

90. Etudes sur les composés organométalliques. XIX.¹⁾ Synthèse et caractérisation de composés alkoxy (alkyl)titane (IV)

par Edouard Marc Meyer et André Jacot-Guillarmod

Institut de Chimie de l'Université, 51, Avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(11.III.83)

Studies of Organometallic Compounds. Synthesis and Characterization of Some Alkoxy(alkyl)-titanium(IV) Compounds

Summary

Alkoxy (benzyl)titanium and alkoxy(cyclohexyl)titanium compounds are prepared by alcoholysis of tetrabenzyl- and tetracyclohexyltitanium. Structural features are investigated by means of ¹H-NMR.

1. Introduction. – Bien que le premier composé organométallique connu du titane fut un dérivé alkoxytétraalkylé, $\text{PhTi}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ [2], cette classe de composés n'est que peu étudiée, en particulier l'aspect structural. Il est connu que les tétraalcoylates de titane peuvent être monomères, di- ou oligomères suivant la nature du reste organique [3–4].

La structure dimère des composés dibenzyl-diéthoxytitane et dicyclohexyl-diéthoxytitane a été mise en évidence par *Giannini & Zucchini* [5] et *Weber et al.* [1] à l'aide de la ¹H-RMN. et confirmée par diffraction des rayons-X du dibenzyl-diéthoxytitane, réalisée par *Stoekli-Evans* [6].

Dans ce travail, nous reportons la synthèse d'une série de composés alkoxy(alkyl)titane(IV) dont nous avons déterminé la structure sur la base des spectres ¹H-RMN.

2. Préparation des composés organométalliques. – Les composés étudiés ont été obtenus par alcoololyse stoechiométrique du tétrabenzyl- et du tetracyclohexyltitane, en solution étherée ou pentanique. Les produits organotitaniques tétraalkylés ont été préparés selon les méthodes décrites [1] [7].

3. Résultats et discussion. – Les spectres de ¹H-RMN. (200 MHz) des composés alkoxy (benzyl)- et alkoxy(cyclohexyl)titane(IV) ont été enregistrés en solution toluénique, entre –20 et 0°. Nous reportons les résultats des composés alkoxy (benzyl)titane(IV) dans le *Tableau 1*. Le *Tableau 2* contient les valeurs des composés alkoxy(cyclohexyl)titane(IV).

3.1. *Composés alkoxy(benzyl)titane.* Tous les composés dialkoxydibenzyltitane

¹⁾ Partie XVIII, v. [1].

Tableau 1. Déplacements chimiques [ppm] caractéristiques des composés alkoxy(benzyl)titane (IV)

Produit	Ti-CH ₂ -	Ti-OCH _n -
[(PhCH ₂) ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	2.43 et 2.58 (AB)	4.06 (qa) 4.40 (qa)
[(PhCH ₂) ₂ Ti(OMe) ₂] ₂	2.31 et 2.49 (AB)	3.81 (s) 4.16 (s)
[(PhCH ₂) ₂ Ti(OEtPh) ₂] ₂	2.61 et 2.76 (AB)	4.42 (t) 4.68 (t)
[(PhCH ₂) ₂ Ti(OCH ₂ Ph) ₂] ₂	2.63 (s)	4.64 (s) 5.62 (s)
(PhCH ₂) ₂ Ti(O- <i>i</i> -Pr) ₂	2.56 (s)	4.48 (sept.)
(PhCH ₂) ₂ Ti(O-cyclohexyl) ₂	2.61 (s)	4.18 (m)
(PhCH ₂) ₃ Ti(O- <i>i</i> -Pr)	2.60 (s)	
[(PhCH ₂)Ti(OEt) ₃] ₂	2.73 (AB à -20°, s à 20°)	

Tableau 2. Déplacements chimiques [ppm] caractéristiques des composés alkoxy(cyclohexyl)titane (IV)

Produit	Ti-CH<	Ti-OCH _n -	Produit	Ti-CH<	Ti-OCH _n -
[(Cyclohexyl) ₂ Ti(OEt) ₂] ₂	2.43 (m)	4.48 (qa)	(Cyclohexyl) ₃ TiO-cyclohexyl	2.26 (m)	4.40 (m)
	2.50 (m)	4.66 (qa)		2.33 (m)	
[(Cyclohexyl) ₂ Ti(OMe) ₂] ₂		4.33 (s)	(Cyclohexyl) ₂ Ti(O-cyclohexyl) ₂	2.48 (m)	4.28 (m)
		4.39 (s)		(Cyclohexyl)Ti(O-cyclohexyl) ₃	2.40 (m)

ont été obtenus sous forme cristalline, les groupes alkoxy étant les suivants: méthoxy, éthoxy, benzyloxy, phényl-2-éthoxy, isopropoxy, cyclohexyloxy et (*trans*-cyclohexylène-1,2)dioxy. Sauf pour la dernière molécule, (PhCH₂)₂Ti(O₂C₆H₁₀), nous avons pu déterminer la structure à l'aide de la ¹H-RMN. Ainsi, tous les dérivés d'alcools primaires sont dimères, ceux des alcools secondaires sont monomères.

Par ailleurs, nous avons effectué l'alcoolyse graduelle et nous avons observé cette réaction à l'aide de la ¹H-RMN. Il se trouve que nous n'avons jamais pu mettre en évidence les entités tribenzyl(alkoxy)titane des alcools primaires. La réaction évolue tout de suite au stade dialkoxy (dibenzyl)titane. Avec le propanol-2, toutefois, nous avons décelé le monoalkoxylé en faible proportion. Le produit majeur est cependant le dérivé dialcoxylé. L'alcoolyse ultérieure conduit aux espèces tri- et tétraalkoxylées. En ce qui concerne le benzyltriéthoxytitane, sa structure est dimère. Pour les dérivés d'alcools secondaires, (PhCH₂)Ti(O-*i*-Pr)₃ par exemple, il s'agit de monomères.

Il est intéressant de relever que la structure du bis(dibenzyl-diéthoxy)titane en solution toluénique est identique à celle du produit cristallin [6]. En effet, les groupes benzyliques occupent les positions B et B', se trouvant dans le plan de la bipyramide trigonale (*cf.* Figure). Dans cet arrangement, les protons Ti-CH₂Ph sont anisochrones donnant lieu à des signaux AB, ce qui indique que le cycle aromatique est lié également en solution avec le titane par des interactions du type π. Cette structure est identique pour le bis(dibenzyl-diméthoxy)titane et le bis-[dibenzyl-di(phényléthoxy)titane].

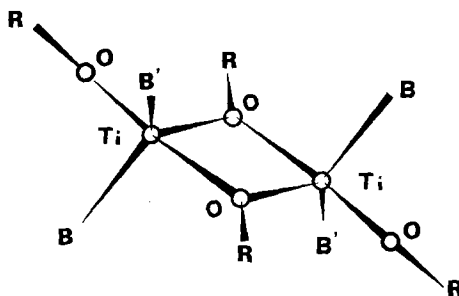


Figure. Structure des alkoxy(alkyl)titanes dimères (B, B': positions des groupes benzyles)

En revanche, les mêmes protons du bis(dibenzyl-dibenzyloxytitan) donnent un singulet dans les conditions analogues. Une explication de ce phénomène peut résider dans la coordination au titane du cycle aromatique d'un groupe benzyloxy. De ce fait, la conformation des groupes $\text{Ti-CH}_2\text{-Ph}$ n'est pas bloquée, le passage de l'état «lié» à l'état «libre» étant rendu rapide par rapport aux phénomènes magnétiques.

Notons que le cas du tétrabenzyltitan est différent. Préparé selon la méthode décrite en [7] ($\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, pentane en présence d'éther), le produit donne les signaux reportés sous $\text{Ti}(\pi\text{-CH}_2\text{Ph})_4$ dans le Tableau 3. Les protons aromatiques en *ortho* sont déplacés vers les champs élevés. Lors de l'alcoolyse du tétrabenzyltitan par un seul équivalent d'éthanol, nous obtenons du bis(dibenzyl-diéthoxytitan), ainsi que du tétrabenzyltitan. L'analyse par $^1\text{H-RMN}$ des produits cristallins indique des déplacements chimiques pour le tétrabenzyltitan qui ne sont pas identiques à ceux du produit engagé. Nous reportons ces valeurs dans le Tableau 3 sous $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$. Il semblerait que la présence du dérivé alkoxy modifie la structure du tétrabenzyltitan, en rompant les interactions entre le centre métallique et les cycles aromatiques.

3.2. Dérivés alkoxy(cyclohexyl)titan. Par rapport aux spectres relevés à 60 MHz [1], le spectre à 200 MHz permet une interprétation plus poussée; il précise la structure du bis(dicyclohexyldiéthoxytitan). En effet, la résolution du quadruplet à 4.48 ppm est mauvaise. Cette particularité indique que le groupe éthoxy «libre» ne se trouve pas uniquement en position axiale (*cf.* Figure). Nous pensons qu'un mécanisme de pseudorotation (ou de *Berry*) peut permettre le passage de l'une à l'autre structure [8]. Notons aussi que les deux protons Ti-CH ne sont pas équivalents et relevons la non-équivalence de ces mêmes protons dans le tricyclohexyl(cyclohexyloxy)titan où les intégrales des multiplets à 2.26 et 2.33 ppm sont

Tableau 3. Signaux $^1\text{H-RMN}$. [ppm] du tétrabenzyltitan

$\text{Ti}(\pi\text{-CH}_2\text{Ph})_4$		$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$	
2.65	(s, PhCH_2)	2.69	(s, PhCH_2)
6.55	($d \times t$, H_o arom.)	7.00	($d \times t$, H_o arom.)
6.95	($t \times t$, H_p arom.)	7.12	($t \times t$, H_p arom.)
7.08	($t \times d$, H_m arom.)	7.18	($t \times d$, H_m arom.)

en rapport de 2:1. Le même phénomène se retrouve dans le tétracyclohexyltitane [9]. Nous en concluons que lorsque l'encombrement stérique autour du titane est trop élevé (cas du $\text{Ti}(\text{cyclohexyl})_4$, $(\text{cyclohexyl})_3\text{TiO}(\text{cyclohexyl})$ et $[(\text{cyclohexyl})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2]_2$) la conformation de ces molécules est bloquée à un niveau de basse énergie.

Les auteurs remercient les Professeurs *R. Tabacchi*, *L. M. Venanzi*, *J. G. Noltes* et *F. L'Éplattenier* de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Partie expérimentale

Remarques générales. Toutes les opérations sont conduites sous atmosphère inerte et sèche. Les réactifs sont purifiés avant l'emploi.

Méthode analytique: Les spectres RMN. ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Bruker WP 200* à basse température. Pour les alcoolyses graduelles, nous ajoutons les quantités croissantes d'alcool aux solutions des composés tétraorganotitaniques dans le tube RMN. Toutes ces opérations sont réalisées à basse température.

Préparation du tétrabenzyltitane selon [7], $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$.

Préparation du tétracyclohexyltitane selon [1], $\text{Ti}(\text{OBu})_4 + 2 \text{Mg}(\text{cyclohexyl})_2$.

Préparation des composés alkoxy(alkyl)titane selon [1] [5].

Préparation des composés dialkoxydibenzyltitane dimères. Nous ajoutons une solution étherée ou pentanique de l'alcool (20 mmol) à une solution de tétrabenzyltitane recristallisé (10 mmol) dans 350 ml de pentane à -20° . La temp. est élevée à $-10-0^\circ$, et après 1 h de réaction, le mélange est refroidi progressivement à -40° afin de faire cristalliser le produit désiré. Le produit brut est recristallisé dans l' Et_2O .

Préparation des composés dialkoxydibenzyltitane monomères. Comme ces produits sont plus solubles, il est nécessaire d'éliminer le pentane par distillation dans le vide à -10° . Le produit brut est séché, puis recristallisé 2 fois dans l' Et_2O .

Préparation du dicyclohexyl(dicyclohexyloxy)titane. Nous ajoutons lentement une solution pentanique de cyclohexanol (8.0 mmol/20 ml) à du tétracyclohexyltitane (4.0 mmol) dans 600 ml de pentane à -30° . Après 40 min., nous concentrons la solution de moitié à -20° et refroidissons ensuite à -80° . Le produit désiré cristallise lentement. Nous le recristallisons dans du toluène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J.-B. Weber, J. Porret & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv. Chim. Acta* 61, 2949 (1978).
- [2] *D. F. Hermann & W. K. Nelson*, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2693 (1952).
- [3] *D. C. Bradley, R. C. Mehrotra & D. P. Gaur*, 'Metal Alkoxydes', Academic Press, London 1978.
- [4] *C. E. Holloway*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 1050.
- [5] *U. Giannini & U. Zucchini*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1968, 940.
- [6] *H. Stoeckli-Evans*, *Helv. Chim. Acta* 58, 373 (1975).
- [7] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv. Chim. Acta* 53, 1491 (1970).
- [8] *F. A. Cotton & G. Wilkinson*, 'Advanced Inorganic Chemistry', p. 1219 et suivantes, 4e édition, New York 1980.
- [9] *E. M. Meyer, L. Zipper & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv. Chim. Acta*, à paraître.