3.2. Préparation du μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-chloro-titane) (14)

Nous ajoutons 25 ml d'acétone à 5 g (0,020 moles) de Cp₂TiCl₂ et 1 g (0,0153 atome-g) de poudre de zinc dans un ballon de 100 ml sous atmosphère inerte et nous agitons. Au bout de quelques minutes la solution verdit: Cp₂TiCl se forme. Nous continuons l'agitation pendant 1 h et filtrons. Après lavage avec 10 ml d'acétone, nous adaptons au ballon contenant le filtrat et le solvant de lavage un tube à P₂O₅ et laissons reposer en présence d'air pour permettre l'oxydation de Cp₂TiCl en (Cp₂TiCl)₂O. Au bout de quelques heures, la solution devient orange et on observe le dépôt de cristaux oranges. Après deux jours nous filtrons à l'air. Rendement: 1,8 g (40 %).

9. PREPARATION DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES³⁶⁾

9.1. Réactifs d'organomagnésiens

9.1.1. Chlorure de benzylmagnésium (160)

Nous plaçons 8 g (0,329 atomes-g) de tournurea de magnésium et 40 ml d'éther dans un ballon de 1000 ml et 38,6 g (0,305 moles) de chlorure de benzyle et 150 ml d'éther dans une ampoule à brome. Sous agitation magnétique nous ajoutons en une seule portion environ 10 ml de solution étherée. La réaction s'amorce rapidement sans catalyseur. Nous réglons alors le débit d'introduction de façon à entretenir une ébullition régulière d'éther. Après 1½ h le chlorure de benzyle est additionné. Nous chauffons pendant ¾ h à reflux, refroidissons et filtrons (rendement: 85 %).

9.1.2. Dibenzylmagnésium

Nous diluons la solution de PhCH_2MgCl (§ 9.1.1.) avec 400 ml d'éther et ajoutons rapidement sous forte agitation une solution de 26 ml (0,305 moles) de dioxane dans 100 ml d'éther. Nous laissons décanter la solution de dibenzylmagnésium pendant la nuit et filtrons le précipité formé. (Rendement: 66-79 %).

9.1.3. Préparation d'autres organomagnésiens (160)

Les halogénures d'alkylmagnésium respectivement d'arylmagnésium utilisés (PhMgBr , $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$, CH_3MgI) pour les essais d'alkylation de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ sont préparés d'une manière similaire au chlorure de benzylmagnésium. (§ 9.1.1.).

36) Toutes les manipulations de synthèses et de réactions sont effectuées en vases clos préalablement purgés et remplis d'azote ou d'argon 99,999 % CARBA séché sur P_2O_5 .

Toutefois nous avons opéré avec des quantités plus petites: 0,054 atomes-g de magnésium; 0,05 moles d'halogénure d'aryle ou d'alkyle et 30 ml d'éther. Dans le cas de ArMgBr la réaction ne s'amorce pas d'elle-même et il est nécessaire de chauffer avec un bain d'eau chaude (environ 40°C) jusqu'à ce que nous remarquons les premiers signes de la réaction (2-5 min).

Les diarylmagnésiens sont préparés en appliquant le mode opératoire décrit ci-dessus (§ 9.1.2.).

9.2. Réactifs d'organolithiens

9.2.1. Préparation des aryllithiens et du méthyllithium (169)

Nous plaçons 20 ml d'éther et 0,11 atomes-g (0,76 g) de lithium coupé en petits morceaux dans un ballon de 100 ml et 0,05 moles de l'halogénure (7,85 g PhBr , 8,55 g $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 7,10 g CH_3I) dans 15 ml d'éther dans une ampoule à brome. Nous ajoutons, avec agitation magnétique, 1-3 ml de la solution étherée, en une seule portion. Dans le cas du dérivé phényle la réaction s'amorce d'elle-même, dans les autres cas il faut chauffer avec un bain d'eau chaude. Nous attendons les premiers signes de la réaction et retirons le chauffage. La réaction s'entretient d'elle-même pendant l'addition (20-40 min). Pour compléter la réaction nous chauffons encore à reflux pendant 1 heure, diluons avec 30 ml d'éther et filtrons.

9.2.2. Préparation de l'éthyllithium (170) (171)

La stabilité de l'éthyllithium dans l'éther n'est pas grande: la demi-vie du réactif dans une solution chauffée à reflux est de 17 heures alors qu'à température ambiante, elle est de 54 heures (172) (173).

Il faut alors tenir le mélange réactionnel dans un bain froid pendant l'addition de l'halogénure et l'agitation.

Nous plaçons 20 ml d'éther et 0,81 g (0,117 atomes-g) de lithium coupé en petits morceaux dans un ballon de 100 ml et 5,12 g (0,047 moles) de bromoéthane et 10 ml d'éther dans une ampoule à brome. Nous introduisons d'abord 2 ml de cette solution dans le ballon et chauffons avec un bain d'eau à 35°C pour permettre à la réaction de s' amorcer. Après deux minutes nous remplaçons le bain-marie par un bain de méthanol à -10°C, additionnons la solution de bromoéthane pendant 25 min, agitons encore 4 heures à 0°C, diluons avec 30 ml d'éther et filtrons (Rendement: 73 %).

9.2.3. Préparation du vinylolithium (174)

Nous préparons le vinylolithium par transmétallation entre $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ et PhLi . Le tétravinylétain utilisé est synthétisé à partir de SnCl_4 et du réactif de Grignard.

a) chlorure de vinylmagnésium (175):

Nous plaçons 205 g de tétrahydrofurane dans un ballon à deux cols pesé, muni d'une entrée de gaz et d'un réfrigérant à spirale. Le ballon et le réfrigérant sont refroidis par du méthanol à -45°C. Nous faisons passer du chlorure de vinyle dans le tétrahydrofurane jusqu'à ce qu'1 mole d'halogénure environ soit absorbée. Nous déterminons la quantité exacte absorbée par pesée: 58,9 g (0,94 moles).

Un ballon de 1000 ml muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un thermomètre contient 19,16 g (0,79 atomes-g) de tournures de magnésium.

Nous transvasons la solution de $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ dans l'ampoule à brome, en ajoutons 20 ml au magnésium, ainsi que 0,3 ml de bromoéthane, et chauffons avec un bain d'eau ($45-50^\circ\text{C}$) pour amorcer la réaction. Le chauffage est ensuite retiré et le reste de la solution introduit de façon à maintenir une température entre $50-55^\circ\text{C}$. Après l'addition d'une durée de $1\frac{1}{4}$ h, nous chauffons pendant $3/4$ h à 50°C et refroidissons.

b) Tétravinylétain (176):

Nous additionnons une solution de 32,3 g (0,124 moles) SnCl_4 dans 500 ml de pentane via une ampoule à brome à la solution de chlorure de vinylmagnésium de façon à maintenir un reflux. L'addition dure environ $1\frac{1}{4}$ h. Nous chauffons 4 heures à reflux, refroidissons, hydrolysons par addition lente ($1\frac{1}{4}$ h) de 136 ml HCl 10 % et ensuite par adjonction de 97 ml H_2O et séparons les deux couches. Le pentane et le tétrahydrofurane sont évaporés au rotavapor et le tétravinylétain brut distillé sous une pression de 30 Torr. Le point d'ébullition de $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ est $67-68^\circ\text{C}^{37)}$ à cette pression. Nous recueillons 16,5 g de tétravinylétain (59 %) avec un indice de réfraction de $1,4999$ à $22^\circ\text{C}^{37)}$.

c) Vinylithium (174):

Nous additionnons rapidement pendant 8 min sous agitation 68 ml d'une solution étherée de PhLi 0,88 M (0,06 moles) à 3,4 g (0,015 moles) de tétravinylétain placé dans un ballon de 100 ml.

37) littérature (177): $67-70^\circ\text{C}/28$ Torr; $n_D = 1,5013$ à 20°C ; $1,4993$ à 25°C .

Un précipité blanc de tétraphénylétain se forme. Nous agitions encore une demi-heure et filtrons la solution de vinylolithium (Rendement 84 %).

9.2.4. Préparation du phényléthynyllithium

Nous plaçons 1,1 g (0,0108 moles) de phénylacétylène et 10 ml d'éther dans un ballon de 100 ml, y introduisons sous agitation, pendant 45 min, 17,5 ml de solution étherée de PhLi 0,62 M (0,108 moles), agitions encore 1½ h et filtrons. La réaction donne quantitativement $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ (178).

9.2.5. Préparation du benzylolithium (179)

La réaction du toluène avec le t-butanolate de potassium et le butyllithium donne du benzylpotassium, le traitement de ce dernier avec le bromure de lithium conduit au benzylolithium.

a) butyllithium (180):

Nous plaçons 2,05 g (0,295 atomes-g) de lithium coupé en petits morceaux et 25 ml de n-hexane dans un ballon de 250 ml et 11 g (0,119 moles) de chloro-1 butane et 40 ml de n-hexane dans une ampoule à brome, chauffons le ballon réactionnel par un bain (65-70°C), additionnons rapidement (10 min) la solution de chloro-1 butane, agitions pendant 3 heures et filtrons (Rendement: 60 %).

b) benzylpotassium:

Nous plaçons 6,73 g (0,06 moles) de t-butanolate de potassium et 60 ml de toluène dans un ballon de 250 ml.

En additionnant 54 ml de butyllithium 1,12 M (0,06 moles) pendant 1 heure, sous agitation, un précipité rouge de benzylpotassium se forme. Nous continuons l'agitation pendant 30 min, filtrons, lavons 3 fois avec 60 ml de toluène et séchons le produit pendant une heure à 0,1 Torr.

c) benzylolithium:

Nous refroidissons le ballon contenant le benzylpotassium dans un bain de méthanol à -78°C , ajoutons 120 ml d'éther froid (-78°C) et laissons revenir à température ambiante. Pendant ce temps nous introduisons 5,42 g (0,062 moles) de bromure de lithium à l'aide d'une ampoule à brome pour solide³⁸). Nous filtrons la solution jaune-orange de benzylolithium pour séparer le bromure de potassium insoluble (Rendement: 50 %).

38) figure 66 (ANNEXE).

10. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS ORGANOTITANIQUES³⁹⁾

10.1. Préparation du tétrabenzyltitane (120)

Dans une expérience typique, nous plaçons une solution étherée de 0,109 mole de dibenzylmagnésium dans un ballon de 1000 ml, évaporons à sec, lavons avec 100 ml de pentane et séchons le résidu pendant 1 heure à 30^o/0,1 Torr. Nous ajoutons ensuite 200 ml de pentane et 32 ml (308 moles) d'éther. A cette suspension agitée magnétiquement et refroidie à -20^oC, nous additionnons goutte à goutte pendant $\frac{1}{2}$ heure 5,6 ml (0,051 moles) de tétrachlorure de titane en solution dans le pentane. Après 2 heures de réaction, nous filtrons et lavons deux fois avec 50 ml de pentane. La solution contient 0,021 moles de tétrabenzyltitane (38 %). Pour cristalliser nous évaporons à sec, lavons avec 20 ml d'hexane, extrayons avec 200 ml de pentane à température ambiante et refroidissons cette solution lentement à -30^oC : 4,5 g (10,9 milli-moles) de tétrabenzyltitane cristallisent (20 %).

10.2. Préparation de $(Cp_2TiR)_2O$ et $Cp_2(R)TiOTi(Cl)Cp_2$ ⁴⁰⁾

Un ballon de 250 ml contenant une suspension de μ -oxo-bis-(dicyclopentadiényl-chloro-titane) dans l'éther est muni d'une ampoule à brome par laquelle nous ajoutons goutte à goutte une solution étherée de réactif de lithium sous agitation. Nous agitions encore 10 min et filtrons.

39) Dans tous les travaux avec les composés organométalliques de titane, le ballon de réaction est protégé de la lumière.

40) pour les quantités, c.f. tableau 2 (§ 4.2.).

10.3. Préparation du dicyclopentadiényl-diphényl-titane (128)

A une suspension de 7,5 g (0,03 mole) de Cp_2TiCl_2 dans 125 ml d'éther placée dans un ballon de 250 ml nous ajoutons sous agitation 30 ml d'une solution de phényllithium 2 M (0,06 mole) pendant 3 heures à température ambiante. Nous agitons encore 1 heure, filtrons, lavons le résidu avec plusieurs portions de chlorure de méthylène jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du chlorure de lithium blanc et réunissons les solutions de lavage et le filtrat. En concentrant cette solution par évaporation 6 g de produit brut précipite. Pour purifier, nous dissolvons dans CH_2Cl_2 , éliminons les impuretés insolubles par filtration, ajoutons de l'éther de pétrole jusqu'à la formation des cristaux, concentrons et filtrons.

10.4. Préparation de dicyclopentadiényl-phényl-paratolyl-titane

Nous ajoutons goutte à goutte, pendant 20 min, à température ambiante 4,5 ml de PhLi 0,34 M (1,53 mmoles) dans 100 ml d'éther à une solution de 460 mg (0,83 mmole) de μ -oxo-bis(dicyclopentadiényl-paratolyl-titane) dans 50 ml d'éther. La couleur passe du jaune-orange à l'orange. Nous filtrons, évaporons l'éther et reprenons dans 40 ml de pentane. Après filtration et refroidissement de la solution pentanique nous obtenons un précipité de $Cp_2Ti(Ph)C_6H_4-CH_3-p$.

11. INVESTIGATIONS SUR LA FORMATION DU μ -OXO-BIS- (TRIBENZYLITITANE)

11.1. Chauffage à reflux des solutions de tétrabenzyltitane

En opérant sous atmosphère inerte, nous ajoutons le solvant (diéthyléther, pentane ou dioctyléther) au tétrabenzyltitane⁴¹; agitons une demi-heure, filtrons dans un ballon de 1000 ml et chauffons à reflux à l'aide d'un bain d'eau pendant environ 48 heures. Lorsqu'il y a formation de cristaux de μ -oxo-bis(tribenzyltitane), ceux-ci se déposent sur les parois du ballon à environ 2-5 mm du niveau de solvant. Nous laissons refroidir, filtrons, lavons les cristaux avec 20 ml d'éther à -40°C et séchons à $23^{\circ}/0,1$ Torr.

11.2. Etude de l'influence de la concentration

Pour montrer l'influence de la concentration sur le succès de cristallisation, nous partageons une solution étherée de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ 0,03 M de 375 ml en deux portions de 100 ml et 275 ml. Nous diluons la première avec 200 ml d'éther et contrôlons la concentration (0,01 M) avec un aliquot de 25 ml. Les deux solutions sont chauffées à reflux sous les mêmes conditions pendant deux jours. Seule la solution diluée donne une couronne de cristaux.

11.3. Comparaison des spectres RMN avant et après le chauffage à reflux

Nous partageons 6,5 mmoles de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ en deux portions.

41) Nous avons engagé habituellement 1-3 g (3-7 mmoles) de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$

Nous gardons la première pour une comparaison et dissolvons la deuxième dans environ 500 ml d'éther, filtrons et chauffons à reflux pendant 43 h. Une couronne de cristaux se forme. Après refroidissement, nous évaporons à sec, ajoutons 1,5 ml de CS_2 au résidu et filtrons dans un tube RMN. En même temps nous ajoutons 1,5 ml de CS_2 à la première portion de CS_2 et enregistrons après filtration un spectre RMN dans les mêmes conditions.

11.4. Formation du composé μ -oxo dans des solutions de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ à différentes températures

Nous préparons 300 ml de solution de pentane de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ 0,025 M et transvasons chaque fois 100 ml dans trois ballons de 250 ml. La première portion est chauffée 48 h à reflux, la deuxième est laissée à température ambiante et la troisième à -27°C . Après deux jours, nous évaporons chaque solution à sec, ajoutons 1,5 ml de CS_2 , filtrons et enregistrons un spectre RMN.

Nous exécutons de même une expérience dans laquelle deux portions de 100 ml de solution étherée de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ 0,03 M sont respectivement chauffée à reflux et laissée à température ambiante.

11.5. Réactions de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxanne avec le chlorure de benzylmagnésium

a) A une suspension de 7,35 g (10,9 mmoles) de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxanne dans 200 ml d'éther placée dans un ballon de 1000 ml et refroidie à -20°C , nous ajoutons goutte à goutte pendant 5 h, 350 ml d'une solution étherée de chlorure de benzylmagnésium 0,19 M (66 mmoles).

Le mélange réactionnel devient brun-rouge. Nous faisons passer un courant de CO_2 à travers la solution pour détruire le réactif de Grignard éventuellement non-réagi et nous filtrons.

b) Nous plaçons 300 ml d'une solution étherée de chlorure de benzylmagnésium 0,22 M (66 mmoles) dans un ballon de 1000 ml, refroidissons la solution à -20°C , ajoutons 7,4 g (11 mmoles) de $\text{Cl}_3\text{TiOTiCl}_3 \cdot 4$ dioxane, agitons pendant 3 heures et filtrons la solution brun-rouge.

Dans les deux cas nous dosons le titane et le toluène dans un aliquot de solution hydrolysée et examinons le résidu après évaporation à sec par spectroscopie RMN.

11.6. Réactions du tétrabenzyltitane avec de l'eau

Nous plaçons 270 ml d'une solution de pentane de $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ 0,02 M (5,4 mmoles) dans un ballon de 1000 ml surmonté d'une ampoule à brome, refroidissons à -20°C , additionnons pendant 7 heures sous agitation magnétique 48 mg (2,67 mmoles) d'eau dissous dans 180 ml d'éther et filtrons.

12. REACTIVITE DE $(Cp_2TiR)_2O$

12.1. Réactions avec les réactifs d'organolithien respectivement -magnésien

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'une ampoule à brome, nous plaçons 1,5 mmoles de $(Cp_2TiR)_2O$ dans 50 à 100 ml d'éther, refroidissons à $-10^{\circ}C$, additionnons pendant 30 min goutte à goutte 3 mmoles de RLi (respectivement RMgX) dans 25 ml d'éther, agitons encore $\frac{1}{2}$ heure et filtrons. Le filtrat est refroidi à $-50^{\circ}C$ pour permettre la précipitation du composé μ -oxo éventuellement non-réagi. Nous évaporons à sec et examinons le solide par spectre RMN.

12.2. Réaction avec le monoxyde de carbone

Dans un autoclave de 100 ml, nous dissolvons 260 mg (0,65 mmole) de $(Cp_2TiCH_3)_2O$ dans 20 ml de tétrahydrofuranne. Nous laissons la réaction s'effectuer pendant 24 heures, à température ambiante, et à une pression de CO de 44 atm. Nous évaporons à sec et examinons le résidu et le solvant.

12.3. Réaction avec du cétène

Nous dissolvons 500 mg (1,25 mmoles) de $(Cp_2TiCH_3)_2O$ dans 20 ml de tétrahydrofuranne et laissons un courant de cétène passer dans la solution pendant 5 heures (débit 150 mmoles/h). Ensuite nous refroidissons pour faire précipiter $(Cp_2TiCH_3)_2O$ non-réagi, filtrons et évaporons à sec.

12.4. Réaction avec $LiAlH_4$

Nous additionnons goutte à goutte 6,6 ml $LiAlH_4$ 0,133 M (0,88 mmole) à une solution de 1,61 mmoles de $(Cp_2TiR)_2O$ dans 50 ml de THF. Nous évaporons le tétrahydrofuranne, reprenons dans 40 ml d'un mélange toluène : hexane 2:1 puis entreposons la solution à $-80^{\circ}C$ pendant 3 jours.

ANNEXE: MONTAGES POUR DES OPERATIONS SOUS ATMOSPHERE ENERTE

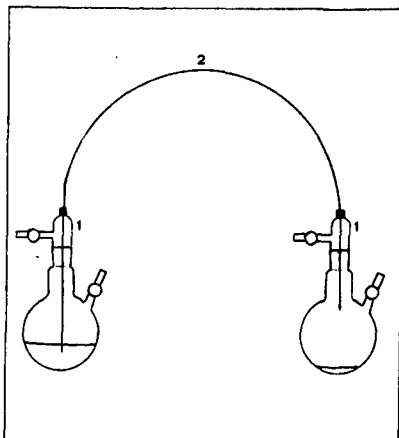


fig. 59: Transvasage d'un liquide
(1: fermeture Sovirel, 2: tube en teflon)

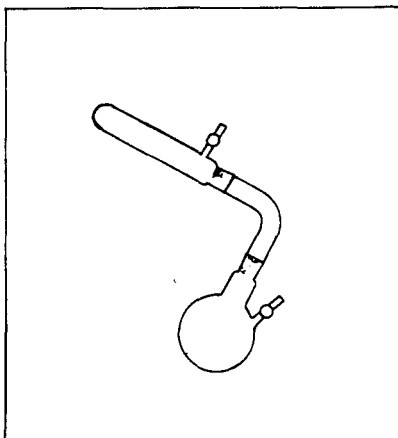


fig. 60: Transvasage d'un solide

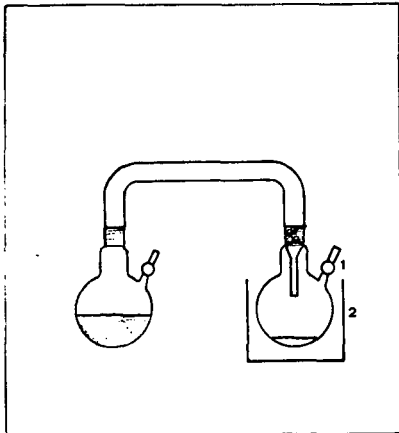


fig. 61: Evaporation d'un solvant
(1: robinet relié avec la pompe, 2: bain de refroidissement)

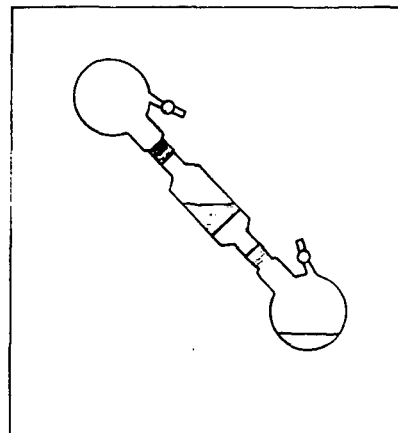


fig. 62: Filtration, dans le cas où le résidu est rejeté
(disque de verre fritté G3, Ø 8 cm)

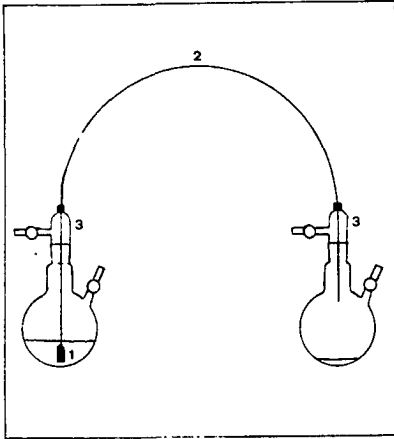


fig. 63: Filtration avec fritte plongeante
(1: cylindre de verre fritté G4, Ø 2,5 cm, 2: tube en teflon, 3: fermeture Sovirel)

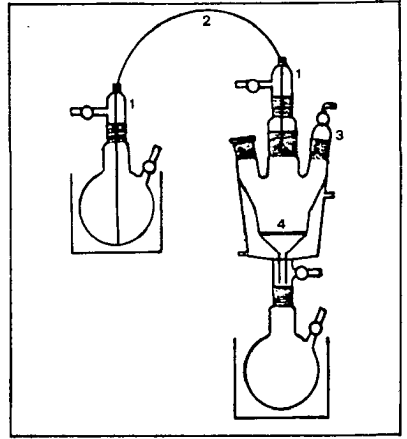


fig. 64: Filtration avec fritte thermostatisée
(1: fermeture Sovirel, 2: tube en teflon, 3: bouchon à robinet, 4: disque de verre G3, Ø 8 cm)

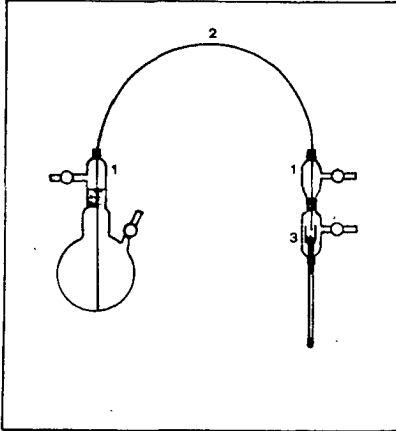


fig. 65: Remplissage d'un tube RMN
(1: fermeture Sovirel, 2: tube en teflon, 3: filtration sur laine de verre)

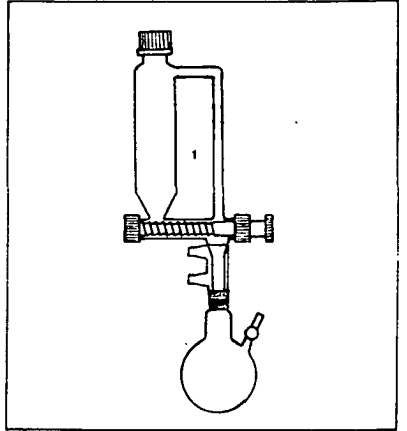


fig. 66: Addition d'un solide
(1: ampoule à brome pour solide)

IV. B I B L I O G R A P H I E

- (1) D. Roulet, thèse de doctorat, Neuchâtel (1975)
- (2) H. Stoeckli-Evans, *Helv.Chim.Acta* 57, 684 (1974)
- (3) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts & H. Weigold, "Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", Academic Press, New York (1974)
- (4) P. Corradini & G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5510 (1959)
- (5) R.D. Gorsisch, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4211 (1960)
- (6) G. Allegra, P. Ganis, L. Porri & P. Corradini, *Atti.Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. Rend.* (8) 30, 44 (1961)
- (7) R.D. Gorsisch, U.S. Patent 3'072'691 (1963)
- (8) L. Porri, P. Corradini, D. Morero & G. Allegra, *Chim.Ind. (Milano)* 42, 487 (1960)
- (9) G. Allegra & P. Ganis, *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl.Sci. Fis. Mat. Natur. Rend.* (8) 33, 438 (1962)
- (10) U. Thewalt & D. Schomberg, *J. Organomet.Chem.* 127, 169 (1977)
- (11) A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina & V.A. Dubovitski, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1968, 527
- (12) E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 19, 87 (1969)
- (13) A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina, A.M. Beilin, A.S. Girshovich & G.V. Shatolov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 1961, 2146
- (14) S.A. Giddings, *Inorg. Chem.* 3, 684 (1964)
- (15) S.A. Giddings, U.S. Patent 3'220'987 (1965)
- (16) H. Nöth & R. Hartwimmer, *Chem. Ber.* 93, 2246 (1960)
- (17) S.A. Giddings, *Inorg. Chem.* 6, 849 (1967)

- (18) R.S.P. Coutts & P.C. Wailes, *Inorg. Nucl.Chem.Lett.* 3, 1 (1967)
- (19) R.S.P. Coutts & J.R. Surtees, *Aust. J. Chem.* 19, 387 (1966)
- (20) E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 3548
- (21) R.S.P. Coutts & P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.* 24, 1075 (1971)
- (22) F. Bottomley & H.H. Brintzinger, *Chem.Comm.* 1978, 234
- (23) U. Thewalt & G. Schleussner, *Angew. Chem.* 90, 559 (1978);
U. Thewalt & B. Kebbel, *J. Organomet.Chem.* 150, 59 (1978)
- (24) A. Dormond, Ou-Khan & J. Tirouflet, *J. Organomet. Chem.* 110, 321 (1976)
- (24a) D. Nath, R.K. Sharma & A.N. Bhat, *Inorg. Chim. Acta* 20, 109 (1976)
- (25) A.E. Barkdoll & J.C. Lorenz, U.S. Patent 3'038'915 (1962)
- (26) H. Martinaon & A. Kolk, *Eesti. NSV Tead. Akad.Toim. Keem. Geol.* 16, 221 (1967); *Chem. Abstr.* 68, 50113p (1968)
- (27) J.C. Brantley, E.L. Morehouae & L. Parts, U.S. Patent 3'306'919 (1967)
- (28) L. Saunders & L. Spirer, *Polymer* 6, 635 (1965)
- (29) A.C. Skapski, P.G.H. Troughton & H.H. Sutherland, *Chem. Comm.* 1968, 1418
- (30) H. Roehl, E. Lange & W. Eversmann, *Deutsches Patent* 1'153'366 (1963)
- (31) R.S.P. Coutts, R.L. Martin & P.C. Wailes, *Inorg.Nucl.Chem. Lett.* 9, 49 (1973)
- (32) A. Feltz, *Z. anorg.allg. Chem.* 332, 35 (1964)
- (33) A. Feltz, *Z. anorg. allg. Chem.* 323, 35(1963), *Z. Chem.* 6, 388 (1966)

- (34) C.D. Schmulbach, C.C. Hinckley, C. Kolich, T.A. Ballantine & P.J. Nassif, *Inorg. Chem.* 13, 2026 (1974)
- (35) M.J. Frazer, F.B. Taylor & T.A. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 675 (1975)
- (36) D.C. Bradley, R. Gaze & W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 1955, 721 et 3977
- (37) D.C. Bradley, A. Halim & W. Wardlaw, *Chem. & Ind.* 1951, 310
- (38) A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina & R.Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* 1956, 373
- (39) G. Winter, *Aust. Dept. Supply, Paint Notes* 5, 285 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 4059 (1951)
- (40) R. Feld & P.L. Cowe, "The Organic Chemistry of Titanium", Butterworths, London 1965
- (41) J. Cohen, *J. Organomet. Chem.* 9, 177 (1967)
- (42) Hughes Aircraft Co, *Brit. Patent* 928'496; *Chem. Abstr.* 59, 11'683 (1963)
- (43) E.M. Brainina, C.G. Dvoryantseva & R. Kh. Freidlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 156, 1375 (1964)
- (44) E.M. Brainina, E.I. Mortikova, L.A. Petrashkevich & R. Kh. Freidlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 169, 335 (1966)
- (45) Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie : Zr-Organische und Hf-Organische Verbindungen", *Erg. Werk Band* 10/11, Springer-Verlag, Berlin (1973)
- (46) E.M. Brainina, M.K. Minacheva & R. Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1965, 1877
- (47) J.C. Thomas & G.M. Whitman, *U.S. Patent* 2'983'740 (1961)
- (48) K. Kaeriyama, *Makromol. Chem.* 153, 229 (1972)
- (49) J.F. Clarke & M.G.B. Drew, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30, 2267 (1974)

- (50) A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M. Swan & P.C. Wailes, Aust. J. Chem. 18, 173 (1965)
- (51) J.R. Surtees, Chem. Commun. 1965, 567
- (52) E.M. Brainina, R. Kh.Freidlina & A.N. Nesmeyanov, Dokl.Akad. Nauk SSSR 154, 1113 (1964)
- (53) R.S.P. Coutts & P.C. Wailes, Aust. J. Chem. 19, 2069 (1966)
- (54) M. Kh. Minacheva & E.M. Brainina, Izv. Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 139
- (55) J.L. Petersen, J. Organomet. Chem. 166, 179 (1979)
- (56) E.M. Brainina & M.Kh. Minacheva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1978, 1676
- (57) E. Samuel & M.D. Rausch, J. Amer. Chem.Soc. 95, 6263 (1973)
- (58) F.R.Fronczek, E.C. Baker, P.R. Sharp, K.N. Raymond, H.G. Alt & M.D. Rausch, Inorg.Chem. 15, 2284 (1976)
- (59) P.C. Wailes & H. Weigold, J. Organomet. Chem. 24, 405 (1970)
- (60) P.C. Wailes & H. Weigold, J. Organomet. Chem. 28, 91(1971)
- (61) P.C. Wailes, H. Weigold & A.P. Bell, J. Organomet. Chem. 34, 155 (1972)
- (62) F.Kh. Freidlina, E.M. Brainina, L.A. Petrashevich & M.Kh. Minacheva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.1966, 1396
- (63) E.M. Brainina & M.Kh. Minacheva, Izv.Akad. Nank. SSSR, Ser.Khim. 1973, 1118
- (64) P.C. Wailes, H. Weigold & A.P.Bell, J.Organomet.Chem. 33, 181 (1971)
- (65) E.M. Brainina, M.Kh. Minacheva, B.V. Lokshin, E.I. Fedin & P.V. Petrovski, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.1969,2492
- (66) M.Kh. Minacheva, E.M. Brainina & R.Kh. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk SSSR 173, 581 (1967)

- (67) J. Gibbons & R.E. De Marco, U.S. Patent 3'361'775 (1964)
- (68) R.W. Weiss, "Organometallic Compounds", Vol.II, 2nd edition, Springer Verlag (1967 + 1973)
- (69) H. Schroeder, S. Papetti, R.P. Alexander, J.P.Sieckhaus & T.L. Heying, U.S. Clearinghouse Fed.Sci. Tech.Inform. AD 652'379; Chem. Abstr. 68, 13463g (1968)
- (70) P. Mazerolles, M. Lesbre & M. Joanny, J.Organomet.Chem. 16, 227 (1969)
- (71) V.F. Mironov, S.A. Mikhailyants & T.K. Gar, Zh. Obshch. Khim. 39, 2281 (1969)
- (72) F. Glockling & R.E. Houston, J. Chem.Soc.Dalton Trans. 1973, 1357
- (73) M.P. Brown & E.G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4166 (1960)
- (74) H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe & E. Schauer, J. Organomet. Chem. 10, 71 (1967)
- (75) A.G. Davies, P.G. Harrison & T.A.G. Silk, Chem. + Ind. 1968, 949
- (76) V.N. Pankratova & L.P. Stepovik, Zh. Obshch. Khim. 38, 844 (1968)
- (77) N.N. Zemlyanskiy, V.N. Lodochnikova, E.M. Panov & K.A. Kocheshkov, Zh. Obshch. Khim. 35, 843 (1965)
- (78) E.M. Panov, N.N. Zemlyanskiy & K.A. Kocheshkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 143, 603 (1962)
- (79) L.C. Cadet de Gassicourt, Mem. Math. Phys. Savants Etrangers, 3, 623 (1760)
- (80) M. Dub, "Organometallic Compounds", Vol.III, 2nd edition, Springer Verlag (1968 + 1972)
- (81) C.K. Banks, J. Controulis, D.P. Walker & J.A. Sulzberger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 5 (1947)

- (82) L. Kolditz, M. Gitter & E. Rösel, *Z.anorg.allg.Chem.* 316, 270 (1962)
- (83) I.P. Tsukervanik & D. Smirnov, *Zh. Obshch. Khim.* 7, 1527 (1937)
- (84) W.E. Mc Ewen, G.H. Briles & D.N. Schulz, *Phosphorus* 2, 147 (1972)
- (85) K.D. Moffet, J.R. Simmler & H.A. Potratz, *Anal. Chem.* 28, 1356 (1956)
- (86) G. Ferguson, R.G. Goel, F.C. March, D.R. Ridley & H.S. Prasad, *Chem. Commun.* 1971, 1547; F.C. March & G.Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1291
- (87) R.G. Goel & H.S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* 36, 323 (1972)
- (88) G.B. Sakharovskaya, N.N. Korneev, A.F. Popov, E.I. Larikov & A.F. Zhigach, *Zh. Obshch. Khim.* 34, 3435 (1964)
- (89) G.B. Sakharovskaya, N.N. Korneev, A.F. Popov, Y.V. Kissain, S.M. Mezhikovskii & E.V. Kristalnyi, *Zh. Obshch. Khim.* 39, 788 (1969)
- (90) A. Storr, K. Jones & A.W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3173 (1968)
- (91) G.A. Razuvaev, Y.A. Sanglov, Y.Y. Nel'kenbaum & K.S. Minsker, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1975, 2547
- (92) M. Boleslawski, S. Pasynkiewicz, K. Jaworski & A. Sadownik, *J. Organomet. Chem.* 97, 15 (1975)
- (93) H. Tani, T. Araki, N. Oguni & T. Aoyagi, *J. Polymer. Sci. Pt. B.* 4, 97 (1966)
- (94) H. Tani, T. Araki, N. Oguni & N. Ueyama, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 173 (1967)
- (95) N. Ueyama, T. Araki & H. Tani, *Inorg. Chem.* 12, 2218 (1973)

- (96) R. Köster & Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967)
- (97) T. Hirabayashi, K. Inoue, K. Yokota & Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 92, 139 (1975)
- (98) T. Sakakibara, T. Hirabayashi & Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 46, 231 (1972)
- (99) T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai & Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 25, 33 (1970)
- (100) K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer & W. Larberg, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 (1960)
- (101) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. XIII/4, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970)
- (102) T. Ueshima, T. Fujii, T. Saegusa & J. Furukawa, Makromol. Chem. 98, 58 (1966)
- (103) F. Runge, W. Zimmermann, H. Pfeiffer & I. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. 267, 39 (1951)
- (104) L.M. Dennis, R.W. Work, E.G. Rochow & E.M. Chamot, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1047 (1934)
- (105) H. Gilman & R.G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2353 (1940)
- (106) A.N. Nesmeyanov, D.A. Lemenovskii & E.G. Perevalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 1667
- (107) K.H. Slotta & K.R. Jacobi, J. prakt. Chem. 120, 249 (1929)
- (108) D. Grdenić & F. Zado, J. Chem. Soc. 1962, 521
- (109) J. Lorberth & F. Weller, J. Organomet. Chem. 32, 145 (1971)
- (110) A.J. Bloodworth, J. Organomet. Chem. 23, 27 (1970)
- (111) K. Mertis, D.H. Williamson & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 607

- (112) P. Thavornnyutikarn & W.R. Mc Whinnie, J. Organomet. Chem. 50, 135 (1973)
- (113) W.E. Douglas & M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1796
- (114) M. Cousins & M.L.H. Green, J. Chem. Soc. 1964, 1567
- (115) E.O. Fischer, K. Ulm & H.P. Fritz, Chem. Ber. 93, 2167 (1960)
- (116) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Vol. XIII/1, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970)
- (117) K.H. Thiele & W. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 379, 63 (1970)
- (118) D. Britnell, M.G.B. Drew, G.W.A. Fowles & D.A. Rice, Chem. Commun. 1972, 462
- (119) C.L. Sloan & W.A. Barber, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1364 (1959)
- (120) A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, Helv. Chim. Acta 53, 1491 (1970)
- (121) K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 50, 1305 (1967)
- (122) S.I. Beilin, S.B. Golstein, B.A. Dolgoploak, L.Sh. Guzman & E.I. Tinyakova, J. Organomet. Chem. 142, 145 (1977)
- (123) J.A. Waters & G.A. Mortimer, J. Organomet. Chem. 22, 417 (1970)
- (124) M.D. Rausch & D.J. Ciappenelli, J. Organomet. Chem. 10, 127 (1967)
- (125) H.C. Beachell & S.A. Butter, Inorg. Chem. 4, 1133 (1965)

- (126) J.A. Waters, V.V. Vickory & G.A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* 33, 41 (1971)
- (127) T.S. Piper & G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3, 104 (1956)
- (128) L. Summers & R.H. Uloth, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 2279 (1954); L. Summers, R.H. Uloth & A. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3604 (1955)
- (129) H. Köpf & M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10, 383 (1967)
- (130) V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, V.B. Shur, L.A. Fedorov & M.E. Vol'pin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 179, 875 (1968); V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, V.B. Shur, L.A. Fedorov & M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 16, 103 (1969); G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya & G.A. Vasil'eva, *Zh. Obshch. Khim.* 40, 2033 (1970)
- (131) A. Malatesta, *J. Polym. Sci.* 51, S45 (1961)
- (132) H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4305 (1966); J.E. Bercau, R.H. Marvich, L.G. Bell & H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1219 (1972)
- (133) C.J. Pouchet & J.R. Campbell, "The Aldrich Library of N.M.R. Spectra"
- (134) A. Glivicky & J.D. Mc Cowan, *Can. J. Chem.* 51, 2609 (1973)
- (135) B.P. Dailey & J.N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3977 (1955)
- (136) E.B. Baker, *J. Chem. Phys.* 26, 960 (1957)
- (137) P.T. Narasimhan & M.T. Rogers, *J. Chem. Phys.* 34, 1049 (1961)
- (138) P.T. Narasimhan & M.T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5983 (1960)

- (139) J.W. Emsley, J. Feeney & L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 2, 675, Pergamon Press, Oxford 1966
- (140) M.L. Maddox, S.L. Stafford & H.D. Kaesz, *Advances in Organomet. Chem.* 3, 3 (1965)
- (141) T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 40, 1 (1962)
- (142) J.C. Maire & F. Hemmert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2785
- (143) W. Kitching, V.G. Kumar Das & P.R. Wells, *Chem. Commun.* 1967, 356
- (144) F.W. Siegert & R.J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 23, 177 (1970)
- (145) *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd edition, The Chemical Rubber & Co, Cleveland (1971-1972)
- (146) J. Seibl, "Massenspektrometrie", Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1970)
- (147) P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding & R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2106
- (148) H.B. Gordon, Thesis, University of Massachusetts (1969)
- (149) E. Schumacher & R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta* 49, 1447 (1966)
- (150) M.I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.* 6, 273 (1968)
- (151) M. Cais & M.S. Lupin, *Adv. Organomet. Chem.* 8, 211 (1970)
- (152) J.A. Cotring, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (1979)
- (153) W.P. Long & D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 1953 (1960)
- (154) M.D. Rausch & H.B. Gordon, *J. Organomet. Chem.* 74, 85 (1974)
- (155) L. Vuitel, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (1972).

- (156) G. Schwarzenbach, "Die Komplexometrische Titration", Verlag F. Enke, Stuttgart (1957); E. Merck "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex", Darmstadt
- (157) A.I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis", 3rd edition, Longman, London (1961)
- (158) M. Bending & H. Hirschmüller, Z. anal. Chem. 120, 385 (1940)
- (159) E. Debal, R. Chassin & S. Peynot, Talanta 23, 35 (1976)
- (160) H. Gilman, E.A. Zoellner & J.E. Dickey, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1576 (1929)
- (161) H. Gilman & F.K. Cartledge, J. Organomet. Chem. 2, 447 (1964)
- (162) J. Tranchant, "Practical Manual of Gas Chromatography", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1969)
- (163) W. Perron, Thermochim. Acta 10, 680 (1974); Mettler SA, "information-TA 2000", Greifensee-Zürich
- (164) Mettler SA, "Theorie de la DTA", Greifensee-Zürich
- (165) A.I. Vogel, "Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th edition, Longman, London (1978)
- (166) W. Stumpf, "Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim (1956)
- (167) L. Vuitel & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 57, 1703 (1974); S. Andreades & H.D. Carlson, Org. Synth. 45, 50 (1965)

- (168) A. Soltys, Mikrochem. 20, 107 (1936)
- (169) H. Gilman, E.A. Zoellner & W.M. Selby, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1252 (1933)
- (170) D.E. Applequist & D.F. O'Brien, J. Amer. Chem. Soc. 85, 743 (1963)
- (171) H. Gilman, J.A. Beel, C.G. Brannen, M.W. Bullock, C.E. Dunn & L.S. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1499 (1949)
- (172) H. Gilman, A.H. Haubein & H. Hartzfeld, J. Org. Chem. 19, 1034 (1954)
- (173) D. Seyferth & H.M. Cohen, J. Organomet. Chem. 1, 15 (1963)
- (174) D. Seyferth & M.A. Weiner, Chem. & Ind. 1959, 402; J. Amer. Chem. Soc. 83, 3583 (1961)
- (175) H.E. Ramsden, J.R. Leebrick, S.D. Rosenberg, E.H. Miller, J.J. Walburn, A.E. Balint & R. Cserr, J. Org. Chem. 22, 1602 (1957)
- (176) S.D. Rosenberg, A.J. Gibbons & H.E. Ramsden, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2137 (1957)
- (177) Gmelin "Handbuch der Anorganischen Chemie: Zinn-Organische Verbindungen" Erg. Werk Band 26, Teil 1, Springer-Verlag, Berlin (1975)
- (178) N. Hagihara, M. Kumada & R. Okawara, "Handbook of Organometallic Compounds", W.A. Benjamin Inc., New York (1968)
- (179) M. Schlosser & J. Hartmann, Angew. Chem. 85, 544 (1973)
- (180) J.A. Beel, W.G. Koch, C.E. Tomasi, D.E. Hermansen & P. Fleetwood, J. Org. Chem. 24, 2036 (1959).