

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 171–178
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES OPTIQUEMENT ACTIFS DU TITANOCENE PRESENTANT DES LIGANDS $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$ CHIRAUX

J.C. LEBLANC, C. MOISE et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Polarographie Organique Associé au C.N.R.S. (LA 33), Faculté des Sciences, 6,
 Boulevard Gabriel 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 19 juillet 1977)

Summary

Two new series of titanocene complexes have been resolved. The first example has two centers of chirality: one is located on an asymmetric carbon attached to a cyclopentadienyl ring, and the other is the metallic atom [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}^*\text{HMePhTi}^*(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$]. In the second example, each π -bonded ligand has one asymmetric center [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMePh})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$].

The principle of the method of resolution is identical to that of the method used for complexes with one chiral center on the metallic atom: combination with an active alcohol and stereospecific breaking of the Ti—OR linkage which has been formed.

The optically active complexes isolated have the advantage of being made to maintain their optical activity during a catalytic process or after reduction to titanium(III) compounds.

Circular dichroism curves are discussed.

Résumé

Deux nouvelles séries de complexes dérivés du titanocène ont pu être dédoublées. Le premier exemple présente deux centres de chiralité: l'un est un carbone asymétrique greffé sur l'un des cycles cyclopentadiényles, l'autre est l'atome métallique [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMePhTi}^*(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$]. Dans le second exemple, chaque ligand π lié porte un centre d'asymétrie [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMePh})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$].

La méthode de dédoublement est analogue à celle utilisée pour les complexes présentant un seul centre chiral sur l'atome métallique: combinaison avec un alcool actif, puis rupture stéréospécifique de la liaison Ti—OR formée.

Les complexes actifs obtenus présentent l'avantage de pouvoir conserver l'activité optique au cours d'un acte catalytique ou après réduction en dérivé du titane(III)

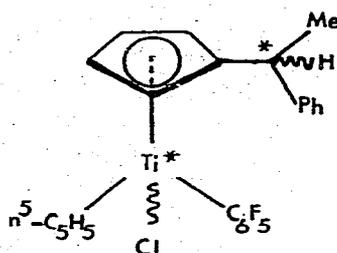
Discussion des courbes de dichroïsme circulaire.

Introduction

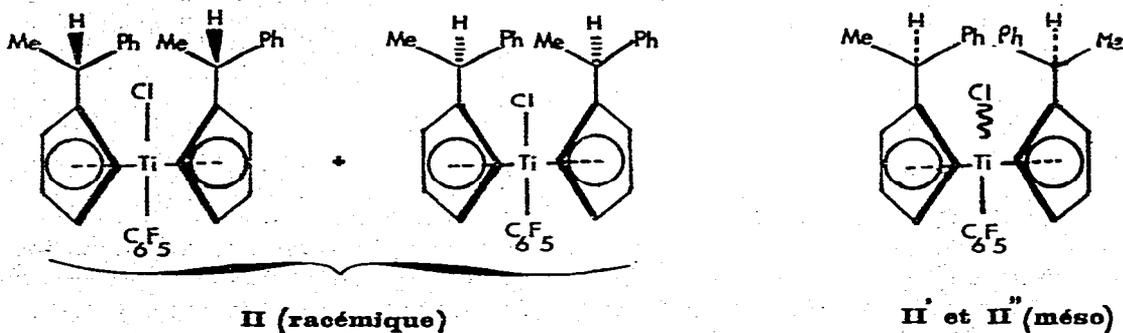
Nous avons montré récemment que les halogénures de titanocène présentant une chiralité centrée sur l'atome de titane pouvaient être dédoublés en utilisant successivement: une combinaison avec un alcool actif R^*OH qui entraîne une racémisation (éq. 1), puis, après séparation des diastéréoisomères une régénération du complexe chloré par coupure stéréospécifique de la liaison $Ti-OR^*$ sous l'action de HCl (éq. 2).



Ce mémoire étudie l'utilisation de la même méthode de dédoublement pour deux autres types de complexes du titanocène: (i) les complexes diastéréoisomères I et I' qui présentent, outre la chiralité centro-métallée, un deuxième centre chiral sur un cycle π -lié, et (ii) le complexe racémique II pour lequel les substituants des ligands cyclopentadiényles sont seuls responsables de l'activité optique.



I et I'



II (racémique)

II' et II'' (mésos)

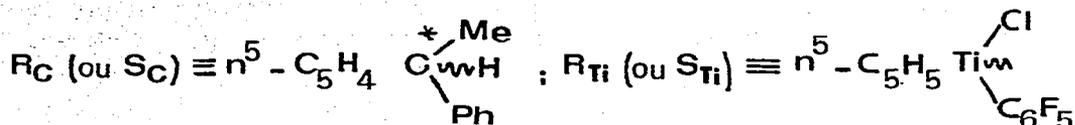
Le dédoublement de ces racémiques présente un intérêt spécifique pour l'utilisation éventuelle en catalyse asymétrique puisque l'activité optique sera conservée au cours d'un acte catalytique concernant l'atome métallique.

Résultats et discussion

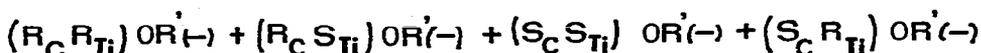
Complexes I et I'

Nous désignerons schématiquement par R_C et R_{Ti} (ou S_C et S_{Ti}) les deux élé-

ments chiraux de ces complexes, soit:



La réaction de substitution 1 entraîne une racémisation au niveau de l'atome de titane [1]. La combinaison à un alcool actif HOR'(-) du diastéréoisomère I, du diastéréoisomère I', ou du mélange I + I' conduit donc, dans tous les cas, à quatre espèces $\eta^5 - C_5H_5 - \eta^5 - C_5H_4 - C^*HMePhTi(C_6F_5)OR'(-)$ de configurations respectives:



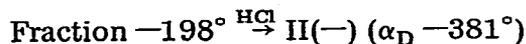
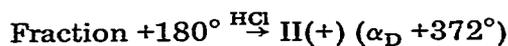
Après séparation chromatographique de ces quatre complexes, la réaction de régénération 2 doit permettre en principe l'isolement des quatre formes actives $R_C R_{Ti}$, $R_C S_{Ti}$, $S_C S_{Ti}$ et $S_C R_{Ti}$ des complexes I et I'. Nous avons utilisé comme agent de dédoublement l'alcool PhCHEtCH₂OH(-); la séparation chromatographique du brut issu de la réaction 1 donne, en fait, deux fractions. La première contient une seule forme diastéréoisomère lévogyre ($\alpha_D -10^\circ$). La deuxième fraction (dextrogyre) contient les trois autres formes attendues qui n'ont pu être séparées à ce stade mais qui sont facilement décelables par RMN.

Le traitement par HCl (réaction 2) de la fraction lévogyre donne un dérivé chloré lévogyre I(-) (F. 155°C). La même réaction, conduite sur la deuxième fraction, permet d'isoler le dérivé chloré I(+) (F. 155°C) et le mélange racémique: I'(+) + I'(-).

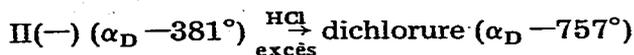
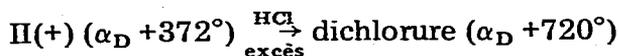
Complexes II

L'action du complexe chloré racémique II sur l'alcool PhCH(C₂H₅)CH₂OH(+) donne théoriquement le mélange des deux diastéréoisomères $(R_C R_C)OR'(+) + (S_C S_C)OR'(+) *$. Nous avons bien isolé deux fractions, l'une dextrogyre ($\alpha_D +180^\circ$), l'autre lévogyre ($\alpha_D -198^\circ$).

La coupure sélective par action ménagée de HCl sur chacune de ces fractions conduit aux deux monochlorures énantiomères, selon:



Si on traite les deux énantiomères monochlorés par un excès d'acide chlorhydrique, il y a rupture de la liaison titane-C₆F₅ et on isole les dichlorures de titanocène énantiomères $(R_C)_2TiCl_2$ et $(S_C)_2TiCl_2$:



* Les symboles R_C et S_C ont ici la même signification que celle indiquée plus haut.

Nous avons pu établir récemment que les 2 carbones asymétriques du dichlorure dextrogyre possèdent la configuration R_C [2,3]. Ce résultat impose donc les configurations absolues des deux énantiomères monochlorés II(+) et II(-), soit:



Nous avons également traité les deux monochlorures II' et II'' (*méso*) par l'alcool $\text{PhCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}(+)$.

Chacun des monochlorures donne un mélange des deux complexes attendus pour une réaction entraînant une racémisation. Ces deux complexes alcoyloxylés apparaissent normalement en quantités équivalentes dans chacun des cas et sont tous les deux légèrement lévogyres.

Propriétés chiroptiques

Les courbes de dichroïsme circulaire * des divers complexes optiquement actifs isolés sont représentés sur les Figures 1 à 3.

Ces courbes doivent être discutées parallèlement avec celles qui ont été obtenues antérieurement pour les complexes $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$, $\eta^5\text{-Cp}_0\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{PhTi}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$, $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OCH}_2\text{CHMePh}$ et $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{PhTi}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OCH}_2\text{CHEtPh}$ et qui ne portaient pas de centre asymétrique sur le substituant de l'anneau cyclopentadiényle [1].

La discussion doit également prendre en considération l'analyse théorique et expérimentale des spectres d'absorption des composés $\eta^5\text{-Cp}_2\text{TiCl}_2$, $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})\text{Cl}$ et $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$ qui a été faite récemment dans la région 650–200 nm [4].

Les informations structurales apportées par les courbes de dichroïsme apparaissent limitées. Quelques points méritent cependant d'être signalés:

(a) Pour les complexes du type $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OR}$ qui ne portent pas de ligand Cl, on n'observe pas de dichroïsme appréciable au-delà de 500 nm. Pour les complexes qui présentent une liaison Ti—Cl, une bande d'intensité moyenne apparaît toujours dans cette région.

Cette différenciation entre les complexes qui présentent une liaison Ti—O et ceux qui présentent une liaison Ti—Cl peut sans doute être rapprochée du résultat théorique qui indique que, pour cette zone, l'intervention des orbitales de l'atome d'oxygène est peu importante dans la transition [5].

(b) Dans la zone comprise entre 450 et 300 nm, l'intensité du dichroïsme apparaît plus importante pour les complexes qui portent une chiralité centro-

* Nous désignerons par Cp* le reste $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMePh}$.

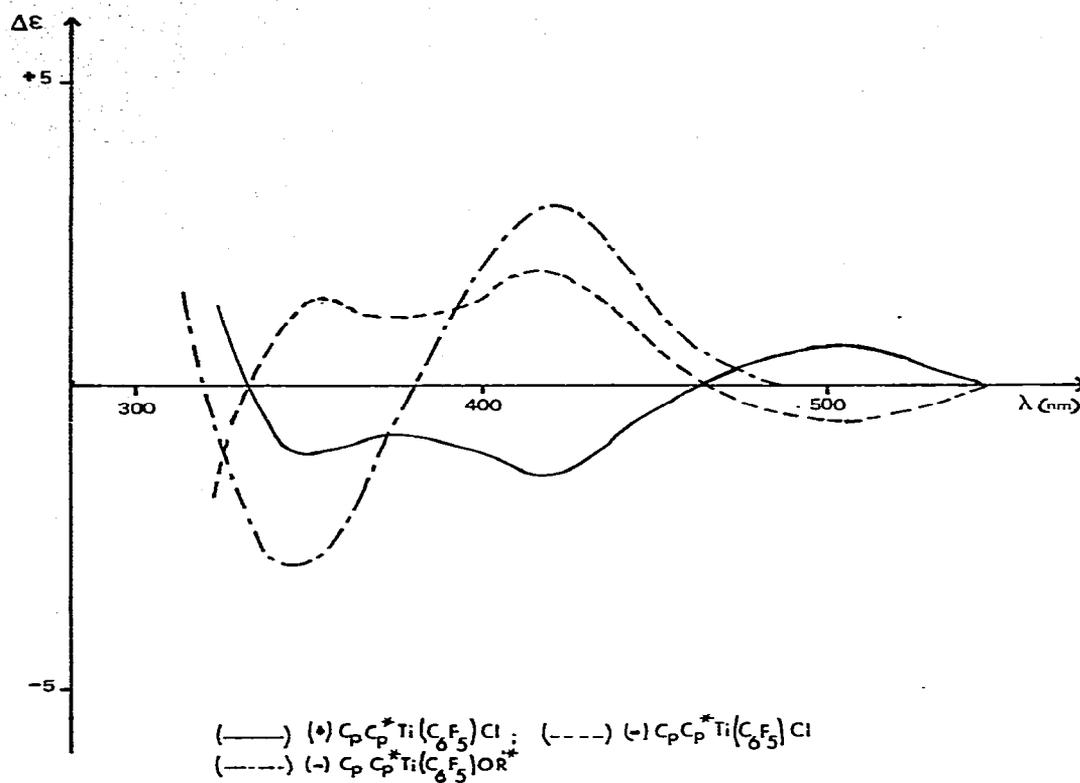


Fig. 1. Courbes de dichroïsme circulaire.

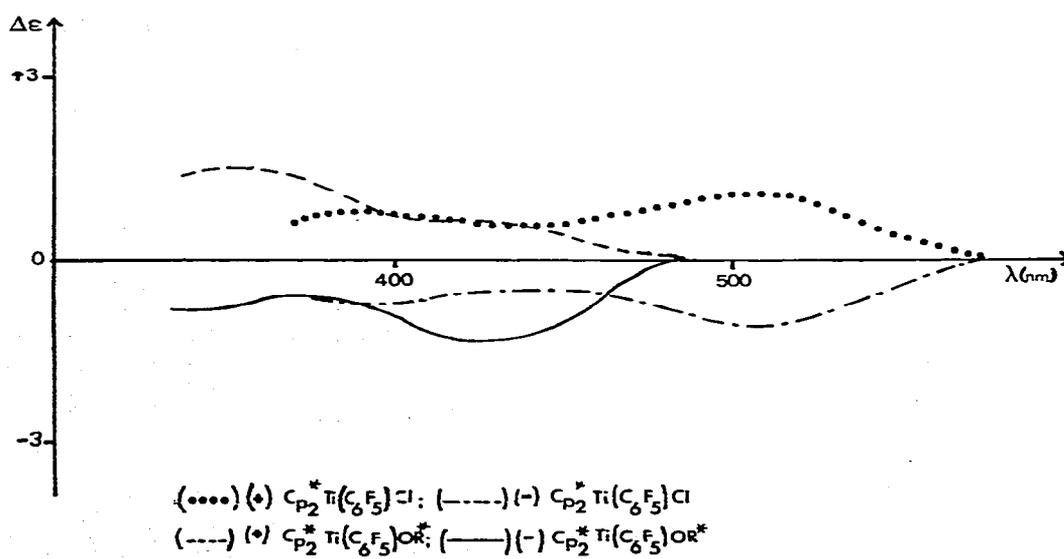


Fig. 2. Courbes de dichroïsme circulaire.

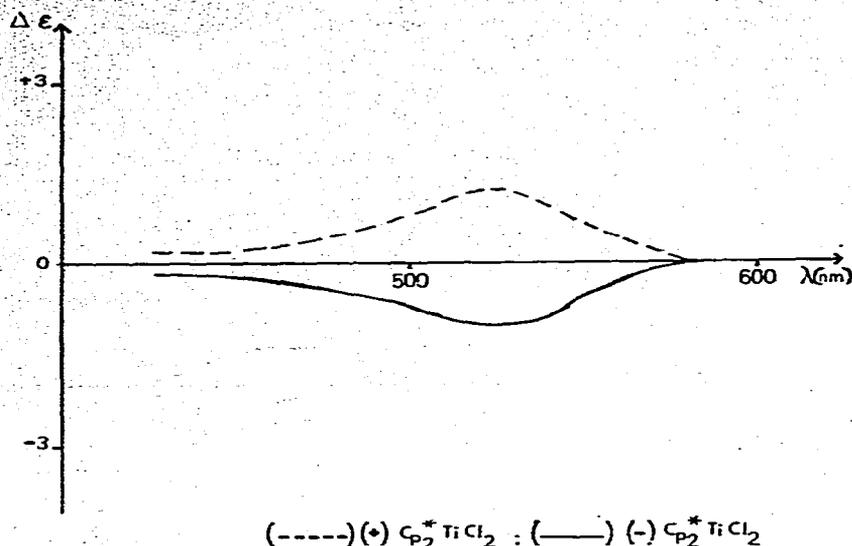


Fig. 3. Courbes de dichroïsme circulaire.

métallée que pour les complexes où le chromophore est "localement symétrique". Cette remarque est valable pour les dérivés monochlorés et pour les dérivés alcoyloxylés.

(c) Il est remarquable de noter que la morphologie générale des courbes reportées précédemment [1] pour les deux complexes $\eta^5-Cp-\eta^5-C_5H_4CMe_3Ti^*(C_6F_5)Cl$ et $\eta^5-Cp-\eta^5-C_5H_4CMe_2PhTi^*(C_6F_5)Cl$ d'une part et celle rapportée ici pour $\eta^5-Cp-\eta^5-C_5H_4C^*HMePhTi^*(C_6F_5)Cl$ diffère fondamentalement. On observe, en effet, dans ce dernier cas une inversion de signe du dichroïsme contrairement aux autres complexes pour lesquels il reste invariant dans le domaine 350–550 nm. Cette remarque rend aléatoire toute tentative de corrélation de configuration entre les deux types de complexes pour ce qui concerne la chiralité au niveau de l'atome de titane puisqu'il semble a priori difficile de définir la zone qui caractérise cette chiralité.

Conclusion

La réaction de dédoublement des complexes du titanocène qui utilise au stade final la rupture stéréospécifique d'une liaison Ti—O par l'acide chlorhydrique, déjà signalée pour des complexes à chiralité centro-métallée, reste applicable aux complexes présentant un carbone asymétrique sur un ou des ligands cyclopentadiényles. Les complexes optiquement actifs sont susceptibles d'être utilisés en catalyse asymétrique puisque l'on sait que le dichlorure de titanocène ainsi que son dérivé dicarbonylé $[(\eta^5-Cp)_2Ti(CO)_2]$ sont eux-mêmes des catalyseurs d'hydrogénation [6].

Partie expérimentale

Les complexes I (F. 163°C) et I' (F. 125°C), II (F. 132°C), II' (F. 195°C) et II'' (F. 172°C) sont préparés selon [2] et [3]. Les dérivés alcoyloxylés décrits

sont obtenus au départ de phényl-2 butanol-1 lévogyre et dextrogyre de puretés optiques respectives de 87 et 94%. Les courbes de dichroïsme sont relevées dans le dioxanne (c 1 g/l). Les spectres RMN sont enregistrés à partir d'échantillons dissous dans CDCl_3 .

Condensation des complexes monochlorés sur le phényl-2 butanol-1

Au départ des complexes I ou I'. Le sel de sodium (1.5 M) de l'alcool lévogyre (préparé dans le THF avec un excès de Na) est ajouté à -60°C à une mole du complexe I (ou I' ou du mélange I + I') dissous dans le THF. La solution est ramenée à température ordinaire et agitée pendant 1 h. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par le minimum de benzène, filtré puis chromatographié sur couche mince préparative (éther/hexane 20/80). On isole ainsi 2 fractions qui après extraction au benzène et évaporation présentent les caractéristiques suivantes: (a) Fraction de tête: huile. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -10^\circ$ (c 0.2; benzène). RMN: Cp 5.75 s(5); OCH_2 4.7 d(2); $\text{CH}_3\text{-CH}$ 1.12 d(3), $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 0.78 t(3), (b) Deuxième fraction: huile. RMN: Cp à 5.85, 5.89 et 5.94. Proportions relatives des 2 fractions: 1/3. Rdt. global: 40%.

Au départ des complexes II, II' et II''. Ces condensations utilisent l'alcool dextrogyre et sont conduites d'une façon identique à celle exposée précédemment.

Les diastéréoisomères alcoyloxylés, issus de II, sont purifiés jusqu'à pouvoir rotatoire constant par des chromatographies successives sur colonne de silice (benzène/hexane 1/1). (a) Fraction de tête: huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +180^\circ$ (c 0.2, benzène), (b) Deuxième fraction: huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -198^\circ$ (c 0.2, benzène). Ces deux fractions présentent des caractéristiques RMN identiques Cp: 6.1 m(1), 5.8 m(3), 5.6 m(4); OCH_2 4.65 d(2); CH_3CH m de 1.4 à 1.1(6).

Les diastéréoisomères (formés en quantité égale) à partir de II' ou II'' sont séparés par CCM préparative (éther/hexane 15/85). (a) Fraction de tête: R_f 0.84. huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -38^\circ$ (c 0.06, benzène). RMN: Cp: 6.15 m(2), 5.7 m(4), 5.4 m(2); $-\text{OCH}_2$: 4.60 d(2); CH_3CH : 1.18 et 1.15 dd(6); CH_3 : 0.75 t(3). (b) Deuxième fraction: R_f 0.73, huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -6^\circ$ (c 0.1, benzène). RMN: Cp: 5.9 m(4), 5.6 m(4); OCH_2 : 4.7 d(2); CH_3CH : 1.4 et 1.27 dd(6); CH_3 : 0.85 t(3).

Coupure sélective de la liaison Ti—O par HCl

Dans tous les cas, le complexe alcoyloxylé est dissous dans le benzène et on ajoute progressivement une solution benzénique d'acide chlorhydrique. L'évolution de la réaction est contrôlée par CCM. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est chromatographié sur couche mince préparative (éther/hexane 20/80). On isole ainsi avec un rendement voisin de 80%: I(−): F. 155°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -164^\circ$ (c 0.2, benzène) et I(+): F. 155°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +140^\circ$ (c 0.15, benzène) ainsi que le racémique I' (F. 125°C). II(+): F. 120°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +372^\circ$ (c 0.15, benzène) et II(−): F. 120°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -381^\circ$ (c 0.17, benzène).

Action de HCl sur II(+) et II(−)

On fait passer un courant d'HCl dans une solution benzénique du complexe monochloré maintenue à température ambiante. Après quelques minutes, la transformation est totale. Le solvant est évaporé et le résidu est lavé par l'hexane. On isole respectivement au départ de II(+) et II(−) les dichlorures: F. 225°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +720^\circ$ (c, 0.04, CHCl_3) et F. 225°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -757^\circ$ (c 0.06, CHCl_3).

Bibliographie.

- 1 J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tiroufflet, *Nouveau Journal de Chimie*, **1** (1977) 211.
- 2 J.C. Leblanc et C. Moise, *J. Organometal. Chem.*, **120** (1976) 65.
- 3 J.C. Leblanc et C. Moise, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 35.
- 4 T. Marry, D. Simon-Leslers, J. Azria et J. Desançon, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, **284** (1977) 967.
- 5 D. Leslars, Thèse, Dijon, 1975.
- 6 M.F. Sloan, A.S. Matlack et D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 4014; K. Sonogashira et N. Nagibara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39** (1966) 1178.