

A propos de la stabilité et du mécanisme de décomposition des composés tétraorganiques du titane*

Par RAFFAELE TABACCHI et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD
Institut de chimie, Université de Neuchâtel

Summary

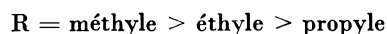
Thermal stability and decomposition mechanisms for some TiR_4 compounds (R = benzyl, phenyl, methyl, *n*-butyl, cyclohexyl and vinyl) are discussed in the light of present knowledge.

Stabilité

Il est connu que la faible stabilité thermique de plusieurs composés organométalliques est liée souvent à un facteur thermodynamique, probablement en raison de la faiblesse de la liaison métal-carbone, par rapport aux liaisons que le carbone forme avec d'autres composés, mais surtout avec lui-même¹.

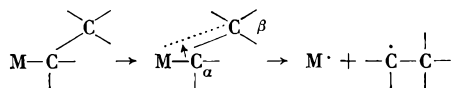
La liaison métal-carbone étant en général plutôt faible, d'autres facteurs qui déterminent la stabilité cinétique du composé organométallique seront donc à prendre en considération. On sait, par exemple, que la vitesse de décomposition dépend de la température et décroît avec la diminution de cette dernière. En effet, la synthèse des composés organométalliques demande souvent une température basse.

Pour plusieurs composés du type $M-R$ (R = reste alkyle), la stabilité thermique décroît dans l'ordre :



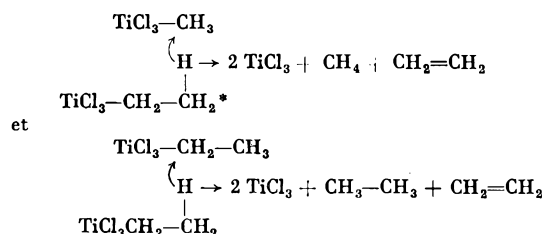
Les composés M -méthyle sont généralement très stables par rapport aux homologues supérieurs. L'instabilité de ces derniers doit être d'une part attribuée à l'effet inductif et, d'autre part, à l'affaiblissement de la liaison métal-carbone provoqué par des effets stériques¹.

Une explication fréquemment utilisée est l'interaction exercée par l'atome de carbone β sur le métal qui donne lieu à un état de transition d'énergie plus basse que celle de la dissociation homolytique.



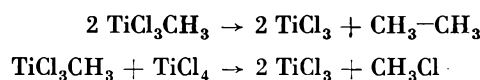
Cette interaction peut avoir lieu aussi avec un atome d'hydrogène porté par le carbone β , comme il a été proposé par DE VRIES², pour expliquer le processus de décomposition des organotitaniques qui se forment par la réaction entre le tétrachlorure de titane et un composé organométallique. D'après cet auteur, il n'y aurait pas formation de radicaux libres lors de la décomposition ther-

mique ou photochimique des alkyl-trichlorures de titane. Cette décomposition aurait lieu par dismutation bimoléculaire, précédée d'une migration de l'atome d'hydrogène porté par le carbone β :



Sur la base de ces résultats, il semble, en effet, que les alkyl-trichlorures de titane ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur le carbone en β sont les plus stables.

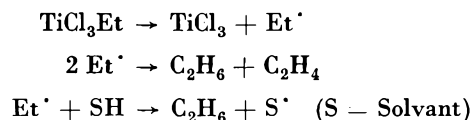
Toutefois, DE VRIES² mentionne que, à côté de la dismutation bimoléculaire, deux autres réactions peuvent avoir lieu :



mais dans aucun cas, il n'y a réaction avec le solvant ou formation de radicaux libres.

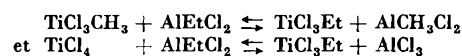
L'hypothèse de la dissociation homolytique avait été émise précédemment par plusieurs auteurs³⁻⁶.

Les radicaux formés peuvent réagir entre eux (dismutation) ou avec le solvant :



La formation de radicaux libres est démontrée par l'action catalytique (comparable à celle du peroxyde de benzoyle) dans la polymérisation du styrène. Les radicaux phényles donnent par couplage du diphenyle et des hydrocarbures non identifiés de haut poids moléculaire.

* Produit des réactions :



³ D.F. HERMAN et W.K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3877, 3882.

⁴ M.L. COOPER et J.B. ROSE, *J. Chem. Soc.* 1959, 795.

⁵ E.J. ARLMAN et J.R. DE JONG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 910, 1319.

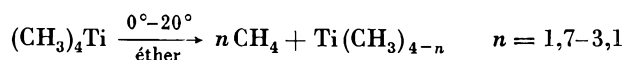
⁶ D.B. LUDLUM, A.W. ANDERSON et C.E. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1380.

* Reçu le 14 juillet 1971.

¹ G.E. COATES, M.L.H. GREEN et K. WADE, *Organometallic Compounds*, vol. II, Methuen, London 1968.

² H. DE VRIES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 866.

Les travaux de RAZUVAEV, LATYAEVA et MALYSHEVA⁷ sur la décomposition thermique du tétraméthyltitane méritent notre attention. Si à haute température et à l'état de vapeur, la réduction du titane IV est complète et très rapide (formation de titane métallique), à plus basse température (0°–20°) et en solution étherée, la décomposition conduit à la formation d'un produit insoluble dans l'éther et à la libération de méthane.



Le produit $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Ti}$ est thermiquement stable jusqu'à 200° et contient des liaisons titane-carbone. Par hydrolyse (HCl 1N), il libère du méthane. Le rapport entre la quantité totale de ce gaz (décomposition thermique + hydrolyse) et le titane est voisin de quatre.

Ce résultat montre que les radicaux méthyles déshydrogènent l'éther. Seule une petite partie de ces radicaux arrache de l'hydrogène au tétraorganotitanique ou dimérise. En effet, le méthane obtenu ne contient que 1,1 à 2,4% d'éthane et 0,6 à 1,1% d'éthylène. En chauffant en tube scellé pendant 12 h à 250°–270° le produit de réduction $\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$, on obtient un mélange de gaz contenant 29% d'éthane et 70% de méthane. Le processus de décomposition thermique à 0° est accéléré par addition de Ni-Raney ou encore par l'addition de quantités supplémentaires de $\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$.

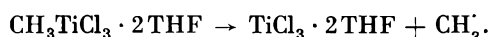
La composition du gaz libéré n'est, par contre, pas modifiée. Une étude analogue⁸ effectuée en utilisant du tétraméthyltitane marqué au C^{14} a confirmé les premiers résultats et a permis de montrer que le produit solide qui, par combustion donne du C^{14}O_2 , n'est pas un éthérate.

Dans un autre travail⁹, ces mêmes auteurs révèlent que, pendant la décomposition thermique, il se forme du paraldehyde par trimérisation du formaldéhyde. Cette dernière substance se forme probablement par l'attaque de radicaux méthyles sur l'éther (IV).

RAZUVAEV et coll.¹⁰ qui ont aussi étudié la réaction du trichlorure de méthyltitane avec le tétrahydrofurane, observent que la décomposition de l'organotitanique en présence de mercure est à la fois hétérolytique et homolytique. En revanche, dans le cas du complexe $\text{CH}_3\text{-TiCl}_3 \cdot \text{THF}$, le deuxième processus est favorisé.

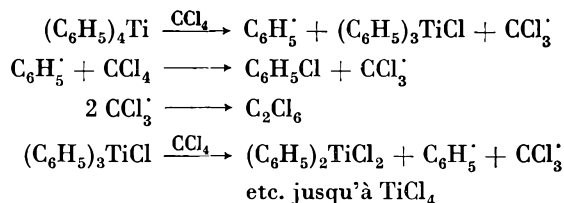
D'YACHKOVSKII et coll.¹¹ se sont aussi penchés sur ce problème.

D'après eux, la décomposition aurait lieu ainsi :



La formation de radicaux méthyles a été démontrée par le dégagement de CH_3D dans la réaction effectuée dans le d_5 -toluène. Dans ce cas aussi, il y a donc réaction des radicaux formés avec le solvant.

En 1965, RAZUVAEV et coll.¹² avaient montré que, d'une manière analogue au diphenyl- et au diméthylcyclopentadienyltitane, le tétraphényltitane réagit aussi avec le tétrachlorure de carbone pour donner du tétrachlorure de titane, du diphenyle, du benzène, du chlorobenzène et de l'hexachloroéthane. Ces produits ne peuvent se former que par des réactions mettant en jeu des radicaux libres¹³.



Récemment, la réaction analogue avec le tétraméthyltitane a été étudiée par les mêmes auteurs¹⁴.

Dans ce cas aussi, des produits tels que le méthane, l'hexachloroéthane, le chlorure de méthyle et le paraldehyde ne peuvent se former que par un processus homolytique. Une dernière preuve en faveur de ce mécanisme est la décomposition thermique du tétraphényltitane, marqué au C^{14} , en présence de diphenylacétylène dans l'éther¹⁵. Parmi les produits de réaction, seuls le diphenyle et partiellement le tétraphényléthylène possèdent du C^{14} , tandis que l'hexaphénylbenzène est inactif.

La théorie de CHATT¹⁶ qui attribue à la structure électronique particulière des métaux de transition la cause principale de l'instabilité de leurs dérivés organiques est encore aujourd'hui acceptée par tous les auteurs.

La stabilité thermique des tétraorganotitaniques mérite une étude plus détaillée. Rappelons que les indications fournies par la littérature sont les suivantes :

Tableau 1

TiR_4	Stabilité thermique	Références
$\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$	— 80° à l'état cristallin	17
	~ 0° en solution étherée	18
$\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	— 20° en solution étherée	19
$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4$	< 61° à l'état cristallin	20
	~ 130° en solution toluène	20

¹² G.A. RAZUVAEV, K.S. MINSKER, V.N. LATYAEVA et Y.A. SANGALOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 163 (1965) 906.

¹³ G.A. RAZUVAEV et V.N. LATYAEVA, *Organomet. Chem. Rev.* 2 (1967) 348.

¹⁴ V.N. LATYAEVA, V.I. KULEMIN, A.V. MALYSHEVA et G.A. RAZUVAEV, *Zh. Obshch. Kim.* 39 (1969) 147; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 96 893.

¹⁵ G.A. RAZUVAEV, V.N. LATYAEVA, G.A. KILYAKOVA et A.P. BATALOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 185 (1969) 369; *Chem. Abstr.* 71 (1969) 30 569.

¹⁶ J. CHATT, *Record Chem. Progr.* 21 (1960) 147.

¹⁷ H.J. BERTHOLD et C. GROH, *Z. anorg. allg. Chem.* 319 (1963) 230.

¹⁸ K.H. THIELE et J. MÜLLER, *J. prakt. Chem.* 38 (1968) 147.

¹⁹ G.A. RAZUVAEV, V.N. LATYAEVA, A.V. MALYSHEVA et G.A. KILYAKOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 150 (1963) 556.

²⁰ U. GIANNINI et U. ZUCCHINI, *Chem. Commun.* 1963, 940.

⁷ G.A. RAZUVAEV, V.N. LATYAEVA et A.V. MALYSHEVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 173 (1967) 1353.

⁸ V.N. LATYAEVA, A.P. BATALOV et A.V. MALYSHEVA, *Zh. Obshch. Kim.* 38 (1968) 280; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 52 257.

⁹ G.A. RAZUVAEV, V.N. LATYAEVA et A.V. MALYSHEVA, *Zh. Obshch. Kim.* 37 (1967) 2339; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 873 807.

¹⁰ G.A. RAZUVAEV et L.M. BOBINOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 152 (1963) 1363.

¹¹ F.S. D'YACHKOVSKII, N.E. KHRUSHCH et A.E. SILOV, *Kinet. Katal.* 9 (1968) 1006; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 36 865.

Tableau 2. Stabilité de TiR_4 dans l'éther à ébullition

Résultats des analyses exprimés en mmoles ou ions mg, après hydrolyse

R:	$CH_2-C_6H_5$	C_6H_5	CH_3	C_6H_{11}	$n-C_4H_9$	$CH_2=CH$
<i>Conditions expérimentales</i>						
TiR_4	10,3 ^a	3,5 ^b	6,0 ^b	4,0	5,5 ^b	7,8
Ether ml	150	100	150	100	100	150
Reflux (heures)	1,5	2	1,5	2	14 ^c	1
<i>Résultats des analyses</i>						
Ti^{3+} d	0	0,1	0,5	0,75	2,3	6,4
$Ti^{4+} + Ti^{3+}$	10,3	3,5	6,0	4,0	5,5	7,8
RH	43,0	14,4	20,5	11,8	7,6	5,0
R—R	—	traces	—	—	isomères C_8	—
% Ti^{3+}/Ti^{tot}	0	3	8	19	42	80
RH/ Ti^{4+}	4,1	4,2	3,7	4,1	0,9	0,7

^a BOUSTANY et coll.²⁶.^b La solution contient aussi $Ti(OBu)_6(MgX)_2$ en faible quantité.^c Sans chauffage, laissé 14 heures à 10°.^d Ces valeurs indiquent la quantité de $Ti(III)$ formée lors du chauffage. La quantité initialement présente (0,2–0,5 ions mg) a été déduite.

Dans un récent travail, ZUCCHINI et coll.²¹ montrent que le tétrabenzyltitane est très stable à 0° à l'état cristallin, tandis qu'en solution dans le toluène, il se décompose assez rapidement déjà à 60°.

Les halogénures de tribenzyltitane sont plus instables. Cette instabilité thermique augmente parallèlement à l'électronégativité de l'halogène. Par contre, la présence d'un substituant alcoxy semble augmenter la stabilité de l'organotitanique.

Ces résultats concordent soit avec nos observations²², soit avec celles de CLAUS et BEERMAN²³, HERMAN et NELSON⁴.

Au cours de nos travaux, nous avons observé que l'élévation de la température au moment de la synthèse provoque la formation rapide de produits de réduction et empêche d'aboutir aux tétraorganotitaniques. En revanche, des solutions étherées de ces composés peuvent être conservées quelques heures à température ambiante et même chauffées à 35° (ébullition de l'éther).

Afin de pouvoir disposer de valeurs comparables, nous avons chauffé à reflux d'éther nos solutions de tétraorganotitaniques pendant 1–2 heures. Les résultats des analyses après hydrolyse sont donnés dans le tableau ci-dessus.

D'une manière générale, les résultats des essais montrent que la stabilité thermique des composés étudiés est plus grande que celle des composés correspondants décrits par la littérature.

Nous pensons que, spécialement dans le cas du tétraphényltitane, l'absence d'halogénures magnésiens libres²⁴

et la faible concentration sont les facteurs responsables de cette augmentation de stabilité*.

Au cours de nos travaux, nous avons remarqué à plusieurs reprises que l'évaporation d'une solution étherée de tétraorganotitanique conduit presque toujours, si elle est effectuée rapidement et à température trop haute, à la formation de produits de réduction du titane (IV).

Le tétraphényltitane que nous avons obtenu à l'état solide a montré un changement de couleur (de jaune à noir) après quelques minutes de séjour à température ambiante. Par contre, une solution étherée de ce même produit est déjà plus stable.

Il est important de relever que la polarité du solvant semble jouer ici un rôle important. En effet, ZUCCHINI et coll.²¹ constatent que le tétrabenzyltitane est plus stable à l'état pur qu'en solution. Dans le cas particulier, nous avons aussi constaté l'étonnante stabilité de ce produit à l'état cristallin; toutefois, il ne nous semble pas que la réduction du titane (IV) soit plus rapide en solution dans le pentane que dans l'éther.

Dans la série des tétraalkyltitanes, à part le tétraméthyltitane, cette stabilité semble dépendre du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. La théorie de DE VRIES² semble ici être confirmée. En effet, nous n'avons pas réussi à synthétiser des composés du type TiR_4 ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène ($R = \text{isopropyle}$, éthyle, et *t*-butyle) portés par le carbone en β .

Le tétracyclohexyltitane ne semble pas obéir à la règle de DE VRIES. Il nous est difficile d'expliquer ce phénomène. D'une part, il pourrait simplement être attribué à la longueur de la chaîne carbonée et à la struc-

²¹ U. ZUCCHINI, E. ALBIZZATI et U. GIANNINI, *J. Org. Chem.* 26 (1971) 357.²² K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1080.²³ K. CLAUS et C. BEERMAN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 627; Brev. allem. N° 1046048; brev. anglais N° 858541.²⁴ G. J. DUBSKY, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 24 (1970) 17.* Dans le cas des essais du tableau, les halogénures de magnésium se trouvent sous forme de complexe $Ti(OBu)_6(MgX)_2$ ²⁵.²⁵ R. TABACCHI, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1971.²⁶ K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 305.

ture cyclique, et d'autre part, au fait que par décomposition homolytique, le radical obtenu est secondaire.

Nous avons vu en discutant les spectres RMN du tétraphényl- et du tétrabenzyltitane²⁷ que dans ce dernier cas (structure tétraédrique), les besoins électrophiles du métal sont probablement satisfaits par des électrons π du substituant ou d'un système trihaptobenzylrique.

Dans la série aliphatique, les composés correspondants, le tétravinyl- et le tétraallyltitane devraient théoriquement montrer des rapports de stabilité analogues.

Expérimentalement, on peut déjà constater que, contrairement au tétraéthyl-, le tétravinyltitane peut être synthétisé et conservé quelques heures à -80° . Quant au tétraallyltitane, nous pensons qu'il est stable au moins jusqu'à -20° .

Sur la base de nos résultats, nous pensons donc que la stabilité thermique des tétraorganotitaniques dépend de nombreux facteurs :

- nature du pouvoir nucléophile et stabilité du radical aryle ou alkyle lié à l'atome de titane,
- possibilité de stabilisation par un système mettant en jeu des électrons π ,
- polarité du solvant et concentration,
- absence d'impuretés (acides de LEWIS),
- absence d'atomes d'hydrogène sur le carbone en β dans les groupes alkyles.

Mécanisme de décomposition

ZUCCHINI et coll.²¹ constatent que la décomposition thermique du tétrabenzyltitane dans l'éther ou les hydrocarbures ne conduit pas à la formation de produits de couplage des restes organiques (dibenzyle), mais uniquement à du toluène. À l'aide de solvants deutérés, il leur a été possible de montrer que ce toluène ne provient pas d'une réaction entre les radicaux benzyle et le solvant, mais plutôt de l'attaque de ces radicaux sur d'autres groupes benzyle liés au titane. Le nombre de moles de toluène formé pendant la décomposition étant plus grand que le nombre d'équivalents de titane (III) produit, conduit à penser que la réduction du titane (IV) et la formation de toluène sont deux processus indépendants.

Sur la base de nos essais, nous pensons que la décomposition radicalaire est la plus fréquente. Lors des tentatives de synthèse des alkyltitaniques (éthyle, isopropyle, tert. butyle), nous avons obtenu, malgré le taux de décomposition très élevé, des quantités importantes d'hydrocarbures correspondants. Ces produits peuvent s'être formés soit par l'attaque des radicaux libres sur le solvant, soit par un mécanisme intermoléculaire analogue à celui proposé par BÜRGER et NEESE²⁸.

Comme TSUTSUI et ARIYOSHI²⁹, nous avons remarqué que le tétravinyltitane donne, par décomposition, plusieurs produits de couplage des radicaux vinyliques.

Nous avons encore observé que le tétrachlorure de carbone réagit avec le tétraphényltitane seulement dans des conditions expérimentales particulières. En effet, l'addition de tétrachlorure de carbone à une solution étherée de tétraphényltitane n'a pas provoqué la formation des produits décrits par RAZUVAEV et coll.¹³. Par contre, en solution très concentrée, on observe avec le tétrachlorure de carbone, un brusque changement de coloration qui indique la réduction du titane (IV).

Dans le dessein de démontrer la formation de radicaux libres par une méthode physicochimique, nous avons essayé d'observer la décomposition photochimique du tétrabenzyltitane par résonance paramagnétique électronique (ESR).

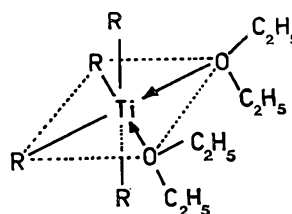
Dans le produit solide à 20° , sans dégazage, nous avons trouvé un faible signal à $g = 2,0025$ (concentration $4 \cdot 10^{-9}$ Mol Spins/g) qui pourrait être attribué à un radical organique.

L'intensité et la forme du signal ne suffisent cependant pas pour conclure à la présence de radicaux benzyles.

Par irradiation* d'une solution de tétrabenzyltitane, nous avons observé la formation abondante de produits de décomposition sur la surface du tube de mesure et seulement un très faible signal correspondant à des traces de radicaux organiques ($< 10^{-7}$ m/l Spins) qui pourraient être des radicaux benzyles.

ZEISS et SNEEDEN³⁰ qui ont étudié la décomposition de $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3 \cdot 3\text{THF}$ dans l'éther, tout en n'ayant pas observé la présence de radicaux benzyles, n'excluent pas la possibilité d'une rupture homolytique de la liaison M-C. Il est en effet possible que les radicaux benzyles restent dans le complexe organochromique et réagissent ensuite avec d'autres groupes benzyles ou avec le solvant.

Dans notre cas, les radicaux benzyles formés par la scission de la liaison titane-carbone auraient du pouvoir être observés à -196° dans l'éther parce que, dans ces conditions, ils devraient être stabilisés par l'état solide, sauf s'ils se trouvent dans une position très voisine et favorable à la dimérisation. Si l'on admet que la structure du complexe tétraorganotitanique est la suivante³¹



* Nous avons irradié la substance dégazée pendant 50 minutes à la lumière du mercure $\lambda \geq 280$, d'abord à la température de l'azote liquide et ensuite à 20° .

²⁹ M. TSUTSUI et J. ARIYOSHI, *Trans. New York. Acad. Sci.* 26 (1964) 431.

³⁰ H. H. ZEISS et R. P. A. SNEEDEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 6 (1967) 435.

³¹ K. H. THIELE et J. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 362 (1969) 113.

²⁷ R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMOUD, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1977.

²⁸ H. BÜRGER et H. J. NEESE, *J. Org. Chem.* 21 (1970) 381.

et que, à la décomposition, la rupture homolytique des liaisons voisines est très rapide, il semble très vraisemblable que les deux radicaux R' interagissent aussi rapidement.

Dans ces conditions, il est impossible qu'il apparaisse une quantité stationnaire suffisante de radicaux pouvant être observés.

Pour conclure, bien qu'aucun signal ESR n'ait pu être identifié comme étant celui d'un groupe benzyle, la dé-

composition homolytique n'est pas à exclure. Dans ce cas, le processus est intramoléculaire.

Nous remercions le Dr H. LOELIGER de CIBA-GEIGY à Bâle de l'interprétation des spectres ESR.

Partie expérimentale

Les tétraorganotitaniques étudiés dans le tableau ont été préparés en solution étherée et analysés selon²⁶ dans le cas du tétrabenzyltitane et selon²⁵ dans le cas des autres composés.