

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS

DIALKOXY-DIALKYL-TITANE IV

ET

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION

DU TETRA-CYCLOHEXYL-TITANE

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

EDOUARD MARC MEYER

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLÔMÉ DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

SEPTEMBRE 1982

Les perfections invisibles de Dieu, sa puissance éternelle et sa divinité, se voient à l'oeil, depuis la création du monde, quand on les considère dans ses ouvrages.

Épître de Paul aux Romains .

Il y avait un homme appelé Nicodème, qui était du parti des pharisiens et qui était un chef des Juifs. Il vint une nuit auprès de Jésus et lui dit: "Maître, nous savons que Dieu t'a envoyé pour nous enseigner; car personne ne peut faire des miracles comme tu en fais si Dieu n'est avec lui."

Jésus lui répondit: "Je te le déclare, c'est la vérité: personne ne peut voir le Royaume de Dieu s'il ne naît de nouveau."

Nicodème lui demanda: "Comment un homme déjà âgé peut-il naître de nouveau? Il ne peut pourtant pas retourner dans le ventre de sa mère et naître une seconde fois?"

Jésus lui répondit: "Je te le déclare, c'est la vérité: personne ne peut entrer dans le Royaume de Dieu s'il ne naît d'eau et d'Esprit. Ce qui naît d'un père humain est humain; ce qui naît de l'Esprit est esprit. Ne sois pas étonné parce que je t'ai dit: 'Vous devez tous naître de nouveau.' Le vent souffle où il veut; tu en entends le bruit qu'il fait, mais tu ne sais d'où il vient ni où il va. Voilà ce qui se passe avec tout homme qui naît de l'Esprit."

Alors Nicodème lui dit: "Comment cela peut-il se faire?"

Jésus lui répondit: "Tu es le docteur d'Israël et tu ne sais pas ces choses? Je te le déclare, c'est la vérité: nous parlons de ce que nous savons, et nous disons ce que nous avons vu, mais vous ne voulez pas accepter notre témoignage. Vous ne me croyez pas quand je vous parle des choses qui arrivent sur la terre; comment donc me croirez-vous si je vous parle des choses qui arrivent dans le ciel? Personne n'est jamais monté au ciel, excepté le Fils de l'homme qui est descendu du ciel."

Évangile selon Jean

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Synthèse et caractérisation de composés
dialkoxy-dialkyl-titane IV et contribution
à l'étude de la décomposition du tétra-
cyclohexyl-titane

de Monsieur Edouard Marc Meyer

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

Messieurs A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi,
F. L'Eplattenier, L.M. Venanzi (EPF-Zurich)
et J.G. Noltes (Utrecht)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 12 novembre 1982

Le doyen:


A. Aeschlimann

à Christine

à mes parents

Le présent travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, d'octobre 1977 à octobre 1982, sous la direction du Professeur André Jacot-Guillarmod, à qui je désire exprimer ici ma profonde gratitude. En me témoignant sa confiance, il m'a guidé dans cette recherche tout en encourageant mes initiatives et m'a communiqué son enthousiasme de la chimie organométallique.

Je remercie aussi le Professeur Raffaele Tabacchi de l'aide apportée dans les domaines de la spectrométrie et de la chromatographie.

A tous les membres du jury, j'adresse mes remerciements pour la lecture et l'appréciation de ce travail, ainsi que pour les suggestions exprimées lors de la soutenance, à laquelle ils surent conférer une note agréable.

Pour les échanges nombreux et fructueux, ma reconnaissance va également au Dr Jean-Bernard Weber, qui m'a initié au travail délicat et rigoureux qu'exigent des substances organométalliques sensibles et réactives.

Pour leur aide, les discussions animées et leur amitié, je remercie tous mes collègues assistants, en particulier les Drs José Capero, Saturnin Claude, Roger Hofer, Luong Minh Duc, Gilles Nicollier et Hansruedi Surer.

Mes remerciements vont aussi au Dr K.-J. Boosen du groupe de Lonza-Neuchâtel pour la mise à disposition d'un appareil Kryomat Lauda.

Il ne m'est guère possible de mentionner expressément toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail. Que vous soyez nommée ou non, recevez ici ma reconnaissance pour toutes vos contributions.

Toutefois, je ne saurais oublier Messieurs Daniel Rickli et Luc Zipper qui ont effectué leurs travaux de diplôme dans le cadre de cette thèse.

La vie du laboratoire a aussi été marquée par les apprentis laborants, chacun à sa manière.

Que l'invariable bonne humeur du concierge, Monsieur Roger Klein, continue de profiter à tout l'Institut de Chimie.

Par ailleurs, il m'est impossible de passer sous silence la nuit mémorable du 16 au 17 mai 1981. En effet, l'incendie qui dévasta alors notre bel institut marque profondément la dernière année de ce travail et nous donna à tous l'occasion d'acquérir une formation multidisciplinaire.

J'aimerais profiter de l'occasion pour remercier l'Etat de Neuchâtel de m'avoir engagé comme assistant et d'avoir prolongé mon mandat après l'incendie, ce qui a permis la réalisation de ce travail.

Monsieur Philippe Gifard a contribué à la réalisation de la partie graphique de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma gratitude.

Finalement, je désire exprimer à Christine toute ma reconnaissance pour sa patience à mon égard, surtout pendant la période de la rédaction. De plus, je la remercie de la correction du manuscrit.

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

CHAPITRE 1 : BUT DES TRAVAUX ENTREPRIS

Les travaux entrepris à l'Université de Neuchâtel par JACOT-GUILLARMOU et ses collaborateurs dans le domaine de la chimie organométallique du titane constituent le point de départ de nos recherches.

D'une manière générale, ce travail s'inscrit à la suite des thèses de doctorat de ROULET <9>, PORRET <8> et WEBER <10>.

Si ROULET s'est penché sur les dérivés du tétrabenzyltitane, PORRET a réalisé la synthèse du tétracyclohexyltitane et en a étudié la réactivité. Toutefois l'isolement et l'étude de ce nouvel organotitane sont du mérite de WEBER.

Comme le titre l'indique, le présent travail se divise en deux parties principales.

Dans la première, nous décrivons quelques composés alkoxy-alkyl-titane et nous nous intéressons particulièrement à leur structure.

La seconde partie s'articule autour de l'étude de la décomposition du tétracyclohexyltitane. De plus nous comparerons quelques-unes de ses réactions à celles du tétrabenzyltitane.

1.1 ETUDE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE

Bien que le premier composé organométallique du titane possédant une liaison Ti-C du type σ soit un dérivé alcoxylé, Ph-Ti(O-iPr)₃ <71>, cette classe de produits est relativement peu étudiée, en particulier l'aspect structural.

Certains auteurs mentionnent des structures du type R₃TiOR'. Ces formules sont citées dans les schémas d'alkylation de tétraalcoylates de titane ou encore dans les mécanismes des réactions entre un tétraalkyltitane et les composés carbonylés, voire les alcools. Toutefois, la structure de ces espèces n'est jamais précisée.

Notre objectif consistait principalement à préparer, puis à déterminer la structure d'une série de composés dialkoxy-dialkyl-titane par alcoolyse stoechiométrique du tétrabenzyl- et du tétracyclohexyl-titane.

Par comparaison, nous avons aussi procédé à une alcoolyse graduelle de ces composés tétraalkylés du titane.

Enfin, comme corollaire, nous avons envisagé la possibilité de synthèse de composés tétraalkylés mixtes (R₂TiR'₂) par alkylation d'un dialkoxy-dialkyl-titane.

En effet, bien que les composés organométalliques mixtes du titane soient nombreux dans la série des dérivés cyclopentadiényles (Cp₂TiR₂), il n'existe que de rares exemples dans le cas des composés à liaisons sigma entre le titane et le carbone.

THIELE & ZDUNNECK <19> mentionnent l'existence du diphenyl-diméthyl-titane et du tribenzyl-méthyl-titane. Ce dernier composé a d'ailleurs aussi été préparé par ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI <20> selon une méthode différente.

1.2 ETUDE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION

Les observations de JACOT-GUILLARMOU et collaborateurs, <2>, <4>, <7>, nous ont incitées à préciser le rôle de l'halogénure de magnésium dans la décomposition des produits tétraalkylés du titane.

Toutefois et d'une manière générale, notre ambition était de mettre en évidence les mécanismes des réactions intervenant lors de la décomposition de ces produits.

WEBER et coll. <13> avaient déjà démontré que le mécanisme de décomposition du tétracyclohexyltitane solide devait différer de celui du produit en solution étherée, en raison de la nature des produits formés.

Nous avons repris cette étude en y englobant aussi le cas du tétrabenzyltitane en ce qui concerne la décomposition en solution. En revanche, avec le tétracyclohexyltitane, nous avons examiné les deux aspects de la réaction de décomposition, d'une part en solution et d'autre part à l'état solide.

PREMIERE PARTIE

COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE

CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Au cours des années 50, les débuts de la chimie organométallique étaient dominés par la recherche de catalyseurs pour la polymérisation des oléfines.

C'est dans ce contexte que HERMAN & NELSON <71>, <87> ont été les premiers à préparer des molécules possédant une liaison titane - carbone du type sigma. Les composés alkoxy-alkyl-titane-IV sont donc les premiers fruits de cette recherche.

Par la suite, une série de composés dialkoxy-dibenzyl-titane ont été préparés dans le but d'obtenir des réactifs pour la synthèse organique. JACOT-GUILLARMOU et ses collaborateurs ont étudié l'addition de ces organométalliques sur des aldéhydes et cétones <9>, <47>.

Depuis deux ans environ, l'étude de la réaction des alkoxy-alkyl-titaniques avec les molécules organiques carbonylées fait l'objet de recherches intenses.

Les groupes dirigés par SEEBACH <90>, <91>, <92> et REETZ <95> ont publié des résultats fort intéressants dans le domaine de la synthèse organique, donnant ainsi un nouvel essor à la chimie organométallique du titane.

2.1 SYNTHESE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV

Dans ce survol des méthodes de synthèse, nous nous limitons aux produits ne possédant que des liaisons du type sigma.

Notons que les voies d'accès aux composés étudiés sont nombreuses. Nous les énumérons ci-après.

2.1.1 Alkylation d'un tétra-alkoxy-titane

Les premiers organométalliques du titane ont été préparés selon cette méthode. <71>, <87>. L'agent alkylant est soit un organomagnésien, soit un organolithien.



Cette méthode présente un inconvénient puisque l'isolement du produit désiré est souvent difficile. Néanmoins, elle a permis d'ouvrir la voie à la chimie organométallique du titane.

2.1.2 Alkylation d'un chlorure d'alkoxy-titane-IV

Par rapport à la méthode précédente, l'alkylation d'un chlorure d'alkoxytitane, Cl-Ti(OR)_3 ou $\text{Cl}_2\text{Ti(OR)}_2$, est avantageuse parce que l'isolement de l'organotitane est facilité. En effet, l'élimination du chlorure magnésien ou lithien est plus aisée.

Cette méthode a été utilisée avec succès dans la synthèse de plusieurs composés. <86>, <88>, <90>, <91>, <92>, <96>. Elle permet d'être appliquée in situ lors de l'utilisation des organotitaniques en synthèse organique <92>.

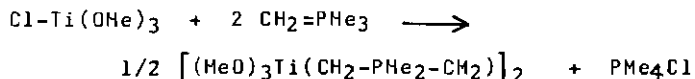
2.1.3 Réaction d'un tétraalkoxy-titane avec un cétène

L'insertion d'une molécule de diphenyl-cétène dans la liaison titane - oxygène a été observée par BLANOY & GERVAIS <93>. Elles obtiennent soit le trialkoxy-alkyl-titane, soit le dialkoxy-dialkyl-titane correspondant.

HOFER & JACOT-GUILLARMOU <94> observent une réaction analogue entre le cétène et les tétra-alcoolates de titane où une partie des restes alkoxy sont constitués de β -hydroxyesters.

2.1.4 Réaction d'un chloro-alkoxy-titane avec un ylure phosphoré

SCHMIOBAUR & coll. <97> ont publié une nouvelle méthode de synthèse d'organotitaniques. Ces auteurs opposent le chlorure de triméthoxy-titane à un ylure du phosphore, le méthylène-triméthyl-phosphorane. Ils obtiennent un organotitane dimère selon l'équation suivante:



2.1.5 Alcoolyse contrôlée d'un tétra-alkyl-titane

Cette méthode apparaît fréquemment dans la littérature <9>, <13>, <14>, <20>, <47>. Son avantage réside dans la possibilité de fixer pratiquement n'importe quel groupe alkoxy sur le titane. Toutefois, la réaction se limite au nombre relativement restreint des composés tétra-alkylés du titane.

2.2 STRUCTURE DES COMPOSÉS ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV

Dans les premiers travaux, l'aspect structural des composés alkoxy-alkyl-titane est négligé. Ce n'est que plus tard que les chercheurs y ont été attentifs.

ZUCCHINI & coll. <20> ont mis en évidence la nature dimère du bis(dibenzyl-diéthoxy-titane). STOECKLI-EVANS <15> en a réalisé l'analyse structurale par diffraction des rayons-X. Il en ressort un arrangement presque planaire du cycle Ti-O-Ti-O-. Relevons encore que l'angle Ti-O-C du groupe éthoxy libre est très élevé (176°), ce qui indique une participation des électrons libres de l'oxygène à la liaison avec le titane.

RAUSCH & coll. <85> signalent que le tri-isopropoxy-méthyl-titane est partiellement associé en dimère. Tous les autres composés dont la structure est établie sont dimères.

Il en va ainsi pour le diméthyl-diphénoxy-titane <96>, et le diméthyl-(méthyl-2 pentanedioxy-2,3)-titane <88>, <89>.

Relevons la structure de l'organotitane phosphoré, où deux groupes ylure ainsi que deux groupes méthoxy font le pont entre les deux atomes de titane. Celui-ci possède une coordination octaédrique <97>.

2.3 REACTIVITE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV

Les premières applications des organotitaniques se situent dans le domaine de la polymérisation des oléfines <71>. Nous ne nous attardons pas sur ce sujet.

Dans le domaine de la synthèse organique, JACOT-GUILLARMOU & ses collaborateurs ont étudié le comportement des alkoxy-alkyl-titaniques face au groupe carbonyle en général, et plus particulièrement l'addition 1-2 et 1-4 sur les aldéhydes et cétones α - β non-saturée <9>, <47>.

Avec certains dérivés alkoxy-benzyl-titane, ces auteurs observent une sélectivité remarquable en faveur de l'addition 1-4. Cette sélectivité serait en relation avec la densité électronique de l'organotitane et trouve une explication dans la théorie de PEARSON <37>.

Très récemment, HOFER & JACOT-GUILLARMOU <94> ont mis en évidence l'insertion du cétène dans la liaison titane - oxygène des (trialkoxy-titanoxy)-esters, donnant lieu à la formation de β -(trialkoxy-titane-2 acétate) d'alkyl-carboxylates d'alkyle. Ces alkoxy-alkyl-titaniques se transforment partiellement en alkyl-6 dihydro-pyranne-diones-2,4 lors de l'hydrolyse acide.

Les travaux récents de SEEBACH <90>, <91>, <92>, ainsi que ceux de REETZ <95> démontrent la très haute sélectivité de l'alkylation des carbonyles à l'aide des trialkoxy-alkyl-titaniques par rapport à celle des réactifs lithiens et magnésiens.

Ces auteurs relèvent également la régiosélectivité importante. De plus, ils utilisent des organotitaniques chiraux pour induire une alkylation énantiosélective.

Ces derniers aspects promettent un développement intéressant de l'application des dérivés organométalliques du titane en synthèse organique.

CHAPITRE 3 : DERIVES ALKOXY-BENZYL-TITANE

Tous les produits décrits dans ce chapitre ont été obtenus à partir du tétrabenzyltitane par alcoolysée.

3.1 SYNTHÈSE ET ANALYSE DU TÉTRABENZYLITANE

Cet organométallique a été préparé pour la première fois à l'Université de Neuchâtel voici 15 ans. Plusieurs voies d'accès sont reportées dans la littérature, <2>, <7>, <14>, <18>.

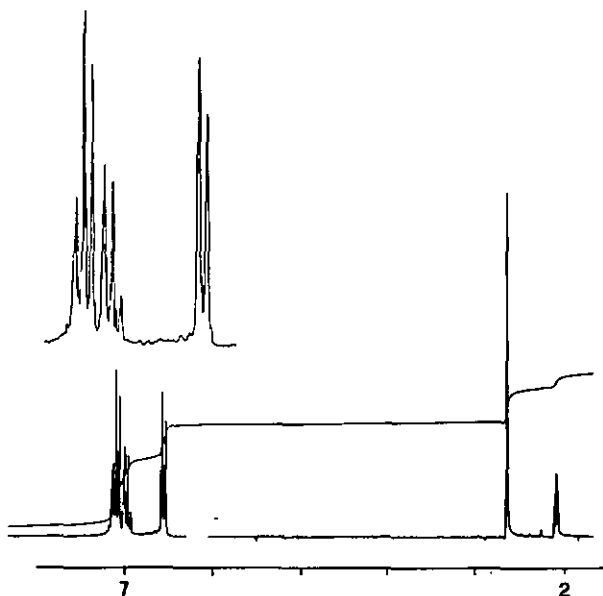
Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode décrite par JACOT-GUILLARMOU, TABACCHI & PORRET <7> qui consiste à faire réagir le dibenzylmagnésium avec le tétrachlorure de titane à basse température et en milieu apolaire.

Ce procédé nous a permis d'obtenir de beaux cristaux de tétrabenzyltitane avec des rendements de l'ordre de 30 % de produit recristallisé dans du pentane à basse température.

3.1.1 Spectres RMN du tétrabenzyltitane

Nous avons enregistré à 200 MHz le spectre de résonance magnétique nucléaire du tétrabenzyltitane dans le toluène deutérié et nous reportons le spectre dans la figure 1. (1)

Figure 1: Spectre RMN de $TiBz_4-\pi$ (2)



- (1) En raison de la réactivité élevée des composés tétraorganiques du titane face à l'humidité, nous sommes obligés de sécher le toluène deutérié. Pour ce faire, nous le chauffons à reflux sur du $LiAlO_4$ et nous le distillons ensuite, toutes ces opérations étant effectuées sous atmosphère inerte (N_2).

Pour cette raison, notre solvant ne contient pas de TMS. Nous déterminons une fois pour toutes le déplacement chimique du $Ph-CO_2H$ par rapport au TMS. Cette valeur (2.08 ppm) nous sert de référence dans tous les spectres.

Pour le toluène- d_8 , nous avons donc les déplacements chimiques suivants: 2.08 ppm / 7.00 ppm ortho / 7.06 ppm para / 7.13 ppm *mé*ta. (Déplacement chimique résiduel)

- (2) Le composé est dénommé tétrabenzyltitane- π pour le différencier du tétrabenzyltitane- σ . (cf. 3.1.2)

Tableau 1: Attribution des signaux du spectre de la fig. 1.
Spectre RMN-¹H à 200 MHz de TiBz₄-π,
toluène-d₈, -20°C

2.65 ppm	aingulet	méthylène
6.55 ppm	doublé triplé	aromatiquea ortho
6.95 ppm	triplé triplé	aromatiquea para
7.08 ppm	triplé doublé	aromatiques méta

Dans le tétrabenzyltitane, le couplage ortho aromatique est de 7.2 Hz, le couplage méta est de 1.6 Hz. Nous n'observons pas le couplage para.

Rappelons que ZUCCHINI & coll. <20> ont donné les déplacements chimiques à 60 MHz du tétrabenzyltitane en solution dans le toluène deutérié à 30°C et -70°C.

Les valeurs sont fortement influencées par la température en ce qui concerne les signaux des protons méthyléniques et aromatiques en ortho. Ces derniers présentent un signal fortement déplacé vers les champs élevés par rapport aux protons aromatiques en méta et para. (cf. 6.5.1)

JACOT-GUILLARMOU & coll. <7>, <3> signalent des valeurs semblables à 37°C, également dans le toluène deutérié.

Toutefois, ces auteurs observent un spectre très différent lors de la préparation du tétrabenzyltitane par la réaction du réactif de Grignard dans l'éther, avec le complexe pyridinique du tétrachlorure de titane.

Le produit de la réaction contient de l'éther et à 60 MHz, les protons aromatiques se présentent sous la forme d'un aingulet légèrement asymétrique centré à 7.13 ppm. Les protons méthyléniques sont déplacés à 2.16 ppm.

L'analyse du tétrabenzyltitane par la méthode des rayons-X, <5>, <6>, indique que le groupe benzyle est fixé au titane par une liaison du type σ. Toutefois, l'angle Ti-C7-Cl est très variable. La valeur minimale est de 90° environ, (max. 116°), ce qui indique qu'une interaction entre l'un des cycles aromatiques et le titane est possible. La distance minimale Ti-Cl est de 2.61 Å, (max. 3.16 Å); <5>.

La non-équivalence des groupes benzyle est soulignée par le fait que, dans un cas seulement, l'angle de torsion est nul, (-2°), tandis que pour les trois autres, la valeur absolue de cette mesure est située entre 40° et 52° , $\langle 6 \rangle$.

Au vu de ces derniers résultats, nous ne pensons pas qu'il soit possible d'envisager une liaison du type π -allylique entre le groupe benzyle et le titane.

De plus, cette interprétation nous paraît peu plausible si l'on considère les spectres RMN enregistrés à basse température. Dans ces conditions, le spectre devrait présenter une allure différente car il est vraisemblable que la rotation est bloquée.

La grande influence de la température sur le spectre RMN du tétrabenzyltitane nous suggère que l'interaction entre le centre métallique et le cycle aromatique est très faible.

L'élévation de la température provoque le déplacement du signal aromatique ortho vers les champs bas et rétablit de ce fait l'aromaticité.

La présence de pyridine dans le milieu de synthèse du tétrabenzyltitane, $\langle 16 \rangle$, semble empêcher une interaction entre le métal et le cycle aromatique. De ce fait, la complexation avec l'éther devient possible, ce qui permet d'expliquer le blindage des protons méthyléniques du groupe benzyle.

En effet, l'oxygène de l'éther complexé au métal augmente la densité électronique de ce dernier, si bien que les protons fixés sur le carbone C-7 sont blindés, (2.16 ppm).

Lors de la réaction du tétrabenzyltitane avec un équivalent d'éthanol, (cf. paragraphe 3.2.2), nous enregistrons le spectre des produits cristallins, (cf. fig.3).

En plus du bis(dibenzyl-diéthoxy-titane), nous y décelons du tétrabenzyltitane qui possède cependant des signaux différents de ceux du produit engagé. Nous reportons ces valeurs dans le tableau 2.

Tableau 2: Signaux RMN-¹H du TiBz₄-σ (3)

2.69 ppm	singulet	Ti-CH ₂ -Ph
7.00 ppm	douplet triplé	protons ortho
7.12 ppm	triplet triplé	proton para
7.18 ppm	triplet doublé	protons méta

Par rapport au spectre du tétrabenzyltitane de départ, toutes ces valeurs sont déplacées vers les champs bas. La variation est particulièrement marquée pour les protons aromatiques en position ortho.

3.1.2 Structure du tétrabenzyltitane

Il apparaît que le tétrabenzyltitane peut exister sous deux formes. Dans la première: TiBz₄-π, les protons aromatiques donnent des signaux inattendus, notamment ceux en ortho.

Dans la seconde: TiBz₄-σ, les protons aromatiques ont les propriétés habituelles, alors que les protons méthyléniques sont fortement influencés par le solvant.

Dans la littérature, nous trouvons des exemples pour les deux types de spectres de résonance magnétique nucléaire des groupes benzyliques liés à un métal.

Dans le chlorure de dicyclopentadiényl-benzyl-titane <45>, les protons aromatiques ne sont pas différenciés et donnent un signal unique à 7.18 ppm, (à 60 MHz).

Notons que les composés tétrabenzylés du zirconium <20> et du thorium <12> possèdent des spectres qui ressemblent à celui du tétrabenzyltitane initial. Les protons aromatiques en position ortho sont aussi déplacés vers les champs élevés.

(3) Ce composé est dénommé TiBz₄-σ pour le distinguer du tétrabenzyltitane-π. (cf. 3.1.2)

a) 11Bz4- π

Nous estimons que le tétrabenzyltitane, tel que nous l'obtenons selon la méthode décrite dans la réf. <7>, possède une interaction entre les orbitales vides du métal et les électrons π d'un cycle aromatique, d'où la dénomination tétrabenzyltitane- π .

La non-équivalence des quatre restes benzyle dans la structure cristalline, ainsi que le spectre RMN, enregistré à basse température, bien résolu et unique de la molécule, suggère que le passage d'un cycle aromatique de l'état "libre" à l'état "lié" est très rapide par rapport au temps d'acquisition lors de l'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire.

De ce fait, le spectre traduit un état "intermédiaire" moyen de la molécule.

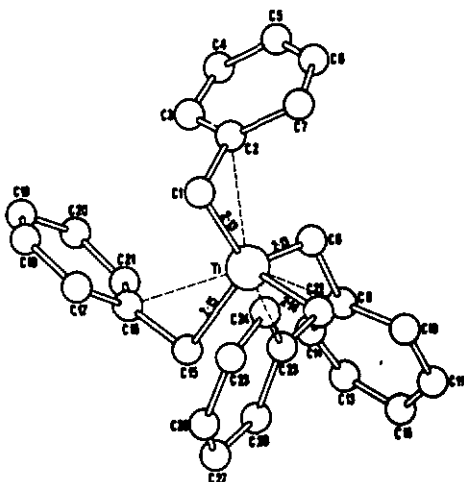
Lorsqu'un cycle aromatique se trouve à l'état "lié", l'aromaticité est détruite. Ce phénomène est à l'origine de la grande influence de la température sur l'état moyen du système.

D'une manière générale, les données que nous possédons nous indiquent qu'il s'agit d'un système dynamique lorsque le tétrabenzyltitane se trouve en solution.

L'hypothèse d'un système trihaptobenzylrique nous paraît peu vraisemblable, les considérations spectroscopiques, énergétiques et stériques infirment cette conception.

Nous reproduisons la structure du tétrabenzyltitane cristallin déterminée par BASSI & coll. <5> dans la figure 2.

Figure 2: Structure du $TiBz_4$ cristallin selon <5>



b) $TiBz_4-\sigma$

Si nous comparons les déplacements chimiques reportés dans le tableau 2 avec ceux du produit analogue obtenu par TABACCHI & JACOT-GUILLARMOUD <16>, nous sommes frappés par la différence des signaux méthyléniques. En effet, l'écart est de 0.53 ppm.

Nous admettons que le spectre décrit par ces auteurs est celui du complexe $TiBz_4 \cdot 2Et_2O$, possédant une structure octaédrique. Dans cet environnement, la densité électronique autour du titane est relativement élevée. De ce fait, les protons méthyléniques sont blindés.

Pour des raisons stériques, une structure analogue n'est pas possible dans notre cas. En effet, le bis(diéthoxy-dibenzyltitane) est le seul agent complexant potentiel. Il en résulte un déblindage des protons méthyléniques du tétrabenzyltitane- σ .

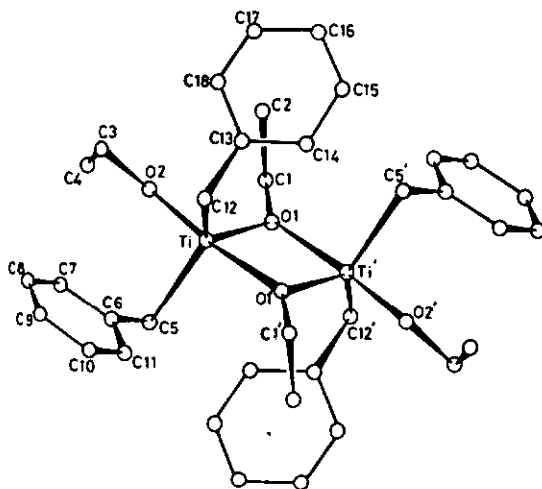
Relevons encore que l'éther seul ne semble pas être capable de rompre l'interaction entre le métal et le cycle aromatique. La complexation n'intervient qu'en présence de pyridine.

3.2 COMPOSES BENZYL-ETHOXY-TITANE

Dans ce groupe de molécules, le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane) est connu depuis les travaux de GIANNINI & ZUCCHINI, <14>. Sa structure a été déterminée par STOECKLI-EVANS, <15>, à l'aide de la diffraction des rayons-X. Cette structure nous servira de modèle pour l'ensemble de nos composés.

Dans la figure 3, nous reproduisons la structure du bis(dibenzyl-diéthoxy-titane) déterminée par diffraction des rayons-X.

Figure 3: Structure de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$ selon <15>



Nous avons effectué la synthèse de ce produit et enregistré son spectre de résonance magnétique nucléaire. A 200 MHz, le spectre met en évidence le système AB des protons $\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{Ph}$.

Notons encore que par la réaction d'alcoolyse effectuée in situ, on obtient le même spectre qu'avec le produit synthétisé et recristallisé.

Remarque

Comme le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane) est stable à température ambiante, nous avons pu comparer notre produit avec celui que ROULET <9> avait préparé 6 ans avant nos expériences. Les deux spectres sont identiques.

3.2.1 Synthèse et spectre du $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$

Nous réalisons la synthèse de ce produit par l'alcoolyse du tétrabenzyltitane avec deux équivalents d'éthanol. La réaction a lieu dans le pentane à -20°C , <14>.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit recristallisé est enregistré dans les conditions habituelles.

Figure 4: Spectre RMN de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$

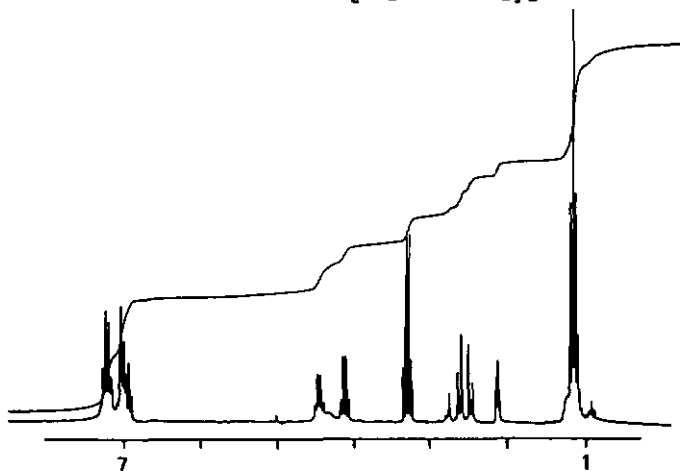


Tableau 4: Attribution des signaux du spectre de la Fig.4.
Spectre RMN- ^1H à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$,
toluène- d_8 , 0°C

2.43 ppm		Ti-CH ₂ -Ph	ν gem = 10 Hz
2.58 ppm	AB	Ti-CH ₂ -Ph	ν gem = 10 Hz
4.06 ppm	quadruplet	Ti-O-CH ₂ -Me	
4.40 ppm	quadruplet	(Ti) ₂ -O-CH ₂ -Me	
1.1 ppm	triplet	Ti-O-CH ₂ -CH ₃	signal dédoublé
6.9-7.3	multiplets	aromatiques	
2.72 ppm	singulet	Ti-CH ₂ -Ph	$[\text{BzTi}(\text{OEt})_3]_2$
4.28 ppm	bosse	Ti-O-CH ₂ -Me	$[\text{BzTi}(\text{OEt})_3]_2$

Les deux derniers signaux figurant dans ce tableau appartiennent à une espèce monoalkylée. La variation de la température a un effet sur la multiplicité du signal à 2.72 ppm.

En effet, à température ambiante, on observe pratiquement un singulet; à 0°, la base du signal s'élargit et à -20°, on voit apparaître un système AB mal résolu. Nous attribuons ce signal au groupe benzyle du benzyl-triéthoxy-titane, ainsi que le signal à 4.28 ppm.

Le spectre de la figure 4 contient donc non seulement les signaux du bis(dibenzyl-diéthoxy-titane), mais aussi ceux de son analogue monobenzylé.

Remarque

Nous expliquons la mauvaise résolution du signal centré à 4.28 ppm par le fait que les groupes éthoxy peuvent se trouver soit dans le plan, soit sur l'axe de la bipyramide trigonale dont le centre est occupé par le titane lorsqu'un groupe benzyle supplémentaire est remplacé par un reste éthoxy.

Comme la différence de déplacement chimique entre les deux positions est faible, on observe un signal mal résolu. (cf. figure 3)

3.2.2 Alcoolyses de TiBz₄ par 1 équivalent d'éthanol

Pour cette réaction, nous mettons en solution dans du pentane 3.05 mmole de tétrabenzyltitane recristallisé. A la température de -20°C, nous y ajoutons lentement une solution pentanique contenant exactement un équivalent d'éthanol (3.0 mmole) par rapport à la quantité de TiBz₄. Nous concentrons la solution de moitié entre -10° et -5°C par évaporation du solvant sous pression réduite, puis nous refroidissons progressivement le mélange réactionnel jusqu'à -80°C. Nous obtenons des cristaux que nous isolons et dont nous enregistrons un spectre de résonance magnétique nucléaire.

Figure 5: Spectre RMN, produits de la réaction:
 $TiBz_4 + 1 EtOH$

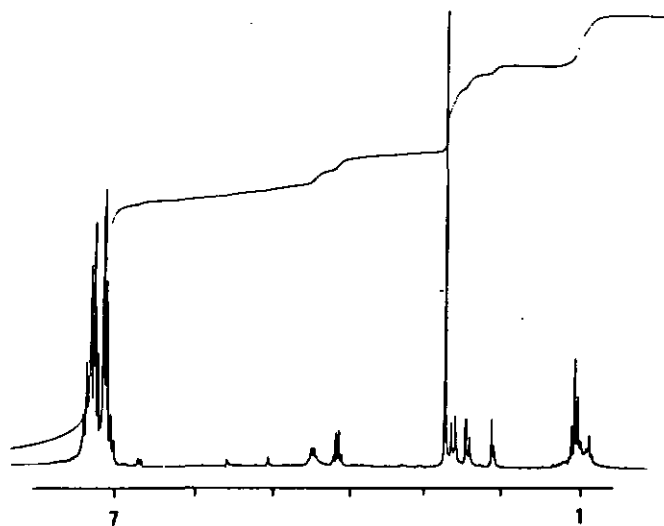


Tableau 5: Attribution des signaux du spectre de la Fig.5.
 Spectre RMN- 1H à 200 MHz des produits
 de la réaction $TiBz_4 + 1 EtOH$, toluène- d_8 , $-20^\circ C$

Signaux du tétrabenzyltitane			
2.69 ppm	singulet	$Ti-CH_2-Ph$	
6.58 ppm	douplet élargi	aromatiques ortho	$TiBz_4-\pi$
6.9-7.3	multiplets	aromatiques	
Signaux du bis(dibenzyl-diéthoxy-titane)			
1.1 ppm	triplet	$Ti-O-CH_2-CH$	signal dédoublé
2.43 ppm	A8	$Ti-CH_2-Ph$	
2.58 ppm		$Ti-CH_2-Ph$	
4.03 ppm	quadruplet	$Ti-O-CH_2-Me$	
4.38 ppm	quadruplet	$(Ti)_2-O-CH_2-Me$	
6.9-7.3	multiplets	protons aromatiques	

Au lieu d'obtenir le spectre d'un seul produit, Bz_3TiOEt , nous avons un spectre plus compliqué et révélant la présence de $TiBz_4$ et de $[Bz_2Ti(OEt)_2]_2$.

Remarques

Il est frappant de constater que les signaux à 2.69 ppm et à 6.58 ppm ne possèdent pas le même rapport d'intégrale. Le deuxième signal est largement déficitaire. Cela signifie que la liaison- π entre le titane et le carbone C-1 du cycle aromatique est rompue. Les protons en position ortho sont déblindés (cf. fig. 1). De même, le signal du groupe méthyle est déplacé. Il est situé à 2.69 ppm au lieu de 2.65 ppm.

Par conséquent, le tétrabenzyltitane que nous retrouvons après cette réaction n'est pas identique au produit engagé. Pour les raisons évoquées plus haut, ce produit est dénommé tétrabenzyltitane-sigma. (cf. 3.1.2)

3.2.3 Alcoolyse graduelle de $TiBz_4$ par l'éthanol

La réaction d'alcoolyse du tétrabenzyltitane peut être observée à l'aide de la résonance magnétique nucléaire du proton.

Dans le cas présent, nous enregistrons les spectres de solutions de tétrabenzyltitane auxquelles nous ajoutons des quantités croissantes d'éthanol, donnant lieu à la formation d'espèces alkoxyliées dérivées du $TiBz_4$ et aboutissant au tétraéthoxytitane.

Nous constatons tout de suite que la réaction évolue directement au produit dialkoxylié, $[Bz_2Ti(OEt)_2]_2$ en l'occurrence. En effet, le spectre de la fig. 6 contient les signaux de deux produits connus: $TiBz_4$ et $[Bz_2Ti(OEt)_2]_2$. Notons que les signaux du tétrabenzyltitane sont ceux du $TiBz_4-\pi$.

Figure 6: Spectre RMN, Alcoolyse de $TiBz_4$ par l'éthanol

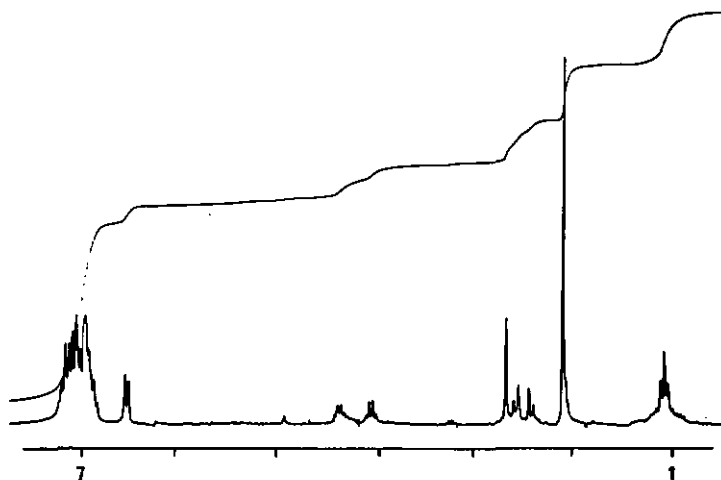
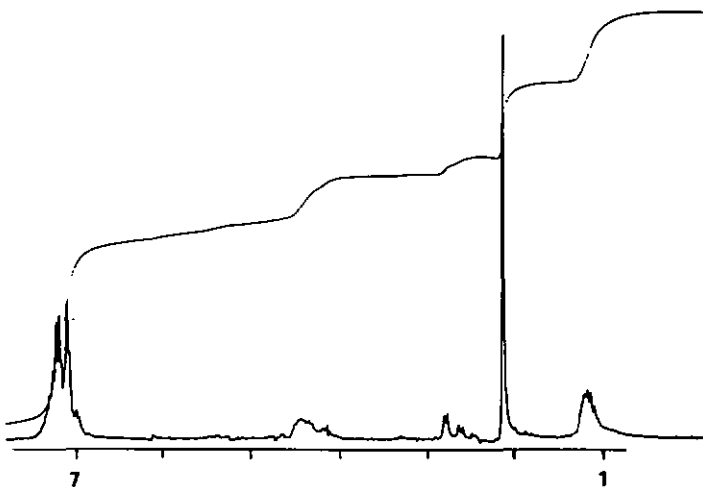


Figure 7: Spectre RMN, Alcoolyse de $TiBz_4$ par l'éthanol



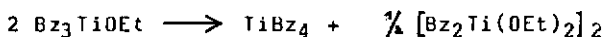
L'addition d'éthanol en quantité plus élevée provoque la disparition des signaux du tétrabenzyltitane. Dans le spectre de la fig. 7, nous retrouvons le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane) et nous distinguons les signaux appartenant au dérivé monobenzylé. A ce stade, les deux tiers du $TiBz_4$ initial sont transformés en $[Bz_2Ti(OEt)_2]_2$.

Si l'on poursuit la réaction, toutes les liaisons titane-carbone sont rompues et on obtient le tétraéthoxytitane.

3.2.4 Conclusions

Les résultats obtenus à l'aide de la résonance magnétique nucléaire lors de l'alcoolyse graduelle du tétrabenzyltitane par l'éthanol sont en accord avec ceux des expériences des paragraphes 3.2.1 et 3.2.2.

- Il en ressort notamment l'instabilité du tribenzyléthoxytitane dans les conditions expérimentales. Nous pouvons admettre que ce produit disproporctionne selon l'équation suivante:



ou alors qu'il est beaucoup plus sensible à l'alcoolyse ultérieure que le tétrabenzyltitane, si bien qu'il évolue tout de suite pour donner le dérivé diéthoxylé.

Avec les informations dont nous disposons, il ne nous est pas possible de trancher entre les deux hypothèses.

- Dans les conditions citées, le monobenzyl-triéthoxy-titane semble être dimère.
- Il existe deux types de tétrabenzyltitane, caractérisés par les spectres de résonance magnétique nucléaire. Nous les nommons $TiBz_4-\pi$ et $TiBz_4-\sigma$: Le premier est obtenu lors de la synthèse en milieu apolaire, le mécanisme de sa transformation en $TiBz_4-\sigma$ est encore inconnu.

3.3 COMPOSES BENZYL-MÉTHOXY-TITANE

Parmi les produits de cette classe, seul le dibenzyl-diméthoxy-titane est mentionné brièvement dans la littérature, <47>, sans que sa structure soit précisée.

La modification apportée par l'introduction du groupe méthoxy à la place du groupe éthoxy ne devrait pas affecter la structure dimère du dérivé dibenzyle.

Toutefois, nous connaissons les différences de structure et de propriétés physiques entre les dérivés tétraalkoxy-titane correspondants, <44>.

En effet, le tétraéthoxytitane se trouve sous la forme d'un oligomère soluble dans les solvants usuels, tandis que son homologue méthoxylé est un polymère insoluble.

3.3.1 Synthèse et spectre du $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2]_2$

Nous procédons exactement de la même façon que pour l'analogue éthoxylé, (cf. 3.2.1). Nous faisons réagir 10.0 mmole de tétrabenzyltitane, en solution dans 500 ml de pentane, avec 20.0 mmole de méthanol solubilisé dans 30 ml de pentane, par addition lente à -10°C .

Dès la moitié de l'addition du méthanol, nous observons l'apparition d'un précipité orange important. Celui-ci correspond à la formule générale $\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$.

Par la suite, nous devons nous rendre compte que ce produit est beaucoup plus sensible à l'élévation de la température que le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane).

Figure 8: Spectre RMN de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2]_2$

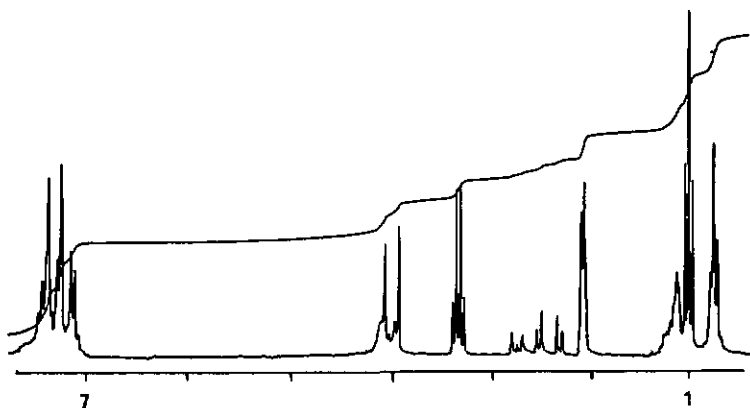


Tableau 8: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 8. Spectre RMN- ^1H à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2]_2$, toluène- d_8 , 0°C .

2.31 ppm		Ti-CH ₂ -Ph	$v_{\text{gem}} = 10 \text{ Hz}$
2.49 ppm	AB	Ti-CH ₂ -Ph	$v_{\text{gem}} = 10 \text{ Hz}$
3.81 ppm	singulet	Ti-O-CH ₃	
4.16 ppm	singulet	(Ti) ₂ -O-CH ₃	
6.9-7.3	multiplets	protons aromatiques	

On détecte un peu de tétrabenzyltitane, (singulet à 2.65 ppm), et vraisemblablement du benzyl-triméthoxy-titane, (signal à 2.76 ppm) dont nous ne pouvons préciser la structure sur la base de ce spectre.

3.3.2 Alcoolyse graduelle de $TiBz_4$ par le méthanol

Le spectre que nous reproduisons ci-après illustre l'évolution de la réaction après l'addition d'environ un équivalent d'alcool. Avec le méthanol, elle se déroule de la même façon qu'avec l'éthanol.

Le spectre de la figure 9 représente le mélange réactionnel contenant à la fois du tétrabenzyltitane et du bis(dibenzyl-diméthoxy-titane). Il témoigne donc de l'instabilité du tri-benzyl-monoéthoxy-titane dans les conditions expérimentales.

Figure 9: Spectre RMN, Alcoolyse de $TiBz_4$ par le méthanol

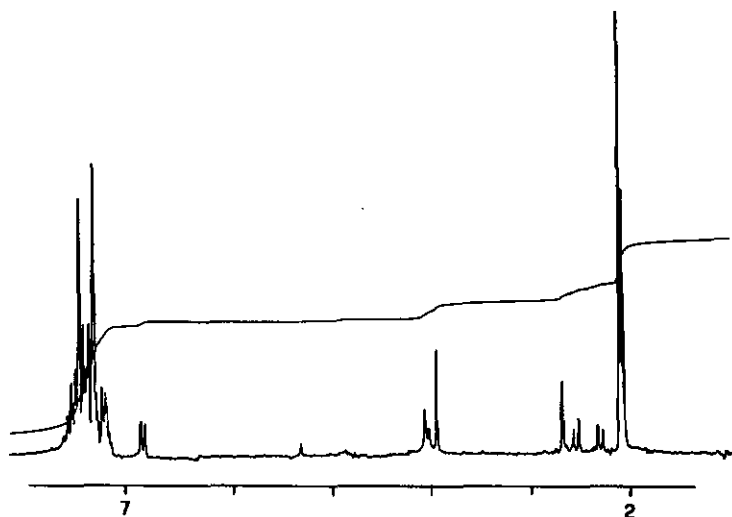


Tableau 9: Attribution des signaux de la Fig. 9.
Spectre. RHN-¹H à 200 MHz, Alcoololyse de TiBz₄ par le méthanol, toluène-d₈, -23°C.

Signaux de TiBz ₄			
2.65 ppm	singulet	Ti-CH ₂ -Ph	
6.56 ppm	doubllet	aromatiques ortho	
6.9-7.2	multiplets	aromatiques méta et para	
Signaux de Bz ₂ Ti(OMe) ₂			
2.30 ppm	AB	Ti-CH ₂ -Ph	v gem = 10 Hz
2.52 ppm		Ti-CH ₂ -Ph	v gem = 10 Hz
3.8, ppm	singulet	Ti-O-CH ₃	
3.93 ppm	singulet	(Ti) ₂ -O-CH ₃	
7.0-7.3	multiplets	protons aromatiques	

3.3.3 Conclusions

Le bis(dibenzyl-diméthoxy-titane) possède donc une structure dimère, comme son homologue éthoxylé. La réaction d'alcoololyse graduelle évolue également de façon analogue à celle décrite précédemment.

3.4 BIS(DIBENZYL-DIPHENYL-2-ETHOXY-TITANE)

Le bis(dibenzyl-diphényléthoxy-titane) est préparé par la méthode de l'alcoololyse contrôlée du tétrabenzyltitane. A 11.0 mmole de TiBz₄ dans 450 ml de pentane, nous ajoutons lentement une solution de 21.9 mmole de phényl-2 éthanol en maintenant la température à -10°C.

Le produit est plus sensible à l'élévation de la température que le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane). Le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure dimère.

Pour ce produit, nous n'avons pas effectué la réaction d'alcoololyse graduelle.

Figure 10: Spectre RMN de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEtPh})_2]_2$

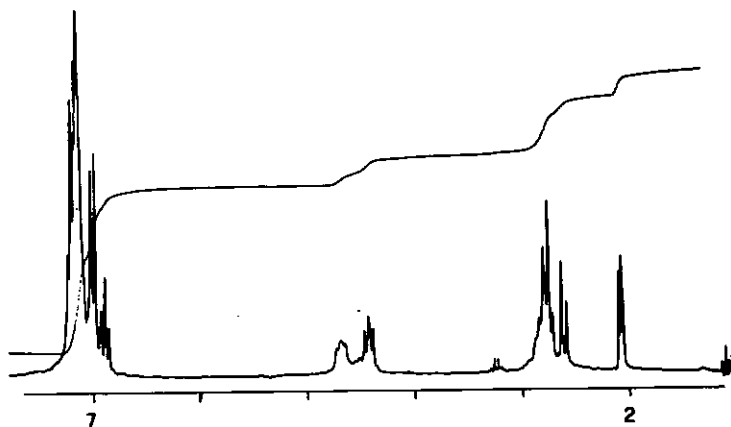


Tableau 10: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 10
Spectre RMN- ^1H à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEtPh})_2]_2$,
toluène- d_8 , -10°C .

2.61 ppm	AB	Ti-CH ₂ -Ph	v gem 10 Hz
2.76 ppm		Ti-CH ₂ -Ph	v gem 10 Hz
2.78 ppm	triplet	Ph-CH ₂ -CH ₂ -O-Ti	(dédoublé)
4.42 ppm	triplet	Ti-O-CH ₂ -	
4.68 ppm	triplet	(Ti) ₂ -O-CH ₂ -	
6.9-7.3	multiplets	protons aromatiques	

Le signal centré à 2.77 ppm apparaît sous forme de multiplet. Les expériences de découplage confirment l'interprétation que nous donnons ici.

3.5 COMPOSES BENZYL-BENZYLOXY-TITANE

Tous les dérivés dialkoxy-dibenzyl-titane que nous avons décrits ci-dessus sont donc de structure dimère. L'encombrement stérique que représente le groupe benzyloxy paraît à première vue susceptible de favoriser une espèce monomère.

Toutefois, dans ce cas encore, la structure de l'orgnotitane dialcoxylé est dimère.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du composé obtenu, soit par l'alcoolyse du tétrabenzyltitane avec deux équivalents d'alcool et recristallisation, soit par l'alcoolyse graduelle, sont identiques.

Comme précédemment, la présence d'un produit mono-alkoxylé n'a pas été observée.

3.5.1 Synthèse et spectre de $[Bz_2Ti(OBz)_2]_2$

Nous alcoolysons 13.6 mmole de tétrabenzyltitane, dissous dans 500 ml de pentane à $-20^{\circ}C$, à l'aide de 27.2 mmole d'alcool benzylique dissous dans 70 ml de mélange d'éther et de pentane.

Le produit désiré précipite déjà au cours de la réaction. Nous isolons le produit brut après refroidissement à $-50^{\circ}C$. Le bis(dibenzyl-dibenzyloxy-titane) est recristallisé dans l'éther entre $+5^{\circ}$ et $-30^{\circ}C$. On obtient de beaux cristaux rouges.

Figure 11: Spectre RHN de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OBz})_2]_2$

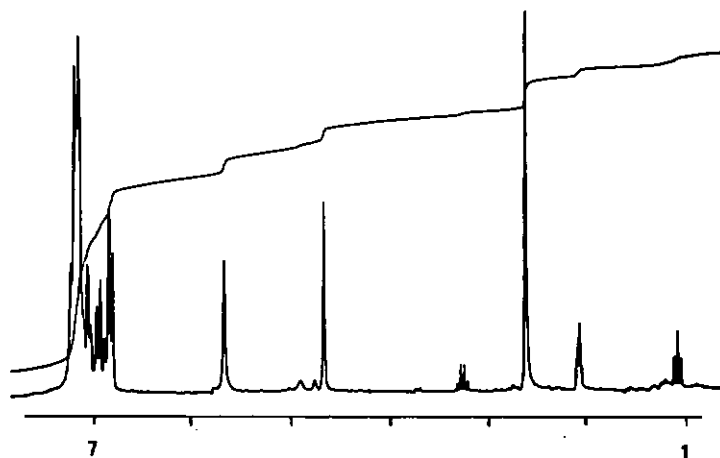


Tableau 11: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 11
Spectre RHN- ^1H à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OBz})_2]_2$,
toluène- d_8 ; 0°C .

2.63 ppm	singlet	Ti- CH_2 -Ph
4.64 ppm	singlet	Ti-O- CH_2 -Ph
5.62 ppm	singlet	(Ti) $_2$ -O- CH_2 -Ph
6.76 ppm	doublet	ortho de Ti-O-Bz (élargi)
6.9-7.2	multiplets	protons aromatiques

Remarque

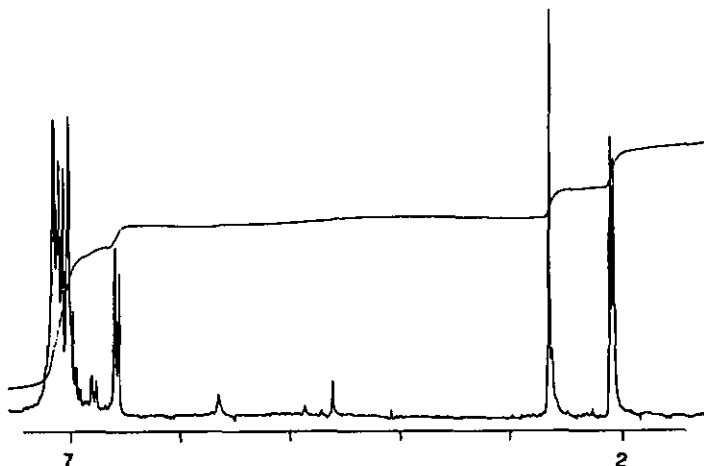
Il est intéressant de noter que le signal du groupe benzyle donne un singlet. Relevons aussi la très forte séparation des signaux appartenant aux protons méthyléniques des groupes benzyloxy.

3.5.2 Alcoololyse graduelle de $TiBz_4$ par l'alcool benzylique

La réaction d'alcoololyse par l'alcool benzylique a lieu comme dans les cas précédents. Nous n'observons pas le dérivé mono-alkoxylé. Le dérivé dialkoxylé est dimère.

En revanche, nous observons l'espèce tri-alkoxylée.

Figure 12: Spectre RMN, Alcoololyse du tétrabenzyltitane par environ un équivalent d'alcool benzylique



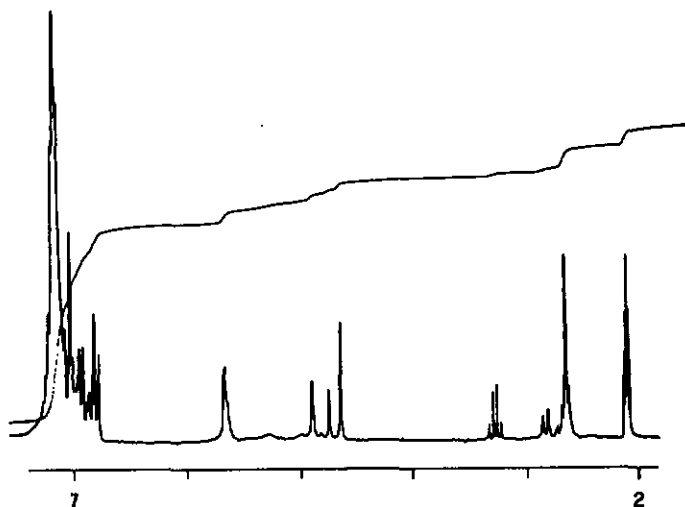
Le spectre de la figure 12 représente le mélange réactionnel contenant à la fois du tétrabenzyltitane et du bis(dibenzyl-dibenzyloxy-titane).

Parmi les signaux aromatiques, on reconnaît ceux des protons ortho du tétrabenzyltitane centrés à 6.55 ppm (tétrabenzyltitane- π) et ceux des protons ortho des groupes benzyloxy à 6.76 ppm.

Les protons méthylène du tétrabenzyltitane donnent un singulet à 2.66 ppm, ceux du dérivé dialkoxylé apparaissent également sous la forme d'un singulet à 2.63 ppm.

Le spectre représenté dans la figure 13, est l'image d'un mélange des dérivés di- et trialkoxylé, obtenus par l'alcoololyse du tétrabenzyltitane par environ 2.5 équivalents d'alcool.

Figure 13: Spectre RMN, Alcoolyse du tétrabenzyltitane par environ 2.5 équivalents d'alcool benzyle



Les signaux caractéristiques de résonance magnétique nucléaire correspondant au bis(benzyl-tribenzyloxy-titane) sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 13
Spectre RMN-¹H à 200 MHz, toluène-d₈, 0°C
Signaux RMN-¹H du [BzTi(DBz)₃]₂

2.63 ppm		Ti-CH ₂ -Ph	ν gem	10 Hz
2.80 ppm	AB	Ti-CH ₂ -Ph	ν gem	10 Hz
4.71 ppm	singulet	Ti-O-CH ₂ -Ph	dans le plan	
4.86 ppm	singulet	Ti-O-CH ₂ -Ph	hors du plan	
5.60 ppm	singulet	(Ti) ₂ -O-CH ₂ -Ph		
6.7-7.3	multiplets	protons aromatiques		

Pour les pics des protons méthylène appartenant aux groupes benzyloxy le rapport des intégrales est de 2 : 4 : 3 pour trois restes benzyloxy; il reste en outre un groupe benzyle lié au titane.

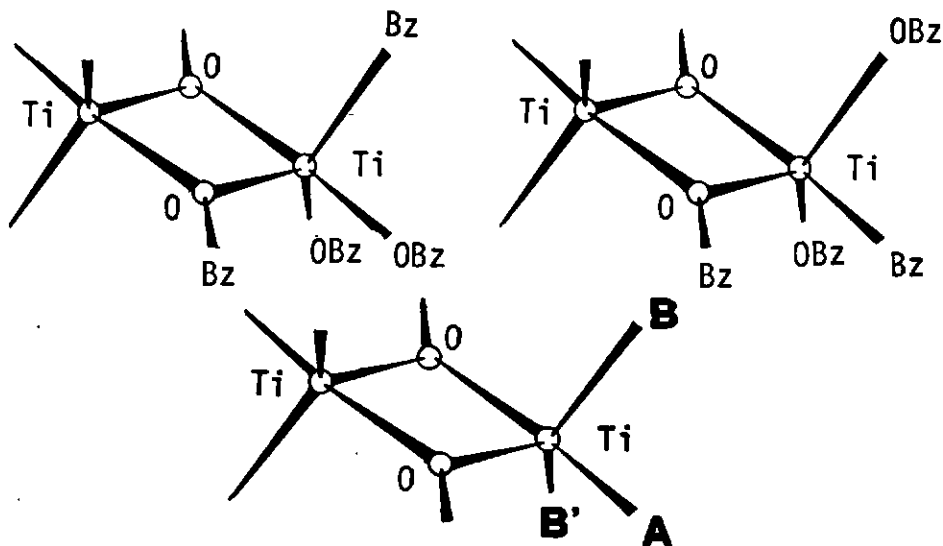
L'interprétation de ces signaux est possible en admettant une structure dimère de la molécule. Le titane étant au centre d'une bipyramide trigonale, l'une des deux positions axiales est occupée par un reste benzyloxy faisant le pont entre les deux centres métalliques du dimère.

Le second reste benzyloxy ponté se trouve sur l'un des trois sommets formant le plan de la bipyramide trigonale.

Les protons méthylène de ces deux groupes pontés donnent le singulet élargi, centré à 5.60 ppm.

Les trois positions restantes ne sont pas équivalentes. Les deux groupes benzyloxy "libres" ont la possibilité de se fixer soit dans l'axe, (pos. A), soit dans le plan de la bipyramide trigonale, (pos. B et B'). Par conséquent, nous observons deux signaux à 4.71 ppm et 4.86 ppm et dont l'intégrale est en rapport de 2 à 1.

Figure 14: Structure de $[\text{BzTi}(\text{OBz})_3]_2$



Sur la base du spectre RMN, d'autres structures peuvent être envisagées. Une détermination de la structure par rayons-X est donc indispensable.

Sur la base du spectre du bis(benzyl-tribenzyloxy-titane), nous pouvons affirmer que dans le bis(dibenzyldibenzyloxy-titane), les groupes benzyle sont fixés dans le plan de la bipyramide trigonale. Le groupe benzyloxy "libre" occupe la position axiale, étant donné que l'on observe un seul singulet entre 4.5 ppm et 5.0 ppm.

Par conséquent, le bis(dibenzyldibenzyloxy-titane) possède la même structure que le bis(dibenzyldiéthoxy-titane) solide, reportée dans la figure 3.

Dans le bis(benzyl-tribenzyloxy-titane), au contraire, le reste benzyle et les deux groupes benzyloxy se répartissent librement sur les trois sommets, sans préférence particulière.

Les protons du groupe méthylène lié au titane possèdent le même déplacement chimique, qu'il se trouve en position axiale ou dans le plan. L'anisotropie autour du titane se manifeste pour les protons méthylène des groupes benzyloxy. Le blindage des protons est plus élevé dans le plan que dans l'axe de la bipyramide trigonale.

3.6 COMPOSES BENZYL-ISOPROPOXY-TITANE

En raison de l'encombrement stérique, le tétraisopropoxytitane est en équilibre entre la forme monomère et dimère, alors que le tétraéthoxytitane s'associe à lui-même pour former un trimère ou hexamère linéaire suivant les conditions <48>.

A priori, on doit donc s'attendre à une structure monomère pour les dérivés benzyl-isopropoxy-titane.

3.6.1 Synthèse et spectre de $Bz_2Ti(O-iPr)_2$

A 7.0 mmole de tétrabenzyltitane, dissous dans 400 ml de pentane, nous ajoutons lentement une solution pentanique de 14.0 mmole d'isopropanol. La température est maintenue à -20°C.

Déjà à ce stade de la réaction, nous constatons une différence par rapport aux synthèses précédentes: pour obtenir un produit solide, nous sommes obligés d'évaporer le mélange réactionnel à sec.

En effet, le produit synthétisé est beaucoup plus soluble que les dérivés dialkoxylés dimères. La recristallisation du dibenzyl-diisopropoxy-titane s'effectue dans 90 ml de pentane.

Nous dissolvons le produit brut entre 0° et +5°C et nous le faisons cristalliser en abaissant graduellement la température à -50°C. Une seconde recristallisation permet d'obtenir de beaux cristaux de couleur orange foncé dont nous enregistrons un spectre de résonance magnétique nucléaire.

Figure 15: Spectre RMN de $Bz_2Ti(O-iPr)_2$

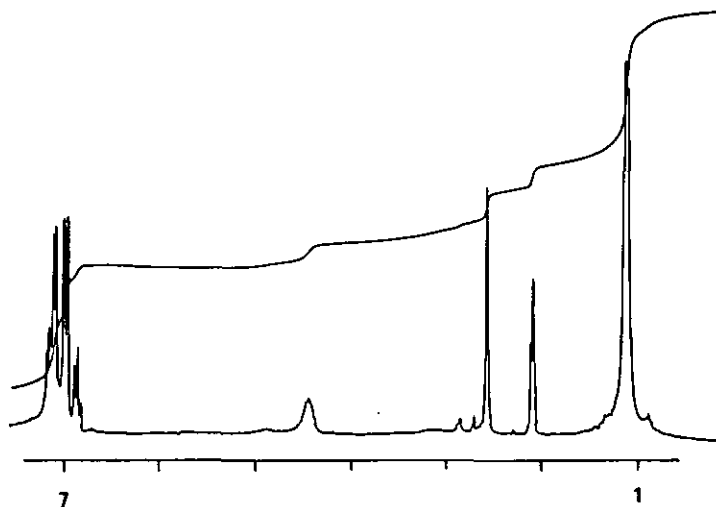


Tableau 15: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 15
Spectre RMN- 1H à 200 MHz de $Bz_2Ti(O-iPr)_2$,
toluène- d_8 , 0°C

1.10 ppm	doublet	Ti-O-CH(CM ₃) ₂
2.56 ppm	singulet	Ti-CM ₂ -Ph
4.48 ppm	septuplet	Ti-O-CM(Me) ₂
6.8-7.2	multiplète	protons aromatiques

Le spectre ne contient qu'un seul signal entre 4 et 5 ppm; ce qui nous permet d'affirmer que le dibenzyl-diisopropoxy-titane est monomère.

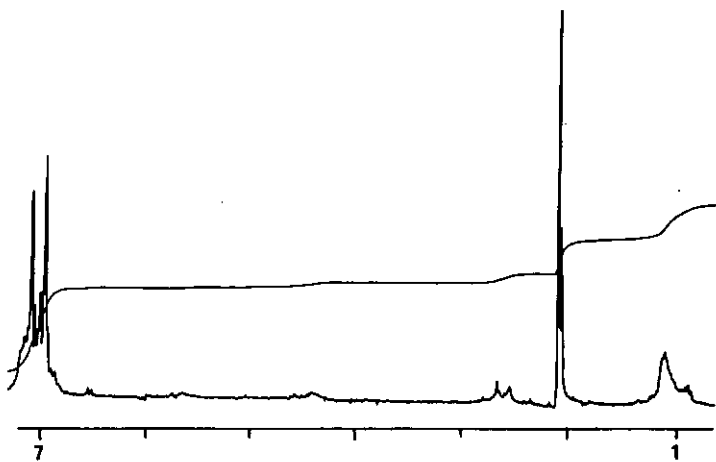
3.6.2 Alcoololyse graduelle de $TiBz_4$ par l'isopropanol

Au cours de ces expériences, nous constatons que les différences de déplacement chimique sont faibles, aussi bien entre le méthylène du tétrabenzyltitane et du dibenzyl-diisopropoxy-titane qu'entre les signaux des groupes isopropoxy du tétraisopropoxytitane et du dérivé dialcoxylé.

Le spectre que nous reproduisons dans la figure 16 indique la présence de deux produits principaux: le tétrabenzyltitane à 15 % environ, et le dibenzyl-diisopropoxy-titane à 85 %. Les signaux de leurs groupes méthylène se situent à 2.66 ppm et 2.55 ppm respectivement.

Entre ces deux signaux, on distingue un petit pic à 2.60 ppm qui semblerait appartenir au tribenzyl-monoisopropoxy-titane.

Figure 16: Spectre RMN, Alcoololyse de $TiBz_4$ par l'isopropanol



Remarque

Bien que le dibenzyl-diisopropoxy-titane soit monomère, la réaction d'alcoololyse du tétrabenzyltitane se déroule pratiquement de la même façon avec l'isopropanol qu'avec l'éthanol. Le produit principal est le dérivé dialcoxylé.

Toutefois, il semblerait que pour le dérivé de l'isopropanol l'instabilité du monoalkoxylé ne soit pas totale, si bien que nous pouvons l'observer en très faible quantité dans le mélange réactionnel.

3.7 DIBENZYL-DICYCLOHEXYLOXY-TITANE

Nous ajoutons lentement 18.4 mmole de cyclohexanol dissous dans 50 ml de pentane à une solution pentanique de 9.2 mmole de tétrabenzyltitane à -20°C . Comme dans le cas du dibenzyl-diisopropoxy-titane, nous sommes obligés d'évaporer le solvant à basse température pour obtenir un produit solide.

Après deux recristallisations effectuées entre 0° et -30°C , le produit se présente sous la forme de beaux cristaux de couleur rouge-orange.

Nous reproduisons le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit dans la figure 17.

Figure 17: Spectre RMN de $\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{O-Cx})_2$

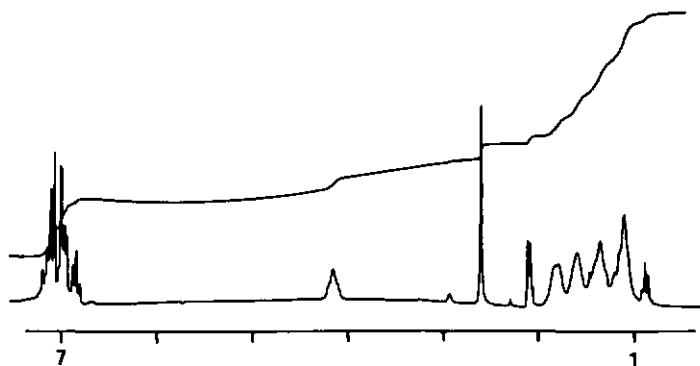


Tableau 17: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 17
Spectre RMN-¹H à 200 MHz de $\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{O-Cx})_2$,
toluène-d₈, 0°C.

1.0-1.8	multiplets	protons cyclohexyle C-2 à C-6
2.61 ppm	singulet	Ti-CH ₂ -Ph
4.18 ppm	multiplet	Ti-O-CH ₂
6.7-7.3	multiplets	protons aromatiques

Comme le signal à 4.18 ppm n'est pas dédoublé, nous concluons que le dibenzyl-dicyclohexyloxy-titane est monomère.

Nous n'avons pas effectué la réaction d'alcoolyse graduelle avec le cyclohexanol.

3.8 DIBENZYL-CYCLOHEXYLDIOXY-1,2-TITANE

Nous ajoutons lentement une solution étherée de 11 mmole de trans-cyclohexanediol-1,2 à une solution pentanique de 11.6 mmole de tétrabenzyltitane. La réaction est effectuée à -20°C pendant trois heures. Durant cette période, il se forme un précipité jaune-orange.

D'après l'analyse des produits de l'hydrolyse de cet organo-titane ce produit possède la formule générale $\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10})$.

Bien que soluble dans les solvants étherés, il ne se dissout pratiquement pas dans les hydrocarbures. De ce fait, nous n'avons pas enregistré le spectre de résonance magnétique nucléaire.

Le produit est remarquablement stable face à l'élévation de la température.

Sa température de décomposition à l'abri de l'air se situe entre 68° et 70°C. Le produit décomposé est un solide noir.

Cependant, le dibenzyl-cyclohexyldioxy-titane se décompose rapidement après quelques minutes d'exposition à l'air.

Ne disposant pas d'autres données, nous ne pouvons préciser la structure de notre produit.

CHAPITRE 4 : DERIVES ALKOXY-CYCLOHEXYL-TITANE

Le produit de départ de toutes nos expériences de ce chapitre est le tétracyclohexyltitane. Nous le préparons selon la méthode décrite par WEBER, PORREI & JACOT-GUILLARMOU, (13). Le produit brut est recristallisé deux fois dans le pentane entre -30° et -80°C . Le produit final est jaune, sous la forme de petits cristaux.

4.1 TETRACYCLOHEXYLTITANE

La réussite de l'isolement de cette molécule peut étonner. En effet, avec un grand nombre d'atomes d'hydrogènes en β , les mécanismes de décomposition prévoient une stabilité réduite de ce type d'organométallique.

Le tétracyclohexyltitane a fait l'objet de recherches dans le domaine de la polymérisation des oléfines. Le composé pur s'est révélé inactif. Il en va de même pour ses produits de décomposition dans le toluène, (46).

Nous reproduisons ci-après le spectre de résonance magnétique nucléaire du tétracyclohexyltitane, préparé à partir de MgCx_2 et de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ dans l'éther. (4)

(4) Cx signifie cyclohexyle.

Figure 18: Spectre RMN de TiC_x_4

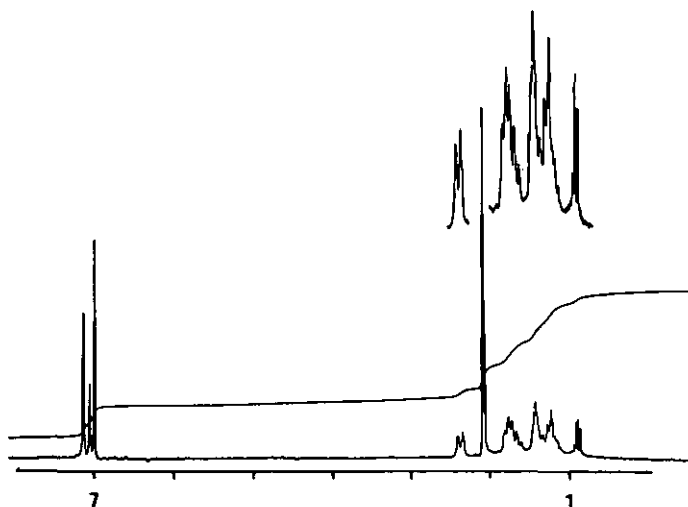


Tableau 18: Attribution des signaux du spectre de la Fig.18
Spectre RMN- 1H à 200 MHz de TiC_x_4 ,
toluène- d_8 , $-40^\circ C$.

1.1-1.9	multipléts	protons cyclohexyle C-2 à C-6
2.35 ppm	multipléts	Ti-CH<
2.41 ppm	multipléts	Ti-CH<

Le dédoublement du signal appartenant au proton C-1 indique que les 4 groupes cyclohexyle ne sont pas équivalents. En effet, le modèle de la molécule reflète cette situation.

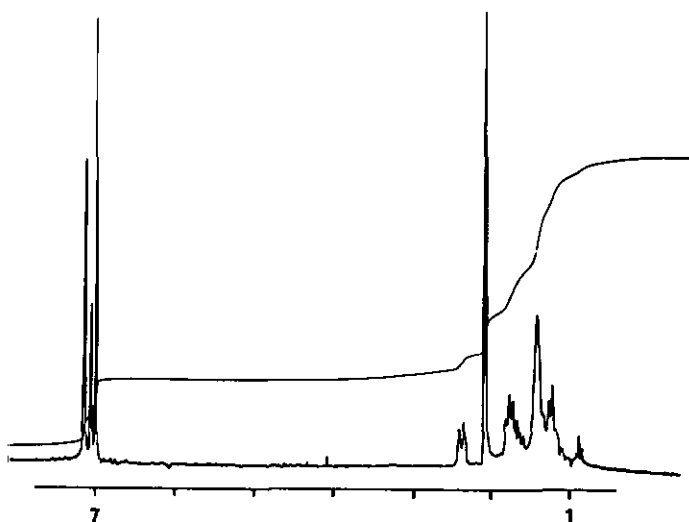
A cause de l'encombrement stérique, il est impossible d'arranger les quatre restes cyclohexyle de façon identique autour de l'atome de titane. Le spectre précise que deux paires de groupes cyclohexyle se trouvent dans un environnement différent.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du tétracyclohexyltitane est indépendant de la méthode et du milieu de synthèse.

En effet, le spectre du produit obtenu à l'aide de la réaction du cyclohexyllithium avec le tétrachlorure de titane, dans le pentane, contient exactement les mêmes signaux que celui du produit de la réaction du dicyclohexylmagnésium avec le tétrabutoxytitane, dans l'éther.

Nous reproduisons à titre indicatif le spectre du TiC_x_4 obtenu à partir de LiC_x et de TiCl_4 , dans le pentane.

Figura 19: Spectre de TiC_x_4 , synthèse apolaire.



4.2 COMPOSES CYCLOHEXYL-ÉTHOXY-TITANE

Le bis(cyclohexyl-éthoxy-titane) a été synthétisé pour la première fois par WEBER, PORRET & JACOT-GUILLARMOD, <13>, qui ont enregistré son spectre de résonance magnétique nucléaire à 60 MHz. Dans ces conditions, la séparation des signaux était médiocre. Nous avons répété la synthèse et enregistré le spectre du produit à 200 MHz.

4.2.1 Synthèse et spectre de $[C_6H_{11}Ti(OEt)_2]_2$

Nous effectuons la synthèse selon la même méthode <13>. Le produit obtenu a la même température de fusion-décomposition: 43° à 44°C.

Nous reproduisons le spectre RMN dans la figure 20.

Figure 20: Spectre RMN de $[C_6H_{11}Ti(OEt)_2]_2$

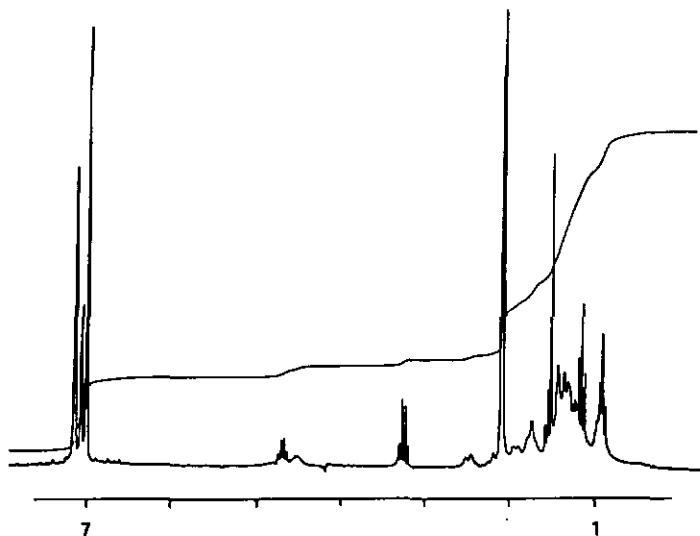


Tableau 20: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 20
Spectre RHN-¹H à 200 MHz de [C_x2Ti(OEt)₂]₂,
toluène-d₈, -30°C.

1.11 ppm	triplet	Ti-O-CH ₂ -CH ₃
1.2-2.0	multiplets	protons cyclohexyle, C-2 à C-6
2.43 ppm	multiplet	Ti-CH<
2.50 ppm	multiplet	Ti-CH<
4.48 ppm	multiplet	Ti-O-CH ₂ -Me
4.66 ppm	quadruplet	(Ti) ₂ -O-CH ₂ -Me

Par rapport au tétracyclohexyltitane, on note un déplacement vers les champs bas des protons C1 des restes cyclohexyle. La différence est de 0.1 ppm.

Le signal des protons Ti-O-CH₂-Me est dédoublé. La séparation est cependant plus faible que dans le cas de l'analogue benzylé, 0.18 ppm contre 0.35 ppm. Par conséquent, le dédoublement du signal n'est pas observable pour les protons méthyle du reste éthoxy.

Le spectre confirme donc la structure dimère proposée par WEBER & coll.. A 200 MHz cependant, nous pouvons en tirer des renseignements plus détaillés.

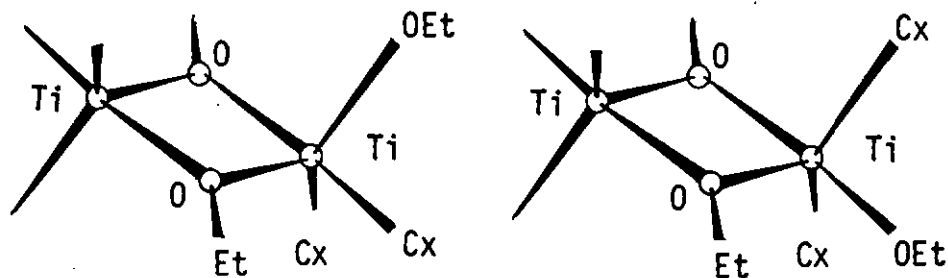
Nous constatons que le signal à 4.66 ppm, appartenant au groupe éthoxy ponté, est bien résolu. Toutefois, il n'en est pas de même pour le signal du groupe "libre". Celui-ci apparaît comme une bosse qu'on imagine être une superposition de deux quadruplets.

L'interprétation de ce phénomène est analogue à celle du spectre du bis(benzyl-tribenzyloxy-titane): l'arrangement autour du titane est une bipyramide trigonale. Les deux groupes cyclohexyle et le groupe éthoxy "libre" peuvent se fixer soit sur la position axiale, soit dans le plan, et possèdent par conséquent des déplacements chimiques qui sont légèrement différents.

Par rapport à son analogue benzylé, le bis(dicyclohexyl-di-éthoxytitane) présente une différence qui réside dans le fait que les restes alkyle ne sont pas fixés uniquement sur les positions formant le plan de la bipyramide trigonale, mais qu'il s'en trouve également sur la position axiale.

En solution, on a en fait un mélange de structures. Nous les reproduisons dans la figure 21.

Figure 21: Structures du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane)

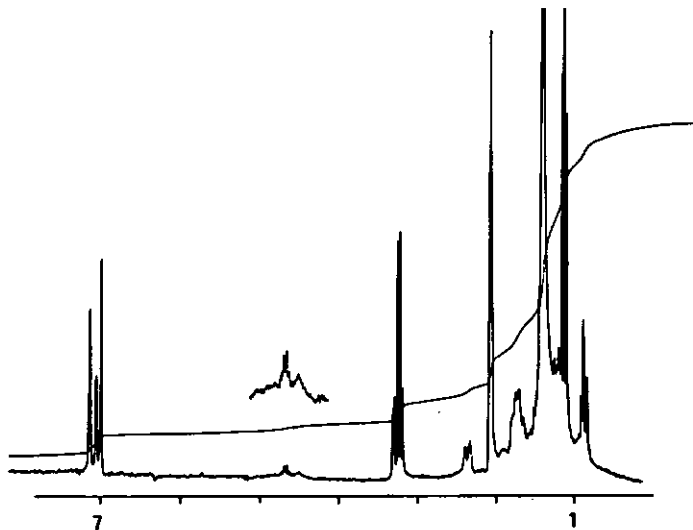


4.2.2 Alcoolyse graduelle de $TiC_6H_{11}O_2$ par l'éthanol

Le but de cette réaction est la recherche du produit monoéthoxylé, ainsi que la vérification du spectre du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane). Par analogie aux dérivés benzylés, nous nous attendons à l'instabilité du dérivé mono-alkoxylé.

L'observation de la réaction d'alcoolyse avec un équivalent d'éthanol, à l'aide de la résonance magnétique nucléaire confirme cette hypothèse. En effet, nous n'observons pas le tricyclohexyl-éthoxy-titane.

Figure 22: Spectre RMN, Alcoolyse de TiC_6H_4 par environ un équivalent d'éthanol



Le spectre de la figure 22 représente un mélange de tétracyclohexyltitane qui est le produit majeur, et de bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane), dont on ne distingue que les signaux dédoublés des protons $Ti-O-CH_2-Me$. Les signaux $Ti-CH$ du tétracyclohexyltitane submergent les signaux correspondants du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane).

Si l'on poursuit la réaction d'alcoolyse, le tétracyclohexyltitane se transforme entièrement en dérivé diéthoxylé. Une alcoolyse plus complète donne toujours des spectres mal résolus, si bien que nous ne pouvons pas préciser la structure du cyclohexyl-triéthoxy-titane. Finalement, la réaction aboutit au tétraéthoxytitane.

4.2.3 Conclusions

Le spectre de la réaction d'alcoolyse du tétracyclohexyltitane confirme d'une part l'instabilité du dérivé monoalkoxylé dans les conditions expérimentales et d'autre part le caractère dimère du dérivé dialcoxylé. Dans ce dernier composé, les groupes cyclohexyle et le groupe éthoxy "libre" ne se trouvent pas dans un arrangement préférentiel.

4.3 ALCOOLYSE GRAOUELLE DE TiC_x4 PAR LE METHANOL

Comme nous l'avons déjà observé avec le tétrabenzyltitane, la réaction d'alcoolyse par le méthanol a tendance à évoluer rapidement vers le tétraméthoxytitane, oligomère très peu soluble dans les conditions expérimentales.

De manière analogue au bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane), nous observons une structure dimère pour le dérivé di-méthoxylé. Nous donnons ses pics RMN caractéristiques dans le tableau 23.

Tableau 23: Signaux RMN caractéristiques du $[C_x2Ti(OMe)_2]_2$
RMN à 200 MHz, toluène- d_8 , $-40^\circ C$,
Alcoolyse de TiC_x4 par le méthanol.

4.33 ppm	singulet	Ti-O-CH ₃	($[C_x2Ti(OMe)_2]_2$)
4.39 ppm	singulet	(Ti) ₂ -O-CH ₃	

Le dérivé monoalkoxylé n'est pas observé. Le dérivé dialkoxylé est dimère.

4.4 COMPOSES CYCLOHEXYL-CYCLOHEXYLOXY-TITANE

Par analogie aux dérivés du tétrabenzyltitane, l'alcoolyse du tétracyclohexyltitane par un alcool secondaire doit conduire à des espèces monomères. Comme exemple, nous choisissons la réaction avec le cyclohexanol.

4.4.1 Synthèse et spectre de $C_x7Ti(O-C_x)2$

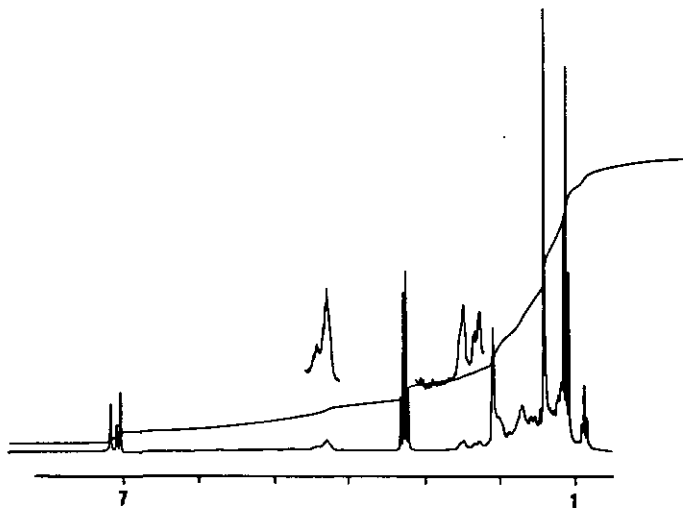
Nous faisons réagir, dans 900 ml de pentane, 8.0 mmole de tétracyclohexyltitane avec 15,9 mmole de cyclohexanol, pendant une heure à $-35^\circ C$. Après refroidissement du mélange réactionnel à $-80^\circ C$, on obtient un produit solide orange. Nous le purifions par lavage à l'éther, à $-80^\circ C$, suivi d'une recristallisation dans le toluène, entre -20° et $-80^\circ C$.

Le dicyclohexyl-dicyclohexyloxy-titane est orange. Il est beaucoup moins sensible à l'élévation de la température que le tétracyclohexyltitane. En dessous de -10°C , sa décomposition est négligeable.

Nous déterminons son point de décomposition en tube scellé, sous atmosphère d'azote. Le produit devient brun vers 50°C . Il fond entre 52° et 55°C tout en donnant un produit noir.

Nous reproduisons ci-après son spectre de résonance magnétique nucléaire.

Figure 24: Spectre RMN de $\text{C}_x\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_x)_2$



Dans le tableau 24, nous reportons les signaux caractéristiques du $\text{C}_x\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_x)_2$. Nous donnons également ceux du tricyclohexyl-cyclohexyloxy-titane qui est présent en faible quantité.

Tableau 24: Attribution des signaux du spectre de la Fig. 24
Spectre RHN-¹H à 200 MHz de Cx₂Ti(O-Cx)₂,
toluène-d₈, -20°C.

Signaux caractéristiques de Cx ₂ Ti(O-Cx) ₂ :		
4.28 ppm	multiplet	Ti-O-CH<
2.48 ppm	multiplet	Ti-CH<
Signaux caractéristiques de Cx ₃ TiOCx:		
4.40 ppm	multiplet	Ti-O-CH<
2.33 ppm	multiplet	Ti-CH<
2.26 ppm	multiplet	Ti-CH<

Les signaux des protons cyclohexyle C-2 à C-6 sont compris entre 2.05 ppm et 1.1 ppm.

4.4.2 Alcoolyse de TiC_x par le cyclohexanol

Les résultats de cette série d'expériences confirment l'interprétation donnée dans le tableau 24.

Il en ressort notamment que le tricyclohexyl-cyclohexyloxytitane est stable dans les conditions expérimentales. Le dérivé dialcoxylé est monomère, tout comme les autres dérivés de la série.

Lorsqu'on effectue l'alcoolyse graduelle et que l'on observe son déroulement à l'aide de la résonance magnétique nucléaire, on voit apparaître tout d'abord le dérivé mono-, puis le dérivé dialcoxylé. Si nous poursuivons la réaction, nous obtenons le trialkoxylé et finalement le tétracyclohexyloxytitane.

Nous donnons dans le tableau 25 les déplacements caractéristiques des dérivés cyclohexyl-cyclohexyloxytitane.

Tableau 25: Signaux RMN caractéristiques des $C_xTi(OCx)_{4-n}$
 RMN à 200 MHz, toluène-d₈, -30°C.

Signaux de C_xTiOCx				
2.26 ppm	multiplet	Ti-CH<	rapport	2
2.33 ppm	multiplet	Ti-CH<	rapport	1
4.40 ppm	multiplet	Ti-O-CH<	rapport	1
Signaux de $C_xTi(O-Cx)_2$				
2.48 ppm	multiplet	Ti-CH<		
4.28 ppm	multiplet	Ti-O-CH<		
Signaux de $C_xTi(O-Cx)_3$				
2.40 ppm	multiplet	Ti-CH<		
4.30 ppm	multiplet	Ti-O-CH<		

Par conséquent, tous ces composés sont donc bien monomères.

Remarques

Nous relevons que le tricyclohexyl-cyclohexyloxy-titane présente deux signaux pour les protons C-1 des groupes cyclohexyle liés au centre métallique. Nous retrouvons donc le même phénomène que dans le tétracyclohexyltitane où ces mêmes protons donnent aussi deux signaux. Il semble que pour des raisons d'ordre stérique l'environnement de ces protons n'est pas identique.

Tous les autres signaux caractéristiques se présentent sous la forme de multiplets uniques, non-dédoubleés.

4.5 DICYCLOHEXYL-ETHYLDIOXY-TITANE

Nous avons essayé de préparer ce composé par alcoolyse contrôlée du tétracyclohexyltitane par l'éthylène-glycol.

Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à isoler un produit cristallin.

4.6 DICYCLOHEXYL-DIBUTOXY-TITANE

Nous faisons réagir 5.5 mmole de tétracyclohexyltitane, dissous dans 800 ml de pentane à -30°C , avec 11 mmole de butanol. Après une heure de réaction, nous évaporons le solvant à -35°C et obtenons un produit huileux jaune. Malgré plusieurs tentatives, nous n'arrivons pas à obtenir un produit cristallin.

Il semblerait que le $\text{C}_{12}\text{Ti}(\text{OBU})_2$ soit un liquide, même à des températures relativement basses. Le produit est très soluble dans l'éther.

Étant donné que le tétrabutoxytitane est monomère, bien qu'il soit dérivé d'un alcool primaire, il n'est pas exclu que le dicyclohexyl-dibutoxy-titane soit aussi monomère. Comme les dérivés dialkyl-dialkoxy-titane monomères sont beaucoup plus solubles que les analogues dimères, la grande solubilité du dérivé butoxylé pourrait être interprétée en faveur de la structure monomère. Ne disposant pas du spectre RMN, nous ne pouvons cependant pas prouver la structure de notre produit.

CHAPITRE 5 : ESSAI DE SYNTHESE D'UN TETRAALKYLITANE MIXTE

En tentant la synthèse du dibenzyl-dicyclohexyl-titane, (5) nous nous engageons à préparer un composé qui, a priori, peut subir deux types de décomposition: (6)

- la rupture homolytique, seul mode de rupture de la liaison titane-benzyle qui est aussi observé dans la décomposition du tétracyclohexyltitane.
- l'élimination d'hydrogène en position β . Ce mécanisme est observé lors de la décomposition des dérivés cyclohexyl-alkoxy-titane.

Dès lors, nous constatons que les composés préparés par THIELE & ZDUNNECK <19> et ZUCCHINI & coll., <20> ne peuvent subir que la décomposition procédant par la rupture homolytique de la liaison titane - carbone. Si nous parvenions à greffer sur le même stome de titane deux restes benzyles et deux restes cyclohexyle, il nous serait possible de mettre en compétition les deux voies de décomposition.

Avant d'aborder la synthèse du produit recherché, nous avons jugé utile d'étudier les réactions d'échange qui peuvent avoir lieu selon les prévisions de la théorie de PEARSON, <37>.

Si nous prenons le dibenzylmagnésium et que nous le mettons en

(5) La synthèse de cette molécule a déjà fait l'objet de travaux dans le cadre de la thèse de ROULET <9>.

(6) Pour plus de précisions concernant la décomposition des dérivés tétraalkylés du titane, nous renvoyons à la partie II de cette thèse.

contact avec du tétracyclohexyltitane, aucun échange ne devrait avoir lieu, car les ions Mg^{2+} et θz^- sont plus durs que les ions Ti^{4+} et Cx^- .

Inversément, si nous faisons réagir le tétrabenzyltitane avec le dicyclohexylmagnésium, toujours selon la théorie de PEARSON, un échange de ligands devrait avoir lieu et provoquer la substitution des anions benzyle fixés sur le titane.

Si cet échange est suffisamment rapide par rapport à la décomposition du milieu de synthèse, nous disposons d'une méthode de synthèse aisée. L'élimination de l'organomagnésien peut être réalisée par la précipitation sous la forme de carboxylate de magnésium, peu soluble. Il suffit d'introduire du dioxyde de carbone dans le mélange pour effectuer cette opération.

Toutefois, nous sommes avertis par les travaux de ROULET (9) que la réduction de l'organotitane intervient rapidement lorsque la réaction est effectuée à $-20^{\circ}C$.

En abaissant la température à $-30^{\circ}C$, nous espérons limiter la décomposition sans bloquer la réaction d'échange.

5.1 ECHANGES DE CARBANIONS ENTRE LE MAGNESIUM ET LE TITANE

Avant d'examiner la théorie de Pearson dans ce cadre, nous anticiperons les résultats en affirmant que dans tous les cas que nous avons traités nous n'avons jamais trouvé de contradiction avec cette théorie.

Le système étudié est donné formellement par les cations Mg^{2+} et Ti^{4+} et les anions benzyle et cyclohexyle. Tous les composés binaires étant connus, nous sommes en mesure de vérifier si et dans quelles conditions les ligands sont échangés.

5.1.1 Réaction: $TiC_6H_{11} + 2 Mg\theta z_2$

Nous faisons réagir à $-33^{\circ}C$, 2.56 mmole de tétracyclohexyltitane avec 5.10 mmole de dibenzylmagnésium, dans 600 ml d'éther et pendant 16 heures. Par la suite, nous soumettons le mélange réactionnel à l'action du dioxyde de carbone, pendant une heure à $-30^{\circ}C$. Après quoi, nous l'hydrolysons à froid et sous atmosphère d'azote, à l'aide d'acide sulfurique dilué.

Au cours de la réaction, la couleur du mélange passe du jaune au jaune-brun. L'action du CO_2 provoque la précipitation d'un

solide blanc (carboxylates de magnésium).

La réaction du dioxyde de carbone permet de distinguer les restes alkyle liés au magnésium en les transformant en acides carboxyliques présentant un atome de carbone supplémentaire. Le CO_2 ne s'insère que dans la liaison magnésium - carbone. La liaison titane - carbone est inerte.

Après l'hydrolyse du mélange réactionnel, nous extrayons les acides carboxyliques et nous les dosons à l'aide de la résonance magnétique nucléaire.

Tableau 26: Résultats de la réaction $\text{TiC}_x\text{Cl}_4 + 2 \text{MgBz}_2$
Durée: 16 h; température -33°C
Action CO_2 : 1 h; -30°C
Hydrolyse: H_2SO_4 5%, à froid, sous azote.
Résultats en mmole ou ion-mg:

Réactifs:	
TiC_xCl_4	2.56
MgBz_2	5.10
Analyses:	
C_xCOOH	0 %
PhAcOH	100 %
Ti^{3+}	0.37
Ti^{tot}	2.56
Mg^{2+}	5.12
Cl^-	0
% Ti^{3+}	14 %

Ces résultats confirment la théorie de Pearson. En effet, le carbanion cyclohexyle est une base plus molle que le carbanion benzyle. Par conséquent, il préfère rester lié au titane qui est un acide moins dur que le magnésium.

Le magnésium reste lié aux deux restes benzyle qui sont convertis en acide phényl-2 acétique par l'action du dioxyde de carbone et de l'hydrolyse subséquente. Aucun échange n'a donc lieu.

5.1.2 Réaction: $TiBz_4 + 2 MgC_6H_6$

Dans ce cas, la théorie de Pearson prédit un échange qui a été observé déjà par ROULET, (9). Nous répétons la réaction à une température plus basse, dans le but d'examiner si elle pourrait servir de voie d'accès au $Bz_2TiC_6H_6$.

Nous faisons réagir, dans les mêmes conditions que précédemment, 2.6 mmole de tétrabenzyltitane avec 5.0 mmole de dicyclohexyl-magnésium. Le mélange réactionnel est soumis à l'action du dioxyde de carbone, puis il est hydrolysé à froid et sous atmosphère inerte.

Tout au long de la réaction, la solution présente une coloration rouge-grenat. Lors de la réaction avec le dioxyde de carbone, on observe la précipitation de carboxylates de magnésium sous la forme d'un solide blanc.

Nous extrayons les acides carboxyliques et nous les dosons à l'aide de la résonance magnétique nucléaire.

Tableau 27: Résultats de la réaction $TiBz_4 + 2 MgC_6H_6$
Durée: 17 h; température $-33^\circ C$
Action CO_2 : 1 h; $-30^\circ C$
Hydrolyse: H_2SO_4 5%, à froid, sous azote.
Résultats en mmole ou ion-mg:

Réactifs:	
$TiBz_4$	2.59
MgC_6H_6	5.00
Analyses:	
PhAcOH	18 %
$-C_6H_5COOH$	82 %
Ti^{3+}	0.60
Ti_{tot}	2.59
Mg^{2+}	5.02
Cl	0.10
% Ti^{3+}	23 %

L'échange a donc lieu comme prévu par la théorie de Pearson. Néanmoins, nous ne pouvons pas envisager cette réaction comme méthode de synthèse du dibenzyl-dicyclohexyl-titane. La lenteur de l'évolution de la réaction, associée à un taux de décomposition élevé, nous oblige à chercher une autre voie d'accès à cette molécule.

5.2 ALKYLATION DE $[C_{x_2}Ti(OEt)_2]_2$ PAR LE DIBENZYL MAGNESIUM

Sur la base des résultats des paragraphes précédents, nous essayons de préparer le dibenzyl-dicyclohexyl-titane par l'alkylation d'un dérivé partiellement alkylé du tétracyclohexyltitane.

Connaissant l'instabilité thermique particulièrement prononcée des dihalogéno-dialkyl-titanes, nous préférons utiliser un analogue dialcoxylé.

Aussi, nous choisissons le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane), puisque nous connaissons cette molécule et qu'elle est facilement accessible à partir du tétracyclohexyltitane. De plus, il nous semble préférable de travailler avec une espèce dimère, étant donné que le dérivé dialcoxylé est stabilisé par rapport au dérivé monoalkoxylé, ce qui devrait nous éviter des réactions secondaires indésirées.

Nous abordons la synthèse du dibenzyl-dicyclohexyl-titane par l'étude de la réaction d'alkylation du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane). Dans un deuxième temps, nous tentons d'obtenir le produit désiré à l'état cristallin.

Précisons que cet objectif n'a malheureusement pas été atteint.

5.2.1 Mesure du taux de l'alkylation de $[C_{x_2}Ti(OEt)_2]_2$ par $MgBz_2$

Les expériences que nous reproduisons dans ce chapitre consistent à faire réagir le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane) avec le dibenzylmagnésium, en excès, pendant des durées croissantes et en variant le milieu réactionnel. Pour ce faire, nous prélevons une partie du mélange réactionnel que nous soumettons à l'action du dioxyde de carbone pendant 1 heure, avant de l'hydrolyser.

Les milieux réactionnels dans lesquels nous avons effectué la réaction sont les suivants:

- l'éther éthylique
- le mélange éther - pentane (en rapport 1 à 1)
- le mélange éther - pentane, en présence de pyridine

Il est important de ne pas ajouter la pyridine en excès pour éviter son alkylation par l'organomagnésien, <17>.

Les résultats de ces réactions figurent dans le tableau 28.

Tableau 28: Résultats d'analyse,
Alkylation de $[C_{x_2}Ti(OEt)_2]_2$ par MgZ_2
Résultats en mmole ou ion-mg:

<u>Réaction 1</u>		Solvant: Ether		
Durée		240 min	360 min	1380 min
%-alkylation		58 %	50 %	66 %
%-réduction		20 %	21 %	31 %
Titot		1.14	1.27	1.56
Mg ²⁺		3.41	3.66	4.77
<u>Réaction 2</u>		Solvants: Ether-Pentane		
Durée		210 min	360 min	1260 min
%-alkylation		46 %	50 %	60 %
%-réduction		8 %	15 %	25 %
Titot		1.52	2.15	1.81
Mg ²⁺		3.20	5.16	4.08
<u>Réaction 3</u>		Solvants: Ether - Pentane + Pyridine		
Durée		150 min	300 min	1260 min
%-alkylation		37 %	44 %	80 %
%-réduction		19 %	28 %	39 %
Titot		2.20	2.39	0.71
Mg ²⁺		6.88	7.54	2.14

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

- Dans la première réaction, la valeur du taux d'alkylation relevée après 4 heures de réaction est, de toute évidence, entachée d'une erreur.
- Dans les trois cas, la réaction est loin d'être quantitative. Pour obtenir un taux d'alkylation supérieur à 50 %, il est nécessaire de prolonger la réaction au-delà de 6 heures. Dès lors, il n'est pas surprenant de voir des taux de réduction notables.
- Malgré un excès considérable de réactif diorganomagnésien, l'alkylation du titane n'est pas complète, que ce soit en présence ou en l'absence de pyridine.

Par conséquent, nous pouvons prévoir d'ores et déjà que l'isolement du dibenzyl-dicyclohexyl-titane ne sera pas aisé.

5.2.2 Essais d'isolement du dibenzyl-dicyclohexyl-titane

Dans un premier essai, effectué en milieu étheré, nous ajoutons lentement une solution de bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane) à une solution de dibenzylmagnésium se trouvant en excès par rapport à l'organotitane. Après 5 heures de réaction à -40°C , au cours de laquelle la couleur passe du jaune au rouge-grenat, nous éliminons le solvant par évaporation sous pression réduite à -40° . Le changement de la coloration du milieu réactionnel témoigne du transfert de restes benzyle sur le titane.

Lors de l'évaporation, nous obtenons tout d'abord un solide jaune, puis vers la fin, un produit grenat-brun se dépose sur les parois du ballon réactionnel. Ce produit est très soluble dans l'éther et nous l'extrayons à -70°C . A partir de la solution étherée filtrée nous essayons de faire cristalliser le produit désiré.

Pour ce faire, nous concentrons à nouveau la solution à -35° , puis nous la refroidissons progressivement à -80°C . L'opération n'aboutit pas, si bien que nous la répétons encore, sans plus de succès cependant. Entre temps, la coloration vire progressivement au brun en raison de la décomposition du produit organométallique.

L'analyse des produits d'hydrolyse révèle la présence du produit désiré, hélas fortement décomposé. En effet, le taux de réduction est de 30 %. De plus, on note la présence d'une quantité importante d'organomagnésien.

Le solide jaune est le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane) de départ qui n'a pas réagi. Nous l'extrayons avec du pentane à -30°C . Après l'extraction au pentane, le ballon réactionnel contient encore un solide blanc qui est facilement solubilisé dans de l'éther. Il s'agit de l'excès du réactif organomagnésien.

Dans un second essai, nous modifions les conditions expérimentales en ce sens que nous éliminons le réactif organomagnésien excédentaire. Cette opération est effectuée à l'aide de la réaction du dioxyde de carbone. Après la précipitation du carboxylate de magnésium, nous essayons de faire cristalliser le dibenzyl-dicyclohexyl-titane de la façon habituelle. Malheureusement nous n'y parvenons pas.

5.3 CONCLUSIONS

La réaction d'alkylation du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane) a lieu de façon incomplète. Le produit désiré, le dibenzyl-dicyclohexyl-titane, ne se forme qu'en petite quantité. Il semble être très soluble dans les solvants usuels, ce qui rend difficile l'obtention de cristaux.

De plus, sa stabilité thermique semblerait être inférieure même à celle du tétracyclohexyltitane. C'est bien ce que nous indiquent les tsux de réduction élevés.

Au vu des résultats que nous avons obtenus lors des expériences concernant la décomposition des tétraalkyltitanes, nous ne devons pas être étonnés de la stabilité thermique restreinte du dibenzyl-dicyclohexyl-titane.

En effet, la stabilité relative du tétracyclohexyltitane est due à son encombrement stérique qui empêche sa décomposition par l'élimination d'un hydrogène en β . Dès lors que nous substituons deux groupes cyclohexyle par des restes benzyle, nous diminuons fortement l'encombrement autour du titane. Aussi, la décomposition privilégiée du point de vue énergétique n'est plus inhibée.

Par conséquent, nous pouvons affirmer que le dibenzyl-dicyclohexyl-titane présente des propriétés chimiques différentes de ses deux composés parents, à savoir le tétrabenzyl- et le tétracyclohexyltitane.

Aussi, nous estimons qu'il serait intéressant de continuer ces travaux en cherchant d'autres voies d'accès au dibenzyl-dicyclohexyl-titane.

Etant donné que l'échange de ligands entre le tétrabenzyl-titane et le dicyclohexylmagnésium est relativement lent, nous pensons qu'il devrait être possible d'alkyler le bis(dibenzyl-diéthoxy-titane) à l'aide du dicyclohexylmagnésium ou du cyclohexyllithium.

Comme la solubilité des antagonistes serait plus élevée dans ce cas, on pourrait travailler avec des quantités plus grandes. De plus, la différence de dureté selon la théorie de Pearson est plus prononcée pour le couple d'anions cyclohexyle et éthoxy que pour le couple d'anions benzyle et éthoxy, ce qui devrait favoriser l'alkylation.

De toute façon, le dibenzyl-dicyclohexyl-titane pourrait faire l'objet d'études intéressantes dans le domaine de la décomposition. Il permettrait de comparer les deux voies prépondérantes, à savoir la rupture homolytique de la liaison titane-carbone et la réaction d'élimination d'un hydrogène en position β .

Notons à ce propos que nous retrouvons du cyclohexène dans les milieux de synthèse. Toutefois, nous n'avons jamais retrouvé du cyclohexyl-phényl-méthane qui serait le produit de couplage de deux radicaux benzyle et cyclohexyle.

Remarque:

THIELE & coll. <98> viennent de publier la synthèse du triméthyl-allyl-titane-IV qu'ils obtiennent par échange de ligands entre le tétraméthyl-titane et le triallyl-bore.

CHAPITRE 6 : RESUME ET CONCLUSIONS

6.1 TETRA-BENZYL- ET TETRA-CYCLOHEXYL-TITANE

6.1.1 Tétrabenzyltitane

Le tétrabenzyltitane, tel qu'il est obtenu par les méthodes de synthèse <7> et <20>, présente une interaction entre les orbitales vides du métal et les électrons π des cycles aromatiques.

Compte tenu de nos résultats et des données de la littérature, nous pensons que cette interaction est relativement faible vu que son effet dépend fortement de la température.

La présence d'un agent complexant puissant, par exemple la pyridine, supprime cette interaction et permet au tétrabenzyltitane de former un complexe avec des molécules dont la basicité selon Lewis est moins forte, tel l'éther, <16>.

Il semblerait qu'un dérivé alkoxy-benzyl-titane puisse aussi rompre l'interaction du type π entre le métal et le cycle en s'associant au tétrabenzyltitane par les atomes d'oxygène libres. Une hypothèse alternative serait que la disproportionation d'un tribenzyl-alkoxy-titane donne du tétrabenzyltitane-aigme qui serait associé au dibenzyl-dialkoxy-titane dimère.

Sur la base des résultats de nos expériences, nous ne pouvons trancher entre les deux hypothèses.

6.1.2 Tétracyclohexyltitane

Le tétracyclohexyltitane possède un encombrement stérique trop élevé pour permettre une association avec d'autres molécules. Il ne peut donc pas former de complexes moléculaires, <10>.

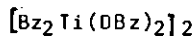
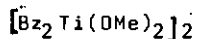
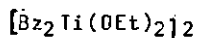
L'encombrement stérique est tel qu'il en résulte une conformation bloquée des quatre reates cyclohexyle autour du titane. Cette situation est la raison pour laquelle il existe deux signaux distincts pour les protons C-1.

6.2 COMPOSES ALKOXY-BENZYL-TITANE

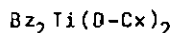
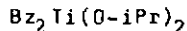
Au cours de nos expériences, nous avons caractérisé un certain nombre de molécules de la classe des composés alkoxy-benzyl-titane. Nous reportons les conclusions principales dans les paragraphes suivants.

6.2.1 Dérivés dialkoxy-dibenzyl-titane

Parmi les composés dibenzyl-dialkoxy-titane, il existe des espèces monomères et dimères. Avec des groupes alkoxy relativement peu encombrants, (alkoxy primaires), la structure est dimère.



Avec des groupes alkoxy plus encombrants (alkoxy secondaires), on observe une structure monomère:



Dans les trois premières molécules, les protons méthylène du groupe benzyle sont anisochrones et donnent un quadruplet, (système AB); dans les trois dernières molécules, ces mêmes protons sont équivalents et donnent un singulet lors de l'analyse par résonance magnétique nucléaire.

6.2.2 Dérivés alkoxy-tribenzyl-titane

Lors de la réaction d'alkoxylation, le produit mono-alkoxylé n'est jamais observé avec les alcools primaires. Il se forme toujours le dérivé dialcoxylé dimère.

Avec les alcools secondaires, le produit principal est aussi le dérivé dialcoxylé. Bien qu'en quantité très faible, le produit mono-alkoxylé est toutefois présent dans le milieu réactionnel.

D'une manière générale, les composés dibenzyl-dialkoxy-titane sont plus stables du point de vue thermique que le tétra-benzyltitane. Néanmoins, il existe des différences notables d'un produit à l'autre.

6.2.3 Dérivés trialkoxy-benzyl-titane

En ce qui concerne les composés monobenzyl-trialkoxy-titane dérivés d'alcools primaires, nous ne disposons du spectre complet que pour le dérivé de l'alcool benzylique. Il est établi que ce composé est dimère.

Du bis(benzyl-triéthoxy-titane) nous ne connaissons que le signal des protons méthylène du groupe benzyle qui donne un système AB à basse température. Par conséquent, nous admettons que ce composé possède une structure dimère.

Quant aux dérivés d'alcools secondaires, aucun argument en faveur d'une structure dimère n'est apparu au cours de notre travail.

Vu que les tétraalkoxalates de titane analogues sont monomères, il est probable que l'encombrement stérique ne permette pas un nombre de coordination de cinq autour du titane également pour les dérivés trialkoxy-benzyl-titane correspondants.

6.2.4 Particularités structurales

Relevons encore que dans les composés bis(dibenzyl-dialkoxy-titane), le groupe alkoxy "libre" se trouve en position axiale de la bipyramide trigonale. Les groupes benzyle se trouvent toujours dans le plan.

Cet arrangement semble être privilégié pour des raisons stériques et électroniques. En effet, l'analyse par diffraction des rayons-X du dérivé éthoxylé indique que les cycles aromatiques sont orientés face au centre métallique, de part et d'autre du plan formé par les deux atomes de titane et les deux atomes d'oxygène pontés, <15>.

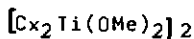
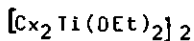
Lorsqu'il ne se trouve qu'un seul groupe benzyle par titane, l'arrangement particulier du cycle aromatique est possible dans les trois positions, sur l'axe et dans le plan de la bipyramide trigonale. Cette situation est observée pour le bis(benzyl-tribenzyloxy-titane).

6.3 COMPOSES ALKOXY-CYCLOHEXYL-TITANE

Les résultats des expériences traitant des dérivés alkoxylés du tétracyclohexyltitane sont en accord avec ceux que nous avons obtenu avec les analogues dérivés du tétrabenzyltitane.

6.3.1 Dérivés dialkoxy-dicyclohexyl-titane

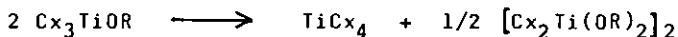
Les produits suivants sont dimères:



Le $C_{x_2}Ti(OCx)_2$ est monomère.

Nous pensons que par analogie aux dérivés benzylés, les composés dialkoxy-dicyclohexyl-titane issus d'alcools secondaires sont tous monomères en raison de l'encombrement stérique.

Les dérivés monoalkoxylés correspondant aux dialcoxylés dimères ne sont pas observés. Comme pour les analogues benzylés, nous pensons qu'ils disproportionnent selon l'équation reportée ci-après :

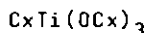
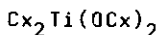
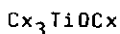


ou alors que le dérivé monoalkoxylé est beaucoup plus sensible à l'alcoolyse ultérieure que le tétracyclohexyltitane.

Au vu des résultats obtenus lors de l'étude de la réaction d'alcoolyse avec le cyclohexanol, nous pensons que nous devons envisager plutôt la première hypothèse, c'est-à-dire la réaction de disproportionnement.

6.3.2 Alkoxy-tricyclohexyl- et trialkoxy-cyclohexyl-titane

La réaction de disproportionnement n'est donc pas observée avec les dérivés du cyclohexanol qui sont tous monomères.



Relevons encore que comme dans le cas du tétracyclohexyltitane, tous les groupes cyclohexyle du tricyclohexyl-cyclohexyloxy-titane ne sont pas équivalents.

6.3.3 Particularités structurales

Contrairement aux dérivés dialkoxy-dibenzyltitane dimères, où les groupes benzyle sont fixés dans le plan de la bipyramide trigonale, la structure des analogues dérivés du tétracyclohexyltitane n'est pas déterminée, du moins en solution. Le reste alkoxy "libre" se fixe statistiquement soit sur la position axiale, soit dans le plan de la bipyramide trigonale.

6.4 SYNTHÈSE DU DIBENZYL-DICYCLOHEXYL-TITANE

L'isolement à l'état cristallin de cet organotitane mixte n'a pas réussi.

Les raisons de cet échec résident d'une part dans la grande solubilité de ce produit. D'autre part, nous pensons que ce tétraalkyltitane est moins stable que le tétrabenzyl- et le tétracyclohexyltitane.

Par rapport à ce dernier, l'encombrement stérique autour du titane est diminué. Or, dans ces conditions, la réaction d'élimination d'hydrogène en β peut intervenir.

Pour cette raison, le dibenzyl-dicyclohexyl-titane se dégrade rapidement, même à des températures relativement basses.

6.5 TABLEAUX SYNOPTIQUES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

Dans les tableaux suivants, nous réunissons toutes les valeurs des spectres de résonance magnétique nucléaire que nous avons enregistrés au cours de ce travail.

Pour le tétrabenzyltitane, nous ajoutons aussi les valeurs de la littérature.

6.5.1 Tétrabenzyltitane

Tableau I: Tétrabenzyltitane

Déplacements chimiques de la littérature
Valeurs en δ -ppm:

Ti-CH ₂ -Ph	ortho	méta + para	Solvant	Temp.	réf.
2.83	6.58	7.00	toluène- γ	37°	<7>
2.16		7.13	toluène-d8	23°	<16>
2.79	6.61	7.1	toluène-d8	30°	<20>
2.26	6.36	7.0	toluène-d8	-70°	<20>
2.63	6.51	7.0	CFCl ₃	10°	<20>
1.88	6.29	7.2	CFCl ₃	-98°	<20>

Tableau II: Tétrabenzyltitane

Déplacements chimiques à 200 MHz
Valeurs en δ -ppm:

Ti-CH ₂ -Ph	ortho	méta	para	Solvant	Température
2.65	6.55	6.95	7.08	toluène-d8	-23°
2.69	7.00	7.12	7.18	toluène-d8	-20°

6.5.2 Composés alkoxy-benzyli-titane

Tableau III: Protons : Ti-CH₂-Ph

Solvant: toluène-d₈
Déplacements chimiques en δ-ppm:

Produit	Valeurs mesurées	Température
TiBz ₄ -π	2.64	-23°
TiBz ₄ -σ	2.69	-20°
[Bz ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	2.43 / 2.58	0°
[Bz ₂ Ti(OMe) ₂] ₂	2.31 / 2.49	0°
[Bz ₂ Ti(OEt-Ph) ₂] ₂	2.61 / 2.76	-10°
[Bz ₂ Ti(OBz) ₂] ₂	2.63	0°
Bz ₂ Ti(O-iPr) ₂	2.56	0°
Bz ₂ Ti(O-Cx) ₂	2.61	0°
[BzTi(OBz) ₃] ₂	2.63 / 2.80	0°
[BzTi(OEt) ₃] ₂	2.73	0°
Bz ₃ Ti-O-iPr	2.60	-20°

6.5.3 Composés alkoxy-cyclohexyl-titane

Tableau IV: Protons : Ti-CH₂

Solvant: toluène-d₈

Déplacements chimiques en δ-ppm:

Produit	Valeurs mesurées	Température
TiC _x ₄	2.35 / 2.41	-35°
[C _x ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	2.43 / 2.50	-33°
C _x ₂ Ti(O-Cx) ₂	2.48	-20°
C _x ₃ Ti-O-Cx	2.26 / 2.33	-20°
C _x Ti(O-Cx) ₃	2.40	-30°

6.5.4 Composés alkoxy-alkyl-titane

Tableau V: Protons : Ti-O-CH₃

Solvant: toluène-d₈

Déplacements chimiques en δ-ppm:

Produit	Valeurs mesurées	Température
[Bz ₂ Ti(OMe) ₂] ₂	3.81 / 4.16	0°
[C _x ₂ Ti(OMe) ₂] ₂	4.33 / 4.39	-40°

Tableau VI: Protons : Ti-O-CH₂-

Solvant: toluène-d₈

Déplacements chimiques en δ-ppm:

Produit	Valeurs mesurées	Température
[Bz ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	4.06 / 4.40	0°
[Cx ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	4.48 / 4.66	-33°
[Bz ₂ Ti(OEtPh) ₂] ₂	4.42 / 4.68	-10°
[Bz ₂ Ti(OBz) ₂] ₂	4.64 / 5.62	0°
[BzTi(OBz) ₃] ₂	4.71 / 4.86 / 5.60	0°

Tableau VII: Protons : Ti-O-CH₃

Solvant: toluène-d₈

Déplacements chimiques en δ-ppm:

Produit	Valeurs mesurées	Température
Bz ₂ Ti(O-iPr) ₂	4.48	0°
Bz ₂ Ti(OCx) ₂	4.18	0°
Cx ₂ Ti(OCx) ₂	4.28	-20°
Cx ₃ Ti-O-Cx	4.40	-20°
CxTi(OCx) ₃	4.30	-30°

6.5.5 tétraalcoolates de titane

Tableau VIII: Protons : Ti-O-CH₂- & Ti-O-CH₃

Déplacements chimiques en δ -ppm:

Produit	Déplacement	Solvant	Température
Ti(OEt) ₄	4.48	toluène-d8	23°
	4.53	toluène-d8	-30°
Ti(O-iPr) ₄	4.48	toluène-d8	-20°
	4.50	chloroforme	23°
Ti(OCx) ₄	4.32	toluène-d8	-35°
Ti(OBz) ₄	5.35	toluène-d8	-20°

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DE DECOMPOSITION

CHAPITRE 7 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

7.1 INTRODUCTION

Les réactions de décomposition des organométalliques font l'objet de nombreuses publications. Néanmoins, les études de la thermolyse de ces composés ne représentent qu'une très faible proportion de la totalité des travaux dans cette discipline.

Dans ce travail, nous nous limitons à en présenter les aspects principaux.

Les divers auteurs ne s'accordent pas toujours sur l'interprétation des résultats expérimentaux. Par conséquent, le sujet est devenu très vaste et parfois peu clair.

Il va sans dire que la diversité des composés étudiés, ainsi que les conditions réactionnelles variables, ne facilitent pas la compréhension globale de ces réactions multiples.

Lorsqu'on évoque la décomposition d'une molécule, on fait appel à ses limites de stabilité dans des conditions précises. Déjà à ce niveau, la situation se complique, car il est nécessaire de préciser dans quel milieu la molécule étudiée se trouve. De plus, les stabilités thermique, cinétique et thermodynamique n'ont pas la même signification.

Dans le domaine de la chimie organométallique, nous ne disposons que de très peu de valeurs thermodynamiques. Aussi, l'approche théorique du sujet n'est pas encore possible.

En outre, il serait néfaste de négliger les facteurs électroniques qui varient d'un métal à l'autre.

De ce fait, l'étude et l'interprétation des réactions de thermolyse des composés organométalliques ne sont pas toujours faciles. N'oublions pas que certains auteurs ne précisent pas les conditions expérimentales, si bien que leurs résultats deviennent inutilisables.

7.2 MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITION

Nous reportons ici les principaux mécanismes de décomposition qui concernent les dérivés organométalliques alkylés, c'est-à-dire possédant au moins une liaison métal - carbone du type sigma.

D'une manière générale, les auteurs distinguent les processus mono- et bi-moléculaires. (intra- et intermoléculaires). Pour une discussion plus détaillée, nous renvoyons aux travaux de SCHROCK <107>, KOCHI <108> et LAPPERT <110>.

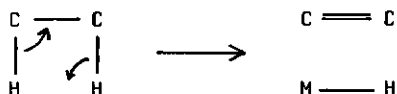
En ce qui concerne les réactions intramoléculaires, on rencontre des transferts de groupes à partir d'un ligand relié au métal par une liaison du type sigma (éliminations α , β ou γ), des réactions de couplage du type de l'élimination réductive ou encore la rupture homolytique de la liaison titane - carbone conduisant à la formation de radicaux qui réagissent de diverses manières. La rupture hétérolytique est plus rare.

Pour les réactions intermoléculaires, on peut envisager des mécanismes soit ioniques soit radicalaires, ce qui suppose une rupture soit hétéro-, soit homolytique de la liaison métal - carbone.

7.2.1 Élimination en β

La voie principale de décomposition des organométalliques du type sigma consiste en l'abstraction d'hydrogène en β .

On peut représenter ce processus par un mécanisme intramoléculaire de façon schématique <30>:



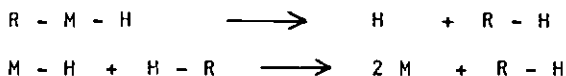
Avec les composés organiques des métaux de transition, l'oléfine formée est libérée dans le milieu réactionnel, ou alors retenue dans la sphère de coordination du métal par une liaison du type π . <49>, <50>.

Le mécanisme intramoléculaire suppose une élévation du nombre de coordination du métal. Cette réaction dépend donc fortement de l'encombrement stérique. Dans le cas du tétracyclohexyltitane elle est bloquée.

La réaction d'élimination en β peut aussi avoir lieu au travers d'un mécanisme intermoléculaire <11>, <51>, sans augmentation du nombre de coordination du métal.

La réaction d'élimination d'hydrogène en β conduit à un hydrure métallique qui peut réagir à nouveau et provoquer l'hydrogénolyse d'une autre liaison métal - carbone. Cette réaction peut se dérouler selon un processus intramoléculaire (élimination réductive) ou intermoléculaire (hydrogénolyse).

Simultanément, cette réaction conduit à la réduction du métal.



Remarque

La réaction d'élimination en β ne provoque pas la réduction des centres métalliques. Celle-ci n'intervient que si l'hydrure réagit ultérieurement.

7.2.2 Élimination en α

Les réactions d'élimination en α conduisent à la formation d'entités carbéniques. Mis à part les organométalliques méthylés, cette réaction n'est pas fréquente.

Lors de la thermolyse de composés organométalliques méthylés, on retrouve une proportion variable d'éthane et d'éthylène. La formation de ce dernier serait la preuve d'un intermédiaire carbénique <52>.

Par ailleurs, la réaction d'élimination en α la plus connue est la décarbonylation des aldéhydes en présence de catalyseurs au palladium et au rhodium <53>.

7.2.3 Élimination en γ

Ce processus se déroule selon un mécanisme similaire à celui de l'élimination en β . Nous n'entrerons pas dans les détails.

7.2.4 Élimination réductive

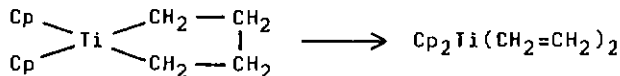
L'élimination réductive est la réaction inverse de l'addition oxydative. Elle consiste en la rupture de liaisons du type σ entre le centre métallique et les ligands éliminés qui subissent un couplage. Simultanément, le nombre d'oxydation du métal est réduit de deux unités.

Schématiquement:



Selon RAZUVAEV & coll. <54>, la thermolyse du tétraphényltitane, ainsi que des homologues du zirconium et du vanadium, se déroule selon ce mécanisme pour donner du diphenyle et du diphenyltitane.

Une réaction similaire est observée par McDERMOTT & WHITESIDES <55>. Il s'agit de la décomposition du dicyclopentadiényltitanacyclopentane qui donne le complexe du titanocène avec deux molécules d'éthylène:



Ce mécanisme a été prouvé à l'aide de la réaction inverse avec des espèces deutériées <56>.

7.2.5 Rupture homolytique

La rupture homolytique de la liaison métal - carbone conduit à l'oxydation du ligand et à la réduction du métal.

En raison de la forte réactivité des radicaux, il est fréquent d'observer un grand nombre de réactions ultérieures:

- couplage de deux radicaux
- disproportionation
- réaction avec le solvant
- réaction avec le produit de départ, etc.

Notons la réaction du benzyl-pentacarbonyl-manganèse qui donne du dibenzyle, en solution dans le benzène, décane ou à l'état solide. Si la thermolyse est effectuée en présence de cumène, on observe la formation de toluène <57>. Le radical benzyle réagit donc avec le solvant.

WATERS & coll. <58> proposent ce mécanisme pour la première étape de la décomposition thermique des molécules du type dicyclopentadiényl-alkyl-chloro-titane.

7.2.6 Rupture hétérolytique

En ce qui concerne les composés du titane, ce mécanisme n'est observé que dans le cas des composés alkyl-tris(dialkylamido)-titane <59>.

7.2.7 Élimination bimoléculaire

La décomposition de deux composés organométallique de l'or ne se déroule pas selon les mécanismes que nous avons évoqués plus haut.

En effet, en vertu de la cinétique de la réaction de thermolyse et sur la base des produits formés dans les conditions expérimentales, un mécanisme radicalaire doit être écarté <60>.

Le méthyl-triphénylphosphine-or ainsi que son analogue éthylé donnent lieu au couplage des restes alkyle. Le premier donne quantitativement de l'éthane lors de la thermolyse, tandis que le second élimine du butane avec un rendement de 99 %, on ne retrouve que des traces d'éthane et d'éthylène. La réaction procède par l'association de deux molécules qui subissent ensuite une élimination réductive bimoléculaire <60>.

7.3 CAS DES ORGANOTITANIQUES

Si nous classifions les organotitaniques en trois catégories, c'est-à-dire en composés tétraalkylés, cyclopentadiénylés et partiellement alkylés, nous constatons que ce sont les dérivés cyclopentadiénylés qui font l'objet d'études nombreuses dans le domaine de la décomposition.

7.3.1 Tétraorgano-titaniques

Bien que la littérature de ces cinq dernières années mentionne la synthèse de plusieurs nouveaux dérivés tétraalkylés, la compréhension des mécanismes de décomposition n'a pas progressé de façon significative.

En effet, les nouveaux organotitaniques sont les suivants:

tétra-mésityl-titane	<62>, <66>
(tétra-cyanométhyl-titane-2 THF)	<67>
tétra-(phényl-1 diméthyl-2,2 vinyl)titane	<68>
tétra-(adamantyl-1 méthyl)titane	<69>
tétra-camphényl-titane	<70>
tétra-(méthyl-1'cyclopentyl-méthyl)titane	<72>
tétra-(méthyl-2 allyl)titane	<98>

La thermolyse de ces molécules n'a pas encore fait l'objet de recherches approfondies.

Par conséquent, nous ne pouvons nous référer qu'aux travaux concernant les organotitaniques cités ci-après :

tétra-méthyl-titane	<22>, <73>
tétra-benzyl-titane	<3>, <4>, <20>
tétra-cyclohexyl-titane	<13>

7.3.2 Organotitaniques cyclopentadiényles

Il est connu que ces composés sont manipulés beaucoup plus facilement que les tétraorganotitaniques. Par conséquent, l'étude de leurs propriétés se heurte moins à des problèmes d'ordre pratique.

La thermolyse des dérivés dialkylés du titanocène procède par la rupture homolytique d'une liaison du type σ titane - carbone, suivie de l'arrachement d'un hydrogène en α (dérivé méthylé et benzylé) ou en β dans le cas du diphenyltitanocène.

Par conséquent, il se forme des espèces carbéniques dans les deux premiers cas; dans le cas du dérivé diphenylé, on obtient un complexe du titanocène avec le benzyne.

diméthyl-titanocène	<25>, <74>, <75>, <76>, <77>, <78>
dibenzyl-titanocène	<26>, <78>
diphenyl-titanocène	<63>, <78>, <79>, <80>, <81>, <82>, <84>

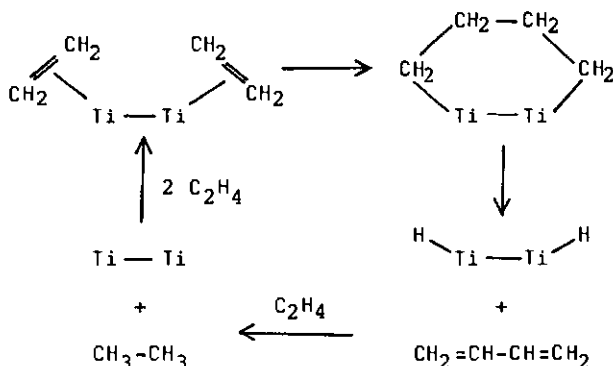
Les produits de décomposition du dicyclopentadiényl-titanacyclohexane indiquent que la réaction se déroule selon le même principe <64>.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, l'homologue titanacyclopentane se comporte de manière différente en donnant lieu à une élimination réductive du type rétro-Diels-Alder <55>, <56>.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un dérivé du titane-IV, nous évoquons la réaction du μ -(η^1 : η^5 -cyclopentadiényl)-tris(η -cyclopentadiényl)ditanate (Ti-Ti) avec l'éthylène, reportée par PEZ <65>.

Cet organotitane forme un complexe avec deux molécules d'éthylène. Celui-ci se transforme en un ditanacyclohexane qui subit ensuite une double élimination d'hydrogène en β . On obtient du butadiène et un dihydruure qui transforme une troi-

sième molécule d'éthylène en éthane. La réaction est catalytique.



D'une manière générale, la première étape d'une réaction de thermolyse peut être expliquée sur la base des produits formés et à l'aide de l'un des mécanismes reportés plus haut.

Toutefois, la décomposition ultérieure peut donner lieu à la formation d'espèces extrêmement réactives telles que des carbènes, des benzynes <61>, <63> et des hydrures <30>, au point qu'il devient difficile d'établir les équations et les mécanismes des réactions globales.

7.3.3 Organotitaniques partiellement alkylés

Parmi les produits de cette catégorie, nous citons les études de thermolyse effectuées avec les organotitaniques suivants:

Trichlorure de méthyl-titane	<11>, <23>, <24>, <27>, <83>
Trisdialkylamido-alkyl-titaniques	<59>
Chlorure d'éthyl-titanocène	<51>

Mis à part les dérivés possédant des liaisons titane-azote où la rupture de la liaison titane-carbone est hétérolytique, la première étape de la thermolyse procède par la rupture homolytique de la liaison titane-carbone.

Par la suite, les réactions se multipliant, on trouve des éliminations d'hydrogène en α , des réactions de couplage et, selon la nature du solvant, celui-ci peut aussi intervenir dans la réaction de décomposition.

CHAPITRE 8 : DECOMPOSITION DU TETRACYCLOHEXYLTITANE EN SOLUTION

8.1 DECOMPOSITION DE TiC_4 EN PRESENCE DE REACTIFS DIVERS

La décomposition thermique d'un tétraalkyltitane se traduit toujours par la réduction du centre métallique. Dès lors, la mesure du taux de réduction du titane, après l'hydrolyse du mélange réactionnel, est une méthode rapide et fiable pour déterminer le taux de décomposition d'un tétraalkyltitane en solution.

Au travers des expériences décrites ci-après, nous allons tenter de quantifier l'effet accélérateur de quelques réactifs sur la décomposition du tétracyclohexyltitane en solution.

Certains auteurs attribuent l'effet déstabilisant du chlorure de magnésium à son caractère d'acide de Lewis, <7>, d'autres pensent que c'est, au contraire, la présence de l'anion halogénure qui favorise la décomposition de l'organométallique.

En effet, il est connu que des composés tétraalkylés du titane peuvent adopter un nombre de coordination de cinq ou six en présence d'halogénures de lithium. Le même phénomène est observé en présence de composés alkyl- ou aryl-lithium, <36>. Dans ces titanates de lithium, une des positions de coordination du titane peut être occupée par une molécule neutre telle le tétrahydrofuranne.

Tous ces composés possèdent une très faible stabilité thermique. Un comportement analogue a été observé avec des composés cyclopentadiényles, <29>.

Le choix des réactifs que nous opposerons au tétracyclohexyltitane nous est imposé par les deux hypothèses citées. Par la suite, nous comparerons le taux de décomposition de solutions de l'organotitane pur avec des solutions contenant un réactif

susceptible de le déstabiliser.

8.1.1 Choix des réactifs

Ci-après, nous dressons la liste des réactifs sélectionnés pour les expériences, et nous détaillons les raisons de notre choix:

Cx_2Mg , $CxMgCl$, $MgCl_2$, ainsi que $TiCl_4$

KCl , 18-couronne-6, KCl + 18-couronne-6

$MgCx_2$: Formellement, l'ion magnésium-II est présent en l'absence de l'anion chlorure. Parallèlement, le caractère d'acide de Lewis est diminué par la présence de deux carbanions cyclohexyle.

$CxMgCl$: Le réactif de Grignard se situe, quant à son caractère d'acide de Lewis, entre le diorganomagnésien et le chlorure de magnésium. En vertu de l'équilibre de Schlenk, <38>, ces deux espèces doivent être présentes en solution étherée. La dureté du centre métallique est donc plus prononcée.

$MgCl_2$: Parmi les trois espèces magnésiennes, le dichlorure est l'acide de Lewis le plus fort. Pour mesurer l'accélération de la décomposition, le chlorure de magnésium nous sert de référence.

A priori, nous n'excluons pas les échanges de ligands avec l'organotitane, bien qu'ils soient en opposition avec la théorie de Pearson, <37>. Ces échanges entraîneraient la formation de composés sikyl-hsiogéno-titane, dont on sait la stabilité thermique restreinte, <2>.

Par la suite, nous nous sommes rendus à l'évidence que cette hypothèse était infirmée par les résultats de nos expériences.

$TiCl_4$: Le tétrachlorure de titane est un acide de Lewis puissant. Par ailleurs, la théorie de Pearson n'interdit pas l'échange de ligands entre le tétraalkyltitane et ce réactif, étant donné l'identité du centre métallique.

KCl : Après avoir examiné les chlorures de métaux alcalino-terreux et de transition, nous nous intéressons à un chlorure de métal alcalin et nous déterminons s'il peut faciliter la décomposition du tétracyclohexyltitane.

KCl + 18-Crown-6 : On s'attend à ce que l'éther couronne masque le cation métallique et "libère" l'anion chlorure dans le solvant aprotique. Ainsi, nous pouvons, en principe, déterminer son effet éventuel sur le tétracyclohexyltitane.

18-Crown-6 : Comme nous introduisons un réactif en plus, nous sommes obligés d'examiner l'effet qu'il pourrait exercer à lui seul sur le tétracyclohexyltitane.

Remarques

Pour compléter l'éventail, nous aurions pu faire réagir les solutions de tétracyclohexyltitane avec d'autres produits, par exemple:

- halogénures d'autres métaux (LiCl, ZnCl₂, etc.)
- MgCl₂ + 18-Crown-6
- Mg(OBu)₂

Pour des raisons de solubilité, nous ne pouvons effectuer toutes les réactions dans le même milieu.

Avec le tétrachlorure de titane, nous sommes obligés de travailler dans le pentane. Dans les solvants oxygénés, il forme des complexes très peu solubles.

En raison de la faible solubilité du chlorure de magnésium, nous ajoutons du tétrahydrofur aux solutions réactionnelles.

Il est évident que les variations du milieu réactionnel ne sont pas favorables à notre recherche. Aussi, nous effectuons toujours des essais témoins, où nous engageons l'organométallique pur dans les conditions de l'essai contenant le réactif.

De cette façon, nous tentons de minimiser les effets de solvant.

8.1.2 Conditions de réaction

Nous utilisons du tétracyclohexyltitane recristallisé, obtenu par la réaction du dicyclohexylmagnésium avec le tétrabutoxytitane, dans l'éther à -30°C et cristallisation à -80°C.

Pour nos expériences de décomposition, nous travaillons aussi à -30°C, sous atmosphère d'azote, en milieu strictement

anhydre. L'hydrolyse des mélanges réactionnels a lieu également à basse température et à l'abri de l'oxygène, afin de ne pas oxyder le titane-(III), dont nous mesurons le taux de formation au cours de la réaction.

La durée de contact du tétracyclohexyltitane avec les réactifs est de 10 heures, en général, (600 min.).

Pour des raisons d'ordre pratique, nous ne pouvons réaliser tous les essais en parallèle et avec les mêmes échantillons de tétracyclohexyltitane. Aussi, nous effectuons une réaction de décomposition du tétraalkyltitane pur lors de chaque série d'expériences. Nous l'appellerons par la suite "essai témoin".

Ce témoin, nous le traitons exactement de la même façon que les autres mélanges réactionnels en ce qui concerne les durées et les températures réactionnelles.

8.1.3 Réactions et résultats

Ci-après, nous donnons les détails de chaque réaction sous forme tabulaire où nous groupons les expériences par séries. Nous y reportons aussi les résultats d'analyse des milieux réactionnels hydrolysés. Les observations faites en cours de réaction figurent à la suite.

Pour l'interprétation des résultats, nous renvoyons au chapitre 10.

Série 1: Réaction de $TiCl_4$ en solution étherée avec
 Cx_2Mg , $CxMgCl$, $TiCl_4$, $-30^\circ C$, 600 min
 Hydrolyse à froid par H_2SO_4 5 %, sous azote
 Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	1	2	3	4
Produits engagés:	Témoin	Cx_2Mg	$CxMgCl$	$TiCl_4$
$TiCl_4$	0.81	1.52	1.75	2.35
Réactif	0	1.50	1.60	2.05
Taux de réduction:	8 %	6 %	8 %	100 %
Analyses:				
Ti^{3+}	0.06	0.08	0.13	4.40
Titot	0.81	1.52	1.75	4.40
Mg^{2+}	0.06	1.62	1.70	0.08
Cl^-	0	0.02	1.65	8.09
Cyclohexane	2.98	9.35	7.08	7.83
Cyclohexène	<0.01	<0.01	<0.01	1.16
Cyclohexanol	0.06	0.31	0.19	0.19
Bicyclohexyle	traces	0.05	0.02	0.05
Chlorocyclohexane	0	0	0	0.7

Avant l'hydrolyse des solutions réactionnelles, nous observons les colorations suivantes:

- le témoin est jaune-verdâtre
- avec Cx_2Mg , la coloration est pareille
- avec $CxMgCl$, la nuance verte est plus prononcée
- avec $TiCl_4$, la coloration est brun-orange, il s'est formé un léger précipité verdâtre.

Remarque.

Le tétrachlorure de titane est introduit dans le mélange réactionnel sous forme de solution pentanique.

Série 2: Réaction de TiC_x_4 en solution avec $MgCl_2$ et $TiCl_4$, à $-30^\circ C$, durée 600 min
Hydrolyse à froid psr H_2SO_4 5 %, sous azote
Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	5	6	7
Produits engsgés:	Témoin	$MgCl_2$	$TiCl_4$
TiC_x_4	0.46	2.31	0.68
Réactif	0	1.08	0.48
Taux de réduction:	19 %	30 %	75 %
Analyses:			
Ti^{3+}	0.09	0.70	0.88
Titot	0.46	2.31	1.16
Mg^{2+}	<0.02	1.08	<0.02
Cl^-	<0.01	1.99	1.91
Cyclohexane	1.63	7.18	2.43
Cyclohexène	0.08	(*)	0.35
Cyclohexanol	0.11	0.33	0.24
Bicyclohexyle	0.01	0.04	0.03

(*) Le tétrahydrofurane gêne le dosage du cyclohexène.
Dans l'essai 7, on retrouve un peu de chlorocyclohexane.

Les réactifs sont ajoutés en défaut. On a approximativement:



Avant l'hydrolyse, les solutions réactionnelles présentent les colorations suivantes:

- essai 5: jaune-olive
- essai 6: brun jaunâtre
- essai 7: brun rougeâtre

Série 3: Réaction de TiC_x_4 en solution avec $MgCl_2$ et $TiCl_4$, à $-30^\circ C$, durée 300 minutes, Hydrolyse à froid par H_2SO_4 5 %, sous azote
 Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	8	9
Produits engagés:	$MgCl_2$	$TiCl_4$
TiC_x_4	1.28	1.68
Réactif	2.55	1.61
Taux de réduction	22 %	100 %
Analyses:		
Ti^{3+}	0.28	3.29
Ti^{tot}	1.28	3.29
Mg^{2+}	2.57	0.04
Cl^-	5.02	6.44
Cyclohexane	4.21	4.27
Cyclohexène	(*)	1.31
Cyclohexanol	0.21	0.10
Bicyclohexyle	0.04	0.06
Chlorocyclohexanol	0	0.34
(*) Le tétrahydrofurane gêne le dosage du cyclohexène.		

Dans cette série d'expériences, les réactifs sont ajoutés dans les proportions suivantes:

- TiC_x_4 : $MgCl_2$ 1 : 2
- TiC_x_4 : $TiCl_4$ 1 : 1

Avant l'hydrolyse, la solution contenant le chlorure de magnésium est jaune-brune; avec le tétrachlorure de titane, la coloration est brune et il s'est formé un léger précipité brun.

Série 4: Réaction de $TiCl_4$ en solution étherée avec
 KCl, KCl + 18-Crown-6 et 18-Crown-6;
 -30°C, 360 minutes,
 Hydrolyse par H_2SO_4 5 % à froid, sous azote,
 Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	10	11	12	13
Produits engagés:	Témoin	KCl	KCl+18-C-6	18-C-6
$TiCl_4$	2.70	2.77	2.17	2.11
Réactifs: KCl	0	2.55	2.01	0
18-C-6	0	0	2.10	2.10
Taux de réduction	4 %	4 %	7 %	7 %
Analyses:				
Ti^{3+}	0.09	0.09	0.16	0.15
Titot	2.70	2.77	2.17	2.11
Mg^{2+}	0.26	0.27	0.21	0.23
Cl^-	0	2.55	2.01	0
Cyclohexane	10.3	10.3	7.37	8.83
Cyclohexène	0.08	0	0.02	0
Cyclohexanol	0.79	0.87	1.23	0.53
Bicyclohexyle	traces	0.01	<0.03	0.03

Les réactifs ont été ajoutés à l'état solide. Le chlorure de potassium ne s'est pas dissous entièrement dans l'essai 9.

Avant l'hydrolyse, les milieux réactionnels se présentent de la façon suivante:

- le témoin est jaune, pratiquement sans décomposition
- avec KCl, la solution est jaune-verdâtre
- les essais contenant l'éther couronne ont viré au jaune-brun.

Série 5: Réaction de $TiCl_4$ en solution étherée avec
 KCl, KCl + 18-Crown-6 et 18-Crown-6;
 -30°C, durée 600 minutes
 Hydrolyse par H_2SO_4 5 % à froid, sous azote.
 Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	14	15	16	17
Produits engagés:	Témoin	KCl	KCl+18-C-6	18-C-6
$TiCl_4$	0.44	1.05	1.46	2.05
KCl	0	0.99	1.36	0
18-Crown-6	0	0	2.72	1.89
Taux de réduction	15 %	33 %	33 %	31 %
Analyses:				
Ti^{3+}	0.07	0.35	0.49	0.64
Titot	0.44	1.05	1.46	2.05
Hg^{2+}	0	0	0	0
Cl^-	0	traces	0.05	0
Cyclohexane	1.90	4.17	5.94	8.31
Cyclohexène	traces	traces	traces	0.05
Cyclohexanol	0.08	0.12	0.16	0.27
Bicyclohexyle	traces	0.03	0.01	0.02

Les réactifs sont ajoutés en solution étherée. Dans ces conditions, le KCl n'est cependant pas soluble et l'éther couronne ne le solubilise que très faiblement. Par conséquent, tous les résultats avec ces réactifs ne sont que peu significatifs.

Avant l'hydrolyse, le témoin est jaune-brun et les autres essais de la série sont brun-jaune.

Observations

La décomposition des solutions contenant du tétracyclohexyltitane se manifeste par un changement de la coloration.

Une solution de tétracyclohexyltitane pur est jaune. La coloration est un peu plus intense dans le pentane que dans l'éther en raison de la différence de solubilité.

L'évolution de la décomposition dans les solvants cités se traduit par l'apparition des colorations suivantes:

jaune, jaune verdâtre, jaune-brun, olive-brun,
 brun, brun-violet et noir

Au stade final, on obtient, en général, une masse gélatineuse noire.

8.1.4 Discussion des résultats

Nous constatons de grandes différences du taux de réduction pour les solutions témoin des diverses séries d'expériences. Par conséquent, il ne nous est pas possible de comparer directement les résultats de toutes les séries de mesures.

Apparemment, la présence de diorganomagnésiens dans les solutions de tétracyclohexyltitane inhibe fortement la décomposition; même en petite quantité, leur effet est mesurable.

Pour cette raison, nous donnons toujours la valeur du magnésium dans les résultats d'analyse. En l'absence de dérivés magnésiens, une solution de tétracyclohexyltitane possède un taux de réduction de 15 % environ après une conservation de 10 à 12 heures à la température de -30°C .

Lorsqu'une solution de tétracyclohexyltitane contient environ 10 % de dicyclohexylmagnésium, le taux de décomposition est bien inférieur. Après 5 heures à -30°C , celui-ci est de l'ordre de 3 % seulement. (7)

Afin de pouvoir comparer les résultats des diverses séries d'expériences, nous comparons tout d'abord les taux de décomposition des essais à celui de l'essai témoin. Nous obtenons ainsi un facteur de l'accélération de la décomposition.

Ce facteur est propre à chaque réactif et ne dépend que de la proportion dans laquelle il a été ajouté au tétracyclohexyltitane.

Nous reportons les valeurs correspondantes dans le tableau suivant:

- (7) Nous avons constaté que les milieux de synthèse du tétracyclohexyltitane, préparé à partir du tétrabutoxytitane, sont relativement stables. Même après de longues durées de réaction à -30°C , leur taux de réduction ne dépasse guère les 30 %. Nous supposons que des espèces associées entre organotitane et organomagnésiens sont à la base de l'augmentation de la stabilité thermique.

Tableau 29: Facteurs d'accélération de la décomposition du tétracyclohexyltitane en solution

Réactif (R):	Cx2Mg	CxMgCl	MgCl ₂	MgCl ₂	TiCl ₄	TiCl ₄	TiCl ₄
(R)/TiCx ₄ :	1	1	0.5	2	0.5	1	1
Facteur:	0.7	1.0	1.6	2 *	4	13	10 *

(*) Mesures après 5 h de réaction, les autres après 10 h.

Réactif (R):	A KCl	B	A KCl + 18-C-6	8	A 18-C-6	B
(R)/TiCx ₄ :	1	(1)	1 ; 1	1 ; 2	1	1
Facteur:	1	2.3	2.2	2.2	2	2.1

A : valeurs de la série 4,

8 : valeurs de la série 5.

Remarques

Pour les essais avec KCl, les résultats ne sont pas significatifs. De toute façon, l'effet sur la décomposition n'est pas considérable.

Il ressort de ce tableau que seul le tétrachlorure de titane possède un puissant effet d'accélération sur la décomposition du tétracyclohexyltitane.

Notons encore que la réaction entre le tétrachlorure de titane et le tétracyclohexyltitane fournit du chlorocyclohexane en plus des produits de décomposition attendus.

L'effet du chlorure de magnésium est relativement peu important. S'il est ajouté en excès, on note cependant une accélération significative de la décomposition de l'organotitane.

8.2 DECOMPOSITION DE TiBz₄ EN PRESENCE DE MgCl₂ ET TiCl₄

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'accélération de la décomposition du tétracyclohexyltitane. Nous avons constaté que seul le tétrachlorure de titane possède un effet accélérateur puissant.

De plus, nous avons remarqué la formation de chlorocyclohexane au cours de la réaction avec le TiCl₄.

Pour savoir si cette réaction se déroule de façon analogue avec d'autres composés tétraalkyltitane, nous avons mis en contact le tétrabenzyltitane avec du chlorure de magnésium.

Nous reproduisons ci-après les résultats de la réaction du tétrabenzyltitane avec les chlorures de magnésium et de titane.

Série 6: Réaction de TiBz₄ avec MgCl₂ et TiCl₄,
-20°C, durée 210 min,
Hydrolyse par H₂SO₄ 5 %, à froid, sous azote,
Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	18	19
Produits engagés:	MgCl ₂	TiCl ₄
TiBz ₄	1.35	1.19
Réactif	2.60	1.30
Taux de réduction	47 %	100 %
Analyses		
Ti ³⁺	0.64	2.49
Ti ^{tot}	1.35	2.49
Mg ²⁺	2.66	0.06
Cl ⁻	5.27	5.20
Toluène	5.42	3.78
Alcool benzylique	0.15	0.05
Bibenzyle	0.17	0.43
Chlorure de benzyle	0	0

Nous ne retrouvons pas de chlorure de benzyle dans la réaction de l'essai 19. Même en envisageant que celui-ci se soit hydrolysé par l'action de l'acide sulfurique dilué, le taux d'alcool benzylique est tellement faible que nous pouvons affirmer qu'il ne se produit pas de chlorure de benzyle lors de la réaction du tétrabenzyltitane avec le tétrachlorure de titane.

Nous ne pouvons pas comparer directement les résultats de la série 6 aux réactions analogues du tétracyclohexyltitane, vu que les températures ne sont pas identiques.

Toutefois, il est à noter qu'à -20°C , une solution de tétrabenzyltitane pur est stable. Par conséquent, nous sommes surpris de trouver des taux de réduction aussi élevés après seulement 210 minutes de réaction.

Aussi bien l'addition de MgCl_2 que celle de TiCl_4 provoquent une décomposition rapide du tétrabenzyltitane. L'accélération est plus forte que pour le tétracyclohexyltitane. Nous chercherons à donner une explication à ces phénomènes après avoir déterminé si le chlorure de magnésium est capable de conduire à des halogénures d'alkyltitane.

8.3 ETUDE DE L'ACTION DE MgCl_2 SUR $\text{TiC}_x\text{4}$ ET $\text{TiB}_z\text{4}$

Les réactions décrites dans les deux paragraphes précédents illustrent l'action de certains réactifs sur la décomposition du tétracyclohexyl- et du tétrabenzyltitane en solution.

Dans le but de préciser leur rôle et de trouver un mécanisme de la réaction, nous nous proposons d'étudier en particulier si la réaction de synthèse des tétraalkyltitane est réversible, c'est-à-dire si, en mettant en contact un organotitane et le chlorure de magnésium, nous pouvons former des liaisons magnésium - carbone.

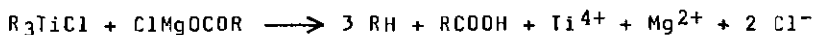
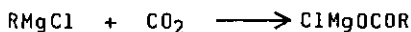
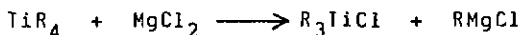
Parallèlement, on assisterait à la formation d'halogénures d'alkyltitane dont on sait qu'ils sont moins stables que les tétraalkyltitane correspondants, (2). Par conséquent, l'effet du chlorure de magnésium serait expliqué.

Nous n'ignorons pas que la théorie de Pearson interdit précisément la réaction que nous nous proposons de réaliser. Néanmoins, nous pensons qu'il est utile de vérifier cette théorie dans ce cas et de rechercher, le cas échéant, une autre explication du phénomène.

Dans ce but, nous mettons en contact des solutions de tétracyclohexyltitane et de tétrabenzyltitane avec du chlorure de magnésium. Après une certaine durée de réaction, nous soumettons le milieu réactionnel à l'action du dioxyde de carbone qui s'insère dans la liaison magnésium - carbone. Après l'hydrolyse, on obtient un acide carboxylique possédant un carbone supplémentaire pour chaque reste organique fixé au magnésium.

Afin de vérifier si la liaison titane-(III) - carbone est aussi inerte à l'action du CO_2 , nous ajoutons, à une solution témoin de tétraalkyltitane, une solution de tétrachlorure de titane qui provoquera une forte décomposition et la formation de titane-(III). (essais 22 et 25)

Au cas où l'échange aurait lieu, on assisterait aux réactions suivantes:



Nous effectuons la réaction avec le tétracyclohexyl- et le tétrabenzyltitane que nous faisons réagir aux températures de la réaction de synthèse, -30° et -20°C respectivement.

Série 7: Réaction de TiC_xH_4 avec MgCl_2 (TiCl_4)
 -30°C , 210 min
 Action de CO_2 , -30°C , 70 min
 Hydrolyse par H_2SO_4 5 %, à froid, sous azote
 Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	20	21	22
Produits engagés:	Aliquot	MgCl_2	TiCl_4
TiC_xH_4	0.96	1.28	1.68
Réactif	0	2.55	1.61
Analyses:			
C_xCOOH	0	0	0
Titot	0.96	1.28	3.29
Mg^{2+}	<0.03	2.57	0.04
Cl^-	<0.02	5.02	6.44
Cyclohexane	3.66	4.21	4.27
Cyclohexène	0	*	1.31
Cyclohexanol	0.07	0.21	0.10
Bicyclohexyle	0.03	0.04	0.06
Chlorocyclohexane	0	0	0.34

(*) Le THF gêne le dosage du cyclohexène.

Observations

L'addition de la solution de $MgCl_2$ dans le THF à la solution jaune de tétracyclohexyltitane ne provoque pas de changement immédiat de la coloration. A la fin de la réaction, la solution est jaune verdâtre.

Lorsque nous ajoutons la solution pentanique de tétrachlorure de titane, la solution de tétracyclohexyltitane prend une teinte orangée qui devient brune par la suite. Simultanément, on observe l'apparition d'un produit floconneux brun, et le mélange réactionnel se trouble légèrement.

Dans les deux cas, la réaction avec le dioxyde de carbone ne provoque aucune modification du mélange réactionnel.

Dans la série suivante, nous effectuons la réaction analogue avec le tétrabenzyltitane.

Série 8: Réaction de $TiBz_4$ avec $MgCl_2$ ($TiCl_4$)
-20°C, 140 min.
Action de CO_2 , -20°C, 60 min
Hydrolyse par H_2SO_4 5 %, à froid, sous azote
Résultats en mmole ou ion-mg:

Essai	23	24	25
Produits engagés:	Aliquot	$MgCl_2$	$TiCl_4$
$TiBz_4$	0.84	1.35	1.20
Réactif	0	2.62	1.29
Analyses			
Ac. phénylacétique	0	0	0
Ti^{tot}	0.84	1.35	2.49
Mg^{2+}	<0.04	2.66	0.06
Cl^-	<0.02	5.27	5.20
Toluène	3.07	5.42	3.78
Alcool benzylique	0.12	0.15	0.05
Bibenzyle	0.15	0.17	0.43

Observations

La solution de tétrabenzyltitane, rouge foncée, vire au rouge-brun après l'addition du chlorure de magnésium. Simultanément, il apparaît un faible dépôt noir. Le dioxyde de carbone provoque un léger éclaircissement de la coloration.

Avec le tétrachlorure de titane, on constate également un virage de la coloration au rouge-brun et l'apparition en petite quantité d'un produit brun solide. L'action du dioxyde de carbone n'a pas d'effet sur l'aspect du milieu réactionnel.

Dans aucune de ces réactions, le transfert d'un carbanion n'a lieu. La théorie de Pearson est confirmée dans ce cas également.

L'effet du chlorure de magnésium sur la décomposition des dérivés tétraalkylés du titane ne réside donc pas dans la formation d'halogénures d'alkyltitane peu stables. Ce réactif agit donc d'une manière différente.

Nous interpréterons ces résultats dans le chapitre 10, en tenant compte des résultats de la décomposition du tétracyclohexyltitane à l'état solide.

CHAPITRE 9 : DECOMPOSITION DU TETRACYCLOHEXYLTITANE SOLIDE

9.1 THERMOLYSE DU TETRACYCLOHEXYLTITANE

Lorsque le tétracyclohexyltitane subit un réchauffement, son aspect s'altère rapidement. Dès que la température s'élève au dessus de -10°C , le changement de couleur intervient subitement. De jaune, elle passe au brun verdâtre, brun-noir; puis noir-violet pour aboutir finalement au noir.

Si l'élévation de la température est suffisamment lente, le tétracyclohexyltitane noircit déjà vers 0°C .

Lorsque le chauffage est très rapide, par exemple lors de la détermination de la température de décomposition dans un appareil Culatti, la transformation du produit intervient entre 29° et 32°C .

Par ailleurs, la vitesse de décomposition n'a pas d'influence significative sur les réactions et les mécanismes de décomposition. Les produits formés sont identiques du point de vue qualitatif et quantitatif.

9.1.1 Analyse des produits principaux

Nous décomposons environ 4.0 mmole de tétracyclohexyltitane, sous vide, en réchauffant à partir de -50°C jusqu'à température ambiante. Après 24 heures, nous introduisons environ 100 ml d'éther, à -20°C , et nous hydrolysons la suspension à l'aide de 100 ml d'acide sulfurique dilué, purgé préalablement à l'azote.

Nous dosons les produits principaux de façon habituelle et

nous négligeons tout d'abord les hydrocarbures volatils. Les méthodes de dosage sont décrites dans la partie expérimentale (chap. 12).

Tableau 30: Décomposition de TiC_x_4 solide et Hydrolyse du résidu de thermolyse. Résultats d'analyse en mmole ou ion-mg:

Essai	26	27
TiC_x_4 engagé:	4.05	4.03
Analyses:		
Ti ^{tot}	4.05	4.03
Mg ²⁺	<0.05	<0.10
Cl ⁻	<0.01	<0.03
Cyclohexane	12.8	12.7
Cyclohexène	0	0
Benzène	0.38	0.36
Cyclohexanol	0	0
Bicyclohexyle	0.93	0.90
Cyclohexylbenzène	0.51	0.51
Restes Cx retrouvés:	16.0	15.9
% Cx retrouvés:	99 %	99 %

Dans l'essai 26, la vitesse de réchauffement est de 2°C/min.

Dans l'essai 27, nous réchauffons avec une augmentation moyenne de la température de 0.5°C/heure.

Nous n'observons donc pas de différence, ni qualitative, ni quantitative, dans ces conditions expérimentales.

Les produits reportés représentent pratiquement la totalité des substances formées. Le déficit du bilan des produits organiques est très faible.

Remarque:

Hormis les résultats du tableau 27, toutes les analyses des produits de thermolyse ne sont que semi-quantitatives. Les manipulations successives entraînent inévitablement des pertes.

9.1.2 Analyse des produits de thermolyse avant l'hydrolyse

Nous effectuons la thermolyse du tétracyclohexyltitane sous vide, à l'abri de la lumière. L'analyse des produits gazeux nous indique la présence des substances suivantes:

méthane
éthane
propane
butane

Les produits liquides sont extraits à l'éther, par lavages successifs du résidu de thermolyse. Nous retrouvons les hydrocarbures suivants:

cyclohexane
benzène
bicyclohexyle
cyclohexylbenzène

Le cyclohexanol peut être présent en traces. Il provient de la réaction du tétracyclohexyltitane avec l'oxygène de l'air qui s'est infiltré dans l'appareillage lors des manipulations.

Il se trouve que tous les hydrocarbures retrouvés sont saturés, sauf le benzène et le cyclohexylbenzène.

Les réactions effectués avec le résidu de la thermolyse sont reportées dans les paragraphes 9.2 et 9.3.

A titre d'exemple, nous donnons les résultats d'analyse de deux essais de thermolyse dans les tableaux 31 et 32:

Tableau 31: Thermolyse de TiC_x_4 : produits gazeux, Résultats en mmole:

Essai	28	29
TiC_x_4 engagé:	4.65	8.65
Analyses:		
Méthane	0.20	0.42
Ethane	0.14	0.45
Propane	0.06	0.10
Butane	0.13	0.65

Tableau 32: Thermolyse de TiC_x_4 : produits liquides,
Analyse semi-quantitative,
Résultats en mmole:

Essai	28	29
TiC_x_4 engagé	4.65	8.65
Analyses:		
Cyclohexane	5.72	7.85
Cyclohexène	0	0
Benzène	0.17	0.20
Bicyclohexyle	0.52	0.77
Cyclohexylbenzène	0.15	0.10

9.1.3 Conclusions

Il ressort des tableaux 30 et 31 que la quantité de produits gazeux formés par fragmentation de restes cyclohexyle, ne représente qu'une partie très faible des produits de thermolyse.

Globalement, les produits gazeux de la thermolyse ne comportent que

0.18 mmole-équivalents de restes cyclohexyle pour l'essai 28,
0.70 mmole-équivalents de restes cyclohexyle pour l'essai 29.

Par rapport au total engagé, on a les valeurs relatives suivantes:

- 1 % pour l'essai 28,
- 2 % pour l'essai 29.

Les réactions de fragmentation du reste cyclohexyle ne sont donc que peu importantes sur le plan quantitatif.

9.2 HYDRDLYSE DU RESIDU DE THERMOLYSE

Lors de l'hydrolyse du résidu de la thermolyse du tétracyclohexyltitane, on observe un fort dégagement gazeux. Il s'agit principalement d'hydrogène, produit par l'oxydation du titane-(II) en titane-(III) au contact de l'eau.

L'analyse des gaz révèle cependant aussi la présence de toute une série d'hydrocarbures saturés et insaturés.

Nous identifions les hydrocarbures suivants:

méthane

éthane, éthylène, acétylène

propane, propène

butane, butène, butadiène

pentane

Parmi les produits liquides, nous trouvons:

cyclohexane, cyclohexène, benzène

bicyclohexyle, cyclohexylbenzène

cyclohexanol ,

9.2.1 Analyse des produits gazeux

Pour l'essai 28, nous n'avons procédé qu'à l'analyse qualitative:

- le méthane a été identifié par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide de la méthode du dopage;
- les autres produits, à l'aide de leurs spectres de masse obtenus par couplage du spectrographe de masse avec le chromatographe, (SM-CG).
Dans les conditions de l'essai 28, l'éthylène et l'acétylène, le butène et le butadiène n'ont pas pu être séparés. Les spectres de masse révèlent cependant la présence des produits respectifs;

Dans l'essai 29, tous les hydrocarbures ont pu être séparés et identifiés à l'aide de témoins. Le dosage est réalisé par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 33: Hydrolyse du résidu de thermolyse de TiC_x_4 ,
Produits gazeux, analyse semi-quantitative,
Résultats en mmole:

Essai	28	29
TiC_x_4 engagé:	4.65	8.65
Analyses:		
Méthane	+	0.60
Ethane	+	0.28
Ethylène	+	0.06
Acétylène	+	0.08
Propane	+	0.10
Propène	+	0.16
Butane	+	0.10
Butène (*)	+	0.16
Butadiène	+	0.19
Pentane		0.10
(+) produit identifié sans dosage		
(*) mélange d'isomères		

La quantité totale des hydrocarbures gazeux produits lors de l'hydrolyse de l'essai 29 correspond à 0.82 mmole-équivalent de restes cyclohexyle.

Cette valeur représente moins de 3 % de la quantité totale, engagée sous la forme de tétracyclohexyltitan.

Lorsque nous comparons les chromatogrammes des essais 28 et 29, nous pouvons affirmer que les rapports des substances des deux essais sont semblables.

9.2.2 Analyse des produits liquides

Tableau 34: Hydrolyse du résidu de thermolyse de $TiCl_4$
Produits liquides, analyse semi-quantitative
Résultats en mmole:

Essai	28	29
$TiCl_4$ engagé:	4.65	8.65
Analyses:		
Cyclohexane (*)	0.26	0.81
Cyclohexène (*)	0.03	0.05
Benzène (*)	0.15	0.04
Bicyclohexyle	0.04	0.12
Cyclohexylbenzène	0.32	0.10
Cyclohexanol	0.05	0.06

(*) Ces valeurs sont affectées d'erreurs dues aux manipulations répétées.

Il ressort du tableau 31 que l'hydrolyse du résidu libère seulement une petite quantité de produits possédant un nombre de carbones égal ou supérieur à six. Relevons toutefois que ces dosages ne sont pas précis et sujets à caution.

9.2.3 Conclusions

En faisant le bilan de toutes les analyses de l'essai 28, effectuées après la thermolyse et l'hydrolyse du résidu de la thermolyse, on note un déficit de 50 % d'hydrocarbures. Pour l'essai 29, le déficit est même supérieur. (8)

Du point de vue quantitatif, nous retirons de ces expériences que la proportion des hydrocarbures gazeux est de 4 % environ, dans le bilan total.

A l'erreur expérimentale près, ces résultats sont en accord avec les conclusions que nous avons tirées des résultats figurant dans le tableau 30.

- (8) Les déficits que nous observons proviennent d'un nombre considérable de manipulations qui rendent inévitables les pertes par évaporation. Sans doute, les résultats de WEBER (10) ont été faussés pour les mêmes raisons.

Remarques

Bien qu'ils ne représentent qu'une proportion modeste des produits de décomposition, les hydrocarbures gazeux revêtent un intérêt particulier.

En effet, la thermolyse ne libère que des hydrocarbures saturés parmi les produits gazeux, tandis que l'hydrolyse conduit à l'apparition d'hydrocarbures saturés et insaturés qui restent liés au titane après la décomposition.

Dans le but de connaître les types de liaison entre le titane et les hydrocarbures dans le résidu de thermolyse, nous effectuons sur ce dernier des expériences de bromolyse <99> et de chlorolyse.

9.3 BROMOLYSE ET CHLOROLYSE DU RESIDU DE THERMOLYSE

Les deux types de réaction sont réalisés de façon similaire.

9.3.1 Bromolyse

Après avoir lavé le résidu de thermolyse du tétracyclohexyltitane à l'éther, nous le mettons en suspension dans un petit volume d'éther. Nous y ajoutons, à -20°C et à l'abri de la lumière, un excès de brome. Nous laissons réagir pendant deux heures, puis nous laissons remonter la température.

Nous rajoutons du solvant et lavons le mélange réactionnel tout d'abord avec une solution aqueuse de carbonate de sodium (5 %), puis à l'eau.

La phase organique est séchée sur du sulfate de calcium anhydre et concentrée ensuite à un volume de 15 ml environ.

A partir de cette solution, nous effectuons les analyses chromatographiques et de spectrométrie de masse, couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

9.3.2 Chlorolyse

Pour la réaction avec le chlore, nous travaillons en l'absence de solvant. La température réactionnelle est de -38°C environ. Nous introduisons progressivement du chlore gazeux qui condense dans le ballon réactionnel. Nous le protégeons de la lumière.

La réaction est assez violente, même à basse température. Après une heure de réaction, nous laissons remonter la température afin que le chlore excédentaire s'évapore. Nous ajoutons ensuite environ 80 ml d'éther à -20°C et traitons le mélange réactionnel de la même manière que lors de la réaction avec le brome.

9.3.3 Résultats

D'une manière générale, les quantités des produits halogénés sont faibles pour les dérivés de C-1 à C-5, si bien que nous avons dû nous contenter de les identifier par chromatographie et par spectrométrie de masse.

Pour certaines molécules, nous n'avons pas réussi à établir la structure exacte uniquement sur la base du spectre de masse.

Néanmoins, nous avons identifié les molécules suivantes. Sans autres précisions, il s'agit de structures sûres.

Les résultats des expériences de bromolyse et de chlorolyse du résidu de thermalyse sont reportés dans le tableau 35.

Tableau 35: Bromolyse et chlorolyse du résidu de la
Thermolyse du tétracyclohexyltitane.
Produits identifiés:

Bromolyse	Chlorolyse	Fragment
CH_2Br_2	CH_2Cl_2 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$ C_3Br_3 (fragment)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (9)
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (10)
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	-Pentyle
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	-Cyclohexyle -Cyclohexène -Phényle -Benzyne
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}$		$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (11)

Il manque les dérivés halogénés correspondant aux hydrocarbures suivants:

éthane
acétylène
butadiène
bicyclohexyle

A part le bicyclohexyle, il s'agit de produits qui sont formés en quantités très faibles. D'ailleurs, nous n'avons pas réussi à obtenir un spectre de masse à partir de chaque pic chromatographique.

Pour l'identification du dichloropropane, nous nous basons sur le spectre du dérivé chloré. Le dérivé bromé semble subir des réarrangements dans le spectrographe de masse.

L'interprétation de ces résultats fait l'objet du chapitre suivant (chap. 10).

(9) Structure probable.

(10) Mélange d'isomères, (cf. tableau 30)

(11) Le groupe cyclohexyle se trouve probablement sur le C-2.

CHAPITRE 10 : INTERPRETATION DES REACTIONS DE DECOMPOSITION

Les expériences de décomposition des chapitres 8 et 9 appellent une interprétation détaillée que nous donnerons ici en tenant compte des travaux qui figurent déjà dans la littérature.

10.1 CONSIDERATIONS GENERALES

Parmi les expériences réalisées avec des composés organométalliques du titane, il y en a un certain nombre qui nous intéressent directement. Il s'agit des études de la décomposition des molécules suivantes:

MeTiCl_3	solide et en solution	<11>, <23>, <27>
Cp_2TiMe_2	en solution	<25>
Cp_2TiBz_2	en solution	<26>
TiMe_4	en solution	<22>
TiBz_4	en solution	<3>, <4>, <20>
TiCx_4	solide et en solution,	<13>

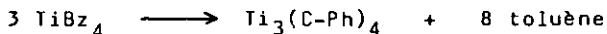
Par la suite, nous citerons aussi le tétra-néopentyl-titane; nous estimons en effet que les raisons de sa stabilité thermique nous aident à comprendre les réactions de décomposition.

Dérivés benzylés

Les expériences réalisées avec les dérivés benzylés indiquent toujours que l'organométallique se décompose selon un mécanisme intramoléculaire, avec formation de toluène.

L'hydrogène provient donc de l'organométallique lui-même.

Sur la base des résultats de ZUCCHINI & coll., <20>, la réaction de décomposition du tétrabenzyltitane pur, en solution, peut être représentée par l'équation reportée ci-après:



BOEKEL & coll., <26>, estiment que lors de la décomposition du dicyclopentadiényl-dibenzyl-titane, l'hydrogène nécessaire à la formation du toluène est arraché au groupe cyclopentadiényle de la même molécule.

Dans aucun de ces cas, les auteurs n'observent une réaction radicalaire avec le solvant.

Dérivés méthylés

Avec les dérivés méthylés du titane, il est nécessaire de différencier les conditions expérimentales.

En effet, les divers chercheurs qui ont étudié ces composés en arrivent à des conclusions nuancées.

Dans toutes les expériences de décomposition réalisées avec le trichlorure de méthyltitane et le dicyclopentadiényl-diméthyl-titane, en l'absence de solvant <23> ou dans des alcanes normaux et le benzène <11>, <23>, <25>, c'est l'organométallique lui-même qui fonctionne comme donneur d'hydrogène.

Si le solvant contient un éther <23>, <24>, ou du toluène, <25>, il a été démontré que le solvant participe à la réaction. C'est le cas dans le toluène et le tétrahydrofurane. Dans l'éther éthylique, on observe à la fois la réaction intramoléculaire et la participation du solvant à la réaction radicalaire.

RAZUVAEV & coll., <22>, ont mis en évidence la participation de l'éther éthylique lors de la décomposition du tétraméthyltitane.

Tétracyclohexyltitane

Les travaux réalisés à l'Université de Neuchâtel, <13>, ont démontré que la décomposition de cette molécule se déroule de façon différente à l'état solide ou si la réaction est réalisée en solution. Cette particularité a été interprétée en faveur d'une participation du solvant (éther éthylique).

10.1.1 Réactivité des radicaux organiques

Au vu de ces résultats, nous pensons que la comparaison de la réactivité des radicaux mis en jeu dans ces réactions peut nous amener à une meilleure compréhension.

Ci-après, nous reportons les énergies nécessaires à la dissociation homolytique de la liaison carbone - hydrogène et conduisant aux radicaux qui nous intéressent.

Les énergies sont exprimées en kcal/mole pour les conditions normales, <21>:

méthane	103	rad. méthyle
néopentane	100	rad. néopentyle
cyclohexane	95.5	rad. cyclohexyle
toluène	85	rad. benzyle

Pour la formation du radical benzyle, (dissociation du toluène), d'autres références indiquent des valeurs plus faibles, <43>.

Par ailleurs, il est intéressant d'opposer les valeurs analogues des solvants les plus courants, <21>:

benzène	110	rad. phényle
propane	95	rad. isopropyle
THF	92	rad. tétrahydrofuryle-2
toluène	85	rad. benzyle

La valeur du propane se rapproche de celle des alcanes normaux, celle du tétrahydrofurane est voisine de l'éther.

10.1.2 Réactivité des organométalliques

En ce qui concerne l'arrachement d'un hydrogène en , nous ne disposons malheureusement pas des valeurs analogues pour les molécules organométalliques.

En fait, il s'agit de comparer l'énergie de dissociation du toluène en radical benzyle, par exemple, à l'énergie de dissociation du tétrabenzyltitane en hydrogène atomique et en radical organométallique correspondant.

La littérature ne donne aucune valeur de ce genre.

Or, nous pensons que la comparaison des énergies de dissociation de la liaison C - H de l'organométallique et d'un hydrocarbure homologue, où la liaison titane - carbone est remplacée par une liaison carbone - carbone, peut nous donner une idée de l'énergie requise lors de l'arrachement d'un hydrogène en du titane dans la molécule organométallique.

Il est connu que la dissociation de la liaison carbone - hydrogène est plus aisée lorsqu'on obtient un radical tertiaire plutôt que secondaire ou encore primaire. Par conséquent, la dissociation de l'éthane nécessite moins d'énergie que celle du méthane.

Sur la base de ce raisonnement, l'arrachement d'un hydrogène fixé à une espèce méthyl-titane devrait être plus favorable que la réaction analogue dans le cas du méthane.

En effet, une certaine analogie de ces deux liaisons peut se déduire à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire. La comparaison des déplacements chimiques du tétraméthyl-titane et de l'éthane, du tétrabenzyl-titane et de l'éthylbenzène donne une concordance étonnante. Avec le tétranéopentyl- et le tétracyclohexyl-titane, le résultat est moins frappant.

Bien que le déplacement chimique soit entre autres le reflet de l'environnement électronique des protons, (en absence d'effets d'anisotropie), il n'est guère possible de tirer des conclusions quant à la facilité d'arrachement d'un hydrogène en α du titane. Ces comparaisons ne peuvent que donner des indications qualitatives.

Nous reproduisons ci-après les quelques valeurs des déplacements chimiques qui nous intéressent.

Tableau 36: Déplacement chimique des protons en α du titane

MeTiCl ₃	2.70 ppm	(CCl ₄)	<32>
TiMe ₄	0.68 ppm	(éther)	<16>
	1.5 ppm	(hexane/éther; 10:1)	<35>
Méthane	0.2 ppm	(hexane/éther; 10:1)	<35>
	0.23 ppm		<33>
Ethane	0.86 ppm		<33>
TiBz ₄ - σ	2.69 ppm	(toluène-d8)	cf. chap.3
TiBz ₄ - π	2.65 ppm	(toluène-d8)	cf. chap.3
Toluène	2.11 ppm	(toluène-d8)	cf. chap.3
Ethyl-benzène	2.63 ppm		<33>
TiC _x ₄	2.35 / 2.41	(toluène-d8)	cf. chap.3
Cyclohexane	1.42 ppm	(toluène-d8)	cf. chap.3
CH ₃ -C ₆ H ₁₁	1.59 ppm	H axial C-1	<33>
	1.77 ppm	H éq. C-1	<33>
Ti(néopentyle) ₄	2.36 ppm	(benzène)	<34>
Néopentane	1.14 ppm	(benzène)	<34>

Ces valeurs semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle la substitution du titane par un reste hydrocarbure ne provoque qu'une faible modification quant à la disassociation de la liaison carbone - hydrogène du C-1.

Il est donc probable que l'énergie de dissociation de la liaison carbone - hydrogène en α du titane est plus faible que celle d'un hydrocarbure correspondant. (Par exemple: tétraméthyl-titane par rapport au méthane).

Ainsi nous pensons trouver une explication aux diverses réactions de décomposition citées dans la littérature. La comparaison des énergies de dissociation des liaisons de l'organo-métallique de départ et celles du solvant indique les réactions préférentielles. Il est clair que nous devrions encore tenir compte des autres facteurs qui interviennent.

Cela est démontré par le fait que la dissociation de la liaison Ti - C dans le tétrabenzyl-titane est de 54 kcal/mole seulement. Dans le tétra-néopentyl-titane, la valeur analogue est de 50 kcal/mole. Ces valeurs sont données par LAPPERT & coll. <100>. Bien que l'attaque de la liaison Ti - C semble plus facile que l'arrachement d'un hydrogène en α , c'est cette dernière réaction qui intervient préférentiellement.

10.1.3 Conclusions relatives aux mécanismes radicalaires

a) Cas du tétrabenzyltitane

Dès lors, il n'est pas surprenant de constater que la décomposition du tétrabenzyltitane en solution procède par l'arrachement d'un hydrogène méthylénique de l'organométallique lui-même.

En effet, l'arrachement d'un hydrogène en α nécessite visiblement moins d'énergie que la réaction analogue avec n'importe quel solvant usuel. De plus, nous pouvons aussi trouver une explication pour la réaction des organotitane avec les solvants chlorés, vu que l'énergie de dissociation du tétrachlorure de carbone ne s'élève qu'à 70 kcal/mole, <21>.

b) Cas du trichlorure de méthyltitane

Pour ce composé, la situation est comparable à celle du tétrabenzyltitane. Les trois chlorures exercent un effet attracteur d'électrons sur le titane en raison de l'électronégativité élevée. De ce fait, la densité électronique du groupe méthyle est fortement diminuée, si bien que l'énergie de dissociation de la liaison carbone - hydrogène est faible.

Ce phénomène est traduit par le déblindage puissant des hydrogènes méthyléniques. Aussi, nous comprenons que lors de la décomposition de ce produit, une réaction radicalaire avec le solvant n'est jamais observée.

c) Cas du tétraméthyltitane

Le comportement de cette molécule est plus nuancé et permet de vérifier notre hypothèse.

Avec les solvants tels que le benzène et les alcanes normaux, l'arrachement d'un hydrogène en α devrait être plus favorable que la réaction radicalaire avec le solvant. C'est bien ce que l'on observe dans ces conditions.

Or, lorsque le tétraméthyltitane est en solution dans le toluène, la formation de radicaux benzyle devient plus facilement réalisable que l'arrachement d'un hydrogène de l'organométallique.

Avec les éthers intervient tout d'abord la complexation par l'organométallique qui adopte donc une structure différente.

Il en résulte une modification des énergies de liaison, aussi bien au niveau de l'organométallique que dans la molécule complexée.

En raison de la participation d'une paire électronique libre de l'oxygène de l'éther, la densité électronique est diminuée sur le carbone voisin, de sorte que l'énergie de dissociation est abaissée.

Par le même effet, celle de l'organométallique semble être augmentée, si bien que la réaction d'élimination d'hydrogène en α n'intervient plus lors de la décomposition du tétraméthyltitane en présence de tétrahydrofurane. En présence d'éther éthylique, les deux réactions sont observées. Nous en concluons que, dans ce cas, les énergies de dissociation de l'éther et de l'organométallique sont voisines en ce qui concerne l'arrachement d'un hydrogène.

d) Cas du tétracyclohexyltitane

Nous avons constaté que le titane exerce un effet labilisant sur les liaisons carbone - hydrogène en position α , par la diminution de la densité électronique.

Par rapport au tétraméthyltitane, la substitution de deux atomes d'hydrogène des groupes méthyle par des groupes alkyle devrait compenser l'effet attracteur du titane en vertu de leur effet donneur par induction.

Par conséquent, la réaction d'élimination en α devrait être moins aisée dans le cas du tétracyclohexyltitane que dans le tétraméthyltitane.

Parallèlement, il s'ajoute un effet stérique considérable. L'accès au centre de la réaction étant plus difficile, la réaction d'élimination en α ne devrait pas avoir lieu.

Par conséquent, la réaction de décomposition du tétracyclohexyltitane devrait se dérouler, compte tenu des considérations précédentes, avec la participation du solvant. Cela bien évidemment à condition que la réaction d'élimination d'hydrogène en β n'ait pas lieu.

e) Cas du tétranéopentyltitane

Malheureusement, la décomposition de cette molécule n'a pas fait l'objet d'études approfondies.

Toutefois, la comparaison de sa température de décomposition avec celle du tétrabenzyltitane peut déjà nous donner quelques indications.

La littérature indique les valeurs suivantes:

tétrabenzyltitane	70°C	<14>
tétranéopentyltitane	103°C	<34>

Dans le cas du tétranéopentyltitane, les groupes méthyle compensent de façon efficace l'attraction d'électrons par le titane. La densité électronique sur le carbone en α y est plus élevée que dans le cas du tétrabenzyltitane.

De même, l'encombrement stérique est plus élevé. Cet effet contribue aussi à une stabilité supérieure.

10.1.4 Élimination d'hydrogène en β

Selon les auteurs cités, l'élimination en β n'intervient que dans le cas du trichlorure de méthyltitane, après la formation d'un dérivé éthylé par couplage d'un radical méthyle avec un radical (trichloro-titane)méthyle, <11>.

Bien que cette voie soit en principe possible dans le cas du tétracyclohexyltitane, elle n'intervient pratiquement pas, <13>. Notons cependant que dans les milieux de synthèse de cet organotitane, on retrouve des quantités importantes de cyclohexène, ce qui indique que cette réaction peut avoir lieu, <13>, <18>.

Relevons encore que le mécanisme proposé par DE VRIES <11> est intermoléculaire, tandis que celui qui est proposé par WILKINSON <30> est intramoléculaire.

10.2 DÉCOMPOSITION DU TETRA-CYCLOHEXYL-TITANE EN SOLUTION

Les résultats des réactions de décomposition du chapitre 8 nous suggèrent que certains réactifs exercent une influence non seulement sur la vitesse de la décomposition du tétracyclohexyltitane, mais aussi sur les mécanismes qui y interviennent.

Pour cette raison, nous traitons chaque cas individuellement.

10.2.1 Décomposition du tétracyclohexyltitane pur

Outre les résultats des essais témoins que nous avons réalisés dans le cadre de ce travail, nous disposons des résultats de WEBER <10> qui nous indiquent que la réaction d'élimination en β n'intervient que dans une mesure très restreinte.

De même, la quantité de bicyclohexyle formé est faible. La réaction de couplage n'est donc pas fréquente.

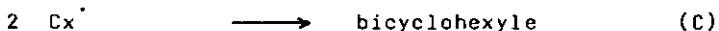
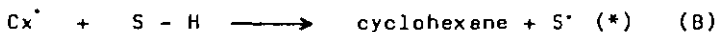
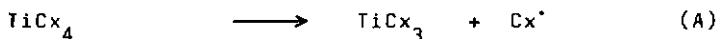
Par conséquent, nous pouvons envisager que le tétracyclohexyltitane se décompose tout d'abord en donnant lieu à la rupture homolytique de la liaison σ titane - carbone. Le radical cyclohexyle formé se stabilise en s'attachant un hydrogène soit au solvant, soit à l'organométallique lui-même.

N'ayant pas effectué d'expériences avec des solvants marqués, nous ne pouvons pas trancher de façon absolue entre les deux mécanismes.

Néanmoins, nous estimons que le solvant participe à la réaction: cela sur la base de la comparaison entre la quantité totale du titane-(III) formé au cours de la décomposition et les quantités de cyclohexène et de bicyclohexyle qui provoquent la réduction du métal. Comme la quantité totale de titane réduit est en général fortement supérieure, nous pensons disposer d'un argument en faveur de la réaction radicalaire avec le solvant.

Un autre argument allant dans le même sens est donné par la diversité des produits obtenus par la décomposition en solution et par celle du tétracyclohexyltitane cristallin.

Par conséquent, nous pensons que les équations suivantes représentent les réactions principales intervenant lors de la thermolyse du tétracyclohexyltitane en solution:



La réaction (C) n'intervient que dans une très faible mesure.

10.2.2 Décomposition de TiC_x4 en présence de $TiCl_4$

La théorie de Pearson n'interdit pas les réactions d'échange de ligands entre un tétraalkyl- et un tétrahalogénure de titane.

Ces réactions donnent lieu à la formation d'halogénures d'alkyltitane. Il est connu que ces espèces sont moins stables que les composés tétraalkylés correspondants, <2>. La littérature n'en précise cependant pas les raisons et ne propose pas de mécanisme pour les réactions de décomposition intervenant au niveau de ces molécules.

Nous savons que la décomposition du tétracyclohexyltitane conduit essentiellement à la formation de cyclohexane et que l'élimination en β n'intervient pratiquement pas.

Dr, nous constatons que le cyclohexène est formé en quantité importante lors de la réaction du tétracyclohexyltitane avec le tétrachlorure de titane. (cf. chap.8). Nous en concluons que l'élimination en β intervient préférentiellement dans la décomposition des halogénures de cyclohexyltitane.

De plus, la réaction conduit à la formation de chlorocyclohexane. Notons ici que la réaction analogue avec le tétra-benzyltitane ne fournit pas de chlorure de benzyle. <4> & cf. chap.3.

Par ailleurs, DE VRIES, <11>, mentionne une réaction analogue. Cet auteur a mis en évidence l'apparition de chlorure de méthyle lors de la décomposition du trichlorure de méthyltitane en présence de tétrachlorure de titane. Par la suite, nous nommerons cette réaction la "réaction directe".

La formation de bicyclohexyle n'est pas une voie principale dans ces conditions. Au cours de tous les essais effectués en présence de tétrachlorure de titane, ce produit n'apparaît que dans de très faibles quantités.

a) Echange de ligands

Ces réactions peuvent être représentées par les équations reportées ci-après:



D'une manière générale, nous imaginons que l'attaque a lieu à partir du tétrachlorure de titane qui est un acide de Lewis puissant.

En milieu apolaire, ce dernier possède une structure tétraédrique. En présence d'agents complexants, le titane peut adopter un nombre de coordination supérieur, <39>.

Tandis que les complexes moléculaires de certains composés tétraalkylés du titane sont nombreux, <1>, <4>, <19>, <40>, <41>, <42> il n'a jamais été possible d'en observer avec le tétracyclohexyltitane, <10>.

Nous en concluons que le tétracyclohexyltitane ne peut se trouver que dans une configuration tétraédrique. Un nombre de coordination supérieur lui est interdit en raison de l'encombrement stérique des restes cyclohexyle. Par conséquent, le centre métallique de la molécule est masqué.

Nous admettons donc que la réaction a lieu dans la sphère de coordination du tétrachlorure de titane.

Comme le milieu réactionnel contient de l'éther, il est à supposer que le tétrachlorure de titane est complexé. Nous imaginons qu'à l'approche d'une molécule d'organotitane, le carbone C-1 d'un groupe cyclohexyle pénètre dans la sphère de coordination du tétrachlorure de titane et remplace une molécule d'éther.

A partir de cet état de transition, nous pouvons imaginer deux évolutions. La liaison titane - carbone peut, sous l'effet de l'acide de Lewis, subir une rupture

- hétérolytique
- ou
- homolytique

La rupture hétérolytique conduit à l'échange de ligands entre les deux centres de titane, c'est-à-dire à la formation de chlorures d'alkyltitane.

Nous verrons par la suite que la rupture homolytique permet d'expliquer la formation du chlorocyclohexane.

La rupture hétérolytique de la liaison titane - carbone, provoquée par la présence du tétrachlorure de titane, conduit à un anion cyclohexyle qui s'associe à ce dernier. De ce fait, il y a formation d'un titanate qui pourra transférer un anion chlorure sur le cation tricyclohexyltitane-(IV).

A la fin, nous retrouvons du chlorure de tricyclohexyltitane et du trichlorure de cyclohexyltitane. Nous ne pouvons exclure que les transferts y conduisant aient lieu simultanément eu travers d'un mécanisme concerté.

b) Elimination d'hydrogène en β

La substitution de un ou de plusieurs restes cyclohexyle par des chlorures a pour conséquence une diminution de l'encombrement stérique autour du titane.

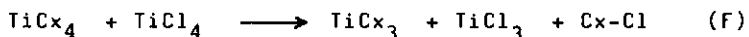
De plus, la présence de chlorures diminue la densité électronique et affaiblit de ce fait la liaison σ titane - carbone.

Ces deux effets sont donc complémentaires et rendent possible l'élimination d'hydrogène en β dans le cas des chlorures de cyclohexyltitane. Il se trouve que ce mécanisme devient la voie principale de la décomposition de ces produits.

En effet, sur la base des résultats de l'essai 9 de la série 3, (chap.8), nous pouvons affirmer que l'élimination en β participe à 80 % environ à la décomposition. Cette réaction provoque la réduction de 2.6 ion-mg de titane tandis que la réduction totale s'élève à 3.3 ion-mg.

c) "Réaction directe"

En accord avec DE VRIES <11>, nous pensons que l'équation suivante représente la "réaction directe":



Nous constatons aussi que le taux de chlorocyclohexane dépend de la quantité de tétrachlorure de titane présent. Un excès de ce dernier favorise la réaction directe.

Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de la décomposition du trichlorure de méthyltitane en présence de tétrachlorure de titane <27>.

Cette particularité apparaît nettement lorsque nous comparons le taux de chlorocyclohexane formé avec le rapport des réactifs engagés. En effet, le rapport $\text{TiCx}_4 : \text{TiCl}_4$ est de 1:1 environ dans les essais 4 et 9. Dans l'essai 7, ce rapport n'est que de 1:1/2 environ et le chlorocyclohexane n'est présent qu'en traces.

Dès lors, la réaction directe ne peut avoir lieu qu'avec le tétrachlorure de titane. Elle n'intervient pas avec les chlorures de cyclohexyltitane.

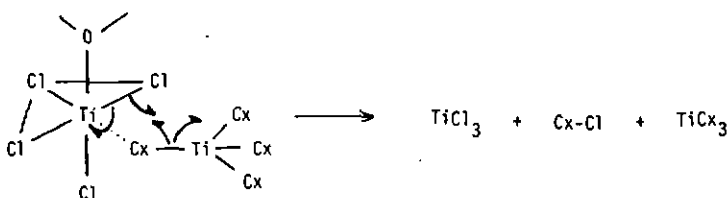
Si nous considérons les énergies nécessaires à la dissociation des liaisons titane - chlore et titane - carbone, nous pouvons être étonnés de ce que la liaison Ti - Cl soit rompue pour donner du chloro-cyclohexane. Remarquons cependant que la réaction a lieu en présence d'éther et que dans ces conditions RAD <106> observe un affaiblissement de la liaison Ti - Cl indiquant par là une différence du type de liaison. Par conséquent, cette valeur doit se situer bien en-dessous de l'énergie de dissociation reportée pour le tétrachlorure de titane pur, qui est de 118 kcal/mole <21>.

Si nous imaginons que le chlorocyclohexane est le produit de l'attaque d'un radical cyclohexyle sur une liaison titane - chlore, la réaction directe ne devrait être possible qu'en l'absence de liaison entre le titane et le carbone sur le deuxième centre métallique. Dans le cas contraire, cette dernière serait rompue plus facilement et on obtiendrait du bicyclohexyle.

Nous admettons que l'approche des antagonistes est identique à celle qui conduit à la réaction d'échange de ligands. Au lieu de subir une rupture hétérolytique, nous supposons que la liaison titane - carbone se rompt homolytiquement et que le radical cyclohexyle attaque une liaison titane - chlore voisine. La formation d'une molécule de chlorocyclohexane entraîne, par conséquent, la réduction des deux centres métalliques.

Nous représentons ce mécanisme dans le schéma de la figure 26.

Figure 26: Réaction $TiC_x_4 + TiCl_4 \rightarrow TiC_x_3 + TiCl_3 + Cx-Cl$



Sur la base des résultats de l'essai 9 de la série 3, la réaction directe participe à raison de 20 % environ à la réaction de décomposition de l'organométallique.

d) Formation de bicyclohexyle

Cette réaction n'est que secondaire. Nous pensons qu'elle peut intervenir lors de la rencontre de deux molécules de chlorures de cyclohexyltitane. La rupture homolytique d'une liaison titane - carbone et l'attaque par le radical formé sur une même liaison du deuxième centre métallique conduisent à la formation de bicyclohexyle.

Nous pouvons appliquer le mécanisme de la figure 26 avec une seule modification, c'est-à-dire que le radical cyclohexyle attaque une liaison titane - carbone au lieu d'une liaison titane - chlore.

Il est à noter, toutefois, que la rupture homolytique requiert une quantité d'énergie supérieure à celle que nécessite la réaction d'élimination β . La formation de bicyclohexyle est donc défavorisée.

Par ailleurs, nous sommes obligés de tenir compte de l'encombrement stérique relativement important du groupe cyclohexyle. De ce fait, l'attaque de la liaison Ti - C est rendue plus difficile.

Tous ces effets ont pour conséquence de réduire l'importance de cette réaction, ce qui explique pourquoi les taux de bicyclohexyle sont toujours faibles dans les réactions de décomposition en solution.

e) Résumé

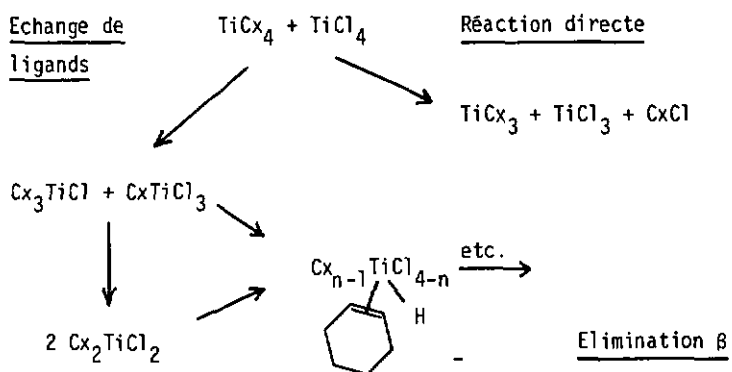
Il se trouve que les réactions intervenant entre le tétrachlorure et le tétracyclohexyltitane sont multiples.

Les considérations énergétiques permettent d'expliquer l'évolution du système réactionnel.

La compétition des réactions de rupture homolytique et d'élimination d'hydrogène en β démontre la facilité de cette dernière lorsqu'elle n'est pas inhibée en raison d'effets stériques.

Dans le schéma de la figure 27, nous reproduisons les réactions principales.

Figure 27: Réactions principales entre TiC_x_4 et $TiCl_4$:



10.2.3 Décomposition de TiC_x_4 en présence de $MgCl_2$

Les expériences des séries 7 et 8 démontrent que la réaction d'un tétraalkyltitane avec le chlorure de magnésium ne conduit pas à la formation de chlorures d'alkyltitane par des réactions d'échange de ligands.

Par ailleurs, nous ne retrouvons pas de chlorocyclohexane parmi les produits de la réaction. La "réaction directe" n'a donc pas lieu. En effet, cette réaction se heurte probablement au fait que la réduction du magnésium-(II) est moins aisée que celle du titane-(IV) en titane-(III).

L'accélération de la décomposition du tétracyclohexyltitane par le chlorure de magnésium ne trouve donc pas les mêmes explications que la réaction avec le tétrachlorure de titane.

Il reste néanmoins le fait que le chlorure de magnésium accélère la décomposition du tétracyclohexyltitane.

Nous savons que ce réactif est un acide de Lewis. Par conséquent, nous pouvons imaginer qu'il cherche à compenser son déficit électronique en s'associant au tétraorganotitane. Il est vraisemblable qu'il s'approche de ce dernier de la même façon que le tétrachlorure de titane. Le carbone C-1 d'un reste cyclohexyle sera attiré dans la sphère de coordination du magnésium.

Etant donné que ni l'échange de ligands, ni la réaction directe ne peuvent avoir lieu, l'action du chlorure se limite à une attraction d'électrons. L'effet en est une labilisation de la liaison σ titane - carbone qui se traduit par une rupture facilitée.

Il semble que l'action du chlorure de magnésium est fortement dépendante de l'encombrement stérique, c'est-à-dire de l'accessibilité au centre de l'organotitane. C'est ainsi que nous expliquons le fait que l'accélération de la décomposition est plus prononcée dans le cas du tétrabenzyltitane.

10.2.4 Décomposition des composés alkoxy-cyclohexyl-titane

Bien que nous n'ayons pas entrepris une étude systématique de la décomposition des composés alkoxy-cyclohexyl-titane, il est apparu un fait intéressant au cours de nos travaux.

En effet, nous avons constaté l'apparition de cyclohexène dans les solutions vieilles de ces composés. En particulier, les milieux de synthèse du dibenzyl-dicyclohexyl-titane en contenaient une quantité importante.

Nous en concluons que la diminution de l'encombrement stérique, qui est particulièrement marquée dans le cas du dibenzyl-dicyclohexyl-titane, est responsable de ce phénomène.

10.3 DECOMPOSITION DU TETRABENZYLITANE EN SOLUTION

L'étude de la décomposition de cette molécule, sans addition d'autres réactifs, a déjà fait l'objet de travaux. Aussi, nous ne sommes pas revenus sur ce sujet.

Relevons cependant que la réaction procède par l'arrachement des atomes d'hydrogène en α du titane, sans que le solvant ne participe à la réaction.

Toutefois, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de deux réactifs sur le comportement de cet organotitane.

1D.3.1 Décomposition de TiBz₄ en présence de TiCl₄

Lorsque nous mettons en contact le tétrabenzyltitane avec le tétrachlorure de titane, nous assistons à la formation d'espèces mixtes. Ces chlorures de benzyltitane sont réputés moins stables que le tétraorganotitane de départ, <4>.

Comme l'encombrement stérique du tétrabenzyltitane est plus faible que celui du tétracyclohexyltitane, nous pensons que le tétrachlorure de titane peut y accéder plus facilement. De ce fait, son effet devrait être plus prononcé dans ce cas.

Pour cette raison, il devient possible que l'attaque de l'acide de Lewis conduise à un dimère où nous aurions deux ligands pontés entre les deux centres métalliques. Dans le cas présent, un chlorure et un groupe benzyle se trouveraient dans cette situation. (cf. figure 28).

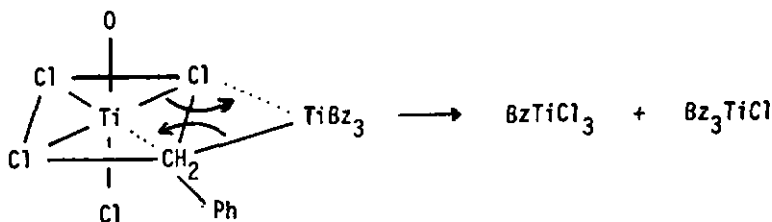
En effet, il est connu que le tétrabenzyltitane peut adopter un nombre de coordination supérieur à quatre, <1>, <42>. Dans cette association, l'un des centres métalliques présente un défaut électronique, l'autre possède une densité électronique relativement élevée. Par conséquent, nous devons nous attendre à l'uniformisation des densités électroniques.

a) Rupture hétérolytique de la liaison titane-carbone

L'échange de ligands est le moyen qui permet de réaliser cette modification. Dans ce cas, la rupture hétérolytique des liaisons titane - carbone et titane - chlore peut intervenir simultanément. Elle est suivie de la formation de liaisons analogues avec l'autre centre métallique.

Nous représentons ce mécanisme dans le schéma de la figure 28.

Figure 28: Réaction $TiBz_4 + TiCl_4 \longrightarrow Bz_3TiCl + BzTiCl_3$



Remarque:

Par rapport à la réaction analogue du tétracyclohexyltitane, l'éventualité d'un mécanisme concerté est beaucoup plus probable. Nous pensons que la vitesse de la décomposition des dérivés benzylés est en relation avec une différence des mécanismes réactionnels.

b) Rupture homolytique de la liaison titane-carbone

A partir de l'association des deux antagonistes (cf. fig.28), la rupture homolytique d'une liaison titane - carbone doit aussi être envisagée. Cette réaction conduit à la formation d'un radical benzyle qui est capable d'arracher un hydrogène en α .

Comme la réaction fournit aussi du bibenzyle, (cf. essai 19, série 6), <4>, contrairement à la décomposition du tétrabenzyltitane pur, <20>, le radical benzyle ne réagira pas seulement selon le mécanisme d'élimination d'hydrogène en α .

Nous pensons que cette réaction ne peut avoir lieu qu'au niveau d'une molécule de chlorure de benzyltitane. En effet, la substitution d'un ou plusieurs groupes benzyle par des chlorures diminue la force des liaisons autour du carbone en α . Il est vraisemblable que la rupture de la liaison entre le métal et le reste organique devienne plus aisée.

Par conséquent, il en résulte une diminution générale de la stabilité, comparée à celle du tétrabenzyltitane.

Dans cette situation, le radical benzyle a la possibilité de donner lieu à la formation de toluène et de bibenzyle. BOUSTANY & coll. <4> pensent que le bibenzyle est formé lors d'une réaction intramoléculaire. Ils en arrivent à cette conclusion après avoir comparé la quantité du produit avec le taux de réduction du métal. Dans leur cas, ce rapport est de 1:1. De plus, ils pensent que cette réaction est la voie principale de la décomposition du système.

Dans l'essai 19 de la série 6, ce rapport est différent, vu que nous ne retrouvons que 0.43 mmole de bibenzyle, ce qui correspond à la formation de 0.86 ion-mg de titane(III), tandis que la quantité totale de ce dernier s'élève à 2.49 ion-mg.

Au vu de ces résultats, nous estimons que la formation de toluène intervient aussi dans cette réaction. De plus, nous ne pouvons pas trancher entre un mécanisme inter- ou intramoléculaire lors de la formation du bibenzyle.

c) Conclusions

Comme dans le cas de la réaction du tétracyclohexyltitane avec le tétrachlorure de titane, l'accélération de la décomposition réside dans le fait que les homologues d'alkyltitane présentent des propriétés différentes et que les mécanismes des réactions de décomposition ne sont pas identiques.

La "réaction directe" n'est pas observée étant donné que nous ne retrouvons pas de chlorure de benzyle. Même si nous admettons qu'il se soit transformé en alcool benzylique lors de l'hydrolyse du mélange réactionnel, ce dernier ne représente qu'une proportion très faible des produits de la réaction. Dans ces conditions, nous pensons qu'il résulte plutôt de la réaction de l'organométallique avec l'oxygène de l'air qui s'est infiltré lors des manipulations.

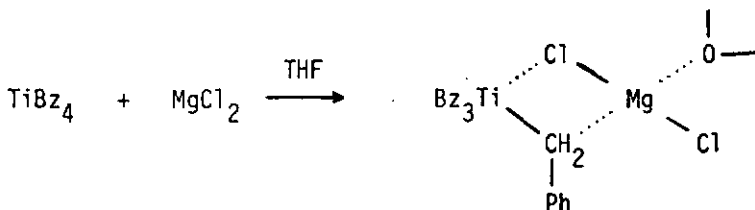
10.3.2 Décomposition de $TiBz_4$ en présence de $MgCl_2$

Comme dans le cas du tétracyclohexyltitane, nous n'observons pas l'apparition de liaisons magnésium - carbone qui témoignent de l'échange de ligands entre le titane et le magnésium. L'action stabilisatrice du chlorure magnésien ne réside donc pas dans sa capacité de rendre possible la synthèse de chlorures de benzyltitane.

Toutefois, rien ne s'oppose à une association des deux antagonistes de la manière représentée pour le tétrachlorure de titane dans la figure 28. Il se trouve que le chlorure de magnésium est aussi un acide de Lewis et que cette structure lui permet de combler son déficit électronique.

Nous représentons cette association dans la figure 29.

Figure 29: Réaction $TiBz_4 + MgCl_2$



Nous pouvons comparer cette structure aux titanates de lithium, dont la stabilité est moindre que celle des composés tétraorganiques correspondants, <36>.

Ce type d'association permet d'expliquer la forte labilisation du tétrabenzyltitane par rapport au tétracyclohexyltitane. En effet, ce dernier n'est pas capable d'adopter une configuration pentacoordinée, ce qui rend moins efficace l'action du chlorure magnésien.

10.4 DECOMPOSITION DU TETRACYCLOHEXYLTITANE CRISTALLIN

Dans les conditions expérimentales choisies, la réduction du titane ne va pas jusqu'à l'état élémentaire. Par conséquent, il ne se forme pas de carbure de titane. L'hydrolyse du résidu de la thermolyse est toujours rapide et complète, ce qui confirme encore l'absence de carbure de titane.

De ce fait, le titane se trouve essentiellement à l'état (+II) après le réchauffement du tétracyclohexyltitane à la température ambiante. Ceci est en accord avec les quantités de produits organiques formés lors de la thermolyse.

D'une manière générale, nous pouvons affirmer que la première étape de la décomposition du tétracyclohexyltitane consiste en la rupture homolytique de la liaison σ titane - carbone.

Jusqu'à ce stade, il n'y a donc pas de différence entre la décomposition du produit cristallin et celle de sa solution pure.

Toutefois, les radicaux cyclohexyle formés à partir du produit solide n'ont pas la possibilité de se stabiliser en réagissant avec le solvant. Il leur manque donc une source d'hydrogène externe.

Dans ces conditions, c'est l'organométallique lui-même qui est obligé de jouer le rôle de donneur d'hydrogène. De ce fait, la réaction conduit à l'apparition de substances autres que dans le cas de la décomposition en solution. Le radical cyclohexyle va donc arracher un hydrogène à un groupe cyclohexyle voisin. Si cette attaque intervient sur le carbone C-2, il se forme du cyclohexène qui reste lié au titane par une liaison du type π . Si l'attaque a lieu sur les carbones 3 ou 4, le nouveau radical devra subir un réarrangement pour aboutir au cyclohexène. Si une attaque ultérieure intervient avant le réarrangement, le titane sera lié à un groupe cyclohexényle.

Etant donné que l'arrachement ultérieur d'hydrogène conduit à des radicaux du type allylique, cette réaction nécessite moins

d'énergie. Par conséquent, dès qu'il existe une insaturation sur un reste hydrocarboné, ce groupe devient un donneur d'hydrogène préférentiel. En effet, l'énergie de dissociation d'une liaison carbone - hydrogène, qui conduit à un radical allylique, est faible comparativement à celle d'un système saturé. Suivant les auteurs, cette valeur se situe en-dessus ou en-dessous de celle du radical benzyle, <21>, <43>.

Il n'est donc pas étonnant que nous observions l'aromatization d'un certain nombre de groupes cyclohexyle, et que la quantité de cyclohexène produit lors de la réaction soit faible.

Dans ces conditions, le couplage de deux radicaux cyclohexyle est rendu possible. La proportion de bicyclohexyle est fortement augmentée par rapport à la thermolyse en solution.

La présence de chlorobenzène parmi les produits de la chlorolyse du résidu prouve l'existence de liaisons σ titane - phényle. Comme la rupture de cette liaison peut aussi avoir lieu, nous pensons qu'un radical phényle peut se former dans la réaction. Vu sa grande réactivité, celui-ci est capable de réagir de plusieurs manières:

- il peut arracher un hydrogène dans le milieu réactionnel et conduire à la formation de benzène;
- il peut se coupler avec un radical cyclohexyle pour donner du phénylcyclohexane que nous retrouvons lors de la thermolyse;

La présence d'ortho-dichloro-benzène après la chlorolyse du résidu de thermolyse démontre l'existence du benzyne qui est relié au titane par une liaison π . A partir de cette structure, nous pouvons expliquer la formation du cyclohexylbenzène lié au titane par une liaison du type σ . En effet, l'addition d'un radical cyclohexyle sur le benzyne donne lieu à la formation d'une entité cyclohexyl-phényl-titane.

Les hydrocarbures volatils proviennent de réactions de fragmentation des restes cyclohexyle par la rupture de liaisons carbone - carbone. Nous pouvons imaginer que cette fragmentation est induite par l'arrachement d'un hydrogène en α . Le carbène formé pourrait conduire à la rupture de liaisons C - C.

Tandis que les hydrocarbures insaturés sont retenus dans la sphère de coordination du titane par des liaisons du type π , les hydrocarbures saturés sont libérés déjà lors de la thermolyse. Les alcanes obtenus lors de l'hydrolyse du résidu proviennent de restes alkyle qui sont fixés au titane par des liaisons du type σ . Ceux-ci donnent des hydrocarbures monochlorés lors de la chlorolyse.

Les dérivés dihalogénés indiquent la présence de liaisons π titane - carbone ou évoquent la possibilité de systèmes pontés.

Le fragment $-CH_2-$, donnant du méthane à l'hydrolyse et du chlorure ou du bromure de méthylène lors de l'halogénolyse du résidu, peut être soit ponté entre deux centres métalliques, soit lié à un seul titane en tant que carbone. Nos expériences ne fournissent pas de réponse à ce sujet.

10.5 CONCLUSIONS

La décomposition des dérivés tétraorganiques du titane ne procède pas selon les mêmes mécanismes que celle des analogues partiellement alkylés.

La comparaison des énergies de dissociation des liaisons R-H et R-Ti permet de prévoir la réactivité du radical organique formé lors de la décomposition du tétraorganotitane.

En fonction de cette réactivité, il est possible d'expliquer la formation des divers produits hydrocarbonés des réactions de thermolyse.

La validité de la comparaison des liaisons R-H et R-Ti est confirmée également par les réactions décrites dans la littérature.

10.5.1 Composés tétraalkylés du titane

La première étape lors de la décomposition thermique de ces molécules est toujours la rupture homolytique d'une liaison σ titane - carbone.

Selon la réactivité du radical organique et de l'énergie de dissociation des liaisons C-H du milieu réactionnel, on observe soit l'abstraction d'un hydrogène en α , soit la réaction avec le solvant. Le choix de la réaction est dicté par des raisons énergétiques. Le couplage de deux radicaux provenant de l'organométallique n'est pratiquement pas observé lorsque la thermolyse est effectuée en solution.

En l'absence de solvant, la décomposition du tétracyclohexyltitane conduit à la formation de produits aromatiques. Dans ces conditions, le manque d'une source externe d'hydrogène oblige l'organométallique à des réactions défavorables du point de vue énergétique.

Pour cette raison, entre autres, les solutions de tétracyclohexyltitane sont moins stables que le produit cristallin.

Dans ce dernier produit, l'élimination d'hydrogène en β est bloquée pour des raisons stériques. Nous pensons que ce phénomène est interprétable dans le sens d'un mécanisme intramoléculaire.

L'action déstabilisatrice du chlorure de magnésium est due au caractère d'acide de Lewis d'une part, mais surtout à sa capacité de donner lieu à la formation de chlorotitanates de magnésium. Ces complexes se décomposent plus facilement que les composés tétraorganiques correspondants.

Lorsque l'association des deux réactifs est empêchée pour des raisons stériques, l'effet du chlorure de magnésium est fortement réduit. La comparaison du tétracyclohexyltitane avec l'analogue benzylé est significative.

10.5.2 Composés partiellement alkylés du titane

Dans les chlorures d'alkyltitane, l'encombrement stérique est généralement plus faible. Dans le cas des dérivés cyclohexylés, cette propriété contribue à autoriser la réaction d'élimination β , ce qui explique l'instabilité accrue de ces molécules. (ELIMINATION β)

Pour cette raison, la présence de tétrachlorure de titane provoque une décomposition rapide.

En effet, ce réactif agit selon un mécanisme ionique avec le tétraalkyltitane et donne lieu à la formation de chlorures d'alkyltitane. (REACTION D'ECHANGE)

Parallèlement, si la réactivité du radical organique est suffisante, on observe aussi une réaction radicalaire entre les deux antagonistes.

Cette réaction conduit à la réduction des deux centres métalliques et à la formation du chlorure d'alkyle correspondant. (REACTION DIRECTE)

Elle est observée avec les organotitaniques porteurs de restes méthyle et cyclohexyle.

Par un mécanisme radicalaire, les chlorures d'alkyltitane se réduisent, et en même temps deux radicaux organiques se couplent. (REACTION DE COUPLAGE)

La réaction de couplage est importante dans les cas où la réaction directe est interdite pour des raisons énergétiques. (Cas de la réaction de TiBz_4 avec TiCl_4).

Nous pensons que les diverses réactions qui interviennent lors du contact d'un tétraorganotitane avec le tétrachlorure de titane illustrent admirablement le caractère de la liaison entre le titane et le carbone.

A la fois, nous observons des réactions radicalaires et ioniques. Cette particularité témoigne d'un caractère covalent partiel remarquable de la liaison étudiée.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 11 : METHODES ANALYTIQUES

11.1 ANALYSES PAR RESONANCE MAGNETIQUE DU PROTON

Les analyses des organotitaniques par RMN à basse température sont réalisées à 200 MHz l'aide d'un appareil Bruker WP 200. Toutes les mesures sont effectuées dans le toluène-d8.

11.1.1 Remplissage des tubes RMN

La préparation des échantillons pour l'analyse RMN doit avoir lieu à basse température et sous atmosphère inerte. Pour ce faire, nous disposons de l'appareillage N₂ (disque en verre fritté thermostatisé de porosité 0 2, contenance 2.5 ml). L'organotitane cristallin y est introduit par siphonnage à l'aide d'un montage C. Le solvant est introduit de la même manière (tuyau PTFE de petite section) ou sous courant d'azote à l'aide d'une pipette.

Pendant la mise en solution, un faible courant d'azote empêche le solvant de couler à travers le verre fritté et assure simultanément l'agitation du mélange. Lorsque la solution est saturée (30 à 60 minutes), le courant d'azote est inversé et nous recueillons le filtrat dans le tube refroidi par un bain froid. L'appareillage est démonté et le tube RMN est bouché hermétiquement sous un courant d'azote.

11.2.1 Dosage du titane trivalent

Le titane-III est dosé par oxydimétrie à l'aide d'une solution de chlorure de fer-III de normalité connue. Le thiocyanate d'ammonium sert d'indicateur. En effet, celui-ci forme un complexe rouge avec le fer-III dès que le point d'équivalence de la titration est atteint.

Il importe de travailler rapidement, car le titane-III s'oxyde rapidement à l'air.

11.2.2 Dosage du titane total

Le titane-IV forme un complexe jaune avec l'eau oxygénée en milieu acide sulfurique. Cette réaction est à la base de la détermination colorimétrique par mesure de l'absorption à 405 nm (10^4). Relevons qu'il est nécessaire d'oxyder préalablement le titane-III.

Nous effectuons l'étalonnage sur la base de solutions de titane de concentrations croissantes à partir d'une solution "titrisol" Merck. Nous nous servons d'un spectrophotomètre Digitana Spectronic 88.

11.2.3 Dosage du magnésium

Le magnésium est déterminé à l'aide d'une titration complexométrique à pH 10 par le complexon-III en présence de noir ériochrome T.

Magnésium en présence de titane

Le titane gêne le dosage du magnésium. Par conséquent, il importe de l'éliminer. Pour ce faire, nous l'oxydons avec de l'acide nitrique et nous le précipitons à pH 6 par addition d'acétate d'ammonium et chauffage à 65° pendant 60 minutes.

Magnésium en présence de mercure-II

Le mercure gêne également le dosage du magnésium. Il peut être masqué par l'iodure qui forme un complexe plus stable avec le mercure-II que le complexon-III. Cette méthode permet aussi de doser le mercure par différence.

11.2.4 Dosage du chlorure

L'anion chlorure est dosé par titration potentiométrique à l'aide de nitrate d'argent. Nous relevons les mesures avec un potentiomètre Metrohm E 396 B muni d'une électrode d'argent combinée EA 246.

11.3 ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les analyses chromatographiques sont réalisées à l'aide d'appareils Perkin-Elmer 900 et Sigma 3 B, reliés soit à un enregistreur Perkin-Elmer 56, soit à un intégrateur Hewlett-Packard 3380 A ou Perkin-Elmer Sigma 10 B. Pour les dosages quantitatifs, nous appliquons la méthode de l'étalon interne dans tous les cas sauf pour les hydrocarbures gazeux que nous dosons par la méthode de l'étalon externe. Nous reportons ci-après les conditions expérimentales.

11.3.1 Cyclohexane, cyclohexène et benzène

Colonne:	Silicone DC 710	10 % Q	2 m
Température:	45°		
Témoin:	Toluène		

11.3.2 Cyclohexane, cyclohexène, benzène et toluène

Colonne:	Silicone DC 710	10 % Q	2 m
Température:	45°		
Témoin:	Nonane		

11.3.3 Toluène

Colonne:	Silicone DC 710	10 % Q	2 m
Température:	60°		
Témoin:	Nonane		

11.3.4 Chlorocyclohexane

Colonne: Silicone OC 710 10 % Q 2 m
Température: 100°
Témoins: Mééthylène

11.3.5 Cyclohexanol, bicyclohexyle

Colonne: Carbowax 20 M 8 % G 2 m
Température: 155°
Témoins: Dihexyléther

Pour le dosage du cyclohexanol, il est nécessaire de procéder à l'extraction de la phase aqueuse.

11.3.6 Cyclohexanol, bicyclohexyle, alcool benzylique, bibenzyle

Colonne: Carbowax 20 M 10 % W 2 m
Température: 200°
Témoins: Acétophénone

11.3.7 Alcool benzylique, chlorure de benzyle et bibenzyle

Colonne: Carbowax 20 M 8 % G 2 m
Température: 210°
Témoins: Acétophénone

11.3.8 Cyclohexylbenzène et cyclohexyl-1 phényl-1 méthane

Colonne: Carbowax 20 M 8 % G 2 m
Température: 140°
Témoins: Dihexyléther ou acétophénone

11.3.9 Phényl-2 éthanol

Colonne: Carbowax 20 M 10 % G 2 m
Température: 200°
Témoins: Acétophénone

11.3.10 Trans-cyclohexanediol-1,2

Colonne: Carbowax 20 M 10 % G 2 m
Température: 195°
Témoins: Acétophénone

Le trans-cyclohexanediol-1,2 doit être extrait de la phase aqueuse.

11.3.11 Méthanol, éthanol, isopropanol

Colonne: Porapak QS 2 m
Température: 180°
Témoins: alcool homologue

Ces alcools sont dosés dans la phase aqueuse. La phase organique est extraite.

11.3.12 Cyclohexène, benzène et butanol

Colonne: Carbowax 20 M 10 % G 2 m
Température: 110°
Témoins: toluène

Le butanol doit être extrait de la phase aqueuse.

11.3.13 Butanol

Colonne: PEG 1500 13 % célite 2 m
Température: 130°
Témoins: pentanol

Nous dosons le butanol en phase organique. Toutefois malgré trois extractions de la phase aqueuse à l'éther, nous ne retrouvons qu'environ 80 % du produit.

11.3.14 Hydrocarbures gazeux saturés

Colonne: Porapak QS 2 m
Température: 100° (4 min), 6°/min à 200°

11.3.15 Hydrocarbures gazeux saturés et insaturés

Colonne: Porasil 8 2 m
Température: 120° à 200° 16°/min

11.3.16 Hydrocarbures bromés

Colonne Silicone DC 710 2 % G 2 m
Température: 85° à 180°C

11.3.17 Hydrocarbures chlorés légers

Colonne: Silicone SE 30 10 % W 4 m
Température: 20° (6 min) 6°/min à 280°C

Colonne: DEGS 15 % W 4 m
Température: 30° à 180° 6°/min

11.3.18 Hydrocarbures chlorés lourds

Colonne: Silicone DC 710 10 % Q 2 m
Température: 140° à 235°

11.4 ANALYSES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6 L sous tension de 70 eV. Les produits y sont introduits par couplage avec un chromatographe Perkin-Elmer 990 ou 900. Les conditions chromatographiques sont indiquées ci-dessus.

CHAPITRE 12 : REACTIONS DE SYNTHÈSE ET DE DÉCOMPOSITION

Toutes les réactions effectuées avec des composés organométalliques sont réalisées dans des conditions strictement anhydres et à l'abri de l'oxygène. Pour ce faire, nous travaillons en vases clos. Nous y maintenons une atmosphère d'azote pur à 99.99 % que nous séchons préalablement sur du pentoxyde de phosphore. Lorsque nous travaillons avec le lithium métallique et le cyclohexyl-lithium, nous remplaçons l'azote par de l'argon.

12.1 PRÉPARATION DES REACTIFS MAGNÉSIENS

Le magnésium que nous engageons dans nos réactions se trouve sous la forme de tournures que nous séchons sous vide.

12.1.1 Chlorure de benzyl-magnésium

Nous plaçons 0.262 mole = 6.38 g de tournures de magnésium et 120 ml d'éther dans un ballon tubulé de 1 l (montage du type A). À l'aide de l'ampoule à brome, nous introduisons 0.250 mole = 28.8 ml de chlorure de benzyle en solution dans 50 ml d'éther. La réaction a lieu dès l'addition des premières gouttes de réactif. La vitesse de l'adjonction est réglée de manière que l'ébullition du solvant ne soit pas trop vigoureuse, (50 minutes). Ensuite nous laissons réagir encore pendant 90 minutes.

La solution obtenue contient le magnésium excédentaire. Nous la filtrons dans un appareil du type B.

12.1.2 Chlorure de cyclohexyl-magnésium

Nous plaçons 0.525¹ mole = 12.76 g de tournurea de magnésium et 120 ml d'éther éthylique dans un ballon tubulé de 1 l (montage A). A l'aide de l'ampoule à brome, nous introduisons une solution de 0.500 mole = 58.4 ml de chloro-cyclohexane dans 40 ml d'éther. Après adjonction de 5-10 ml de ce mélange, nous chauffons à reflux et attendons les premiers signes de la réaction (20 à 60 minutes). Dès ce moment, nous cessons de chauffer et ajoutons le reste de la solution de manière à maintenir une bonne ébullition de l'éther. L'addition terminée, nous chauffons encore à reflux pendant 90 minutes à l'aide d'un bain d'eau.

La solution que nous obtenons est noire et contient le magnésium excédentaire. Nous la filtrons dans un appareillage du type B.

12.1.3 Dibenzyl-magnésium

Nous diluons la solution brute de chlorure de benzylmagnésium avec de l'éther éthylique jusqu'à un volume total de 700 ml. Nous y ajoutons lentement une solution de 0.250 mole = 21.4 ml de dioxanne-1,4 dissous dans 50 ml d'éther. La réaction est réalisée dans un appareillage du type A sous agitation magnétique violente (40 minutes). Nous maintenons l'agitation encore pendant 60 minutes et laissons reposer le mélange réactionnel pendant une nuit.

Le solide décante et nous filtrons le mélange sur un disque en verre fritté de porosité 0 3 (appareillage B).

La solution obtenue est limpide. Elle contient entre 70 et 85 mmole de dibenzyl-magnésium; le rendement moyen est d'environ 60 %. La teneur en chlorure est de l'ordre de 0.5 %.

Le dibenzyl-magnésium est analysé par une prise d'échantillon qui est hydrolysé. Il importe d'effectuer cette opération immédiatement après la filtration, car le produit cristallise rapidement.

12.1.4 Dicyclohexyl-magnésium

Nous diluons la solution brute de chlorure de cyclohexyl-magnésium avec de l'éther jusqu'à un volume total de 800 ml. Puis nous y ajoutons 0.505 mole = 43.2 ml de dioxane-1,4 en solution dans 50 ml d'éther. La réaction est effectuée sous agitation violente dans un appareil du type A, (60 minutes).

Nous maintenons l'agitation encore pendant 90 minutes après la fin de l'addition. Ensuite, nous laissons décanter le mélange réactionnel pendant 24 heures au moins, avant de le filtrer sur un verre fritté de porosité 0 3 (appareil du type B).

Après avoir laissé reposer le filtrat une seconde fois pendant 24 heures, nous le filtrons sur un disque de verre fritté de porosité 0 4 dans un appareil du type D.

La solution obtenue est limpide. Elle contient entre 110 et 150 mmole de dicyclohexyl-magnésium (rendement moyen 50 %). Celui-ci contient toujours environ 1 % de chlorure (par rapport au magnésium).

L'analyse de l'organomagnésien est réalisée selon la méthode de l'aliquot prélevé au moyen d'un appareil du type C.

12.1.5 Isolement des diorganomagnésiens

Les diorganomagnésiens préparés selon la méthode indiquée se trouvent en solution étherée. Pour la synthèse des organotitaniques en milieu apolaire, il est nécessaire de remplacer ce solvant par du pentane. (Synthèse du tétrabenzyl-titane).

L'éther est éliminé par distillation sous pression réduite à température ambiante dans un montage du type L. Le distillat est recueilli à -30°C environ. Le produit blanc est séché ensuite jusqu'à un vide final de 0.001 Torr.

12.1.6 Préparation du chlorure de magnésium anhydre

Nous suivons la méthode décrite par ASHBY & coll. <101>. Nous plaçons dans un ballon tubulé de 1 l (montage A) 0.16 mole = 3.9 g de tournures de magnésium et 340 ml de tétrahydrofurane que nous chauffons à reflux. Nous introduisons alors lentement une solution de 0.08 mole = 21.8 g de di-chlorure de mercure dissous dans 160 ml de tétrahydrofurane (90 minutes). Le mélange réactionnel devient gris. L'addition terminée, nous chauffons à reflux pendant 8 heures encore.

Après décantation du mélange réactionnel, nous le filtrons une

première fois à l'aide d'un verre fritté plongeant de porosité D 3 (appareillage du type D) et deux jours plus tard avec un verre fritté de porosité D 4.

L'analyse de la solution de chlorure de magnésium se fait par prise d'aliquot. Le produit obtenu par cette méthode est exempt de mercure.

12.2 PREPARATION DU CYCLOHEXYL-LITHIUM

La synthèse du cyclohexyl-lithium est réalisée sous atmosphère d'argon. Le lithium engagé dans la réaction avec le chloro-cyclohexane se trouve sous la forme de "sable de lithium".

12.2.1 Purification du lithium

Le lithium commercial en morceaux est traité dans un bain d'éthanol. Cette opération permet d'éliminer la couche noire qui souille la surface des morceaux de lithium. Dès que sa surface métallique apparaît, les morceaux de lithium sont transférés dans un second ballon tubulé dans lequel ils sont immédiatement séchés sous vide, puis conservés dans une atmosphère d'argon (12).

12.2.2 Préparation du sable de lithium

Dans un appareillage du type P, (ballon de 500 ml), nous introduisons 350 ml de pétrole purifié. Nous y ajoutons des morceaux de lithium purifié (6 à 7 g). Nous agitons le mélange à l'aide du vibreur et nous le chauffons jusqu'à ce que le lithium fonde et qu'il se fragmente en petites billes. Tout en maintenant la vibration, le mélange est refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante.

Pour la filtration, nous transformons le montage P en montage du type Q. Une fois que tout le pétrole est recueilli, nous le remplaçons par un ballon propre. A l'aide de pentane, nous

- (12) Le lithium réagit avec l'azote pour donner soit le nitrure <39>, soit l'azide qui se décompose de façon explosive entre 115° et 218° <102>, <103>.

essayons d'amener un maximum de lithium sur le verre fritté (porosité 0 2 ou 0 1). Nous répétons l'opération de lavage deux ou trois fois.

Le séchage du lithium a lieu dans un appareillage du type R. Lorsque les billes sont sèches (elles ne restent pas en paquet), nous transférons le sable de lithium à l'aide d'un bec verseur droit dans des ampoules scellées (13) de manière que chacune contienne environ 0.5 à 1 g de sable de lithium. Nous les conservons sous atmosphère d'argon.

12.2.3 Préparation du cyclohexyl-lithium

Dans un appareillage du type A, (ballon de 1 l), nous introduisons environ 0.44 mole = 3.05 g de sable de lithium (excès environ 10 %). Nous y ajoutons 20 ml d'hexane et nous chauffons à 70°C. Dans ces conditions, nous introduisons 20 gouttes de chloro-cyclohexane à l'aide de l'ampoule à brome et continuons de chauffer à reflux. Après 15 minutes environ, nous ajoutons le reste de chloro-cyclohexane en solution hexanique (Cx-Cl total 0.20 mole = 23.7 ml, hexane: 200 ml). La durée de l'adjonction est d'environ une heure. Ensuite, nous continuons de chauffer le mélange réactionnel pendant quatre heures. Pendant toutes ces opérations nous protégeons le milieu réactionnel de la lumière.

Après cette période, nous diluons le mélange réactionnel avec 400 ml d'hexane. Nous rechauffons à reflux pour solubiliser un maximum d'organolithien. Rapidement, nous transformons le montage A en B, afin de filtrer le mélange à chaud.

Le filtrat contenant le cyclohexyl-lithium est légèrement violacé. Nous le concentrons par l'évaporation de 300 ml d'hexane dans un appareillage du type L. La solution se trouble légèrement. Ensuite, nous la laissons reposer pendant environ 40 heures à -30°C.

Dans ces conditions, le cyclohexyl-lithium cristallise. Nous le récupérons en le filtrant dans un appareillage du type B pendant que la solution est encore froide.

Le produit est séché sous vide (appareillage R) et mis en ampoules scellées de la même manière que le sable de lithium.

Le cyclohexyl-lithium obtenu par cette méthode contient environ 30 % de chlorure de lithium qui ne gêne cependant pas lors

- (13) Nous nous servons d'éprouvettes en verre Pyrex (160 x 16 mm) que nous étirons au chalumeau de façon à créer un rétrécissement à la mi-hauteur de l'éprouvette. Nous les lavons ensuite au mélange chromique. Elles sont séchées, tarées et conservées dans une atmosphère d'argon avant d'être remplies.

de la synthèse du tétracyclohexyl-titane. Par lot, nous analysons le contenu d'une ampoule. Le rendement de la réaction en cyclohexyl-lithium pur et isolé est de 35 % environ.

Le cyclohexyl-lithium réagit violemment au contact de l'air. Nous conservons les ampoules sous atmosphère d'argon.

12.3 SYNTHESE DES DERIVES BENZYL-TITANE

Les composés tétraalkylés du titane sont préparés à partir du tétrachlorure de titane ou du tétrabutoxytitane. Toutes les réactions ont lieu à basse température.

12.3.1 Synthèse du tétra-benzyl-titane

Nous plaçons 71.7 mmole de dibenzyl-magnésium solide dans un ballon tubulé de 1 l (montage A). Nous y ajoutons 22 ml d'éther éthylique qui est absorbé presque entièrement par complexation avec le diorganomagnésien. Ensuite nous ajoutons environ 300 ml de pentane. Nous agitons vigoureusement la suspension afin que les particules de dibenzyl-magnésium soient très fines (60 minutes).

A l'aide de l'ampoule à brome, nous additionnons une solution de 35.8 mmole = 3.93 ml de tétrachlorure de titane dissous dans 50 ml de pentane. Nous interrompons l'addition après cinq gouttes et refroidissons immédiatement le mélange réactionnel de 0° à -20°C (14). Lorsque celui-ci est froid et que les premiers signes de la réaction sont visibles, nous poursuivons l'addition du réactif (60 minutes). On obtient une coloration rouge grenat. Puis nous laissons réagir encore pendant 4 heures à -20°C.

Avant de filtrer le mélange réactionnel, nous le laissons remonter à -15°C pendant 20 minutes. La filtration est effectuée à la même température dans un appareillage du type H

- (14) Il est important de respecter les températures indiquées. En effet, si l'addition est entreprise à -20°C, il peut s'écouler plusieurs heures avant que le milieu réactionnel ne se colore en rouge, indiquant le début de la réaction. Inversement, une température supérieure à -15°C favorise la décomposition du milieu de synthèse.

(disque en verre fritté thermostatisé, porosité 0 3). Le filtrat est recueilli à -30° . Il contient environ 15 mmole de tétrabenzyl-titane brut. En effet, la solution contient du bibenzyle, un peu de chlorure magnésien et environ 5 % de produits de décomposition (dérivés du titane-III). Le rendement de la réaction se situe vers 40 %.

La cristallisation du filtrat à -40° permet d'obtenir un produit de bonne qualité. Si l'on désire du tétrabenzyl-titane de haute pureté, il est indispensable de procéder à une recristallisation dans le pentane. Pour ce faire, nous dissolvons l'organotitane à -15°C , nous filtrons la solution saturée dans un appareil du type 0 et nous recueillons le filtrat à -40°C . Après avoir éliminé les eaux mères dans un montage du même type, les cristaux sont séchés sous vide à -25°C .

12.3.2 Synthèse des composés dialkoxy-dibenzyl-titane dimères

Le ballon tubulé de 1 l (appareillage du type F) contient une solution de 10 mmole de tétrabenzyl-titane (dosé par la méthode de l'aliquot) dans environ 350 ml de pentane. La température est maintenue à -20°C . Nous y ajoutons lentement une solution de 20 mmole d'alcool en solution dans 20 à 100 ml de pentane ou d'éther. Le choix du solvant est dicté par la solubilité de l'alcool. Dès la moitié de l'addition, le produit désiré apparaît en forme de solide orange ou rouge.

L'addition terminée, (40 minutes), nous laissons remonter la température à 0° pendant 60 minutes. (Avec le dibenzyl-diméthoxy-titane il ne faut pas monter au-dessus de -10°). Puis nous faisons cristalliser le produit en refroidissant lentement à -40° .

Il est possible de recristalliser le produit dans l'éther. La dissolution est effectuée entre $+5$ et $+10^{\circ}$, (sauf pour les dérivés méthoxylé et phényl-éthoxylé).

12.3.3 Synthèse des composés dialkoxy-dibenzyl-titane monomères

Le ballon tubulé de 1 l d'un appareillage du type F contient 10 mmole de tétrabenzyl-titane en solution pentanique (350 ml) à -20°C . Nous y additionnons lentement une solution de 20 mmole d'alcool dans 20 à 50 ml d'éther ou de pentane (40 minutes). Nous maintenons le milieu réactionnel à la même température pendant encore 20 minutes. Puis nous éliminons le solvant par distillation sous pression réduite à -10°C dans un appareil du type L.

Le solide brut est séché. Nous le purifions par recristallisation dans du pentane entre 0° et -40°C. Vu la solubilité relativement grande, l'opération est effectuée dans un petit volume de solvant.

Pour éviter la cristallisation du bibenzyle, il importe de ne pas refroidir à moins de -40°. En général, deux recristallisations sont nécessaires pour obtenir un produit de bonne qualité.

12.4 SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS CYCLOHEXYL-TITANE

Par rapport aux dérivés benzyl-titane, le travail avec les dérivés cyclohexyl-titane est rendu moins aisé en raison de la réactivité plus élevée et de la solubilité plus faible.

12.4.1 Synthèse du tétra-cyclohexyl-titane à partir de MgC₂

Le ballon tubulé de 1 l d'un montage du type F contient une solution étherée de 148 mmole de dicyclohexyl-magnésium (550 ml). A -30°, on y ajoute lentement une solution de 74 mmole = 25.5 ml de tétra-butoxy-titane dissous dans 40 ml d'éther. (90 minutes). Dès que les deux tiers du réactif sont ajoutés, le produit désiré apparaît sous la forme de petits cristaux jaunes. Nous laissons réagir encore pendant 150 minutes à -30°C et nous refroidissons à -80°C pour compléter la cristallisation (24 à 36 heures).

Le produit brut est isolé par filtration à -80° dans un appareillage du type O et lavé cinq fois avec des portions de 40 ml d'éther. Ensuite, nous le séchons sous vide à -40°C.

Pour obtenir un produit très pur, il est nécessaire de procéder à deux recristallisations dans le pentane entre -30° et -80°C. (15). Comme la conservation du produit est meilleure en absence de solvant, il convient de le sécher rapidement sous vide à -40°.

A partir de la quantité totale de tétra-cyclohexyl-titane brut, nous pouvons obtenir environ trois portions de 4 mmole de produit recristallisé deux fois. Le rendement en produit

- (15) Après une recristallisation, les impuretés magnésiennes représentent 3 à 5 %. Après deux recristallisations, leur taux est inférieur à 1 %.

pur est donc de 12 mmole environ ou 15 %. Une portion correspond à la quantité que l'on peut traiter dans un ballon de 1 l.

La dissolution du tétra-cyclohexyl-titane est lente. Il faut compter environ deux heures pour obtenir une solution saturée à -30°C .

12.4.2 Synthèse du tétra-cyclohexyl-titane à partir de LiCx

Nous plaçons 40.5 mmole = 3.40 g de cyclohexyl-lithium dans un ballon tubulé de 1 l (montage du type F) et nous y ajoutons 500 ml de pentane. A -60°C , nous additionnons lentement une solution de 10 mmole = 1.1 ml de tétréchlorure de titane dissous dans 20 ml de pentane (60 minutes). Nous laissons réagir encore 100 minutes à la même température, puis nous laissons remonter à -35° dans l'espace de 15 minutes afin de solubiliser le maximum de tétra-cyclohexyl-titane dans ces conditions (15 minutes) et nous filtrons rapidement le mélange réactionnel à l'aide d'un appareillage du type H à -35° (disque en verre fritté de porosité 0 3). Le filtrat est recueilli à -80°C . Il est jaune-brun. Après 24 à 36 heures, nous isolons et séchons les cristaux. La cristallisation et la filtration ont lieu à -80° , le séchage à -40°C .

Le produit obtenu est recristallisé dans du pentane entre -30° et -80°C . Pour éviter de trop grosses pertes, nous concentrons la solution filtrée de moitié à -35° dans un appareillage du type L.

Le rendement de la réaction en produit recristallisé est d'environ 2 mmole correspondant à 20 %.

12.4.3 Synthèse du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane)

Le ballon tubulé de 1 l d'un montage du type F contient une solution de 4.0 mmole de tétra-cyclohexyl-titane dans 600 ml de pentane à -30°C . (Osege par la méthode de l'aliquot). Nous y ajoutons lentement une solution de 8.0 mmole d'éthanol dans 15 ml de pentane (20 minutes). Après 20 minutes supplémentaires, nous évaporons le solvant par distillation sous pression réduite à -35° dans un appareil du type L.

Le produit obtenu est lavé avec 40 ml d'éther à -75° de façon à éliminer les produits de décomposition bruns et huileux. Le produit jaune est séché ensuite sous vide à -35°C .

12.4.4 Synthèse du dicyclohexyl-dicyclohexyloxy-titane

Dans un ballon tubulé de 1 l (montage du type F), nous faisons réagir à -30°C 4.0 mmole de tétra-cyclohexyl-titane dissous dans 600 ml de pentane avec 8.0 mmole = 0.85 ml de cyclohexanol dissous dans 30 ml de pentane. L'addition est lente (25 minutes). Vers la fin de l'addition, un solide jaune-orange apparaît. Nous laissons réagir encore pendant 30 minutes à la même température, puis nous évaporons le solvant par distillation sous pression réduite à -30°C dans un appareillage du type L.

Le produit brut est lavé avec 50 ml d'éther à -75°C , puis séché sous vide à -30°C .

La recristallisation peut être effectuée facilement dans du toluène. (Dissolution à -10°C , refroidissement progressif à -80°C).

Nous avons appliqué le même mode opératoire pour la synthèse du dicyclohexyl-dibutoxy-titane.

12.5 ALKYLATION DU BIS(DICYCLOHEXYL-DIÉTHOXY-TITANE)

L'alkylation du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane) par le dibenzyl-magnésium est réalisée dans un appareillage du type G. L'ampoule à brome est thermostatée à -35°C . L'organotitane est dosé par la méthode de l'aliquot et ajouté lentement à la solution de dibenzylmagnésium qui est refroidie à -40°C .

Après des durées de réaction croissantes, nous prélevons par siphonnage une partie du mélange réactionnel à l'aide d'un montage du type C.

12.6 REACTION DES ORGANO-METALLIQUES AVEC LE DIOXYDE DE CARBONE

Nous nous servons d'un appareillage du type K, avec un ballon tubulé de 500 ml ou 1 l. La réaction est effectuée à -30°C . Nous saturons rapidement le mélange réactionnel à l'aide d'un fort courant de dioxyde de carbone que nous introduisons à l'aide d'un doigt fritté de porosité 0 0. Pendant la durée de la réaction, nous maintenons un faible débit de réactif.

12.7 HYOROLYSE DES ORGANO-METALLIQUES

Toutes les hydrolyses sont effectuées à basse température avec de l'acide sulfurique 5 % exempt d'oxygène. L'acide est introduit sous courant d'azote. Avec la pipette, nous veillons à le faire couler contre les parois du ballon réactionnel de façon qu'il forme une calotte en gelant. Par la suite, il importe d'éviter des surpressions lors du réchauffement à température ambiante. Nous maintenons une agitation efficace pendant toute l'opération.

12.8 REACTIONS DE DECOMPOSITION EN SOLUTION

Toutes les réactions de ce genre sont réalisées dans des appareillages du type F. Les organo-métalliques sont dosés par la méthode de l'aliquot et les transvasages des solutions sont effectués par siphonnage (montages du type C).

12.9 REACTIONS DE DECOMPOSITION DU TiC_{x4} CRISTALLIN

Pour ces réactions, nous nous servons de tétra-cyclohexyl-titane recristallisé deux fois. Par réaction, nous engageons des portions d'environ 4 mmole.

12.9.1 Thermolyse du tétra-cyclohexyl-titane

Nous effectuons la thermolyse dans un appareillage du type E. Pour l'analyse des hydrocarbures gazeux, nous remplaçons la fermeture à robinet par une fermeture "Sovirel" munie d'un septum. La thermolyse a lieu sous vide et à l'abri de la lumière en laissant remonter la température à 30°C. La vitesse de réchauffement est en général de 2° par minute à partir de -50°C.

Après l'analyse des produits gazeux, nous extrayons les produits liquides à l'aide d'un appareillage du type O. Pour ce faire, nous lavons le résidu quatre fois avec des portions de 40 ml d'éther ou de méta-xylène. Pour éviter de trop grosses pertes, il convient de travailler aux environs de 0°C.

12.9.2 Bromolyse du résidu de thermolyse

Nous ajoutons lentement 8 ml de brome au résidu de thermolyse préalablement lavé à l'éther. Après une heure de réaction à -5°C et à l'abri de la lumière, nous laissons remonter la température à 20° . Nous y ajoutons environ 100 ml d'éther. Le mélange réactionnel est lavé plusieurs fois avec du carbonate de sodium aqueux (5 %) pour éliminer l'excès de brome. Les solutions de lavages réunies sont extraites à l'éther. Nous réunissons les deux phases organiques. Elles sont analysées par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse. La solution aqueuse est acidifiée et analysée.

12.9.3 Chlorolyse du résidu de thermolyse

Le résidu de thermolyse préalablement lavé à l'éther est traité dans un appareillage du type K. Nous le refroidissons à -50°C et introduisons lentement du chlore gazeux qui condense (5 ml) et réagit violemment avec le résidu. Nous laissons réagir le mélange à -38°C pendant 80 minutes en le protégeant de la lumière. Puis nous introduisons 100 ml de pentane et laissons remonter la température jusqu'à 20° ; nous hydrolysons le mélange réactionnel à l'aide de 50 ml d'acide sulfurique dilué (5 %). La phase organique est lavée trois fois avec des petites portions de carbonate de sodium aqueux (5 %) pour éliminer le chlore excédentaire, puis elle est neutralisée et séchée. Nous l'analysons par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

12.10 OPERATIONS DE TRANSFERT

Tous les transferts de produits solides et en solution doivent être effectués à l'abri de l'air et de l'humidité. Dans les modes opératoires ces détails ne sont pas précisés.

12.10.1 Transfert de produits liquides

Nous nous servons d'appareillages du type C. La liaison entre les deux ballons est réalisée par un tuyau flexible en PTFE. Nous disposons de deux dimensions pour les petites et les grandes quantités. L'étanchéité est assurée au moyen de joints SVL. Le transfert de la solution s'opère par différence de pression.

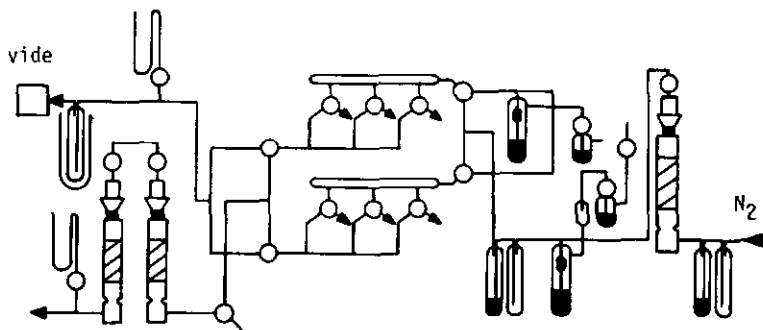
12.10.2 Transfert de produits solides

Pour cette opération, nous avons à disposition deux types de montages. Dans le premier cas, il s'agit d'un appareillage du type M que nous utilisons principalement pour les grandes quantités. Pour le transfert de petites quantités de produit, nous travaillons avec un montage du type C. A l'aide d'un fort courant d'azote, le solide est entraîné à travers un tuyau de PTFE de 8 mm de diamètre.

12.11 APPAREILLAGES

Nous avons relevé la réactivité élevée des composés organométalliques face à l'air et à l'humidité. Nous disposons d'un système de distribution d'azote sec qui est relié à un réseau de vide relié à une pompe mécanique. Ce dispositif est équipé de six sorties de travail auxquelles sont rattachés les montages réactionnels.

Nous représentons ci-après le système de distribution.



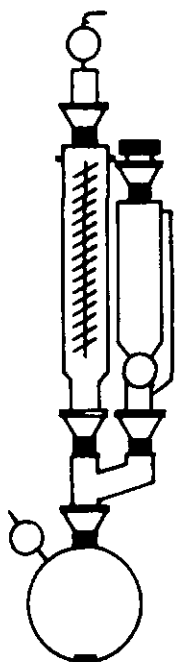
Nous représentons les appareillages dans les schémas suivants. Ils sont composés d'éléments en verre "Pyrex" munis de rodages normalisés R 29 et R 14.5. Avant d'y réaliser une expérience, nous les séchons sous vide (0.01 Torr) pendant 15 minutes. Puis nous les remplissons d'azote sec. L'opération est répétée encore deux fois. La pression à l'intérieur du montage

est supérieure à la pression ambiante (50 mmHg) pour éviter une contamination. Les réactifs sont introduits sous un courant d'azote.

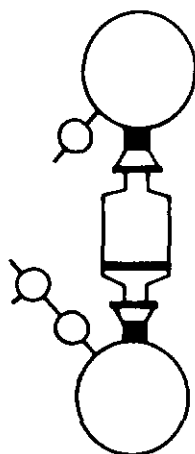
Lors des réactions effectuées à basse température, les récipients sont trempés dans des baignes de méthanol froid. Le maintien de la température est assuré par un "Kryomat" Lauda K 90 DW. Dans le cas des appareils du type H, N et F (ampoule à brome thermostatizable), le méthanol est pulsé dans les parois doubles.

Les réactions sous atmosphère de chlore sont réalisées dans un appareillage similaire. Toutefois, tous les raccords sont en verre ou en PTFE.

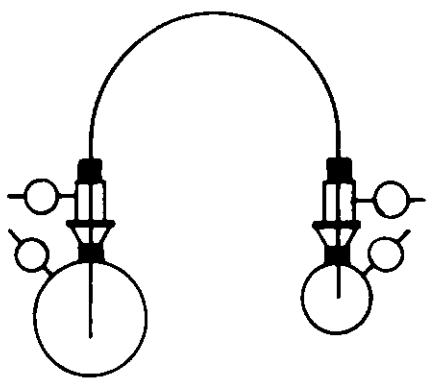
Nous reproduisons ci-après les schémas des appareillages.



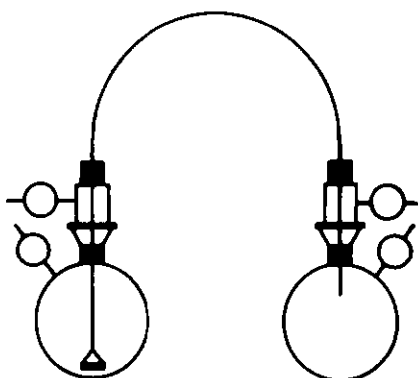
A



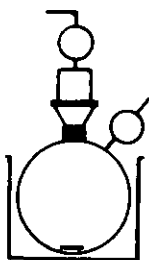
B



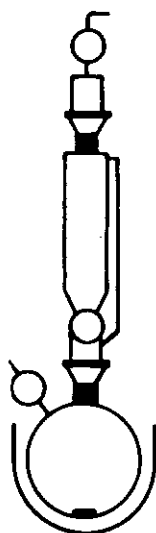
C



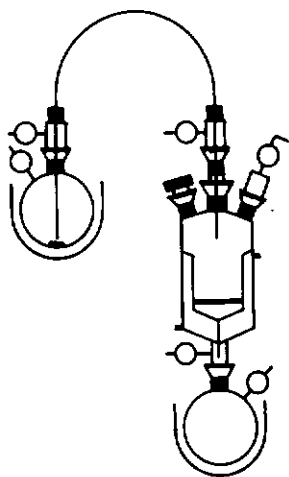
D



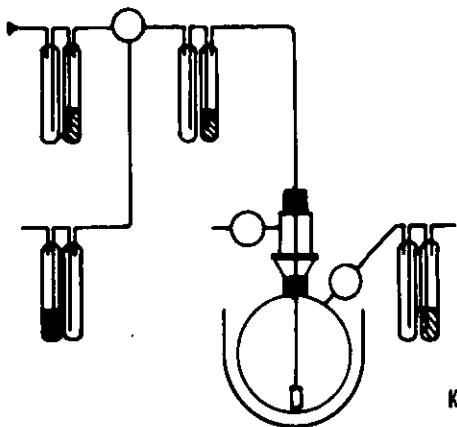
E



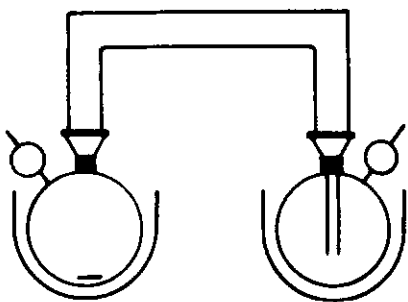
F



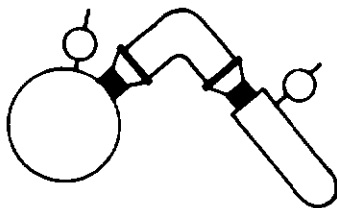
H



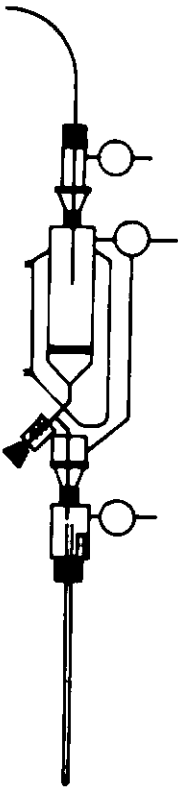
K



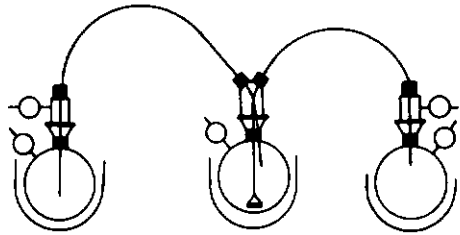
L



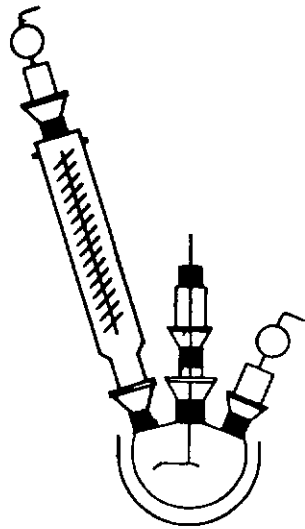
M



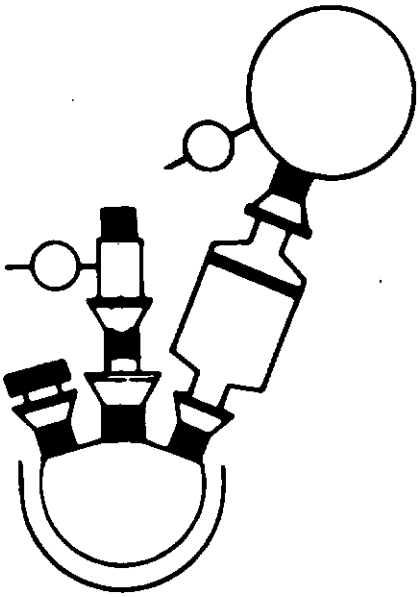
N



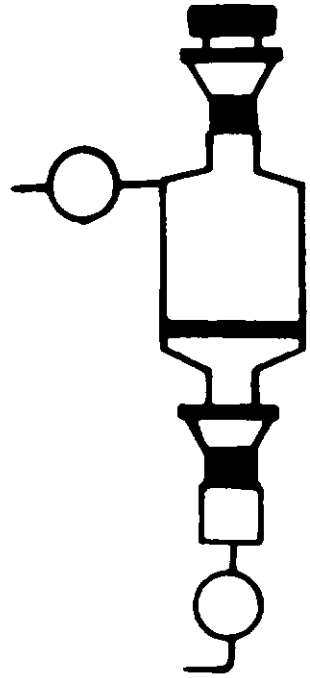
O



P



Q



R

BIBLIOGRAPHIE

- <1> R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 271 (1970)
- <2> K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 50, 1080 (1967)
- <3> R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 25, 326 (1971)
- <4> K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 50, 1305 (1967)
- <5> I.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia & G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3787 (1971)
- <6> G.R. Davies, J.A.J. Jarvis & B.T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1511 (1971)
- <7> A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, *Helv. Chim. Acta* 53, 1491 (1970)
- <8> J. Porret, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1974
- <9> O. Roulet, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1975
- <10> J.B. Weber, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1977
- <11> H. de Vries, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80, 866 (1961)
- <12> E. Köhler, W. Bräuser & K.H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* 76, 235 (1974)
- <13> J.B. Weber, J. Porret & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 61, 2949 (1978)
- <14> U. Giannini & U. Zucchini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 940 (1968)

- <15> H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* 58, 373 (1975)
- <16> R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 53, 1977 (1970)
- <17> G.J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 52, 1735 (1969)
- <18> R. Tabacchi, K.S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 53, 1971 (1970)
- <19> P. Zdunneck & K.H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* 22, 659 (1970)
- <20> U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* 26, 357 (1971)
- <21> Handbook of Chemistry & Physics, 57e édition, CRC-Preas, Cleveland (Ohio), 1976.
- <22> G.A. Razuvaev, V.N. Letyaeva & A.V. Malisheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 173, 1353 (1967)
- <23> J.D. McCowan, *Can. J. Chem.* 51, 1083 (1973)
- <24> F.S. D'yachkovskii, N.E. Khruach & A.E. Silov, *Kin. i Katal.* 9, 1006 (1968), *C. A.*, 70, 36 865 (1969)
- <25> G.J. Erskine, D.A. Wilson & J.D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* 114, 119 (1976)
- <26> C.P. Boekel, J.H. Teuben & H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 102, 317 (1975)
- <27> A. Malatesta, *Can. J. Chem.* 37, 1176 (1959)
- <28> G.J. Dubsy, K.S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 17 (1970)
- <29> V.N. Letyaeva, L.I. Vishinskaya, V.B. Shur, L.A. Iodorov & M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 16, 103 (1969), *et Dokl. Akad. Nauk SSSR* 179, 875 (1968)
- <30> G. Wilkinson, *Chimia* 27, 165 (1973)
- <31> G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland & G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1369 (1970)
- <32> C. Blandy, R. Guerreiro & O. Gervais, *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C*, 278, 1323 (1974)
- <33> Pretsch, Clerc, Seibl & Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1976.
- <34> W. Mowat & G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 38, C 35 (1972) *et J. Chem. Soc., Dalton*, 1120 (1973)

- <35> A.S. Khachaturov, L.S. Bresler & I.Ya. Poddubnyi, J. Organomet. Chem. 42, C 18 (1972)
- <36> J. Müller, H. Rau, P. Zdunneck & K.H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 401, 113 (1973)
- <37> R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3553 (1963) et J. Chem. Ed. 45, 581 & 648 (1968)
- <38> W. Schlenk & W. Schlenk, Ber. Dt. Chem. Ges. 63, 920 (1929)
- <39> F.A. Cotton & G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3e édition, Interscience Publishers, New York (1972).
- <40> K.H. Thiele & J. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 362, 113 (1968)
- <41> J. Müller & K.H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 362, 120 (1968)
- <42> W. Bräuser, K.H. Thiele, P. Zdunneck & F. Brune, J. Organomet. Chem. 32, 335 (1971)
- <43> J. Mathieu & R. Panico, Mécanismes réactionnels en chimie organique, 2e édition, Hermann, Paris (1980).
- <44> O.C. Bradley, R.C. Mehrotra & D.P. Geor, Metal Alkoxides, Academic Press, Londres (1978).
- <45> J.A. Waters & G.A. Mortimer, J. Organomet. Chem. 22, 417 (1970)
- <46> M. Fontanille, Paris-Nord, Communication personnelle
- <47> J. Causse, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 55, 1560 (1972)
- <48> C.E. Holloway, J. Chem. Soc., Dalton 1050 (1976)
- <49> G.M. Whitesides, E.R. Stedronsky, C.P. Casey & J. San Filippo, J. Am. Chem. Soc. 92, 1426 (1970)
- <50> G.M. Whitesides, J.F. Gaasch & E.R. Stedronsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 5258 (1972)
- <51> P.E. Matkovskii, L.I. Chernaya & F.S. O'yechkovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 244, 1351 (1979)
- <52> T. Ikariya & A. Yamamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 720 (1974)
- <53> J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1711 (1966)

- <54> G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vishinskaya & A.M. Rabinovitch, J. Organomet. Chem. 49, 441 (1973)
- <55> J. X. McDermott & G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 947 (1974)
- <56> R.M. Grubbs & A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100, 1300 (1978)
- <57> C.U. Pittman Jr. & R.F. Felis, J. Organomet. Chem. 72, 389 (1974)
- <58> J.A. Waters, V.V. Victory & G.A. Mortimer, J. Organomet. Chem. 33, 41 (1971)
- <59> H. Bürger & H-J. Neese, J. Organomet. Chem. 21, 381 (1970)
- <60> A. Tamaki & J.K. Kochi, J. Organomet. Chem. 61, 441 (1973)
- <61> G. Erker & K. Kropp, J. Am. Chem. Soc. 101, 3659 (1979)
- <62> G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, G.A. Kilyakova & V.P. Marin, Tr. Khim., Khim. Tekhnol, 35 (1974), C.A. 83, 179 262 (1975)
- <63> J. Mattia, M.B. Humphrey, R.D. Rogers, J.L. Atwood & M.O. Rausch, Inorg. Chem. 17, 3257 (1978)
- <64> R.M. Grubbs & A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100, 7418 (1978)
- <65> G.P. Pez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 560 (1977)
- <66> W. Seidel & I. Bürger, Z. Chem., 17, 185 (1977)
- <67> K.H. Thiele, H. Krüger & E. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 437, 210 (1977)
- <68> C.J. Cardin, O.J. Cardin, J.M. Kelley, R.J. Norton & A. Ray, J. Organomet. Chem. 132, C 23 (1977)
- <69> M. Bochmann, G. Wilkinson & G.B. Young, J. Chem. Soc., Dalton, 1879 (1980)
- <70> Brevet autrichien n° 356 138, Hercules Inc., C.A. 93, 168 412 e (1980)
- <71> D.F. Herman & W.K. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 75, 3877, 3882 (1953)
- <72> K.G. Miessnerov, E.I. Tynyakova, B.A. Dolgoploek, G.M. Bondarenko & E.P. Zvidrina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1155 (1980), C.A. 93, 132 583 (1980)
- <73> E. Maslovsky, Chem. Soc. Rev. 9, 25 (1980)

- <74> G. J. Erskine, J. Martgerink, E.L. Weinberg & J.D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* 170, 51 (1979)
- <75> G. A. Razuvaev, V.P. Marin & Yu.A. Andrianov, *J. Organomet. Chem.* 174, 67 (1979)
- <76> C.H. Banford, R.J. Puddephatt & O.M. Slater, *J. Organomet. Chem.* 159, C 31 (1978)
- <77> H.G. Alt, F.P. di Sanzo, M.D. Rausch & R.C. Uden, *J. Organomet. Chem.* 107, 257 (1976)
- <78> V.N. Latyeva, L.I. Vishinskaya & V.P. Marin, *Zh. Obshch. Khim.* 46, 628 (1976)
- <79> M.Kh. Grigoryan, I.S. Kolomnikov, E.G. Berkovich, T.V. Lysyak, V.B. Shur & M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1177 (1978)
- <80> M.D. Rausch, W.H. Boon & E.A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* 160, 81 (1978)
- <81> M. Peng & C.H. Brubaker, *Inorg. Chim. Acta* 26, 231 (1978)
- <82> C.P. Boekel, J.H. Teuben & M.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 102, 317 (1975)
- <83> O. Dong, S.C.V. Stevens, J.D. McCowan & M.C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* 29, L 225 (1978)
- <84> V.B. Shur, C.G. Berkovitch, L.B. Vasiljeva, R.V. Kudryatsev & M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 78, 127 (1974)
- <85> M.D. Rausch & M.B. Gordon, *J. Organomet. Chem.* 74, 85 (1974)
- <86> K. Clauss, *Liebigs Ann. Chem.* 711, 19 (1968)
- <87> D.F. Herman & W.K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2693 (1952)
- <88> H. Sugahara & Y. Shuto, *J. Organomet. Chem.* 24, 709 (1970)
- <89> A. Yoshino, Y. Shuto & Y. Pidaka, *Acta Cryst. B* 26, 744 (1970)
- <90> B. Weidmann & O. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63, 2451 (1980)
- <91> B. Weidmann, L. Widler, A.G. Olivero, C.D. Maycock & O. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64, 357 (1981)
- <92> A.G. Olivero, B. Weidmann & O. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64, 2485 (1981)

- <93> C. Blandy & O. Gervais, *Inorg. Chim. Acta* 47, 197 (1981)
- <94> R. Hofer, thèse de doctorat, Neuchâtel, 1982
- <95> M.T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wendenroth & R. Peter, *Angew. Chem.* 94, 133 (1982)
- <96> A. Flamini, O.J. Cole-Hamilton & G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton*, 454 (1978)
- <97> W. Scharf, O. Neugebauer, U. Schubert & H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* 90, 628 (1978)
- <98> M. Panse & K.H. Thiele, *Z. anorg. allg. Chem.* 485, 7 (1982)
- <99> A. Zwijnenburg, H.O. van Oven, C.J. Groenenboom & H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 94, 23 (1975)
- <100> M.F. Lappert, O.S. Patil & J.B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 830 (1975)
- <101> E.C. Ashby & R.C. Arnott, *J. Organomet. Chem.* 14, 1 (1968)
- <102> N.I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 3e édition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1968.
- <103> G.D. Muir, *Hazards in the Chemical Laboratory*, 2e édition, The Chemical Society, London, 1977.
- <104> F.P. Treadwell, *Manuel pratique de chimie analytique*, tome II, Dunod, Paris, 1948.
- <105> W. Biedermann & G. Schwarzenbach, *Chimia* 2, 56 (1948)
- <106> G.S. Rao, *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 176 (1960)
- <107> R.R. Schrock & G.W. Parshall, *Chem. Rev.* 76, 243 (1976)
- <108> J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, 1978, New York, London.
- <109> J.X. McDermott, M.E. Wilson & G.M. Whiteside, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6529 (1976)
- <110> P.J. Davidson, M.F. Lappert & R. Pearce, *Chem. Rev.* 76, 219 (1976)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : BUT DES TRAVAUX ENTREPRIS

1.1	ETUDE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE	3
1.2	ETUDE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION	4

PREMIERE PARTIE : COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE

CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1	SYNTHESE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV	7
2.1.1	Alkylation d'un tétra-alkoxy-titane	7
2.1.2	Alkylation d'un chlorure d'alkoxy-titane-IV	7
2.1.3	Réaction d'un tétraalkoxy-titane avec un cétène	7
2.1.4	Réaction d'un chloro-alkoxy-titane avec un ylure phosphoré	8
2.1.5	Alcoolyse contrôlée d'un tétra-alkyl-titane	8
2.2	STRUCTURE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV	8
2.3	REACTIVITE DES COMPOSES ALKOXY-ALKYL-TITANE-IV	9

CHAPITRE 3 : DERIVES ALKOXY-BENZYL-TITANE

3.1	SYNTHESE ET ANALYSE DU TETRABENZYLITITANE	10
3.1.1	Spectres RMN du tétrabenzyltitane	11
3.1.2	Structure du tétrabenzyltitane	14
3.2	COMPOSES BENZYL-ETHOXY-TITANE	17
3.2.1	Synthèse et spectre du $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$	18
3.2.2	Alcoolyse de TiBz_4 par 1 équivalent d'éthanol	19
3.2.3	Alcoolyse graduelle de TiBz_4 par l'éthanol	21
3.2.4	Conclusions	23

3.3	COMPOSES BENZYL-METHOXY-TITANE	24
3.3.1	Synthèse et spectre de $[Bz_2Ti(OMe)_2]_2$	24
3.3.2	Alcoolyse graduelle de $TiBz_4$ par le méthanol	26
3.3.3	Conclusions	27
3.4	BIS(OIBENZYL-OIPHENYL-2-ETHOXY-TITANE)	27
3.5	COMPOSES BENZYL-BENZYOXY-TITANE	29
3.5.1	Synthèse et spectre de $[Bz_2Ti(OBz)_2]_2$	29
3.5.2	Alcoolyse graduelle de $TiBz_4$ par l'alcool benzylique	31
3.6	COMPOSES BENZYL-ISOPROPOXY-TITANE	34
3.6.1	Synthèse et spectre de $Bz_2Ti(O-iPr)_2$	34
3.6.2	Alcoolyse graduelle de $TiBz_4$ par l'isopropanol	36
3.7	OIBENZYL-OICYCLOHEXYLOXY-TITANE	37
3.8	OIBENZYL-CYCLOHEXYLOXY-1,2-TITANE	38

CHAPITRE 4 : DERIVES ALKOXY-CYCLOHEXYL-TITANE

4.1	TETRACYCLOHEXYLTITANE	39
4.2	COMPOSES CYCLOHEXYL-ETHOXY-TITANE	42
4.2.1	Synthèse et spectre de $[C_6H_{11}Ti(OEt)_2]_2$	42
4.2.2	Alcoolyse graduelle de $TiC_6H_{11}4$ par l'éthanol	44
4.2.3	Conclusions	45
4.3	ALCOOLYSE GRADUELLE DE $TiC_6H_{11}4$ PAR LE METHANOL	46
4.4	COMPOSES CYCLOHEXYL-CYCLOHEXYLOXY-TITANE	46
4.4.1	Synthèse et spectre de $C_6H_{11}2Ti(O-C_6H_{11})_2$	46
4.4.2	Alcoolyse de $TiC_6H_{11}4$ par le cyclohexanol	48
4.5	OICYCLOHEXYL-ETHYLOXY-TITANE	49
4.6	DICYCLOHEXYL-DIOUTOXY-TITANE	50

CHAPITRE 5 : ESSAI DE SYNTHÈSE D'UN TETRAALKYLITANE MIXTE

5.1	ECHANGES DE CARBANIONS ENTRE LE MAGNESIUM ET LE TITANE	52
5.1.1	Réaction: $TiC_6H_{11}4 + 2 MgBz_2$	52
5.1.2	Réaction: $TiBz_4 + 2 MgC_6H_{11}2$	54
5.2	ALKYLATION DE $[C_6H_{11}2Ti(OEt)_2]_2$ PAR LE OIBENZYL-MAGNESIUM	55
5.2.1	Mesure du taux de l'alkylation de $[C_6H_{11}2Ti(OEt)_2]_2$ par $MgBz_2$	55
5.2.2	Essai d'isolement du dibenzyl-dicyclohexyl-titane	57
5.3	CONCLUSIONS	58

CHAPITRE 6 : RESUME ET CONCLUSIONS

6.1	TETRA-BENZYL- ET TETRA-CYCLOHEXYL-TITANE	60
6.1.1	Tétrabenzyltitane	60
6.1.2	Tétracyclohexyltitane	61
6.2	COMPOSES ALKOXY-BENZYL-TITANE	61
6.2.1	Dérivés dialkoxy-dibenzyl-titane	61
6.2.2	Dérivés alkoxy-tribenzyl-titane	62
6.2.3	Dérivés trialkoxy-benzyl-titane	62
6.2.4	Particularités structurales	63

6.3	COMPOSES ALKOXY-CYCLOMEXYL-TITANE	63
6.3.1	Dérivés dialkoxy-dicyclohexyl-titane	63
6.3.2	Alkoxy-tricyclohexyl- et trialkoxy-cyclohexyl-titane	64
6.3.3	Particularités structurales	64
6.4	SYNTHESE OU DIBENZYL-DICYCLOMEXYL-TITANE	65
6.5	TABLEAUX SYNOPTIQUES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES	66
6.5.1	Tétrabenzyltitane	66
6.5.2	Composés alkoxy-benzyl-titane	67
6.5.3	Composés alkoxy-cyclohexyl-titane	68
6.5.4	Composés alkoxy-alkyl-titane	68
6.5.5	Tétraalcooolates de titane	70

DEUXIEME PARTIE : REACTIONS DE DECOMPOSITION

CHAPITRE 7 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

7.1	INTRODUCTION	72
7.2	MECANISMES DE DECOMPOSITION	73
7.2.1	Elimination en α	73
7.2.2	Elimination en β	74
7.2.3	Elimination en γ	75
7.2.4	Elimination réductive	75
7.2.5	Rupture homolytique	76
7.2.6	Rupture hétérolytique	76
7.2.7	Elimination bimoléculaire	76
7.3	CAS DES ORGANOTITANIQUES	77
7.3.1	Tétraorgano-titaniques	77
7.3.2	Organotitaniques cyclopentadiénylés	78
7.3.3	Organotitaniques partiellement alkylés	79

CHAPITRE 8 : DECOMPOSITION DU TETRACYCLOMEXYLTITANE EN SOLUTION

8.1	DECOMPOSITION DE TiC_x4 EN PRESENCE DE REACTIFS DIVERS	80
8.1.1	Choix des réactifs	81
8.1.2	Conditions de réaction	82
8.1.3	Réactions et résultats	83
8.1.4	Discussion des résultats	89
8.2	DECOMPOSITION DE $Ti8z4$ EN PRESENCE DE $MgCl_2$ ET $TiCl_4$	91
8.3	ETUDE DE L'ACTION DE $MgCl_2$ SUR TiC_x4 ET $Ti8z4$	92

CHAPITRE 9 : DECOMPOSITION DU TETRACYCLOHEXYLTITANE SOLIDE

9.1	THERMOLYSE DU TETRACYCLOHEXYLTITANE	96
9.1.1	Analyse des produits principaux	96
9.1.2	Analyse des produits de thermolyse avant l'hydrolyse	98

9.1.3	Conclusions	99
9.2	HYDROLYSE DU RESIDU DE THERMOLYSE	100
9.2.1	Analyse des produits gazeux	100
9.2.2	Analyse des produits liquides	102
9.2.3	Conclusions	102
9.3	BROMOLYSE ET CHLOROLYSE DU RESIDU DE THERMOLYSE	103
9.3.1	Bromolyse	103
9.3.2	Chlorolyse	104
9.3.3	Résultats	104

CHAPITRE 10 : INTERPRETATION DES REACTIONS DE DECOMPOSITION

10.1	CONSIDERATIONS GENERALES	106
10.1.1	Réactivité des radicaux organiques	108
10.1.2	Réactivité des organométalliques	109
10.1.3	Conclusions relatives aux mécanismes radicalaires	111
10.1.4	Elimination d'hydrogène en β	113
10.2	DECOMPOSITION DU TETRA-CYCLOHEXYL-TITANE EN SOLUTION	113
10.2.1	Décomposition du tétracyclohexyltitane pur	114
10.2.2	Décomposition de TiC_x_4 en présence de $TiCl_2$	115
10.2.3	Décomposition de TiC_x_4 en présence de $MgCl_2$	121
10.2.4	Décomposition des composés alkoxy-cyclohexyl-titane	122
10.3	DECOMPOSITION DU TETRABENZYLITANE EN SOLUTION	122
10.3.1	Décomposition de $TiBz_4$ en présence de $TiCl_4$	123
10.3.2	Décomposition de $TiBz_4$ en présence de $MgCl_2$	125
10.4	DECOMPOSITION DU TETRACYCLOHEXYLTITANE CRISTALLIN	126
10.5	CONCLUSIONS	128
10.5.1	Composés tétraalkylés du titane	128
10.5.2	Composés partiellement alkylés du titane	129

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 11 : METHODES ANALYTIQUES

11.1	ANALYSES PAR RESONANCE MAGNETIQUE DU PROTON	132
11.1.1	Remplissage des tubes RMN	132
11.1.2	Etude de l'alkolyse des tétra-alkyl-titaniques	133
11.1.3	Dosage des acides carboxyliques par RMN	133
11.2	DOSAGES DES ANIONS ET CATIONS	133
11.2.1	Dosage du titane trivalent	134
11.2.2	Dosage du titane total	134
11.2.3	Dosage du magnésium	134
11.2.4	Dosage du chlorure	135
11.3	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	135
11.3.1	Cyclohexane, cyclohexène et benzène	135
11.3.2	Cyclohexane, cyclohexène, benzène et toluène	135
11.3.3	Toluène	135
11.3.4	Chlorocyclohexane	136

11.3.5	Cyclohexanol, bicyclohexyle	136
11.3.6	Cyclohexanol, bicyclohexyle, alcool benzylique, bibenzyle	136
11.3.7	Alcool benzylique, chlorure de benzyle et bibenzyle	136
11.3.8	Cyclohexylbenzène et cyclohexyl-1 phényl-1 méthane	136
11.3.9	Phényl-2 éthanol	136
11.3.10	Trans-cyclohexanediol-1,2	137
11.3.11	Méthanol, éthanol, isopropanol	137
11.3.12	Cyclohexène, benzène et butanol	137
11.3.13	Butanol	137
11.3.14	Hydrocarbures gazeux saturés	137
11.3.15	Hydrocarbures gazeux saturés et insaturés	138
11.3.16	Hydrocarbures bromés	138
11.3.17	Hydrocarbures chlorés légers	138
11.3.18	Hydrocarbures chlorés lourds	138
11.4	ANALYSES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE	138

**CHAPITRE 12 : REACTIONS DE SYNTHÈSE ET DE
DÉCOMPOSITION**

12.1	PRÉPARATION DES REACTIFS MAGNÉSIENS	139
12.1.1	Chlorure de benzyl-magnésium	139
12.1.2	Chlorure de cyclohexyl-magnésium	140
12.1.3	Dibenzyl-magnésium	140
12.1.4	Dicyclohexyl-magnésium	141
12.1.5	Isolement des diorganomagnésiens	141
12.1.6	Préparation du chlorure de magnésium anhydre	141
12.2	PRÉPARATION DU CYCLOHEXYL-LITHIUM	142
12.2.1	Purification du lithium	142
12.2.2	Préparation du sable de lithium	142
12.2.3	Préparation du cyclohexyl-lithium	143
12.3	SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS BENZYL-TITANE	144
12.3.1	Synthèse du tétra-benzyl-titane	144
12.3.2	Synthèse des composés dialkoxy-dibenzyl-titane dimères	145
12.3.3	Synthèse des composés dialkoxy-dibenzyl-titane monomères	145
12.4	SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS CYCLOHEXYL-TITANE	146
12.4.1	Synthèse du tétra-cyclohexyl-titane à partir de MgCx ₂	146
12.4.2	Synthèse du tétra-cyclohexyl-titane à partir de LiCx	147
12.4.3	Synthèse du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-titane)	147
12.4.4	Synthèse du dicyclohexyl-dicyclohexyloxy-titane	148
12.5	ALKYLATION DU BIS(DICYCLOHEXYL-DIÉTHOXY-TITANE)	148
12.6	REACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES AVEC LE DIOXYDE DE CARBONE	148
12.7	HYDROLYSE DES ORGANOMÉTALLIQUES	149
12.8	REACTIONS DE DÉCOMPOSITION EN SOLUTION	149
12.9	REACTIONS DE DÉCOMPOSITION DU TiCx ₄ CRISTALLIN	149
12.9.1	Thermolyse du tétra-cyclohexyl-titane	149
12.9.2	Bromolyse du résidu de thermolyse	150
12.9.3	Chlorolyse du résidu de thermolyse	150
12.10	OPÉRATIONS DE TRANSFERT	150

12.10.1	Transfert de produits liquides	150
12.10.2	Transfert de produits solides	151
12.11	APPAREILLAGES	151
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	157
	<u>TABLE DES MATIERES</u>	163