

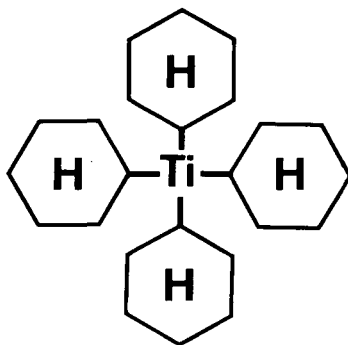
UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

SYNTHÈSE ET ISOLEMENT DU TÉTRACYCLOHEXYLTITANE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE SES PROPRIÉTÉS

THÈSE PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES PAR

JEAN-BERNARD WEBER
BIOCHIMISTE DIPLOMÉ
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR L'OBTENTION DU GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES



INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

DÉCEMBRE 1977
F. Stettler - DISS-PRINT - Fribourg

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Synthèse et isolement du tétracyclohexyl-
titane. Contribution à l'étude de ses
propriétés.

de M on sieur Jean-Bernard Weber

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

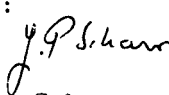
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

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

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

Neuchâtel, le 19 janvier 1978

Le doyen :


J.-P. Schaer

à mes parents

à ma femme

Le présent travail a été effectué dans les Laboratoires de chimie organique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le

Professeur A. Jacot-Guillarmod

à qui j'aimerais exprimer ma profonde gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a donnés, pour l'enthousiasme qu'il m'a communiqué et pour sa patience à mon égard.

Ma reconnaissance va à Monsieur le Professeur R. Tabacchi pour sa disponibilité et pour ses conseils dans les domaines de la chromatographie et de la spectrométrie.

J'aimerais remercier les experts qui ont bien voulu examiner ce travail et qui ont participé au jury.

Je tiens à remercier

mes collègues assistants, en particulier Messieurs D. Roulet, J. Porret, J. Gavin, H. Surer, M. Goetz et G. Nicollier, pour les nombreuses discussions et l'amitié qu'ils ont bien voulu m'accorder,

Messieurs D. Morel et E.M. Meyer qui, effectuant leurs travaux de diplôme dans le cadre de cette thèse, y ont apporté de nombreux renseignements utiles,

les laborants qui m'ont accompagnés au long de ce travail, mais dont l'aide quotidienne ne transparaît pas toujours dans ces pages, à savoir Mesdemoiselles M. Serment, O. Clerc et C. Boichard et Monsieur M. Binggeli,

Messieurs E. Widmer et A. Scherrer pour les précieux conseils et leur savoir dans leurs domaines respectifs,

Monsieur le Dr K. Boosen et son groupe de recherche ainsi que la maison LONZA SA pour la mise à disposition d'un KRYOMAT sans lequel ce travail n'aurait pas pu être réalisé,

l'Etat de Neuchâtel qui m'a accordé sa confiance en me nommant assistant dès 1973,

ma soeur Monique pour son patient travail de dactylographie,

ainsi que tous ceux qui, de loin ou de près ont été utiles à l'achèvement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION

1. AVANT-PROPOS	1
2. RAPPEL DE QUELQUES METHODES DE SYNTHÈSE DE COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES	4
2. 1. Alkylation d'un métal à l'état élémentaire	4
2. 2. Alkylation d'un sel ou alcoolate métallique par un composé organométallique	7
2. 3. Autres méthodes de préparation de composés organométalliques	10
1. Réactions d'échange de substituants	10
2. Réactions d'insertions	10
3. Réactions de type Wurtz-Fittig	11
3. METHODES DE PREPARATION DE COMPOSÉS TETRAORGANIQUES DU TITANE IV A LIAISONS	13
3. 1. Alkylation d'un halogénure ou d'un alcoolate de titane par un autre composé organométallique	13
3. 2. Préparation de composés organiques du titane IV par échange de substituants entre deux organométalliques	20
3. 3. Insertion de molécules organiques dans des liaisons de type Ti-X (X = carbone, halogène)	23
3. 4. Alkylation du tétrachlorure de titane par un halogénure organique en présence de sodium	24

3. 5. Alkylation oxydative du trichlorure de titane	25
4. CONSIDERATIONS SUR LA STABILITE DES COMPOSES TETRA- ORGANIQUE DU TITANE ET DE LEURS INTERMEDIAIRES DE SYNTHESE	28
4. 1. Réaction des dérivés organiques du titane IV avec l'oxygène et l'eau	29
4. 2. Stabilité thermique des composés organiques du titane	32
4. 3. Décomposition présumée des milieux de synthèse	42
II. RECHERCHE ENTREPRISE	
<hr/>	
1. SYNTHESE ET ISOLEMENT DU TETRACYCLOHEXYLTITANE	49
1. 1. Alkylation du complexe pyridinique du tétrachlo- rure de titane	50
1. 2. Essais de préparation du tétracyclohexyltitane par échange de substituants entre le tétraméthyl- titane et le tricyclohexylbore	55
1. 3. Alkylation du tétrachlorure de titane par le dicyclohexylmagnésium dans le n-pentane	56
1. 4. Alkylation d'un alcoolate de titane par le dicyclohexylmagnésium	78
1. 5. Alkylation du tétrabutoxytitane par les dicyclo- pentyl- et dibutylmagnésium	100
2. CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DU TETRA- CYCLOHEXYLTITANE	104
2. 1. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'oxygène	105

2. 2. Réaction du tétracyclohexyltitane avec le cyclopentadiène	106
2. 3. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'iode	110
2. 4. Alcoolyse du tétracyclohexyltitane	110
2. 5. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'anhydride carbonique	118
2. 6. Réactions diverses du tétracyclohexyltitane	122
1. Echange de substituants avec $Ti(OC_2H_5)_4$	122
2. Réaction avec le 2,2'-bipyridyle	123
2. 7. Décomposition thermique du tétracyclohexyltitane	125
3. RESUME	131

III. PARTIE EXPERIMENTALE

1. METHODES ANALYTIQUES	133
1. 1. Dosage du titane trivalent	134
1. 2. Dosage du titane total	134
1. 3. Dosage du magnésium	135
1. 4. Dosage des halogénures	135
1. 5. Dosage des amines aromatiques	135
1. 6. Dosage du bore	136
1. 7. Analyse quantitative des produits organiques	136
1. 8. Spectres de RMN et MS	141
2. SYNTHESSES DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES	142
2. 1. Préparation de chlorure de cyclohexylmagnésium	142
2. 2. Préparation du dicyclohexylmagnésium	142

2. 3. Préparation d'autres réactifs de Grignard	143
2. 4. Préparation d'autres diorganomagnésiens	143
2. 5. Isolement des diorganomagnésiens	144
2. 6. Préparation du complexe $TiCl_4 \cdot 2pyridines$	144
2. 7. Préparation du tétracyclohexyltitane par alkylation du tétrachlorure de titane dans le pentane	145
2. 8. Préparation du tétracyclohexyltitane par alkylation du tétrabutoxytitane dans le pentane	146
2. 9. Préparation du tétracyclohexyltitane par alkylation du tétrabutoxytitane dans l'éther	147
2.10. Action de la pyridine sur le milieu réactionnel dans le pentane	147
2.11. Action de la pyridine sur le milieu réactionnel dans l'éther	148
2.12. Alkylation du tétrabutoxytitane par le complexe $MgR_2 \cdot 2Py$	148
2.13. Préparation du tétraméthyltitane	148
2.14. Préparation du diéthoxy-dicyclohexyltitane	149
2.15. Schémas réactionnels	150
2.16. Appareils	159
IV. <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	168

INTRODUCTION

1. AVANT-PROPOS

Il y a plus de soixante-dix ans, Victor Grignard découvrait les organomagnésiens et montrait l'importance de ces intermédiaires polyvalents pour la synthèse organique. L'essor prodigieux de ces réactifs est dû en grande partie à leur obtention aisée ainsi qu'à leur bonne stabilité en solution étherée.

Cette découverte a été en fait le véritable point de départ des grandes recherches de la chimie des organométalliques. Pourtant certains composés contenant des liaisons métal-carbone tels les dérivés alkylés du zinc, du mercure et de l'arsenic, étaient connus depuis plus d'un siècle. Ces composés ont souvent contribué d'une façon notable au développement théorique de la chimie.

La découverte de certaines propriétés catalytiques propres aux organométalliques explique le regain d'intérêt pour cette partie de la chimie. Dans le cas de la chimie organique du titane IV, l'utilisation potentielle de divers composés en tant que catalyseurs de polymérisation des oléfines justifie les nombreux travaux de ces quinze dernières années.

Rappelons toutefois que les premières tentatives de synthèse de composés organotitaniques remontent déjà au siècle dernier (1).

Si l'on établit un bilan du développement de la recherche dans ce secteur, il est nécessaire de séparer nettement les composés dont les liaisons titane-carbone sont de type ∇ de ceux dont les liaisons se font avec des électrons de type ∇ . En effet, si les seconds sont généralement stables thermiquement et résistent à l'action de l'air, il n'en est pas de même pour les premiers. Ce manque de stabilité a été la cause principale des échecs enregistrés lors des nombreuses tentatives de synthèse qui se sont succédées depuis le siècle dernier.

Il a fallu attendre 1953 et les travaux de HERMAN et NELSON (2) pour que le premier composé possédant une liaison titane-carbone de type ∇ , 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'atomes 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 lié à la présence de tels atomes.

Plusieurs travaux traitant de l'instabilité de certains composés organométalliques font mention de mécanismes de décomposition dans lesquels intervient la migration d'un atome d'hydrogène du carbone β vers le titane (9) ou un autre reste organique (10).

Dès lors les travaux de PORRET (11) effectués à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel revêtent une grande importance puisqu'ils concluent à la possibilité de préparer des solutions pentaniques de tétracyclohexyltitane. La relative stabilité des solutions obtenues a permis d'en étudier la réactivité face à la fonction carbonyle. Cette relative stabilité n'est explicable que par la structure du reste cyclohexyle dont la conformation souple mais cyclique n'est sans doute pas favorable à une telle migration.

Récemment, deux groupes de chercheurs (12)(13) ont publié les synthèses du tétranorbonyltitane et du tétraadamantyltitane. Bien que porteurs d'atomes d'hydrogène sur le carbone β , ces composés font preuve d'une exceptionnelle stabilité. Toutefois les substituants organiques de ces nouveaux tétraorganotitaniques sont dotés d'une rigidité complète qui immobilise les atomes d'hydrogène concernés.

Le tétracyclohexyltitane a été préparé par des voies d'alkylation non-classiques, car il s'est avéré que les conditions expérimentales lors de la synthèse avaient une grande importance, la décomposition se situant souvent à ce niveau, tandis que le produit pur paraît plus stable.

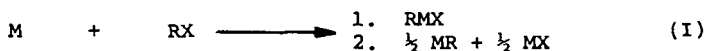
2. RAPPEL DE QUELQUES METHODES DE SYNTHESE DE COMPOSES ORGANO-METALLIQUES

La préparation de dérivés alkylés de métaux fait appel à un nombre important de méthodes, qui sont souvent d'un intérêt général s'appliquant à plusieurs métaux, mais qui sont d'autres fois spécifiques à un cas particulier.

Nous ne voulons pas ici faire une étude systématique et détaillée des méthodes à disposition. Le lecteur intéressé trouvera des articles s'y référant dans des ouvrages spécialisés auxquels nous le renvoyons (14)(15)(16). Nous avons porté notre choix sur les procédés qui ont été appliqués au titane ainsi que sur les méthodes d'alkylation directes d'un métal à l'état élémentaire, non seulement parce qu'il s'agit-là d'une voie bien répandue, mais aussi parce que nous l'avons mise à contribution dans notre travail.

2. 1. Alkylation d'un métal à l'état élémentaire

La réaction entre un halogénure d'alkyle ou un organo-métallique et certains métaux permet l'obtention des dérivés alkylés correspondants de ces métaux:



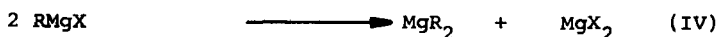
(R= reste organique; X= halogène)

— L'alkylation par le truchement d'un halogénure d'alkyle est une méthode très simple. Malheureusement elle ne s'applique qu'à un nombre de cas restreint, en particulier à la préparation des dérivés organiques des métaux alcalins. Nous la considérons comme une des voies très importantes, puisqu'elle donne aussi accès aux réactifs de Grignard, dont l'utilité en chimie organique en général, et plus particulièrement dans la chimie des organométalliques, n'a plus besoin d'être relevée:

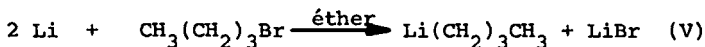


L'équation (III) illustre la préparation d'un réactif de Grignard dont la formulation "RMgX" ne traduit cependant pas la réalité. En effet, ces réactifs ont des structures plus complexes dont la composition dépend d'un grand nombre de facteurs tels que la basicité du solvant (éther, THF), la concentration ou encore les natures du reste organique R et de l'halogène X.

Par ailleurs, il faut tenir compte de l'existence des espèces MgR_2 , qui peuvent être mises en évidence par la précipitation rapide des halogénures de magnésium par le dioxanne. Les solutions de réactifs de Grignard sont constituées de plusieurs espèces chimiques liées entre elles par une relation d'équilibre (17):

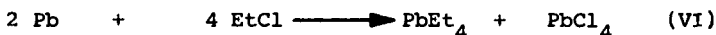


Notons cependant que le réactif de Grignard constitue en fait une exception. En effet, dans la plupart des cas, l'halogène ne fait pas partie de l'organométallique synthétisé:



Une telle réaction est très exothermique et se déroule facilement. Ceci est imputable à la formation particulièrement exothermique de LiBr.

La préparation du tétraéthylplomb, dont la synthèse se fait à l'échelle industrielle, fait appel à une variante du principe énoncé ci-dessus, car la formation de l'halogénure de plomb n'est pas suffisamment exothermique pour l'obtention du tétraalkylplomb:



Le recours à l'alliage du plomb avec un métal alcalin permet de remédier à cette lacune énergétique en la compensant par la formation très exothermique de l'halogénure du métal alcalin:



— Le bilan énergétique peu favorable de l'alkylation du plomb, de même que ceux du mercure ou du bismuth par exemple, permet l'utilisation de leurs dérivés organiques en tant qu'agents alkylants d'autres métaux:



— De tels procédés d'alkylation directe, soit à l'aide d'halogénures d'alkyles ou à l'aide d'organométalliques n'ont pas fait l'objet de publications dans leur application à l'obtention d'organotitaniques.

Un seul article fait état de la préparation d'un dérivé organique du titane non-conventionnel, obtenu par réaction de titane et de benzène en phase vapeur dans un système ad hoc (19):



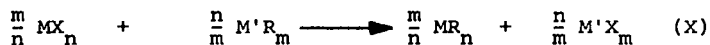
Cet exemple ne constitue en fait pas l'exacte illustration des deux variantes citées, la synthèse en phase vapeur étant en outre une discipline assez particulière dans la chimie des organométalliques.

2. 2. Alkylation d'un sel ou d'un alcoolate métallique par un composé organométallique

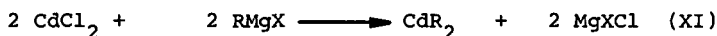
La méthode a été appliquée avec succès à la préparation de dérivés organiques des métaux de transition. Alors que les exemples abondent dans le cas d'alkylation d'halogénures métalliques, ils sont beaucoup plus rares pour l'alkylation d'alcoolates.

L'expérience a révélé qu'en mettant en contact deux composés MX_n et MR_m , une évolution pouvait se faire en

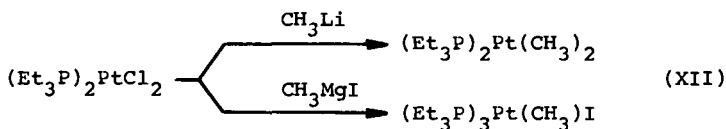
direction de MR_n si la nature métallique de M' est plus prononcée que celle de M :



Il est ainsi possible d'alkyler un halogénure de cadmium à l'aide d'un réactif de Grignard alors que la réaction inverse n'a pas lieu:



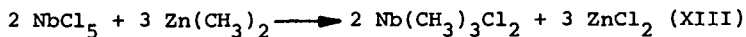
L'alkylation des sels de métaux de transition sera en outre plus facile avec des dérivés organiques des métaux des deux premières colonnes du tableau périodique. Considérant le caractère électropositif des métaux de l'agent alkylant, on peut en déduire que les organolithiens sont dotés d'un pouvoir alkylant plus fort que les organomagnésiens. L'exemple suivant illustre cette hypothèse:



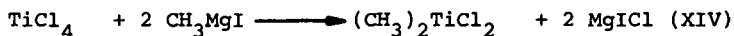
Cette variation du pouvoir alkylant peut être mise à contribution dans la préparation de composés $MR_{n-m}X_m$. L'accès à de telles molécules incomplètement alkylées peut se faire de deux façons:

- L'utilisation d'agents alkylants tels les composés organiques du plomb, de l'aluminium, du cadmium et du zinc

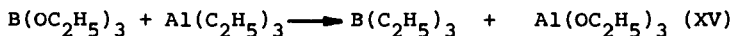
par exemple, ne permet souvent pas une alkylation totale du métal considéré (20):



- D'autre part il est possible d'utiliser des agents fortement alkylants, en ne les appliquant toutefois qu'en des rapports stoechiométriquement contrôlés (21):



Les exemples d'alkylation d'un alcoolate métallique sont beaucoup moins nombreux que les exemples d'alkylation d'un halogénure. Signalons toutefois la préparation du triéthylbore, obtenu par réaction d'un alcoolate de bore avec l'organoaluminique correspondant (22):



L'alkylation des halogénures de titane est certainement la méthode la plus importante qui donne accès aux organotitaniques. Il semble cependant, que l'alkylation des alcoolates de titane donne des résultats comparables et parfois même supérieurs, ainsi que l'ont montré des travaux effectués à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

2. 3. Autres méthodes de préparation de composés organo- métalliques

Parmi les autres méthodes appliquées avec succès, nous citerons trois exemples du fait qu'ils ont trouvé une certaine application dans la préparation de composés organiques du titane IV. Il s'agit cependant de méthodes plus spécifiques:

2. 3. 1. réactions d'échange de substituants:

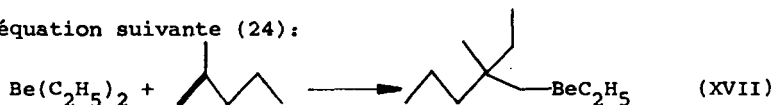
La préparation de composés du type triphényl- ou tri-benzylaluminium peut être avantageusement réalisée par des réactions d'échange avec les organoboriques correspondants (23):



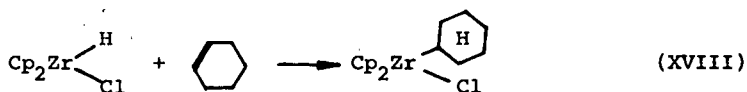
Ces résultats ont été transposés avec succès au titane par un groupe de chercheurs de Magdeburg (43)(cf. I.3.2.).

2. 3. 2. réaction d'insertion

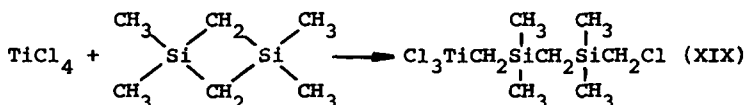
Certaines molécules organiques peuvent s'insérer dans des liaisons métal-carbone ou métal-hydrogène. Le méthyl-2-pentène-1 s'insère dans la liaison beryllium-carbone selon l'équation suivante (24):



Les oléfines peuvent réagir d'une manière similaire en présence de liaisons métal-hydrogène, ce qui a été abondamment illustré pour les hydrures de bore. Un exemple de ce type a été récemment décrit pour un hydrure de métal de transition (25):

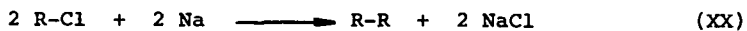


Nous n'avons toutefois pas connaissance de telles réactions dans le cas du titane. La littérature mentionne cependant une réaction d'insertion dans une liaison titane-halogène (26):



2. 3. 3. réaction de type Wurtz-Fittig:

Certains halogénures organiques réagissent en présence de sodium métallique en formant le produit de couplage des restes organiques et l'halogénure de sodium correspondant:



La réaction passe par un organosodique intermédiaire NaR qui réagit avec l'halogénure organique. Ce type de réaction a trouvé une certaine application dans la préparation d'un composé organique du fer (27) mais surtout dans la

synthèse d'une série de composés à substituants adamantyles de l'étain, du germanium, du silicium et du titane (13):



Ad = adamantyle (C₁₀H₁₅)

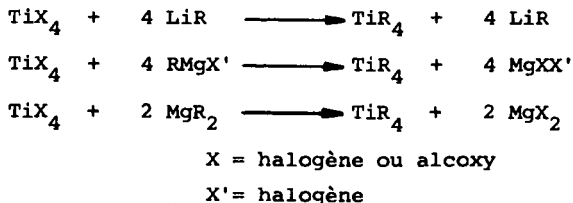
M = Sn, Si, Ge, Ti

3. METHODES DE PREPARATION DE COMPOSES TETRAORGANIQUES DU TITANE A LIAISONS

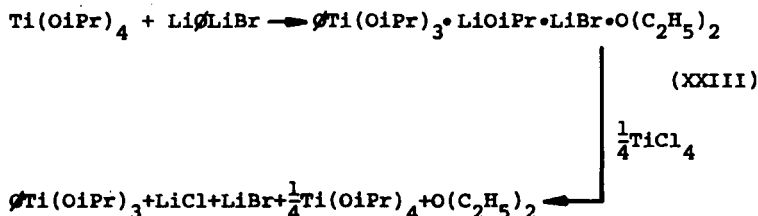
Bien que plusieurs méthodes aient été employées avec succès pour préparer des dérivés organiques du titane, l'une d'elles s'en distingue par le nombre de ses applications et par les résultats qu'elle a donnés. Il s'agit de l'alkylation d'un halogénure de titane à l'aide d'un autre organométallique. L'alkylation d'un alcoolate de titane, méthode importante elle aussi, mais dans une moindre mesure, a été étudiée en parallèle. Les deux procédés se recoupant à plusieurs reprises, nous les traiterons ensemble.

3. 1. Alkylation d'un halogénure ou d'un alcoolate de titane IV par un autre composé organométallique

En vertu de leur pouvoir alkylant très prononcé, les organolithiens et les organomagnésiens ont été les réactifs les plus utilisés dans l'alkylation des sels et alcoolates de titane devant aboutir à des composés tétraorganiques:

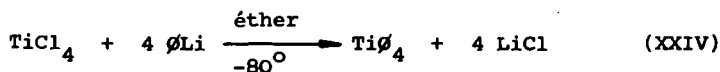


Le triisopropoxy-phényltitane fut le premier composé organique du titane à liaison titane-carbone. Il a été préparé par action du phényllithium sur l'alcoolate de titane, mais n'a pu être isolé qu'après réaction avec du tétrachlorure de titane, car il est complexé à l'alcoolate de lithium, à LiBr et au solvant (2).



CLAUSS et BEERMANN (3) ont préparé le tétraméthyltitane, premier composé tétraalkylé par action du méthyllithium sur le tétrachlorure de titane dans l'éther à -80° , mais ce sont BERTHOLD et GROH qui ont réussi à l'isoler en 1962 (28) sous la forme de cristaux jaunes, stables à -78° . En fait, la synthèse de ce composé peut se faire indifféremment à partir du méthyllithium, du iodure de méthylmagnésium ou du diméthylmagnésium dans l'éther. Le pouvoir alkylant du réactif de Grignard est donc suffisant pour atteindre la tétraalkylation du titane. Les trois réactifs sont préparés de la même manière, par alkylation directe du métal par l'halogénure d'alkyle désiré, suivie de la filtration de l'halogénure métallique formé, préalablement précipité à l'aide de dioxanne lors de la préparation du diorganomagnésien.

Le premier essai positif mentionnant la préparation du tétraphényltitane est dû à LATYAEVA, RAZUVAEV, MALYSHEVA et KILYAKOVA (4), qui étudient l'action du diphénylmercure sur le tétrachlorure de titane. L'alkylation complète du titane ne se fait que dans des conditions précises avec un excès de diphénylmercure dans le THF. L'utilisation de phényllithium en lieu et place du composé du mercure permet de préparer plus efficacement le tétraphényltitane, que l'on retrouve sous la forme de cristaux jaunes dans la masse de l'halogénure de lithium (29):



Malheureusement l'isolement de l'organotitanique pur est difficile dans ces conditions, le tétraphényltitane se décomposant facilement lors des opérations d'extraction.

L'action du phényllithium, ou des bromure ou chlorure de phénylmagnésium, sur le tétrabutoxytitane donne des résultats identiques, le tétraphényltitane étant toujours accompagné de l'alcoolate de lithium ou des halogénures de butoxy-magnésium. La présence du complexe de l'alcoolate de titane $(\text{Ti}(\text{OBu})_6(\text{MgX})_2)$ complique encore la réaction.

Ce principe a été abondamment étudié par TABACCHI, BOUSTANY et JACOT-GUILLARMOD (30) qui ont cependant réussi à séparer le tétraphényltitane sous la forme de petits cristaux jaunes après de multiples recristallisations. Il semble que le

tétraphényltitane puisse être avantageusement préparé à partir du diorganomagnésien et du tétrachlorure de titane dans le pentane (G.A. Razuvaev, communication orale).

En accord avec le groupe de chercheurs russes, BOUSTANY, BERNAUER et JACOT-GUILLARMOD ont montré que l'instabilité des composés $R_n TiX_{4-n}$ croît avec l'augmentation de n (31). Par contre, dans le cas de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur le tétrachlorure de titane dans les rapports 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1, la situation est différente:

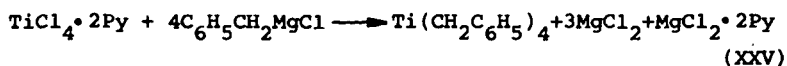
stabilité: $R_2TiX_2 < RTiX_3, R_3TiX < R_4Ti$

Il ressort de ces études que le tétrabenzyltitane doit présenter une grande stabilité. Ces résultats ont été confirmés par GIANNINI et ZUCCHINI (6), qui l'ont isolé à l'état cristallin.

Les taux de réduction du titane enregistrés lors des préparations des premières solutions de tétrabenzyltitane, ainsi que lors de la préparation du tétraphényltitane, sont élevés. L'origine de cette décomposition doit être attribuée aux intermédiaires de réaction, de type $R_n TiCl_{4-n}$ (n= 1,2,3).

Or RAZUVAEV et BOBINOVA (32) ont fait état de la stabilité accrue du complexe $CH_3TiCl_3 \cdot 2 THF$ par rapport au trichlorure de méthyltitane libre. D'autre part, on peut constater la stabilité supérieure des complexes du tétraméthyltitane avec les ligands aminés par rapport au tétraalkyltitane (33).

L'introduction d'un agent complexant au cours de la synthèse devait donc permettre de diminuer ce taux de décomposition. La réaction du chlorure de benzylmagnésium avec le complexe pyridinique du tétrachlorure de titane a permis d'accéder au tétrabenzyltitane avec un taux de décomposition plus faible et un rendement accru (5):



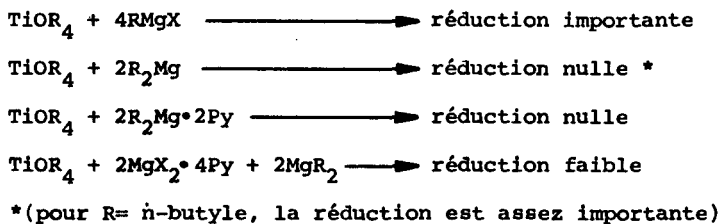
Il est intéressant de relever que le composé tétraorganique du titane ainsi préparé est exempt de ligand et que celui-ci se retrouve quantitativement complexé au chlorure de magnésium. Les intermédiaires de réaction peuvent donc être stabilisés par la présence d'un ligand dans le milieu étheré. Le chlorure de magnésium étant légèrement soluble dans ce solvant, il est possible qu'il engendre la réversibilité des étapes successives dans l'alkylation complète du titane:



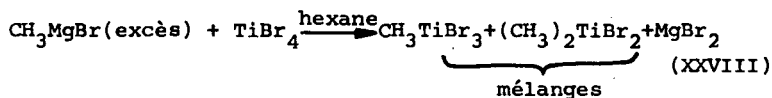
Si une telle réversibilité, aussi faible soit-elle, existe, alors il y aura toujours décomposition au cours de la synthèse.

Il importe dès lors d'annuler la réaction inverse en soutirant le chlorure de magnésium, au fur et à mesure de sa formation, dans le milieu réactionnel.

Le rôle du chlorure de magnésium en tant qu'activant de la décomposition est confirmé par une série d'essais effectués par DUBSKY, BOUSTANY et JACOT-GUILLARMOD (34), qui étudient les réactions d'alkylation du tétrabutoxytitané par des organomagnésiens, porteur de radicaux phényle ou butyle dans le rapport 1:4.

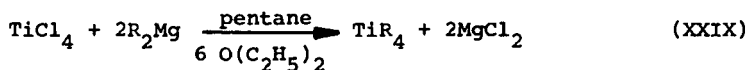


Le chlorure de magnésium est insoluble dans les hydrocarbures. Il paraît dès lors judicieux, de préparer les tétraorganiques dans le pentane ou l'hexane, puis de filtrer le milieu réactionnel. Cependant la réaction du chlorure de méthylmagnésium ou du bromure de méthylmagnésium dans l'hexane ne permet pas d'alkyler complètement le titane, même lorsque l'agent alkylant est utilisé en excès (35):



Les premières tentatives visant à préparer le tétra-benzyltitané ont confirmé ces observations. L'addition de traces d'éther au milieu réactionnel a permis d'isoler le

tétraorganique désiré dans de bonnes conditions avec un rendement supérieur à 40 %. Des essais stoechiométriques ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on ajoute six équivalents d'éther par équivalent de titane (36).

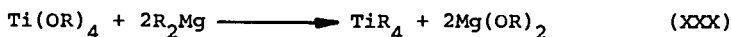


Dans ces conditions, deux équivalents d'éther sont consommés par le tétrachlorure de titane, transformant celui-ci en un complexe octaédrique, dans lequel les liaisons titane-chlore sont affaiblies (37). Les quatre équivalents d'éther restants se coordonnent aux deux équivalents de diorganomagnésien.

L'application de ce procédé a permis de préparer des solutions de tétracyclohexyltitane pures, mais sans qu'il ait été possible d'isoler l'organotitanique. Rappelons que la préparation de solutions de ce composé avait déjà été rapportée par TABACCHI (30).

La synthèse en un milieu apolaire a été reprise par d'autres groupes de chercheurs qui ont ouvert la voie à la préparation des composés tétraalkylés du vanadium (38).

En alkylant un alcoolate de titane à l'aide d'un diorganomagnésien, il est possible de travailler en l'absence complète d'halogénures de magnésium:



Ce procédé semble donc être le plus judicieux. Mais jusqu'à présent, aucun des essais de ce type n'a permis d'isoler un dérivé tétraorganique du titane, car ce dernier se trouve toujours en compagnie de l'alcoolate de magnésium formé en cours de réaction. Des essais comparatifs (36) ont montré que certains alcoolates de titane sont plus facilement alkylés que d'autres:



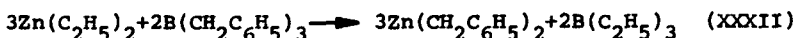
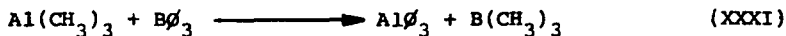
L'alkylation du tétra-n-butoxytitane mériterait cependant d'être étudiée plus à fond, puisque son efficacité a déjà été montrée (34).

3. 2. Préparation de composés organiques du titane IV par échange de substituants entre deux organométalliques

En mettant en contact des solutions de tribenzylbore et de tétraméthyltitane, le milieu réactionnel se colore en rouge, témoignant du transfert de restes benzyles du bore au titane. Cette observation a été mise à profit par ZDUNNECK et THIELE pour la préparation de composés tétraorganiques du titane IV (39).

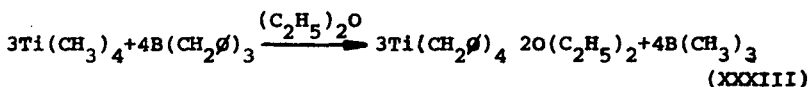
La possibilité d'un tel échange de ligands avait été démontrée par KOSTER et BRUNO, puis par THIELE et

KOHLER (23), qui ont préparé de cette manière les tri-phénylaluminium et tribenzylaluminium ainsi que les composés analogues du zinc.



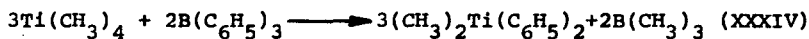
L'accès à de tels composés, en particulier pour l'aluminium, était réputée difficile.

La transposition de ces résultats au titane a permis de préparer l'étherate du tétrabenzyltitane:



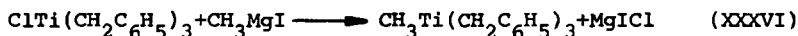
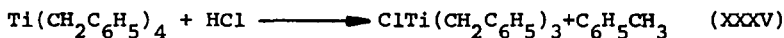
Cet étherate peut être isolé tel quel, mais il est avantageusement transformé en un complexe du tétrabenzyltitane avec le 2,2'-bipyridyle.

La réaction du tétraméthyltitane et du triphénylbore n'est pas aussi complète que la réaction illustrée par l'équation XXXIII. Il n'est en effet pas possible d'accéder de cette manière au tétraphényltitane, mais la réaction s'arrête au niveau de l'échange de deux restes phényles:

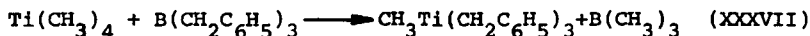


L'utilisation d'un excès de triphénylbore n'apporte aucune modification à cet état de fait. Le composé obtenu $\text{R}_2\text{TiR}'_2$ est un composé organique mixte du titane. Ce type

de molécule avait déjà été décrite par un groupe de chercheurs italiens (40) qui l'ont préparée de la façon suivante:

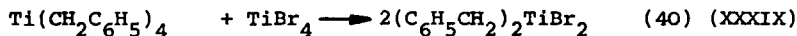
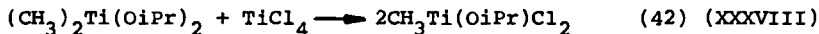


L'utilisation du tribenzylbore et du tétraméthyltitane à -78°C dans des rapports stoechiométriques adéquats permet d'ailleurs d'accéder à ce même composé:



Notons que d'autres réactions d'échanges n'impliquant pas de dérivés organiques du bore ont été tentés, en particulier entre le tétra (pentafluorophényl) titane et le diphenylmercure ou le phényllithium (41). Ces travaux n'ont cependant pas donné les résultats escomptés.

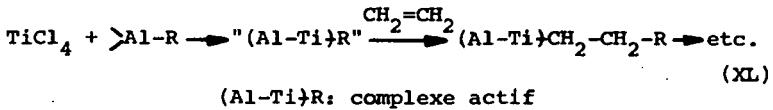
La littérature fait mention de quelques travaux portant sur des réactions d'échanges de substituants entre deux composés contenant du titane:



3. 3. Insertion de molécules organiques dans des liaisons de
 type Ti-X X= carbone, halogène

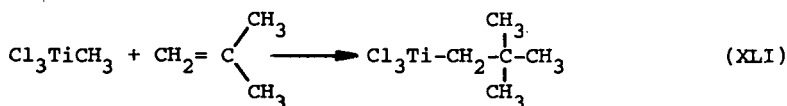
Les catalyseurs de polymérisation de type Ziegler-Natta sont généralement obtenus par réaction entre un alkylaluminium et le tétrachlorure de titane. La nature des réactifs formés n'a pas été définitivement établie, bien que leur étude ait déjà fait l'objet d'un très grand nombre de travaux, mais l'on admet cependant toujours qu'ils contiennent des liaisons titane-alkyle.

Leur activité s'étend à une large gamme d'oléfinés (éthylène, styrène, butadiène, acrylonitrile etc.) dont la polymérisation se fait par polyinsertion dans la liaison titane-carbone (43):



La plupart des composés organiques du titane IV présentent une activité catalytique de ce type. L'addition d'éthylène à CH_3TiCl_3 (en présence de TiCl_3) donne lieu à la formation de polyéthylène. Il est intéressant de noter que lors de l'hydrolyse du produit de réaction de l'isobutylène avec le trichlorure de méthyltitane, DE VRIES a mis en évidence du néopentane, indiquant la formation de

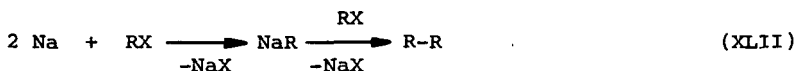
trichlorure de néopentyltitane (10):



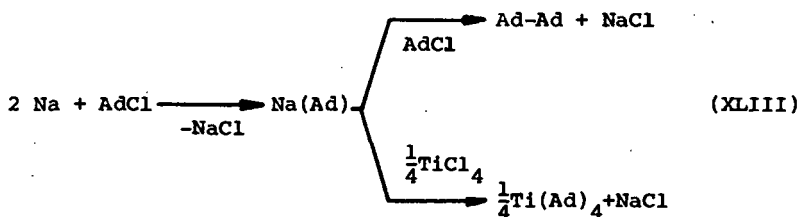
Nous avons déjà fait mention de l'insertion d'une molécule organique dans une liaison titane halogène (26) (cf. I. 2. 3.). Cette réaction est remarquable dans le sens qu'elle conduit à la formation d'une nouvelle liaison titane-carbone de type ∇ , mais il s'agit, à notre connaissance, du seul exemple connu.

3. 4. Alkylation du tétrachlorure de titane par un halogénure organique en présence de sodium

Cette réaction présente une certaine analogie avec l'alkylation de l'halogénure de titane à l'aide d'un autre organométallique (cf. I. 2. 2.). En effet, la réaction de Wurtz-Fittig consiste en la formation d'un organosodique qui réagit avec l'excès d'halogénure organique se trouvant dans le milieu en donnant le produit de couplage des restes organiques et l'halogénure de sodium:



Dans la préparation du tétraadamantyltitane selon ce procédé, l'adamantylsodium réagit avec le tétrachlorure de titane. Cette hypothèse est étayée par la présence, selon l'auteur (13), d'une forte proportion de biadamantane provenant de la réaction de l'adamantylsodium et du chlorure d'adamantane qui se trouve en compétition avec le tétrachlorure de titane:

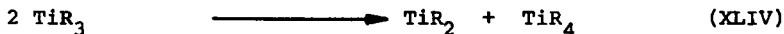


Ce procédé n'est applicable que lorsque l'organotitanique est extrêmement stable. La préparation se fait en effet dans du cyclohexane en 18 heures, et l'organométallique, isolé avec un rendement de 18 %, ne se décompose que difficilement sous l'effet d'un traitement à 170° par un mélange $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$.

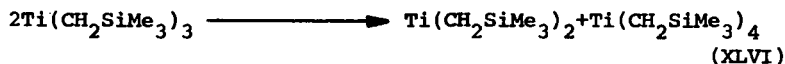
3. 5. Alkylation oxydative du trichlorure de titane

La chimie des composés organométalliques du titane III a été relativement peu étudiée. Ces composés sont thermiquement très instables, donnant par décomposition en

dismutant des dérivés organiques du titane II et du titane IV:

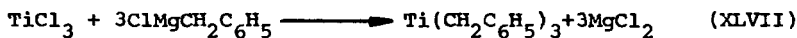


Par action du triméthylsilylméthyllithium sur le trichlorure de titane à 20° dans un mélange toluène-hexane (1:1), BEILIN et GOLDSTEIN (44) ont pu isoler les deux produits de dismutation du tris (triméthylsilylméthyl) titane:



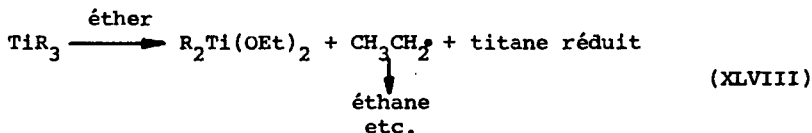
Le tétraorganotitanique isolé correspond au produit préparé par COLLIER, LAPPERT et PEARCE (8), par alkylation du tétrachlorure de titane à l'aide du diorganomagnésien adéquat dans le pentane.

Une réaction quelque peu différente a été observée par THIELE et SCHAFER (45) dans leurs travaux visant à préparer le tribenzyltitane. Ce composé se forme dans un premier temps lors de la réaction à -45° entre le réactif de Grignard et TiCl_3 dans l'éther:



Au cours du réchauffement du milieu réactionnel de -45° à +20°, sa coloration passe du brun au rouge, en même temps qu'un gaz s'échappe. Ce gaz est essentiellement composé d'éthane et de méthane, mais contient des traces

d'éthylène, de propène, de propane et de pentane. Le produit rouge correspond au dibenzyl-diéthoxytitane complexé par deux molécules d'éther, et il est accompagné d'une poudre noire correspondant à des dérivés du titane réduit:



Lors de la décomposition, il y a dismutation du titane, phénomène qui s'accompagne d'une attaque sur les molécules de solvant. Celles-ci sont rompues au niveau d'une liaison C-O.

4. CONSIDERATIONS SUR LA STABILITE DES COMPOSES TETRAORGANIQUE DU TITANE IV ET DE LEURS INTERMEDIAIRES DE SYNTHESE

Les premiers travaux consacrés aux composés tétraorganiques du titane ont surtout rendu compte du peu de stabilité de la liaison métal-carbone. D'une manière générale, on admettait une réduction du titane IV en titane III et titane II avec couplage des restes organiques (29). Des schémas de décomposition ont été proposés; nous aurons l'occasion d'y revenir dans ce chapitre.

Lorsqu'on parle de stabilité il convient de faire une distinction entre celle des composés purs, à l'état solide ou en solution, et celle des systèmes réactionnels, dans lesquels sont présents des intermédiaires ainsi que les produits secondaires de la réaction.

A notre avis, cet aspect du problème a trop souvent été négligé. Il s'avère par exemple que les produits finals purs sont souvent plus stables que les intermédiaires; d'autre part, les espèces secondaires peuvent contribuer à l'instabilité de l'organotitanique.

D'une manière générale, le travail avec les composés organiques du titane IV requiert des conditions particulières dont l'inobservation a mené les chercheurs à de nombreux échecs lors de leurs tentatives de synthèse. Les essais de CAHOURS (1) ainsi que ceux de RAZUVAEV et

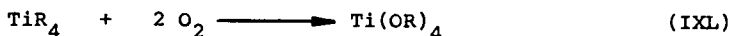
BOGDANOV (46) effectués respectivement à température ambiante et à 200⁰, n'ont abouti qu'à des produits noirs de décomposition, témoignant du peu de stabilité thermique des intermédiaires de synthèse et des molécules-cibles. Après l'isolement des premiers tétraorganotitaniques (28)(6), il a été montré que ceux-ci réagissent de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire et l'eau.

Dans la suite des travaux effectués par le groupe de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, dont nous avons donné un aperçu au chapitre précédent (cf. I.3.1.), il a été montré que certains réactifs, en particulier les halogénures de magnésium, agissent de manière néfaste sur les organotitaniques lors de leur préparation.

Sur la base de ces considérations, il importe dès lors d'éviter dans la mesure du possible l'action irréversible des agents extérieurs tels que l'air, l'humidité et la chaleur et d'autre part de choisir judicieusement les réactifs en fonction du but visé.

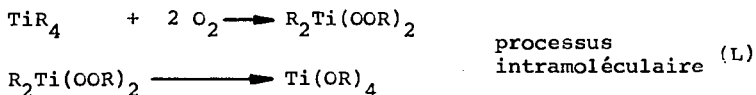
4. 1. Réaction des dérivés organiques du titane IV avec l'oxygène et l'eau

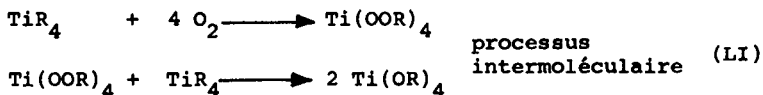
L'oxygène de l'air, en s'insérant dans la liaison titane-carbone, dégrade les composés organotitaniques en alcoolates:



La réaction de ces molécules alkylées avec l'oxygène n'a pas fait l'objet d'une étude systématique concernant leur comportement en fonction de leur degré d'alkylation. Néanmoins, il est vraisemblable que les dérivés partiellement alkylés et les intermédiaires de synthèse réagissent de manière analogue aux tétraorganotitaniques. Dès lors, on pourra se référer à un récent travail de BRINDLEY et HODGSON (47) qui ont fait réagir l'oxygène moléculaire sur des solutions de dérivés organiques de métaux de transition (Sn, Mo, W, Zr, Ti) parmi lesquels nous avons relevé le tétrabenzylzirconium ainsi que les tétrakis (triméthylsilylméthyl) titane ou zirconium. Ces réactions ont été effectuées à +20° et à -74°. Les auteurs désiraient mettre en évidence l'existence de peroxydes métalliques, dont la présence a pu être montrée en particulier pour le tétrabenzylzirconium à -74°. Pour le composé silylé du titane, cela n'a pas été possible; mais par analogie aux autres organométalliques étudiés (Mo, W), pour lesquels des traces de peroxydes ont été constatées à -74°, les auteurs admettent leur existence, mais leur réarrangement en dérivé alcoxy est toutefois immédiat.

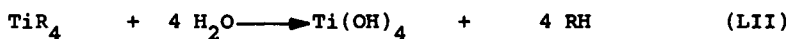
La consommation étant de 0,5 mole d'oxygène par équivalent de liaison M-C, Brindley et Hodgson proposent deux mécanismes:





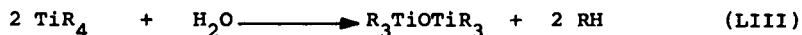
Par hydrolyse des solutions soumises à l'action de l'oxygène, on retrouve l'alcool correspondant au reste alkyle engagé. Les rendements en alcool ne sont pas quantitatifs mais sont de l'ordre de 50 % à 90 %.

L'action de l'eau par contre, est quantitative. La liaison titane-carbone de type ∇ est rompue et l'alcane correspondant est libéré:



Cette propriété est universellement mise à contribution pour l'analyse des composés organiques de la plupart des métaux, qu'ils soient totalement ou partiellement alkylés. Notons toutefois que les dérivés du titanocène ne sont pas complètement détruits dans ces conditions, car les substituants ∇ -cyclopentadiényles γ sont insensibles.

L'addition d'eau à la solution d'un tétraorganotitanique n'est en réalité pas aussi simple que ne le laisse supposer l'équation LII. En effet, le premier équivalent d'eau donne naissance à un composé dans lequel deux atomes de titane sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène:



Ce nouveau composé, dans lequel l'atome d'oxygène est d'hybridation sp (ce qui se traduit par la linéarité du segment Ti-O-Ti) a pu être isolé par ROULET (48) dans le cas du tétrabenzyltitane. Le μ -oxo-bis (tribenzyltitane) a pu être caractérisé par diffraction des rayons X (49) et sa formation par action d'eau a été étudiée par SURER (50). Notons qu'il s'agissait du premier μ -oxo-bis (trialkyltitane) qui a pu être isolé. Des composés analogues avaient déjà été décrits dans la littérature, mais deux ou quatre de leurs substituants consistaient toujours en des restes **T**-cyclopentadiényles (16). Nous n'avons pas tenté d'isoler un dérivé analogue à partir du tétracyclohexyltitane.

L'action de l'eau se poursuit de manière similaire jusqu'à rupture complète des liaisons Ti-C. Malheureusement on aboutit parfois à des polymères (polytitanoxanes) dont l'hydrolyse s'avère difficile. Lorsque l'eau est utilisée à des fins analytiques, il est de ce fait préférable de traiter les solutions d'organotitaniques par des solutions aqueuses diluées d'acides inorganiques.

4. 2. Stabilité thermique des composés organiques du titane

L'échec des premières synthèses de tétraorganotitaniques a été attribué à leur grande instabilité thermique. En opérant à des températures adéquates, il est toutefois possible de les préparer en limitant fortement le taux de réduction du titane.

Nous avons fait figurer les températures critiques se rapportant aux composés tétraorganiques du titane les plus connus dans le tableau ci-dessous, en y citant, à titre de comparaison, trois dérivés organiques du titanocène (Cp_2TiR_2):

Tableau 1	températures critiques (degrés centigrades)				litt.
	conserv. (solide)	fusion	décomp.	synthèse	
$\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$	-80	-	-	-50,-80	(3,33)
$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	-20	-	45	-20	
$\text{Ti}(\text{CH}_2\phi)_4$	0	70-71	61	-20	(5,6,40)
$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$	0	103	-	20	(7)
$\text{Ti}(\text{norbornyl})_4$	20	-	-	amb.	(12)
$\text{Ti}(\text{adamantyl})_4$	20	233-5	-	-30	(13)
$\text{Ti}(\text{cyclohexyl})_4$	-50	-	32-34	-30	-
$\text{TiCp}_2(\text{CH}_3)_2$	-	97	97	-	(16)
$\text{TiCp}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-	146-8	-	-	(16)
$\text{TiCp}_2(\text{CH}_2\phi)_2$	-	100	100	-	(16)

Sur la base des valeurs figurant dans le tableau I, il est significatif de comparer les stabilités des composés organiques du titane IV. On constate d'emblée la stabilité thermique supérieure des dérivés organiques du titanocène par rapport à leurs analogues à quatre liaisons de type σ .

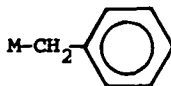
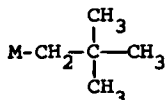
Ceci doit être attribué à la structure électronique du reste cyclopentadiényle et à la nature des liaisons qui le fixent au métal. En effet, ses six électrons (anion aromatique) requièrent trois orbitales du titane diminuant d'autant les possibilités de labilisation des autres liaisons métal-carbone existantes par délocalisation de leurs électrons dans les orbitales vides du titane.

Cet effet stabilisant du substituant $\bar{\text{T}}$ est comparable à celui que l'on observe dans les complexes formés entre les tétraorganotitaniques et des ligands mono- ou bidentés. Rappelons que ces complexes $\text{TiR}_4 \cdot n\text{L}$ ($n = 1, 2$) ont été largement étudiés en ce qui concerne le tétraméthyltitane par THIELE (33), puis par TABACCHI et JACOT-GUILLARMOD pour les tétraphényltitane et tétrabenzyltitane (51).

En considérant les composés tétraalkylés du tableau I, et en rappelant qu'aucun dérivé tétra-n-alkylé n'a pu être isolé jusqu'ici du fait de sa grande instabilité, nous constatons que plusieurs molécules ont des comportements thermiques hors pair: Il s'agit d'une part du tétrabenzyltitane et du tétranéopentyltitane, et d'autre part du tétranorbonyltitane et du tétraadamantyltitane. La stabilité supérieure de ces deux classes de composés est bien entendu liée à la nature des substituants du métal.

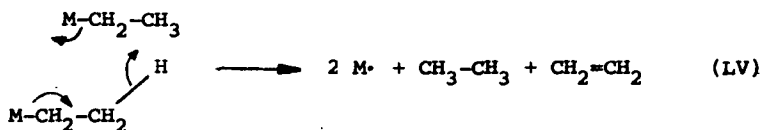
Or, la structure des restes benzyle et néopentyle est

particulière en ce sens que ces groupes ne portent pas d'atome d'hydrogène sur le carbone :



Plusieurs chercheurs ont déjà mentionné le rôle important joué par cet atome dans la décomposition des composés organométalliques. Parmi ces travaux, ceux de DE VRIES (10) et de WILKINSON (9) nous ont paru dignes d'intérêt.

— Dans l'hypothèse du premier, l'hydrogène concerné est transféré d'un reste organique à un autre dans un mécanisme bimoléculaire concerté. Cette migration s'accompagne de la rupture des liaisons métal-carbone et de la réduction simultanée des centres métalliques.

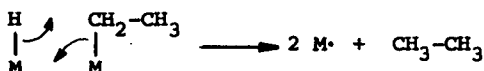


On constate donc l'apparition de l'alcane et de l'alcène correspondant au reste alkyle.

— Dans l'hypothèse de Wilkinson, le mécanisme est lui aussi bimoléculaire, mais non-concerté. La décomposition est favorisée par la migration de l'atome d'hydrogène du carbone β au métal.



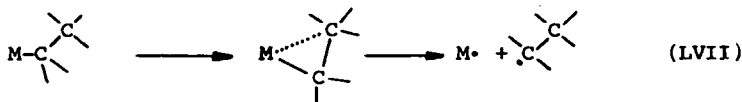
La décomposition libère donc l'alcène, mais sans réduction du centre métallique. Dans un deuxième temps, l'hydrure formé réagit avec une seconde molécule organométallique, provoquant la libération d'une molécule d'alcane et s'accompagnant cette fois de la réduction des centres métalliques :



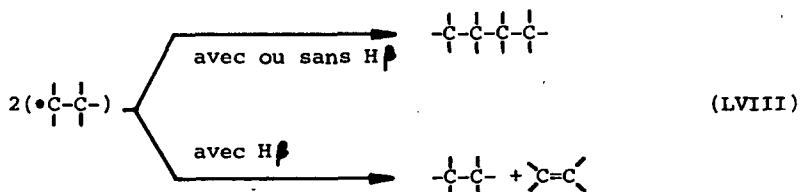
Cette voie de décomposition a été confirmée pour le complexe du butylcuivre-I avec la tributylphosphine (52) où l'existence de l'hydrure $\text{HCu} \cdot \text{PBU}_3$ a été mise en évidence et les rendements en butane et butène se sont établis respectivement 49 % et 51 %.

Dans le cas de métaux polyalkylés il nous paraît possible d'envisager le mécanisme de Wilkinson comme pouvant être de type monomoléculaire, l'atome d'hydrogène concerné étant transféré à un autre reste alkyle en ne sortant pas de la sphère de coordination du métal.

— Selon d'autres auteurs (53), l'instabilité des composés $(\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$ n'est pas liée à la présence de l'atome d'hydrogène, mais à celle de l'atome de carbone qui en est porteur. Dans ce cas, la décomposition est favorisée par l'existence d'un état de transition à trois centres grâce auquel l'énergie nécessaire à une scission homolytique serait moins élevée :



la rupture homolytique de la liaison métal-carbone crée donc un radical qui peut coupler ou dismuter en rencontrant un deuxième radical, ceci s'il est porteur d'un H β :



Cette hypothèse est envisagée pour expliquer la plus grande stabilité des organométalliques méthylés par rapport à leurs homologues supérieurs. Ceci ne peut pas être affirmé pour le titane, puisqu'aucun tétraalkyltitane n'a pu être isolé jusqu'ici. Il semble cependant qu'elle est en contradiction avec les propriétés du tétranéopentyltitane puisque celui-ci est notablement plus stable que le tétraméthyltitane. Cette voie semble donc pouvoir être exclue. Néanmoins la scission homolytique de la liaison titane-carbone est présente, mais elle ne dépend pas de la présence ou de l'absence d'atome d'hydrogène sur le carbone β mais de l'énergie de la liaison métal-carbone.

La présence d'un tel atome d'hydrogène favorise donc l'instabilité des dérivés organiques du titane. Pour cela, elle ne met pas en cause l'énergie de la liaison métal-carbone, mais elle ouvre la voie à d'autres mécanismes de décomposition supplémentaire.

Ces considérations permettent donc d'expliquer la stabilité des dérivés à quatre restes benzyles ou néopentyles du titane IV. Elle est confirmée par le comportement des tétrakis (trialkyl- ou triarylsilylméthyl) titane dont l'inertie thermique est comparable (8).

La haute stabilité des composés tétraorganiques du titane à restes adamantyle et norbornyle peut paraître surprenante à la suite de ces considérations. En effet, ils sont tous deux porteurs de 24 atomes d'hydrogène sur le carbone β . L'action de ces atomes se trouve cependant fortement réduite:

— L'encombrement des substituants est tel, qu'il s'oppose à un mécanisme de transfert d'hydrogène bimoléculaire selon de Vries. Cet encombrement est étayé par l'insensibilité du tétranorbornyltitane face à l'oxygène moléculaire et par le fait qu'il ne peut pas former de complexes avec des ligands, comme la pyridine par exemple.

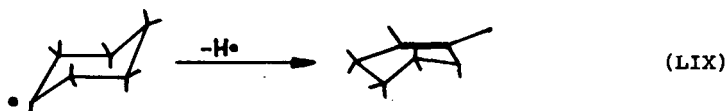
— La rigidité des substituants empêche un positionnement des atomes d'hydrogène concernés propice à leur migration sur le métal (Wilkinson).

Rappelons que tous les mécanismes de décomposition envisagés jusqu'ici donnent lieu à la formation d'un alcane et de l'alcène correspondant. Or ceci est impossible pour les substituants que nous considérons ici, car la transformation d'un reste norbornyle ou adamantyle par perte

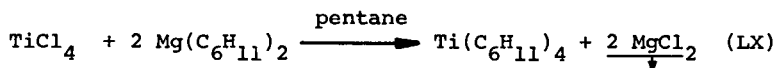
de H en une molécule insaturée devrait s'accompagner de l'adoption d'une hybridation sp^2 pour le carbone α . Celle-ci procéderait nécessairement par l'ouverture d'un cycle, réaction peu vraisemblable.

La décomposition de ces composés se fait par l'intermédiaire d'un processus intramoléculaire et par scission homolytique de la liaison titane-carbone, mais cela dans des conditions extrêmes, puisque le point de fusion du tétraadamantyltitane est supérieur à 200° et que le tétranorbonyltitane a une demi-vie de 29 heures lorsqu'il est chauffé à 100° . . .

La synthèse du tétracyclohexyltitane (11) constitue une étape importante dans l'élargissement de l'éventail des tétraorganotitaniques connus. Son isolement en ferait le premier composé tétraalkylé porteur d'atomes d'hydrogène sur le carbone β dans lequel ces derniers ne sont pas bloqués par la structure rigide du substituant et où le carbone α peut adopter l'hybridation sp^2 nécessaire à l'élimination de l'alcène:



Lors de sa préparation à l'aide de la méthode mise au point par A. JACOT-GUILLARMOD, R. TABACCHI et J. PORRET (36), qui s'effectue dans le pentane ou l'hexane, le chlorure de magnésium formé, précipite et peut être éliminé par filtration à -30° .



Les filtrats constituent des solutions de tétracyclohexyltitane dont l'analyse révèle qu'elles contiennent un excès de cyclohexane, modifiant le rapport cyclohexane/titane dont la valeur devrait être de 4. En déduisant cependant du numérateur une part d'alcane égale au cyclohexène trouvé dans le filtrat, le rapport considéré se rapproche de 4 :

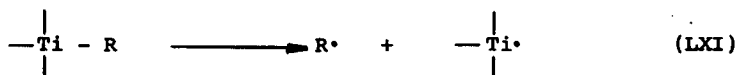


Cette observation s'explique facilement: en effet, des réactions de décomposition accompagnent inévitablement une telle synthèse. Les produits de réduction du titane sont insolubles dans le milieu et sont de ce fait éliminés en même temps que l'halogénure de magnésium, en ayant préalablement libéré les restes organiques correspondants dans la solution. Admettant l'un des mécanismes évoqués ci-dessus, le cyclohexène retrouvé dans le filtrat sera accompagné d'une part égale de cyclohexane provenant de la décomposition.

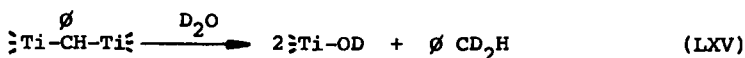
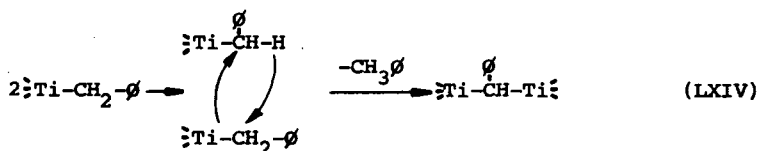
Au niveau de la synthèse et des intermédiaires de réaction, la décomposition se fait donc bien selon l'une des voies décrites. Il n'a cependant jusqu'ici pas été possible de confirmer que les tétraorganotitaniques purs se comportent de manière similaire, puisque l'isolement d'un composé porteur d'atomes d'hydrogène β n'a pas pu être réalisé.

Il nous a paru intéressant de combler cette lacune.

En considérant ce qui a été dit jusqu'ici, on doit admettre que le mécanisme de décomposition des produits exempt d'hydrogène en β suit la voie de la scission homolytique des liaisons métal-carbone, suivie d'une stabilisation des radicaux formés par couplage ou réaction avec le solvant:



Si tel paraît être le cas pour le tétraphényltitane (4)(29), il en est autrement pour le tétrabenzyltitane (40), dans lequel l'atome d'hydrogène porté par le carbone en α participe activement à la décomposition. En effet, le traitement thermique du dérivé benzylé du titane s'accompagne, en solution dans le deutériotoluène ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) d'une élimination de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ exempt de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDH}_2$. Par contre, il a été possible de mettre en évidence du dideutériotoluène après hydrolyse du résidu de décomposition par D_2O :



La décomposition est donc bimoléculaire, le premier radical perdu arrachant un proton en α à un autre reste benzyle. Ce mécanisme trouve une certaine analogie dans la réaction du tribenzylaluminium et du tétrabenzyltitane, qui après la perte d'une molécule de toluène forment un complexe bimétallique dans lequel les métaux sont reliés par l'intermédiaire d'un reste benzyle (54).

Pour une revue plus complète des processus de décomposition nous renvoyons à un article de DAVIDSON, LAPPERT et PEARCE*.

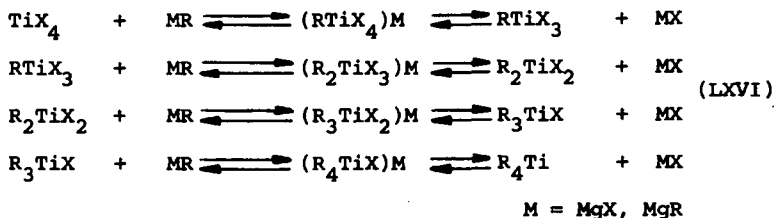
4. 3. Décomposition présumée des milieux de synthèse

Les composés tétraorganiques du titane doivent généralement être préparés à basse température, même s'ils sont stables à des températures supérieures lorsqu'ils sont purs, que ce soit à l'état solide ou en solution. Cela indique que le milieu réactionnel est peu favorable à la stabilité des produits finals ou partiellement alkylés. Il importe en effet de ne pas considérer ce milieu comme un mélange défini de ces produits et des espèces secondaires, mais bien plutôt comme un système dynamique dans lequel les molécules présentes peuvent s'associer à l'image des réactifs de Grignard.

L'alkylation d'un halogénure de titane par un autre réactif organométallique peut se résumer schématiquement

*P.J. DAVIDSON, M.F. LAPPERT + R. PEARCE chem. Rev. 76,
219 (1976)

par une série d'étapes:

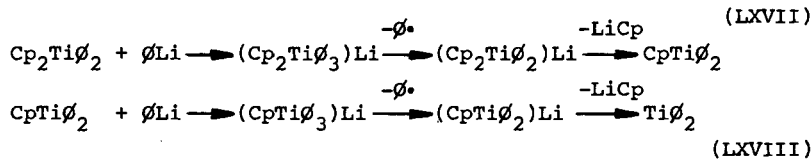


Selon la nature de R et de X, l'équilibre du système se trouvera déplacé dans l'une ou l'autre des deux directions. Or il ressort des travaux effectués par le groupe de chercheurs de l'Université de Neuchâtel, que la stabilité des milieux de synthèse est accrue quand les espèces secondaires MX sont progressivement éliminées des solutions (5)(36). La réaction des halogénures MX avec les espèces partiellement alkylées ou avec TiR_4 crée un nombre supplémentaire de sites de décomposition que nous situerons au niveau des intermédiaires $(\text{R}_n\text{TiX}_{5-n})\text{M}$ dans lesquels le titane a un nombre de coordination de cinq.

A ce sujet, il est intéressant de relever les observations d'un groupe de chercheurs de l'Université de Gorki (55).

Dans la réaction entre le diphenyltitanocène et le phényllithium, ils enregistrent un fort taux de réduction du titane, accompagné de la formation de cyclopentadiényllithium et de benzène. Ces observations ont conduit les

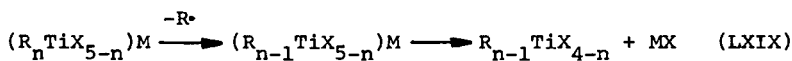
auteurs à envisager un mécanisme pour cette réaction, et ce d'autant plus qu'ils sont parvenus à isoler du diphényl-nyltitane II:



Le radical phényle arrache un proton au solvant et se transforme ainsi en benzène. Il a aussi été possible de mettre en évidence la formation de triphénylène par trimérisation de trois moles de benzyne.

L'intermédiaire pentacoordonné du titane IV est très instable et perd un radical phényle en se réduisant en un composé du titane III. Il en est de même pour l'espèce tétra-coordonnée du titane III qui se réduit en titane II.

Dans notre cas, les intermédiaires pentacoordonnés du type $(\text{R}_n\text{TiX}_{5-n})\text{M}$ pourront se comporter d'une manière similaire:

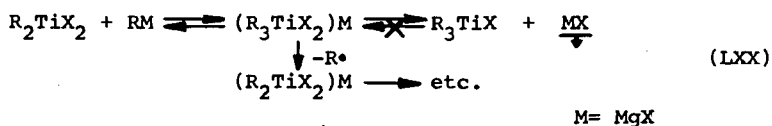


Le composé $\text{R}_{n-1}\text{TiX}_{4-n}$ est un dérivé organique du titane III. Il pourra se décomposer à son tour par analogie aux équations LXVIII et LXIX. Il est aussi possible qu'il subisse une dismutation bimoléculaire en des composés du titane II et du titane III (cf. alkylation oxydative I. 3. 5.).

Les effets négatifs de l'halogénure de magnésium peuvent

être semble-t-il atténués par l'utilisation de pyridine en cours de synthèse. En formant un composé de coordination avec le sel de magnésium, elle le soustrait ainsi partiellement au système dynamique, diminuant d'autant le nombre de sites de décomposition. Relevons que dans la méthode développée par K.S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD (5), la quantité de ligand mise en jeu est insuffisante pour coordonner la totalité de l'halogénure.

Le meilleur résultat est de ce fait obtenu lorsqu'on opère avec R_2Mg (36) au lieu de $RMgX$ dans un milieu hydrocarboné (pentane) dans lequel $MgCl_2$ est insoluble. A priori, la réversibilité des étapes de l'alkylation est ainsi limitée et la décomposition observée ne peut avoir lieu qu'au niveau des intermédiaires $(R_nTiX_{5-n})M$ provenant de la réaction de R_nTiX_{4-n} avec RM :



Toutefois il est important de mentionner que l'halogénure de titane peut intervenir lui-même dans la réaction de réversibilité de l'alkylation:

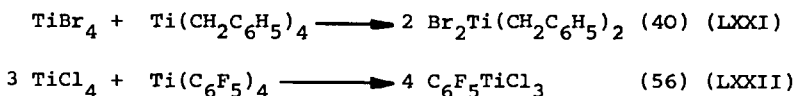
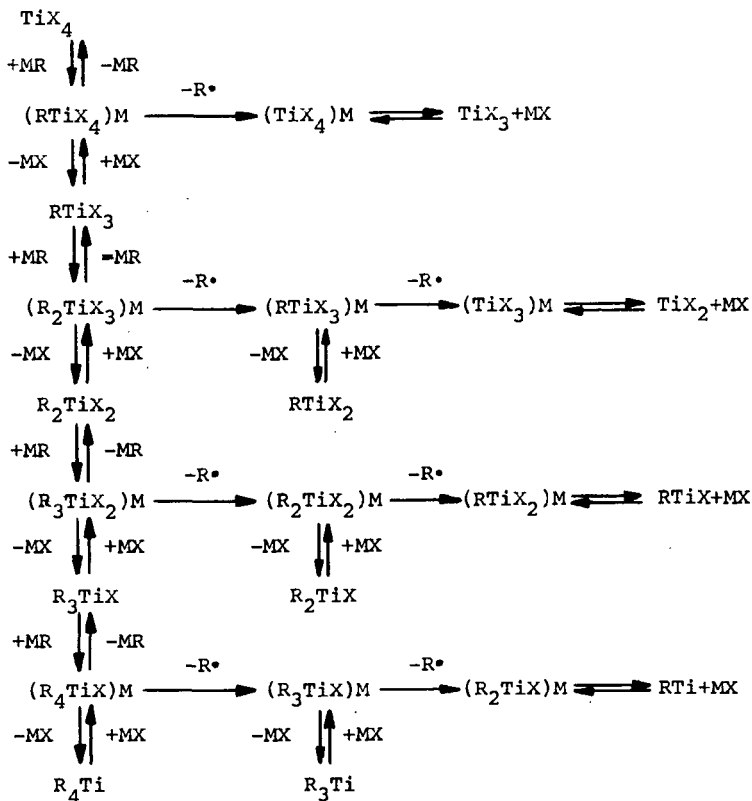


Schéma 1: Décomposition présumée des milieux de synthèse



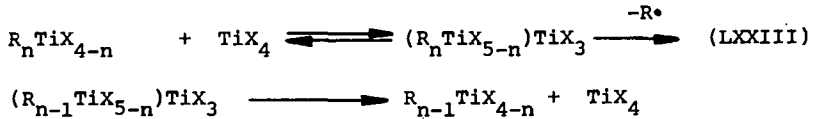
X = halogène

R = reste organique

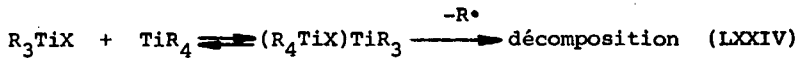
M = MgX, (MgR), $\text{R}_m\text{TiX}_{4-m}$

(m = 0, 1, 2, 3)

Par association avec les organotitaniques du milieu réactionnel, il pourrait ainsi être un facteur de décomposition:



D'une manière générale, l'instabilité du système devrait aussi être liée à la seule présence des intermédiaires partiellement alkylés pouvant s'associer entre eux ou avec TiR_4 , par exemple:



En conclusion, il convient d'étendre la responsabilité des taux de décomposition élevés des milieux de synthèse à la présence d'atomes d'halogène en général. Cette affirmation a été confirmée dans les réactions d'alkylation d'alcoo-
lates de titane par des diorganomagnésiens (34). Toutefois ce type de réaction a été peu étudiée, et il n'a pas été possible, jusqu'ici de l'appliquer à la préparation de tétraorganotitaniques.

RECHERCHE ENTREPRISE

Le tétracyclohexyltitane a été obtenu à l'état de solution pentanique par mise en oeuvre de la méthode de synthèse apolaire (11). Nous attribuons ce succès à l'élimination de l'halogénure de magnésium du milieu de synthèse.

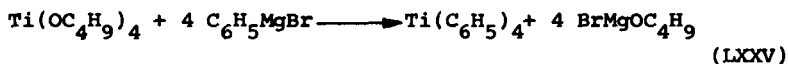
Dans les hypothèses développées ci-dessus, nous avons étendu la responsabilité de la décomposition des milieux de réaction à la présence d'atomes d'halogène en général. Il devenait donc logique de porter une attention toute particulière à la réaction entre le diorganomagnésien et l'alcoolate de titane. Notre objectif premier consistant toutefois dans l'isolement du tétracyclohexyltitane, nous avons eu recours à trois procédés de synthèse déjà appliqués avec succès à la préparation d'autres organotitaniques.

L'isolement du tétracyclohexyltitane devait nous permettre d'en étudier quelques propriétés, notamment sa stabilité thermique et le mécanisme de sa décomposition. Par réactivité face à des composés chimiques simples (éthanol, cyclopentadiène), nous avons l'ambition d'accéder à de nouveaux dérivés.

1. SYNTHESE ET ISOLEMENT DU TETRACYCLOHEXYLTITANE

R. TABACCHI, K.S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD (30) ont montré qu'il était possible de préparer le tétracyclohexyltitane par action du tétrabutoxytitane sur le chlorure de cyclohexylmagnésium à -16° dans l'éther; ils n'ont cependant pas essayé d'isoler le nouvel organotitanique.

Rappelons que cette méthode de synthèse, appliquée à la préparation d'autres composés organométalliques a permis l'obtention de solutions de tétrabenzyltitane et de tétraphényltitane et d'isoler ce dernier (30):

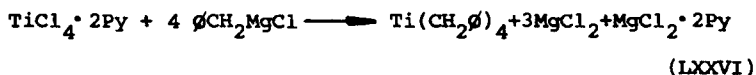


Le bromure de butoxymagnésium qui se forme parallèlement est difficile à éliminer et a considérablement gêné les opérations de purification.

Il semble donc qu'il ne s'agisse pas là de la méthode de choix pour atteindre le but que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire l'isolement du tétracyclohexyltitane.

1. 1. Alkylation du complexe pyridinique du tétrachlorure de titane

La première mention de la synthèse du tétrabenzyltitane dans la littérature date de 1967 (31). Elle fait part de la préparation de solutions contenant l'organométallique, à partir desquelles il n'a toutefois pas été possible de l'isoler. La synthèse s'accompagne en effet d'une forte réduction du titane. Le remplacement du tétrachlorure de titane utilisé dans ce travail par le complexe de ce sel avec la pyridine a permis de réduire considérablement cette décomposition (5).

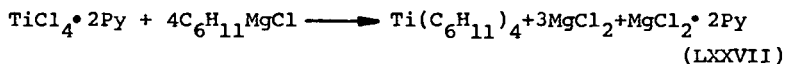


La supériorité des résultats obtenus après cette modification a été attribuée à la complexation des espèces secondaires de synthèse par le ligand, diminuant ainsi leur action destabilisante. Cette hypothèse a été vérifiée en ajoutant à une solution étherée de tétrabenzyltitane d'une part, du tétrachlorure de titane libre et d'autre part, son complexe avec la pyridine. Dans le premier cas, le taux de décomposition est nettement supérieur. Rappelons de plus les essais de RAZUVAEV et BOBINOVA (32) qui ont mis en évidence l'inertie thermique accrue du complexe du trichlorure de méthyltitane avec le THF par rapport à la molécule libre.

Ces affirmations sont en outre étayées par l'effet produit par l'ordre d'addition des réactifs. On constate qu'il est préférable d'introduire le sel de titane à alkyler dans la solution étherée de réactif de Grignard, car lorsqu'il entre en contact avec cette dernière, le titane est rapidement tétraalkylé. Dans l'opération inverse, l'alkylation des centres métalliques se fait de manière progressive et parallèle, accroissant ainsi fortement la durée d'existence des intermédiaires. Il est intéressant de relever que les résultats de l'addition inverse sont améliorés lorsque le réactif de Grignard est introduit rapidement (5).

Le ligand se trouve finalement lié quantitativement au chlorure de magnésium formé, ceci étant imputable au caractère très acide du sel de magnésium selon Lewis et à l'augmentation du taux d'alkylation du titane, impliquant un encombrement stérique accru.

Dans nos réactions du chlorure de cyclohexylmagnésium avec $TiCl_4 \cdot 2 Py$, nous ne nous sommes intéressés qu'à la tétraalkylation du titane en introduisant les réactifs dans les rapports adéquats:



A cet effet, l'halogénure de titane complexé en suspension dans l'éther est ajouté à la solution du réactif de Grignard dans le même solvant à -30° . La description des conditions expérimentales et les analyses figurent dans le tableau 2.

Tableau 2	Action de $TiCl_4$ 2pyridine sur une solution étherée de chlorure de cyclohexylmagnésium à -30°
-----------	--

Essais no: 1 2 3

Conditions expérimentales:

RMgX	150.0	150.0	232.4	mmoles
en sol. étherée	200	200	250	ml
TiX_4 2 Py	37.5	37.5	55.3	mmoles
en susp. étherée	160	170	50	ml
durée addition	90	70	60	min
durée agitation	300	280	260	min
température	-29	-30	-30	O
schémas réaction.*	1	1	2	-

Analyses des filtrats:

Ti^{3+}	0.6	0.5	1.3	ions-mg
Ti^{4+}	7.1	6.3	4.2	ions-mg
Mg^{2+}	1.0	1.2	3.1	ions-mg
Cl^{-}	4.6	4.9	4.8	ions-mg
cyclohexane	36.9	45.3	22.7	mmoles
cyclohexène	9.1	11.3	4.8	mmoles
bicyclohexyle	2.2	2.3	-	mmoles
R **	4.28	5.51	3.93	-

* Les schémas réactionnels figurent dans la partie expérimentale du présent travail.

$$** R = \frac{RH-R(-H)-2Mg^{2+} + Cl^{-}}{Ti(\text{total})}$$

Dans les trois expériences la réaction se déroule normalement, mais elle est incomplète. Cela peut être déduit de la quantité de chlorures trop importante ($Cl/Mg > 2$) retrouvée dans les filtrats des deux premiers essais, où l'excès d'halogènes est lié à des atomes de titane. Sur la base du cyclohexane retrouvé lors de l'analyse du filtrat de l'essai 2. 3., nous pouvons affirmer qu'une partie du réactif de Grignard n'a pas réagi.

Le taux de réduction du titane enregistré au cours de ce même essai est élevé, mais est la conséquence des conditions expérimentales que nous avons observées:

a. Le milieu réactionnel est plus concentré dans le troisième essai qu'au cours des deux expériences précédentes. Or, PORRET (11), puis nous-mêmes avons pu constater que les solutions de tétracyclohexyltitane obtenues par la méthode apolaire contiennent moins de produits de réduction quand la synthèse se fait dans un milieu dilué.

b. Nous avons en outre conservé ce filtrat pendant deux jours à -80° dans le but d'initier une cristallisation du réactif. Cette vaine tentative a provoqué l'augmentation de la décomposition.

Les valeurs du troisième essai sont basées sur l'analyse d'une partie du filtrat. Nous avons ajouté un large excès de pyridine à la deuxième partie de ce dernier, car la pyridine introduite dans ce procédé est quantitativement

Tableau 3	Action de la pyridine en excès sur le filtrat de la réaction $TiCl_4 \cdot 2 Py + 4 C_6H_{11}MgCl$ à -30° dans l'éther
-----------	---

Essai no: 1

Conditions expérimentales:

Mg ²⁺	1.6		ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	1.9	filtrat essai 2.2	ions-mg
en sol. étherée	120		ml
Pyridine	160		mmoles
en sol. étherée	50		ml
température	-30		0
schémas réaction.	3		-

Analyses: précipité: filtrat:

Ti ³⁺	0.1	0.3	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	0.1	1.8	ions-mg
Mg ²⁺	1.0	0.6	ions-mg
Cl ⁻	1.8	0.3	ions-mg
cyclohexane	0.5	8.2	mmoles
cyclohexène	0	2.4	mmoles

insuffisante pour éliminer totalement l'halogénure de magnésium qui est partiellement soluble dans l'éther (tableau 3).

L'action de la pyridine sur le filtrat se trouve résumée dans le tableau 3.

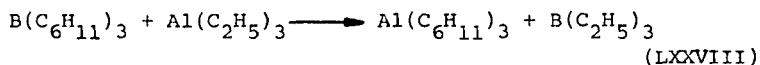
L'effet en est positif, puisque nous enregistrons une précipitation importante des halogénures de magnésium. La qualité de la solution s'en trouve améliorée dans une proportion analogue, mais qui nous paraît insuffisante.

Bien que la réaction étudiée permet de synthétiser le tétracyclohexyltitane, les solutions obtenues à l'aide de ce procédé ne semblent pas propices à une cristallisation de l'organométallique. Nous avons de ce fait abandonné ces essais.

1. 2. Essais de préparation du tétracyclohexyltitane par
échange de substituants entre le tétraméthyltitane et
le tricyclohexylbore

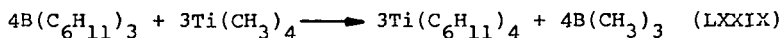
Nous avons vu ci-dessus (cf. I. 3. 2.) qu'il est possible d'accéder au tétrabenzyltitane ainsi qu'à des composés mixtes de type $R_nTiR'_{4-n}$ en mettant en contact le tétraméthyltitane et les tribenzyl- ou triphénylbore dans des rapports stoechiométriques adéquats (39). Ces essais ont été effectués à la suite du succès enregistré dans la

préparation des tribenzylaluminium et triphénylaluminium par réaction d'échange (23). Le tricyclohexylaluminium, dont la synthèse par réaction entre le cyclohexène et l'hydrure métallique correspondant ne donne pas entièrement satisfaction, peut être obtenu avantageusement par un principe identique (57):



Notons que KOSTER et BRUNO (23) indiquent que dans certains cas, l'échange de ligands est plus efficace en partant du triéthylaluminium plutôt que de l'analogue triméthylé. Le choix n'est pas possible dans notre cas, puisque la synthèse du tétraéthyltitane n'a jamais été réalisée.

Nous avons donc tenté de préparer le tétracyclohexyltitane par action du tricyclohexylbore sur le tétraméthyltitane:



A cette fin, nous avons alkylé dans un premier temps le trifluorure de bore à l'aide de chlorure de cyclohexylmagnésium (tableau 4). Le tricyclohexylbore est obtenu sous la forme de longues aiguilles incolores qui cristallisent après évaporation partielle du solvant.

Nous l'avons purifié par distillation sous vide:

Tableau 4	Alkylation du trifluorure de bore par le chlorure de cyclohexylmagnésium dans l'éther
-----------	---

Essai no: 1

Conditions expérimentales:

RMgX	330	mmoles
en sol. étherée	500	ml
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	110	mmoles
en sol. étherée	150	ml
durée addition	60	min
durée agitation	80	min
reflux	120	min
schémas réaction.	4	-

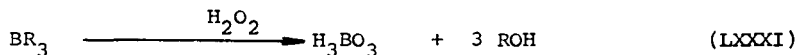
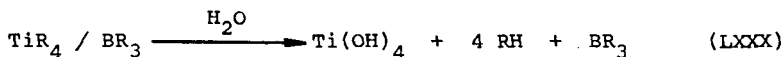
Analyses:

BO_3^{3-}	2.0	ions-mg
cyclohexanol	5.6	mmoles
cyclohexane	1.3	mmoles
cyclohexène	1.6	mmoles
bicyclohexyle	1.0	mmoles

Remarque: Nous avons analysé 20 ml de la solution finale de tricyclohexylbore afin d'en déterminer la concentration.

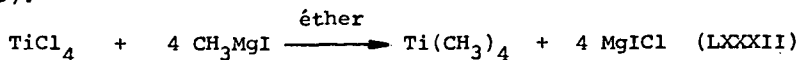
<u>Constantes physiques:</u>	<u>exp.</u>	<u>litt.</u> (58)
F :	95	100
Eb :	155 ^{0.3}	194 ¹⁵

Après l'avoir dissout dans du n-pentane, nous avons déterminé la concentration de la solution. Nous en avons analysé un échantillon en la traitant d'abord par une solution diluée d'acide sulfurique, puis par de l'eau oxygénée. Ce système, que nous appliquerons par la suite à nos milieux réactionnels, devra nous permettre de distinguer les restes cyclohexyle fixés au bore de ceux qui sont liés au titane. En effet, contrairement à la liaison titane-carbone, la liaison bore-carbone résiste à l'hydrolyse mais est rompue au cours du traitement à l'eau oxygénée donnant de l'acide orthoborique et du cyclohexanol. Le schéma peut être résumé de la façon suivante:



Un tel traitement, appliqué à la solution de tricyclohexylbore nous a montré qu'en plus du cyclohexanol attendu, nous retrouvons du cyclohexane et du cyclohexène. Cet état de fait se retrouve lors de l'analyse des milieux réactionnels. Le bilan en cyclohexanol étant légèrement déficitaire ($\frac{\text{ROH}}{\text{BO}_3^{3-}} < 3$), il est probable que le tricyclohexylbore ne résiste pas intégralement au traitement par l'acide dilué.

Nous avons préparé le tétraméthyltitane par action du iodure de méthylmagnésium sur le tétrachlorure de titane (59):



Nous avons constaté que le rendement en tétraméthyltitane varie sensiblement selon la vitesse de distillation de son complexe étheré à basse température en fin de réaction. Il est important de distiller lentement (essai 5.1.). Le distillat jaune peut être conservé à -80° , alors qu'il se décompose en quelques heures à -30° , recouvrant les récipients d'un dépôt de produits de réduction noir. Cette observation a permis d'affirmer que les solutions jaunes obtenues après réaction avec le tricyclohexylbore contiennent encore du tétraméthyltitane.

Les réactions d'échange sont effectuées à -35° (tableau 6). Lors de notre premier essai, nous avons pu constater qu'un précipité blanc s'est formé vers la fin de l'introduction de l'alkylbore. Il croît de manière importante lorsque nous refroidissons le milieu à -80° . Nous l'avons analysé, de même que la solution filtrante et avons aussi pu constater que l'échange de ligands n'avait pas eu lieu. Le précipité est constitué essentiellement de tricyclohexylbore, alors que le filtrat contient encore l'organotitanique méthylé, ainsi qu'en témoigne le rapide noircissement des solutions et la forte déficience en restes cyclohexyle.

Tableau 5	Action du tétrachlorure de titane sur une solution étherée de iodure de méthylmagnésium à -35°
-----------	---

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

RMgX	100	100	mmoles
en sol. étherée	120	80	ml
TiCl ₄	15	15	mmoles
en sol. pentane	40	80	ml
durée addition	45	45	min
durée agitation	105	105	min
température	-35	-35	O
schémas réaction.	5	5	-

Analyses:

Ti ⁴⁺ (total)			
distillat:	6.8	2.6	ions-mg
aliquot:	0.9	0.3	ions-mg
reste:	5.9	2.3	ions-mg
Rendement	39	15	%

Tableau 6	Action du tricyclohexylbore sur une solution étherée de tétraméthyltitane à -30°
-----------	---

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

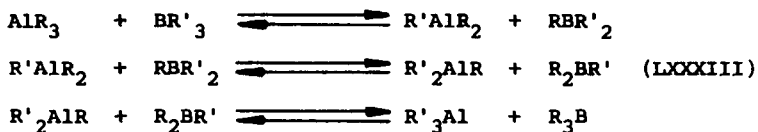
BR ₃	7,8	3,0	mmoles
en sol. éther	100	100	ml
Ti(CH ₃) ₄	5,9	2,3	mmoles
en sol. éther	75	80	ml
durée addition	45	30	min
durée agitation		120	min
température	-35	-35	O
schémas réaction.	6	7	-

Analyses: CR FI PR CR FI

Ti(total)	0,3	5,5	0,2	0,1	1,7	ions-mg
BO ₃ ³⁻	5,8	0,7	-	-	-	ions-mg
cyclohexane	4,5	1,0	-	1,6	-	mmoles
cyclohexanol	17,6	1,1	1,0	5,5	2,1	mmoles
cyclohexène	6,5	0,2	-	1,9	-	mmoles
bicyclohexyle	4,2	0,2	-	1,0	-	mmoles

Nous avons repris cette expérience (essai 6.2.) en opérant dans un milieu 2,5 fois plus dilué. Le tricyclohexylbore reste ainsi en solution à -35° , ce qui devrait favoriser l'échange des ligands. Après réaction, nous avons éliminé un faible précipité noir, constitué de produits de décomposition. Par un rapide refroidissement, nous avons à nouveau isolé du tricyclohexylbore et récolté un filtrat contenant du tétraméthyltitane. L'échange de ligands ne paraît donc pas avoir lieu.

KOSTER et BRUNO (23) ont montré que ces réactions d'échange mènent à des équilibres:



La volatilité des triméthyl- et triéthylbore permet généralement à l'équilibre du système de se déplacer vers la droite. Cependant, lorsque la proportions de BR_3 formée est faible, ne dépassant pas sa solubilité maximale dans le solvant considéré, il n'est pas possible d'isoler AlR'_3 .

Il est vraisemblable que le système $(\text{Ti}(\text{CH}_3)_4 + \text{B}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)$ n'atteint pas une valeur d'équilibre suffisante pour que le dégagement de $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ puisse avoir lieu, et ce d'autant plus que nous travaillons à -35° et augmentons ainsi sa solubilité.

Dans un essai qualitatif, nous avons pu observer que l'échange de restes benzyles a bien lieu dans les mêmes conditions, ainsi qu'en témoigne la couleur rouge du milieu réactionnel obtenu.

La méthode ne semble donc pas adéquate pour permettre la préparation et l'isolement du tétracyclohexyltitane. Par analogie au triphénylbore, il est toutefois possible que le tricyclohexylbore puisse donner accès à des composés mixtes $R_nTiR'_{4-n}$, dans lequel R et R' représentent des restes méthyles et cyclohexyles.

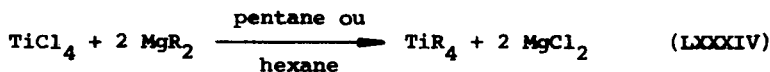
1. 3. Alkylation du tétrachlorure de titane par le dicyclohexylmagnésien dans le n-pentane

Lors de la préparation de composés tétraorganiques du titane, les halogénures de magnésium contribuent pour une part importante à la décomposition. Nous avons tenté d'expliquer leur action, au vu des connaissances actuelles, par leur implication dans la réversibilité de la réaction d'alkylation et par l'augmentation en espèces $(R_nTiX_{5-n})M$, au niveau desquelles nous avons situé la cause principale de l'instabilité des milieux. Ces phénomènes peuvent être réduits de manière importante en éliminant les sels de magnésium au fur et à mesure de leur formation, du milieu réactionnel.

Dans ce but, il est possible de les précipiter sous l'action d'un nouvel agent chimique (dioxanne, pyridine), mais ce principe semble pouvoir être avantageusement remplacé par le choix d'un solvant dans lequel ils sont insolubles.

L'utilisation d'un diorganomagnésien en lieu et place du réactif de Grignard permet en outre de réduire la quantité d'atomes d'halogène de moitié.

Le chlorure de magnésium étant insoluble en milieu hydrocarboné, il a paru heureux de procéder à l'alkylation du tétrachlorure de titane dans l'hexane ou le pentane.

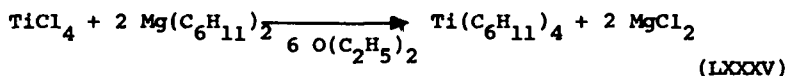


Nous avons déjà fait mention des réactions d'alkylation du tétrachlorure de titane par les chlorures ou bromures d'éthyl- et de méthylmagnésium, dans lesquelles, quel que soit l'excès d'agent alkylant utilisé, il n'a pas été possible de dépasser la mono-, voire la dialkylation (35). Ces réactions ont été reprises (36) d'une manière systématique dans la synthèse du tétrabenzyltitane et elles ont confirmé la relative inefficacité du procédé.

L'addition de traces d'éther, insuffisantes pour solubiliser le sel de magnésium, a permis d'accéder au tétrabenzyltitane avec un rendement de 40 %. Les meilleurs résultats sont ainsi obtenus lorsqu'on ajoute six moles

d'éther par équivalent de titane au milieu réactionnel. Nous avons déjà donné l'interprétation de ces résultats dans un chapitre précédent (cf. I. 3. 1.).

En mettant en jeu ces informations, le groupe de l'Université de Neuchâtel a pu préparer, mais sans l'isoler, des solutions pentaniques de tétracyclohexyltitane (11):



Ce procédé a été appliqué depuis à la synthèse de plusieurs composés organométalliques, en particulier à la préparation du tétrabenzylvanadium IV, premier dérivé du vanadium IV à quatre liaisons V (38). La méthode a donné accès à la série de tétrakis (trialkyl- ou triarylsilylméthyl) titanes (8) et elle a été retenue pour la préparation du tétraphényltitane (cf. I. 3. 1.).

Nous l'avons reprise pour préparer des solutions pentaniques de tétracyclohexyltitane à partir desquelles nous espérons isoler l'organotitanique.

Sur la base des deux essais figurant au tableau 7, nous pouvons faire les mêmes observations que PORRET (11), à savoir qu'il est avantageux de travailler dans un milieu dilué pour accroître la pureté de nos solutions. D'autre part, et ceci apparaît particulièrement dans l'essai 7.2., les valeurs trouvées à l'analyse du cyclohexane sont trop

Tableau 7	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le pentane à -29°
-----------	---

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

MgR ₂	94.0	57.6	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	265	160	mmoles
en susp. pentane	200	500	ml
TiCl ₄	44	27	mmoles
en sol. pentane	150	150	ml
durée addition	60	60	min
durée agitation	240	240	min
température	-29	-29	0
schémas réaction.	1	1	-

Analyses des filtrats:

Ti ³⁺	1.2	0.3	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	8.3	5.2	ions-mg
Mg ²⁺	10.5	0	ions-mg
Cl ⁻	12.7		ions-mg
cyclohexane	64.5	29.9	mmoles
cyclohexène	17.4	8.8	mmoles
rendement	19	19	%
R *	5.4	4.1	-

$$R = \frac{RH-R(H) + 2 Mg^{2+} - Cl^{-}}{Ti(\text{total})}$$

élevées; elles peuvent être corrigées par la soustraction d'une part d'alcane identique au cyclohexène (cf. I. 4. 2.). La solution jaune est exempte de magnésium et de chlore et est suffisamment pure pour être utilisée dans des études de réactivités.

Nous avons cependant relevé à plusieurs reprises l'intérêt qu'il y a à isoler le nouvel organotitanique. Dans ce but, nous avons observé qu'un lent refroidissement des solutions ainsi obtenues s'accompagne d'une importante décomposition, ainsi qu'en témoigne leur brunissement. Pour les mêmes raisons, il est vain de vouloir concentrer ces milieux, et ce même à basse température (essai à -30° , -50°).

Afin d'éviter ces sources de décompositions, dues à des manipulations ultérieures à l'alkylation, il paraît dès lors judicieux d'opérer dans des milieux plus concentrés n'atteignant toutefois pas les conditions de l'essai 7.1., puisque le rendement et surtout la pureté des solutions diminuent.

En appliquant ces conditions, puis en récoltant le filtrat à -80° ou en le refroidissant rapidement à cette température, de petits cristaux jaunes se forment sur les parois du récipient (tableau 8). L'hydrolyse puis l'analyse de ceux-ci nous confirment la composition $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4$.

Ces cristaux mesurent au maximum 2 mm de diamètre et

Tableau 8	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le n-pentane
-----------	---

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

MgR ₂	91	126	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	264	360	mmoles
en susp. pentane	1000	800	ml
TiCl ₄	44	60	mmoles
en sol. pentane	200	200	ml
durée addition	120	75	min
durée agitation	255	195	min
température	-30	-30	°
schémas réaction.	8	8	-

Analyses: crist. filtr. crist. filtr.

Ti ³⁺	0.7	-	0.1	0.4	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	5.2	3.0	3.0	4.5	ions-mg
Mg ²⁺	0.2	1.4	0	3.4	ions-mg
Cl ⁻	0.2	1.2	0.1	1.9	ions-mg
cyclohexane	19.7	-	12.4	-	mmoles
cyclohexène	0.5	-	0.2	-	mmoles
rendement	11.8	-	5.0	-	%
cyclohexane/ Ti (total)	3.8	-	4.1	-	-

Tableau 9	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le n-pentane		
-----------	---	--	--

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

MgR ₂	82.0	123.8	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	240	366	mmoles
en susp. pentane	1000	1000	ml
TiCl ₄	35.5	61.0	mmoles
en sol. pentane	200	150	ml
durée addition	90	60	min
durée agitation	270	135	min
température	-30	-35	O
schémas réaction.	9	10	-

Analyses: cristaux cristaux cristaux

Ti ³⁺	-	0.5	-	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	2.0	4.2	5.6	ions-mg
Mg ²⁺	-	-	0.4	ions-mg
Cl ⁻	-	-	0.4	ions-mg
cyclohexane	9.2	16.5	21.8	mmoles
cyclohexène	0	1.5	0.2	mmoles
cyclohexanol	0.7	0.3	0.1	mmoles
bicyclohexyle		-	0.1	mmoles
rendement		17.5	9.2	%
cyclohexane/ Ti (total)	4.3	3.9	3.9	-

se déposent, au fur et à mesure qu'ils se détachent des parois, au fond du ballon. Après les avoir isolés par filtration, puis séchés (0.02 Torr, -30° , 60 min) nous avons pu observer qu'ils sont pyrophores. Ils s'enflamment après quelques secondes d'exposition à l'air en produisant des flammèches oranges et en dégageant une odeur caractéristique rappelant le cyclohexanol. Le résidu noir subsistant devient à nouveau incandescent après dix secondes environ.

Nous avons essayé de mesurer leur point de fusion en les chauffant rapidement dans un tube scellé sous N_2 . Quelle que soit la vitesse de chauffage ($1^{\circ}/5$ sec.) nous avons constaté qu'ils noircissent à $32-34^{\circ}$, ceci sans fusion. Le résidu noir est inerte jusqu'à 200° .

Le tétracyclohexyltitane cristallin peut être conservé pendant plusieurs semaines à -80° sans décomposition apparente, ce qui n'est pas le cas après trois jours à -50° ou 8 heures à -22° . Sa solubilité approximative est de 5 millimoles par litre de pentane et de 2 millimoles par litre d'éther à -30° .

Les solutions jaunes ainsi obtenues brunissent après 2 à 4 heures d'agitation à -30° mais paraissent inertes à -80° pendant plusieurs heures. Nous n'avons pas constaté de différences de stabilité notable dans les deux solvants considérés. Il en est de même dans le toluène et le THF, où la solubilité de l'organométallique est comparable à

Tableau 11	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le n-pentane
------------	---

Essais no: 1 2 3 4 5 6

Conditions expérimentales:

MgR ₂	116	114,6	126	92	136	110	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	330	336	372	270	390	310	mmoles
en susp. pentane	1000	1000	1000	900	1200	1300	ml
TiCl ₄	55	56	62	46	65	52	mmoles
en sol. pentane	200	200	150	100	100	100	ml
durée addition	90	120	60	90	90	65	min
durée agitation	240	270	120	210	250	270	min
température	-32	-30	-33	-32	-28	-26	0
schémas réaction.	10	10	10	10	10	10	-

Analyses des cristaux:

Ti ⁴⁺ (total)	3,4	2,8	3,6	4,7	4,1	13,1	ions-mg
rendement	6,2	5,0	5,8	10,2	6,3	25,2	%

celle enregistrée dans le pentane.

Les cristaux obtenus par ce procédé sont parfois brun-jaunes. Ils contiennent alors du magnésium et du chlore que nous avons éliminés en procédant à leur recristallisation dans le pentane (tableau 12).

En considérant les rendements obtenus, on peut constater qu'ils varient sensiblement d'un essai à l'autre, étant généralement compris entre 5 et 15 %. Ceci s'explique par le fait qu'il ne s'agit pas du rendement en produit brut, pour lequel il faudrait considérer la totalité de la solution (cristaux + eaux mères), mais de cristaux seulement. Nous avons néanmoins essayé de définir des conditions optimales pour garantir un bon rendement. Comme nous l'avions pressenti dans la détermination des conditions expérimentales à respecter pour arriver à le cristalliser, le rendement en tétracyclohexyltitane dépend de la concentration du milieu, alors que la durée de réaction et la température (-25° à -30°) n'ont pas d'effet notable.

Les valeurs des rendements enregistrés au cours des essais dans lesquels l'organométallique a dû être recristallisé, ne peuvent pas être prises en considération. En effet, nous avons préparé des solutions pentaniques saturées en tétracyclohexyltitane en extrayant les premiers cristaux obtenus, à -30° et en filtrat. Nous avons ainsi créé des pertes de produit dont nous ne tenons pas compte dans l'établissement du rendement.

Tableau 13	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le n-pentane
------------	---

Essais no:

Conditions expérimentales:

MgR ₂	130	110,7	145,9	131,9	117,2	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	384	324	417,1	390,0	670	mmoles
en susp. pentane	1000	1200	1600	1500	1500	ml
TiCl ₄	64	54	69,5	65	55,8	mmoles
en sol. pentane	150	50	50	100	50	ml
durée addition	120	70	75	75	50	min
durée agitation	210	180	200	225	180	min
température	-30	-27	-30	-30	-30	0
schémas réaction.	13	13	13	14	15	-

Analyses des cristaux:

Ti ⁴⁺ (total)	2,6	8,0	8,4	5,5	4,1	ions-mg
rendement	4,1	14,8	12,1	8,5	7,3	%

Tableau 14	Effets de la concentration du milieu réactionnel et de la durée de la réaction sur les rendements en tétracyclohexyltitane cristallin
------------	---

sans recristallisation				avec recristallisation			
essai no	conc.	rend. %	durée agit.	essai no	conc.	rend. %	durée agit.
9.1	0.030	17.5	270'	12.1	0.032	13.6	180'
8.1	0.037	11.8	255'	13.5	0.036	7.3	180'
11.6	0.037	(25.2)	270'	12.2	0.039	14.1	200'
10.1	0.039	20.9	270'	13.4	0.041	8.5	225'
10.2	0.044	14.0	240'	13.3	0.042	12.1	300'
11.4	0.046	10.2	210'	13.2	0.043	14.8	180'
11.1	0.046	6.3	240'	13.1	0.057	4.1	210'
11.2	0.047	5.0	270'				
11.5	0.050	6.3	250'				
9.2	0.053	9.2	135'				
11.3	0.054	5.8	120'				
8.2	0.060	5.0	195'				

Il en est autrement dans les essais où les valeurs sont calculées sur les cristaux apparus dans le filtrat du milieu réactionnel. En effet, les résultats décroissent lorsqu'on dépasse une concentration initiale de 0,045 moles de TiCl_4 par litre de pentane. On choisira donc d'opérer dans des milieux 0,035 à 0,040 molaires en halogénure de titane engagé, une trop grande dilution ne permettant pas d'isoler l'organotitanique (11). Dans cet intervalle de concentration, les rendements sont en effet régulièrement supérieurs à 10 %.

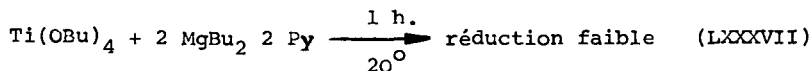
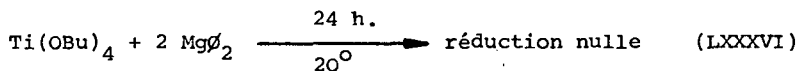
Le tétracyclohexyltitane obtenu lors de la plupart de ces essais, a été engagé dans des réactions s'appliquant à définir sa réactivité face à un choix d'agents chimiques. Cette étude fait l'objet du chapitre II. 2. De ce fait, la majorité des valeurs figurant dans les tableaux 8, 9, 10, 11, 12, et 13 sont basées sur les analyses d'aliquots des solutions que nous avons obtenues, et que nous avons ramenées par calcul à ces dernières.

En accord avec PORRET (11), nous pouvons donc affirmer que l'alkylation en milieu apolaire permet de préparer des solutions de tétracyclohexyltitane de bonne pureté. Au cours de la synthèse, la décomposition des intermédiaires $(\text{R}_n\text{TiX}_{5-n})\text{M}$ se fait selon l'une des voies préconisées (9)(10)(53), donnant lieu à la formation de cyclohexane et de cyclohexène par dismutation des radicaux, et à du di-cyclohexyle par couplage de ceux-ci.

Le choix des conditions expérimentales adéquates nous a permis d'isoler l'organotitanique par brusque refroidissement des filtrats. Les meilleurs résultats sont obtenus dans un domaine de concentrations oscillant entre 0,035 et 0,040 moles de tétrachlorure de titane engagé par litre de solvant. En cas de nécessité, il est possible de recristalliser l'organométallique à basse température dans le n-pentane.

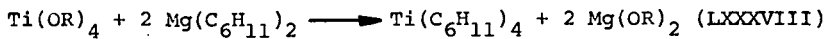
1. 4. Alkylation d'un alcoolate de titane par le dicyclohexylmagnésium

En traitant un alcoolate de titane par un diorganomagnésien, il est possible d'alkyler le titane en réduisant d'une manière importante la décomposition des milieux de synthèse (34). Ainsi, dans la réaction du diphenylmagnésium avec le tétrabutoxytitane, le taux de réduction est nul après 24 heures d'agitation à température ambiante. Il est aussi significatif de relever que la réduction du mélange de deux équivalents de $Mg(C_4H_9)_2 \cdot 2 C_5H_5N$ et d'un équivalent de $Ti(OBu)_4$ est très faible:



Rappelons à titre de comparaison qu'en présence d'halogénures métalliques, ces alkylations doivent être effectuées à basse température et qu'elles s'accompagnent d'une forte réduction du titane.

Il nous a dès lors paru intéressant de préparer du tétracyclohexyltitane à partir d'un alcoolate de titane et du cyclohexylmagnésium:



L'application du principe qui fait l'objet de ce chapitre n'a pas reçu beaucoup d'attention. Nous bénéficions cependant d'un certain nombre d'informations dont nous essayerons de tirer profit:

a. A la suite des travaux de TABACCHI, BOUSTANY et JACOT-GUILLARMOD (30), nous savons qu'il est possible d'alkyler le tétrabutoxytitane par le chlorure de cyclohexylmagnésium. Ce principe, abondamment étudié dans le cas de l'alkylation de l'alcoolate par le bromure de phénylmagnésium, nous montre que l'isolement du tétraphényltitane est considérablement gêné par la présence d'alcoolates et d'halogénures de magnésium qui forment des produits d'association avec l'organométallique considéré. L'encombrement des restes cyclohexyle, dans notre cas, devrait s'y opposer.

b. Une étude comparative de l'alkylation de tétraalcoxydes de titane par le dibenzylmagnésium (36) a montré que les résultats sont notablement supérieurs quand on utilise le

tétrabutoxytitane plutôt que ses analogues à restes isopropoxy ou tertiobutoxy. Cette découverte a été attribuée à la structure octaédrique du premier, ce phénomène étant en relation directe avec l'encombrement des restes alcoxy. Rappelons que les deux autres alcoolates sont tétraédriques.

c. Des essais de solubilité d'un choix d'alcoolates de magnésium ont montré que le dibutoxymagnésium est peu soluble dans le n-pentane à -30° . Afin d'éliminer quantitativement $Mg(OR)_2$, il devrait donc être préférable d'alkyler $Ti(On-Bu)_4$, ce qui est en accord avec b.

Tableau 15	Solubilité d'un choix d'alcoolates de Mg dans le pentane		
température	solubilité mmoles/l		
	$Mg(OC_2H_5)_2$	$Mg(OCH(CH_3)_2)_2$	$Mg(OC(CH_3)_3)_2$
+ 20	-	-	0.78
- 30	2.0	0.16	0.04
- 65	0.04	0.04	-

En tenant compte de ces informations, il paraît possible de préparer des solutions pentaniques de tétracyclohexyltitane en éliminant l'alcoolate de magnésium par filtration. L'organométallique pourra être isolé à partir des filtrats. Nous avons utilisé à cet effet, les conditions expérimentales appliquées dans la méthode d'alkylation en milieu apolaire (cf. II. 1. 3.) en substituant le tétrabutoxytitane

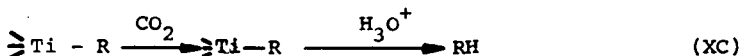
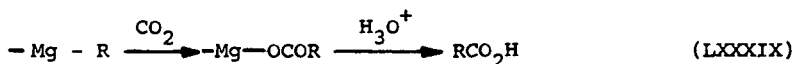
au tétrachlorure de titane (tableau 16). La réaction ne se déroule cependant pas selon nos prévisions. En effet, alors que la suspension de diorganomagnésien disparaît presque complètement, le milieu se colore en rouge-brun sans que l'alcoolate de magnésium attendu précipite. En conservant la solution à -80° pendant 40 heures, nous avons provoqué la cristallisation du tétracyclohexyltitane. Il est légèrement souillé par des alcoolates métalliques, mais n'y est pas complexé. Le rendement est de 5 %, mais peut être accru (13 %) en prolongeant la cristallisation à basse température jusqu'à 4 jours (essai 16.2).

Ces observations nous amènent à penser que l'alcoolaté de magnésium soluble formé en cours de réaction n'est pas de même nature que le $Mg(OBu)_2$ préparé par alcoololyse d'un diorganomagnésien. Il est vraisemblablement solubilisé en formant des complexes avec d'autres espèces présentes, en particulier avec le tétrabutoxytitane de départ. D'autre part, la réaction d'alkylation du titane ne paraît pas être quantitative; connaissant en effet la solubilité de TiR_4 dans le pentane, le rendement en produit cristallin aurait été nettement supérieur.

Nous avons dès lors admis que la rapide disparition du dicyclohexylmagnésium au contact de l'alcoolate de titane pouvait correspondre à une association de ces deux espèces, formant un complexe soluble coloré. Rappelons à ce sujet que $Mg(C_6H_{11})_2$ forme un complexe rouge avec la pyridine.

La réaction n'évoluerait ensuite que partiellement vers TiR_4 . Il est aussi possible que le système réactionnel soit plus complexe, étant en outre constitué d'un mélange d'espèces partiellement alkylées. Il nous paraît de ce fait intéressant de déterminer le degré d'alkylation du titane.

En traitant le milieu réactionnel, sans provoquer la cristallisation de TiR_4 , par du CO_2 sec, il est possible d'y déterminer la répartition des restes cycloaliphatiques. En effet, alors que la liaison magnésium-carbone subit l'insertion de l'anhydride carbonique, les liaisons titane-carbone y sont insensibles:



Nous avons distingué les restes organiques fixés au titane de ceux qui sont liés au magnésium en analysant l'acide cyclohexylcarboxylique formé après hydrolyse.

Nous avons entrepris un essai dans ce but, en prélevant à trois reprises une partie de la solution agitée à -30° et en soumettant la part prélevée à l'action du gaz carbonique (essai 17.1). Après 22 heures d'agitation à -30° , la solution ne s'est pas altérée, alors que dans les mêmes conditions, les filtrats des réactions de $TiCl_4$ avec le

Tableau 17	Evolution du système $(\text{Ti}(\text{OBu})_4 + 2 \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)$ dans le pentane à -30°
------------	---

Essais no: 1 2 3

Conditions expérimentales:

MgR_2	67.2			mmoles
$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	134.0			mmoles
en susp. pentane	675			ml
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	33.6			mmoles
en sol. pentane	75			ml
durée addition	40			min
durée agitation	360	630	1310	min
température	-30	-30	-30	0
durée carboxyl.	60	60	60	min
schémas réaction.	18	18	18	-

Analyses:

Ti^{3+}	10	2.0	2.8	ions-mg
Ti^{4+} (total)	6.8	11.9	14.9	ions-mg
Mg^{2+}	14.8	26.4	31.3	ions-mg
butanol	24.6	43.0	50.1	mmoles
cyclohexane	17.6	31.5	36.8	mmoles
cyclohexène	1.0	1.8	3.9	mmoles
cyclohexanol	0.7	1.0	1.5	mmoles
bicyclohexyle	3.0	4.8	5.7	mmoles
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$	11.2	19.7	22.5	mmoles
taux d'alkylation	58.8	58.8	57.2	%

dicyclohexylmagnésium sont noirs. Dans les trois prélèvements le taux d'alkylation est constant et s'établit à environ 58 %. Nous l'avons déterminé en tenant compte de l'acide organique et du titane total retrouvés à chaque essai:

$$TA = \frac{(4 \text{ Ti}(\text{total}) - \text{RCO}_2\text{H}) \cdot 100}{4 \text{ Ti}(\text{total})}$$

Le milieu réactionnel se trouve donc en équilibre quand le 58 % des quatre valences du titane sont occupées par des restes cyclohexyle. En vertu du rendement des essais 16.1 et 16.2, il est impossible que le milieu contienne 58 % du titane sous la forme de TiR_4 . Dans ces conditions, il est vraisemblablement représenté par un mélange de TiR_4 et d'espèces partiellement alkylées.

En nous référant à la nature dimère des composés $\text{R}_2\text{Ti}(\text{OR}')_2$ (6) nous pensons en outre que ces espèces sont associées entre elles et avec les composés du magnésium présents (MgR_2 , $\text{Mg}(\text{OBu})_2$, RMgOBu). Un ligand suffisamment puissant devrait agir sur le système en équilibre, en complexant par exemple les espèces magnésiennes. Nous avons ainsi ajouté deux équivalents de pyridine par mole de MgR_2 initial (essai 18.1.). Cette addition a provoqué l'apparition d'un précipité rouge foncé, encore favorisé par le refroidissement du milieu à -80° . Il est peu soluble dans le pentane, mais se dissout partiellement dans l'éther où

Tableau 18	Action de la pyridine sur le système $Ti(OBu)_4 + 2 Mg(C_6H_{11})_2$ dans le pentane à -30°
------------	--

Essai no: 1

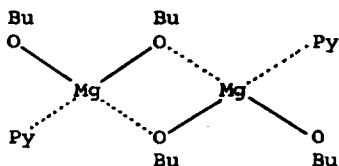
Conditions expérimentales:

MgR ₂	39,6		-	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	79,2		-	mmoles
en susp. pentane	500		-	ml
Ti(OBu) ₄	19,8	pyridine	79,2	mmoles
en sol. pentane	20	en sol. pentane	50	ml
durée addition	60	durée addition	40	min
durée agitation	420	durée agitation	90	min
température	-30	température	-30	0
schémas réaction.	19	schémas réact.	19	-

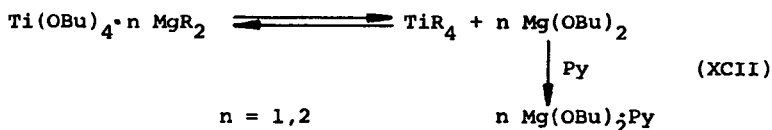
Analyses: filtr.(P) filtr.(E) crist.

Ti ³⁺	2,7	0,5	-	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	12,4	3,2	3,7	ions-mg
Mg ²⁺	29,1	11,5	0,5	ions-mg
butanol	55,3	20,8	0,5	mmoles
cyclohexane	69,4	9,2	16,8	mmoles
cyclohexène	3,9	0,1	0,1	mmoles
pyridine	60,5	13,1	0,4	mmoles
rendement	-	-	18,7	%
cyclohexane/Ti	-	-	4,5	-

nous avons constaté qu'il subsistait un résidu jaune peu soluble. Il s'agit de tétracyclohexyltitane, qui est ainsi isolé avec un rendement de 18,7 %. La solution étherée paraît être un mélange de l'organotitanique, partiellement dissout par l'éther, et d'alcoolate de magnésium. Alors que l'organotitanique isolé est exempt de pyridine, nous en avons retrouvé dans la partie soluble du précipité rouge. Le quotient pyridine: magnésium de 1,14 paraît indiquer que l'alcoolate est précipité par l'amine sous la forme d'un complexe $Mg(OBu)_2 \cdot Py$. A notre avis un tel complexe pourrait être avantageusement écrit sous une forme dimère $Mg(OBu)_2 \cdot 2Py$:



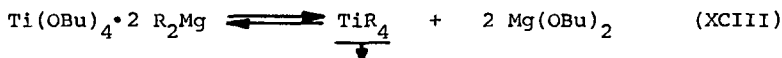
La pyridine agirait donc sur le système en complexant l'alcoolate de magnésium et en déplaçant ainsi l'équilibre de la réaction vers la droite:



Ce phénomène devrait être moins marqué dans l'éther, puisque le complexe envisagé y est soluble. Avant de procéder

à un tel essai, il nous a paru opportun de reprendre l'essai 16.1, mais en utilisant de l'éther comme solvant (essai 19.1).

Au cours de l'addition de l'alcoolate de titane sur la solution étherée de diorganomagnésien (milieu homogène), un léger précipité jaune se forme. Son volume augmente de manière importante lorsqu'on refroidit le milieu rouge-brun pendant 40 heures à -80° . Il s'agit ici à nouveau de tétracyclohexyltitane, isolé dans ces conditions avec un rendement de 24.5 %. Le taux d'alkylation du milieu, basé sur l'acide carboxylique retrouvé après hydrolyse du filtrat et sur le TiR_4 isolé, s'établit à 61.6 %. Il est donc supérieur à la valeur trouvée dans le pentane (tableau 17). Ceci est imputable à la plus faible solubilité de l'organotitanique dans le solvant oxygéné. Ainsi, l'équilibre de la réaction est ici déplacé par la précipitation du tétracyclohexyltitane qui se fait à -30° déjà.



Afin de vérifier le déplacement progressif de l'équilibre du système vers la droite par la précipitation de l'organométallique, nous avons repris les conditions expérimentales appliquées à l'essai 17.1 (tableau 20):

Alors que dans le pentane le système réactionnel s'équilibre à une valeur correspondant à un taux d'alkylation constant de 58 %, nous constatons que dans l'éther cette

Tableau 19	Action du tétrabutoxytitane sur une solution de dicyclohexylmagnésium dans l'éther à -30°
------------	---

Essai no: 1

Conditions expérimentales:

MgR ₂	65.1	mmoles
en sol. éther	260	ml
Ti(OBu) ₄	32.6	mmoles
en sol. éther	100	ml
durée addition	65	min
durée agitation	220	min
température	-30	0
schéma réaction.	20	-

Analyses: crist. filtrat

Ti ³⁺	0.4	2.8	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	8.0	23.8	ions-mg
Mg ²⁺	1.4	68.4	ions-mg
butanol	-	132.9	mmoles
cyclohexane	36.1	51.0	mmoles
cyclohexène	0.1	3.2	mmoles
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	-	48.8	mmoles
rendement	24.5	-	%
TA		61.6	%
cyclohexane/Ti	4.5	-	-

Tableau 20	Evolution du système $Ti(OBu)_4 + 2 Mg(C_6H_{11})_2$ dans l'éther à -30°		
------------	---	--	--

Essais no: 1 2 3

Conditions expérimentales:

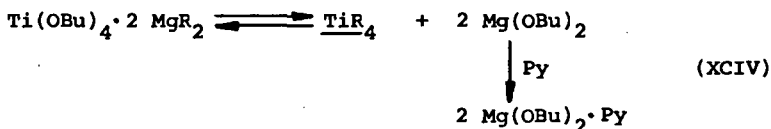
MgR ₂	100.8			mmoles
en sol. éther	570			ml
Ti(OBu) ₄	50.4			mmoles
en sol. éther	30			ml
durée addition	60			min
durée agitation	120	420	1440	min
température	-30	-30	-30	O
schémas réaction.	18	18	18	-

Analyses:

Ti ³⁺	1.3	2.0	1.2	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	13.5	19.8	16.4	ions-mg
Mg ²⁺	30.1	42.0	37.5	ions-mg
butanol	51.2	69.1	58.7	mmoles
cyclohexane	40.4	63.1	48.7	mmoles
cyclohexène	6.7	9.1	8.1	mmoles
cyclohexanol	0.6	0.7	0.6	mmoles
bicyclohexyle	6.2	8.4	7.7	mmoles
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	24.4	31.8	24.4	mmoles
TA	54.8	59.8	62.9	%

valeur passe de 54,8 % après 2 heures à 62,9 % après 24 heures d'agitation à -30° . L'insolubilisation de l'organotitanique déplace donc bien l'équilibre du système. Nous avons supposé ci-dessus, qu'il était vraisemblable que le rôle de la pyridine devait être plus atténué dans l'éther que dans le n-pentane, en raison de la plus grande solubilité de l'hypothétique complexe $\text{Mg}(\text{OBu})_2 \cdot \text{Py}$ est soluble dans l'éther (essai 18). Nous avons vérifié cette hypothèse en ajoutant de la pyridine au système (essai 21.1.)

Les analyses montrent que le rôle de la pyridine persiste, en s'ajoutant à l'effet produit par la précipitation de TiR_4 . Le rendement en tétracyclohexyltitane atteint 32,5 %, ce qui est supérieur aux valeurs enregistrées dans les essais 19 et 20, étant par là l'action de la pyridine sur l'alcoolate de magnésium:



Nous avons tenté d'alkyler le tétrabutoxytitane par le complexe pyridinique du diorganomagnésien.

Nous avons atteint ici un rendement en TiR_4 de 42,8 % alors que le taux d'alkylation a été de 74,4 % (essai 21.2.). Les durées de réaction totales des essais 21.1. et 21.2. sont comparables.

Tableau 21	Action de la pyridine sur le système $Ti(OC_4H_9)_4 + 2Mg(C_6H_{11})_2$ dans l'éther à -30°
------------	--

Essais no: 1 2

Conditions expérimentales:

MgR ₂	65.1	MgR ₂	40.3	mmoles
en sol. éther	260	en sol. éther	160	ml
Ti(OBu) ₄	32.6	pyridine	80.5	mmoles
en sol. éther	100	en sol. éther	50	ml
durée addition	65	durée addition	20	min
durée agitation	350	durée agitation	185	min
pyridine	130.2	Ti(OBu) ₄	20.1	mmoles
en sol. éther	50	en sol. éther	50	ml
durée addition	50	durée addition	100	min
durée agitation	95	durée agitation	285	min
température	-30	température	-30	O
schéma réact.	21	schémas réact.	20	-

Analyses:

filtr. crist.

filtr. crist.

Ti ³⁺	3.1	0.2	0.1	0.3	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	21.8	10.6	11.6	8.6	ions-mg
Mg ²⁺	68.4	1.8	43.5	1.1	ions-mg
butanol	130.1	-	79.6	-	mmoles
cyclohexane	45.5	45.0	22.7	37.6	mmoles
cyclohexène	4.6	0.1	1.9	0.1	mmoles
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	40.6	-	20.7	-	mmoles
rendement	-	32.5	-	42.8	%
TA	68.7	-	74.4	-	%
cyclohexane/Ti	-	4.2	-	4.4	-

Tableau 22.	Evolution du système $Ti(OC_4H_9)_4 + 2 Mg(C_6H_{11})_2$ dans l'éther en présence de pyridine à -30°
-------------	---

Essai no:

Conditions expérimentales:

MgR ₂	140.0					mmoles
en sol. éther	450					ml
Ti(OBu) ₄	70.0					mmoles
en sol. éther	100					ml
durée addition	75					min
durée agitation	150					min
pyridine	280.0					mmoles
en sol. éther	100					ml
durée addition	70					min
durée agitation	20	145	275	1190	1670	min
température	-30					°
schéma réaction.	22					-

Analyses:

Ti ³⁺	0.1	0.9	1.3	-	2.0	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	13.3	19.8	13.0	9.0	13.5	ions-mg
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	14.5	-	13.2	7.5	9.0	mmoles
TA	72.7	-	74.6	79.2	83.5	%

Par contre les durées de contact de la pyridine avec le milieu sont différentes:

Tableau 23	durée d'agitation:	durée du contact avec Py:	
essai 21.1	445	95	min
essai 21.2	470	470	min

En prolongeant les temps de réaction avec la pyridine, il est donc possible d'accroître le taux d'alkylation et par conséquent le rendement en organométallique (tableau 22). Notons qu'après 28 heures de réaction, le taux d'alkylation dépasse 80 % pour atteindre 83,5 %.

Modèle présumé de l'alkylation

En vertu de la convergence de nos observations, il nous paraît possible d'illustrer l'alkylation du tétrabutoxytitane par le dicyclohexylmagnésium à l'aide d'un modèle. Afin de clarifier les résultats de nos différents essais, nous les avons regroupés dans un tableau récapitulatif.

L'alkylation du tétrabutoxytitane par le dicyclohexylmagnésium consiste en une série de réactions dans lesquelles le degré de l'alkylation du titane croît progressivement. Les étapes de l'alkylation passent par des intermédiaires probablement pentacoordonnés qui, contrairement à leurs analogues halogénés, sont stables. Ceci est confirmé par le comportement thermique des composés $R_2Ti(OR')_2$ préparés par GIANNINI et ZUCCHINI (6) ($R = CH_2C_6H_5$) et par nous-mêmes

Tableau comparatif

Action du tétrabutoxytitane sur le dicyclohexylmagnésium à -30°

Essai no: (PENTANE)

16.1 16.2 17.1 17.1 17.1 18

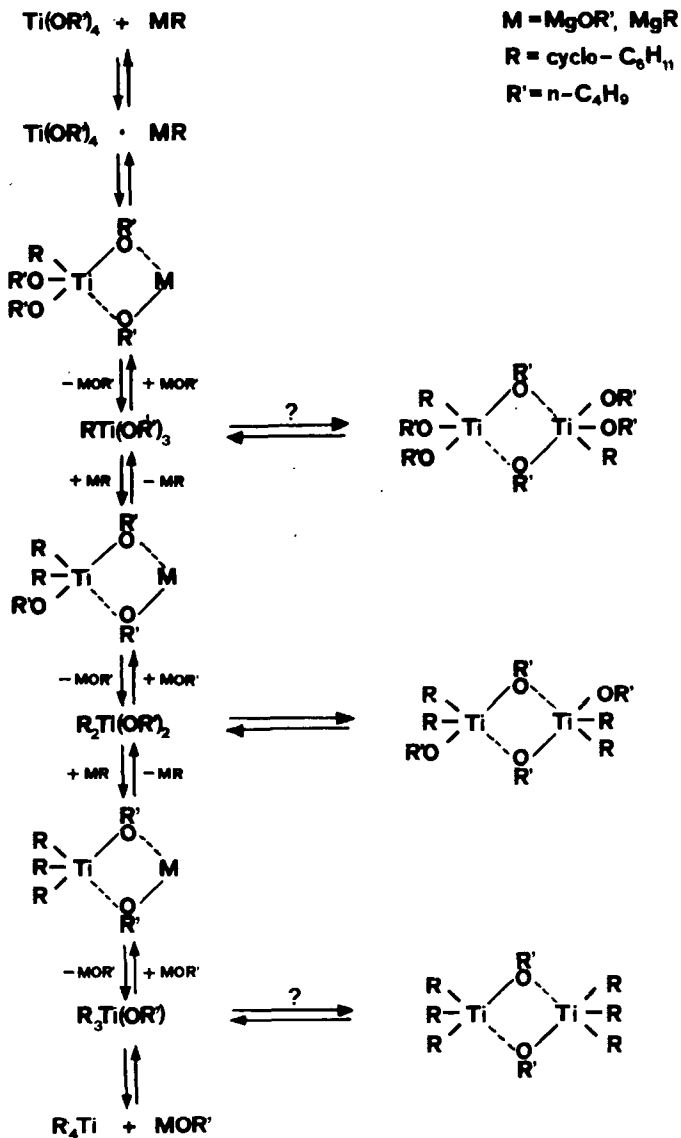
durée d'agitation	225	215	360	630	1310	420	min
durée agit. prés. pyridine	-	-	-	-	-	90	min
durée de conservation (-80°)	40	88	-	-	-	40	heures
rendement en TiR_4 isolé	5	13	-	-	-	18,7	%
taux d'alkylation	-	-	58,8	58,8	57,2	-	%
taux de réduction	15,0	-	14,7	16,8	18,8	16,6	%

Essai no: (ETHER)

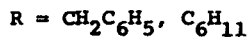
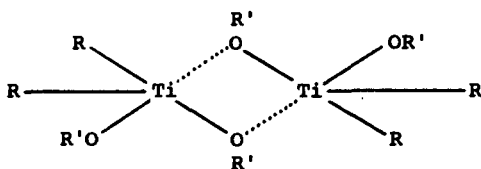
19 20.1 20.1 20.1 21.1 21.2 22 22 22 22

durée d'agitation	220	120	420	1440	350	470	150	150	150	150	min
durée agit. prés. pyridine	-	-	-	-	95	470	20	145	275	1190	1670
durée de conservation (-80°)	40	-	-	-	40	40	-	-	-	-	heures
rendement en TiR_4 isolé	24,5	-	-	-	32,5	42,8	-	-	-	-	%
taux d'alkylation	61,6	54,8	59,8	62,9	68,7	74,4	72,7	-	74,6	79,2	83,5
taux de réduction	10,1	9,6	10,1	7,3	10,2	0,9	0,8	4,5	10,0	-	14,8

Schéma 2: Alkylation présumée de $Ti(OR')_4$



(R = cyclo-C₆H₁₁; cf. II. 2. 4.) qui sont associés en dimères et dans lesquels le titane a un nombre de coordination de cinq:



Dans les réactions effectuées en milieu pentanique, l'équilibre du système s'établit à 58 % d'alkylation du titane, valeur qui reste constante au cours de 24 heures d'agitation à -30°. De légères variations peuvent être enregistrées, en particulier du fait de la décomposition des espèces présentes.

En ajoutant un ligand basique au système en équilibre, celui-ci peut être déplacé par l'interaction de la base et d'autres entités du milieu. Il semble en particulier qu'une telle association ait lieu entre la pyridine et l'alcoolate de magnésium, puisque l'addition du ligand dans le pentane provoque la précipitation d'un complexe $\text{Mg}(\text{OBU})_2 \cdot \text{Py}$. Le rendement en TiR_4 s'en trouve amélioré (18.7 %).

Un même effet est observé lorsque nous effectuons la réaction dans l'éther. Ici, la plus faible solubilité de l'organométallique tétraalkylé suffit à le faire précipiter à -30° déjà, déplaçant ainsi l'équilibre du système vers la droite (rendement 24.5 %).

L'introduction d'un ligand dans le milieu étheré cumule les deux effets observés et ce d'autant plus quand il est introduit dès le début de la réaction. Au cours de ces essais, nous avons enregistré les meilleurs résultats, puisque le rendement en TiR_4 isolé s'établit à 42.5 % dans les conditions usuelles (4 heures à -30° , 40 heures à -80°) et que le taux d'alkylation atteint 83,5 % après 28 heures d'agitation à -30° . Nous n'affirmons pas avoir ici décrit le déroulement ou le mécanisme exact de la réaction mais nous avons tenté d'en donner un résumé schématique auquel chaque expérience a paru apporter une confirmation.

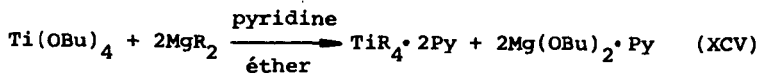
L'alkylation d'un alcoolate de titane permet de préparer le tétracyclohexyltitane et de l'isoler sous forme solide avec un rendement supérieur à 40 %. La méthode est non-seulement avantageuse de ce point de vue, mais elle permet aussi de simplifier les opérations d'une manière importante:

Tableau 24	Opérations requises pour l'alkylation de $TiCl_4$ dans le pentane et de $Ti(OBu)_4$ dans l'éther	
	$TiCl_4$	$Ti(OBu)_4$
préparation de MgR_2 solvant	action de dioxanne sur la solution étherée de réactif de Grignard évaporation de l'éther puis suspension du résidu sec dans le pentane	idem -

Tableau 24 suite:		
élimination des produits secondaires	filtration de $MgCl_2$ qui est insoluble	-
isolement de TiR_4	filtration des cristaux à -80°	idem
rendement	10 % (max. 20 %)	25 % (max. 40 %)

Nous pensons cependant qu'elle ne s'appliquera avec succès qu'aux composés à substituants encombrants, qui ne peuvent pas coordonner l'alcoolate de magnésium.

De plus, il faut que l'organométallique soit doté d'une solubilité faible, afin qu'il puisse être isolé du milieu réactionnel. A notre avis, la méthode de synthèse en milieu apolaire conserve toute son efficacité et son utilité. Elle nous paraît d'un intérêt général plus grand, à moins qu'on se contente de vouloir isoler un organotitanique à substituants peu encombrants sous la forme d'un de ses complexes avec la pyridine:



R = reste organique de faible encombrement

Son intérêt dans la préparation du tétracyclohexyltitanane est capital, puisque le rendement en produit cristallin est plus que triplé.

1. 5. Tentative d'application à la synthèse d'autres organotitaniques

En appliquant les conditions expérimentales utilisées au chapitre précédent (cf. II. 1. 4.) nous avons tenté d'alkyler l'alcoolate de titane par deux organomagnésiens, que nous avons choisis en fonction de l'intérêt présenté par l'éventuel tétraorganotitanique final. Nous pensons que le tétracyclopentyltitane présenterait des propriétés proches de son analogue à restes cyclohexyle, et qu'il devait être ainsi facilement isolable. La synthèse du tétra-butyltitane pour sa part, ouvrirait la voie à la préparation d'autres tétra-n-alkyltitanes. Rappelons à ce sujet que PORRET (11) a préparé une solution pentanique de $Ti(Bu)_4$ en alkylant le tétrachlorure de titane par du dibutylmagnésium dans le n-pentane.

Nous avons effectué six essais:

- alkylation de $Ti(OBu)_4$ par 2 MgR_2 dans l'éther
($R = n-C_4H_9, cyclo-C_5H_9$)
- action de la pyridine sur le système $(Ti(OBu)_4 + 2 MgR_2)$
dans l'éther ($R = cyclo-C_5H_9$)
- alkylation de $Ti(OBu)_4$ par 2 MgR_2 2 Py dans l'éther
($R = n-C_4H_9, cyclo-C_5H_9$)
- alkylation de $Ti(OBu)_4$ par 2 MgR_2 2 Py dans le pentane
($R = n-C_4H_9$)

Les milieux réactionnels ont été agités à -30° pendant 5 heures environ, puis conservés à -80° pendant 40 heures. Dans le cas du dibutylmagnésium, la première opération a été réduite à 1,5 - 2 heures, afin de limiter la décomposition. De plus, nous avons prélevé une partie de la solution avant de la refroidir à -80° . Dans tous les essais, le milieu réactionnel est resté limpide. Cependant, alors que les solutions contenant des restes cyclopentyles ont paru stables, conservant leur aspect extérieur, les milieux de synthèse du tétrabutyltitane noircissent après 15 à 20 minutes déjà, témoignant de leur décomposition. Ceci est confirmé par les taux de réduction du titane IV en titane III qui dépassent 40 % (exception pour l'essai effectué dans le pentane TR = 25 %). La température de -30° paraît donc trop élevée dans ces cas.

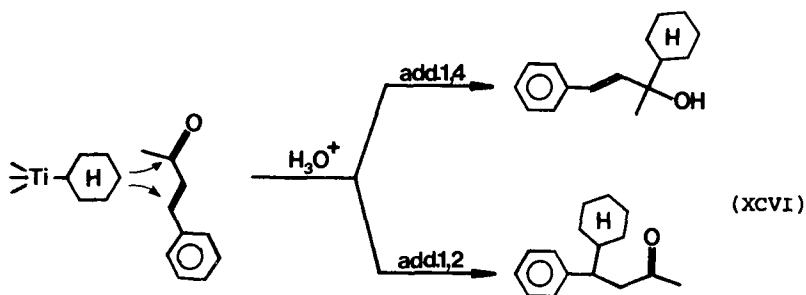
Le rôle de la pyridine sur les solutions confirme les observations faites au chapitre précédent, à savoir qu'on enregistre un net accroissement du taux d'alkylation quand un ligand est introduit dans le milieu. L'ordre d'introduction des réactifs (essais 25.2 et 25.3) paraît avoir ici une importance réduite.

La méthode choisie ne semble cependant pas appropriée à l'isolement des deux tétraalkyltitanes. Ils sont en effet probablement beaucoup trop solubles pour pouvoir être séparé des espèces secondaires contenues dans le milieu. Du

fait de l'encombrement réduit de leurs substituants (en particulier pour R = n-butyle), il est vraisemblable qu'ils seront associés aux espèces secondaires ($\text{Mg}(\text{OBu})_2$), ce qui compliquera les opérations visant à les isoler.

2. CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DU TETRACYCLOHEXYLTITANE

Au cours d'une étude systématique, PORRET (11) a montré que le tétracyclohexyltitane et $Mg(C_6H_{11})_2$ avaient des comportements voisins face à la fonction carbonyle. En effet, dans les réactions de ces composés avec la benzylidène acétone les mêmes produits se forment. Seules les proportions relatives de ceux-ci sont sujettes à des variations.



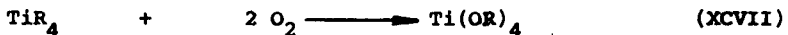
Relevons cependant que seuls deux des restes organiques donnent lieu à de telles réactions pour TiR_4 , alors que les quatre restes sont engagés à partir du tétracyclohexylzirconium. Cette observation a été attribuée à la plus grande électropositivité du zirconium qui accroît la polarité et la réactivité de la liaison métal-carbone.

Pour notre part, nous avons porté notre attention sur les

réaction du tétracyclohexyltitane avec un choix d'agents chimiques. Nous avons aussi tenté d'apporter quelques informations à propos de la décomposition de l'organométallique en solution étherée et à l'état solide.

2. 1. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'oxygène

Dans un chapitre précédent (cf. I. 4. 1.) nous avons vu que l'oxygène s'insère de manière quantitative et irréversible dans les liaisons titane-carbone de type ∇ , formant ainsi des alcoxydes métalliques:



L'hydrolyse de ces alcoolates n'étant pas quantitative, il n'est malheureusement pas possible d'utiliser le dosage de l'alcool à des fins analytiques:



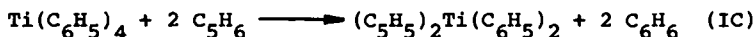
Citons à ce sujet les travaux de DAVIDSON, LAPPERT et PEARCE (60) qui isolent le tétranéopentyloxytitane avec un rendement de 80 % après traitement de TiR_4 par de l'oxygène. L'hydrolyse de l'alcoolate formé de la même manière à partir des tétrabenzyltitane et zirconium (40) permet de recouvrir l'alcool benzylique avec un rendement de 50 % seulement.

Nous avons traité un échantillon de $\text{Ti(C}_6\text{H}_{11})_4$ à l'aide

d'un courant d'air synthétique (80 % N₂ + 20 % O₂) sec à -72°. Dans ces conditions, la solution de l'organométallique se décolore. Nous avons retrouvé 4,5 mmoles de cyclohexanol pour 1,3 ions-mg de titane engagé, ce qui représente un rendement de 86 %.

2. 2. Réaction du tétracyclohexyltitane avec le cyclopentadiène

Le tétraphényltitane réagit avec deux équivalents de cyclopentadiène pour donner du diphenyltitanocène (71):



Le cyclopentadiène possède un hydrogène actif dont l'acidité permet de rompre une liaison titane-carbone de type σ en libérant du benzène. Les anions cyclopentadiényles contiennent six électrons de nature π qui leurs confèrent une structure aromatique planaire. Le plan des cycles est perpendiculaire aux axes métal-cyclopentadiène, qui forment entre eux un angle de 136° (61). Le traitement du diphenyltitanocène à l'acide chlorhydrique sec permet de rompre les deux liaisons de type σ restantes, et d'isoler Cp₂TiCl₂ avec un rendement de 35-40 %:



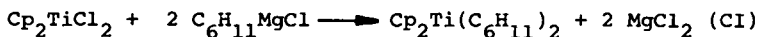
Cette dégradation en deux étapes a permis de démontrer l'existence du tétraphényltitane en solution.

Nous avons tenté de dégrader le tétracyclohexyltitane d'une manière similaire avec deux équivalents de cyclopentadiène, en espérant isoler du dicyclohexyltitanocène. Notons que la préparation de ce composé n'a pas fait l'objet de publications.

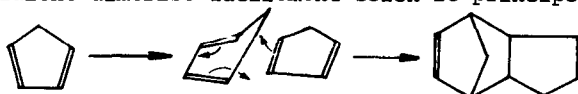
A cet effet, nous avons ajouté le cyclopentadiène fraîchement distillé * à une solution de l'organométallique dans du n-pentane à -60° . Afin d'isoler les produits de la réaction, nous avons procédé par concentrations et cristallisations successives (tableau 26), ce qui nous a permis de retrouver environ la moitié de TiR_4 engagé. Le cyclopentadiène ne réagit donc pas avec le tétracyclohexyltitane, mais se retrouve dans les filtrats.

Nous pensons pouvoir attribuer son inertie face à ce composé à hydrogène actif à l'encombrement important des restes cycloaliphatiques qui entourent le métal. La liaison métal-carbone n'est de ce fait accessible qu'à de petites molécules (O_2 , I_2 , H_2O , etc.).

Remarques: Nous avons essayé à plusieurs reprises d'accéder au dicyclohexyltitanocène par alkylation de Cp_2TiCl_2 au moyen du réactif de Grignard ou du diorganomagnésien:



* Le cyclopentadiène dimérise facilement selon le principe de Diels-Alder:



Le caractère monomère de notre réactif a été contrôlé par RMN.

Tableau 26	Action du cyclopentadiène sur une solution de tétracyclohexyltitane à -60° dans du pentane
------------	---

Essai no: 1

Conditions expérimentales:

Ti(C ₆ H ₁₁) ₄	6,3	mmoles
en sol. pentane	1000	ml
cyclopentadiène	12,6	mmoles
en sol. éther	50	ml
durée addition	60	min
durée agitation	150	min
température	-60	0
schéma réaction.	30	-

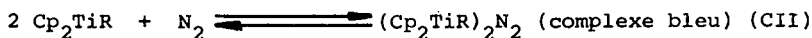
Analyses: crist. crist. filtr. rés. filtr.

Ti ³⁺	0.1	0	0.3	-	-	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	1.6	1.0	1.5	0.5	0.5	ions-mg
Mg ²⁺	0.2	0.1	1.5	-	-	ions-mg
Cl ⁻	0.2	0.1	1.3	0.2	0.1	ions-mg
cyclohexane	7.7	2.3	9.9	0	0.9	mmoles
cyclohexène	0	0	0	0.1	0.2	mmoles
bicyclohexyle	0	0	-	-	0.1	mmoles
cyclohexanol	0.4	1.5	-	0.4	0.7	mmoles
cyclopentadiène	0	0	+	-	-	mmoles
cyclohexane/Ti	4.7	3.8*	-	-	-	-

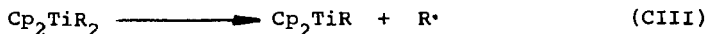
* en tenant compte du cyclohexanol formé après une manipulation erronée.

Ces essais, effectués entre +20° et -40° dans l'éther n'ont pas permis de préparer l'organométallique attendu, mais ont toujours abouti à des produits noirs.

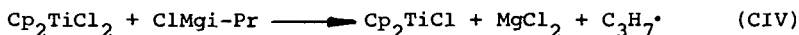
A basse température nos solutions sont colorées en bleu, couleur qui disparaît en réchauffant le milieu. En nous référant à quelques travaux récemment parus dans la littérature (62), nous sommes enclins à penser que nos milieux réactionnels contiennent des espèces Cp_2TiR qui forment des complexes avec l'azote moléculaire:



La formation de telles espèces peut s'expliquer à notre sens de deux façons. Dans la première, l'alkylation du dichlorotitanocène permettrait d'accéder à Cp_2TiR_2 , mais celui-ci se décomposerait du fait des contraintes importantes existant dans une telle molécule:



Dans la deuxième, il y aurait réduction du Cp_2TiCl_2 sous l'effet du réactif de Grignard. Une telle réaction a déjà été décrite (62):



L'alkylation du chlorotitanocène permet d'accéder ensuite à l'espèce Cp_2TiR visée.

Rappelons toutefois qu'il ne s'agit ici que d'une hypothèse basée sur l'observation visuelle du milieu de synthèse et qu'aucune mesure scientifique ne vient l'étayer.

2. 3. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'iode

L'iode réagit de façon quantitative et irréversible avec les composés organiques du titane et de ce fait, a été utilisé à des fins analytiques (63):



Dans une réaction similaire, nous avons traité du tétracyclohexyltitane à -50° par un excès de iode. La titration de l'halogène non-consommé permet de déterminer les positions actives du titane. Cette valeur peut être comparée à la valeur du titane total, mesurée après extraction à l'éther de l'iode contenu dans la phase aqueuse:

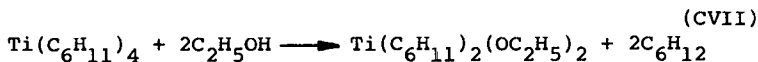
détermination du titane total:	0,110 ions-mg
détermination de l'iode consommé:	0,444 ions-mg

2. 4. Alcoolyse du tétracyclohexyltitane

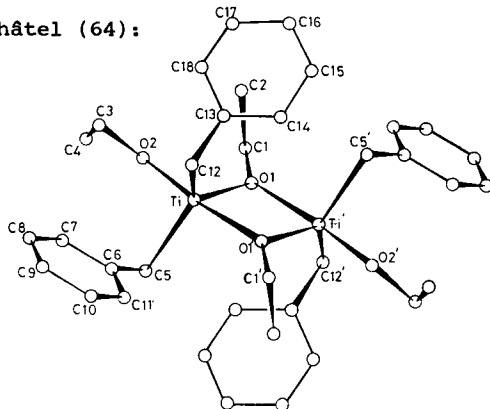
Lorsque nous ajoutons un excès d'alcool à une solution de tétracyclohexyltitane à -70° , celle-ci se décolore complètement, témoignant vraisemblablement de l'alcoolyse complète de l'organométallique:



Nous avons utilisé l'éthanol à raison de 2 moles par mole de TiR_4 en vue de préparer un nouveau composé du titane IV à deux liaisons titane-cyclohexyle:

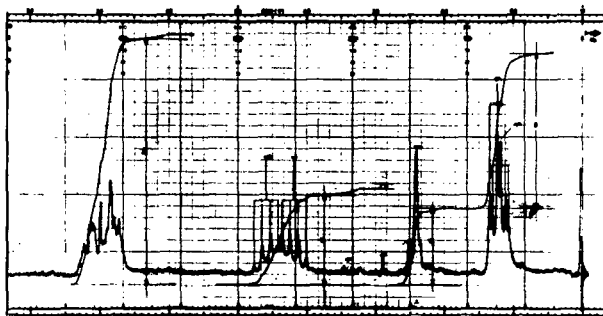


Nous référant aux travaux de GIANNINI et ZUCCHINI (6), nous savons en effet que dans de telles conditions, il est possible d'isoler le diéthoxy-dibenzyltitane à partir de $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ sous la forme de cristaux rouges stables à température ambiante. Par cryoscopie dans le benzène, ces chercheurs ont en outre montré que le composé s'associe en dimère. Reprenant ces travaux, ROULET (48) a enregistré le spectre de RMN du même composé. Ce spectre est en accord avec celui des chercheurs italiens et comporte deux types de signaux attribués aux protons des méthylènes des restes alcoxys. Cette constatation étaye la thèse de l'association du réactif. La confirmation définitive en a été donnée au cours d'une étude de diffraction des rayons X effectuée dans les Laboratoires de chimie physique de l'Université de Neuchâtel (64):



Il nous a dès lors paru intéressant d'entreprendre la synthèse du diéthoxy-dicyclohexyltitane.

Dans un premier temps nous avons repris l'étude de ROULET (48) en préparant du $(H_5C_2O)_2 Ti(CH_2C_6H_5)_2$ (tableaux 27 et 28). Nous l'avons isolé sous la forme de cristaux rouges avec un rendement de 66 % et avons enregistré son spectre de résonnance magnétique nucléaire dans du CS_2 à température ambiante:



Les signaux ont été attribués de la manière suivante:

- 6,9 ppm (multiplet): protons aromatiques
- 4,55 et 4,17 ppm (quadruplets): CH_2 des restes éthoxys
- 2,39 ppm (singulet): CH_2 des restes benzyles
- 1,21 et 1,18 ppm (triplets): CH_3 des restes éthoxys

Les déplacements chimiques mesurés dans le CS_2 diffèrent légèrement des valeurs enregistrées dans le toluène, mais le dédoublement des protons méthylène des restes éthoxys

Tableau 27	Action du tétrachlorure de titane sur une suspension de dibenzylmagnésium dans le pentane à -22°
------------	---

Essai no: 1

Conditions expérimentales:

MgR ₂	120	mmoles
O(C ₂ H ₅) ₂	340,8	mmoles
en susp. pentane	300	ml
TiCl ₄	56,8	mmoles
en sol. pentane	150	ml
durée addition	30	min
durée agitation	240	min
température	-22	0
schéma réaction.	1	-

Analyses: filtr. aliquot total

Ti ³⁺	1,8	0,7	2,5	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	9,2	3,4	12,6	ions-mg
Cl ⁻	0	0	0	ions-mg
toluène	42,2	12,5	56,7	mmoles
rendement	-	-	22,2	%
toluène: Ti	-	-	4,5	-

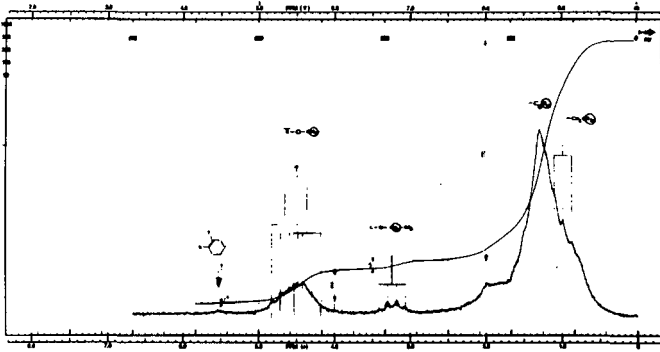
témoigne ici aussi de l'association bimoléculaire du réactif.

Dans un essai préliminaire nous avons soumis le filtrat de la synthèse du tétracyclohexyltitane en milieu apolaire à l'alcoolyse stoechiométrique, sans parvenir à isoler le dialcoolate visé. Nous avons repris cette réaction, en utilisant l'organométallique cristallisé dissout dans du n-pentane (tableau 28). Les résidus brun-jaunes obtenus après évaporation du solvant et un traitement sous vide poussé (0,03 Torr) blanchissent à l'air. Nous avons enregistré leurs spectres de résonance magnétique nucléaire qui contiennent un signal mal résolu entre 4,3 et 4,9 ppm. Ce signal ne correspond ni au tétraéthoxytitane ni à l'éthanol. Il s'agit vraisemblablement des protons des CH_2 des restes éthoxys du produit recherché.

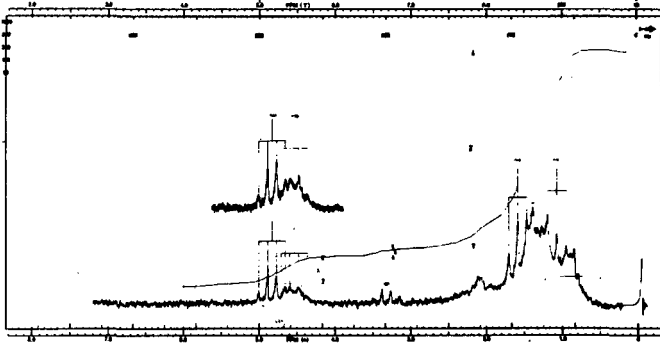
Dans une nouvelle série d'essais, nous avons recristallisé le résidu obtenu à basse température dans du n-pentane (tableau 29). Ces cristaux présentent un point de fusion net à $42 - 44^\circ$, qui est précédé d'un brunissement dès 30° (mesuré en tube scellé sous N_2). Ils sont stables à -80° mais noircissent après 15 minutes à température ambiante. Ils se dissolvent facilement dans l'éther et le pentane.

Nous avons enregistré les spectres RMN des cristaux des deux essais à -50° dans le sulfure de carbone. Alors que les signaux des premiers sont encore mal résolus, les résultats sont nettement meilleurs pour l'essai 29.2.

Spectre de RMN des cristaux de l'essai 29.1:



Spectre de RMN des cristaux de l'essai 29.2:

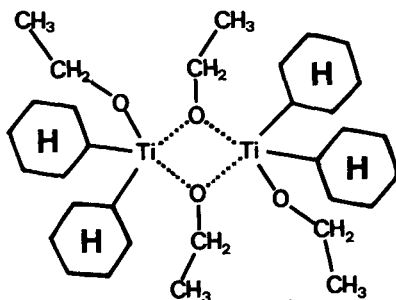


Attribution des signaux:

0,6 - 2,3 ppm (multiplet) : protons cycloaliphatiques
et CH₃ des restes éthoxys

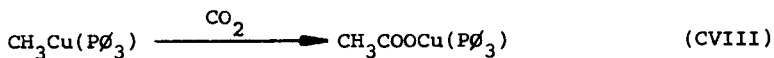
4,59 et 4,88 (quadruplets) : CH₂ des restes éthoxys

Les caractéristiques du spectre du diéthoxy-dibenzyltitane sont donc retrouvés. Les signaux des restes éthoxys étant à nouveau dédoublés, nous en concluons que le diéthoxy-dicyclohexyltitane s'associe en dimères dans ces conditions. Le titane y adopte un nombre de coordination de cinq. Les cristaux isolés correspondent donc au di- μ -éthoxy-bis (dicyclohexyléthoxy-titane IV).



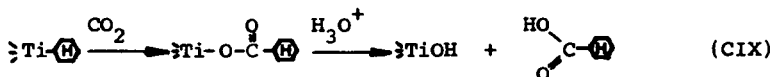
2. 5. Réaction du tétracyclohexyltitane avec l'anhydride carbonique

Alors que la réaction d'insertion du CO_2 dans la liaison magnésium-carbone des réactifs de Grignard est souvent utilisée pour préparer des acides carboxyliques, la liaison métal de transition-carbone présente généralement une inertie assez importante face à cet agent chimique. La littérature fait néanmoins mention de l'insertion du CO_2 dans les liaisons métal-carbone des organocupriques et organoauriques (65):



Les composés organiques du titane ne réagissent généralement pas dans ces conditions, bien que ZUCCHINI, ALBIZZATI et GIANNINI (40) aient trouvé de l'acide phénylacétique dans les hydrolysats des solutions de $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ soumises à ce traitement. L'insertion du CO_2 est cependant très lente et incomplète. Notons qu'elle est beaucoup plus rapide dans le cas du tétrabenzylzirconium.

En soumettant une solution de tétracyclohexyltitane à l'action du CO_2 , PORRET (11) a pu mettre en évidence de l'acide cyclohexyle formique dans l'hydrolysat du milieu, prouvant ainsi l'insertion du dioxyde de carbone.



Nous sommes arrivés au même résultat en reprenant cette étude, sans pouvoir définir de manière unique la nature des produits formés (tableau 30). En effet, bien que nous ayons retrouvé de l'acide carboxylique, il ne semble pas qu'il y ait entre celui-ci et le titane des relations de proportions précises qui permettraient de définir le produit de réaction d'une manière définitive. Celui-ci apparaît en tant que précipité beige dans la solution jaune, lorsqu'elle est conservée plusieurs jours à -30° environ; après deux semaines de séjour à -30° , la solution est totalement incolore, contenant un précipité brun.

Tableau 30

Action du CO₂ sur des solutions de tétracyclohexyltitane

Essais no: 1* 2 3 4 5

Conditions expérimentales:

	150	30	60	60	60	60	min
durée d'expos. du CO ₂	-40	-30	-30	-30	-30	-75	0
température	600 P	800 E	900 P	1000 P	1000 P	1000 P	ml
en sol. solvant (E - P)	240	14	40	144	336		heures
conserv. sous atm. CO ₂	-25	-25	-25	-25	(-80)-(+20)		0
température	32	33	33	34	35		-
schéma réactionnel							

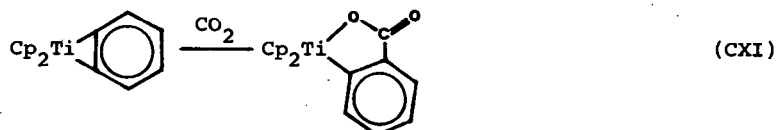
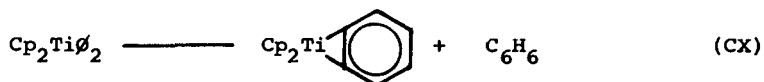
Analyses:

	précip. susp.		susp. précip. filtr.		précip. filtr.		
Ti ³⁺	1.7	0.2	0.5	0.1	0.2	0.1	ions-mg
Ti ³⁺ , ⁴⁺ (total)	2.4	1.7	4.2	1.1	2.3	0.8	ions-mg
Mg ²⁺	2.4	-	-	-	-	0.1	ions-mg
Cl ⁻	4.5	-	-	0.1	0	0.1	ions-mg
cyclohexane	1.9	6.2	15.5	0.8	12.0	0.3	mmoles
cyclohexène	0.4	0.4	1.5	0.1	1.6	0	mmoles
bicyclohexyle	0.1	0	0.3	0	0	0	mmoles
cyclohexanol	0.2	0.6	0	0.2	0.5	0.3	mmoles
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H	-	0.3	1.0	0.8	0.3	0.6	mmoles
C ₆ H ₁₁ CO ₂ H: Ti	-	0.18	0.24	0.73	0.13	0.75	0

* Le premier essai a été effectué à partir du filtrat d'une synthèse de TiR par la méthode en milieu apolaire, sans que l'organométallique ait été cristallisé.

Il nous paraît important de relever deux observations à savoir que d'une part il ne s'est pas formé de solide au cours d'une réaction effectuée à -80° (essai 30.5) et d'autre part que la solution elle-même reste jaune dans des conditions où le tétracyclohexyltitane se serait décomposé. Cette dernière observation rejoint les conclusions de Porret, admettant une complexation entre le CO_2 et l'organo-métallique, accroissant ainsi sa stabilité.

La première observation nous amène toutefois à trouver une certaine analogie entre les travaux d'un groupe de chercheurs russes (66) et nos recherches. Ces auteurs se sont en effet appliqués à étudier l'action de l'anhydride carbonique sur le diphenyltitanoène et ont mis en évidence une réaction d'insertion:



L'insertion implique toutefois une décomposition préalable de l'organométallique par chauffage à 90° , température à laquelle il perd un substituant aromatique (67). Le produit de la décomposition réagit avec le CO_2 donnant ainsi un composé dont on a pu faire une étude de diffraction des rayons X (68). Il nous paraît opportun d'admettre une réaction du même type dans le cas du tétracyclohexyltitane dont

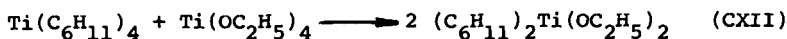
les liaisons titane-IV-cyclohexyle seraient inertes face au CO_2 . Celui-ci réagirait par contre avec les produits de dégradation de l'organométallique en formant des espèces insolubles. Il ne paraît cependant pas exclu d'admettre une coordination de TiR_4 avec l'anhydride carbonique.

L'analyse des précipités nous montre qu'ils sont largement déficitaires en restes organiques puisqu'en tenant compte du cyclohexane et de l'acide cyclohexyle carboxylique retrouvés, le rapport R: Ti est inférieur à 2 (essais 30.4 et 30.5). Les filtrats des mêmes essais contiennent pour leur part un excès de restes organiques, en particulier sous la forme de cyclohexane. La plus grande partie de l'acide cyclohexyle carboxylique se trouve dans le précipité, étayant par là l'hypothèse de l'insertion du CO_2 dans les produits de décomposition de TiR_4 qui ont préalablement livré au milieu (filtrats 30.4 et 30.5) l'excès de ses restes organiques.

2. 6. Réactions diverses du tétracyclohexyltitane

2. 6. 1. Echange de substituants avec $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Nous avons essayé d'accéder au diéthoxy-dicyclohexyltitane en appliquant le principe de l'échange des ligands déjà mis à profit avec le tétrabenzyltitane et TiBr_4 (40):

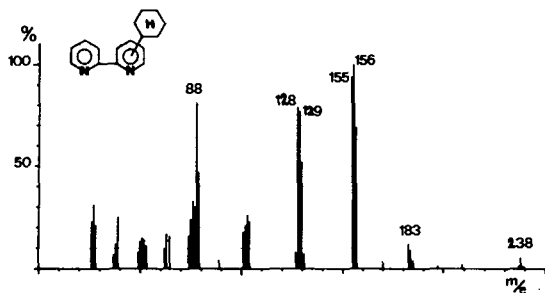


Les deux réactifs sont restés en contact pendant 4 heures à -30° dans du n-pentane. Sur les 5,1 millimoles de TiR_4 engagés, nous en avons retrouvé 3,6 millimoles. Ces valeurs excluent un déroulement de la réaction selon l'équation CXII. Notons qu'il ne nous a pas été possible de prolonger la réaction au-delà du temps indiqué, car la solution brunit progressivement, témoignant de la décomposition du tétra-cyclohexyltitane.

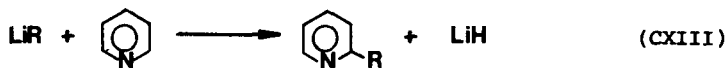
2. 6. 2. Réaction avec le 2,2'-bipyridyle

Au contact du 2,2'-bipyridyle, les solutions de l'organo-métallique dans le pentane se colorent en vert-brun, alors que les solutions étherées deviennent rouges. Tous les essais visant à isoler un complexe de TiR_4 n'ont pas abouti. Nous attribuons cette constatation à l'encombrement stérique important des substituants, empêchant le ligand de former un composé d'association suffisamment stable pour pouvoir être isolé. Notons qu'en extrayant les bases libres se trouvant dans le milieu réactionnel, il a été possible d'isoler de faibles proportions d'un dérivé du bipyridyle.

Le spectre de masse de cette molécule correspond à du cyclohexyle-2,2'-bipyridyle:



Cette réaction d'alkylation des hétérocycles aromatiques est connue lors de l'emploi d'organolithiens (69):



La littérature mentionne aussi l'alkylation du 2,2'-bipyridyle (70).

Dans notre cas, l'alkylation du 2,2'-bipyridyle n'est qu'une réaction secondaire.

2. 7. Décomposition du tétracyclohexyltitane

Nous avons relevé dans un chapitre précédent (cf. 1.4.3.) la différence existant entre la décomposition des milieux de synthèse et celle du composé à l'état pur, en solution ou sous forme de cristaux. En accord avec les travaux de PORRET (11), nous avons pu constater que les milieux réactionnels se décomposent d'une manière prépondérante mais non unique, par libération de radicaux dans la solution, puis dismutation de ceux-ci en alcane et en alcène correspondants. Nous nous intéresserons ici à la décomposition du produit pur, à l'état cristallin et en solution.

Le tétracyclohexyltitane cristallin peut être conservé pendant deux mois à -80° sans présenter de signes de décomposition. En le soumettant à un chauffage relativement rapide ($1^{\circ}/5$ sec), nous avons pu constater qu'il brunit puis noircit rapidement aux environs de $32-34^{\circ}$, cela sans fondre. Dans ces conditions, il se transforme en un résidu noir.

Les solutions de tétracyclohexyltitane brunissent rapidement à -30° , puis se décolorent lorsqu'on les réchauffe à $+20^{\circ}$ alors qu'un solide noir se dépose au fond du ballon. Nous avons repris ces deux réactions d'une manière plus systématique afin de déterminer la nature de ces résidus noirs ainsi que l'évolution des restes organiques.

Dans un premier temps (essai 31.1) nous avons chauffé un

Tableau 31

Décomposition du tétracyclohexyltitane

Essais no: 1 2
 Conditions expérimentales: TiR₄ cristallin TiR₄ en sol. étherée

température initiale	-80	-50	0
température finale	+20	+20	0
durée du chauffage	24	3	heures
durée totale	72	72	heures
schémas réactionnels	29	28	-

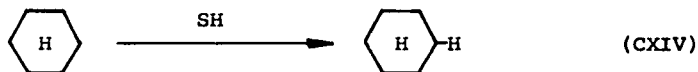
Analyses: témoin résidu filtrat témoin résidu filtrat

Ti ³⁺	0.04	3,3	-	0,03	2,2	-	ions-mg
Ti ⁴⁺ (total)	0.7	4.9	0.02	0.8	6.6	0	ions-mg
Mg ²⁺	-	-	-	-	0	-	ions-mg
Cl ⁻	0	0	-	0	0	-	ions-mg
cyclohexane	2.7	0.3	8.3	3.1	0.3	15.1	mmoles
cyclohexène	0	0.2	0.1	0.1	0.2	1.6	mmoles
cyclohexanol	0.02	0.1	0	0.01	0.2	0.1	mmoles
bicyclohexyle	0.02	0.1	0.8	0.04	0.06	1.8	mmoles

échantillon de TiR_4 cristallin, dont la pureté avait été préalablement contrôlée, en 3 jours de -80° à $+20^{\circ}$. Le produit noir a été lavé à l'éther, ce qui nous a permis de déterminer les restes organiques libérés lors de la décomposition.

Dans un deuxième temps nous avons procédé de la même façon avec une solution étherée de l'organométallique en analysant séparément le résidu noir et la solution incolore (essai 31.2).

En considérant les résultats du tableau 31, nous constatons d'emblée que le couplage et la dismutation des radicaux ne constituent que des voies secondaires dans la stabilisation des radicaux libérés à partir du tétracyclohexyltitané. Les mécanismes envisagés par DE VRIES (10) et WILKINSON (9), bien qu'applicables aux milieux de synthèse, peuvent être exclus lors de la décomposition du produit pur. Le cyclohexène ne représente en effet que le 2,8 % (essai 31.1), respectivement le 8,5 % (essai 31.2) des restes organiques retrouvés, alors que ces valeurs s'établissent à 8,3 % et 8,5 % pour le bicyclohexyle. Au cours de la décomposition en solution, le radical peut se stabiliser en arrachant un proton au solvant:

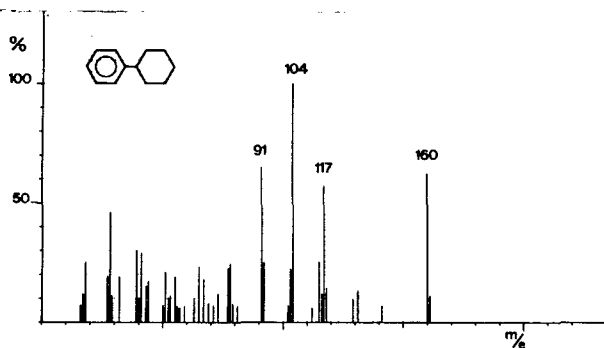


Notons qu'une telle observation avait été faite par RAZUVAEV, LATYAEVA et MALISHEVA (71) lors d'une étude de

décomposition du tétraméthyltitane dans l'éther. En effet, les auteurs ont mis en évidence du paraldéhyde, trimère de l'acétaldéhyde, dont l'origine se situe au niveau de la réaction des radicaux méthyles avec le solvant.

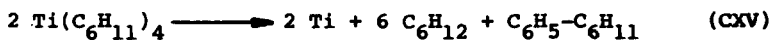
Si une telle réaction peut avoir lieu en solution, il n'en est pas de même lors du chauffage du tétracyclohexyltitane cristallin. Ici, la seule source de protons est constituée par les restes cyclohexyles eux-mêmes. Or, le cyclohexène retrouvé ne représente que le 2,8 % des restes cycloaliphatiques.

L'étude de la phase organique de l'hydrolysat du filtrat par chromatographie en phase vapeur nous a permis de mettre en évidence un produit inattendu que nous avons analysé par spectrographie de masse (CG/MS): - cf. réf. (74) -



Il s'agit de cyclohexylbenzène. L'absence totale de composés aromatiques dans le système au départ, nous permet

d'affirmer que la déprotonation des restes organiques peut se propager jusqu'à obtention d'un reste phényle. Notons cependant que contrairement à notre attente, nous n'avons pas retrouvé de benzène non-substitué. Ceci nous conduit à penser que lors de la décomposition de l'organométallique cristallin, l'un des restes cycloaliphatiques se trouve dans une situation privilégiée qui lui permet de servir de source de protons à d'autres radicaux. En envisageant un processus bimoléculaire, il nous est possible d'illustrer ce phénomène à l'aide d'une équation:



Par un dosage approximatif nous avons retrouvé 0,9-1,3 millimoles de cyclohexylbenzène, ce qui paraît être en accord avec l'équation CXV (8,6 mmoles cyclohexane, 0,3 mmoles cyclohexène).

L'analyse des solides noirs obtenus dans chaque cas nous montre qu'ils sont essentiellement constitué de titane, en l'absence presque complète d'espèces organiques. Il s'agit donc vraisemblablement de titane à l'état élémentaire, quoiqu'il soit possible d'envisager la présence de carbures de titane.

En établissant un bilan des restes cycloaliphatiques retrouvés, nous constatons, en nous référant aux contrôles préalables de pureté que nous avons effectués, qu'il est largement déficitaire. En effet, nous en retrouvons 67 % en

décomposant les cristaux et 80 % en solution étherée. Or, nous n'avons pas retrouvé d'espèces organiques nouvelles permettant de compenser cette lacune. Cela nous amène à penser qu'il y a probablement rupture de cycles, rupture qui s'accompagne de la formation de plus petits fragments volatils.

La décomposition du tétracyclohexyltitane ne se fait pas selon une voie unique, mais par plusieurs réactions ayant vraisemblablement toutes pour origine des radicaux cycloaliphatiques. Les mécanismes imaginés par DE VRIES (10) et WILKINSON (9) n'ont que peu d'application dans notre cas.

Par contre, nous pensons pouvoir admettre que la stabilisation des radicaux dans l'éther se fera en grande partie par déprotonation du solvant, alors qu'à l'état cristallin, la formation de cyclohexylbenzène permet d'expliquer la provenance des quantités importantes de cyclohexane retrouvé.

3. RESUME

L'objectif premier que nous nous étions proposé, à savoir la préparation et l'isolement du tétracyclohexyltitane, a pu être réalisé par mise en oeuvre de tétrachlorure de titane et de dicyclohexylmagnésium, en solution pentanique, en présence de six équivalents d'éther. Cette méthode de synthèse en milieu apolaire, développée par PORRET (11) dans le cadre de sa thèse, a l'avantage d'insolubiliser l'halogénure de magnésium formé au cours de la réaction.

L'instabilité des systèmes de réactions pouvant être imputé à la présence d'atomes d'halogène, nous avons étudié la réaction entre un alcoolate de titane et le dicyclohexylmagnésium. La nouvelle voie de synthèse mise au point conduit à d'excellents rendements en tétracyclohexyltitane.

Très instable en solution, cet organométallique peut être cependant conservé plusieurs mois à basse température à l'état cristallin. L'étude de sa décomposition a mis en évidence un comportement inattendu, en ce sens que les mécanismes classiques proposés par De Vries ou Wilkinson n'interviennent pas de manière importante dans ce cas.

Le tétracyclohexyltitane réagit rapidement avec l'air, l'iode, l'eau et l'alcool. Avec ce dernier, il est possible de déboucher sur le diéthoxy-dicyclohexyltitane. La structure de cette molécule est dimère avec un nombre de coordination de cinq.

En raison probablement de l'encombrement stérique, il n'est pas possible de préparer des complexes isolables avec des ligands tels que la pyridine ou le 2,2'-bipyridyle. Pour les mêmes raisons semble-t-il, le tétracyclohexyltitane ne réagit pas avec le cyclopentadiène, à l'image du tétraphényltitane.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. METHODES ANALYTIQUES

Les solutions d'organométalliques sont traitées sous agitation à froid (Mg; $O^0/Ti: -30^0$) par un volume déterminé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique p.a. à 5 %. Dès que les phases aqueuses et organiques sont limpides, nous dosons le ion Ti^{3+} par prélèvement direct dans la couche supérieure. Nous déterminons ensuite les molécules organiques les plus volatiles dans la phase organique au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. L'analyse des autres anions et cations, ainsi que celle des molécules organiques de poids moléculaire plus élevés (PM 100) se fait ensuite sans ordre déterminé.

A l'exception des réactions dans lesquelles nous avons utilisé du butanol, et où celui-ci est extrait de la phase aqueuse à l'éther, nous n'avons jamais séparé les deux phases de l'hydrolysat.

L'analyse des cations et anions se fait toujours par un prélèvement direct dans la phase aqueuse recouverte d'une couche organique, tandis que le dosages par chromatographie sont effectués dans une phase organique saturée d'eau.

1. 1. Dosage du titane trivalent

Le titane III est déterminé par oxydimétrie à l'aide d'une solution de chlorure ferrique de normalité connue en présence de thiocyanate d'ammonium comme indicateur. En effet, celui-ci forme un complexe coloré avec le fer III, dont l'apparition coïncide avec le point d'équivalence de la titration. Ce dosage peut être faussé par la présence de titane II. Bien que celui-ci s'oxyde rapidement en milieu aqueux, nous avons pu constater que nos hydrolysats étaient quelquefois colorés en vert, indiquant la présence du métal bivalent.

1. 2. Dosage du titane total

Le ion Ti^{4+} forme un complexe jaune avec l'eau oxygénée en milieu sulfurique. Cette complexation étant quantitative, nous l'avons mise à contribution dans la détermination colorimétrique du titane total en mesurant l'absorption du complexe à 405 nm (72).

Un étalonnage préalable est effectué sur la base de solutions de titane de concentration croissantes préparées à partir d'une solution commerciale (TITRISOL MERCK). Les mesures ont été lues sur des appareils PERKIN ELMER 402 et DIGITANA Spectronic 88.

Notons qu'il est nécessaire d'oxyder préalablement le titane réduit par de l'acide nitrique.

1. 3. Dosage du magnésium

Le magnésium est déterminé par une titration complexométrique selon BIEDERMANN et SCHWARZENBACH (73) en présence d'un indicateur (noir ériochrome T). Il importe cependant d'éliminer quantitativement le titane tétravalent qui gêne cette analyse, en le filtrant après l'avoir précipité à pH 6 à l'acétate d'ammonium. Afin que l'élimination du titane soit complète, il convient tout d'abord de traiter les solutions à analyser à l'acide nitrique pour oxyder le titane réduit.

1. 4. Dosage des halogénures

Les ions halogénures sont dosés par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent et d'un potentiomètre METROHM E 396 B muni d'un électrode d'argent combiné METROHM EA 246.

1. 5. Dosage des amines aromatiques

Les cations pyridinium et 2,2'-bipyridinium sont dosés par spectrophotométrie UV en mesurant leur absorption à 256 nm, respectivement 300nm, sur un appareil PERKIN ELMER 402.

$\epsilon_{\text{pyridine}}$: 5204

$\epsilon_{\text{bipyridyle}}$: 2108

Notons que nous les prélevons directement dans la phase aqueuse acide.

1. 6. Dosage du bore

Le bore est déterminé par colorimétrie à 625 nm sous la forme de borate BO_3^{3-} . Ce dernier forme en effet, un complexe rouge en milieu acide sulfurique concentré avec le carmin ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$). La mesure doit se faire qu'au plus tôt 6 heures après le mélange de réactifs, car l'absorption croît régulièrement pendant ce laps de temps.

L'étalonnage du système a été effectué en préparant des solutions de concentrations croissantes à partir de H_3BO_3 recristallisé dans l'alcool. La courbe ainsi obtenue présente un tracé rectiligne entre 20 et 50 μg bore/l, domaine dans lequel on effectuera les mesures à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER 402.

Rappelons que les composés organiques du bore ne sont pas détruit par H_2O , mais qu'ils doivent être hydrolysés au moyen d'eau oxygénée.

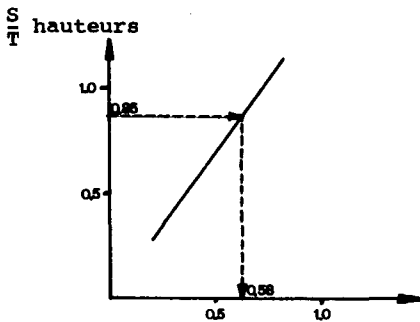
1. 7. Analyse quantitative des produits organiques

Nous avons procédé à la détermination quantitative des produits organiques formés après hydrolyse des milieux par chromatographie en phase gazeuse. La surface des pics des chromatogrammes ainsi obtenus est proportionnelle à la matière qu'ils représentent. Le volume des injections n'étant pas constant, cette variable peut être éliminée en introduisant dans les solutions un produit témoin en quantité connue.

Sur la base de cette quantité, et en se référant à une courbe établie précédemment par étalonnage, il est possible de déterminer la quantité exacte de produit à doser. Ce procédé est appelé technique de l'étalon interne. Lorsque les pics des chromatogrammes deviennent très étroits, on peut assimiler leur surface à leur hauteur.

Exemple

Courbe d'étalonnage:



En introduisant 500 mg de T dans l'hydrolysate d'une solution, le rapport S/T de la hauteur des pics est de 0,85. Cette valeur correspond à 0,58 pour le rapport S/T des poids.

$$S = 0,58 \quad 500 = 290 \text{ mg}$$

$\frac{S}{T}$ poids

Nous avons appliqué ce procédé à la détermination quantitative de la plupart des produits organiques rencontrés au cours de notre travail. Nos analyses ont été effectués sur deux modèles d'appareils:

a. PERKIN ELMER F-20

enregistreur: HITACHI-PERKIN-ELMER 159

détecteur: ionisation de flamme: hydrogène, 20 ml/min
air, 330 ml/min

gaz vecteur: N₂

b. PERKIN ELMER 900

enregistreur: PERKIN-ELMER 56 avec
intégrateur: INFOTRONICS CRS 208
détecteur: ionisation de flamme
gaz vecteur: N₂

1. 7. 1. Cyclohexane et cyclohexène

appareil : F - 20
colonne : polyéthylèneglycol 1500, 13 %
sur célite, l= 2 m, Ø= 1,7 mm
températures : colonne : 55°
bloc d'injection: 190°
débit d'azote : 27 ml/min
temps de rétention : cyclohexane : 1'20''
cyclohexène : 2'10''
nonane : 3'40'' (témoin)

appareil : 900
colonne : polyéthylèneglycol 1500, 13 %
sur célite, l= 2m, Ø= 2mm
températures : colonne : 50°
bloc d'injection: 150°
tubulure : 150°
débit d'azote : 27 ml/min
temps de rétention : cyclohexane : 50''
cyclohexène : 1'20''
nonane : 2'05'' (témoin)

1. 7. 2. Toluène

appareil : F - 20

colonne : polyéthylèneglycol 1500, 13 %
sur célite, l= 2m, \varnothing = 1,7 mm

températures : colonne : 125° 110°
bloc d'injection: 150° 140°

débit d'azote : 27 ml/min

temps de rétention : toluène : 1'25'' 2'10''
p-xylène: 2'35'' 3'25''
(témoin)

1. 7. 3. Bicyclohexyle et cyclohexanol

appareil : F - 20

colonne : carbowax 20 M 5 % sur chromo-
sorb G, l= 2 m, \varnothing = 1,7 mm

températures : colonne : 150°
bloc d'injection: 215°

débit d'azote : 27 ml/min

temps de rétention : bicyclohexyle: 2'35''
cyclohexanol : 2'45''
dihexyléther : 2'15'' (témoin)

1. 7. 4. 1,2-diphényléthane (bibenzyle)

appareil : F - 20

colonne : carbowax 20 M 5 % sur chromo-
sorb G, l= 2 m, \varnothing = 1,7 mm

températures : colonne : 220°
bloc d'injection: 330°

débit d'azote : 27 ml/min
temps de rétention : 1,2-diphényléthane: 3'40''
diphénylméthane : 3'10''(tém.)

1. 7. 5. Alcool benzylique

appareil : F - 20
colonne : carbowax 20 M 5 % sur chromo-
sorb G, l= 2 m, ϕ = 1,7 mm
températures : colonne : 200°
bloc d'injection: 245°
débit d'azote : 27 ml/min
temps de rétention : alcool benzylique: 2'50''
acétophone : 1'50''(tém.)
bibenzyle : 5'40''

1. 7. 6. Butanol

appareil : 900
colonne : polyéthylèneglycol 1500 13 %
sur célite, l= 2 m, ϕ = 2 mm
températures : colonne : 130°
bloc d'injection: 200°
tubulure : 200°
débit d'azote : 27 ml/min
temps de rétention : butanol : 50''
pentanol: 1'20''(témoin)
nonane : 20''

Note: Pour le dosage du butanol, les phases aqueuses et organiques sont séparées. La première est extraite par trois portions de 50 ml d'éther qui sont ajoutées à la deuxième. Nous avons ainsi retrouvé à chaque essai entre 78 et 84 % des restes butoxys engagés. Dans les valeurs figurant dans les tableaux de "recherche entreprise", nous avons multiplié la valeur du butanol retrouvé par 1,25.

1. 8. Spectres de RMN et MS

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un spectromètre analytique VARIAN A 60 A couplé à un système permettant le contrôle de la température du tube. Nous avons utilisé deux types de solvants:

CS₂ : redistillé avant emploi

d₈-toluène : produit MERCK

Nous avons préparé les solutions dans des appareils ad hoc (app. type n et o) sous azote et à une température inférieure à la température d'enregistrement. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (δ) et le zéro de l'échelle est fixé en se référant au TMS.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6L sous une tension de 70 eV par introduction indirecte ou à l'aide du chromatographe PERKIN-ELMER 990 qui y est couplé.

2. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS ORGANOMETALLIQUES

2. 1. Préparation du chlorure de cyclohexylmagnésium

Dans un ballon contenant une atmosphère sèche d'azote, nous plaçons 525 mmoles de tournures de magnésium et 100 ml d'éther. À l'aide d'une ampoule à brome, nous introduisons sous reflux une solution de 500 mmoles de chlorocyclohexane dans 50 ml d'éther. Après adjonction de 5 ml de ce mélange, nous attendons les premiers signes de la réaction, à savoir un noircissement du milieu (10-30 min). Le chauffage est retiré et le reste de la solution est introduit de façon à maintenir l'ébullition de l'éther. Nous chauffons ensuite à reflux pendant 120 min sous agitation magnétique (appareil type a). La solution ainsi obtenue est noire et contient le magnésium utilisé en excès. De ce fait, nous l'avons filtré (appareil type b).

2. 2. Préparation du dicyclohexylmagnésium

Nous diluons la solution brute non-filtrée obtenue ci-dessus à 800 ml avec de l'éther, avant d'y ajouter 500 mmoles de dioxanne dans 50 ml du même solvant (app. type a). Cette adjonction est effectuée sous violente agitation.

Nous laissons décanter la solution ainsi obtenue pendant 24 heures avant de la filtrer sur un filtre en verre fritté de porosité G 3 (app. type b). Le filtrat est trouble.

Après l'avoir laissé reposer pendant 24 heures, nous le filtrons à nouveau sur un disque en verre fritté plongeant de porosité G 4 (app. type c). La solution ainsi obtenue est limpide et contient de 100 à 120 mmoles de diorganomagnésien représentant un rendement moyen de 44 %. Il est analysé par l'intermédiaire d'un aliquot (app. type d). Notons que nous avons toujours retrouvé environ 1-2 % de chlorures dans les MgR_2 ainsi préparés.

2. 3. Préparation d'autres réactifs de Grignard

Dans notre recherche nous avons eu recours à d'autres halogénures d'alkylmagnésium: CH_3MgI , C_6H_5MgBr , $C_6H_5CH_2MgCl$, C_4H_9MgBr , cyclo- $C_5H_{11}MgCl$. Ces réactifs sont préparés d'une manière similaire au chlorure de cyclohexylmagnésium. Il convient cependant de relever que la réaction s'amorce ici d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer préalablement le milieu. (Ces préparations se font dans 300 à 400 ml d'éther).

2. 4. Préparation d'autres diorganomagnésiens

En appliquant le mode opératoire défini ci-dessus (2. 2.) nous avons synthétisé quelques MgR_2 : R = phényle, benzyle,

butyle et cyclopentyle. Après l'addition de la quantité d'éther requise pour doubler les volumes initiaux de solvant, nous avons ajouté le dioxanne sous violente agitation. L'élimination des précipités est ici plus simple. Une seule filtration (app. type b) sur un disque fritté (G 3) suffit à obtenir une solution étherée limpide qui est exempte d'halogènes.

2. 5. Isolement des diorganomagnésiens

Les diorganomagnésiens préparés selon 2. 2 et 2. 4 sont en solution dans l'éther. Pour la synthèse d'organotitani-ques en milieu apolaire, il convient de remplacer ce solvant par du pentane. L'éther est éliminé par distillation sous 10 Torr à température ambiante (app. type e). Le résidu blanc ainsi obtenu est séché pendant 120 minutes à 35° sous 0,02 à 0,05 Torr.

Toute l'opération est résumée dans le schéma réactionnel 37.

2. 6. Préparation du complexe $TiCl_4 \cdot 2$ pyridine

A une solution de tétrachlorure de titane dans du benzène sec, nous ajoutons la quantité stoechiométrique requise de pyridine dans le même solvant au moyen d'une ampoule de brome. Un précipité jaune se forme immédiatement. Nous l'isolons par filtration (app. type b), le lavons au pentane sec,

et le séchons sous vide.

Analyse de 349 mg du solide:

	<u>val. exp.</u>		<u>val. calculée</u>	
Ti ⁴⁺	: 1,02		1,00	ions-mg
Cl ⁻	: 4,08		4,00	ions-mg
pyridine	: 1,90		2,00	mmoles

2. 7. Préparation de tétracyclohexyltitane par alkylation de tétrachlorure de titane dans le pentane

A une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le pentane contenant 3 moles d'éther par atome-gramme de magnésium, nous ajoutons à -30^o, une solution pentanique de tétrachlorure de titane (app. type f). Nous obtenons ainsi une suspension brune que nous maintenons sous agitation au total pendant 4 heures.

Elle est filtrée à cette même température sur un disque en verre fritté (G 3) thermostatisé (app. type h). Le filtrat est recueilli à -80^o et conservé dans ces conditions pendant 40 heures. Les cristaux jaunes de tétracyclohexyltitane sont isolés en évacuant les eaux-mères au moyen d'un disque de verre fritté plongeant (G 4) à -80^o toujours (app. type i). La masse jaune est lavée au pentane froid (app. type d) et les eaux de lavage sont éliminées de façon identique aux eaux-mères.

Les cristaux sont ensuite séchés (app. type e) pendant 60 minutes à -30° sous 0,02 - 0,05 Torr. Ils peuvent être utilisés tels quels. Afin d'en améliorer la qualité, nous les recristallisons dans le pentane. Dans ce but, nous en préparons une solution saturée en les agitant pendant 30 minutes à -50° , puis 30 minutes à -30° dans le solvant (app. type e). La suspension est filtrée rapidement sous pression d'azote à -30° sur un disque fritté thermostatisé (app. type h). Le filtrat est recueilli à -80° et conservé pendant 40 heures. Les cristaux sont traités comme précédemment.

2. 8. Préparation du tétracyclohexyltitane par alkylation du tétrabutoxytitane dans le pentane

A une suspension de dicyclohexylmagnésium dans le pentane contenant 2 moles d'éther par mole de MgR_2 , nous ajoutons à -30° la quantité requise de tétrabutoxytitane dans le même solvant. Le diorganomagnésien disparaît en grande partie et la solution se colore en rouge-brun. Nous agitions ainsi pendant 4 heures, avant de filtrer le léger dépôt blanc persistant dans la solution (app. type f et h). Le filtrat est recueilli à -80° et conservé dans ces conditions pendant 40 heures. Les cristaux de tétracyclohexyltitane sont isolés et traités selon la méthode usuelle (cf. 2. 7.).

2. 9. Préparation du tétracyclohexyltitane par alkylation du
tétrabutoxytitane dans l'éther

Le diorganomagnésien est ici soluble dans le milieu. Celui-ci est donc homogène et n'a pas besoin d'être préalablement filtré. Après 4 heures de réaction, le milieu est refroidi puis conservé pendant 40 heures à -80° . Il convient de relever qu'il se forme déjà un précipité jaune de TiR_4 à la fin de l'addition de l'alcoolate de titane à -30° . Le tétracyclohexyltitane est isolé selon la méthode usuelle (cf. 2. 7.).

2.10. Action de la pyridine sur le milieu réactionnel dans
le pentane

En reprenant les conditions expérimentales ci-dessus (2.8) nous avons ajouté de la pyridine au système, avant de le refroidir, puis de le conserver à -80° . Un précipité noir se forme. Celui-ci est isolé, puis lavé à l'éther. Au cours de cette opération (app. type 1), il se dissout partiellement en laissant subsister un résidu jaune de tétracyclohexyltitane qui est traité de la façon habituelle (cf. 2. 7.).

2.11. Action de la pyridine sur le milieu réactionnel dans l'éther

Au milieu réactionnel préparé ci-dessus (cf. 2. 9.) nous avons ajouté à -30° au moyen d'une ampoule à brome, une solution étherée contenant 2 moles de pyridine par atome-gramme de magnésium engagé. La précipitation de TiR_4 , déjà observée en absence de ligand devient plus importante. Le tétracyclohexyltitane formé après 40 heures à -80° est traité de la manière usuelle (cf. 2. 7.).

2.12. Alkylation du tétrabutoxytitane par le complexe $Mg(C_6H_{11})_2 \cdot 2 Py$ préparé in situ

Nous ajoutons à une solution de diorganomagnésien dans l'éther une solution de pyridine dans le même solvant. Le milieu réactionnel se colore intensément en rouge. Nous l'agitons ainsi pendant 3 heures, avant de le refroidir à -30° . Le tétrabutoxytitane est ajouté goutte à goutte à cette température (app. type f). Nous procédons ensuite selon les conditions expérimentales définies sous 2.9.

2.13. Préparation du tétraméthyltitane

La synthèse de l'organométallique se fait dans l'appareil

décrit par THIELE et MULLER (59) raccordé à un ballon à 3 cols de 250 ml muni d'une ampoule à brome et d'un système d'agitation magnétique. Au moyen de celle-ci, nous ajoutons la solution de $TiCl_4$ dans le pentane sur le iodure de méthylmagnésium en excès à -35° . Après 105 minutes de réaction, le complexe étheré de l'organométallique est distillé sous vide à cette température et récolté à -80° . Le contenu en organométallique de la solution jaune ainsi obtenue est déterminé au moyen d'un aliquot.

2.14. Préparation de diéthoxy-dicyclohexyltitane

A une solution pentanique de tétracyclohexyltitane maintenue à -30° , nous ajoutons lentement la quantité requise d'éthanol dissoute dans le pentane (app. type f). Après 2 heures, le solvant est distillé (app. type 1) jusqu'à obtention d'un résidu solide jaune-brun. Celui-ci est séché dans un système ad hoc; puis nous en préparons une solution saturée dans le pentane à -30° , qui, après conservation à -80° pendant 3 jours, permet d'isoler un produit cristallin.

2.15. Schémas réactionnels

Afin de ne pas allonger inutilement le texte du présent travail, nous avons résumé les modes opératoires de nos réactions sous une forme schématique. Rappelons toutefois que les procédés les plus importants nous ayant permis de préparer nos réactifs figurent in extenso aux chapitres précédents (III. 2. 1-14).

Le déchiffrement des schémas réactionnels fait appel à un certain nombre de conventions:

- La réaction se déroule de gauche à droite selon une ligne horizontale;
- Les "prélèvements" (distillats, filtrats, etc.) se trouvent au-dessous de cette ligne;
- Les réactifs ajoutés (ou solvants) sont au-dessus de la ligne principale;
- L'addition de réactifs aux voies secondaires se fait de gauche à droite;
- Les lettres "MR" représentent le mélange des réactifs, préparé selon les conditions des tableaux "recherche entreprise".

Les schémas contiennent en outre des lettres (isolées ou doubles). Les lettres minuscules déposées immédiatement au-dessus de la ligne horizontale, indiquent les appareils utilisés (cf. III. 2. 16); les autres caractères doivent

être recherchés dans les paragraphes suivants:

1. opérations

F : filtration

D : distillation
(concentration)

S : séchage

E : extraction

P : prélèvement

: chauffage

C : conservation (cristallisation)

à -80° pendant 40 heures

2. milieux (2 majuscules dans les cercles)

FI : filtrats

PR : précipité

DI : distillat

RE : résidu

CR : cristaux

SL : solution

SP : suspension

3. réactifs

P : pentane

E : éther

Py : pyridine

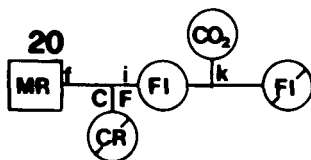
diox : dioxanne

CO₂ : anhydride carbonique

(nous avons traité les milieux à -30°
pendant 60 minutes)

Notons en outre que les cercles barrés obliquement représentent des milieux dont l'analyse figure dans les tableaux s'y référant. Les cercles barrés de diamètre inférieur représentent des aliquots que nous avons analysés.

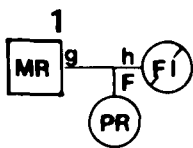
A titre d'exemple, nous reproduisons ici le schéma réactionnel de l'essai 20:



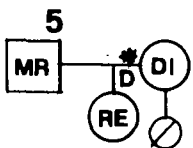
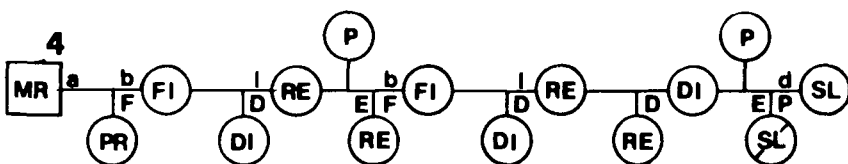
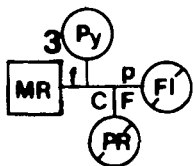
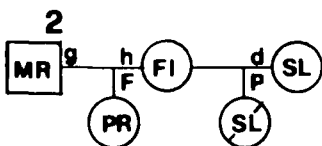
Le milieu réactionnel (MR) est conservé (C) pendant 40 heures à -80° . Les cristaux (CR) qui se sont formés au cours de cette opération sont isolés par filtration (F) sur un système ad hoc (i).

Le filtrat (FI) est soumis pendant 60 minutes à -30° à l'action du gaz carbonique (CO_2) à l'aide d'un disque en verre fritté (k) de porosité G 1 plongeant dans la solution, puis il est hydrolysé et analysé à son tour.

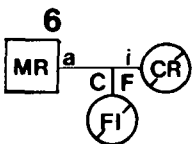
Les schémas sont numérotés de 1 à 37, ces numéros se retrouvant à l'endroit qui leur est réservé dans les tableaux de la 2ème partie du présent travail (recherche entreprise).

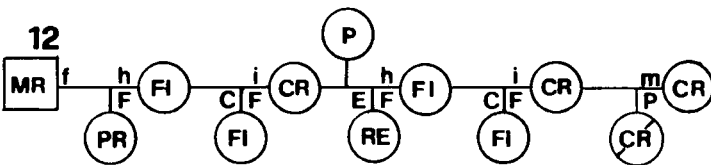
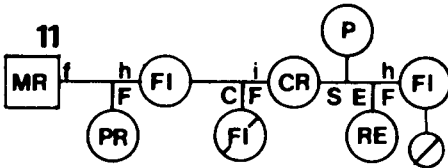
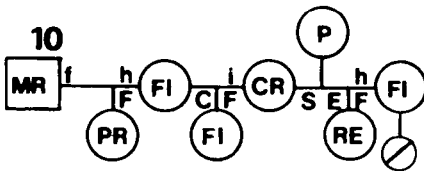
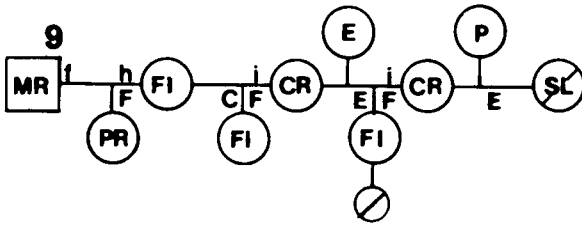
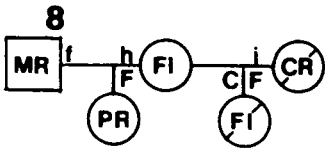
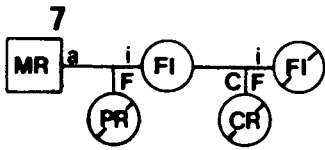


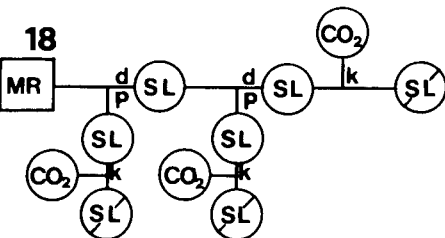
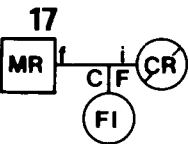
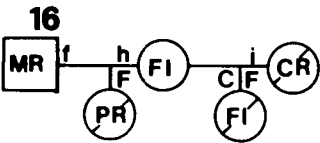
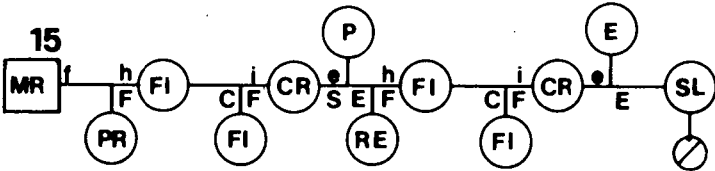
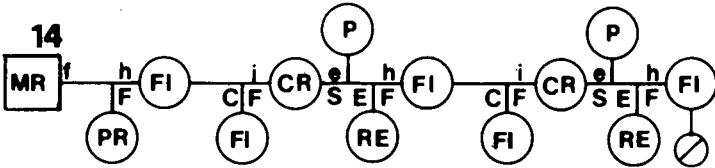
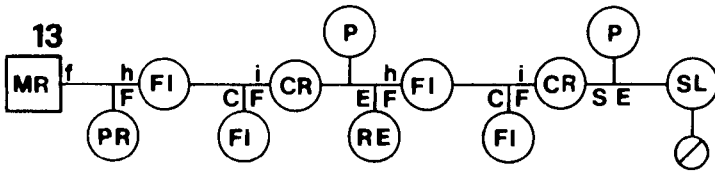
Dès la réaction 7.1., l'appareil de type g est remplacé par un appareil de type f.

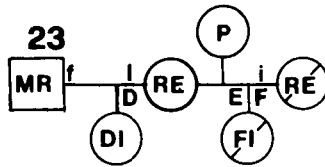
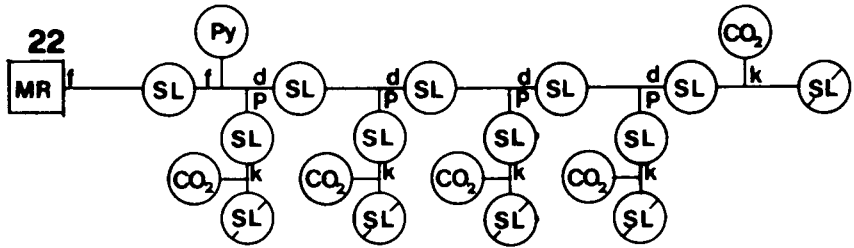
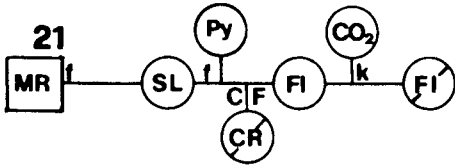
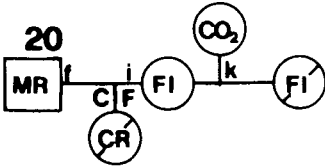
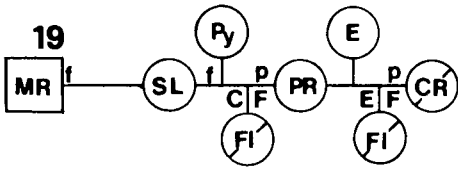


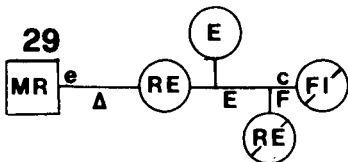
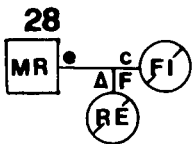
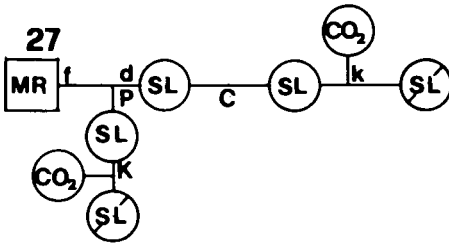
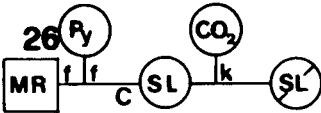
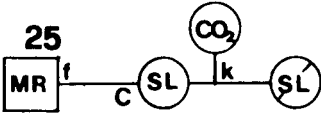
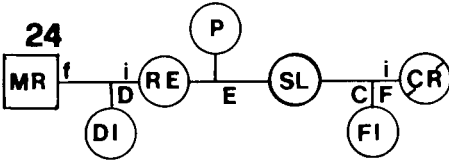
*Appareil simplifié selon
K.H.Thiele & J.Müller (59)

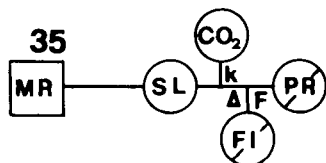
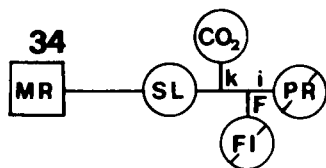
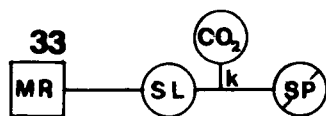
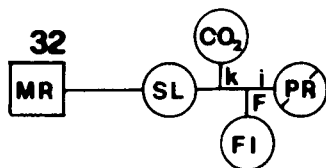
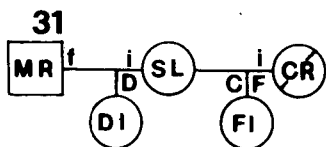
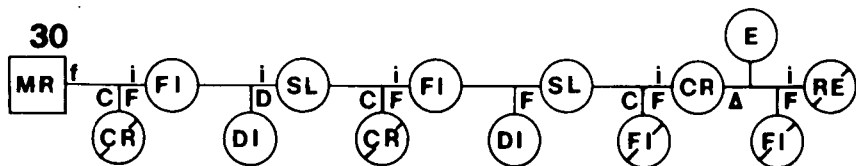


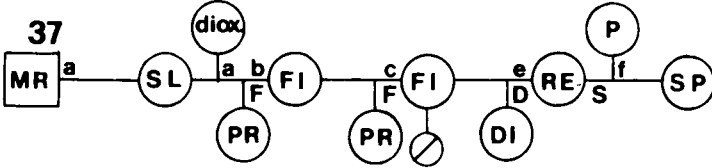
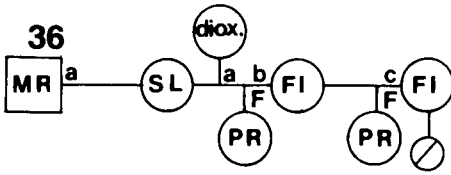






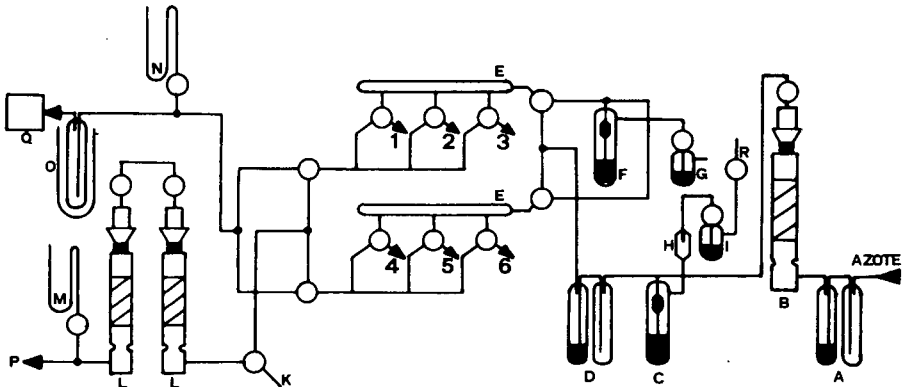






2.16. Appareils

Nous avons relevé au paragraphe I. 4. 1. l'extrême sensibilité des composés organométalliques face à l'air et à l'humidité. De ce fait, nous travaillons dans une atmosphère d'azote sec, distribué au moyen du système suivant:



Légende:

- A,D : barboteurs (huile de paraffine)
B,L : tours de séchage (P_2O_5)
C,F : soupapes à mercure (surpression: C=50
F=40 mm Hg)
E_{1,2} : tubes de distribution de N_2
1,2,...,6 : tubulures raccordées aux appareils
G,I : compte-bulles (huile de paraffine)
K : réserve
M,N : manomètres
O : piège (refroidi avec N_2 liquide)
P : trompe à eau
Q : pompe à huile
R : robinet permettant d'établir la surpression
d'azote nécessaire aux opérations de filtration
H : chicane

Le plan du système, au niveau des robinets à 3 voies solidaires des tubes E (tubulures 1 à 6), peut être divisé en deux parties distinctes. En effet, seule la partie droite contient de l'azote, séché dans B, et dont le débit et la pression sont contrôlés par A,C,D et R. La partie située sur la gauche du schéma contient de l'air et sert à sécher préalablement la verrerie utilisée au moyen de la pompe Q. (Notons que la ligne K-L-M, raccordées à une trompe à eau, est utilisée pour évaporer des solvants à pression de vapeur élevée lors de la concentration des solutions de diorgano-magnésiens par exemple.)

Nous procédons de la manière suivante:

Les appareils, montés selon les plans décrits dans les pages qui suivent, sont raccordés à l'une des 6 tubulures à disposition. En agissant sur le robinet à 3 voies de cette tubulure, nous mettons en contact l'appareil avec la partie gauche du système. A l'aide de la pompe à huile Q, nous évacuons l'air et l'humidité qu'il contient en établissant un vide de 0,05 Torr (max. 0,1 Torr) pendant 15 minutes. En agissant sur ce même robinet, nous remplissons ensuite l'appareil avec l'azote sec distribué au niveau des tubes E. A la fin du remplissage, le gaz inerte s'y trouve sous une légère surpression (40 - 50 mm Hg) maintenue au moyen de la soupape C.

Cette opération "vidange - remplissage" est effectuée en tout à trois reprises, ce qui permet de s'assurer de la bonne évacuation de l'air des appareils.

Les réactifs sont introduits tout en établissant un courant d'azote sec au travers des appareils utilisés. Les éventuelles surpressions sont évacuées selon la ligne C-H-I-R, tandis que les dépressions sont compensées par l'apport d'azote sec selon A-B-C.

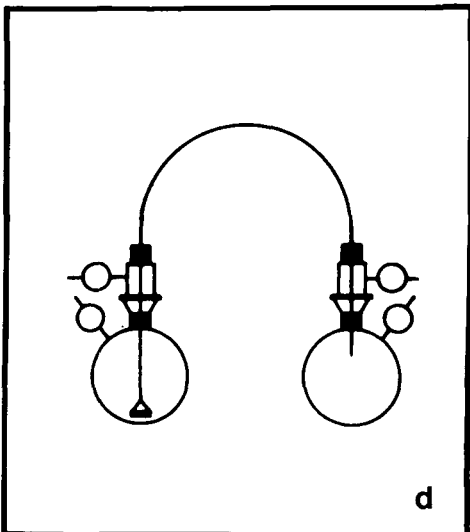
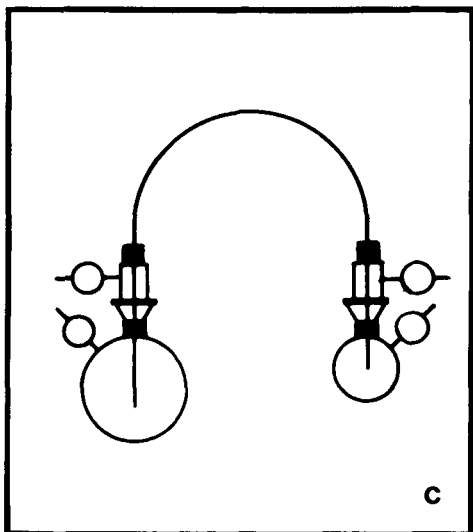
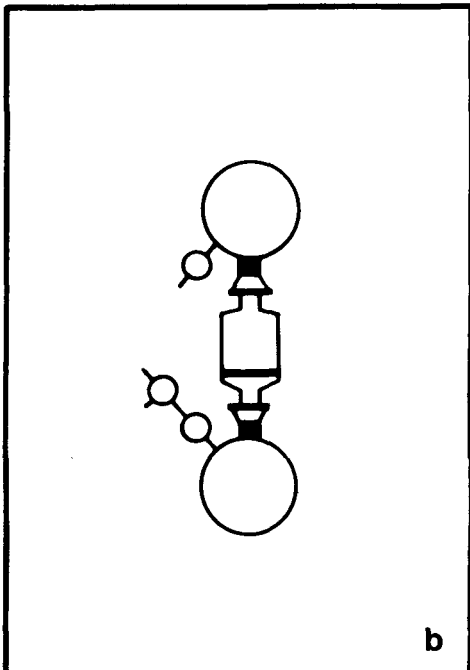
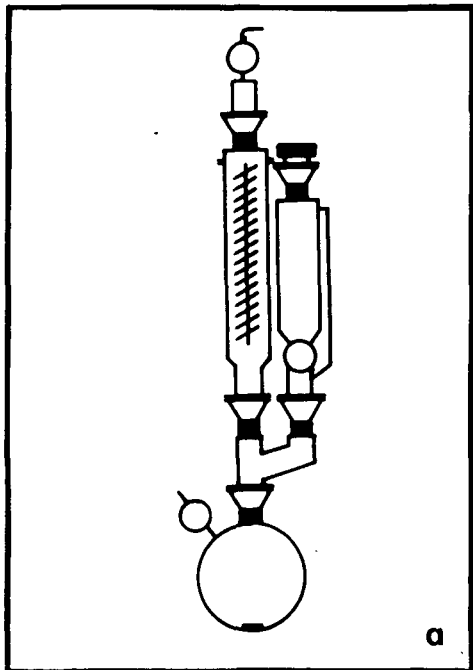
Lors des filtrations (appareils b,d,h,i,n,o et p), nous établissons une surpression de 0,5 atmosphère d'azote dans le ballon initial en fermant le robinet R. L'échappement de l'azote, à partir du ballon contenant le filtrat se fait

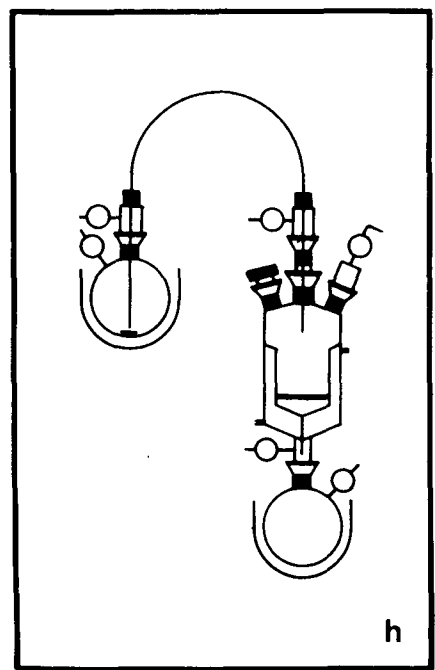
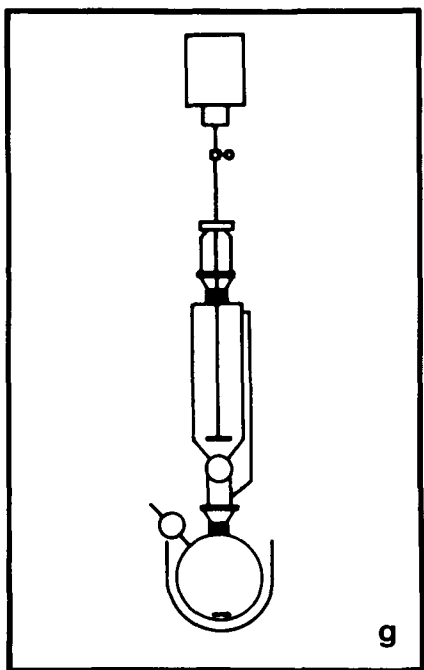
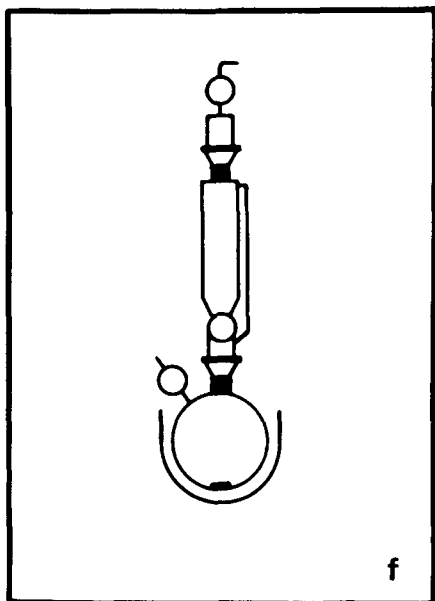
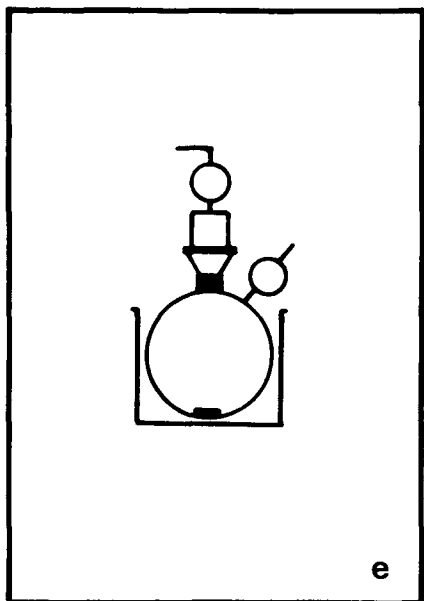
au travers de la ligne F-G. Cela implique que, le ballon initial étant raccordé au tube E inférieur, le ballon final doit être raccordé au tube supérieur, ou vice-versa.

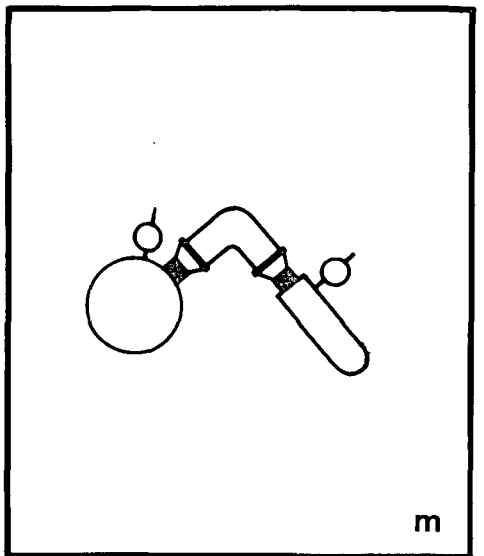
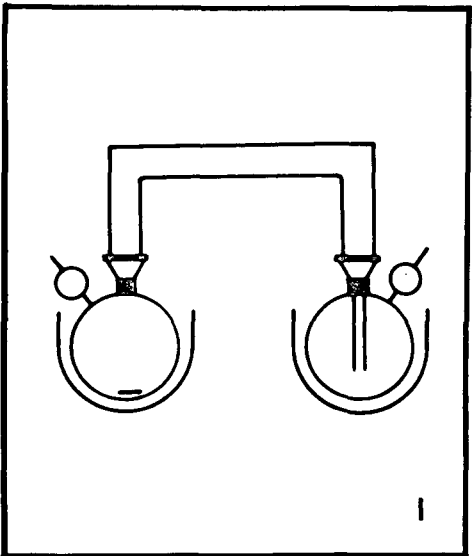
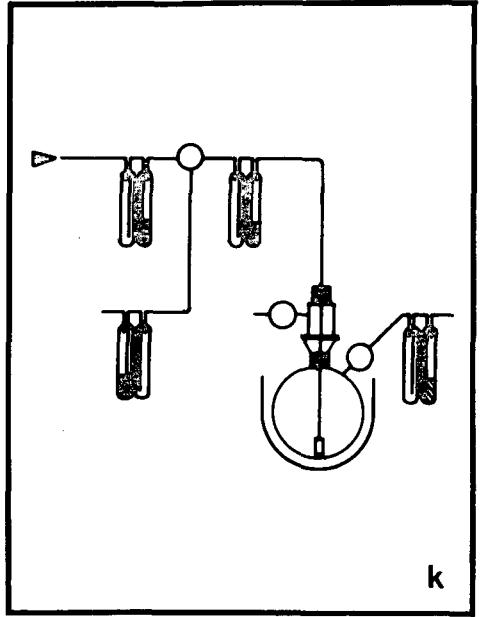
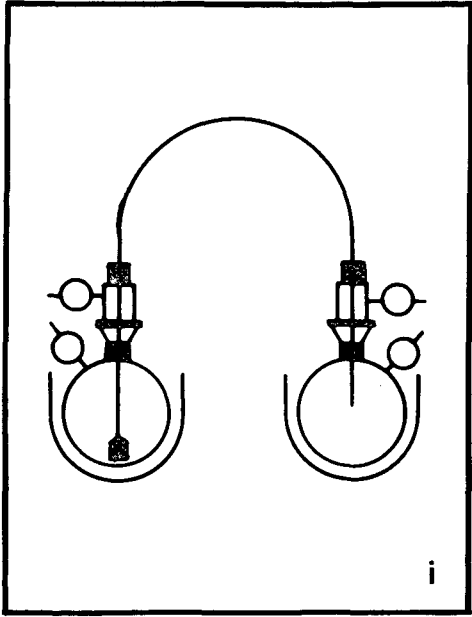
L'établissement de la pression dans l'un ou l'autre des tubes E et l'utilisation de l'autre en tant qu'échappement, se fait en agissant sur les robinets à 3 voies en tête des deux tubes. En procédant ainsi nous avons établi le circuit suivant: A-B-C-D-E₁ - entrée appareil - sortie appareil - E₂-F-G.

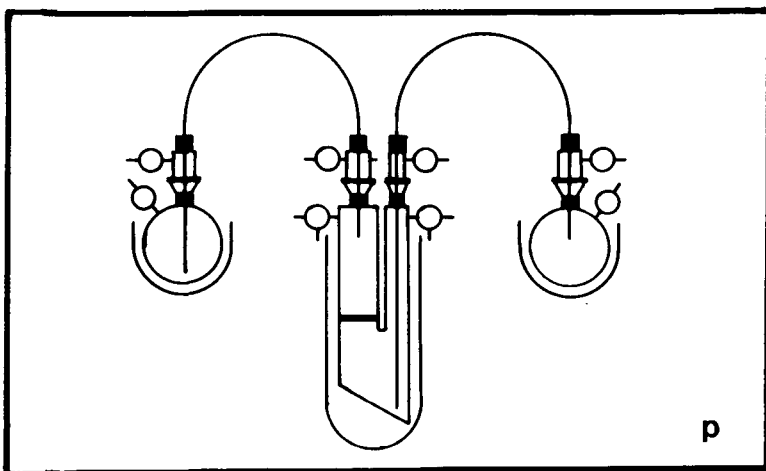
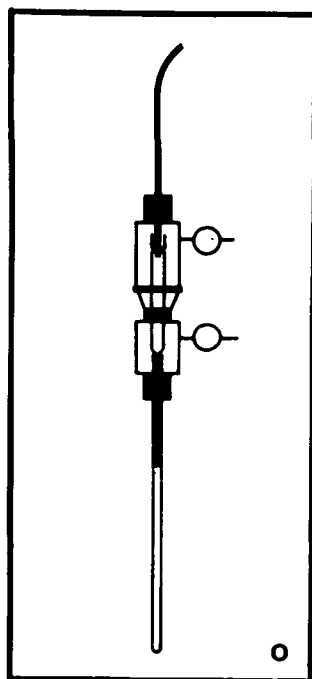
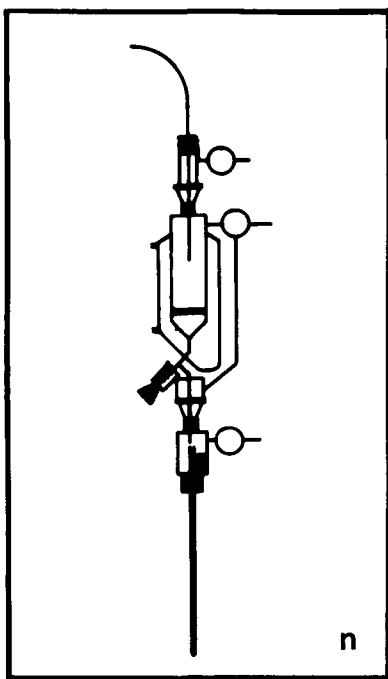
Notons ici que lors des opérations effectuées à basse température, les récipients sont trempés dans des bains de méthanol maintenu à la température adéquate à l'aide d'un KRYOMAT K 80 DW. Le méthanol peut aussi être pulsé au travers des doubles enceintes des appareils h et n.

Dans la liste des appareils qui figurent dans les pages suivantes, les lettres minuscules se rapportent aux schémas réactionnels.









Commentaires concernant les appareils:

- a. -
- b. disque de verre fritté G3, \varnothing 8 cm
- c. disque de verre fritté G3 ou G4, \varnothing 2 cm, raccordé à un tube en teflon PTFE 6x8
- d. les ballons sont reliés par un tube PTFE 6x8
- e. la fermeture à robinet est raccordée au robinet K, par laquelle se fait la distillation du solvant
- f. -
- g. $TiCl_4$ 2Py est maintenu en suspension dans l'ampoule à brome au moyen d'un vibreur
- h. disque de verre fritté G3, \varnothing 8 cm, thermostatisé
- i. cylindre de verre fritté G4, \varnothing 2,5 cm, raccordé à un tube en teflon PTFE 6x8
- k. le gaz est séché par H_2SO_4 conc.p.a. (1^o barboteur); les autres doubles barboteurs contiennent de l'huile de paraffine. Le gaz est introduit dans les solutions au moyen d'une carotte en verre fritté G1, \varnothing 0,8 cm, l= 1,5 cm
- l. -
- m. -
- n. disque de verre fritté G4, \varnothing 2,5 cm, thermostatisé
- o. filtration sur laine de verre
- p. disque de verre fritté G4, \varnothing 2,5 cm

Les filtrations (b,c,h,i,n) se font sous une surpression de 0,5 atm créée par fermeture de R.

BIBLIOGRAPHIE

Nous utilisons les abréviations des titres des périodiques conformément à "Chemischer Informationsdienst" (CHEMINFORM), Verlag Chemie.

- (1) M.A. Cahours, Ann. Chim. (Paris) 3 62, 280 (1861)
- (2) D.F. Herman & W.K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3877, 3882 (1953)
- (3) K. Clauss & C. Beermann, Angew. Chem. 71, 627 (1959)
- (4) W.N. Latyaeva, G.A. Razuvaev, A.V. Malysheva & G.A. Kilyakova, J. Organomet. Chem. 2, 388 (1964)
- (5) K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod Helv. 50, 1305 (1967)
- (6) V. Giannini & V. Zucchini, Chem. Comm. 940 (1968)
- (7) W. Mowat & G. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 38, C 35 (1972)
W. Mowat & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton, 1120 (1973)
- (8) M.R. Collier, M.F. Lappert & R. Pearce, J. Chem. Soc. Dalton, 445 (1973)
- (9) G. Wilkinson, Chimia 27, 165 (1973)
G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland & G. Wilkinson, Chem. Comm. 1369 (1970)
- (10) H. de Vries, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 866 (1961)
- (11) J. Porret, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1974)
- (12) B.K. Bower & H.G. Tennent, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2512 (1972)

- (13) R.M.G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 63, 159 (1973)
- (14) R. Bruce King, *Transition-Metal Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York and London (1969)
- (15) G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell & K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, Methuen, London (1971)
- (16) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts & H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York and London (1974)
- (17) W. Schlenk & W. Schlenk, *Chem. Ber.* 63B, 920 (1929)
- (18) D. Lavroff, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 16, 93 (1884)
- (19) F.W.S. Benfield, M.L.H. Green, J.S. Ogden & D. Young *Chem. Comm.* 866 (1973)
- (20) G.L. Juvinall, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4202 (1964)
- (21) D.F. Herman, U.S. Patent 2, 886, 579 (1959)
- (22) M.F. Lappert, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, J. Wiley, New York (1967)
- (23) R. Köster & G. Bruno, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 629, 89 (1960)
K.H. Thiele & J. Köhler, *J. Prakt. Chem.* 32, 54 (1966)
- (24) K. Ziegler, *Brit. Patent* 763'824 (1956)
- (25) P.C. Wailes, H. Weigold & A.P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 27, 373 (1971)
- (26) N.S. Nametkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2861 (1974)
- (27) T.S. Piper & G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3, 104 (1956)
- (28) H.J. Berthold & G. Groh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 319, 230 (1962)

- (29) G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, A.V. Malysheva & G.A. Kilyakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 150, 566 (1963)
- (30) R. Tabacchi, K.S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, Helv. 53, 1971 (1970)
- (31) K.S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, Helv. 50, 1080 (1967)
- (32) G.A. Razuvaev & L.M. Bobinova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 152, 1363 (1963)
- (33) K.H. Thiele & J. Müller, Z. Chem. 4, 273 (1968)
K.H. Thiele & J. Müller. Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 113 (1968)
J. Müller & K.H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 120 (1968)
- (34) G.J. Dubsy, K.S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, Chimia 24, 17 (1970)
- (35) K.H. Thiele & K. Jakob, Z. Anorg. Allg. Chem. 356, 195 (1968)
- (36) A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, Helv. 53, 1491 (1970)
- (37) G.S. Rao. Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 176 (1960)
- (38) S.D. Ibekwe & J. Myatt, J. Organomet. Chem. 31, C-65 (1971)
- (39) P. Zdunneck & K.H. Thiele, J. Organomet. Chem. 22, 659 (1970)
- (40) V. Zucchini, E. Albizzati & V. Giannini, J. Organomet. Chem. 26, 357 (1972)
- (41) G.A. Razuvaev et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 203, 126 (1972)
- (42) K. Clauss, Ann. Chem. 711, 19 (1968)

- (43) J. Boor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9, 437 (1970)
- (44) S.I. Beilin & S.B. Goldstein, *J. Organomet. Chem.* 117, 237 (1976)
- (45) K.H. Thiele & W. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379, 63 (1970)
- (46) G.A. Razuvaev & I.F. Bogdanov, *J. Gen. Chem. USSR* 3, 367 (1933)
- (47) P.B. Brindley & J.C. Hodgson, *J. Organomet. Chem.* 65, 57 (1974)
- (48) D. Roulet, thèse de doctorat, Neuchâtel (1975)
A. Jacot-Guillarmod & D. Roulet, *Chimia* 28, 15 (1974)
- (49) H. Stoeckli-Evans, *Helv.* 57, 684 (1974)
- (50) H.-R. Surer, thèse de doctorat, Neuchâtel (en cours)
- (51) R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* 24, 271 (1970)
- (52) G.M. Whitesides, E.J. Panek & E.R. Stedronsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 232 (1972)
- (53) M.L.H. Green, *Organometallic Compounds*, Vol. II, Methuen, London (1968)
- (54) P. Pino, G. Consiglio & H.J. Ringger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* , 509 (1975)
- (55) V.N. Latyaeva, L.I. Vishinskaya, V.B. Shur, L.A. Iyodorov & M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 16, 103 (1969)
Dokl. Akad. Nauk SSSR 179, 875 (1968)
- (56) G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva & G.A. Kilyakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 203, 126 (1972)
- (57) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel & J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 (1954)
- (58) *Handbook of Chemistry and Physics* p. C684, 52th edition, CRC, Cleveland (1971)

- (59) K.H. Thiele & J. Müller, *J. Prakt. Chem.* 38, 147 (1968)
- (60) P.J. Davidson, M.F. Lappert & R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* 57, 269 (1973)
- (61) V. Kocman, J.C. Rucklidge, R.J. O'Brien & W. Santo, *Chem. Commun.* 1340 (1971)
- (62) J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 57, 159 (1973)
- (63) Farbwerke Hoechst AG, *Brit. Patent* 858'541 (1961)
- (64) H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* 58, 373 (1975)
- (65) A. Miyashita & A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 49, C57 (1973)
- (66) I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, V.V. Gorbachevskaya, G.G. Aleksandrov, Yu.T. Struckhov & M.E. Vol'pin, *Chem. Commun.* 972 (1971)
- (67) J. Dvorak, R.J. O'Brien & W. Santo, *Chem. Commun.* 411 (1970)
- (68) G.G. Aleksandrov & Yu.T. Struckhov, *Zh. Strukt. Khim.* 12, 667 (1971)
- (69) H.C. Brown & B. Kanner, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 986 (1966)
- (70) T.A. Geissmann, M. J. Schlatter, D. Webb & J.D. Roberts, *J. Organomet. Chem.* 11, 741 (1946)
- (71) G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva & A.V. Malisheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 173, 1353 (1967)
- (72) F.P. Treadwell, *Manuel pratique de chimie analytique*, tome II, p.99, Dunod, Paris (1948)
- (73) W. Biedermann & G. Schwarzenbach, *Chimia* 2, 56 (1948)
- (74) A. Cornu & R. Massaut, *index de spectres de masse*, 2ème édition Heyden (1975)