

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET REACTIVITE
DU TETRACYCLOHEXYLZIRCONIUM
ET
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE COMPOSES
DIALCOXY-DIALKYL-ZIRCONIUM**

THÈSE PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR
ENNIO VANOLI
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

OCTOBRE 1986

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Synthèse, caractérisation et réactivité du
tétracyclohexylzirconium et contribution
à l'étude de composés dialcoxy-dialkyl-
zirconium

de Monsieur Ennio Vanoli

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 (Bâle), A. von Zelewsky
(Fribourg) et J. Normant (Paris)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 1er décembre 1986

Le doyen:

François Sigrist

François Sigrist

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué de août 1982 à avril 1986 dans le département de Chimie Organique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le

Professeur A. Jacot-Guillarmod

auquel j'exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, pour les précieux conseils qu'il a su me donner et pour son enthousiasme de la chimie des organo-métalliques qu'il m'a communiqué.

Je remercie également Monsieur le Professeur R. Tabacchi pour son aide en ce qui concerne la spectroscopie.

Mes remerciements s'adressent aussi aux experts qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier

Monsieur le Docteur S. Claude pour la perfection apportée à l'enregistrement des spectres et pour ses conseils en chromatographie.

Monsieur le Docteur G. Tsoupras pour son aide dans l'interprétation des spectres.

Messieurs les Docteurs J. Capéros, A. Anwander, J. Gunzinger et J.-M. Renaud pour leurs judicieux conseils.

Mes collègues assistants en particulier

Messieurs P. Allemand, F. Brunner, T. Kallimopoulos,
C. Pulgarin et Madame P. Leupin pour leur grande disponibilité et leur amitié.

Les laborants pour leur aide précieuse et leur bonne humeur,
à savoir

D. Froidevaux, C. Aeberli, C.A. Härri, P. Brosy et
M.-O. Perotti.

Ma femme Sonia et ma soeur Maria pour le travail de
dactylographie.

L'Etat de Neuchâtel pour m'avoir confié un poste d'assistant.

à Sonia, ma femme

à Laura, ma fille

à mes parents

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : AVANT-PROPOS

Bien que les premières tentatives de synthèse de composés organotitaniques remontent déjà au siècle dernier [1] , il a fallu attendre 1953 et les travaux de Hermann et Nelson [2] pour que le premier composé possédant une liaison titane-carbone du type σ , le triisopropoxy-phényltitane puisse être obtenu. En 1959 avec le tétraméthyltitane Clauss et Beermann [3] préparent le premier composé tétraorganique du titane, qui est bientôt suivi du tétraphényltitane [4] et du tétrabenzyltitane [5] , [6] , ce dernier étant remarquable par sa grande stabilité thermique. Il en est de même pour le tétranéopentyltitane [7] ou encore pour la série des tétrakis (trialkyl- ou triarylsilylméthyl)titane [8] . Ces trois derniers composés ne possèdent pas d'hydrogène sur le carbone en β du titane, or il est connu que l'un des facteurs importants dans l'instabilité des composés organométalliques alkylés est précisément liée à la présence de tels atomes [9].

L'existence du tétraadamantyl- et du tétranorbornyltitane peut être justifiée par la rigidité des substituants organiques [10] , [11] . Quant à la relative stabilité du tétracyclohexyltitane [12] , [13] , [14] de même que celle des composés alcoxy-cyclohexyltitane IV [13] , elle peut incomber à l'encombrement stérique des substituants organiques.

La comparaison avec les dérivés alkylés du zirconium est intéressante à plus d'un point de vue, en raison non seulement du plus grand rayon atomique du métal, mais aussi d'une stabilité probable plus grande comme cela a été démontré dans le cas du tétrabenzylzirconium [15] . Pourtant mis à part le tétranorbornylzirconium [10] aucun composé avec un hydrogène sur le carbone β n'a été préparé et isolé.

CHAPITRE 2 : BUT DU PRESENT TRAVAIL

Notre objectif premier a été de réaliser la synthèse du tétracyclohexylzirconium¹⁾, de l'isoler, de le caractériser et d'en étudier la stabilité.

Rappelons que les travaux de Meyer à Jacot-Guillarmod [13] mettaient en évidence le caractère monomère des dialcoxy-dicyclohexyltitanes et des dialcoxy-dibenzyltitanes lorsque les restes alcoxy étaient secondaires, alors que les espèces à restes primaires étaient dimères. Il nous a donc paru utile de procéder à une étude parallèle avec les homologues du zirconium, en raison du plus grand rayon atomique du métal.

A l'image de ces auteurs, nous avons procédé aussi à des alcoolyses du tétracyclohexylzirconium et du tétrabenzylzirconium en vue de préparer in situ des espèces mono-, di- et tri-alcoylées. Seules des espèces dialcoylées ont été isolées et recristallisées.

Enfin nous avons porté notre attention sur la réactivité du tétracyclohexylzirconium et de ses dérivés alcoylés face à des composés carbonylés. Nous avons étudié la compétition de l'addition 1-2 et 1-4 avec la benzylidène-acétone ainsi que la compétition de la réaction avec l'acétone et le butanal.

1) abréviation ultérieurement utilisée: Cx = cyclohexyle

CHAPITRE 3 : APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALKYL-ZIRCONIUM

Le premier composé tétraorganique du zirconium fut préparé en 1966 par Berthold & Groh [16], obtenu par action du méthyl-lithium sur le tétrachlorure de zirconium dans l'éther à -45 °C. La substance se présente sous forme de cristaux rouges. Trois ans plus tard, Zucchini, Giannini, Albizzati & D'Angelo [17] publient la synthèse du tétrabenzyle qui se présente sous forme de cristaux jaunes. Les auteurs opèrent avec le magnésien plutôt qu'avec le lithien. La structure par ^1H -RMN et ^{13}C -RMN a été établie. La structure par diffraction de rayons-X est due à Davies, Jarvis, Kilbourn & Pioli [18].

Entre 1972 et 1984, on voit apparaître des travaux décrivant la synthèse d'autres composés. Certains sont isolés à l'état solide d'autres caractérisés en solution seulement, comme c'est le cas du tétraphénylzirconium [19] ou du tétraterbutylzirconium [20]. Le tableau 1 ci-après résume l'ensemble des travaux consacrés à la synthèse des composés tétraorganiques du zirconium.

On notera en particulier qu'en 1975, Porret [21] dans une thèse présentée à l'Université de Neuchâtel décrit notamment une méthode de synthèse du tétracyclohexylzirconium par addition de ZrCl_4 au dicyclohexylmagnésium dans l'éther à -45°C.

Les cristaux blancs obtenus avec un rendement de 42% sont analysés par dosage du cyclohexane et du zirconium après hydrolyse acide. La proportion des espèces obtenues est bien de 4/1. L'analyse révèle par ailleurs l'absence d'ions Mg^{2+} et Cl^- . En revanche aucune analyse spectroscopique n'a été entreprise.

Il convient de relever un bon nombre de composés organiques du zirconium possédant à la fois des liaisons σ les liant à des restes organiques et des liaisons de type π avec des restes genre cyclopentadiényles ou indényles. Nous citerons par exemple : le dicyclopentadiényl-diméthyl-zirconium [22] et le diindényl-diméthyl-zirconium [23] .

TABLEAU 1

Composé	Apparence	Méthode de synthèse	Caractérisation	Année	Littérature
$(\text{CH}_3)_4\text{Zr}$	cristal rouge	$\text{CH}_3\text{Li}, \text{ZrCl}_4$ (4:1), éther/toluène à - 78 °C, sous H_2	Impur	1966	[16]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Zr}$	cristal jaune	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther entre - 15 °C et - 90 °C	$F = 133 - 134$ °C $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6 à 30 °C) $^{13}\text{C-RMN}$, spectre de masse rayons-X	1971	[15] [17] [18] [55]
$(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)_4\text{Zr}$	—	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	—	1972	[24]
$(o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)_4\text{Zr}$	—	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	—	1972	[25]
$(p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)_4\text{Zr}$	—	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	—	1972	[24]
$(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)_4\text{Zr}$	—	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	$^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6 à 30 °C)	1972	[24]
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2]_4\text{Zr}$	—	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}, \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	—	1972	[24]

TABLEAU I (suite)

Composé	Apparence	Méthode de synthèse	Caractérisation	Année	Littérature
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \text{Zr}^{\bullet}$	—	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MgCl} \cdot \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	$^1\text{H-RMN}(\text{C}_6\text{D}_6 \text{ à } 30 \text{ °C})$	1972	[24]
$(\text{Mor})_4\text{Zr}^{\bullet}$	solide rose pâle	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Li} \cdot \text{ZrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, n-pentane	Analyse élémentaire Spectre de masse IR, $^{13}\text{C-RMN}$	1972	[10], [54]
$[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_4\text{Zr}$	solide blanc	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{MgCl} \cdot \text{ZrCl}_4$ (4:1) à basse température, éther	F-105 °C Analyse élémentaire $^1\text{H-RMN}$	1972	[7], [25]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Zr}$	en solution	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \cdot \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, -40 °C	Liaison Zr-C mise en évidence par dosage avec HgCl_2	1973	[19]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{Zr}$	liquide incolore et pyrophorique	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{MgCl} \cdot \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	b.p. $25^\circ/10^{-3}$ Torr IR, $^1\text{H-RMN}$	1973	[8]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_4\text{Zr}$	solide blanc	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{MgCl} \cdot \text{ZrCl}_4$ (4:1) éther, 0 °C	IR, $^1\text{H-RMN}$	1973	[8]
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Zr}$	cristal blanc	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg} \cdot \text{ZrCl}_4$ (2:1) éther, -45 °C	Dosage du cyclohexane et du métal après hydrolyse acide	1975	[21]

* Mor = norbornyle

TABLEAU 1 (suite)

Composé	Apparence	Méthode de synthèse	Caractérisation	Année	Littérature
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2]_4\text{Zr}$	_____	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{HgCl}$, ZrCl_4 (4:1)	_____	1975	[26]
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_4\text{Zr}$	solution rouge	$(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, ZrCl_4 (4:1) éther, -78 °C	^{13}C -RMN, Zr -RMN	1984	[20]

TRAVAUX ENTREPRIS

CHAPITRE 4 : SYNTHESE DU TETRACYCLOHEXYLZIRCONIUM

Nous avons mis en oeuvre trois méthodes de synthèse. Les deux premières méthodes consistant dans l'alkylation du tétrachlorure de zirconium par le diorganomagnésien d'une part dans l'éther à -5 °C et d'autre part dans le pentane, soit à -15 °C ou -5 °C. Enfin nous avons procédé à l'alkylation d'un tétraalcoxyde de zirconium : le tétrapropoxyde de zirconium toujours par le diorganomagnésien dans l'éther à -5 °C.

Dans chaque cas nous avons isolé le tétracyclohexylzirconium sous forme cristalline et l'avons analysé en déterminant les taux respectifs de zirconium et de cyclohexane après hydrolyse acide d'un aliquot. En vue de déterminer la pureté du produit, nous avons également dosé les ions Mg^{2+} et Cl^{-} (dans le cas des deux premières méthodes seulement).

Les rendements diffèrent énormément d'une méthode à l'autre suivant les paramètres choisis : durée d'agitation, volume d'extraction etc... En optimisant les procédés, nous avons pu obtenir un rendement de l'ordre de 90% avec la première méthode.

4.1 Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther (Méthode I)

=====

Cette méthode est une variante de celle mise en oeuvre par Porret [21] pour la synthèse de ce même composé, lequel toutefois n'a pas été caractérisé, et de la méthode utilisée par Zucchini, Albizzati & Giannini [15] pour la synthèse du tétrabenzylzirconium.

Elle consiste en l'adjonction de tétrachlorure de zirconium solide à une solution étherée de dicyclohexylmagnésien à -5 °C, sous agitation et sous atmosphère inerte, à l'abri de la lumière (cf. partie expérimentale). Nous résumons les conditions expérimentales dans le tableau 2.

L'expérience montre que le volume de pentane utilisé pour l'extraction du résidu après évaporation du mélange réactionnel est primordial. La comparaison des essais 5 et 6 est significative; en effet, le rendement passe de 43% à 78% en doublant de volume. Par ailleurs, la durée de la réaction et de l'extraction joue également un rôle (comparaison des essais 6 à 10). Un rendement de l'ordre de 90% peut être obtenu pour un produit recristallisé une ou deux fois (essais 9 et 10).

TABLEAU 2

Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther à -5 °C.

(Méthode 1)

Analyses après hydrolyse acide du solide en sol. dans le pentane valeurs globales déterminées sur la base d'un aliquot d'environ 1,5 mmole.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>Conditions expérimentales</u>										
(C ₆ H ₁₁) ₂ Mg	128	140	136	141	151	124	131	147	126	83,4
en sol. ds éther	500	600	700	750	700	750	750	750	750	600
ZrCl ₄ solide	64	70	68	70	76	62	65	73	63	42
durée agitation à -5 °C	240	240	240	240	240	240	240	240	300	360
évaporation éther	90	90	40	70	80	60	60	60	70	60
extraction pentane	650	800	700	900	900	1800	1800	1800	1900	1900
durée extraction	50	80	70	80	120	120	120	130	150	180
nbre de recristallisations	3	3	3	2	2	2	2	1	1	2
<u>Analyses</u>										
Zr ⁴⁺	11,3	28	11	21	33	48,5	55	57	57	37
Mg ²⁺	2	5	0,8	0,6	0	0,6	0,9	1	0	0,2
Cl ⁻	3,5	7	5,0	0,6	0	0	0,4	1,5	0	0
cyclohexane	—	114	44,2	83,4	134	191	225	239	225	150
cyclohexène	—	0	0	0	0	0,5		0,9	0	0
cyclohexane-cyclohexène/Zr ⁴⁺	—	4,07	4,02	3,97	4,06	3,93	4,09	4,17	3,95	4,05
Rendement	18%	40%	16%	30%	43%	78%	84%	78%	90%	88%

4.2 Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium en milieu apolaire (Méthode II)

=====

Précédemment Jacot-Guillarmod, Tabacchi & Porret [6] avait montré qu'il était possible de préparer du tétrabenzyltitane par action du tétrachlorure de titane sur le diorganomagnésien, en milieu apolaire (pentane) en présence de six équivalents d'éther par équivalent de titane. Cette méthode présentait l'avantage d'insolubiliser le chlorure de magnésium formé et de limiter ainsi son influence négative ¹⁾. Cette méthode avait d'ailleurs trouvé une application heureuse dans la synthèse du tétrabenzylvanadium par Ibekwe & Myatt [27] et dans la synthèse du tétracyclohexyltitane par Weber, Porret & Jacot-Guillarmod [12]. Dans sa thèse présentée à l'Université de Neuchâtel, Porret [21] a mentionné cette méthode pour la synthèse du tétrabenzylzirconium et du tétracyclohexylzirconium. Toutefois, les rendements obtenus sont faibles de l'ordre de 10 à 15%.

Nous avons amélioré d'une part le rendement par augmentation de la durée de la réaction et d'autre part la pureté du tétracyclohexylzirconium en évaporant totalement sous vide les solvants (pentane et éther) et en extrayant uniquement au pentane. Ainsi il nous a été possible de supprimer presque entièrement le chlorure de magnésium ce qui n'était pas le cas dans le produit obtenu par Porret.

1) Influence négative relevée encore par Meyer & Jacot-Guillarmod [14]

Les rendements restent faibles, de l'ordre de 40%, probablement en raison de l'insolubilité du tétrachlorure de zirconium dans le pentane [28]. Seul l'apport de l'éther permet de le solubiliser en partie, en formant probablement le complexe tétrachlorure de zirconium-éther. A relever que ce dernier complexe serait moins stable que son équivalent avec le tétrachlorure de titane [29]. L'éther disponible servira donc à solubiliser d'une part le diorganomagnésien, mais aussi le chlorure de magnésium.

Dans le cas de la mise en oeuvre du tétrachlorure de titane, deux équivalents d'éther servent à la formation du complexe octaédrique labilisant ainsi les liaisons titane-chlore [30]. Les équivalents d'éther restant se fixent vraisemblablement sur les deux équivalents de diorganomagnésien.

Les conditions expérimentales des essais effectués se trouvent dans le tableau 3. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

TABLEAU 3

Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium en présence de six équivalents d'éther par équivalent de zirconium en milieu apolaire.

(Méthode II)

Analyses après hydrolyse acide du solide en sol. dans le pentane valeurs globales déterminées sur la base d'un aliquot d'environ 1,5 mmole.

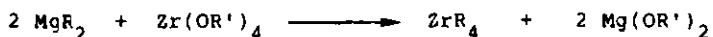
Essais		11*	12	13	14
<u>Conditions expérimentales</u>					
$(C_6H_{11})_2Mg$	(mmoles)	118	133	125	113
en suspension ds pentane	(ml)	700	750	700	700
$(C_6H_5)_2O$	(mmoles)	348	390	372	336
$ZrCl_4$ solide	(mmoles)	58	65	62	56
durée agitation	(heures)	15	20	20	30
évaporation éther	(min)	70	60	55	70
extraction pentane	(ml)	—	1900	1900	1900
durée extraction	(min)	—	120	150	180
température	(°C)	-15	-15	-5	-5
nbre de recristallisations		3	3	2	2
<u>Analyses</u>					
Zr^{4+}	(ions/mg)	6	22	25	23
Mg^{2+}	(ions/mg)	0,1	0,7	0	0,2
Cl^-	(ions/mg)	0,5	0	0	0
cyclohexane	(mmoles)	27	85	98	95
cyclohexène	(mmoles)	0,5	0	0	0
cyclohexane-cyclohexène/ Zr^{4+}		4,42	3,86	3,92	4,13
Rendement		10%	34%	40%	41%

*) méthode décrite par Porret [21]

4.3 Alkylation d'un tétraalcoxyde de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther (Méthode III)

=====

La troisième méthode consiste donc en l'alkylation d'un alcoxyde de zirconium par un diorganomagnésien. Le procédé évite la formation d'halogénure de magnésium.



Bien que cette méthode se soit révélée excellente pour la préparation du tétracyclohexyltitane d'une bonne pureté [12], [13], il ne nous a pas été possible de l'appliquer aussi heureusement dans notre cas. En effet, malgré de nombreuses recristallisations, le tétraorganozirconium contient toujours des quantités appréciables ~10-20 % d'alcoolate de magnésium.

Nous avons mis en oeuvre le tétrapropoxyde de zirconium, alors que Weber, Porret & Jacot-Guillarmod [12] ou Meyer & Jacot-Guillarmod [13] utilisaient le tétrabutoxyde de titane. Cette différence est certainement fondamentale car des essais de solubilité dans le pentane à -30 °C ont montré que le dibutoxymagnésium est peu soluble, le diéthoxymagnésium l'étant nettement plus [31]. L'utilisation du tétrabutoxyde de zirconium eut été préférable; ce dernier n'étant pas un produit du commerce, nous avons renoncé à poursuivre notre approche par cette voie, cela d'autant plus que la méthode I (cf. 4.1) est d'un excellent rendement.

Le tableau 4 résume les conditions expérimentales. Pour les détails pratiques se référer à la partie expérimentale.

TABLEAU 4

Alkylation du tétrapropoxyde de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther à -5 °C.

(Méthode III)

Analyses après hydrolyse acide du solide en sol. dans le pentane valeurs globales déterminées sur la base d'un aliquot d'environ 1,5 mmole.

Essais		15	16	17	18	19
<u>Conditions expérimentales</u>						
(C ₆ H ₁₁) ₂ Mg	(mmoles)	127	140	145	108	103
en sol. ds éther	(ml)	500	600	700	500	500
Zr(OPr) ₄	(mmoles)	64	70	72	53	50
en sol. ds éther	(ml)	100	80	100	100	120
durée addition	(min)	30	35	30	25	40
durée agitation	(min)	240	240	240	300	350
évaporation éther	(min)	90	110	120	80	70
extraction pentane	(ml)	600	800	800	1600	1900
durée extraction	(min)	50	90	165	180	240
nbre de recristallisations		3	4	3	3	3
<u>Analyses</u>						
Zr ⁴⁺	(ions/mg)	10	4,5	39	34	35
Mg ²⁺	(ions/mg)	6,1	0	4,45	7,5	5,9
cyclohexane	(mmoles)	—	17	156	133	135
cyclohexène	(mmoles)	—	0	0	0,9	1,2
cyclohexane-cyclohexène/Zr ⁴⁺		—	3,78	4,0	3,89	3,82
Rendement		15%	6%	54%	64%	70%

CHAPITRE 5 : IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DU TETRACYCLOHEXYLZIRCONIUM

Lors de chaque synthèse (cf. tableau 2,3,4), nous avons identifié le tétracyclohexylzirconium par hydrolyse du solide blanc obtenu, au moyen d'acide sulfurique. Le zirconium est dosé par titration complexométrique et le reste cyclohexyle, sous forme de cyclohexane, par chromatographie en phase gazeuse. Le rapport RH/Zr est bien de 4. Par ailleurs, nous avons vérifié la pureté en déterminant le résidu en ions Mg^{2+} et Cl^- .

La caractérisation du tétracyclohexylzirconium au moyen de la spectrométrie de résonance magnétique du proton s'est révélée la méthode de choix. En effet, étant donné le caractère photosensible de la molécule et son instabilité thermique, il ne nous a pas été possible de procéder à une étude de structure au moyen de la diffraction de rayons-X.

5.1 Choix du solvant pour la ^1H -RMN

=====

Comme c'est le cas pour la plupart des composés organométalliques à liaisons carbone-métal du type σ , le choix du solvant est limité en raison de la réactivité de la molécule. Parmi les solvants que nous avons testés, nous avons dû en écarter quelques-uns.

Ainsi, le benzène- d_6 n'est pas utilisable à l'état pur en raison de l'impossibilité de travailler à une température suffisamment basse pour écarter tout danger de décomposition. Le mélange avec le sulfure de carbone (proportion 8:2) permet de pallier cet inconvénient. Toutefois, il est apparu que dans une certaine mesure CS_2 réagissait avec ZrCx_4 . Finalement, nous avons retenu le mélange benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (proportion 6:4), mélange inerte et permettant le travail à -15°C . Ces deux solvants sont séchés et distillés sous azote sur LiAlD_4 .

Nous déterminons les déplacements chimiques du mélange par rapport au témoin : TMS, valeurs qui serviront de référence :

p-dioxanne- d_8 : $\delta = 3.46$ ppm

benzène- d_6 : $\delta = 7.26$ ppm

5.2 Interprétation du spectre ^1H -RMN

=====

Quelles que soient les méthodes de synthèse du tétracyclohexylzirconium, les spectres ^1H -RMN des produits finals sont identiques (cf. fig. 1-3).

Figure 1 : Spectre de ZrCx_4 préparé selon la méthode I.
Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .

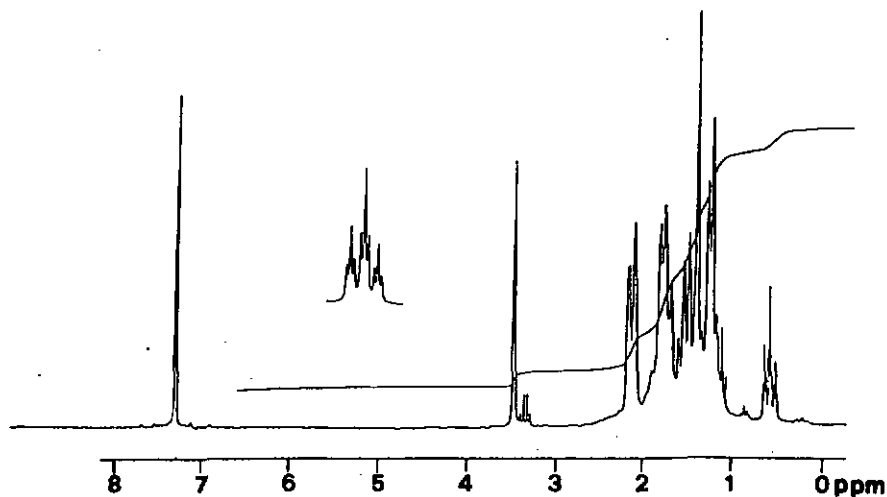


Figure 2 : Spectre de ZrCx_4 préparé selon la méthode II.
Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .

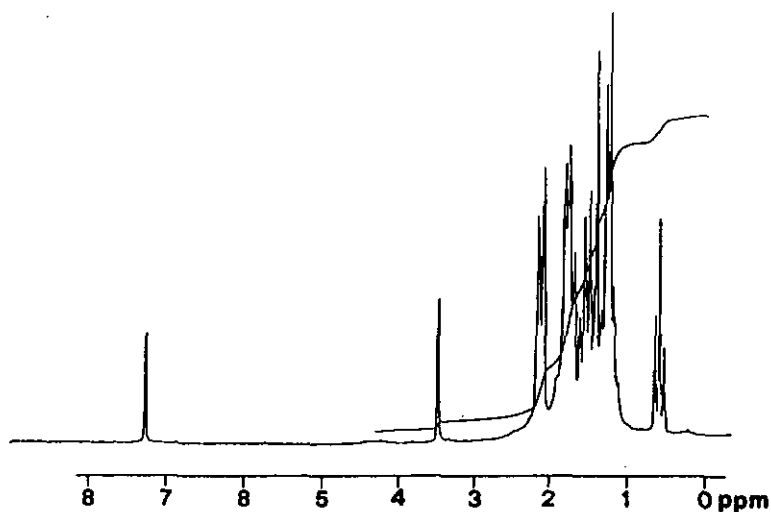
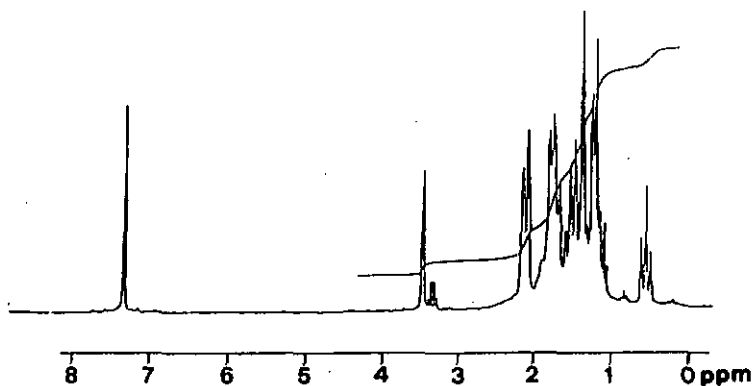


Figure 3 : Spectre de ZrCx_4 préparé selon la méthode III.
Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .



Les différents déplacements chimiques sont groupés dans le tableau 5 ci-après :

TABEAU 5 : Déplacements chimiques des protons du spectre ^1H -RMN 200 MHz du tétracyclohexylzirconium (cf. fig.1). Solvant benzène- d_6 /p-dioxane- d_8 (proportion 6/4), à -15°C .

$\delta(\text{ppm})$	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons	Couplages
0,60	Zr-CH ₂	txt	4	$J_{aa} = 15\text{Hz}$ $J_{ae} = 5\text{Hz}$
1,08-1,46	protons cyclohexyles	m	24	
1,66-2,05	C ₃ à C ₅			
1,51-1,58	protons cyclohexyles C ₂ et C ₆ axiaux	m (large)	8	
2,13-2,20	protons cyclohexyles C ₂ et C ₆ équatoriaux	m (large)	8	

On relève notamment un signal intéressant correspondant au triplet centré à $\delta = 0.60$ ppm. Celui-ci est formé à son tour de trois triplets, il est attribuable au proton fixé sur le carbone C₁, c'est-à-dire au carbone de la liaison avec le métal. Nous verrons par la suite qu'en considérant les constantes de couplages avec les protons adjacents, nous aboutissons à un signal identique.

Les signaux se situant entre $\delta = 1,08-1,46$ et $1,66-2,05$ ppm correspondent aux protons portés par les carbones C_3 à C_5 . Il n'est pas possible d'attribuer les pics d'une façon précise.

Nous observons aussi un multiplet large centré à $\delta = 1,55$ ppm attribuable aux protons C_2 et C_6 en position axiale.

Finalement les signaux à $\delta = 2,13$ ppm et $2,20$ ppm se présentent sous forme d'un multiplet. Nous assignons ces derniers aux protons fixés sur les carbones C_2 et C_6 en position équatoriale.

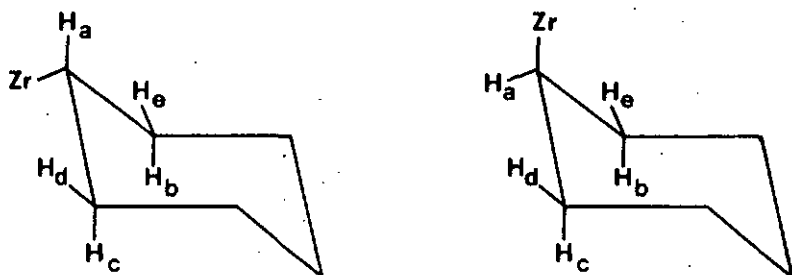
Nous verrons plus loin que l'attribution des signaux aux différents protons est confirmée par double irradiation (cf. 5.2.2).

Le proton fixé sur le carbone C_1 peut se trouver soit en position axiale soit en position équatoriale. Il est important de considérer ces deux cas du point de vue théorique, afin d'établir une comparaison avec le résultat expérimental.

5.2.1 Considérations théoriques sur le proton C_1 en position axiale ou équatoriale

Nous reproduisons dans la figure 4 les deux situations possibles.

Figure 4 : Proton C_1 en position axiale ou équatoriale.

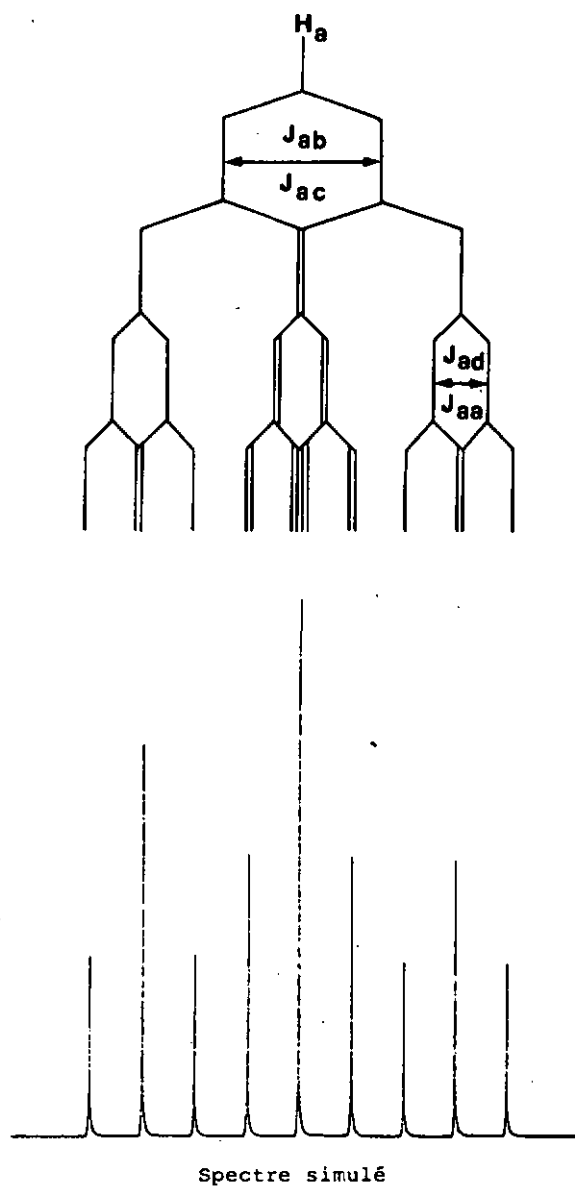


En considérant les constantes de couplages [32] du proton H_a avec les protons vicinaux, nous pouvons construire le diagramme de couplages qui nous permettra de visualiser le spectre théorique pour les deux cas.

Le proton H_a en position axiale est couplé d'une part avec deux protons axiaux (H_b et H_c) dont la constante de couplage est d'environ 15 Hz et d'autre part avec deux protons équatoriaux (H_d et H_e) dont la constante de couplage est d'environ 5 Hz.

Nous aboutissons donc au diagramme qui est reproduit dans la figure 5.

Figure 5 : Diagramme de couplages de H_a axial.



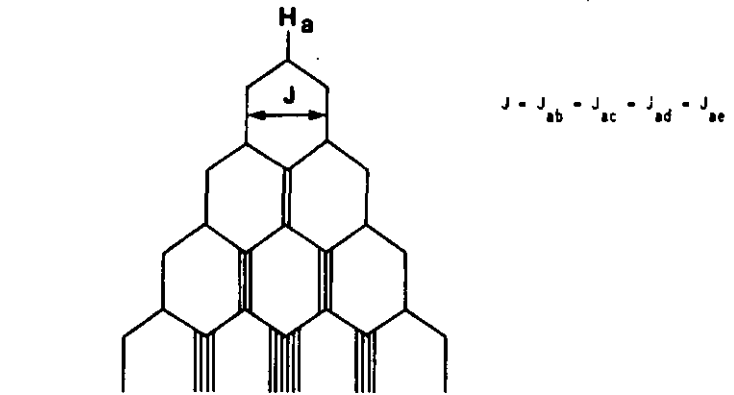
La simulation du spectre a été faite avec les constantes de couplages suivantes :

$$\begin{array}{lll} J_{(a,b)} = 15 \text{ Hz} & J_{(b,c)} = 15 \text{ Hz} & J_{(c,b)} = 15 \text{ Hz} \\ J_{(a,c)} = 15 \text{ Hz} & & \\ J_{(a,d)} = 5 \text{ Hz} & & \\ J_{(a,e)} = 5 \text{ Hz} & & \end{array}$$

Nous obtenons comme spectre simulé un triplet de triplets dont le rapport de l'intensité du signal est de 1/2/1.

Dans le cas où le proton H_a est en position équatoriale, nous avons un couplage axial-équatorial et un couplage équatorial-équatorial dont les constantes de couplages ont une valeur d'environ 7 Hz. A partir de ces données, nous établissons le diagramme de couplage qui est reproduit dans la figure 6.

Figure 6 : Diagramme de couplages de H_a équatorial.



Spectre simulé

La simulation du spectre a été réalisée avec les constantes de couplages suivantes :

$$\begin{aligned} J_{(a,b)} &= 7,5 \text{ Hz} & J_{(b,c)} &= -15 \text{ Hz} & J_{(c,b)} &= -15 \text{ Hz} \\ J_{(a,c)} &= 7,5 \text{ Hz} \\ J_{(a,d)} &= 7,5 \text{ Hz} \\ J_{(a,e)} &= 7,5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

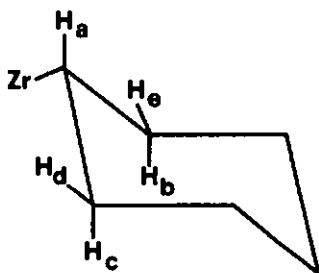
D'après le spectre simulé, le proton H_a en position équatoriale donne un quintuplet dont le rapport d'intensité est 1/4/6/4/1.

Les figures 5 et 6 conduisent à deux spectres différents dépendant de la position axiale ou équatoriale du proton H_a . La comparaison des spectres simulés, obtenus à partir des constantes de couplages, et du spectre expérimental de ZrC_x_4 (cf. figure 1) montre que le proton H_a se trouve en position axiale. En effet, le spectre expérimental présente un triplet de triplets dont le rapport d'intensité est de 1/2/1, cette situation coïncide exactement avec le proton en position axiale. Ce résultat était prévisible car le métal étant plus volumineux, l'encombrement stérique est ainsi moindre.

5.2.2 Etude du tétracyclohexylzirconium par double irradiation

Nous avons étudié le tétracyclohexylzirconium par double irradiation afin de vérifier l'hypothèse énoncée ci-dessus.

A cet effet, nous avons irradié sélectivement les protons du tétracyclohexylzirconium afin de démontrer les couplages qui existent entre eux. Pour cela nous nous référons au modèle suivant :



En irradiant H_d et H_e à $\delta = 2,17$ ppm, nous éliminons le couplage H_d-H_a et H_e-H_a . Il ne reste donc que le couplage H_a-H_b et H_a-H_c observable facilement car le signal à $\delta = 0,60$ ppm sous forme de triplet de triplets se simplifie en un seul triplet dont la constante de couplage est égale à celle de protons vicinaux en position axiale-axiale (cf. figure 7a). Nous attribuons donc le signal à $\delta = 2,13$ et $2,20$ ppm aux protons H_d et H_e se trouvant en position équatoriale.

Lorsqu'on irradie H_b et H_c à $\delta = 1,55$ ppm on élimine les couplages H_b-H_a et H_c-H_a . Il ne reste donc que le couplage H_a-H_e et H_a-H_d . En effet, le signal à $\delta = 0,60$ ppm change d'aspect il passe d'un triplet de triplets à une bosse. Nous attribuons cette mauvaise résolution au fait que l'irradiation trop puissante de H_b et H_c a affecté H_d et H_e (cf. figure 7b). Le signal à $\delta = 1,51$ et $1,58$ ppm correspond aux protons H_b et H_c se trouvant en position axiale.

Finalement, nous irradiions H_a à $\delta = 0,60$ ppm et constatons la modification de deux signaux.

Premièrement, le signal à $\delta = 2,13$ et $2,20$ ppm correspondant aux protons H_d et H_e est simplifié, c'est-à-dire que nous avons la disparition du petit couplage (5Hz). Il ne reste plus que le couplage des protons H_d et H_c avec les protons portés par les carbones C_3 et C_5 .

Deuxièmement, le signal à $\delta = 1,51$ et $1,58$ ppm a changé d'aspect. D'une part, nous voyons apparaître un décrochement sur le pic à $\delta = 1,51$ ppm qui correspond sans doute à l'élimination du couplage H_a-H_b et H_a-H_c d'où la simplification du doublet large en un singulet et d'autre part l'intensité du signal est amoindrie bien qu'il reste toujours le couplage initial. Cela est certainement dû au fait que les protons H_b et H_c sont aussi couplés avec les protons portés par les carbones C_3 et C_5 (cf. figure 7c).

Ces résultats confirment les attributions des protons H_b , H_c , H_d et H_e que nous avons effectuées auparavant.

Nous reportons dans la figure 7 les spectres obtenus par double irradiation ainsi que le spectre non découplé du tétracyclohexylzirconium.

Figure 7 : Etude de ZrCx_4 par double irradiation

Figure 7a

Irradiation de H_d et H_e
à $\delta = 2,17$ ppm

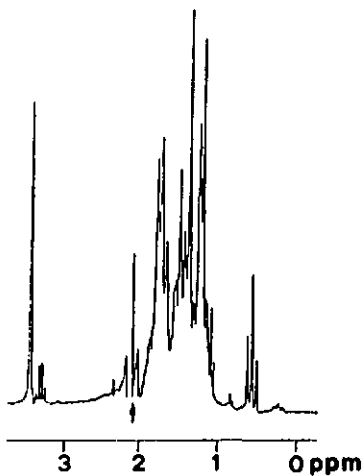


Figure 7b

Irradiation de H_b et H_c
à $\delta = 1,55$ ppm

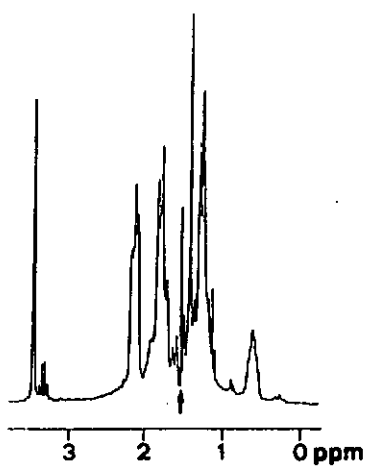
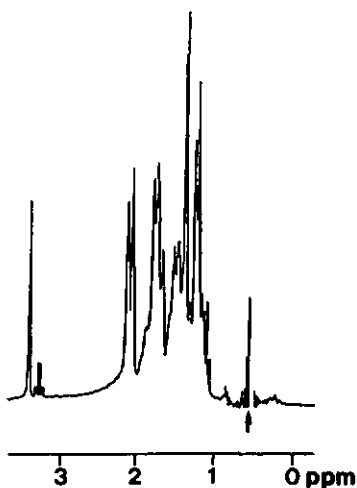
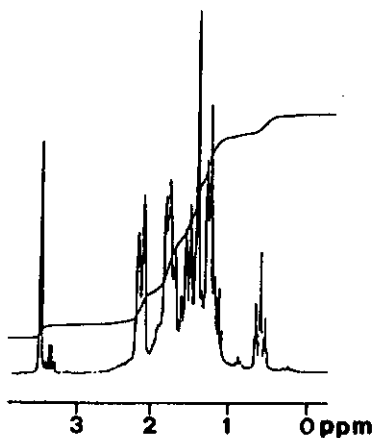


Figure 7c

Irradiation de H_a
à $\delta = 0,60$ ppm



Spectre non découplé



D'après les résultats obtenus par double irradiation nous confirmons l'attribution du signal à $\delta = 0,60$ ppm au proton en position axiale porté par le carbone C_1 , du signal à $\delta = 1,51$ et $1,58$ ppm aux protons C_2 et C_6 en position axiale et celle du signal à $\delta = 2,13$ et $2,20$ ppm aux protons C_2 et C_6 en position équatoriale.

Par rapport au cyclohexane ($\delta = 1,44$ ppm), on note un déplacement vers les champs forts du proton C_1 . La différence est de $0,8$ ppm. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que le métal va induire des électrons vers le carbone C_1 .

Les quatre groupes cyclohexyles sont fixés de façon équivalente autour du métal car sinon nous aurions des déplacements chimiques différents pour les protons fixés en C_1 .

La conformation des restes cyclohexyles est certainement du type chaise. La conformation bateau est énergiquement défavorable [33] .

5.3 Comparaison du tétracyclohexyltitane et du tétracyclohexylzirconium

=====

Le tétracyclohexyltitane a été synthétisé par Weber, Porret & Jacot-Guillarmod 12 et par Meyer [66]. Le produit se présente sous forme de petits cristaux jaunes.

Nous reproduisons dans la figure 8 le spectre RMN du tétracyclohexyltitane.

Figure 8 : A) Spectre ^1H -RMN de $\text{TiC}_6\text{H}_{11}_4$ à 200 MHz, toluène- d_8 à -40°C .

B) Irradiation à $\delta = 2,38$ ppm.

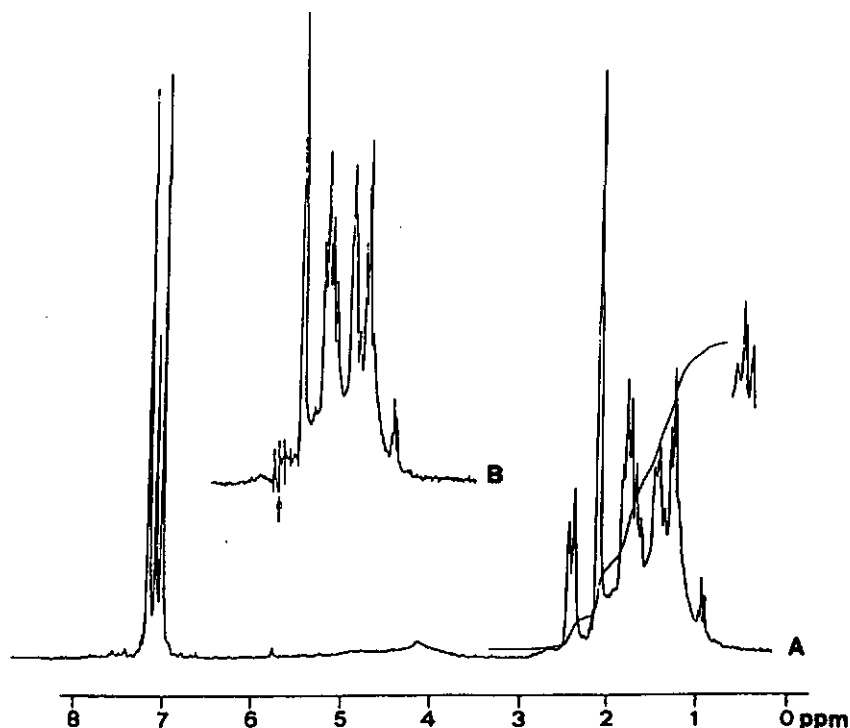


TABLEAU 6 : Déplacements chimiques des protons du spectre $^1\text{H-RMN}$ du tétracyclohexyltitane (cf. figure 8A). Solvant toluène- d_8 , à -40°C .

$\delta(\text{ppm})$	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons
0,95	Zr-CH 	txt	4
1,1-1,9	protons cyclohexyles	"	32
2,35-2,41	protons cyclohexyles C_2 et C_6 équatoriaux	"	8

Le spectre de TiCx_4 (cf. figure 8A) a la même allure que celui du ZrCx_4 (cf. figure 1).

En passant du titane au zirconium, nous observons un déplacement des protons vers les champs forts, il est de l'ordre de 0,25 ppm.

Le signal à $\delta = 0,95$ ppm de TiCx_4 en forme de triplet avait été attribué par Meyer [66] comme appartenant aux signaux des protons cyclohexyles C_2 à C_6 .

Le signal mieux résolu à $\delta = 0,60$ ppm en forme de triplet de triplets pour le ZrCx_4 , nous a permis de rectifier l'attribution des signaux pour le tétracyclohexyltitane faite par Meyer [66].

En effet, par double irradiation (cf. figure 8B), nous avons attribué d'une part le signal à $\delta = 0,95$ ppm au proton porté par le carbone lié au métal et d'autre part les signaux à $\delta = 2,35$ et $2,41$ ppm aux protons C_2 et C_6 en position équatoriale.

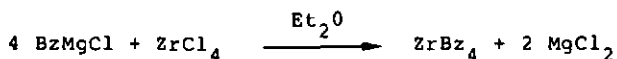
La stabilité de TiC_x_4 est inférieure à celle de ZrC_x_4 , par contre ce dernier est photosensible.

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE ET ANALYSES DU TÉTRABENZYLZIRCONIUM

6.1. Synthèse du tétrabenzylzirconium

=====

Zucchini & coll. [17] ont synthétisé pour la première fois le tétrabenzylzirconium en appliquant la méthode suivante :



Une variante de ce procédé a été utilisée par Porret [21] , lequel met en jeu le diorganomagnésien. Les rendements obtenus en produit pur sont de l'ordre de 75 %. Porret a également essayé la méthode de synthèse en milieu apolaire en présence de six équivalents d'éther [21] . Cette dernière n'aboutit qu'à de faibles rendements.

Dans notre cas, nous procédons d'une manière analogue à la première méthode de Porret mentionnée ci-dessus. elle consiste donc en l'alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dibenzylmagnésium dans l'éther.

Le tableau 7 regroupe les conditions expérimentales et les analyses des différents essais. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

TABLEAU 7

Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dibenzylmagnésium dans l'éther.

Analyses après hydrolyse acide du solide en solution dans le benzène ou le toluène. Valeurs globales déterminées sur la base d'un aliquot d'environ 2 mmoles.

Essais		20	21	22	23	24	25
<u>Conditions expérimentales</u>							
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Mg	(mmoles)	75	71	69	87	72	51
en sol. ds éther	(ml)	350	400	650	800	600	450
ZrCl ₄ solide	(mmoles)	37	36	34	43	35	25
durée agitation	(min)	270	270	280	240	270	270
évaporation éther	(min)	30	60	100	90	70	50
extraction	(min)	400	700	900	1000	1000	1000
(benzène ou toluène)		benzène	benzène	toluène	toluène	toluène	toluène
température	(°C)	20	20	-5	-5	20	20
nbre de recristallisations		3	3	2	2	3	3
<u>Analyses</u>							
Zr ⁴⁺	(ions/mg)	15	23	29	38	22	17
Mg ²⁺	(ions/mg)	0,1	1	0	5,1	0	0,1
Cl ⁻	(ions/mg)	0	0,5	0	4,6	0	0
toluène	(mmoles)	59	92	-	-	-	-
toluène/Zr ⁴⁺		3,93	4,0	-	-	-	-
Rendement		40%	64%	85%	88%	63%	68%

Pour les essais 22 à 25, le rapport toluène/Zr⁴⁺ n'a pu être déterminé, vu que le produit était en solution dans le toluène.

Dans tous les cas les spectres ¹H-RMN ont été établis (cf. 6.2.1)

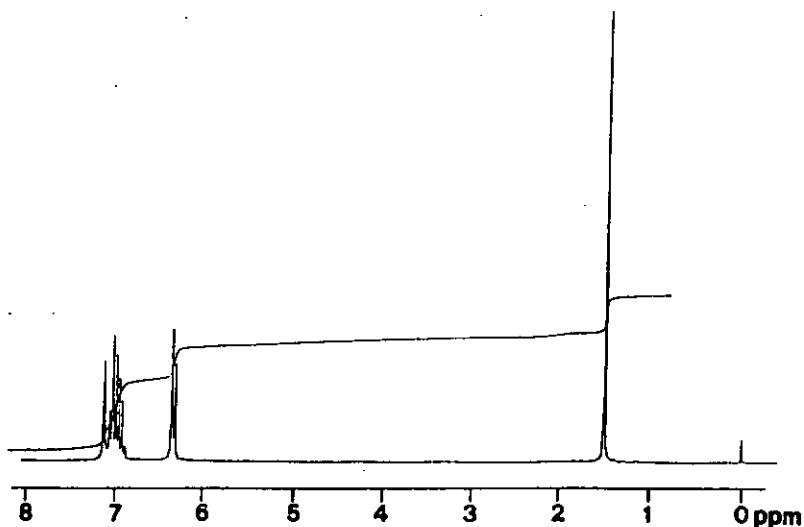
6.2 Analyses du tétrabenzylzirconium

=====

6.2.1 Spectre RMN du tétrabenzylzirconium

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton a été enregistré à 200 MHz dans le benzène. On a pu introduire une référence, dans ce cas le TMS, car le produit est plus stable que le tétracyclohexylzirconium.

Figure 9 : Spectre ^1H -RMN de ZrBz_4 . Solvant benzène- d_6 à 20 °C.



TABEAU 8 : Déplacements chimiques des protons du spectre ^1H -RMN à 200 MHz du tétrabenzylzirconium (cf. figure 9), dans benzène- d_6 , à 20 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons
1,54	Zr-CH ₂ -Ph	s	8
6,39	aromatiques ortho	d	8
7,01	aromatique para et méta	m	12

Les valeurs reportées à 60 MHz pour le tétrabenzylzirconium par Zucchini & coll. [15] montrent des déplacements chimiques différents, pour les protons méthylènes et aromatiques ortho selon les températures auxquelles les spectres ont été effectués. En effet dans le toluène- d_8 , à une température de 30 °C, ils obtiennent les valeurs suivantes :

δ (CH ₂)	:	1,44 ppm
δ (ortho)	:	6,36 ppm
δ (para + méta)	:	7,0 ppm

et à une température de -60 °C, également dans le toluène- d_8 , les données suivantes sont reportées :

δ (CH ₂)	:	1,3 ppm
δ (ortho)	:	6,16 ppm
δ (para + méta)	:	7,0 ppm

La grande influence de la température sur le spectre RMN du tétrabenzylzirconium nous incite à penser que l'interaction entre le métal et le cycle aromatique est relativement faible.

L'abaissement de température provoque le déplacement vers des champs forts des protons méthylènes et aromatiques ortho, donc il rompt certainement l'aromaticité et ainsi les charges sont mieux localisées.

Porret [2] a également reporté les valeurs pour le tétrabenzylzirconium. Le spectre a été effectué à 60 MHz dans le benzène-d₆ à 20 °C.

δ (CH ₂)	: 1,57 ppm
δ (ortho)	: 6,40 ppm
δ (para + méta)	: 7,08 ppm

La comparaison avec le tétrabenzyltitane, que nous discuterons plus loin (cf. 6.2.3), sera intéressante à plus d'un point. Pour l'instant nous nous limitons à relever la grande similitude des spectres ¹H-RMN des deux produits. Zetta & Gatti [34] ont publié les données concernant le spectre ¹³C-RMN du tétrabenzylzirconium et titane. La position des signaux mentionnés pour les carbones des groupes méthylènes sont fortement déplacés par rapport au groupe méthyle du toluène. Les auteurs attribuent ce phénomène au fait qu'il existe une interaction électronique entre le métal et le cycle aromatique.

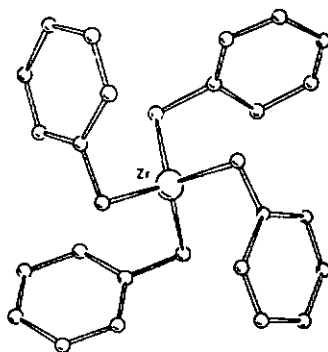
Cette interaction a été mise en évidence par la détermination de la structure du tétrabenzylzirconium à l'aide d'une analyse aux rayons-X. Elle a été faite par Davies & coll. [18] Cette analyse, faite à -40 °C, montre que le zirconium est lié aux restes benzyles essentiellement par des liaisons σ .

La distance Zr-C varie peu, elle est comprise entre 2,23 et 2,29 Å. Les carbones du groupe benzyle sont à peu près coplanaires.

Les angles C-Zr-C se situent entre 94° et 122° . Les groupes benzyles sont perpendiculaires à la liaison correspondante Zr-C, en effet les valeurs des angles Zr-C-C oscillent entre 85° et 101° . Ces dernières montrent une importante déviation par rapport à la valeur tétraédrique, c'est-à-dire 109° . Cela suppose une interaction entre les orbitales vides du métal et les électrons π des cycles aromatiques.

La structure du tétrabenzylzirconium, reproduite dans la figure 10, est un tétraèdre déformé.

Figure 10 : Structure de ZrBz_4 cristallin selon Davies & coll. [18]



6.2.2 Spectre de masse du tétrabenzylzirconium

Pour notre part, nous avons essayé d'effectuer le spectre de masse du tétrabenzylzirconium. Pour cela nous opérons sous atmosphère d'argon et à l'abri de la lumière.

La figure 11 reproduit le spectre de masse de ZrBz_4 .

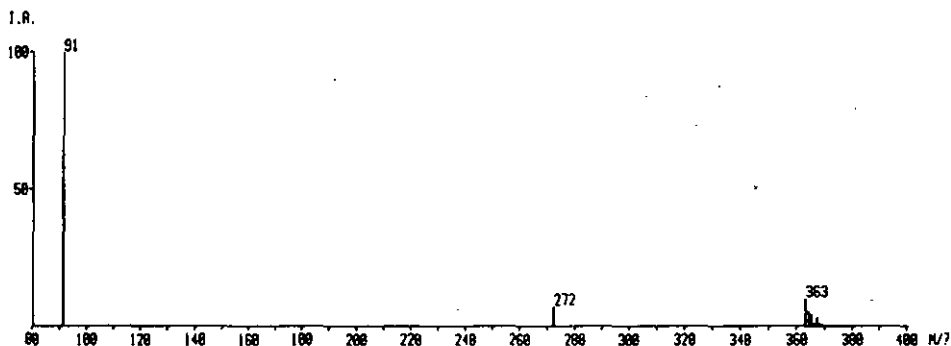
Figure 11 : Spectre de masse de ZrBz_4

Introduction directe

Programmation de température 20 °C - 250 °C.

Température de la source 200 °C.

Ionisation par impact électronique.

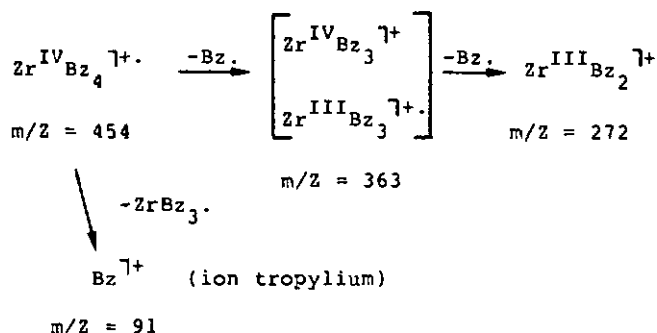


Dans le spectre masse, nous nous attendions à obtenir le pic de la masse moléculaire à $m/Z = 454$, malheureusement nous ne l'observons pas, par contre nous remarquons la présence du pic $m/Z = 363$, qui correspond au pic de fragmentation $M^+ - 91$.

Il est bien connu que le comportement des composés organo-métalliques vis-à-vis de l'impact électronique est nettement différent de celui des composés organiques classiques [56], vu que le métal est le site préférentiel pour la densité de charge positive.

Ainsi nous pouvons expliquer l'apparition du ion à $m/Z = 272$. Cette masse provient certainement d'un réarrangement du ion tribenzylzirconium ($m/Z = 363$) pour former un ion radical qui pourra à son tour perdre un radical benzyle.

Les fragmentations sont les suivantes :



Nous constatons que l'ion tribenzylzirconium ($m/Z : 363$) est suivi d'une série de pics correspondant certainement à l'abondance isotopique du zirconium.

En effet, le calcul théorique, sur la base de la formule brute $C_{21}H_{21}Zr$ (correspondant à celle du tribenzylzirconium), nous conduit à une abondance isotopique identique à celle obtenue dans le spectre de masse.

Nous reportons dans la figure 12 l'abondance isotopique calculée et trouvée.

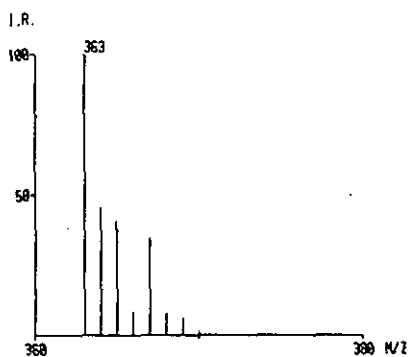
Formule brute = $C_{21}H_{21}Zr$

Proportions isotopiques :

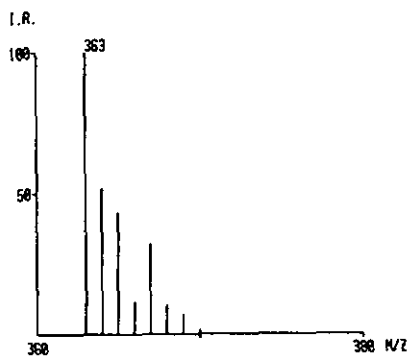
<u>calculées</u>	<u>trouvées</u>
363 = 100%	363 = 100%
364 = 45,71%	364 = 52,60%
365 = 40,83%	365 = 43,35%
366 = 8,46%	366 = 11,50%
367 = 34,60%	367 = 32,36%
368 = 8,08%	368 = 10,40%
369 = 6,24%	369 = 6,93%
370 = 1,30%	370 = 1,73%
371 = 0,13%	371 = -

Figure 12 : Abondance isotopique

calculée



trouvée



Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Thiele & coll. [55] .

6.2.3 Comparaison du tétrabenzyltitane et du tétrabenzylzirconium

Le tétrabenzyltitane a été synthétisé et étudié par Zucchini & coll. [15] et par Jacot-Guillarmod & coll. [6] .

Dans cette comparaison, nous abordons premièrement l'aspect de la stabilité thermique et deuxièmement la structure des composés sur la base des analyses.

Les composés du benzylzirconium montrent une plus grande stabilité thermique que les analogues du titane. Par contre, le tétrabenzylzirconium et ses dérivés sont photosensibles.

A l'état cristallin $TiBz_4$ et $ZrBz_4$ ont les propriétés physiques suivantes :

$TiBz_4$: cristal rouge foncé dont le point de fusion est de 70-71 °C [15] , stable à 0 °C sous azote.

$ZrBz_4$: cristal jaune dont le point de fusion est de 130-131 °C, mesuré dans un tube scellé, stable à 20 °C sous azote et à l'abri de la lumière.

Nous ne constatons aucune décomposition des produits lors du chauffage pour la détermination du point de fusion.

En solution dans le toluène le tétrabenzyltitane est instable à 20 °C. Quant au tétrabenzylzirconium, sa stabilité est de l'ordre de quelques jours en solution dans le toluène à 20 °C.

Afin de pouvoir comparer les spectres ^1H -RMN du TiBz_4 et du ZrBz_4 nous mentionnons les valeurs obtenues par Zucchini & coll. [15] et par Jacot-Guillarmod & coll. [6] , [13] , pour le tétrabenzyltitane.

TABLEAU 9 : Signaux ^1H -RMN (δ -ppm) pour le tétrabenzyltitane

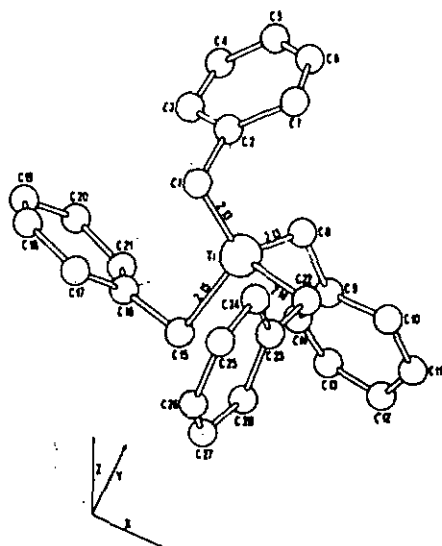
$\text{Ti-CH}_2\text{-Ph}$	ortho	méta+para	solvant	température (°C)	référence
2,79	6,61	7,1	toluène-d8	30	[15]
2,26	6,36	7,0	toluène-d8	-70	[15]
2,63	6,51	7,0	CFCl_3	10	[15]
1,88	6,29	7,2	CFCl_3	-98	[15]
2,83	6,58	7,0	toluène-d8	37	[6]
2,65	6,55	6,95;7,08	toluène-d8	-20	[13]

En comparant le spectre ^1H -RMN du TiBz_4 et du ZrBz_4 , nous remarquons une différence fondamentale qui se situe au niveau des protons méthylènes. En effet, nous constatons un déplacement vers des champs plus forts pour le tétrabenzylzirconium. La différence est d'environ 1,1 ppm. Il est normal que cette variation se répercute également sur les protons ortho du cycle aromatique par effet de résonance. Par contre, le déplacement est nettement plus faible, il est de l'ordre de 0,2 ppm.

Cette influence sur le groupe méthylène peut être attribuée au métal. Ce dernier, ayant un rayon atomique d'environ 15% plus grand que le titane, va permettre aux électrons d'être plus facilement délocalisés vers le cycle.

La structure aux rayons-X du tétrabenzyltitane établie par Bassi & coll. [35] (cf. figure 13) et celle du tétrabenzylzirconium (cf. figure 10) montrent une grande similitude.

Figure 13 : Structure du TiBz_4 cristallin selon Bassi & coll [35]



CHAPITRE 7 : APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES ALCOXY-ALKYL-ZIRCONIUM

Notre intérêt s'est essentiellement porté sur les composés possédant des liaisons du type sigma. Les dérivés alcoxy-alkyl-zirconium connus dans la littérature sont peu nombreux.

Nous énumérons ci-après les produits préparés et leurs différentes méthodes de synthèse.

7.1 Alkylation d'un chlorure d'alcoxy-zirconium par un lithien

=====

Weidmann & coll [36] d'une part et Reetz & coll. [37] d'autre part ont préparé in situ plusieurs alcoxy-alkyl-zirconium, en faisant réagir un organolithien et un chlorure d'alcoxy-zirconium :



Le tableau 10 résume les différents produits synthétisés répondant à la formule $\text{R}^2\text{Zr(OR}^1\text{)}_3$.

TABLEAU 10 : Organozirconium synthétisés de formule $R^2Zr(OR^1)_3$

R^1	R^2	référence
CH_3	C_4H_9	[36]
CH_3	$i-C_3H_7$	[37]
CH_3	C_6H_5	[36]
C_4H_9	C_4H_9	[36]
$t-C_4H_9$	C_4H_9	[36]
	C_4H_9	[36]
C_6H_5	C_4H_9	[36]
C_6H_5	C_6H_5	[36]
	C_4H_9	[36]

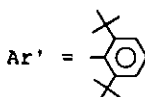
La structure des composés mentionnées ci-dessus n'a jamais été étudiée. Les solutions d'organozirconium sont utilisées comme obtenues pour des réactions de synthèse à l'image des réactifs de Grignard.

7.2 Alcoololyse contrôlée d'un tétraalkylzirconium

=====

Cette méthode a été utilisée avec succès par Lateaky & coll. [38] , [39] pour la synthèse d'un dialcoxy-dialkyl-zirconium.

Les auteurs partent du tétrabenzylzirconium qu'ils font réagir avec un dérivé du phénol. La réaction évolue selon eux par la substitution successive d'un, puis de deux groupes benzyles avec formation de toluène.



Les dérivés mono et dialcoylés du zirconium ont été obtenus et caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton et par diffraction aux rayons-X. La structure de ces composés est monomère, en effet ces produits ne montrent pas de groupes aryloxydes pontés.

La thermolyse de ces composés conduit à la perte d'un équivalent de toluène à 120° C. Nous retrouvons ici le même phénomène que nous avons observé lors du relevé du spectre de masse du tétrabenzylzirconium (cf. chapitre 6).

7.3 Comparaison entre les méthodes de synthèse décrites pour les alcoxy-alkyl-titane et celles pour les dérivés du zirconium.

=====

Les travaux consacrés aux alcoxy-alkyl-titane sont plus nombreux que ceux avec leurs homologues du zirconium.

Le premier composé du titane de ce type a été synthétisé en 1953 par Hermann & coll. [2] , [40] ; en revanche les premières études sur les alcoxy-alkyl-zirconium datent des années 80 [36] .

Les dérivés du titane du type alcoxy-alkyl peuvent être obtenus par six voies de synthèses différentes. Nous les énumérons brièvement ci-après :

- 1) Alkylation d'un tétra-alcoxy-titane par un organo magnésien ou organolithien [2] , [40] .
- 2) Alkylation d'un chlorure d'alcoxy-titane IV également par un organomagnésien ou organolithien. Cette méthode a été passablement utilisée [41] , [42] , [43] [44] , [45] , [46] .
- 3) Réaction d'un tétraalcoxy-titane avec un cétène. Elle consiste à l'insertion d'un cétène dans la liaison titane-oxygène [47] , [48] .
- 4) Réaction d'un chloro-alcoxy-titane avec un ylure phosphoré [49] .

- 5) Alcoolyse contrôlée d'un tétra-alkyl-titane, elle permet de fixer n'importe quel groupe alcoxy sur le titane. Mais elle est limitée par le nombre restreint de composés tétraalkylés du titane accessibles [50] , [12] , [5] , [15] , [51] , [13] , [38] , [39] .
- 6) Alkylation du tétrachlorure de titane par un organolithien [53] . Les auteurs ont préparés les dérivés du titane selon l'équation suivante :



R : -Et, -iPr, -tBu, -CH₂-Ph, -Ph

Les méthodes de synthèse 2) et 5) , les plus utilisées pour l'obtention d'alcoxy-alkyl-titane, ont été appliquées avec succès au zirconium.

CHAPITRE 8 : SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE DERIVES ALCOXY-CYCLOHEXYL-ZIRCONIUM

Nous avons étudié des dérivés dialcoxy-dicyclohexyl-zirconium, qui ont été obtenus sous forme cristalline par alcoolyse contrôlée du tétracyclohexylzirconium à l'aide d'éthanol ou de cyclohexanol. Par ailleurs, nous avons procédé à une alcoolyse progressive en vue d'aboutir à des espèces mono et trialcoylées.

8.1 Dérivés cyclohexyl-éthoxy-zirconium

=====

Le choix de l'éthanol comme agent d'alcoolyse s'imposait puisque la réaction homologue avec le titane a été bien étudiée par Weber, Porret & Jacot-Guillarmod [12] et Neyer & Jacot-Guillarmod [13] .

8.1.1 Synthèse de $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$

A une solution pentanique de tétracyclohexylzirconium, refroidie à -20 ou -5 °C, nous ajoutons deux équivalents d'éthanol dissous dans du pentane. Nous évaporons le solvant et recristallisons le résidu beige dans du pentane à -5 °C. Après filtration (-5 °C), nous refroidissons à -80 °C et après deux jours, des cristaux blancs se forment peu à peu.

Lors du chauffage, pour la détermination de la température de fusion, du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium), nous constatons une décomposition du produit entre 25 et 30 °C,

Le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium) solide est stable plusieurs jours à -5 °C. A -80 °C, on ne constate aucune altération après six mois, en effet les cristaux blancs ne changent pas de couleur.

Nous reportons les données expérimentales dans le tableau 11.

TABLEAU 11

Alcoolyse contrôlée du tétracyclohexylzirconium par l'éthanol . Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans le pentane.

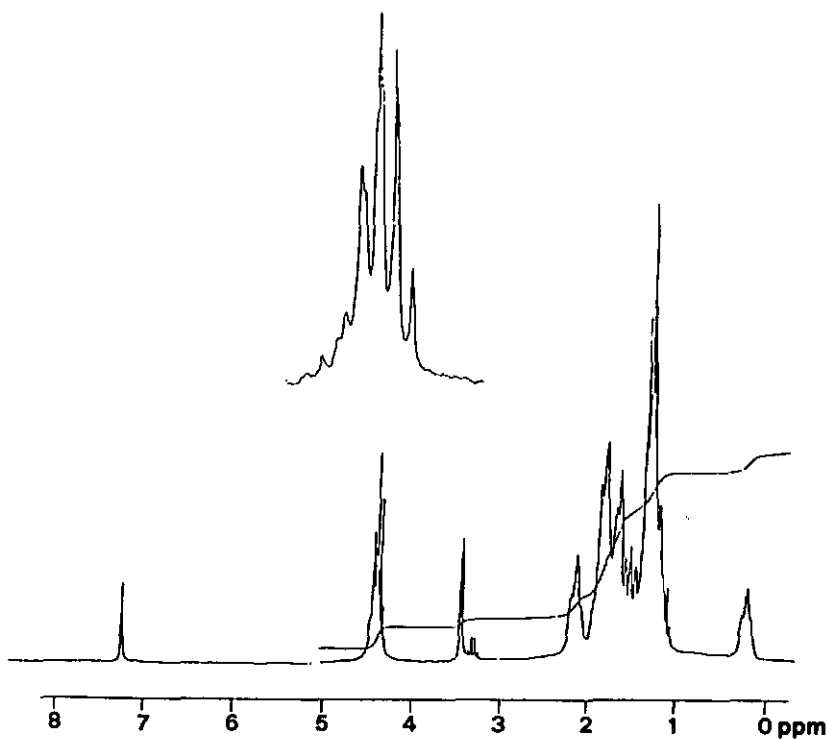
Essais		26	27	28
<u>Conditions expérimentales</u>				
ZrC ₄	(mmoles)	5,5	8,6	7
en sol. ds pentane	(ml)	300	350	400
CH ₃ CH ₂ OH	(mmoles)	11	17,2	14
en sol. ds pentane	(ml)	20	50	40
durée addition	(min)	20	30	20
durée agitation	(min)	70	60	60
évaporation solvant	(min)	35	25	50
température	(°C)	-20	-5	-5
nbre de recristallisations		2	2	3
<u>Analyses</u>				
Zr ⁴⁺	(ions-mg)	3,3	4,1	3,8
cyclohexane	(mmoles)	6,2	7,9	8
éthanol	(mmoles)	5,6	6,3	7,1
cyclohexane/Zr ⁴⁺		1,87	1,92	2,1
éthanol/Zr ⁴⁺		1,7	1,5	1,86
Rendement		60%	48%	54%

Les rendements sont peu influencés par la température de réaction.

8.1.2 Spectre de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$

Nous reportons dans la figure 14 le spectre ^1H -RMN du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium).

Figure 14: Spectre ^1H -RMN à 200 MHz de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$. Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .



Le tableau 12 groupe les données spectrales de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$

TABLEAU 12 : Déplacements chimiques des protons du spectre de la figure 14.

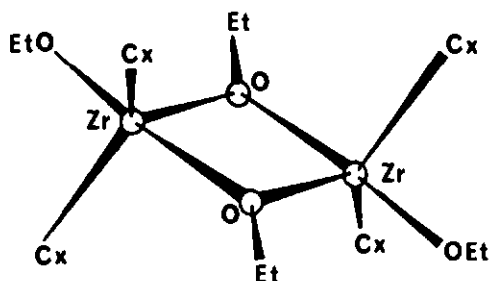
Spectre $^1\text{H-RMN}$ à 200 MHz. Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 , à -15°C .

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons
0,25	Zr-CH $\leq$	t (large)	4
1,38	Zr-O-CH $_2$ -CH $_3$	t	12
1,11-2,08	protons cyclohexyles C $_2$ et C $_6$ axiaux et C $_3$ à C $_5$	m	32
2,21	protons cyclohexyles C $_2$ et C $_6$ équatoriaux	m	8
4,20	Zr-O-CH $_2$ -Me	q	4
4,25	(Zr) $_2$ -O-CH $_2$ -Me	q	4

L'agrandissement (10 Hz/cm) du signal à $\delta = 4,25$ ppm, nous permet de détecter deux quadruplets. Le signal des restes éthoxys étant dédoublé, nous concluons que la structure du composé est dimère.

Dans ce composé le zirconium a un nombre de coordination de cinq. Nous reproduisons dans la figure 15 la structure la plus probable du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium) par analogie à la structure du dibenzyl-diéthoxy-titane [52] (cf. figure 24).

Figure 15 : Structure probable du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium).



Nous constatons qu'il s'agit d'une bipyramide trigonale comportant deux paires de groupes éthoxys, n'ayant pas le même environnement, l'une est pontée et l'autre libre. Cela confirme le dédoublement du signal des protons $\text{Zr-O-CH}_2\text{-Me}$.

Les groupes cyclohexyles se fixent certainement dans le plan de la bipyramide trigonale. En effet, cette structure comporte le moins d'interactions possibles et les angles les plus favorables entre les différents groupes.

Le signal à $\delta = 0,25$ ppm du proton fixé sur le carbone C_1 des restes cyclohexyles est déplacé vers des champs plus forts que celui du tétracyclohexylzirconium. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que l'oxygène donnant des électrons au métal va augmenter la densité électronique sur les restes cyclohexyles. Le signal est aussi moins bien résolu, nous pouvons imaginer un triplet de triplets comme pour le tétracyclohexylzirconium.

8.1.3 Alcoolyse graduelle de ZrCx_4 par l'éthanol

Nous ajoutons progressivement de l'éthanol au tétracyclohexylzirconium pour vérifier la formation du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium), ainsi que pour détecter la présence éventuelle du composé monoéthoxylé et triéthoxylé.

Nous suivons la réaction à l'aide de la résonance magnétique nucléaire du proton.

Figure 16 : Alcoolyse de ZrCx_4 par environ un équivalent d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4) à -15°C .

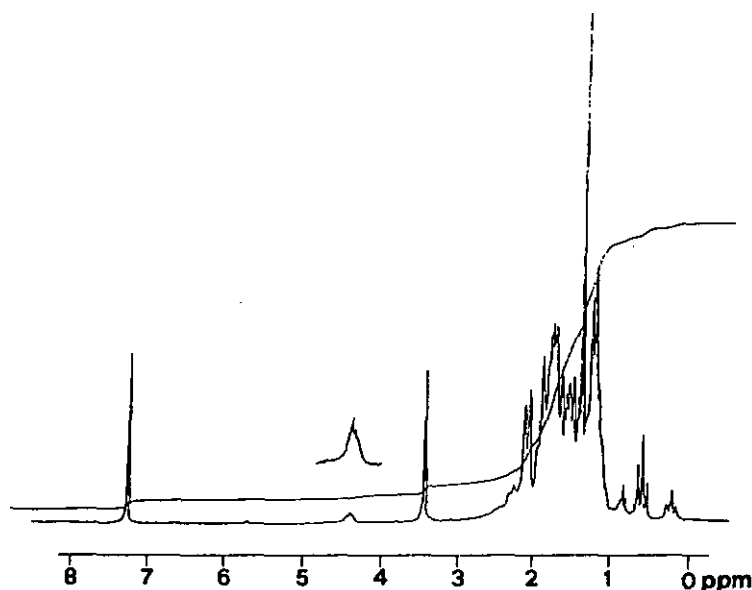


Figure 17 : Alcoolyse de ZrCx_4 par environ 2 équivalents d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .

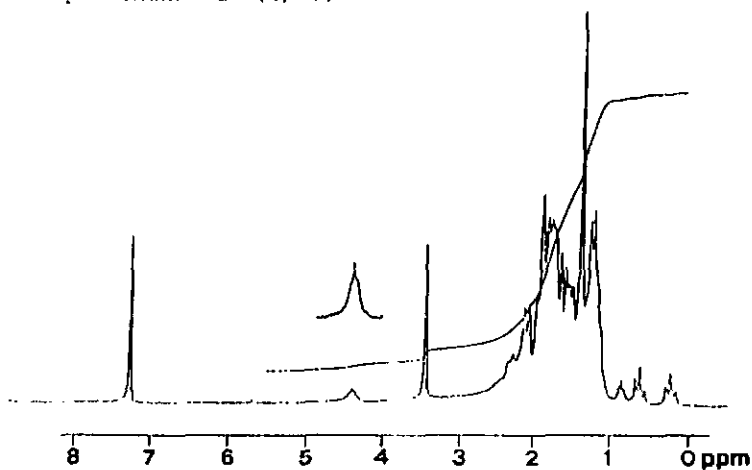
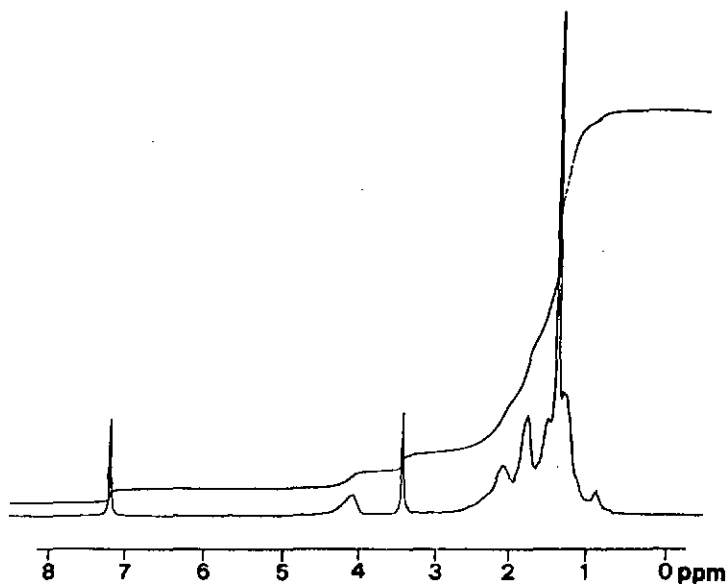


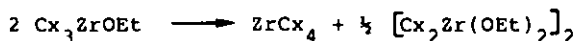
Figure 18 : Alcoolyse du ZrCx_4 par environ 3 équivalents d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .



Lors de l'adjonction d'un équivalent d'éthanol, nous n'observons pas le dérivé monoéthoxylé (cf. figure 16). En effet, le spectre montre la présence de deux produits d'une part le tétracyclohexylzirconium, repérable grâce au signal en forme de triplet de triplets à $\delta = 0,60$ ppm et d'autre part le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium) dont les signaux caractéristiques sont les suivants :

- un triplet de triplets centré à $\delta = 0,25$ ppm correspondant aux protons portés par les carbones des groupes cyclohexyles fixés au métal.
- un quadruplet dédoublé à $\delta = 4,2$ ppm correspondant aux protons méthylènes des groupes éthoxys.

Le composé monoéthoxylé est vraisemblablement instable et évolue rapidement vers le produit diéthoxylé.



Le spectre de la figure 17 représente le composé dialcoxylé.

Après avoir ajouté 3 équivalents d'éthanol (cf. figure 18) nous obtenons un spectre mal résolu qui ne nous permet pas d'observer l'éventuelle formation du composé cyclohexyl-triéthoxy-zirconium. Nous pensons qu'il s'agit de structures polymères pouvant contenir éventuellement le composé monoalkylé ou du tétraéthoxyzirconium.

8.2 Dérivés cyclohexyl-cyclohexyloxy-zirconium

Nous avons fait réagir le tétracyclohexylzirconium avec du cyclohexanol dans le dessein de vérifier le rôle de l'encombrement stérique comme c'est le cas pour le composé homologue du titane. En effet, Meyer [13] a montré que les dérivés des alcools secondaires ont une structure monomère.

Nous verrons en effet que pour les dérivés du zirconium la structure est dimère.

8.2.1 Synthèse de $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2]_2$

Après dissolution à -5 ou -20 °C du tétracyclohexylzirconium dans le pentane, nous ajoutons deux équivalents de cyclohexanol dissous dans le pentane. Après évaporation du solvant sous vide, nous recristallisons le résidu blanc dans un mélange éther/toluène (7/3) à -5 °C.

Nous refroidissons alors la solution à -80 °C et après quelques jours des cristaux blancs apparaissent.

En voulant mesurer le point de fusion du bis(dicyclohexyldicyclohexyloxy-zirconium), nous remarquons que le produit noircit vers 40 °C sans fondre.

Le produit solide montre une stabilité similaire au dérivé éthoxylé (cf. 8.1.1).

Nous reportons les données expérimentales dans le tableau 11

TABLEAU 13

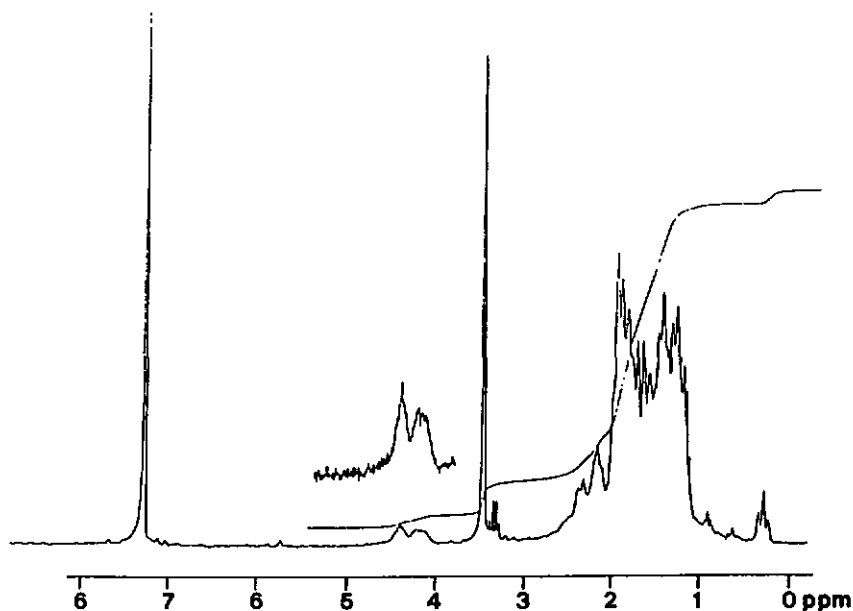
Alcoololyse contrôlée du tétracyclohexylzirconium par le cyclohexanol. Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans un mélange éther/toluène (7/3).

Essais		29	30
<u>Conditions expérimentales</u>			
ZrC _x ₄	(mmoles)	7,09	11,46
en sol. ds pentane	(ml)	400	600
C ₆ H ₁₁ OH	(mmoles)	14,18	22,90
en sol. ds pentane	(ml)	40	50
durée addition	(min)	25	30
durée agitation	(min)	30	90
évaporation solvant	(min)	30	60
température	(° C)	-20	-5
nbre de recristallisations		2	3
<u>Analyses</u>			
Zr ⁴⁺	(ions/eg)	3,0	5,15
cyclohexane	(mmoles)	5,9	9,8
cyclohexanol	(mmoles)	6,3	10,7
cyclohexane/Zr ⁴⁺		1,96	1,91
cyclohexanol/Zr ⁴⁺		2,1	2,07
Rendement		42%	45%

8.2.2 Spectre de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$

Nous reportons dans la figure 19 le spectre ^1H -RMN du bis(dicyclohexyl-dicyclohexyloxy-zirconium).

Figure 19 : Spectre ^1H -RMN à 200 MHz de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$.
Solvant benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .



Nous présentons les données spectrales du $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$ dans le tableau 14.

TABEAU 14 : Déplacements chimiques des protons du spectre de la figure 19. Spectre effectué dans benzène-d6/p-dioxanne-d8 (6/4) à -15 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Intégrale	Couplage
0,25	Zr-CH $\angle$	t (large)	4	$J_{aa} = 13\text{Hz}$
1,06-2,29	1) protons cyclohexyloxys C ₂ à C ₆ 2) protons cyclohexyles C ₂ et C ₆ axiaux et C ₃ à C ₅	m	72	
2,37	protons cyclohexyles C ₂ et C ₆ équatoriaux	m	8	
4,14	Zr-O-CH $\angle$	m	2	
4,38	(Zr) ₂ -O-CH $\angle$	m	2	

Les protons fixés sur le carbone C₁ des groupes cyclohexyles à $\delta = 0,25$ ppm ont un déplacement chimique vers des champs plus forts que pour les mêmes protons du tétracyclohexylzirconium. La différence est de 0,35 ppm. L'explication de ce changement est identique à celle du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium).

Par contre les protons C₂ et C₆ en position équatoriale des groupes cyclohexyles à $\delta = 2,37$ ppm subissent l'influence de champs plus bas. Dans ce cas la différence est plus faible par rapport aux mêmes protons du ZrCx₄, elle est de l'ordre de 0,20 ppm.

De même que pour le produit diéthoxylé, nous constatons le dédoublement du signal à $\delta = 4,14$ et $4,38$ ppm des protons $Zr-O-CH_2$, donc la structure de ce composé est aussi dimère bien que l'alcool soit secondaire.

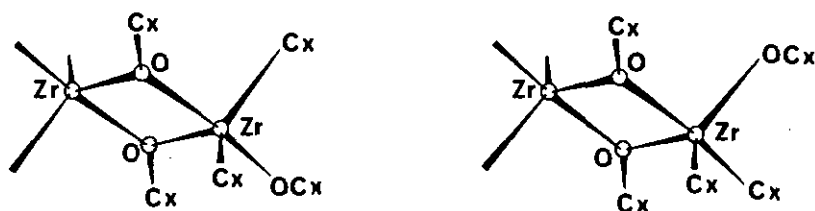
Le signal à $\delta = 4,38$ ppm, correspondant aux groupes cyclohexyloxys pontés, est mieux résolu que celui des groupes cyclohexyloxys libres à $\delta = 4,14$ ppm.

La structure étant semblable à celle du bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium) (cf 8.1.2), nous avons un arrangement autour du zirconium du type bipyramide trigonale.

Les groupes cyclohexyloxys pontés occupent chacun une position axiale et un des trois sommets formant le plan de la bipyramide trigonale.

Les trois positions restantes ne sont pas équivalentes. Donc les groupes cyclohexyloxys non-pontés ont deux possibilités de fixation soit dans l'axe soit dans le plan de la bipyramide trigonale (cf. figure 20). Nous constatons donc que les protons se trouvent dans une situation différente ce qui entraîne certainement une légère variation dans le signal. Pour cette raison nous pensons que le signal à $\delta = 4,14$ ppm est moins bien résolu que celui à $\delta = 4,38$ ppm.

Figure 20 : Structures possibles de $[\text{C}_x\text{Zr}(\text{OC}_x)_2]_2$



8.2.3 Alcoololyse graduelle de $\text{ZrC}_x\text{}_4$ par le cyclohexanol

L'adjonction graduelle de cyclohexanol nous a permis de mettre en évidence les composés mono-, di-, trialcoxylés. Nous avons suivi la réaction par résonance magnétique nucléaire.

Nous reportons respectivement dans les figures 21 à 23 les spectres ^1H -RMN des dérivés mono-, di- et trialcoxylés.

Figure 21 : Alcoolyse de ZrCx_4 par environ 1 équivalent de cyclohexanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .

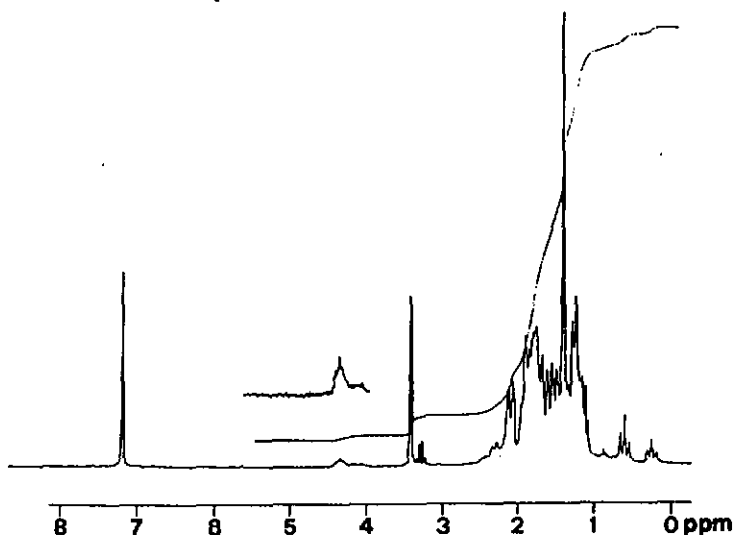


Figure 22 : Alcoolyse de ZrCx_4 par environ 2 équivalents de cyclohexanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15°C .

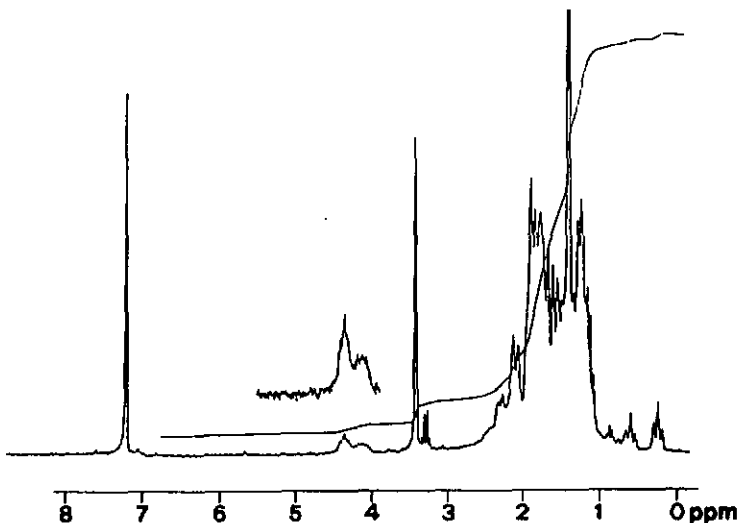


Figure 23 : Alcoolyse de $ZrCx_4$ par 3 équivalents de cyclohexanol. Spectre 1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4), à -15 °C.

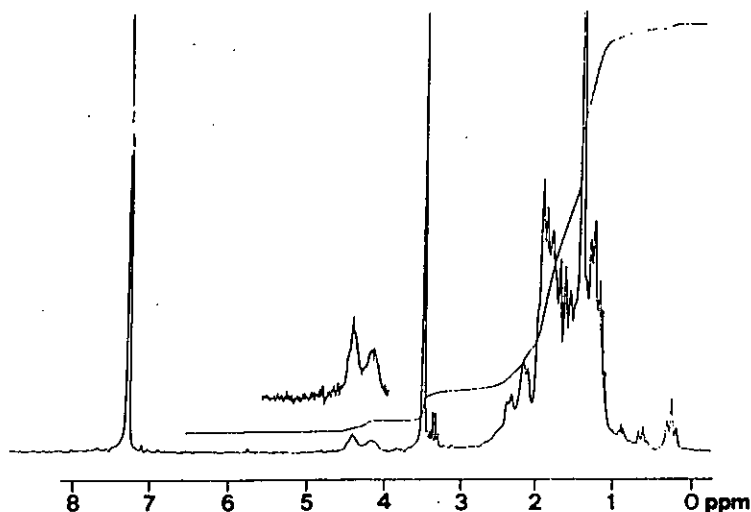


TABLEAU 15 : Attribution des signaux caractéristiques des spectres des figures 21, 22 et 23. Spectre 1H -RMN 200 MHz, benzène- d_6 /p-dioxanne- d_8 (6/4) à -15 °C.

Composés	δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons
$[Cx_3ZrOCx]_2$	0,25	$Zr-CH<$	t(large)	6
	4,38	$(Zr)_2-O-CH<$	"	2
$[Cx_2Zr(OCx)_2]_2$	0,25	$Zr-CH<$	t(large)	4
	4,14	$Zr-O-CH<$	"	2
	4,38	$(Zr)_2-O-CH<$	"	2
$[CxZr(OCx)_3]_2$	0,25	$Zr-CH<$	t(large)	2
	4,14	$Zr-O-CH<$	"	4
	4,38	$(Zr)_2-O-CH<$	"	2

La structure des composés cités dans le tableau 15 est dimère.

En effet, les dérivés di- et tricyclohexyloxys montrent un dédoublement du signal à $\delta = 4,14$ et $4,38$ ppm des protons C_1 des groupes cyclohexyloxys. Cette différence est caractéristique des groupes alcoxy "libres" et "pontés" (cf. figure 22 et 23).

Dans la figure 21 correspondant au composé bis(tricyclohexylcyclohexyloxy-zirconium), nous remarquons la présence d'un seul signal à $\delta = 4,38$ ppm attribué aux protons C_1 des groupes cyclohexyloxys. La structure de ce composé est certainement dimère car le déplacement chimique et la résolution du signal correspondent aux protons pontés.

Les signaux à $\delta = 4,14$ et $4,38$ ppm montrent une résolution différente comme dans le cas de $[C_6H_{11}OZr(C_6H_{11}O)_2]_2$ (cf. 8.2.2).

8.3. Comparaison entre les alcoxy-cyclohexyl-zirconium et les analogues du titane

=====

Meyer & Jacot-Guillarmod [13] ont synthétisés et caractérisés des alcoxy-cyclohexyl-titane. Ces composés ont été préparés par alcoolyse contrôlée du tétracyclohexyltitane.

Comme nous, ils obtiennent avec l'éthanol qu'une seule espèce: le dialcoxy-dicyclohexyl-titane.

Avec le cyclohexanol, ils observent également trois espèces : les dérivés mono-, di- et trialcoxylés.

Les dérivés de l'éthanol ont une structure dimère pour les deux métaux. Par contre les dérivés du cyclohexanol montrent une différence fondamentale du point de vue structural.

En effet, les dérivés du titane sont monomères et ceux du zirconium sont dimères.

Le rayon ionique du zirconium IV est 15% plus volumineux que celui du titane IV, ce qui va influencer les liaisons métal-oxygène.

En effet, la liaison Zr-O a une valeur de 2,1 Å et celle de Ti-O vaut 1,7 Å. Nous avons là certainement l'explication de la différence de structure pour les alcools secondaires.

CHAPITRE 9 : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE DÉRIVÉS ALCOXY-BENZYL-ZIRCONIUM

Par alcoolyse contrôlée à l'aide d'éthanol, d'alcool benzylique, d'isopropanol et de cyclohexanol, nous avons préparé les dérivés dialcoxy-dibenzyl-zirconium correspondants.

L'alcoolyse graduelle en vue de mettre en évidence des espèces mono et trialcoxylées a aussi été entreprise, à l'issue des essais décrits dans le chapitre 8.

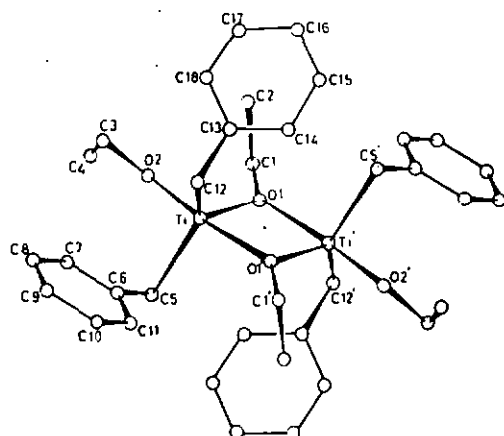
Il est à remarquer que les dérivés alcoxy-benzyl-zirconium doivent être manipulés à l'abri de la lumière, car ils sont tout autant photosensibles que le tétrabenzylzirconium.

9.1 Dérivés éthoxy-benzyl-zirconium

=====

Un homologue avec le titane : le dibenzyl-diéthoxy-titane avait été préparé par Weber, Porret & Jacot-Guillarmod [12] , la structure par diffraction de rayons-X de cette molécule, reportée dans la figure 24, est due à Stoeckli-Evans [52] .

Figure 24 : Structure de $[\text{Bz}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$ selon [52]



9.1.1 Synthèse de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$

A une solution toluénique de tétrabenzylzirconium, refroidie à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, on ajoute lentement deux équivalents d'éthanol.

Après évaporation du solvant, le résidu solide est recristallisé dans de l'éther à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le point de fusion du bis(dibenzyl-diéthoxy-zirconium), effectué en tube scellé et sous argon, se situe entre 5 et $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La stabilité du composé à l'état solide est de l'ordre d'une semaine à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de quelques mois à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. En effet à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ les cristaux blancs brunissent gentiment après une semaine.

Nous reportons dans le tableau 16 les données expérimentales.

TABLEAU 16

Alcoolyse contrôlée du tétrabenzylzirconium par l'éthanol dans le toluène à -5 °C.

Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans l'éther.

Essais		31	32	33
<u>Conditions expérimentales</u>				
ZrBz ₄	(mmoles)	6,24	8,77	7,5
en sol. ds toluène	(ml)	350	400	300
C ₂ H ₅ OH	(mmoles)	12,5	17,5	15
en sol. ds toluène	(ml)	50	60	70
durée addition	(min)	40	35	50
durée agitation	(min)	20	20	20
évaporation solvant	(min)	60	80	55
nbre de recristallisations		3	3	3
<u>Analyses</u>				
Zr ⁴⁺	(ions/mg)	2,62	4,12	4,05
toluène	(mmoles)	5,20	8,3	7,8
éthanol	(mmoles)	4,3	7,0	6,9
toluène/Zr ⁴⁺		1,98	2,01	1,92
éthanol/Zr ⁴⁺		1,64	1,69	1,70
Rendement		42%	47%	54%

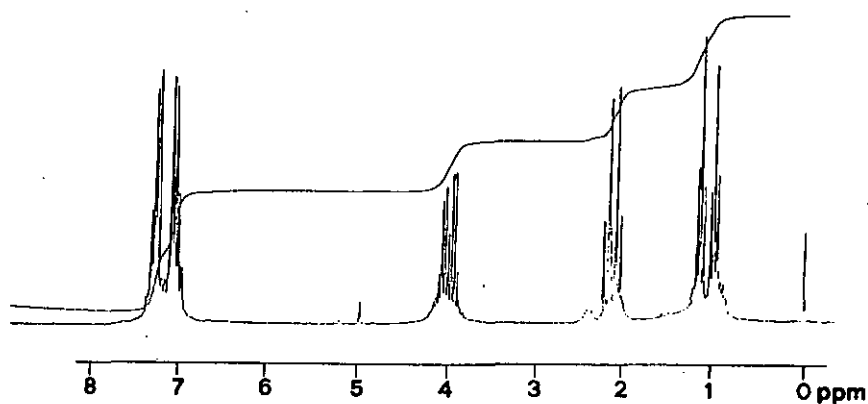
Les rendements sont relativement bas par le fait que nous avons dû recristalliser plusieurs fois le produit avant d'obtenir des cristaux blancs. Nous avons dosé l'éthanol dans la phase aqueuse¹⁾ après extraction de la phase organique, d'où un rapport éthanol/Zr⁴⁺ inférieur à 2.

¹⁾ Dosage par chromatographie en phase gazeuse.

9.1.2 Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$

Nous reportons dans la figure 25 le spectre ^1H -RMN du bis(dibenzyl-diéthoxy-zirconium).

Figure 25 : Spectre ^1H -RMN à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2]_2$.
Solvant benzène- d_6 , à 20 °C.



TABEAU 17 : Déplacements chimiques des protons du spectre de la figure 25. Spectre effectué dans le benzène-d6 à 20 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons	Couplage
0,99	$Zr-OCH_2-CH_3$	t	6	
1,11	$(Zr)_2O-CH_2-CH_3$	t	6	
2,05	$ZrCH_2-Ph$			
2,20	$ZrCH_2-Ph$	AB	8	$J_{AB} = 10Hz$
3,93	$ZrO-CH_2-Me$	g	4	
4,05	$(Zr)_2O-CH_2-Me$	g	4	
6,95-7,36	aromatiques	m	20	

Le spectre RMN montre la présence de deux types de groupes éthoxys l'un ponté et l'autre "libre". En effet, le signal des protons $Zr-O-CH_2-Me$ est dédoublé. La séparation entre les deux quadruplets est plus élevée que dans le cas de l'analogue "cyclohexylé", 0,12 ppm contre 0,05 ppm.

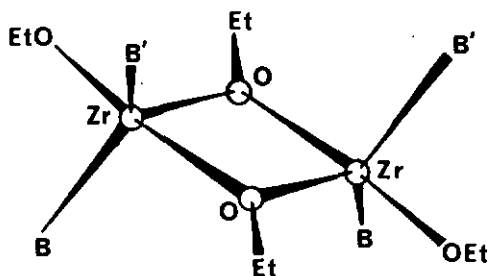
Cette différence de 0,12 ppm se retrouve dans les signaux des restes méthyles.

La structure du composé obtenu à partir du zirconium est certainement dimère. Nous constatons le même phénomène qu'avec le composé analogue du titane. Il s'agit sans doute de structure du type bipyramide trigonale.

Par rapport au tétrabenzylzirconium, on note un déplacement vers les champs bas des protons $-CH_2-$ des restes benzyles, de plus le signal se complique, on passe d'un singulet à un système AB.

La structure étant du type bipyramide trigonale, les groupes benzyliques vont certainement occuper les positions B et B' se trouvant dans le plan (cf. figure 26) pour des raisons d'encombrement stérique. L'arrangement des substituants autour du zirconium est sans doute identique à celui du composé analogue du titane [52] (cf. figure 24)

Figure 26 : Substituants benzyles en position B et B' pour le composé $[Bz_2Zr(OEt)_2]_2$



Donc les protons méthyléniques des restes benzyles ne sont pas équivalents et donnent lieu à des signaux AB. Cela montre une interaction entre le cycle aromatique et le métal.

Nous constatons également le déplacement vers des champs bas des protons aromatiques ortho des restes benzyles par rapport à ceux du tétrabenzylzirconium.

9.1.3 Alcoolyse graduelle de ZrBz_4 par l'éthanol

Nous suivons la réaction d'alcoolyse graduelle du tétrabenzylzirconium, recristallisé plusieurs fois, et mis en solution dans le benzène deutéré. Nous ajoutons des quantités croissantes d'éthanol et à chaque fois nous enregistrons le spectre ^1H -RMN. Nous suivons ainsi la formation d'espèces alcoylées du ZrBz_4 .

Nous reproduisons dans les figures 27, 28 et 29 les spectres de l'alcoolyse graduelle du ZrBz_4 .

Figure 27 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 1 équivalent d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C.

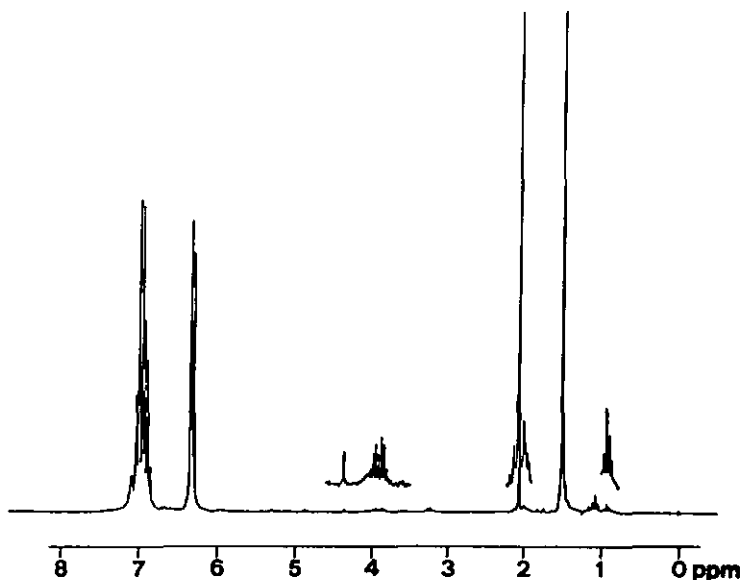


Figure 28 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 2 équivalents d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C.

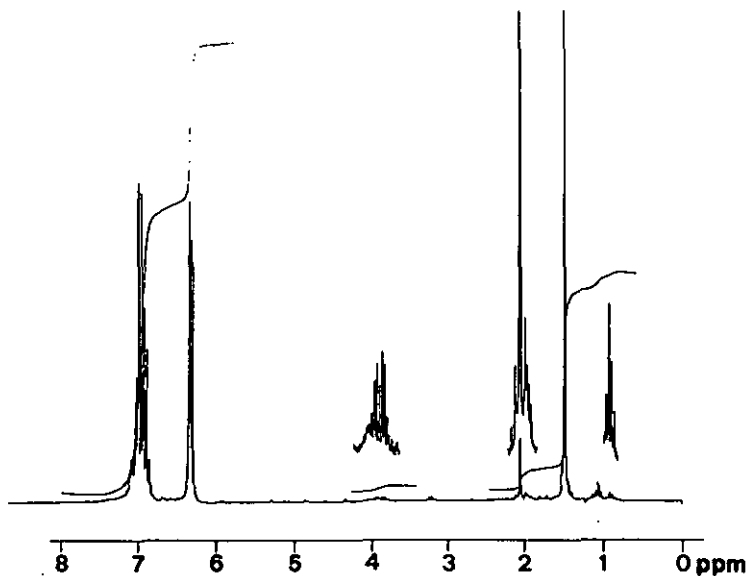
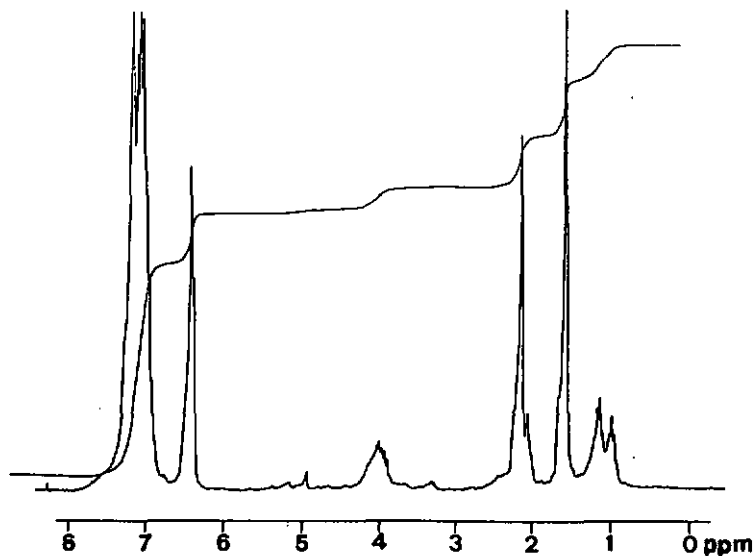
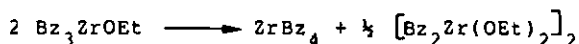


Figure 29 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 3 équivalents d'éthanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C.



La réaction de l'alcoolyse graduelle du tétrabenzylzirconium par l'éthanol évolue directement vers la formation du produit dialcoylé. en effet le spectre de la figure 27 représentant la réaction avec un équivalent d'éthanol, est identique à celui de l'alcoolyse de $ZrBz_4$ par deux équivalents d'éthanol (figure 28). Les deux spectres montrent un dédoublement des protons méthylènes des groupes éthoxys à $\delta = 3,93$ et $4,05$ ppm. Cela correspond au composé bis(dibenzyl-diéthoxy-zirconium) (cf. figure 25) qui contient deux types de groupes éthoxys un "libre" et un "ponté".

Donc le tribenzyléthoxyzirconium doit certainement être instable et évoluer vers une réaction de "dismutation" :



Les signaux des protons $Zr-CH_2-Ph$ à $\delta = 2,05$ et $2,20$ ppm, donnant un système AB, ne sont que partiellement visibles sur les spectres des figures 27 et 28. En effet, lors de la réaction d'alcoolyse il se forme du toluène dont l'un des signaux ($-CH_3$) vient masquer les pics du système AB.

L'adjonction de trois équivalents d'éthanol provoque une baisse de résolution des pics du spectre (figure 29). Nous observons tout de même les protons méthylènes à $\delta = 4,0$ ppm et les protons méthyles à $\delta = 0,99$ et $1,11$ ppm des groupes éthoxys. Par contre il n'est plus possible de différencier les groupes éthoxys "libres" et "pontés".

La perte de résolution est certainement dû à la formation d'espèces associées polymères.

9.2 Dérivés benzyl-benzyloxy-zirconium

=====

L'encombrement stérique plus important du groupe benzyloxy par rapport au groupe éthoxy (cf. 9.1) pourrait favoriser la formation d'espèces monomères d'où l'intérêt de l'étude de tels composés.

9.2.1 Synthèse de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OBz})_2]_2$

Nous faisons réagir à -5°C du tétrabenzylzirconium, en solution dans le toluène, avec une solution toluénique contenant deux équivalents d'alcool benzylique.

A la fin de la réaction nous évaporons le solvant sous vide. Le résidu solide est recristallisé dans de l'éther à -5°C .

Après plusieurs recristallisations (cf. tableau 18) nous obtenons de beaux cristaux blancs de bis(dibenzyl-dibenzyloxy-zirconium).

Le point de fusion du composé est de 20 à 25°C . Il a été déterminé dans un tube scellé sous argon.

Du point de vue de la stabilité le bis(dibenzyl-dibenzyloxy-zirconium) ne montre aucune altération à -30°C pendant deux semaines. Par contre après deux jours à 20°C le produit se noircit peu à peu.

Le tableau 18 reporte les conditions expérimentales des différents essais.

TABLEAU 18

Alcoololyse contrôlée du tétrabenzylzirconium par l'alcool benzylique à -5 °C.

Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans l'éther.

Essais		34	35
<u>Conditions expérimentales</u>			
ZrBz ₄	(mmoles)	11	9,2
en sol. ds toluène	(ml)	400	350
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	(mmoles)	22	18,4
en sol. ds toluène	(ml)	60	60
durée addition	(min)	30	25
durée agitation	(min)	60	50
évaporation solvant	(min)	45	30
nbre de recristallisations		3	2
<u>Analyses</u>			
Zr ⁴⁺	(ions-mg)	3,8	4,1
toluène	(mmoles)	7,5	8,0
alcool benzylique	(mmoles)	7,2	8,5
toluène/Zr ⁴⁺		1,97	1,95
alcool benzylique/Zr ⁴⁺		1,89	2,07
Rendement		35%	45%

Les rendements ont été déterminés après avoir prélevé 5 à 10% de bis(dibenzyl-dibenzyloxy-zirconium) pour établir le spectre ¹H-RMN.

9.2.2 Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OBz})_2]_2$

Figure 30 : Spectre ^1H -RMN à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OBz})_2]_2$.
Solvant benzène- d_6 , à 20 °C.

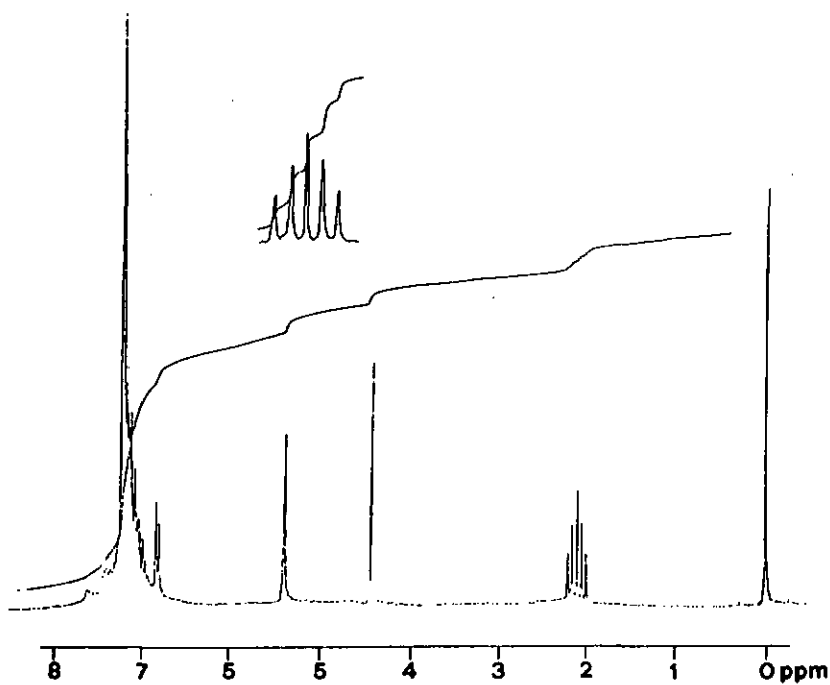


TABLEAU 19 : Déplacements chimiques des protons du spectre de la figure 30.

Spectre effectué dans le benzène-d6 à 20 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons	Couplage
2,08	$ZrCH_2Ph$	AB	2	$J_{AB} = 14Hz$
2,18	$ZrCH_2Ph$			
2,13	$ZrCH_2-Ph$	AB	2	$J_{AB} = 14Hz$
2,23	$Zr-CH_2-Ph$			
4,49	$Zr-O-CH_2-Ph$	s	2	
5,45	$(Zr)_2-O-CH_2-Ph$	s	2	
6,81-7,33	aromatiques	m	40	

L'hypothèse selon laquelle le groupe benzyloxy, plus volumineux que le reste éthoxy, peut favoriser une structure monomère, ne se vérifie pas.

En effet nous constatons que les protons méthyléniques des groupes benzyloxys donnent deux signaux séparés entre eux d'environ 1 ppm justifiant une structure dimère comportant deux types de groupes benzyloxys, l'un ponté à $\delta = 5,50$ ppm et l'autre libre à $\delta = 4,25$ ppm.

Le signal centré à $\delta = 2,25$ ppm en forme de quintuplet correspond aux protons méthyléniques des groupes benzyles. L'allure des pics est identique à celle de deux systèmes AB partiellement superposés. Le décalage entre les deux systèmes est égal à la valeur de la constante de couplage ($J_{AB} = 14$ Hz).

En conclusion, les restes benzyles liés au métal présentent deux types de groupes méthylènes, lesquels ont des protons non équivalents.

9.2.3 Alcoolyse graduelle de ZrBz_4 par l'alcool benzylique

L'alcoolyse graduelle du tétrabenzylzirconium se fait par adjonction successive d'alcool benzylique. Nous suivons la réaction à l'aide de la ^1H -RMN.

Figure 31 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 1 équivalent d'alcool benzylique. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C.

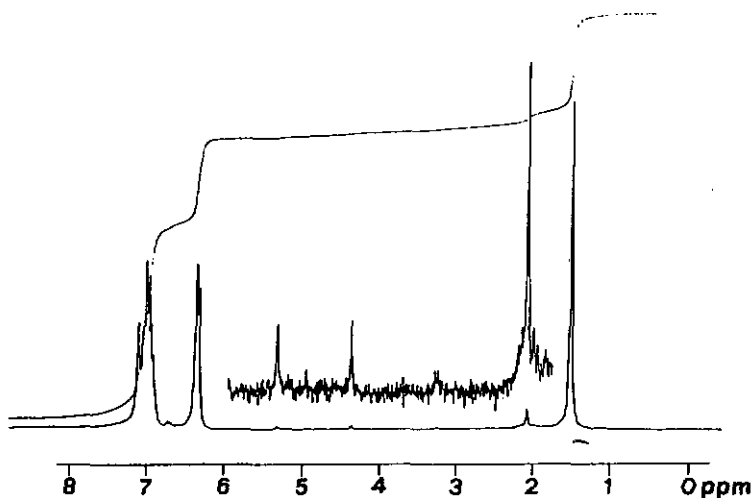


Figure 32 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 2 équivalents d'alcool benzylique. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C

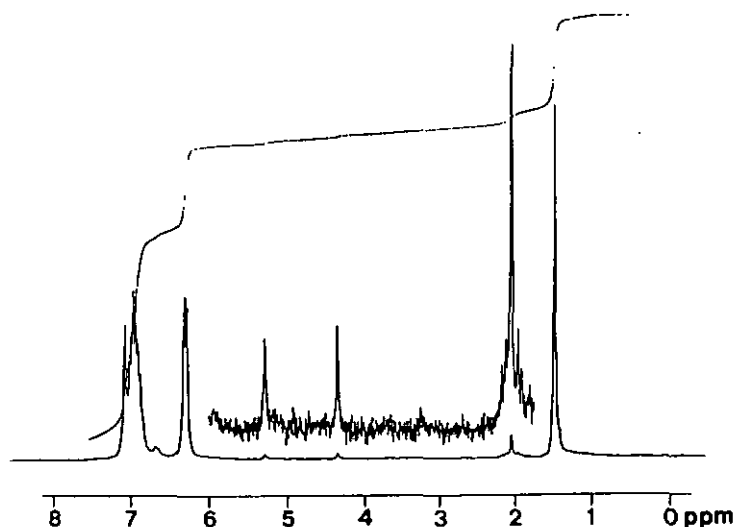
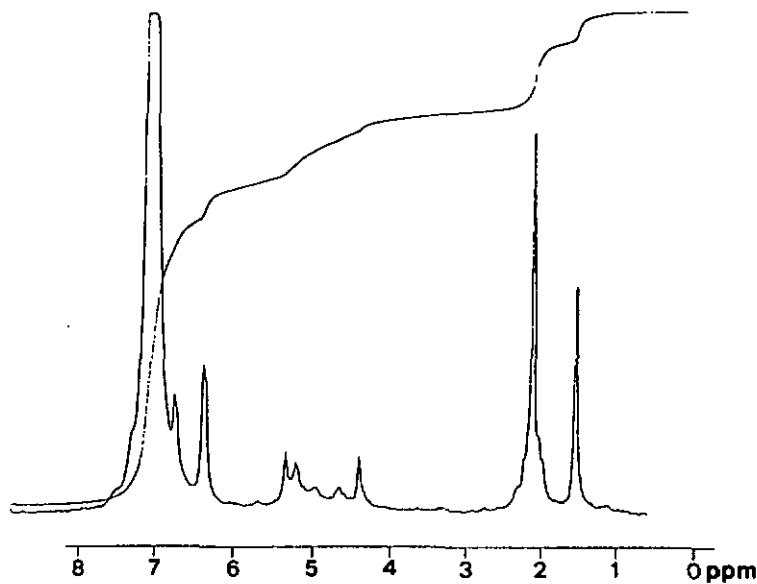


Figure 33 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 3 équivalents d'alcool benzylique. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C



Nous constatons que la réaction d'alcoolyse du tétrabenzyl-zirconium par l'alcool benzylique se déroule de la même façon que l'alcoolyse avec l'éthanol (cf. 9.1.3).

En effet, nous n'observons pas d'espèces mono et tri-alcoylées.

Les spectres des figures 31 et 32 sont identiques et montrent un dédoublement des protons méthylènes des groupes benzyloxy à $\delta = 4,49$ et $5,45$ ppm. Nous avons donc deux types de groupes benzyloxy : un "libre" et un "ponté". Le tribenzyl-benzyloxy-zirconium est instable et "dismute" comme l'analogue éthoxylé (cf. 9.1.3).

Le spectre du bis(dibenzyl-dibenzyloxy-zirconium) montre un signal intéressant à $\delta = 2,25$ ppm en forme de quintuplet. Nous l'avons attribué à la superposition partielle de deux systèmes AB (cf. 9.2.2). Lors de l'alcoolyse graduelle, ce signal est perturbé par la formation de toluène dont l'un des pics masque une partie du quintuplet. Nous pouvons tout de même affirmer qu'il s'agit d'un système AB dont la constante de couplage est d'environ 14 Hz.

Le spectre de la figure 33 montre une perte de résolution des pics, probablement en raison de la formation d'espèces associées polymères.

9.3 Dérivés benzyl-isopropoxy-zirconium

=====

Dans le cas du dibenzyl-diisopropoxy-titane, nous avons affaire à un monomère comme nous le constatons ci-après, l'homologue du zirconium est dimère.

9.3.1 Synthèse de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OiPr})_2]_2$

A une solution toluénique de tétrabenzylzirconium, refroidie à -5°C , nous ajoutons lentement deux équivalents, par rapport au métal, d'isopropanol dissous dans du toluène.

Après évaporation du solvant, le résidu solide est recristallisé dans de l'éther à -5°C .

Finalement, nous obtenons des cristaux jaune-pâle de bis(dibenzyl-diisopropoxy-zirconium) après une ou plusieurs recristallisations.

La stabilité du produit dialcoylé est semblable à celle du dérivé benzyloxy (cf. 9.2.1).

Le point de fusion déterminé dans un tube scellé sous argon est compris entre 30 et 35°C .

Nous reportons dans le tableau 20 les données expérimentales.

TABLEAU 20

Alcoolyse contrôlée du tétrabenzylzirconium par l'isopropanol dans le toluène à -5 °C.
Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans l'éther.

Essais	36	37	38
--------	----	----	----

Conditions expérimentales

ZrBz ₄	(mmoles)	6,14	8,7	7,82
en sol. ds toluène	(ml)	450	400	700
(CH ₃) ₂ CHOH	(mmoles)	12,2	17	15,5
en sol. ds toluène	(ml)	50	40	100
durée addition	(min)	30	20	60
durée agitation	(min)	60	50	55
évaporation solvant	(min)	80	70	120
nbre de recristallisations		2	3	1

Analyses

Zr ⁴⁺	(ions-eg)	3,36	3,92	4,83
toluène	(mmoles)	6,5	8,1	10,5
isopropanol	(mmoles)	5,7	7,5	8,2
toluène/Zr ⁴⁺		1,93	1,06	2,17
isopropanol/Zr ⁴⁺		1,69	1,91	1,70
Rendement		55%	45%	62%

L'isopropanol a été dosé dans la phase aqueuse par chromatographie en phase gazeuse (cf. partie expérimentale).

Pour chaque réaction nous avons effectué le spectre ¹H-RMN (cf. 9.3.2).

9.3.2 Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OiPr})_2]_2$

Figure 34 : Spectre ^1H -RMN à 200 MHz de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OiPr})_2]_2$.
Solvant benzène- d_6 , à 20 °C.

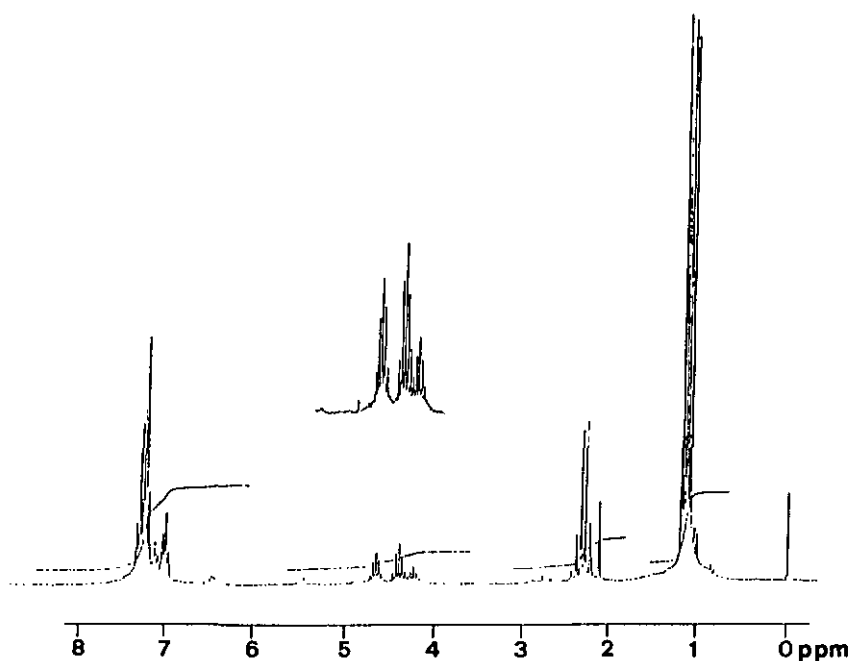


TABLEAU 21 : Déplacements chimiques de protons du spectre de la figure 34. Spectre effectué dans le benzène-d6 à 20 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons	Couplage
1,13	$\text{Zr-O-CH-(CH}_3)_2$	d	12	$J_{AB} = 12\text{Hz}$
1,19	$(\text{Zr})_2\text{-O-CH-CH}_3$	d	12	
2,26	$\text{Zr-CH}_2\text{-Ph}$	AB	8	
2,38	$\text{Zr-CH}_2\text{-Ph}$			
4,39	Zr-O-CH-(Me)_2	sept	2	
4,63	$(\text{Zr})_2\text{-O-CH-(Me)}_2$	sept	2	
6,91-7,34	aromatiques	m	40	

La présence dans le spectre de deux septuplets à $\delta = 4,39$ ppm et $\delta = 4,63$ ppm, correspondant aux protons -CH- des groupes isopropoxy, nous permet d'affirmer que le bis(dibenzyl-diisopropoxy-zirconium) est dimère.

Les protons méthyléniques de groupes benzyles engendrent un signal à $\delta = 2,26$ et $2,38$ ppm du type AB. Donc les deux protons sur le même carbone ne sont pas équivalents.

Nous attribuons, le singulet à $\delta = 2,14$ ppm et le multiplet à $\delta = 4,23$ ppm, à l'espèce monoalkylée.

Le spectre de la figure 34 contient donc non seulement les signaux du bis(dibenzyl-diisopropoxy-zirconium), mais aussi ceux de son analogue monobenzylé.

9.3.3 Alcoolyse graduelle de ZrBz_4 par l'isopropanol

A du tétrabenzylzirconium, nous ajoutons des quantités croissantes d'isopropanol. Nous suivons le déroulement de la réaction à l'aide de la résonance magnétique du proton.

Figure 35 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 1 équivalent d'isopropanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, benzène- d_6 , à 20 °C.

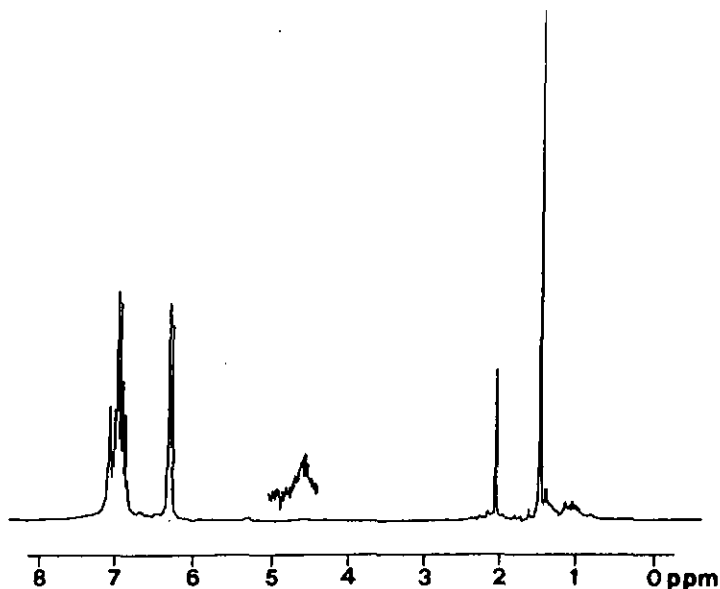


Figure 36 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 2 équivalents d'isopropanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, dans benzène- d_6 , à 20 °C.

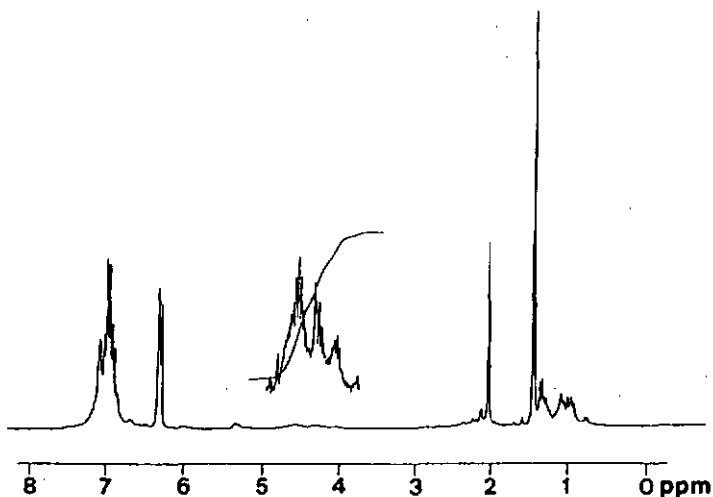
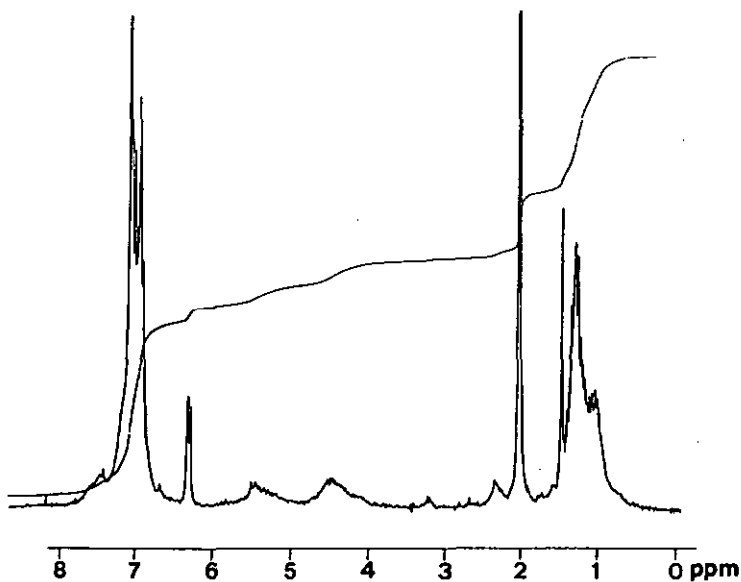


Figure 37 : Alcoolyse de ZrBz_4 par environ 3 équivalents d'isopropanol. Spectre ^1H -RMN à 200 MHz, dans benzène- d_6 , à 20 °C.



L'adjonction d'un équivalent d'isopropanol nous a permis dans ce cas d'observer le composé monoalcoxylé (cf. figure 35). En effet le signal des protons $-O-CH(Me)_2$ n'est pas dédoublé. La structure du composé est certainement dimère car le déplacement chimique ($\delta = 4,63$ ppm) des protons mentionnés ci-dessus correspond aux groupes isopropoxys "pontés" (cf. 9.3.2).

En ajoutant deux équivalents d'alcool, nous constatons l'apparition sur le spectre des signaux correspondant, sans doute, aux dérivés di et trialcoxylés respectivement à $\delta = 4,39$; $4,63$ ppm et à $\delta = 4,23$ ppm (cf. figure 36).

Lors de l'adjonction de trois équivalents d'isopropanol, la résolution du spectre est totalement perdue (cf. figure 37). Nous obtenons certainement des espèces associées dont nous ne pouvons définir la nature.

9.4 Dibenzyl-dicyclohexyloxy-zirconium

=====

Nous ajoutons lentement deux équivalents de cyclohexanol dissous dans le toluène à une solution toluénique de tétrabenzylzirconium à -5 °C.

La réaction terminée, nous évaporons le solvant sous vide et recristallisons le solide dans de l'éther à -5 °C.

Après refroidissement de la solution étherée à -30 °C, nous obtenons après un jour des cristaux blancs de bis(dibenzyl-dicyclohexyloxy-zirconium).

Le point de fusion du composé déterminé dans un tube scellé sous argon est de 36 °C.

Le bis(dibenzyl-dicyclohexyloxy-zirconium) est stable plusieurs mois à -30 °C. A 20 °C, nous constatons les premiers signes de décomposition après quatre jours c'est-à-dire que le produit jaunit, puis il devient brun et finalement on obtient un solide noir.

Le tableau 22 résume les données expérimentales.

TABLEAU 22

Alcoolyse contrôlée du tétrabenzylzirconium par le cyclohexanol dans le toluène à -5 °C.

Analyses après hydrolyse acide du solide dissous dans l'éther.

Essai	39
-------	----

Conditions expérimentales

ZrBz ₄	(mmoles)	10,80
en sol. ds le toluène	(ml)	500
C ₆ H ₁₁ OH	(mmoles)	21,7
en sol. ds toluène	(ml)	70
durée addition	(min)	50
durée agitation	(min)	90
évaporation solvant	(min)	120
nbre de recristallisations		2

Analyses

Zr ⁴⁺	(ions/μg)	5,83
toluène	(mmoles)	11
cyclohexanol	(mmoles)	12,5
toluène/Zr ⁴⁺		1,89
cyclohexanol/Zr ⁴⁺		2,14

Rendement	54%
-----------	-----

9.4.1 Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$

Figure 38 : Spectre ^1H -RMN à 200 de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$. Solvant benzène- d_6 , à 20 °C.

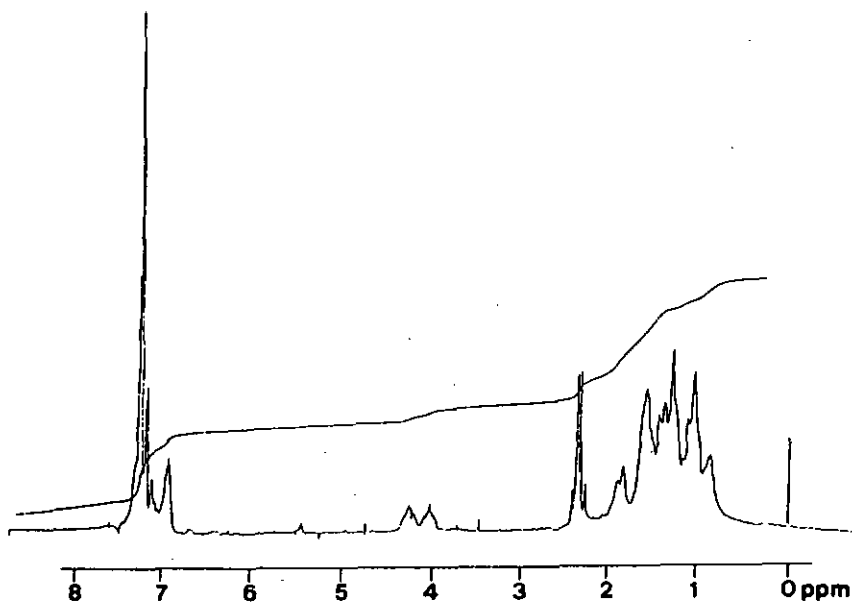


TABLEAU 23. : Déplacements chimiques des protons du spectre de la figure 38.

Spectre effectué dans le toluène-d₆ à 20 °C.

δ (ppm)	Attribution	Multiplicité	Nbre de protons	Couplage
0,75-2,05	protons cyclohexyles C-2 à C-6	■	40	
2,31	Zr-CH ₂ -Ph	AB	8	J _{AB} = 11Hz
2,41	Zr-CH ₂ -Ph			
4,03	Zr-O-CH<	■	2	
4,25	(Zr) ₂ -O-CH<	■	2	
6,85-7,24	protons aromatiques	■	20	

Bien que le cyclohexanol soit volumineux, la structure du produit est dimère.

En effet nous observons deux signaux à δ = 4,03 ppm et δ = 4,25 ppm correspondant respectivement aux groupes cyclohexyloxy libres et pontés.

L'alcoolyse graduelle a été effectuée, mais elle n'a pas apporté des résultats concluants.

9.5 Comparaison entre les alcoxy-benzyl-zirconium et les analogues du titane

=====

Rappelons que les composés alcoxy-benzyles du titane (IV) ont été synthétisés et caractérisés par Meyer & Jacot-Guillarmod [13]. Ces produits ont été préparés par alcoololyse contrôlée du tétrabenzyltitane. Leurs structures ont été déterminées grâce à la résonance magnétique du proton et par diffraction de rayons-X dans le cas du : bis(dibenzyl-diéthoxy-zirconium) [52] (cf. figure 24).

Les composés dialcoxy-dibenzyl-titane étudiés par ces auteurs se présentaient tous sous forme cristalline.

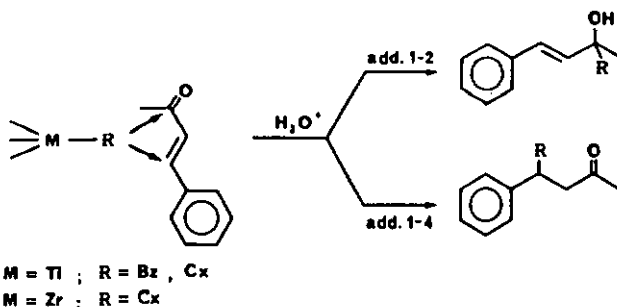
Nous constatons une différence fondamentale du point de vue de la structure.

En effet, pour le titane, les dérivés d'alcools primaires sont dimères, ceux d'alcools secondaires sont monomères. Tandis que pour le zirconium, tous les dérivés d'alcools primaires ou secondaires sont dimères (cf. 9.1 à 9.4). Nous expliquons cette différence par le fait que le zirconium est plus volumineux que le titane.

De plus les composés du titane sont colorés (orange, rouge, etc...) par contre ceux du zirconium sont blancs.

CHAPITRE 10 : ETUDE DE LA REACTIVITE OU TETRACYCLOHEXYL-
ZIRCONIUM, DU TETRACYCLOHEXYLTITANE ET DE LEURS
DERIVES ALCOXYLES FACE A DES COMPOSES CARBO-
NYLES

On sait que le tétrabenzyltitane et ses dérivés alcoxylés réagissent à l'image des organomagnésiens face aux composés carbonylés. Causse & Jacot-Guillarmod [51] ont examiné leur comportement avec le butanal. La compétition de l'addition 1-2 et 1-4 avec la benzylidène-acétone a été décrite par Roulet [50]. Rappelons que dans cette réaction nous obtenons respectivement l'alcool α , β insaturé et la cétone saturée :



Sur la base des résultats obtenus par Roulet [50] pour le tétrabenzyltitane et les dérivés alcoxylés, nous avons étudié avec le tétracyclohexylzirconium, le tétracyclohexyltitane et leurs dérivés alcoxylés l'influence du mode d'adjonction des réactifs (direct ou inverse) afin de tenir compte des facteurs de dilution c'est-à-dire d'association des espèces métalliques.

En effet, Dubaky & Jacot-Guillarmod [57] suggèrent que la réaction de la benzylidène-acétone avec les organomagnésiens dépend de l'état d'association du réactif, les espèces monomères favorisant l'addition 1-2.

L'usage en laboratoire des dérivés du titane et du zirconium est focalisé davantage vers la sélectivité de transformations connues plutôt que vers de nouvelles réactions. Ce domaine est surtout étudié par les groupes dirigés, d'une part par Seebach [43] , [44] , [45] et d'autre part par Reetz [37] , [58] .

Seebach a divisé son champ d'application des réactions avec les organométalliques du titane et du zirconium en deux grands groupes :

- 1) formation de liaison carbone-carbone
- 2) transformation de groupes fonctionnels

Nous nous sommes intéressés à la comparaison de la réactivité du tétracyclohexyltitane et du tétracyclohexylzirconium envers l'acétone et le butanal.

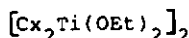
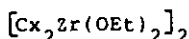
10.1 Réactivité du tétracyclohexyltitane ou zirconium et de
leurs dérivés alcoylés avec la benzylidène-acétone

=====

Notre objectif, dans ce travail, était de comparer d'une part la proportion d'addition 1-2 et 1-4, lors du changement de métal, et d'évaluer d'autre part l'influence du mode d'adjonction des réactants. Ce facteur influençant le caractère d'association des réactifs organométalliques, selon Dubsky & Jacot-Guillarmod [57] , [59] .

Ces auteurs ont postulé que lors de l'addition directe, le réactif organométallique a la possibilité de se trouver dans une forme associée, en général dimère. En revanche, lors de l'addition inverse où l'organométallique est ajouté à la solution, il se produit un effet de dilution favorisant une forme monomère, surtout au début de l'adjonction.

Nous avons appliqué ces deux types d'addition aux composés organométalliques suivants :

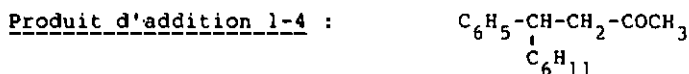


Nous faisons réagir les composés organométalliques à la température de leur synthèse, afin de tenir compte de leur instabilité. Lorsque le mélange réactionnel atteint 20 °C, nous chauffons à reflux.

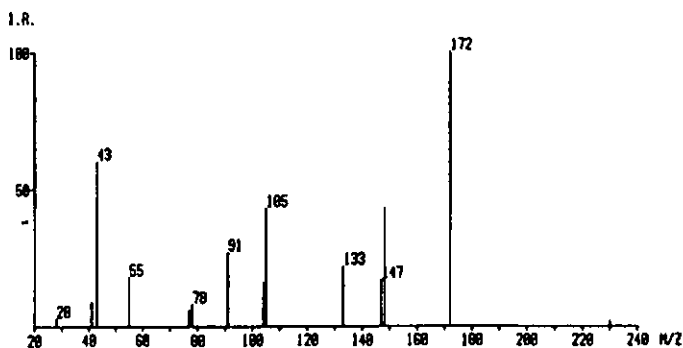
Nous hydrolysons à basse température sous azote avec de l'acide sulfurique 5%. Le dosage des produits organiques est réalisé grâce à la chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse chromatographique des solutions de réaction nous révèle la présence de quatre substances dont nous avons recherché la structure par spectrométrie de masse.

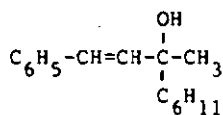
Nous constatons qu'il s'agit des produits d'addition 1-4 et 1-2, du produit d'addition 1-2 déshydraté et du produit provenant d'une réaction du type Michael.



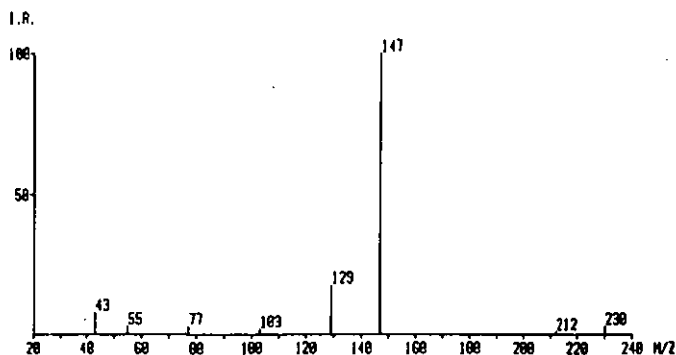
SM(m/z; I%) : 230 (M⁺; 2), 172 (100), 148 (43), 147 (17), 133 (22), 105 (43), 104 (16), 91 (27), 78 (8), 77 (6), 55 (18), 43 (60), 41 (9), 28 (3)



Produit d'addition 1-2 :



SM(m/z; I_R) : 230 (M⁺;3), 212 (1), 147 (100), 129 (19), 103 (2), 77 (3), 55 (3), 43 (8).

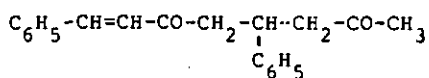


Produit d'addition 1-2 déshydraté : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{C}}=\text{CH}_2$

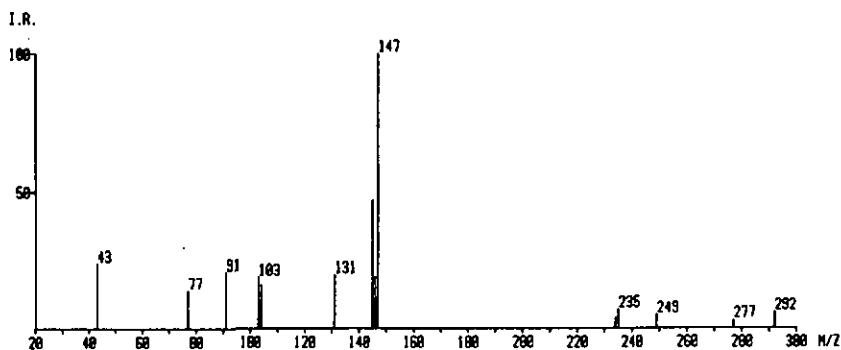
SM (m/z; I_R) : 212 (M⁺;18), 129 (100), 91 (17), 77 (7), 55(9).



Produit provenant d'une réaction du type Michael :



SM(m/z, I%) : 292 (M⁺;6), 277 (3), 249 (5), 235 (7), 234 (4),
147 (100), 146 (19), 145 (47), 131 (20), 104 (16), 103 (19),
91 (21), 77 (14), 43 (24).



Nous groupons dans le tsbleau 24, les résultats de tous nos essais.

TABLEAU 24

Réactivités de quelques composés organométalliques du zirconium et du titane avec la benzylidène-acétone

Essais	Type de réaction	R engagée ¹⁾ (moles)	9A engagée ²⁾ (moles)	Temp.add. (°C)	Type d'add. ³⁾	Prod.1-4 (moles)	Prod. 1-2 ⁴⁾ (moles)	Prod. Michael (moles)	$\Sigma 1,4^5)$	$\Sigma 1,2^5)$
40	$ZrR_6 + 4\ 8A$	29,8	30	-5	D	8	3,6	18,3	69	31
41	$4\ 8A + ZrR_6$	28,0	28	-5	I	6,7	3,1	18,2	68	32
42	$ZrR_4 + 1\ 8A$	29,8	7,5	-5	D	2	0,8	4,9	71	29
43	$ZrR_4 + 2\ 8A$	22,4	11,2	-5	D	3	1,5	7	67	33
44	$ZrR_4 + 3\ 8A$	19,3	14,5	-5	D	3,6	1,4	9,1	72	28
45	$[R_2Zr(OEt)]_2 + 2\ 8A$	17,1	17	-5	D	4,1	2,5	10,7	62	38
46	$2\ 9A + [R_2Zr(OEt)]_2$	20,4	21	-5	I	5,4	4,3	11,3	55	45
47	$TiR_6 + 4\ 8A$	16,8	17	-30	D	6	1,3	10	82	18
48	$4\ 8A + TiR_6$	18,4	18	-30	I	5,7	1,4	10,9	81	19
49	$TiR_4 + 1\ 8A$	38,5	9,6	-30	D	3,2	0,7	5,8	82	18
50	$TiR_4 + 2\ 8A$	24,2	12	-30	D	3,9	0,8	7,4	83	17
51	$TiR_4 + 3\ 8A$	31,5	24	-30	D	8,4	1,7	13,9	83	17
52	$[R_2Ti(OEt)]_2 + 2\ 8A$	27,5	27,5	-30	D	7,6	2,6	17,3	75	25
53	$2\ 8A + [R_2Ti(OEt)]_2$	33,4	33,4	-30	I	8,8	5,5	19,7	62	38

(cf. légende page 109)

Légende du tableau 24

- Synthèse effectuée sous azote et à basse température, pour les dérivés du zirconium, nous travaillons également à l'abri de la lumière.
- 1) R correspond au groupe cyclohexyle
- 2) BA = benzylidène-acétone
- 3) Type d'addition : D = directe (BA tombe goutte à goutte sur l'organométallique)
I = inverse (l'organométallique refroidi tombe goutte à goutte sur la BA)
- 4) la quantité de produit d'addition 1-2 contient d'une part le produit lui-même et d'autre part le produit d'addition 1-2 déshydraté.
- 5) Le pourcentage de produit 1-4 et 1-2 est calculé sur la base de la somme des deux produits uniquement.

D'une manière générale, on constate que le produit de réaction du type de Michael prédomine; il représente dans certains cas plus du 50% de la quantité de benzylidène-acétone mise en jeu. Précisons à ce propos que Roulet [50] n'a pas observé une telle réaction lors de la mise en jeu du tétrabenzyltitane.

Nos essais nous permettent de conclure que la sélectivité est plus marquée avec les dérivés du titane qu'avec ceux du zirconium. L'addition 1-4 prédomine de manière analogue aux observations faites par Roulet [50].

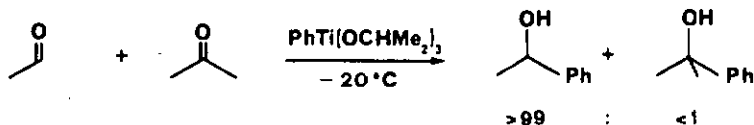
Il apparaît également que le mode d'addition direct ou inverse influence le résultat, pour autant que les composés organométalliques soient sensibles à la dilution, c'est-à-dire qu'ils puissent exister à l'état monomère ou dimère. Ainsi en comparant les résultats des essais 45 et 46 ou encore 52 et 53, on pourrait être amené à admettre que la dilution de l'organométallique favorise effectivement l'addition 1-2.

10.2 Etude comparative de la réactivité de quelques composés organométalliques du titane et du zirconium vis-à-vis de l'acétone et du butanal

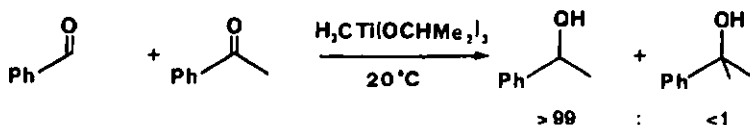
=====

Seebach & coll. [36] , [43] , [44] ainsi que Reetz & coll. [37] , [58] , [65] ont montré que les organométalliques du titane et du zirconium, comme nucléophile, réagissent de façon plus sélective que les réactifs classiques du type organolithien et organomagnésien.

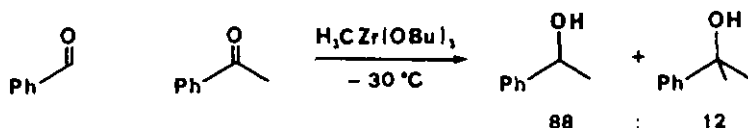
En effet, Reetz [65] en faisant réagir le $\text{PhTi}(\text{OCHMe}_2)_3$ avec un mélange d'acétaldéhyde et d'acétone à -20°C n'a obtenu que le produit d'addition de l'aldéhyde.



Seebach [43] a obtenu les mêmes résultats en faisant réagir un mélange de benzaldéhyde et d'acétophénone à température ambiante avec le $\text{H}_3\text{CTi}(\text{OCHMe}_2)_3$



Les dérivés organozirconium montrent également une sélectivité vis-à-vis d'un mélange d'aldéhyde et de cétone [36], la réaction d'addition avec l'aldéhyde étant préférentielle. En revanche, la sélectivité des dérivés du zirconium est moins prononcée que celle des dérivés analogues du titane :

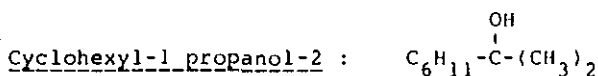


Il nous a paru intéressant d'opposer au tétracyclohexylzirconium, au tétracyclohexyltitane et à quelques dérivés de ces deux composés des produits carbonylés.

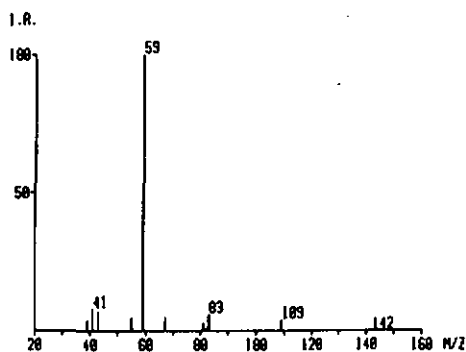
Dans un premier temps, nous faisons réagir séparément l'acétone et le butanal avec le tétracyclohexylzirconium et le tétracyclohexyltitane; puis dans un second temps nous mettons en jeu le mélange des deux antagonistes carbonylés.

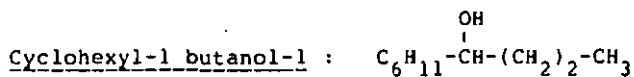
10.2.1 Réactivité du tétracyclohexylzirconium et du tétracyclohexyltitaane vis-à-vis de l'acétone et du butanal

La réaction avec l'acétone conduit au cyclohexyl-1 propanol-2, celle avec le butanal au cyclohexyl-1 butanol-1. Ils ont été identifiés par GC-MS.

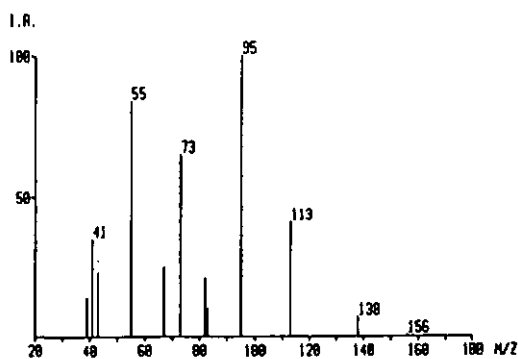


SM(m/z; I%) : 142 (M⁺; 0,2), 109 (4), 83 (6), 82 (1), 81 (3), 67 (5), 59 (100), 55 (5), 43 (7), 41 (8), 39 (4).





SM(m/z; I%) : 156 (M⁺; 0,6), 138 (7), 113 (41), 95 (100), 83 (10), 82 (21), 73 (65), 67 (25), 55 (84), 43 (23), 41 (35), 39 (14).



Les tableaux 25 et 26 groupent les conditions expérimentales et les résultats des analyses.

TABLEAU 25

Réaction du tétracyclohexylzirconium avec l'acétone (essai 54) et le butanal (essai 55) à -20 °C.

Analyses après hydrolyse acide du mélange réactionnel.

Essais		54	55
<u>Conditions expérimentales</u>			
$Zr(C_6H_{11})_4$	(mmoles)	5,97	5,67
en sol. ds pentane	(ml)	200	200
acétone engagée	(mmoles)	24	---
butanal engagé	(mmoles)	---	23
en sol. ds éther	(ml)	50	50
durée addition	(min)	20	20
<u>Analyses</u>			
Zr ⁴⁺ engagé ¹⁾	(ions/mg)	5,97	5,67
cyclohexane engagé ¹⁾	(mmoles)	23,8	22,8
cyclohexane non-réagi	(mmoles)	0	0,5
cyclohexane consommé ²⁾	(mmoles)	23,8	22,3
alcool corr. formé	(mmoles)	22,8	22
nbre de restes cyclohexyles consommés ³⁾		3,98	3,93

1) Analyses après hydrolyse acide d'un aliquot de 0,5 mmole de ZrC_6H_4 en solution dans le pentane.

2) Valeur calculée : cyclohexane engagé - cyclohexane non réagi.

3) Valeur calculée : cyclohexane consommé / Zr⁴⁺ engagé.

Les dosages de l'alcool correspondant et du cyclohexane ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse (cf. partie expérimentale).

TABLEAU 26

Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'acétone (essai 56) et le butanal (essai 57) à -30 °C.

Analyses après hydrolyse acide du mélange réactionnel.

Essais		56	57
<u>Conditions expérimentales</u>			
Ti(C ₆ H ₁₁) ₄	(mmoles)	4,48	4,52
en sol. ds pentane	(ml)	250	300
acétone engagée	(mmoles)	18	---
butanal engagée	(mmoles)	---	18
en sol. ds éther	(ml)	50	70
durée addition	(min)	20	25
<u>Analyses</u>			
Ti ⁴⁺ engagé ¹⁾	(ions-mg)	4,48	4,52
cyclohexane engagé ¹⁾	(mmoles)	17,9	18,1
cyclohexane non réagi	(mmoles)	9	9,4
cyclohexane consommé ²⁾	(mmoles)	8,9	8,7
alcool corr. formé	(mmoles)	9	8
nbre de restes cyclohexyles consommés ³⁾		1,98	1,92

1) Analyses après hydrolyse acide d'un aliquot de 0,7 mmole de TiC₆, en solution dans le pentane.

2) Valeur calculée : cyclohexane engagé - cyclohexane non réagi.

3) Valeur calculée : cyclohexane consommé / Ti⁴⁺ engagé.

Les dosages de l'alcool correspondant et du cyclohexane ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse (cf. partie expérimentale).

Nous constatons (essais 54 et 55) que les quatre restes cyclohexyles du tétracyclohexylzirconium sont consommés, alors que dans le cas du tétracyclohexyltitane deux restes seulement réagissent (essais 56 et 57). A relever que Causse & Jacot-Guillarmod [51] avaient observé aussi qu'avec l'acétone, le tétrabenzyltitane ne présentait que deux restes actifs, conclusion corroborée par Roulet [50]. Cet auteur notait toutefois qu'avec des cétones α , β insaturés, la réactivité était supérieure : ainsi trois restes benzyles sont consommés avec l'oxyde de mésityle, alors qu'avec la benzylidène-acétone ou encore la benzylidène-acétophénone les quatre restes benzyles sont actifs. Tous ces résultats tiennent compte de l'addition 1-4 relativement importante.

Nous pouvons attribuer cette différence de réactivité entre le tétracyclohexylzirconium et le tétracyclohexyltitane à l'encombrement stérique. Le rayon ionique du zirconium tétravalent étant plus grand que celui du titane tétravalent. De plus, la longueur de liaison Zr-O est de 2.1 Å, alors que celle de la liaison Ti-O est de 1.7 Å.

Selon Roulet [50] l'approche du réactif donc du composé carbonylé est certainement liée aussi au caractère basique de la fonction $-C=O$; à ce sujet, cet auteur a comparé les moments dipolaires des carbonylés utilisés (cf. tableau 27) ainsi que le caractère de la fonction en relation avec l'absorption IR.

TABEAU 27 : R mis a contribution lors de la réactivité du tétrabenzyltitane [50].

Produit	$\nu_{C=O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (D)}$	R consommés
acétone	1712	2,83	2
oxyde de térsityle	1683	2,80	3
benzylidène-acétone	1675	3,31	4
benzylidène-acétophénone	1662	3,02	4

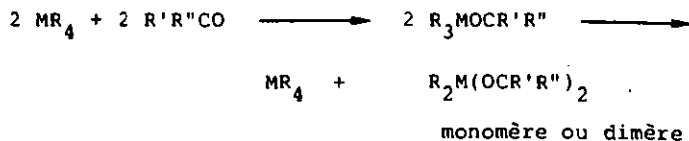
R = Benzyle

10.2.2 Sélectivité de quelques organométalliques du titane et du zirconium vis-à-vis d'un mélange d'acétone et de butanal

Les résultats de nos essais sont groupés dans le tableau 28. Comme prévu (cf. 10.2.1), les quatre restes cyclohexyles sont consommés avec le tétracyclohexylzirconium et deux restes seulement avec l'homologue du titane (essais 58 et 59 et essais 64 et 65).

Les facteurs stériques interviennent vraisemblablement dans la compétition de la réaction avec l'acétone ou le butanal, notamment avec le titane, d'où une sélectivité plus grande en faveur du butanal, notamment dans l'addition inverse, où il y a un excès des deux réactants (essai 64). L'encombrement stérique moindre du tétracyclohexylzirconium (cf. 10.2.1) explique les résultats des essais 58 et 59, où l'on note une sélectivité en faveur du butanal peu importante.

Il est toutefois primordial de relever que, au fur et à mesure de la réaction, le réactif organométallique change; en effet il se forme des espèces alcoxy-alkyl-titane ou zirconium qui peuvent dismuter et donc la structure peut selon les cas être monomère ou dimère. L'encombrement stérique pourra être différent selon la nature du carbonyle mis en jeu :



M = Ti, Zr

TABLEAU 28

Réactivité de quelques composés organométalliques du zirconium et du titane avec un mélange d'acétone et de butanal

Essais	Type de réaction	R engagé ¹⁾ (moles)	A engagée ²⁾ (moles)	B engagée ²⁾ (moles)	Temp. acid. (°C)	Type d'add. O/I	Prod. (I) ⁴⁾ foré (moles)	Prod. (II) ⁴⁾ foré (moles)	% (I) ⁵⁾ acétone	% (II) ⁵⁾ butanal
58	4A + 4B + ZrR ₄	20,2	20,2	20,2	-20	I	6,18	13,27	31	66
59	ZrR ₄ + 4A + 4B	13	13	13	-20	D	6,76	6,28	52	48
60	2A + 2B + [R ₂ Zr(OEt) ₂] ₂	14	14	14	-20	I	4,21	9,83	30	70
61	[R ₂ Zr(OEt) ₂] ₂ + 2A + 2B	12,1	12	12	-20	D	6,4	5,64	52	47
62	A + B + [R ₂ Zr(OEt) ₃] ₂	12,1	12,1	12,1	-20	I	3,17	7,7	26	64
63	[R ₂ Zr(OEt) ₃] ₂ + A + B	10,5	10,5	10,5	-20	D	5,36	4,94	51	47
64	4A + 4B + TiR ₄	51,4	51,4	51,4	-30	I	2,53	22,05	5	43
65	TiR ₄ + 4A + 4B	26	26	26	-30	D	5,63	5,76	22	23
66	2A + 2B + [R ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	8,86	8,86	8,86	-30	I	1,76	6,92	20	78
67	[R ₂ Ti(OEt) ₂] ₂ + 2A + 2B	10	10	10	-30	D	4,57	5,45	46	54
68	A + B + RTi(OEt) ₃ ₂	11	11	11	-30	I	2,32	8,97	21	82
69	[RTi(OEt) ₃] ₂ + A + B	12	12	12	-30	D	5,56	6,08	46	51

1) R = cyclohexyle

3) 0 = direct (A + B tombe goutte à goutte sur l'organométallique)

4) (I) = cyclohexyl-1 propanol-2

2) A = acétone

I = inverse (l'organométallique refroidi tombe goutte à goutte sur A + B)

(II) = cyclohexyl-1 butanol-1

5) Pourcentage calculé en GC à l'aide de la méthode du témoin interne (cf. partie expérimentale)

B = butanal

Avec l'acétone, le reste alcoxy formé sera tertiaire, il sera secondaire avec le butanal. Rappelons que les dialcoxydes secondaires-dicyclohexyltitane sont monomères [13], alors que leurs homologues du zirconium sont dimères (cf. chapitre 8). Les facteurs de dilution peuvent favoriser des dissociations des espèces dimères (essais 64 et 65 et essais 58 et 59).

Nous n'avons pas pu établir de structures par diffraction de rayons-X du tétracyclohexyltitane ou de son homologue du zirconium, ainsi que des dérivés alcoxylés, en raison des stabilités thermiques faibles. Toutefois nous connaissons la structure du dibenzyl-diéthoxy-titane établie dans notre institut par Stoeckli-Evana [52] : le composé est dimère à l'état cristallin (cf. figure 24); il l'est aussi en solution [15], comme le dicyclohexyl-diéthoxy-titane [13]. La réactivité de ce dernier est grande tant avec le butanal qu'avec l'acétone puisque les deux restes cyclohexyles restant sont consommés (essais 66 et 67).

Le tétracyclohexyltitane ne libérant que deux restes actifs, vis-à-vis du butanal ou de l'acétone, il y a donc lieu de conclure que le dialcoxy secondaire ou tertiaire - dicyclohexyl-titane formé (vraisemblablement monomère) lors de la réaction n'est plus réactif, et cela en raison d'un empêchement stérique.

Cet empêchement stérique serait moindre avec le triisopropoxy-méthyl-titane ou le triisopropoxy-phényl-titane, puisque respectivement Seebach [43] et Reetz [65] ont montré que ces espèces étaient réactives d'une part avec le benzaldéhyde uniquement, en présence d'acétophénone, et d'autre part avec l'acétaldéhyde uniquement, en présence d'acétone.

10.3 Stabilité face à la chaleur et à la lumière du tétracyclohexylzirconium

=====

Ces études ont été conduites avec du tétracyclohexylzirconium à l'état cristallin d'une part et en solution d'autre part.

10.3.1 Stabilité du tétracyclohexylzirconium à l'état cristallin

Le tétracyclohexylzirconium est un solide blanc se présentant sous l'aspect de petits cristaux. Il est pyrophore, s'enflammant spontanément à l'air il émet des petites flammes rouge-bleu. Le cristal devient alors noir et amorphe.

Le produit pur se conserve plusieurs mois à -80 °C et deux à trois semaines à -30 °C à l'abri de la lumière.

La température de décomposition est établie en plaçant le produit dans un tube à point de fusion sous atmosphère d'argon et en chauffant rapidement dans un appareil du type Culatti. Le produit noircit entre 45-48 °C sans fusion. Le résidu noir ainsi formé fond vers 230 °C.

A l'état cristallin le tétracyclohexylzirconium est relativement inerte face à la lumière du jour. En effet, après l'avoir exposé pendant 48 heures à -80 °C, la couleur du produit n'a pas changé. Le spectre ¹N-RMN à 200 MHz du solide blanc est identique à celui du produit non exposé (cf. 5.2).

En poursuivant l'exposition du produit à la lumière naturelle à -80 °C on peut observer un noircissement après quatre jours. Après dix jours le produit a complètement noirci.

10.3.2 Stabilité du tétracyclohexylzirconium en solution

En solution dans des solvants du type pentane ou éther le tétracyclohexylzirconium est très sensible à la lumière même à des températures inférieures à celle de décomposition.

En effet, après deux heures d'exposition à la lumière à -60 °C, une solution pentanique ou éthérée de tétracyclohexylzirconium passe du jaune-pâle au noir.

La décomposition par élévation de température est effectuée à l'abri de la lumière. Pour les observations faites se référer au tableau 29.

TABLEAU 2U

Influence de la température sur des solutions pentaniques et éthérées de tétracyclohexyl-zirconium.

Température °C	Observations
5	Les solutions de couleur jaune-pâle noircissent après cinq minutes.
0	Le changement de couleur des solutions se produit de façon progressive. D'abord jaune-pâle, elles virent au brun puis au noir avec formation d'un précipité en l'espace d'une heure.
-5	La couleur de la solution (jaune-pâle) ne subit aucune variation notable pendant quarante heures environ.
-30	La solution est stable pendant une semaine.
-80	La solution peut être conservée pendant plusieurs mois.

CHAPITRE 11 : RESUME ET CONCLUSIONS

Nos différents objectifs exprimés au chapitre 2 ont en fait été atteints.

Rappelons qu'il s'agissait de porter attention aux points suivants :

- étude de la synthèse du tétracyclohexylzirconium.
- préparation de dérivés mono, di ou trisalcoxylés par alcoolyse du tétracyclohexylzirconium et du tétrabenzylzirconium et étude des structures obtenues par H^1 -RMN.
- étude de sélectivités réactionnelles de différentes espèces obtenues, notamment dans la compétition de l'addition 1-2, 1-4 avec le benzylidène-acétone ou encore dans la compétition de l'addition 1-2 entre aldéhydes et cétones.

Bien entendu, il nous incombait de comparer nos résultats avec ceux obtenus par nos prédécesseurs qui se sont penchés sur l'étude de composés voisins : tétracyclohexyltitane et dérivé alcoxylés ou encore tétrabenzyltitane et dérivés alcoxylés.

Du point de vue des structures, nous constatons que le rayon atomique du zirconium 1,60 Å par rapport à celui du titane 1,45 Å diminue nettement l'encombrement stérique.

De ce fait la réactivité en est modifiée, en ce sens que les quatre restes alkylés sont consommés dans la réactivité 1-2 avec la fonction carbonyle au lieu de deux restes dans le cas des composés du titane. Les associations des espèces en solution sont de ce fait aussi différentes. Nous résumons ci-après les résultats marquants de notre étude.

11.1 Tétracyclohexylzirconium

=====

La synthèse du tétracyclohexylzirconium selon la méthode d'alkylation de $ZrCl_4$ par un diorganomagnésien en milieu étheré conduit à d'excellents rendements par rapport aux méthodes d'alkylation de $ZrCl_4$ par R_2Mg dans le pentane ou l'alkylation de $Zr(OR)_4$ par R_2Mg dans l'éther.

L'étude spectroscopique de ZrC_x par double irradiation, nous a permis d'attribuer avec exactitude le signal correspondant au proton fixé sur le carbone lié au métal.

Dans notre approche, nous avons également remarqué le caractère photosensible du tétracyclohexylzirconium. Nos observations sont en accord avec celles de Porret [21].

La stabilité thermique du tétracyclohexylzirconium est supérieure à son analogue du titane étudié par Meyer [14].

11.2 Tétrabenzylzirconium

=====

Le tétrabenzylzirconium présente une interaction entre les orbitales vides du métal et les électrons des cycles aromatiques.

Lors du spectre de masse, le produit se stabilise par perte d'un groupe benzyle.

11.3 Composés alcoxy-alkyl-zirconium

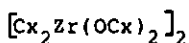
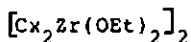
=====

Tous les dérivés dialcoxy-dicyclohexyl ou dibenzyl-zirconium sont dimères. En effet la réaction avec des alcools primaires (éthanol, alcool benzylique) ou des alcools secondaires (isopropanol, cyclohexanol) conduit à des structures dimères.

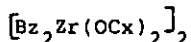
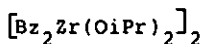
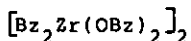
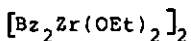
Nous constatons donc une différence importante avec les dérivés analogues du titane [14]. Dans ce cas les alcools primaires aboutissent à une structure dimère et les alcools secondaires à une structure monomère.

Les protons méthylènes du groupe benzyle des dérivés dialcoxy-dibenzyl-zirconium sont anisochrones et donnent un système AB lors de l'analyse par ^1H -RMN.

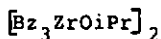
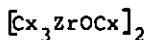
Les dérivés isolés et caractérisés sont d'une part les dialcoxy-dicyclohexyl-zirconium :



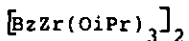
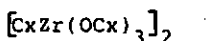
et d'autre part les dialcoxy-dibenzyl-zirconium :



Les composés alcoxy-trialkyl-zirconium ont été observés dans les cas suivants :



Les dérivés trialcoxylés observés sont les suivants :



Tous ces composés ont une structure dimère.

La stabilité des alcoxy-alkyl-zirconium est supérieure aux analogues du titane, par contre ils sont photosensibles.

11.4 Réactivité comparée de quelques organométalliques dérivées du tétracyclohexylzirconium et du tétracyclo- hexyltitane

=====

Lors de l'étude de la compétition de l'addition 1-2 et 1-4 avec la benzylidène-acétone, nous constatons que la réaction principale est une addition du type Michael. Il ressort tout de même que l'addition 1-4 est favorisée par rapport à l'addition 1-2 toutefois dans une moindre mesure que lors de la mise en jeu de tétrabenzyltitane [50].

La réaction de sélectivité vis-à-vis du butanal, face à l'acétone, est plus marquée avec les composés du titane qu'avec ceux du zirconium. Nous avons attribué cette sélectivité à l'encombrement stérique des dérivés du titane. Nos résultats et nos conclusions sont en accord avec des observations faites par d'autres auteurs [43] , [65].

METHODES DE LABORATOIRE

CHAPITRE 12 : METHODES ANALYTIQUES ET
PRODUITS DE DEPART

12.1 Dosages des anions et cations

=====

L'analyse des cations et anions se fait toujours par prélèvement direct dans la phase aqueuse, de volume déterminé.

La phase aqueuse est obtenue par hydrolyse acide des solutions d'organométalliques à doser. Nous opérons sous atmosphère inerte et à basse température (-5 à -30 °C). Nous utilisons de l'acide sulfurique 5% p.a. (Merck) préalablement dégazé, en faisant barboter de l'azote.

12.1.1 Dosage du titane IV

Le titane-IV forme un complexe jaune-orange 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 [60]. La présence des ions Ti^{3+} fausse les résultats. Il est donc nécessaire de les oxyder avec de l'acide nitrique concentré (65%) avant de procéder à l'analyse.

Nous effectuons l'étalonnage sur la base de solutions de titane de concentrations croissantes à partir d'une solution "titrisol" Merck. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Digitana, Spectronic 88.

12.1.2 Dosage de titane trivalent

Le titane-III est dosé par titration oxydimétrique à l'aide de chlorure de fer-III de normalité connue. Le titré exact est déterminé par complexométrie selon la méthode décrite par Schwarzenbach & Willi [61].

Il est important de travailler rapidement car le titane-III s'oxyde rapidement à l'air.

12.1.3 Dosage du zirconium [62]

Nous déterminons la quantité de Zr^{4+} par complexométrie.

Après prélèvement de la phase aqueuse d'un volume pouvant contenir jusqu'à 2 mmoles de zirconium, nous additionnons 25 ml de complexon-III 0,1 M ("titrisol" Merck) puis nous portons à ébullition. Après refroidissement le pH est ajusté entre 6 et 7 avec de l'ammoniaque conc. (Merck, puriss p.a., 25%). La solution est à nouveau chauffée à ébullition et celle-ci est maintenue pendant deux minutes. Après avoir refroidi la solution, nous ajoutons 1 ml d'acide acétique (Merck, puriss p.a.), 1 ml d'ammoniaque conc. (Merck, puriss p.a., 25%), le pH se situe alors aux environs de 5.

Nous ajoutons 5. ml d'indicateur (solution 5% d'acide sulfosalicylique) et titrons en retour l'excès de complexon-III avec une solution de chlorure ferrique 0,1 M. Le virage a lieu lorsque la solution passe du jaune à l'orange.

12.1.4 Dosage du magnésium [62]

Le magnésium est déterminé à l'aide d'une titration complexométrique à pH 10 par le complexon-III en présence de noir d'ériochrome T.

Magnésium en présence de titane ou de zirconium

Le titane et le zirconium gênent le dosage du magnésium. Par conséquent, il importe de les éliminer par précipitation. Pour cela nous ajoutons de l'acide nitrique pour oxyder le titane et la précipitation a lieu par addition d'acétate d'ammonium. Après centrifugation, nous filtrons la solution sur un filtre Millipore (nitrate de cellulose; 0,45 m). Nous titrons le magnésium avec du complexon-III (titrisol Merck) 0,1 M, en utilisant comme indicateur le noir d'Eriochrome T. Tous les détails de cette méthode sont donnés par Milea & coll. [63].

12.1.5 Dosage du chlorure

L'ion chlorure est dosé par titration potentiométrique à l'aide du nitrate d'argent (0,1 N). Les mesures sont effectuées avec un potentiomètre Metrohm E 396 B muni d'une électrode d'argent combiné EA 246.

12.2 Dosages quantitatifs par chromatographie en phase gazeuse

=====

Les analyses chromatographiques sont réalisées à l'aide d'appareils Perkin-Elmer 900, Sigma 3B et Dani 6500, reliés soit à un enregistreur Perkin-Elmer 159 soit à un intégrateur Sigma 10 B. Les dosages quantitatifs sont réalisés par la méthode de l'étalon interne.

Nous reportons ci-après les conditions expérimentales.

12.2.1 Cyclohexane, cyclohexène

Colonne	:	Silicone DC 710 10%Q	2m
Température	:	50 °C	
Témoin	:	heptane	

12.2.2 Toluène

Colonne	:	Silicone DC 710 10%Q	2m
Température	:	70 °C	
Témoin	:	Décane	

12.2.3 Ethanol, Isopropanol

Colonne : Porapak QS 2m
Température : 150 °C
Témoin : pentanol

Nous dosons ces alcools en phase aqueuse. La phase organique est donc extraite.

12.2.4 Cyclohexanol

Colonne : Carbowax 20 M 5%W 2m
Température : 160 °C
Témoin : acétophénone

Avant d'effectuer le dosage du cyclohexanol, nous procédons à l'extraction de la phase aqueuse.

12.2.5 Alcool benzylique

Colonne : Carbowax 20 M 3%G 2m
Température : 200 °C
Témoin : acétophénone

**12.2.6 Produit d'addition 1-2 et 1-4, prod. d'add. 1-2
déshydraté et produit provenant de la réaction du type
Michael**

Colonne : Carbowax 20 M 3%G 2m
Température : 200 °C
Témoin : benzophénone

12.2.7 Cyclohexyl-1 propanol-2 et cyclohexyl-1 butanol-1

Colonne : Carbowax 20 M 3%G 2m
Température : 140 °C
Témoin : diméthylbenzylcarbinol

12.3 Analyse par résonance magnétique du proton

=====

Les spectres RMN des organométalliques à basse température ainsi qu'à température ambiante sont enregistrés sur un appareil Bruker WP 200 à 200 MHz. Les mesures sont effectuées dans le benzène-d₆, dans le toluène-d₈ ou dans le mélange benzène-d₆/p-dioxanne-d₈ (6/4).

12.3.1 Remplissage des tubes RMN

=====

La préparation des échantillons a été effectuée sous argon et à basse température pour le tétracyclohexyltitane et de plus à l'abri de la lumière pour les organozirconium.

Nous procédons de la manière suivante : après siphonnage du composé organométallique cristallin dans un schlenck, nous ajoutons le solvant adéquat (100 mg dans 1 à 1,5 ml de solvant). La solution est agitée pendant 10 à 15 minutes à la température désirée; puis filtrée directement dans le tube RMN refroidi si nécessaire. Cette dernière opération s'effectue à l'aide d'un doigt en verre fritté de porosité D1 ou D2 et d'un tuyau flexible en teflon. Le tube RMN est bouché hermétiquement sous un courant d'argon.

12.3.2 Alcoololyse graduelle suivie par RMN des tétra-alkyl-zirconium

Le remplissage des tubes est identique à celui décrit ci-dessus. Nous ajoutons ensuite la quantité désirée d'alcool à l'aide d'une micro-seringue. Nous agitons la solution et procédons à l'enregistrement du spectre.

12.4 Analyse par spectrométrie de masse

=====

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil Nermag R30-10 sous tension de 70 eV par introduction directe ou par couplage avec un chromatographe Dani 6500.

12.5 Produits de départ et solvants

=====

Les solvants anhydres (éther, pentane, toluène, p-dioxanne et benzène) ont été purifiés selon les méthodes usuelles [64], puis distillés sur LiAlH_4 , sous atmosphère inerte.

Les produits de départ et les traitements de purification sont résumés dans le tableau 30.

TABLEAU 30

Produits de départ utilisés et traitement appliqué avant l'emploi.

Produit	Qualité	Traitement
Mg	purum	séchage sous vide.
ZrCl ₄	purum	séchage sous vide.
Zr(OPr) ₄	pract.	propanol éliminé par distillation azéotropique avec le toluène.
Ti(OBu) ₄	pract.	distillation sous vide.
Chlorure de benzyle	puriss p.a.	séchage sur tamis moléculaire 4 Å, puis distillation sous Ar.
Chlorure de cyclohexyle	purum	
Ethanol	puriss p.a.	séchage sur tamis moléculaire 3 Å, puis distillation sous Ar.
Isopropanol	puriss p.a.	
Alcool benzylique	puriss p.a.	
Cyclohexanol	puriss p.a.	
Benzylidène-acétone	purum	
Acétone	puriss p.a.	
Butanal	puriss p.a.	

CHAPITRE 13 : REACTIONS DE SYNTHESSES

Toutes les réactions effectuées avec des composés organo-métalliques sont réalisées dans des conditions strictement anhydres et à l'abri de l'oxygène. De plus les composés du zirconium étant photosensibles nous travaillons à l'abri de la lumière (chambre noire). Nous opérons dans des vases clos où règne une atmosphère d'azote ou d'argon, préalablement séchés sur pentoxyde de phosphore.

13.1 Préparation des réactifs magnésiens

=====

Le magnésium engagé se trouve sous la forme de tournures qui sont lavées à l'éther et séchées sous vide.

13.1.1 Préparation du dibenzylmagnésium

Le montage est constitué d'un ballon tubulé de 1 L surmonté d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à spirales. L'agitation est réalisée au moyen d'un agitateur magnétique.

Nous plaçons dans le ballon 0,274 mole = 6,66 g de tournures de magnésium et 50 ml d'éther. A l'aide de l'ampoule à brome, nous additionnons 0,261 mole = 30 ml de chlorure de benzyle en solution dans 150 ml d'éther. La réaction débute dès l'addition des premières gouttes de réactif. L'adjonction terminée, nous chauffons à reflux pendant une heure, la couleur de la solution est grisâtre. Après refroidissement, nous diluons la solution à 800 ml avec de l'éther. Nous y ajoutons lentement 0,264 mole = 22,47 ml de dioxanne-1,4 dissous dans 100 ml d'éther. Cette opération doit être effectuée sous forte agitation, car il y a formation d'un solide blanc pâteux. Nous maintenons l'agitation encore pendant 120 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 D₃ (figure 39a).

La solution obtenue est limpide. Elle contient environ 60 mmoles de dibenzylmagnésium. Le rendement moyen est d'environ 30%.

Le dibenzylmagnésium est dosé par une prise d'un aliquot qui est hydrolysé (Mg^{2+} , Cl^- et toluène). Cette opération doit être effectuée rapidement après la filtration car le produit cristallise rapidement.

13.1.2 Préparation du dicyclohexylmagnésium

Le montage utilisé est celui décrit au paragraphe 13.1.1.

Nous plaçons dans le ballon 0,530 mole = 12,88 g de tournures de magnésium et 100 ml d'éther. A l'aide de l'ampoule à brome, nous introduisons une solution de 0,500 mole = 59,31 ml de chlorocyclohexane dans 50 ml d'éther. Après adjonction de 15 ml de ce mélange, nous chauffons à reflux pendant environ une heure afin que la réaction démarre (la solution se trouble et devient grisâtre). Nous cessons alors de chauffer et ajoutons le reste de la solution de façon à maintenir un reflux égal à la vitesse d'adjonction. L'addition terminée, nous chauffons le mélange réactionnel à ébullition pendant deux heures.

Après refroidissement nous diluons la solution à 800 ml avec de l'éther. Puis nous y ajoutons lentement 0,510 mole = 43,47 ml de dioxanne-1,4 en solution dans 50 ml d'éther. La réaction est effectuée sous agitation violente, car il y a formation d'un solide blanc pâteux, (40 minutes). Nous maintenons l'agitation encore pendant 120 minutes après la fin de l'addition.

Nous laissons décanter la solution pendant 48 heures, puis nous filtrons sur un verre fritté de porosité D₃ (figure 39a).

Après avoir laissé reposer le filtrat pendant 24 heures, nous le filtrons sur un doigt en verre fritté de porosité D₄ (figure 39b).

La solution obtenue est limpide. Elle contient environ 160 mmoles de dicyclohexylmagnésium (rendement moyen 30%).

Le dicyclohexylmagnésium est dosé par une prise d'un aliquot qui est hydrolysé avec 50 ml d'acide sulfurique 5% p.a. (dosage : Mg^{2+} , Cl^- , cyclohexane).

13.1.3 Isolement des diorganomagnésiens

Les diorganomagnésiens préparés selon la méthode indiquée se trouvent en solution étherée. Pour la synthèse des organo-zirconium en milieu apolaire, il est nécessaire de remplacer ce solvant par du pentane (synthèse du tétracyclohexyl-zirconium en milieu apolaire).

L'éther est éliminé par distillation sous pression réduite à température ambiante (figure 39c). Le distillat est recueilli à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le solide blanc est séché à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quatre heures sous un vide de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.

13.2 Synthèse des dérivés cyclohexyl-titane

=====

Les méthodes de synthèse que nous avons utilisées sont décrites par Weber, Porret & Jacot-Guillarmod [12] et par Meyer [13] , [66] . Rappelons-en les points principaux.

13.2.1 Synthèse du tétracyclohexyltitane à partir de $MgC_6H_{11}_2$

Nous ajoutons une solution étherée de $Ti(OBu)_4$ à une solution étherée de $MgC_6H_{11}_2$ refroidie à $-30\text{ }^{\circ}C$. Nous laissons réagir pendant 150 minutes et nous refroidissons à $-80\text{ }^{\circ}C$. Il se forme un solide jaune qui est purifié par recristallisation, entre $-30\text{ }^{\circ}C$ et $-80\text{ }^{\circ}C$, dans le pentane.

13.2.2 Synthèse des composés cyclohexyl-éthoxy-titane

Les composés cyclohexyl-éthoxy-titane, ayant été décrits [12] , [13] , sont synthétisés in situ pour les réactions effectuées dans le chapitre 10. A une solution pentanique de tétracyclohexyltitane refroidie à $-30\text{ }^{\circ}C$, nous ajoutons une solution d'éthanol (2 ou 3 équivalents) dans le pentane. Nous laissons réagir pendant 20 minutes après la fin de l'adjonction.

13.3 Synthèse des dérivés cyclohexyl-zirconium

=====

Les composés cyclohexyl-zirconium sont plus stables thermiquement que les analogues du titane, par contre ils sont photosensibles. Les synthèses sont donc effectuées dans une chambre noire. Toutefois, les manipulations sont faites à l'aide d'une lampe de poche.

13.3.1 Synthèse du tétracyclohexylzirconium selon la méthode I

Le montage est constitué d'un ballon tubulé de 1 L surmonté d'une ampoule à solide. L'agitation est réalisée grâce à un agitateur magnétique.

Le ballon contient une solution étherée de 140 mmoles de dicyclohexylmagnésium (600 ml) qui est refroidie à -40 °C. Nous ajoutons 70 mmoles = 16,3 g de tétrachlorure de zirconium d'une seule fois. Après l'adjonction, le mélange réactionnel est remonté à -5 °C. Après une agitation de plusieurs heures à -5 °C (cf. tableau 2), le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide à -5 °C à l'aide du montage de la figure 39c. Le résidu beige est ensuite extrait avec un volume de 800 à 1800 ml de pentane, toujours à -5 °C (cf. tableau 2). Nous filtrons le mélange réactionnel à l'aide du montage de la figure 39e. La solution jaune or ainsi obtenue est refroidie lentement (2 °C/min) à -80 °C. Les cristaux blancs de tétracyclohexylzirconium se forment peu à peu. Après filtration ceux-ci sont recristallisés plusieurs fois dans le pentane à -5 °C (montage utilisé cf. figure 39d).

Le rendement varie entre 40 et 90% (cf. tableau 2).

13.3.2 Synthèse du tétracyclohexylzirconium selon la méthode II

Le montage comprend un ballon tubulé de 1L surmonté d'une ampoule à solide. Nous agitions au moyen d'un agitateur magnétique.

A une suspension de 133 mmoles de dicyclohexylmagnésium dans le pentane (750 ml), on ajoute 390 mmoles = 40,5 ml d'éther (six équivalents). Après refroidissement à -45 °C, on introduit en une seule portion 65 mmoles = 15,1 g de tétrachlorure de zirconium, à l'aide de l'ampoule à solide. La couleur de la solution passe du blanc au beige. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, à une température de -15 °C ou -5 °C suivant les essais pendant une durée variant de 15 à 30 heures (cf. tableau 3). Les solvants (pentane et éther) sont ensuite évaporés totalement sous vide (cf. figure 39c), le résidu est alors extrait avec du pentane (cf. tableau 3) et filtré (cf. figure 39e), toujours à une température de -15 °C. Après refroidissement de la solution pentanique à -80 °C, les cristaux de tétracyclohexylzirconium se forment peu à peu. Ceux-ci sont finalement filtrés et recristallisés dans le pentane à -5 °C.

Le rendement se situe aux environs de 45% (cf. tableau 3).

13.3.3 Synthèse du tétracyclohexylzirconium selon la méthode III

Le montage est constitué d'un ballon tubulé de 1 L et d'une ampoule à brome. L'agitation est réalisée au moyen d'un agitateur magnétique.

Le ballon tubulé contient une solution étherée de 127 mmoles de dicyclohexylmagnésium (500 ml). A -45 °C, on y ajoute lentement sous agitation une solution de 64 mmoles = 14,9 g de tétrapropoxyde de zirconium dissous dans 50 ml d'éther. La couleur de la solution passe d'incolore à jaune. Après l'adjonction de la moitié de l'alcoxyde, nous constatons la formation d'un précipité beige. Cette adjonction terminée, on laisse la température remontée à -5 °C. Le mélange est ainsi laissé sous agitation pendant 4 heures. Puis le solvant est évaporé sous vide à -5 °C (cf. figure 39c). Le résidu est alors extrait avec du pentane (cf. tableau 4). Après filtration à -5 °C (cf. figure 39e), la solution pentanique est refroidie à -80 °C. Le tétracyclohexylzirconium cristallise peu à peu.

Le rendement est de l'ordre de 60 % (cf. tableau 4).

13.3.4 Synthèse des composés dialcoxy-dicyclohexyl-zirconium

Le montage utilisé est identique à celui décrit au paragraphe 13.1.1.

Le ballon contient une solution de 8 mmoles de tétracyclohexylzirconium (dosé par la méthode de l'aliquot) dans 400 ml de pentane. La température est maintenue soit à -20 °C soit à -5 °C (cf. essais 26 à 30). Nous y ajoutons lentement une solution de 16 mmoles d'alcool (éthanol ou cyclohexanol) dans environ 50 ml de pentane. Après la fin de l'adjonction nous agitions durant 30 à 90 minutes toujours à -20 °C ou à -5 °C. Nous évaporons sous vide le solvant à l'aide du montage de la figure 39c. Le résidu est dissous à -5 °C, dans le pentane pour le bis(dicyclohexyl-diéthoxy-zirconium) et un mélange éther/toluène (7:3) pour le bis(dicyclohexyl-dicyclohexyloxy-zirconium).

Nous faisons cristalliser le produit en refroidissant lentement à -80 °C. La recrystallisation s'effectue dans les solvants cités précédemment à l'aide du montage de la figure 39d.

Le rendement est d'environ 45% après deux recrystallisations.

13.4 Synthèse des dérivés benzyl-zirconium

=====

Les composés benzyl-zirconium étant également photosensibles, nous procédons de la même manière que pour les dérivés cyclohexyl-zirconium (cf. 13.3).

13.4.1 Synthèse du tétrabenzylzirconium

Le montage est identique à celui décrit dans le paragraphe 13.3.1.

Le ballon contient une solution de 71 mmoles de dibenzyl-magnésium dans 400 ml d'éther. La solution est maintenue à -5 °C ou 20 °C. On y ajoute en une seule portion 36 mmoles = 8,4 g de tétrachlorure de zirconium. La couleur de la solution passe de l'incolore au jaune vif. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température de -5 °C ou 20 °C, suivant les essais (cf. tableau 7), pendant 4 heures. On évapore ensuite totalement le solvant sous vide (cf. figure 39c), le résidu jaune est alors extrait avec du toluène ou du benzène (cf. tableau 7) et filtré (cf. figure 39e) à une température de -5 °C ou 20 °C.

Ensuite nous évaporons le solvant à sec sous vide (cf. figure 39c) et recristallisons le résidu jaune avec un mélange pentane/toluène (7/3) (cf. figure 39d). Après refroidissement lent jusqu'à -30°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), nous obtenons après un jour des cristaux jaune-orange.

Le rendement après trois recristallisations est d'environ 60% (cf. tableau 7).

13.4.2 Synthèse des composés dialcoxy-dibenzyl-zirconium

Le montage est constitué d'un ballon tubulé de 1 L surmonté d'une ampoule à brome. L'agitation se fait par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique.

Le ballon contient une solution de 7 mmoles de tétrabenzyl-zirconium (dosé par la méthode de l'aliquot) dans environ 400 ml de pentane. La température est maintenue à -5°C . Nous y ajoutons lentement 14 mmoles d'alcool (éthanol, alcool benzylique, isopropanol ou cyclohexanol) en solution dans 20 à 100 ml de pentane ou d'éther. Le choix du solvant est dicté par la solubilité de l'alcool. Nous laissons le mélange réactionnel sous agitation pendant 20 à 90 minutes (cf. tableaux 16, 18, 20 et 22), toujours à -5°C . Nous évaporons alors le solvant à sec sous vide à -5°C (cf. figure 39c). Le résidu blanc est dissous dans l'éther à -5°C et après refroidissement à -30°C le produit cristallise après quelques jours. Après filtration (cf. figure 39b), le produit est recristallisé plusieurs fois dans l'éther à -5°C (cf. figure 39d).

Le rendement est d'environ 45% après deux recristallisations.

13.5 Réactivité des composés tétraorganiques du Ti(IV) et du Zr(IV) face à des composés carbonylés

=====

L'appareillage est le même que celui employé pour la préparation des réactifs de Grignard (cf. paragraphe 13.1.1).

Pour les essais, procédant selon la méthode "d'addition directe" (D), nous plaçons dans le ballon tubulé la solution d'organométallique. Après refroidissement à la température désirée (cf. tableaux 24, 25, 26, 28), on y ajoute lentement une solution étherée de composé(s) carbonylé(s) (benzylidène-acétone, acétone ou butanal). A la fin de l'adjonction, nous laissons le mélange réactionnel revenir à température ambiante et nous le portons à reflux pendant une heure.

Quant aux essais, procédant selon la méthode "d'addition inverse" (I), nous plaçons dans le ballon la solution étherée de composé(s) carbonylé(s) qui est maintenue à la température désirée (cf. tableaux 24, 25, 26, 28). Nous ajoutons lentement la solution d'organométallique, au moyen d'une ampoule à brome réfrigérée à la même température que le ballon. L'adjonction terminée, le mélange réactionnel est porté à ébullition pendant une heure.

Après refroidissement à -5°C des solutions de réaction, nous les hydrolysons avec de l'acide sulfurique 5% p.a. Nous laissons le milieu réactionnel revenir à 20°C . Nous extrayons alors la phase organique avec de l'éther. Après lavage avec de l'eau jusqu'à neutralité, nous la séchons sur MgSO_4 . Nous dosons alors les différentes substances formées à l'aide de la CPG (cf. chapitre 12).

13.6 Hydrolyse des organo-métalliques

=====

Toutes les hydrolyses sont effectuées à basse température (-5 °C à -30 °C) avec de l'acide sulfurique 5% p.a. exempt d'oxygène (dégasage : faire barboter de l'azote dans la solution). L'acide est introduit en le faisant couler sur les parois du ballon sous courant d'azote. Nous laissons remonter la température à 20 °C tout en agitant vigoureusement.

13.7 Opérations de transfert

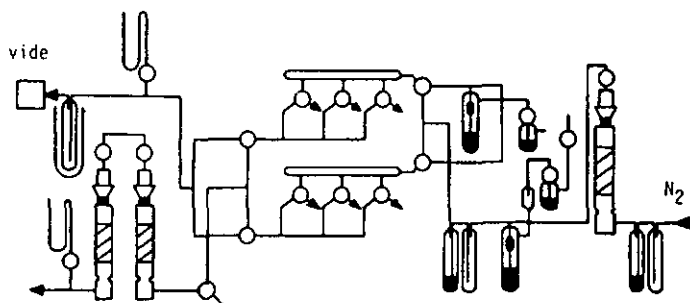
=====

Tous les transferts de produits solides et de solutions doivent être effectués à l'abri de l'air et de l'humidité. Dans les modes opératoires ces détails ne sont pas précisés. Le transfert de liquides ou de solides est réalisé, au moyen du montage de la figure 39f, par différence de pression.

13.8 Appareillages

=====

Les composés organométalliques étudiés étant extrêmement sensibles face à l'air et à l'humidité, nous travaillons dans une atmosphère d'azote sec, distribué au moyen du système suivant :



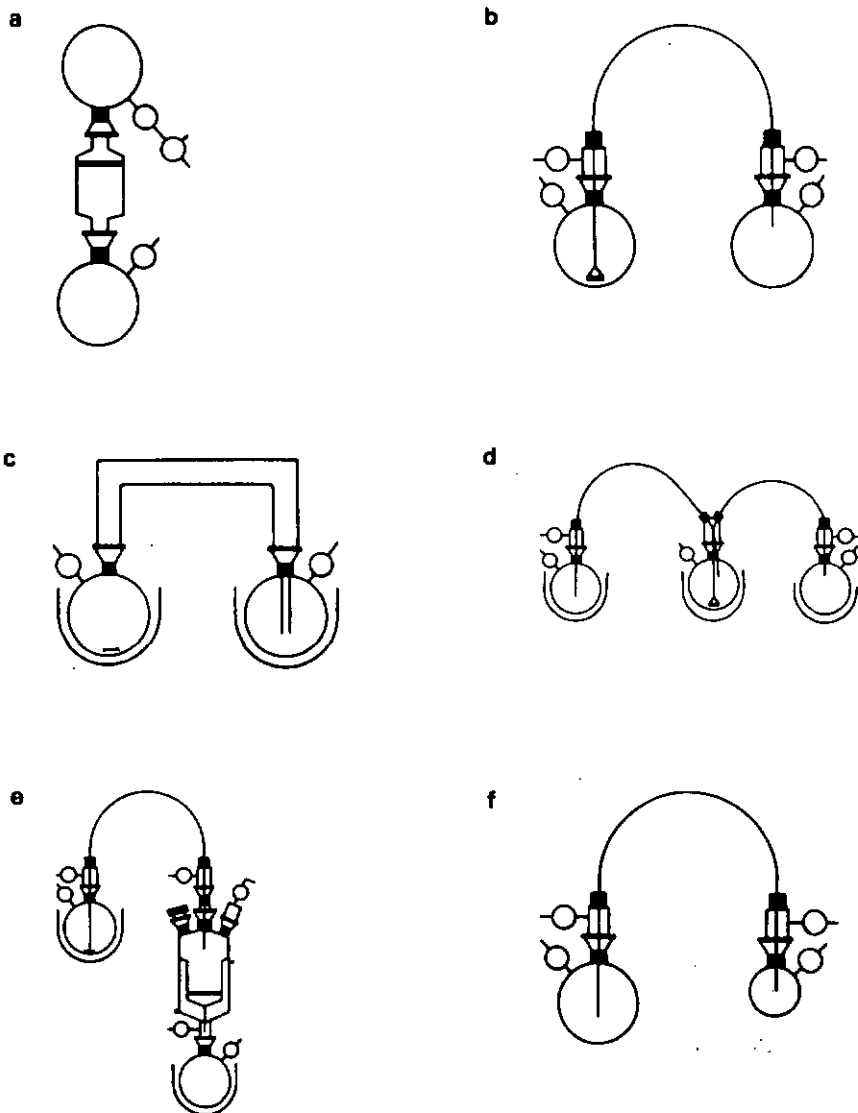
Les figures 39a à 39f représentent les montages les plus fréquemment utilisés. Ils sont composés d'éléments en verre "Pyrex" munis de rodages normalisés RN29 et RN14,5. Avant d'y réaliser une expérience, nous les séchons sous vide (0,005 Torr) pendant 10 minutes. Puis nous les remplissons d'azote sec. L'opération est répétée encore trois fois.

Lors des réactions à basse température, les récipients sont trempés dans des bains de méthanol froid. Le maintien de la température est assuré par un "Kryomat" Lauda K 90 DW.

Nous conservons les produits organométalliques dans un coffre à congélation à -80 °C

Nous reproduisons ci-après les schémas des appareillages.

Figure 39a à 39f : Schémas appareillages



Bibliographie

- [1] M.A. Cahours, Ann. Chim. (Paris) 3 62, 280 (1861).
- [2] D.F. Herman & V.K. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 75, 3877 (1953).
- [3] K. Clauss & C. Beermann, Angew. Chem. 71, 627 (1959).
- [4] W.N. Latyaeva, G.A. Razuvaev, A.V. Malyskeva & G.A. Kilyakova, J. Organomet. Chem. 2, 388 (1964).
- [5] U. Giannini & U. Zucchini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 940 (1968).
- [6] A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, Helv. Chim. Acta 53, 1491 (1970).
- [7] W. Mowat & G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1120 (1973).
- [8] M.R. Collier, M.F. Lappert & R. Pearce, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 445 (1973).
- [9] G. Wilkinson, Chimia 27, 165 (1973).
- [10] B.K. Bower & H.G. Tennent, J. Am. Chem. Soc. 94, 2512 (1972).
- [11] R.M.G. Robert, J. Organomet. Chem. 63, 159 (1973).
- [12] J.B. Weber, J. Porret & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 61, 2949 (1978).
- [13] E.M. Meyer & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 66, 898 (1983).
- [14] E.M. Meyer & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 68, 1698 (1985).
- [15] U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini, J. Organomet. Chem. 26, 357 (1971).

- [16] H.J. Berthold & G. Groh, *Angew. Chem.* 78, 495 (1966).
- [17] U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati & R. D'Angelo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1174-5 (1969).
- [18] G.R. Davies, J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn & A.J.P. Pioli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 677 (1971).
- [19] G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vishinskaya & A.M. Rabinovitch, *J. Organomet. Chem.* 49, 441 (1973).
- [20] P. Bougeard, J.J. McCullough, B.G. Sayer & M.J. McGlinchey, *Inorg. Chim. Acta* 89, 133-138 (1984).
- [21] J. Porret, Thèse de doctorat, Neuchâtel, 1974.
- [22] P.C. Wailles, H. Weigold & A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 34, 155-164 (1972).
- [23] E. Samuel & M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6263 (1973).
- [24] D.G.H. Ballard & P.W. van Lienden, *Makromol. Chem.* 154, 177-190 (1972).
- [25] W. Mowat & G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 38, C35/C36 (1972).
- [26] R.A. Setterquist, *Ger. Offen.* 2, 522, 331 (CI C08F), 4 décembre 1975.
- [27] S.D. Ibekwe & J. Myatt, *J. Organomet. Chem.* 31, C65 (1971).
- [28] K.H. Thiele & J. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 383, 272 (1971).
- [29] *Gmelins Handbuch der anorg. Chem.* No 41, 318, No 42, 296, Verlag Chemie 8ème édition.
- [30] G.S. Rao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 356, 195 (1968).
- [31] J.B. Weber, Thèse de doctorat, Neuchâtel, 1977.

- [32] Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, Tabellen zur Struktur-
aufklärung organischer Verbindungen mit spektrosko-
pischen Methoden, Springer Verlag, New-York 1981.
- [33] N.L. Allinger, M.P. Cava, Don C. de Jongh, N.A.
Lebelet, C.L. Stevens, Chimie organique, McGraw-Hill,
Paris (1976).
- [34] L. Zetta and G. Gatti, Org. Magn. Reson. 4, 585 (1972).
- [35] I.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia & G. Chioccola,
J. Am. Chem. Soc. 93, 3787 (1971).
- [36] B. Weidmann, C.D. Maycock & D. Seebach, Helv. Chim.
Acta 64, 1552 (1981).
- [37] M.T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B.
Wenderoth & R. Peter, Angew. Chem. 94, 133 (1982);
ibid. Int. Ed. Engl. 21, 135 (1982); ibid Suppl. 257,
(1982).
- [38] S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell & J.C.
Huffman, Organometallics 4, 902 (1985).
- [39] S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell & J.C.
Huffman, J. Am. Chem. Soc. 107, 5981 (1985).
- [40] D.F. Hermann & W.K. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 74, 2693
(1952).
- [41] K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. 711, 19 (1968).
- [42] H. Sugahara & Y. Shuto, J. Organomet. Chem. 24, 709
(1970).
- [43] B. Weidmann & D. Seebach, Helv. Chim. Acta 63, 2451
(1980).
- [44] B. Weidmann, L. Widler, A.G. Olivero, C.D. Maycock & D.
Seebach, Helv. Chim. Acta 64, 357 (1981).
- [45] A.G. Olivero, B. Weidmann & D. Seebach, Helv. Chim.
Acta 64, 2485 (1981).

- [46] A. Flamini, D.J. Cole-Hamilton & G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 454 (1978).
- [47] C. Blandy & D. Gervais, Inorg. Chim. Acta 47, 197 (1981).
- [48] R. Hofer, D. Evard & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 68, 969 (1985).
- [49] W. Scharf, D. Neugebauer, U. Schubert & H. Schmidbaur, Angew. Chem. 90, 628 (1978).
- [50] D. Roulet, Thèse de doctorat, Neuchâtel, 1975.
- [51] J. Causse, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 55, 1560 (1972).
- [52] H. Stoeckli-Evans, Helv. Chim. Acta 58, 373 (1975).
- [53] A. Sorkau, K.H. Thiele, V. Galamb & G. Palyi, Z. Anorg. Allg. Chem. 532, 47 (1986).
- [54] V. Dimitrov, K.H. Thiele & D. Schenke, Z. Anorg. Allg. Chem. 527, 85 (1985).
- [55] K.H. Thiele, E. Köhler & B. Adler, J. Organomet. Chem. 50, 153 (1973).
- [56] J. Charalambous, Mass Spectrometry of Metal Compounds, Butterworths, London, 1975.
- [57] G.J. Dubsky & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 54, 1571 (1971).
- [58] M.T. Reetz, Organotitanium Reagents in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [59] G.J. Dubsky & A. Jacot-Guillarmod, Helv. Chim. Acta 53, 1965 (1970).
- [60] F.P. Treadwell, Manuel pratique de chimie analytique, tome II, Dunod, Paris, 1948.

- [61] G. Schwarzenbach, A. Willi, *Helv. Chim. Acta* 34, 528 (1951).
- [62] G. Schwarzenbach, *Die Komplexometrische Titration*, F. Enke, Stuttgart (1956).
- [63] M.J. Miles, W.J. Mesimer, M.A.E. Atkin, *Anal. Chem.* 30, 361 (1958).
- [64] R. Keese, R.K. Müller & T.P. Toubé, *Fundamentals of Preparative Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New-York, 1982.
- [65] M.T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *Angew. Chem.* 92, 1044 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1011 (1980).
- [66] E.M. Meyer, *Thèse de doctorat*, Neuchâtel, 1982.

TABLE DES MATIERES

--*--*--*--*--*--*--*--*--

I. INTROOUCTION

1. AVANT-PROPOS	2
2. BUT DU PRESENT TRAVAIL	4
3. APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALKYL-ZIRCONIUM	5

II. TRAVAUX ENTREPRIS

4. SYNTHESE DU TETRACYCLOHEXYLZIRCONIUM	11
4.1 Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther	12
4.2 Alkylation du tétrachlorure de zirconium par le dicyclohexylmagnésium en milieu apolaire	14
4.3 Alkylation d'un alcoxyde de zirconium par le dicyclohexylmagnésium dans l'éther	17
5. IDENTIFICATION ET CARACTERISATION DU TETRACYCLOHEXYLZIRCONIUM	19
5.1 Choix du solvant pour la ^1H -RMN	20
5.2 Interprétation du spectre ^1H -RMN	21
5.2.1 Considérations théoriques sur le proton C_1 en position axiale ou équatoriale	25
5.2.2 Etude du tétracyclohexylzirconium par double irradiation	30
5.3 Comparaison du tétracyclohexyltitane et du tétracyclohexylzirconium	34
6. SYNTHESE ET ANALYSES DU TETRABENZYLZIRCONIUM	37
6.1 Synthèse du tétrabenzylzirconium	37
6.2 Analyses du tétrabenzylzirconium	39
6.2.1 Spectre ^1H -RMN du tétrabenzylzirconium	39
6.2.2 Spectre de masse du tétrabenzylzirconium	43
6.2.3 Comparaison du tétrabenzyltitane et du tétrabenzylzirconium	47

7.	APERCU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALCOXY- ALKYL-ZIRCONIUM	50
7.1	Alkylation d'un chlorure d'alcoxy- zirconium par un lithien	50
7.2	Alcoolyse contrôlée d'un tétraalkyl- zirconium	52
7.3	Comparaison entre les méthodes de synthèse décrites pour les alcoxy-alkyl-titane et celles pour les dérivés du zirconium	53
8.	SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE DERIVES ALCOXY- CYCLOHEXYL-ZIRCONIUM	55
8.1	Dérivés cyclohexyl-éthoxy-zirconium	55
8.1.1	Synthèse de $[C_6H_5Zr(OEt)_2]_2$	56
8.1.2	Spectre de $[C_6H_5Zr(OEt)_2]_2$	58
8.1.3	Alcoolyse graduelle de ZrC_6H_5 par l'éthanol	61
8.2	Dérivés cyclohexyl-cyclohexyloxy-zirconium	64
8.2.1	Synthèse de $[C_6H_5Zr(OC_6H_5)_2]_2$	64
8.2.2	Spectre de $[C_6H_5Zr(OC_6H_5)_2]_2$	66
8.2.3	Alcoolyse graduelle de ZrC_6H_5 par le cyclohexanol	69
8.3	Comparaison entre les alcoxy-cyclohexyl- zirconium et les analogues du titane	73
9.	SYNTHESES ET CARACTERISATION DE ALCOXY-BENZYL- ZIRCONIUM	74
9.1	Dérivés éthoxy-benzyl-zirconium	74
9.1.1	Synthèse de $[Bz_2Zr(OEt)_2]_2$	76
9.1.2	Spectre de $[Bz_2Zr(OEt)_2]_2$	
9.1.3	Alcoolyse graduelle de $ZrBz_4$ par l'éthanol	80
9.2	Dérivés benzyl-benzoyloxy-zirconium	83
9.2.1	Synthèse de $[Bz_2Zr(OBz)_2]_2$	83
9.2.2	Spectre de $[Bz_2Zr(OBz)_2]_2$	85
9.2.3	Alcoolyse graduelle de $ZrBz_4$ par l'alcool benzylique	87

9.3	Dérivés benzyl-isopropoxy-zirconium	90
9.3.1	Synthèse de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OiPr})_2]_2$	90
9.3.2	Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OiPr})_2]_2$	92
9.3.3	Alcoololyse graduelle de ZrBz_4 par l'isopropanol	94
9.4	Dibenzyl-dicyclohexyloxy-zirconium	97
9.4.1	Spectre de $[\text{Bz}_2\text{Zr}(\text{OCx})_2]_2$	99
9.5	Comparaison entre les alcoxy-benzyl-zirconium et les analogues du titane	101
10.	ETUDE DE LA REACTIVITE DU TETRACYCLOHEXYL-ZIRCONIUM, DU TETRACYCLOHEXYLTITANE ET DE LEURS DERIVES ALCOXYLES FACE A DES COMPOSES CARBONYLES	102
10.1	Réactivité du tétracyclohexyltitane ou zirconium et de leurs dérivés alcoylés avec la benzylidène-acétone	104
10.2	Etude comparative de la réactivité de quelques composés organométalliques du titane et du zirconium vis-à-vis de l'acétone et du butanal	111
10.2.1	Réactivité du tétracyclohexyl-zirconium et du tétracyclohexyltitane face à l'acétone et le butanal	113
10.2.2	Sélectivité de quelques organométalliques du titane et du zirconium vis-à-vis d'un mélange d'acétone et de butanal	119
10.3	Stabilité face à la chaleur et à la lumière du tétracyclohexylzirconium	122
10.3.1	Stabilité du tétracyclohexyl-zirconium à l'état cristallin	122
10.3.2	Stabilité du tétracyclohexyl-zirconium en solution	123
11.	RESUME ET CONCLUSIONS	125
11.1	Tétracyclohexylzirconium	126
11.2	Tétrabenzylzirconium	127
11.3	Composés alcoxy-alkyl-zirconium	127
11.4	Réactivité comparée de quelques organométalliques dérivés du tétracyclohexyl-zirconium et du tétracyclohexyltitane	129

III. METHODES DE LABORATOIRE

12.	METHODES ANALYTIQUES ET PRODUITS DE DEPART	131
12.1	Dosages des anions et cations	131
12.1.1	Dosage du titane IV	131
12.1.2	Dosage du titane trivalent	132
12.1.3	Dosage du zirconium	132
12.1.4	Dosage du magnésium	133
12.1.5	Dosage du chlorure	133
12.2	Dosages quantitatifs par chromatographie en phase gazeuse	134
12.2.1	Cyclohexane, cyclohexène	134
12.2.2	Toluène	134
12.2.3	Ethanol, isopropanol	135
12.2.4	Cyclohexanol	135
12.2.5	Alcool benzylique	135
12.2.6	Produit d'addition 1-2 et 1-4, produit d'addition 1-2 déshydraté et produit provenant de la réaction du type Michael	136
12.2.7	Cyclohexyl-1 propanol-2 et cyclohexyl-1 butanol-1	136
12.3	Analyse par résonance magnétique du proton	137
12.3.1	Remplissage des tubes RMN	137
12.3.2	Alcoololyse graduelle suivie par RMN des tétra-alkyl-zirconium	138
12.4	Analyse par spectrométrie de masse	138
12.5	Produits de départ et solvants	138
13.	REACTIONS DE SYNTHESE	140
13.1	Préparation des réactifs magnésiens	140
13.1.1	Préparation du dibenzyl-magnésium	141
13.1.2	Préparation du dicyclohexyl-magnésium	142
13.1.3	Isolement des diorganomagnésien	143

13.2	Synthèse des dérivés cyclohexyl-titane	144
13.2.1	Synthèse du tétracyclohexyl-titane à partir de $MgCx_2$	144
13.2.2	Synthèse des composés cyclohexyl-éthoxy-titane	144
13.3	Synthèse des dérivés cyclohexyl-zirconium	145
13.3.1	Synthèse du tétracyclohexyl-zirconium selon la méthode I	145
13.3.2	Synthèse du tétracyclohexyl-zirconium selon la méthode II	146
13.3.3	Synthèse du tétracyclohexyl-zirconium selon la méthode III	146
13.3.4	Synthèse des composés dialcoxy-dialkyl-zirconium	147
13.4	Synthèse des dérivés benzyl-zirconium	148
13.4.1	Synthèse du tétrabenzyl-zirconium	148
13.4.2	Synthèse des composés dialcoxy-dibenzyl-zirconium	149
13.5	Réactivité des composés tétraorganiques du Ti(IV) et du Zr(IV) face à des composés carbonylés	150
13.6	Hydrolyse des organo-métalliques	151
13.7	Opération de transfert	151
13.8	Appareillages	152
BIBLIOGRAPHIE		154
TABLE DES MATIERES		159