

Journal of Organometallic Chemistry, 97 (1975) 261–273
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE DIVERS TYPES DE DIASTEREOTOPIE PAR RMN DE ^1H ET DE ^{13}C DANS LES SERIES DU FERROCENE ET DU TITANOCENE

MARYVONNE L. MARTIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A., CNRS 315, 38, Boulevard Michelet, 44037 Nantes Cédex (France)

JEAN TIROUFLET et BERNARD GAUTHERON

Laboratoire de Polarographie Organique (L.A. 33 associé au CNRS), 6, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 23 avril 1975)

Summary

The influence of a chiral group on the ^1H and ^{13}C NMR parameters of ferrocenes and titanocenes is studied. The difference of screening due to the diastereotopy of the cyclopentadienyl carbon nuclei is usually larger than the non-equivalence of corresponding proton chemical shifts. If the chiral group is the titanium atom itself a diastereotopy is also introduced into the cyclopentadienyl ring. Proton spectra obtained at 250 MHz, INDOR and off-resonance experiments, using chemical shift reagents permit a complete analysis of the proton and carbon spectra of some derivatives, especially ferrocene with a $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CO}$ bridge and titanocene with a $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ bridge. The result give information on the stereochemistry, and preferred conformations are identified.

Résumé

L'influence de l'introduction d'un élément chiral sur les paramètres ^1H et ^{13}C de ferrocènes et de titanocènes a été examinée. Les différences d'écran associées à la diastéréotopie des carbones cyclopentadiényliques se relèvent généralement plus importantes que celles des protons correspondants. Une diastéréotopie est aussi mise en évidence lorsque l'élément chiral est centré sur l'atome de titane lui-même. Des expériences protoniques à 250 MHz, l'exploitation des techniques d'INDOR et de découplage partiel et l'utilisation des effets de terres rares ont permis, dans le cas d'un ferrocène ponté par le groupement $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}$ et d'un titanocène ponté par $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ notamment, une analyse complète des spectres ^1H et ^{13}C . Les résultats obtenus renseignent sur la stéréochimie du système et mettent en évidence l'existence de conformations privilégiées qui sont identifiées.

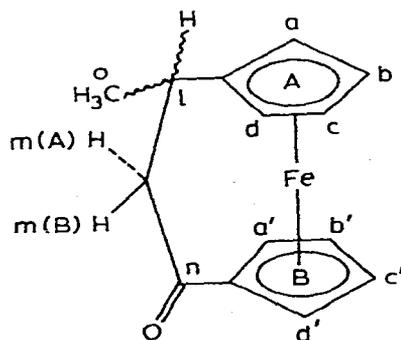
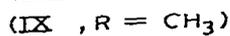
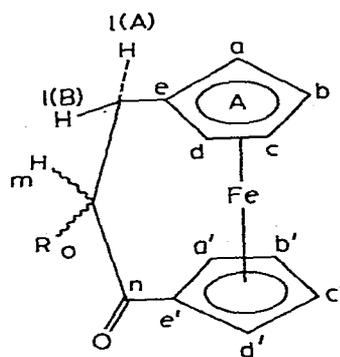
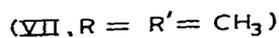
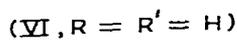
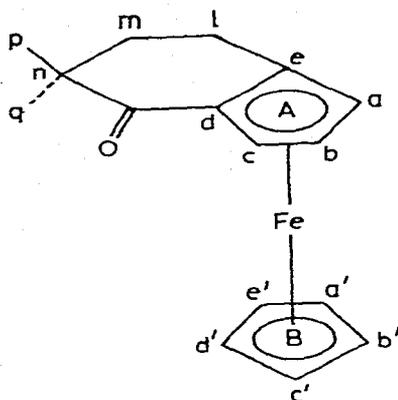
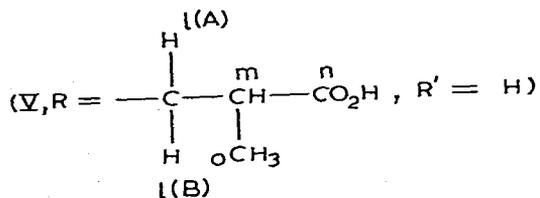
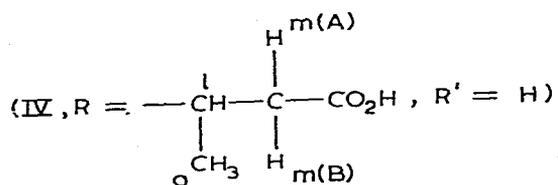
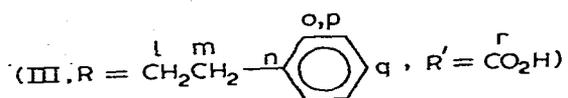
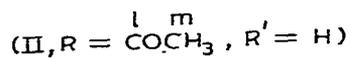
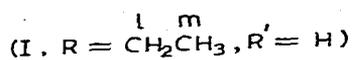
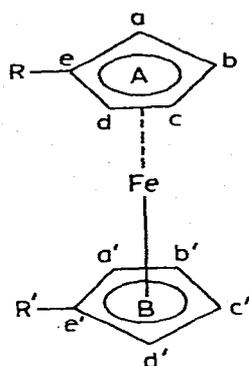


Fig. 1. Dérivés du ferrocène.

Introduction

En série métallocénique de nombreux exemples de diastéréotopie ont été signalés en RMN du proton. Les exemples d'analyse par résonance de ^{13}C de structures présentant des groupes diastéréotopes sont beaucoup moins nombreux [1]. D'autre part, il semble que, pour les complexes dicyclopentadiényles du type $h^5\text{-Cp } h^5\text{-Cp' MXY}$ ayant un arrangement quasi-tétraédrique, la recherche d'une non équivalence magnétique liée à l'existence d'une chiralité centro-métallée soit limitée à quelques exemples et concerne uniquement la résonance de ^1H [2]. Or, on sait que la résonance de ^{13}C se révèle fréquemment plus efficace pour la différenciation de groupes diastéréotopes.

Ce travail présente un ensemble de résultats relatifs aux composés IV-VII, IX, X (de la série du ferrocène, voir Fig. 1) et aux complexes XIII, XIV et XV (de la série du titanocène, voir Fig. 2) qui ont tous plusieurs groupes diastéréotopes. La diastéréotopie est induite par différentes caractéristiques structurales: chaîne latérale portant un carbone chiral (IV, V, XIV); pont présentant une asymétrie (IX, X et XIII) ou atome de titane chiral (XV). Les deux cétones VI et VII présentent la seule chiralité planaire, et les autres complexes I à III, VIII, XI et XII nous ont servi de référence pour l'attribution de certains signaux.

Pour plusieurs composés nous présentons une analyse détaillée. C'est en particulier le cas des complexes VIII, IX, X et XIII pour lesquels l'existence du pont pose divers problèmes conformationnels. Cette analyse nous conduira à suggérer l'hypothèse d'effets d'atomes voisins pour interpréter certaines données.

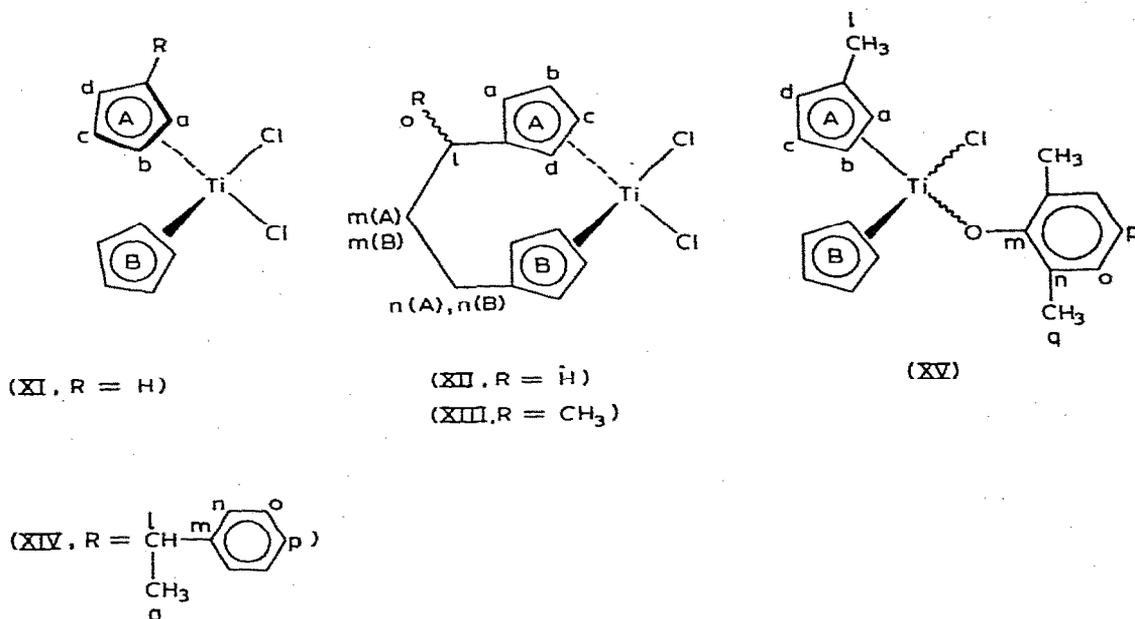


Fig. 2. Dérivés du titanocène.

Résultats

(1). Diastéréotopies des protons et carbones cyclopentadiéniques

Les attributions spectrales des résonances cycliques sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2. Les systèmes monosubstitués sur chaque cycle, bisubstitués sur l'un des cycles ou pontés comportent deux carbones quaternaires. Ceux-ci sont identifiables dans les conditions habituelles d'enregistrement par leur faible intensité relative. Leur attribution est ensuite définie pour la série ferrocénique par comparaison avec les données relatives aux dérivés monosubstitués I et II. Elle est confirmée par analogie avec les effets de substituants observés en série benzénique. En effet un motif CH_2CH_2 est associé à un déplacement paramagnétique plus important que celui qui est créé par un substituant COCH_3 et a fortiori COOH . On remarque par ailleurs que les effets de substituants sur les carbones cyclopentadiéniques des dérivés ferrocéniques sont du même ordre de grandeur, voire plus importants, que les effets observés sur les carbones benzéniques [3]. Par contre un substituant alkyle a un effet paramagnétique moins élevé dans la série du titanocène.

En l'absence de centre de chiralité on attend des résonances ^1H ou ^{13}C différentes pour les atomes en α et β d'un site substitué. Quatre raies CH apparaissent effectivement entre 69.1 et 72.3 ppm pour le ferrocène III. Cependant en résonance protonique seuls les protons relatifs au cycle substitué par COOH sont distincts (Tableau 1).

Dans le composé ponté VIII on observe quatre motifs protoniques formant deux spectres $AA'BB'$. L'allure spectrale permet d'associer les multiplets 4.58-4.0 ppm à l'un des cycles et 4.81-4.34 ppm à l'autre. En présence d'un complexe de terre rare $\text{Eu}(\text{fod})_3$ les fréquences de résonance sont déplacées vers les champs faibles: aux raies $\delta = 4.58, 4.0, 4.81$ et 4.34 ppm correspondent respectivement (pour une concentration de complexe de l'ordre de 1 mol l^{-1}) les déplacements paramagnétiques $\Delta\delta = 0.24, 0.12, 0.51$ et 0.17 ppm; l'association du réactif $\text{Eu}(\text{fod})_3$ mettant en jeu le carbonyle le déplacement paramagnétique le plus important affecte vraisemblablement les protons du cycle B en α de CO et le déplacement chimique $\delta = 4.81$ peut donc leur être associé. Cette attribution est en accord avec une interprétation antérieure proposée en considérant le comportement des déplacements chimiques dans une série du ferrocénophanones polypontées [4]. De même les positions α et β des deux cycles sont nettement différenciées en résonance de ^{13}C où l'on observe quatre raies CH entre 69.0 et 72.4 ppm. Nous avons tenté d'identifier ces déplacements chimiques par découplage partiel du spectre protonique [5,6]. Les constantes de couplage $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ impliquant les protons cycliques étant voisines, la comparaison des dédoublements résiduels obtenus par irradiation du spectre protonique permet en principe d'associer directement les raies ^{13}C aux différents sites. Nous constatons qu'une irradiation située vers les écrans faibles par rapport au spectre protonique associe l'écart maximum à la raie $\delta = 69.0$ ppm et l'écart minimum à la raie $\delta = 70.0$ ppm. Ces transitions sont donc attribuables aux carbones $b \equiv c$ et $a' \equiv d'$, porteurs des protons de déplacement chimique respectivement le plus faible et le plus fort. Cette attribution est étayée par la comparaison des effets paramagnétiques du complexe de terre rare $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Dans les conditions précisées ci-dessus aux quatre transitions CH des cycles sont associées les varia-

TABLEAU 1
DERIVES DU FERROCENE

Composé	¹ H ou ¹³ C	Ligands h ⁵ -Cp C-substitués (S) et CH des cycles (A ou B)	Ligands σ liés Pont triméthylène et substituants de h ⁵ -Cp
I	¹ H	3.99; 4.04	(l) 2.30; (m) 1.13
	¹³ C	(S) 90.0; 67.3; 68.6	(l) 22.4; (m) 14.8
II	¹ H	(A) (b, c) 4.45; (a,d) 4,73; (B) 4.15	(m) 2.35
	¹³ C	(S) 79.3 (A) 69.5; 72.1 (B) 69.7	(l) 1.89; (m) 27.3
III	¹ H	(A) 4.05 (B) (b', c') 4.4; (a', d') 4.75	(l, m) 2.68-2.73; (o, p, q) 7.14
	¹³ C	(S, A) 89.8; (A) (b ≡ c, a ≡ d) 69.1-69.8 (B) (a' ≡ d') 70.9; (b' ≡ c') 72.3	(l) 30.2; (m) 37.0 (n) 141.2 (o, p) 127.9; (q) 125.4; (r) 177.8
IV ^a	¹ H	(A) 4.05, 4.10 (B) 4.10	(l) 3.02; (m(A)) 2.37; (m(B)) 2.66; (o) 1.30
	¹³ C	(S) 93.7 (A) 65.8, 66.3; 67.1 (2C) (B) 68.3	(l) 30.0; (m) 43.0; (n) 178.6; (o) 20.8
V	¹ H	(A) 4.04, 4.06 (B) 4.06	(o) 1.12
	¹³ C	(S) 85.2 (A) 67.3; 69.2 (B) 68.3	(l) 33.7; (m) 41.6; (n) 182.2; (o) 16.6
VI	¹ H	(A) (a, b) 4.41; (v) 4.76 (B) 4.13	(l, m, n) 2.1-2.7
	¹³ C	(S) 92.1; 75.2 (A) 64.9; 70.2 (B) 69.9	(l, m) 23.7-23.9; (n) 39.1; (o) 204.6
VII	¹ H	(A) (a, b) 4.40; (c) 4.78 (B) 4.13	(p) 1.04; (q) 1.28
	¹³ C	(S) 90.0; 74.3 (A) 65.6; 69.4; 70.4 (B) 69.7	(l) 20.7; (m) 38.0 (n) 42.6 (p-q) 25.1-23.7; (o) 208.8
VIII	¹ H	(A) (a,d) 4.58; (b, c) 4.0 (B) (a', d') 4.81; (b', c') 4.34	(l, m) 2.92
	¹³ C	(S, A) 87.8; (S, B) 73.9 (A) (b, c) 69.0; (a, d) 70.8 (B) (a', d') 70.0; (b', c') 72.4 (A) (a) 4.68; (b) 4.07; (c) 3.90; (d) 4.39	(l) 31.6; (m) 44.0; (n) 211.5
IX ^b	¹ H	(B) (a') 5.02; (b') 4.36; (c') 4.28; (d') 4.61 (S, A) 85.6; (S, B) 74.6	l(A) 2.70, l(B) 2.82; (m) 3.76; (o) 1.08
	¹³ C	(A) (a) 69.6; (b) 70.1; (e) 68.0; (d) 72.0 (B) (a') 73.2; (b') 72.0; (c') 72.4; (d') 66.4	(l) 40.1; (m) 46.6; (n) 213.3; (o) 15.3
X ^c	¹ H	(A) (a) 4.64; (b) 4.05; (c) 3.94; (d) 4.46 (B) (a') 4.87; (b') 4.33; (c') 4.29 (d') 4.70	(l) 3.29; (m(A)) 3.24; (m(B)) 2.64; (o) 1.26
	¹³ C	(S, A) 92.9; (S, B) 75.9 (A ou B) (a', d', a) 67.2-71.1-71.8; (b, c) 68.6-69.5; (b', c', d) 68.0-72.2 (2C)	(l) 38.5; (m) 51.8; (n) 207.8; (o) 22.4

^a Constantes de couplage (Hz): m(A)m(B) —15.2; lm(A) 9.3; lm(B) 4.8; lo 6.7. ^b Constantes de couplage (Hz): l(A)l(B) —14.0; l(A)m 13.0; l(B)m 4.2. ^c Constantes de couplage (Hz): m(A)m(B) —12.8; lm(A) 5.7; lm(B) 10.5.

tions $\Delta\delta$ suivantes (en ppm): $b \equiv c$: $\delta = 69.0$ ($\Delta\delta = 0.7$); $a' \equiv d'$: $\delta = 70.0$ ($\Delta\delta = 1.0$); $a \equiv d$: $\delta = 70.8$ ($\Delta\delta = 0.8$); $b' \equiv c'$: $\delta = 72.4$ ($\Delta\delta = 0.9$).

Bien que les déplacements induits soient faibles on constate qu'ils suivent l'ordre de proximité spatiale attendu sur la base d'une complexation avec le carbonyle.

Pour les composés VI et VII, homopontés sur le cycle A deux protons apparaissent fortuitement isochrones. Cependant ces protons ne sont pas magnétiquement équivalents et le spectre est du type ABB' (les transitions B étant attribuables aux protons a et b).

La présence d'un carbone asymétrique sur une chaîne latérale (composés IV, V et XIV) introduit une non équivalence qui se révèle souvent plus importante en résonance de ^{13}C . Ainsi, les hydrogènes cycliques de l'acide IV sont très peu différenciés ($\Delta\delta = 0.05$ ppm) alors qu'on distingue trois raies de ^{13}C pour le cycle substitué (Tableau 1). Dans le dichlorure de titanocène XIV (Tableau 2), la considération des multiplicités permet d'attribuer les déplacements chimiques $\delta = 6.71$ et $\delta = 6.00$ ppm aux protons portés par les atomes de carbones situés en α du substituant chiral; les résonances intermédiaires correspondent aux protons portés par les atomes de carbone en β . Des expériences d'INDOR réalisées à 250 MHz et interprétées comme nous l'illustrerons plus loin dans le cas d'un dérivé ferrocénique (Fig. 3) identifient des écrans croissants dans l'ordre $a > b > c > d$. Ces expériences caractérisent de plus des couplages 3J (≈ 3.1 Hz) et 4J (≈ 2.1 Hz) de même signe. Les raies ^{13}C correspondantes s'étendent sur environ 7 ppm.

Dans les systèmes hétéropontés un centre chiral révèle en principe la diastéréotopie des huit atomes d'hydrogène et des huit atomes de carbone qui les portent. On sépare en fait à 100 MHz huit groupes de transitions protoniques pour les composés IX et X. L'étude de la multiplicité donne accès aux constantes de couplage impliquant les quatre protons de chaque cycle. On détermine en valeur absolue: $J_{ab} \approx J_{bc} \approx J_{cd} = ^3J(\text{H} \sim \text{H}) \approx 2.4$ Hz; $J_{ad} \approx J_{ac} \approx J_{bd} = ^4J(\text{H} \sim \text{H}) \approx 1.3$ Hz.

L'analyse permet d'identifier les protons en α et β du substituant et l'attribution a été complétée par les expériences d'INDOR (Fig. 3). Ainsi en adoptant une numérotation croissante des champs faibles vers les champs forts on observe que la première transition du massif 1 est connectée aux transitions 1-2, 1-3, et 1-2 des massifs 3, 5 et 6 respectivement. Ces expériences permettent d'associer les résonances appartenant à un même cycle et plus précisément à chaque proton d'un cycle. Ces protons apparaissent en effet dans l'ordre $adbc$; l'ordre $adcb$ peut être éliminé car les transitions connectées seraient alors 1-2, 1-2 et 1-3 des massifs 3, 5 et 6 respectivement. L'identification des cycles A et B de IX et X est étayée par l'existence d'un léger élargissement des transitions du massif 7 associé au proton b de l'un des cycles. Cet élargissement résulte probablement de l'existence d'un couplage à longue distance avec un proton du pont situé en α et susceptible d'être disposé suivant un parcours de type zig-zag sensiblement plan. Ceci semble être le cas par exemple du proton méthylénique à champ fort du composé IX. D'autre part les résultats INDOR corroborent l'identité de signes des constantes de couplage 3J et 4J [7]. L'attribution complète des déplacements chimiques protoniques figure dans le Tableau 1. En ce qui concerne la résonance du carbone, sept signaux $\underline{\text{CH}}$ sont différenciés dans IX et X. La comparaison des

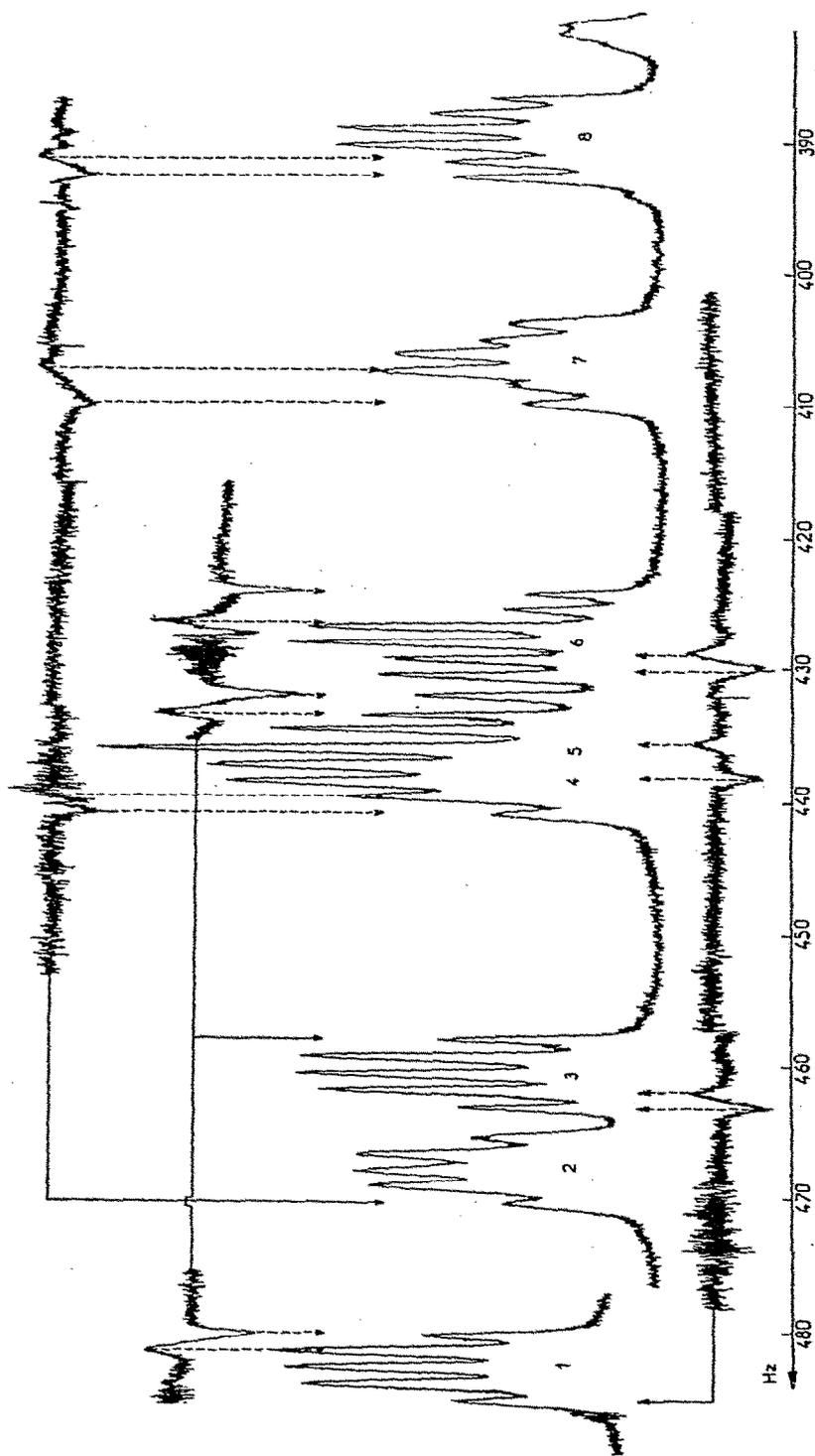


Fig. 3. Spectre, enregistré à 100 MHz, des protons cyclopentadiényliques du ferrocène IX et expériences d'INDOR. La flèche en trait plein repère la transition observée et les flèches en pointillés les transitions irradiées connectées à la transition observée.

dédoubléments résiduels J_R correspondant à plusieurs expériences de découplage partiel permet d'établir, pour une irradiation située vers les écrans protoniques faibles, le classement suivant des transitions ^{13}C et l'attribution qui lui est associée:

$$J_R(68.0)(c) < J_R(70.1)(b) < J_R(72.4) \simeq J_R(72.0)(2C)(c', b', d) < \\ J_R(66.4)(d', a) \simeq J_R(69.6) < J_R(73.2)(a')$$

On remarque que les déplacements chimiques des protons cycliques du composé IX encadrent les résonances correspondantes du composé VIII. Ainsi aux valeurs moyennes $\bar{\delta}_{ij} = \frac{1}{2}(\delta_i + \delta_j)$ mesurées dans IX correspondent les valeurs $\delta_{ij} = \delta_i = \delta_j$ de VIII (en ppm): $\bar{\delta}_{ij}$ (IX): $\bar{\delta}_{ad} = 4.53$; $\bar{\delta}_{bc} = 3.99$; $\bar{\delta}_{a'd'} = 4.81$; $\bar{\delta}_{b'c'} = 4.32$; δ_{ij} (VIII): $\delta_{ad} = 4.58$; $\delta_{bc} = 4.0$; $\delta_{a'd'} = 4.81$; $\delta_{b'c'} = 4.34$.

Les attributions partielles réalisées par découplage sélectif montrent qu'un comportement analogue semble vérifié en résonance de ^{13}C . Dans cette hypothèse les déplacements chimiques doivent être associés sur les bases suivantes:

$$\bar{\delta}_{ij} \text{ (IX): } \bar{\delta}_{b,c} = \frac{1}{2}(68.0 + 70.1) = 69.0; \bar{\delta}_{a'd'} = \frac{1}{2}(73.2 + 66.4) = 69.8; \delta_{ij} \text{ (VIII): } \\ \delta_{b,c} = 69.0; \delta_{a'd'} = 70.0. \\ \bar{\delta}_{ij} \text{ (IX): } \bar{\delta}_{b'c'} = \frac{1}{2}(72.0 + 72.4) = 72.2; \bar{\delta}_{ad} = \frac{1}{2}(69.6 + 72.0) = 70.8; \delta_{ij} \text{ (VIII): } \\ \delta_{b'c'} = 72.4; \delta_{ad} = 70.8.$$

Il devient ainsi possible de compléter l'interprétation des spectres ^{13}C comme il est proposé dans le Tableau 1. On peut d'ailleurs remarquer que cette attribution rend les déplacements chimiques ^{13}CH des cycles A et B de VIII très voisins des paramètres correspondants identifiés par découplage partiel dans le composé III.

La chiralité centrée sur l'atome de titane [8] dans le composé XV est aussi à l'origine d'une non équivalence des atomes d'hydrogène cyclopentadiényles situés en α et en β du substituant méthyle. L'étude de la multiplicité et des intensités des transitions permet d'identifier les quatre protons cycliques (Tableau 2). Le couplages 3J et 4J sont voisins de 3.0 Hz et 2.2 Hz respectivement. Par ailleurs un couplage de l'ordre de 0.7 Hz impliquant le méthyle est observable pour l'un des atomes d'hydrogène *ortho* ($\delta = 5.93$ ppm) (le spectre du second proton *ortho* est presque totalement masqué par la raie du cycle B). L'analyse du spectre ^{13}C est compliquée par la présence des carbones benzéniques dont la résonance, en série du titanocène, se situe au voisinage de celle dans des carbones cyclopentadiényles (Tableau 2). Les déplacements chimiques des protons benzéniques sont par contre plus élevés et des expériences de découplage partiel peuvent être réalisées. Le couplage $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ de type benzénique ($\simeq 160$ Hz) n'étant que peu inférieur aux couplages $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ du noyau A ($\simeq 175$ Hz) une irradiation vers les écrans protoniques élevés laisse subsister des couplages résiduels plus importants dans le cas des carbones benzéniques qui sont ainsi identifiés [6]. Compte tenu de la proximité des résonances protoniques les résultats relatifs aux carbones du cycle A eux-mêmes sont plus difficiles à interpréter et l'attribution proposée dans le Tableau 2 reste incertaine.

Les couplages $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ sont caractéristiques du noyau cyclopentadiényle que complexé; ils restent de l'ordre de 175 à 180 Hz que le métal soit Ti ou Fe.

TABLEAU 2
DERIVES DU TITANOCENE

Composé	^1H ou ^{13}C	Ligands $h^5\text{-Cp}$ C-substitués (S) et CH des cycles (A ou B)	Ligands σ liés Pont triméthylène et substituants de $h^5\text{-Cp}$
XI	^1H ^{13}C	6.51 120	
XII	^1H ^{13}C	(A, B) 6.45, 6.55 (S) 127.2 (A, B) 120.3; 123.0	(l) \approx 2.62 (m) \approx 2.30 (l) 26.5; (m) 27.5
XIII ^a	^1H ^{13}C	6.44; \approx 6.5 (2H); 6.52; 6.56 (2H); 6.61; 6.64 (S, A) 132.2; (S, B) 127.9 (A et B) 115.4; 116.8; 121.3; 121.6; 123.5; 123.7; 123.9	(l) 2.63; (m(A)) 2.16; (m(B)) 2.30 (n(A)) 2.44; (n(B)) 2.94; (o) 1.28 (l) 32.2; (m) 35.6; (n) 25.1 (o) 23.0
XIV	^1H ^{13}C	(A) (a) 6.71; (b) 6.56; (c) 6.30; (d) 6.00 (B) 6.42 (A) 115.4; 117.9; 119.2; 122.0 (B) 119.6 (A) (a) 6.18; (b) 6.02; (c) 6.29	(l) 4.4; (q) 1.58; (n, o, p) \approx 7.2-7.3 (l) 40.8; (n) 21.8; (m) 145.3 (n) 128.5; (o) 128.0; (p) 126.4 (l) 2.18; (o) 6.92; (p) 6.66; (q) 2.11
XV ^b	^1H ^{13}C	(d) 5.93 (B) 6.19 (S, A) 132.6 (A) (b) 121.8; (c) 115.6; (a, d) 121.1-109.6 (B) 117.2	(l) 15.6; (m) 168.5; (o) 128.5; (p) 119.7; (q) 18.4

^a Constantes de couplage (Hz): $lm(A)$ 10.9; $lm(B)$ 3.0; $m(A)m(B)$ -14.5; $m(A)n(A)$ 11.6; $m(A)n(B)$ 3.0; $m(B)n(A)$ 3.2; $m(B)n(B)$ 6.0; $n(A)n(B)$ -15.3; lo 7.0. ^b Constante de couplage (Hz): op 7.2.

Cette valeur doit être comparée à la valeur de 157 Hz déterminée dans l'anion cyclopentadiényle [4,9,10].

(2). Diastéréotopie des protons et carbones des substituants

Les spectres protoniques des chaînes latérales où des ponts sont susceptibles de renseigner sur les conformations privilégiées du système. Ces spectres sont souvent complexes notamment lorsque la présence de carbones asymétriques entraîne une diastéréotopie pour les protons méthyléniques. Ainsi le spectre du substituant $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ de IV est de type $ABXY_3$; les couplages J_{AY} et J_{BY} étant nuls on analyse facilement la partie méthylénique AB par sous-spectres.

Le spectre du composé ponté VIII fait apparaître une équivalence fortuite des quatre protons méthyléniques [11]. Cette équivalence est progressivement levée en introduisant des quantités croissantes du complexe de terre rare $\text{Eu}(\text{fod})_3$ et le spectre méthylénique devient de type $AA'BB'$; $|\nu_A - \nu_B|$ est voisin de 0.2 ppm dans les conditions indiquées précédemment et le centre gravité $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$ subit un déplacement paramagnétique, ($\Delta\delta = 1.55$ ppm), beaucoup plus important que celui des protons cycliques (voir partie 1).

Dans les composés IX et X l'introduction d'un méthyle sur le motif en pont rend anisochrones les protons méthyléniques. Ces protons constituent, dans le cas de IX, la partie AB d'un système $ABXY_3$. Dans le cas du composé X, l'allure spectrale est plus complexe ($ABCY_3$) car la partie AB , la plus fortement

couplée, est constituée par le proton méthine et l'un des protons méthyléniques; de nombreuses transitions restent dégénérées à 100 MHz. Le découplage du méthyle réalisé à 250 MHz fournit un spectre *ABX* ($\nu_A - \nu_B = 12.8$ Hz) analysable par sous-spectres et on vérifie que J_{AX} et J_{BX} sont de signes contraires. Les paramètres des composés IX et X ainsi obtenus ont été améliorés par itération sur calculatrice (Tableau 1).

Dans le cas du titanocène XIII le spectre *ABCDEX*₃ de la chaîne en pont est très complexe à 60 MHz. Il se simplifie à 250 MHz et une analyse par calculatrice conduit aux paramètres rassemblés dans le Tableau 2.

On remarque enfin que la diastéréotopie susceptible d'être introduite par l'atome de titane chiral de XV n'est pas décelable au niveau des hydrogènes aromatiques et des méthyles du substituant OAr.

Les déplacements chimiques ¹³C ont été identifiés en tenant compte des multiplicités et des effets de substituants déterminés en série aliphatique [3,12, 13]. Ainsi l'attribution des carbones m et n en pont dans le composé XIII repose sur l'effet d'une substitution méthylée sur la chaîne du composé XII; le groupe méthyle introduit un incrément paramagnétique en α (m) et faiblement diamagnétique en β (n).

Discussion

La substitution par un groupement CH₂X différencie peu les protons cyclopentadiényliques situés en α et β du substituant (I, III). Par contre les carbones correspondants sont séparés. De même les atomes de carbones CH du motif condensé de VI et VII sont distincts alors que le spectre protonique ne comporte que deux déplacements chimiques différents. Remarquons aussi que l'équivalence fortuite des deux méthylènes de la chaîne en pont dans VIII [11] est levée en résonance de ¹³C ou l'on observe deux raies C distantes de 12.4 ppm.

Il a été montré que dans les systèmes pontés les protons cycliques sont plus différenciés lorsque la chaîne devient trop courte pour permettre des oscillations rotatoires importantes [11]. Ce phénomène ne semble que faiblement traduit par les déplacements chimiques ¹³C. En effet les carbones du cycle A peu distincts dans III le restent relativement peu dans le composé ponté VIII. La discrimination des protons α et β introduite par les substituants en pont a été discutée. Il a été montré que l'introduction d'un pont à 3 carbones s'accompagne d'une légère inclinaison mutuelle des cycles [14]; cependant cette déformation n'est vraisemblablement pas à l'origine des écarts $\Delta\delta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha} - \delta_{\beta}$ observés, car elle laisse l'atome de fer sensiblement équidistant des carbones des deux noyaux [14-16]. On a également invoqué les effets d'une altération de la géométrie de la molécule sur l'hybridation des orbitales du fer. La modification provoquée par le pontage conduirait à l'apparition d'orbitales hydrides contenant trois paires d'électrons non liants et entraînerait une distribution non symétrique de la densité électronique dans le volume compris entre les deux cycles [11]. A cet égard on doit cependant remarquer que, pour une inclinaison très voisine des cycles, l'écart $\Delta\delta_{\alpha\beta}$ est beaucoup plus important dans la [3]ferrocenophanone-1 (VIII) ($\Delta\delta = 0.58$ ppm) que dans le [3]ferrocenophane ($\Delta\delta \approx 0.15$ ppm dans C₆H₆) [11]. Nous pensons donc qu'une grande part de l'écart de déplacement chimique introduit au niveau des protons α et β par un pont à 3 carbones est

imputable aux effets d'atomes voisins. Du fait de la rotation rapide autour de l'axe du motif ferrocénylé dans le composé III, les effets d'anisotropie et de champ électrique, du carbonyle notamment, sont en moyenne égaux au niveau des protons du cycle A et $\delta_a \equiv \delta_b \approx \delta_c \approx 4.05$ ppm. Par contre, la rotation étant bloquée dans le composé VIII les effets d'atomes voisins deviennent différents sur les protons du cycle A en α et β et un déplacement paramagnétique important des protons α intervient: $\delta_a \equiv \delta_b = 4.58$ ppm. Ce déplacement résulte d'ailleurs de la moyenne des effets ressentis dans les deux conformations du pont, effets dont l'ordre de grandeur est fourni par les résultats relatifs au composé IX. Il est possible d'autre part que le non-parallélisme des cycles introduise des interactions mutuelles différentes au niveau des atomes en α et β . Les contributions d'atomes voisins interviennent aussi en résonance de ^{13}C mais elles apparaissent relativement faibles [13]. A géométrie identique les effets de champ électrique sont d'ailleurs opposés à ceux observés pour ^1H . L'interprétation proposée expliquerait donc la faible importance relative de l'effet de pont sur les déplacements chimiques ^{13}C .

La différenciation des groupes diastéréotopes sous l'influence d'un carbone chiral apparaît plus manifeste en résonance de ^{13}C qu'en résonance protonique: ainsi le motif $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{X}$, qui ne rend pas anisochrones les protons cycliques, sépare 3 raies ^{13}C dans le composé IV. L'éloignement du carbone asymétrique réduit cette non équivalence (composé V).

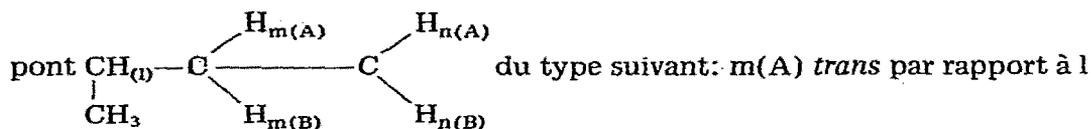
La diastéréotopie créée par la chiralité centro-métallée sur l'atome de titane apparaît nettement en résonance de ^{13}C et en résonance protonique pour le composé XV. Toutefois sa manifestation est plutôt moins importante que celle qui résulte de la présence d'un greffon carboné chiral sur l'un des cycles (composé XIV).

Les paramètres obtenus par analyse des spectres protoniques des substituants mettent en évidence de fortes préférences conformationnelles. Ceci peut être le cas même lorsque la mobilité n'est pas entravée par une disposition en pont. Ainsi les couplages $^3J = 9.3$ et 4.8 Hz impliquant les protons méthyléniques du composé IV traduisent des dispositions à prédominance respectivement *trans* et *gauche* de chacun des hydrogènes de CH_2 par rapport à l'hydrogène du groupe méthine.

Le déséquilibre des populations conformationnelles est particulièrement important dans le composé ponté IX caractérisé par les couplages $J_{AX} = ^3J_{I(A)m} = 13.0$ Hz et $J_{BX} = ^3J_{I(B)m} = 4.2$ Hz. Le proton méthylénique à champs forts, I(A), est donc disposé préférentiellement en *trans* par rapport au proton méthine, ce qui correspond à un éloignement maximum du méthyle et du motif ferrocène. Un basculement latéral du pont placerait le proton méthine dans une disposition *gauche* vis à vis des protons méthyléniques I(A) et I(B) et rapprocherait le méthyle du squelette ferrocène; une telle conformation se révèle très peu probable. En l'absence de substituant méthyle (composé VIII) un même basculement latéral du pont entraîne une interconversion de deux conformations identiques donc équiprobables; l'existence, révélée par le complexe de terre rare, d'un spectre $AA'BB'$ du système méthylénique confirme la flexibilité conformationnelle du pont. Dans cette hypothèse les déplacements chimiques des protons et carbones cyclopentadiényliques de VIII correspondent donc à la moyenne entre les déplacements chimiques de deux conformations du même type de la con-

formation privilégiée présentée par le composé IX. Cette interprétation explique le fait que les paramètres $\delta(\text{H})$ et $\delta(^{13}\text{C})$ de VIII sont intermédiaires entre les paramètres correspondants de IX; les effets propres au groupement méthyle se font peu sentir au niveau des atomes cycliques en raison de l'éloignement mutuel. Le spectre du composé X s'interprète, de façon analogue, par la prédominance d'une conformation dans laquelle le proton méthine se place en *trans* de l'un des hydrogènes de CH_2 et en *gauche* de l'autre; le méthyle se situe alors du côté opposé au carbonyle. Cependant les valeurs de $J_{\text{Im(A)}} J_{\text{Im(B)}}$ et $\delta_a - \delta_b$, par exemple, indiquent un déséquilibre conformationnel probablement un peu moins important que dans le cas du composé IX. L'ensemble des résultats caractérise une structure alternée pour les carbones tétraédriques et exclut donc une déformation angulaire notable sous l'effet des contraintes stériques imposées par le pont, la distorsion devient par contre importante dans le cas d'un pont à 2 carbones et un angle dièdre de 26° seulement a été déterminé à l'état cristallin dans le tétraméthyléthylèneferrocène [16].

La substitution méthylée privilégie aussi une conformation du pont méthylénique en série titanocène (composés XII et XIII). Le proton du méthine a tendance à adopter une conformation du type *trans-gauche* par rapport au méthylène voisin aux dépens d'une conformation *gauche-gauche*. Les paramètres rassemblés dans le Tableau 2 caractérisent une conformation prédominante du



et $n(A)$, *gauche* par rapport à $n(B)$; $m(B)$ *gauche* par rapport à l à $n(A)$ et à $n(B)$. Un basculement du pont conduirait à une conformation du type: $m(A)$ *gauche* par rapport à l , $n(A)$ et $n(B)$; $m(B)$ *gauche* par rapport à l et $n(A)$, *trans* par rapport à $n(B)$. La valeur de $J_{m(B)n(B)}$, relativement élevée, et différente de celle de $J_{m(B)n(A)}$ indique vraisemblablement la participation de cette seconde conformation bien qu'une légère déformation du pont par rapport à la structure alternée ne soit pas exclue.

Partie expérimentale

Les spectres protoniques ont été enregistrés à 60 MHz (VARIAN A 60 A) ou 100 MHz (VARIAN XL 100-12). Les spectres des composés X et XIII ont aussi été obtenus à 250 MHz (CAMECA RMN 250). Les spectres ^{13}C ont été enregistrés à 25, 18 MHz (VARIAN XL 100-12 avec transformation de Fourier). Dans ce cas la gamme spectrale étudiée est généralement de 5000 Hz et la résolution atteinte est de 1.25 Hz (calculatrice 16 K). Les échantillons ont été étudiés en solution dans CDCl_3 . Dans certains cas une faible quantité de réactif de relaxation $\text{Cr}(\text{acac})_3$, a été ajoutée afin d'améliorer l'intensité relative des carbones dépourvus de proton. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les produits ont été étudiés dans CDCl_3 . Certains paramètres RMN des composés II et VIII [4,17] et du composé XI [18-20] ont été publiés antérieurement.

La synthèse des complexes de la série du titanocène a été publiée [2,21].

Rémerciements

Nous remercions Mme Mabon de sa collaboration à l'obtention des spectres ^1H et ^{13}C . Les spectres ^1H à 250 MHz sont dus à l'obligeance de M Tassin et Mme Hajdukovic (société CAMECA). Les complexes de la série du titanocène nous ont été aimablement fournis par MM. C. Moïse et A. Dormond.

Bibliographie

- 1 A.N. Nesmeyanov, G.B. Shul'pin, L.A. Fedorov, P.V. Petrovsky et M.I. Rybinskaya, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 429.
- 2 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) C13.
- 3 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press; New-York, N.Y., 1972.
- 4 K.L. Rinehart, D.E. Bublitz et D.H. Gustafson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 970.
- 5 R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 3845.
- 6 K.G.R. Pachler, *J. Magn. Res.*, **7** (1972) 442.
- 7 M.I. Levenberg et J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2634.
- 8 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257.
- 9 H. Spiesscke et W.G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 468.
- 10 R.W. Creceley, K.M. Creceley et J.H. Goldstein, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 252.
- 11 T.H. Barr et W.E. Watts, *Tetrahedron*, **24** (1968) 6111.
- 12 G.C. Levy et G.L. Nelson, *^{13}C NMR for Organic Chemists*, Wiley—Interscience, 1972.
- 13 G.J. Martin, S. Odier et M.L. Martin, *Org. Magn. Res.*, sous presse.
- 14 N.D. Jones, R.E. Marsh et J.H. Richards, *Acta Crystallogr.*, **19** (1965) 330.
- 15 I.C. Paul, *Chem. Commun.*, (1966) 377.
- 16 M.B. Laing et K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, **19** (1965) 373.
- 17 G.C. Levy, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3709.
- 18 A. Glivicky et J.D. McCowan, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 2609.
- 19 L.F. Farnell, E.W. Randall et E. Rosenberg, *Chem. Commun.*, (1971) 1078.
- 20 A.N. Nesmeyanov, E.I. Fedin, L.A. Fedorov et P.V. Petrovskii, *Zh. Struktur. Khim.*, **13** (1972) 1033.
- 21 A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **280** (1975) 477.