

*Journal of Organometallic Chemistry*, 127 (1977) 153–168  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PROBLEMES DE STEREOCHIMIE DYNAMIQUE EN SERIE DU TITANOCENE

### II \*. STEREOCHIMIE DYNAMIQUE DE REACTIONS D'ECHANGE DE LIGANDS $\sigma$ -LIES

JACK BESANÇON, SIDEN TOP, JEAN TIROUFLET,

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon (France)*

YVES DUSAUSOY, C. LECOMTE et J. PROTAS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie (E.R.A. 162), Faculté des Sciences, Centre de 2e Cycle, case officielle no. 140, 54037 Nancy Cédex (France)*

(Reçu le 8 juillet 1976)

#### Summary

Two ligand exchange reactions at the titanium atom in quasi-tetrahedral titanocene complexes have been studied. The first is substitution of a Cl ligand by an aryloxy group starting from substrates  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{Cl})\text{OPh}$  which have a planar chirality on the Cp' ring. The second is the substitution of one of the aryloxy groups of the complexes  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OPh}')\text{OPh}$  by the action of HCl. In this case, the reaction is generally selective and has a high degree of stereospecificity with retention at the titanium atom. This retention has been established by crystallographic analysis of two suitable substrates: diastereoisomer F. 171°C of  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-(1-Me-3-CHMe}_2\text{C}_5\text{H}_3)](2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})\text{Ti}$  and diastereoisomer F. 134°C of  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-(1-Me-3-CHMe}_2\text{C}_5\text{H}_3)](2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})\text{TiCl}$ .

#### Résumé

Deux réactions d'échange de ligands ont été étudiées au niveau de l'atome de titane sur des complexes quasi-tétrahédriques du titanocène. La première est la substitution d'un ligand Cl par un groupe aryloxy en partant des substrats  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{Cl})\text{OPh}$  qui présentent une chiralité planaire sur le noyau Cp'. La seconde est la substitution de l'un des groupes aryloxy des complexes  $\eta^5\text{-Cp-}\eta^5\text{-Cp}'\text{Ti}(\text{OPh}')\text{OPh}$  sous l'action de HCl. Dans ce cas, la réaction est généralement

\* Pour la partie I voir le réf. 14.

sélective et présente un haut degré de stéréospécificité avec rétention sur l'atome de titane. Cette rétention a été établie par analyse cristallographique sur deux substrats convenables: forme F. 171°C de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})$  et forme F. 134°C de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{Cl}$ .

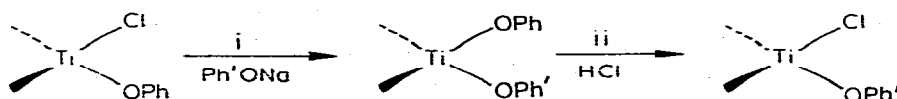
## Introduction

Pour analyser les résultats que nous rapportons dans ce domaine, il apparaît logique de se référer aux mécanismes actuellement proposés pour la substitution des ligands au niveau d'éléments proches du titane, essentiellement le silicium d'une part et les éléments de transition, d'autre part.

Dans la série du silicium, Corriu et Lanneau ont présenté récemment une discussion générale du mécanisme de la substitution des silanes bifonctionnels chiraux sous l'action des réactifs organométalliques [1]. Ils suggèrent deux modes possibles d'attaque: (a) un mécanisme ( $S_N2\text{-Si}$ ), déjà envisagé par Sommer avec entrée axiale du réactif conduisant à une bipyramide trigonale intermédiaire et entraînant classiquement une inversion de configuration; (b) un mécanisme d'attaque frontale perpendiculairement à l'arrête reliant les deux groupes fonctionnels avec entrée équatoriale du nouveau ligand et départ axial de l'un des groupes fonctionnels; ce deuxième mécanisme entraîne une rétention de configuration et présente l'avantage d'expliquer la sélectivité observée dans la réaction.

Dans la série des complexes pseudo-tétraédriques des métaux de transition les mécanismes nettement établis sont encore peu nombreux et ils concernent uniquement les éléments de transition des colonnes VI, VII et VIII. On a observé des racémisations par processus dissociatif, par inversions successives et par pseudo-rotation. Les exemples de réactions stéréospécifiques au niveau du métal apparaissent plus rares, mais on a déjà signalé des inversions de configuration et des rétentions de configurations. Les mécanismes suggérés dans les différents cas ont été discutés dans une revue [2].

Nous discuterons successivement les données stéréochimiques relatives à la réaction de formation du dérivé diaryloxy (réaction i du précédent mémoire [14]) et celles relatives à l'action de HCl sur le complexe diaryloxy (réaction ii).



La désignation des divers complexes est celle qui a été donnée dans le précédent mémoire.

### Réaction conduisant aux complexes $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{OPh}')\text{OPh}$

Le Tableau 1 indique les pourcentages relatifs des divers produits effectivement isolés dans la réaction qui oppose un complexe chloroaryloxy ( $\text{CpCp}'\text{TiClOPh}$ ) à un phénol  $\text{PhrOH}$  soit sous forme de phénate dans le THF soit en présence d'amidure de sodium dans le benzène\*.

On remarquera tout d'abord que le pourcentage des différents produits dépend

\* Une erreur de transcription s'est glissée dans une note préliminaire [12]. Les quelques pourcentages reportés dans cette note se rapportent aux dérivés de la série 1,3 et non aux dérivés de la série 1,2.

de la nature du substrat initial et du réactif utilisé pour introduire le nouveau ligand (PhrONa ou PhrOH + NaNH<sub>2</sub>).

La réaction fournit non seulement les deux composés diaryloxy recherchés (avec en général prépondérance de l'une des formes) mais également, dans de nombreux cas, les complexes diaryloxy symétriques, la forme diastéréoisomère du substrat initial et la paire de diastéréoisomères qui résulte d'un échange du groupe aryloxy initial.

La multiplicité des complexes obtenus peut s'interpréter aussi bien dans l'hypothèse d'un mécanisme associatif que dans l'hypothèse d'un mécanisme dissociatif.

Le mécanisme associatif évoluerait par l'intermédiaire d'un anion complexe à 18 électrons [CpCp'Ti(Cl)OPh<sub>i</sub>OPh<sub>r</sub>]<sup>-</sup> analogue à l'anion [Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>3</sub>]<sup>-</sup> dont la formation a été envisagée par divers auteurs [3].

La formation des espèces mixtes résulterait du simple départ de l'un des ligands.

La formation des autres espèces exigerait une première dissociation préalable, suivie d'une recombinaison avec une entité présente dans la solution et d'un ultime départ. Mais si l'on se réfère au comportement de [Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, l'anion considéré devrait conduire à d'autres entités produites à la suite d'une rupture homolytique initiale [3b].

Le mécanisme dissociatif suppose la formation intermédiaire du cation [CpCp'TiOPh<sub>i</sub>]<sup>+</sup>. Cette formation apparaît très vraisemblable. En effet, on a mis en évidence l'ion [Cp<sub>2</sub>TiCl]<sup>+</sup> par spectrométrie de masse [4] mais surtout Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> se comporte comme un électrolyte 1/1 dans l'éther, le tétrahydrofurane et le diméthoxyéthane [5] et le caractère ionique de la liaison Ti-Cl apparaît également dans les complexes du type Cp<sub>2</sub>Ti(R)Cl, surtout dans les composés où l'encombrement stérique est important, même dans les solvants non polaires [6].

Le mécanisme dissociatif est évidemment compatible avec la diversité constitutionnelle et stéréochimique des complexes obtenus et nous pensons qu'il doit jouer ici un rôle prépondérant. Certains résultats analytiques obtenus en cours de réaction montrent en effet qu'il y a épimérisation préalable du complexe CpCp'Ti(Cl)OPh<sub>i</sub> avant la formation du mélange des complexes diastéréoisomères mixtes CpCp'Ti(OPh<sub>i</sub>)OPh<sub>r</sub>.

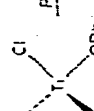
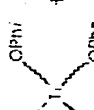
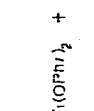
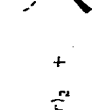

Nous retiendrons seulement quelques résultats qui nous semblent caractéristiques:

- la voie d'accès qui utilise l'action de l'amidure de sodium augmente toujours le pourcentage en produits mixtes.
- le couple de diastéréoisomères CpCp'Ti(Cl)OPh<sub>r</sub>, résultant de l'échange du ligand OP<sub>h</sub><sub>i</sub> par le ligand OP<sub>h</sub><sub>r</sub>, n'apparaît que si le substrat de départ porte le groupe *o*-chlorophénoxy quelle que soit la voie utilisée (phénate ou phénol + amidure de sodium).
- on obtient toujours les complexes diaryloxy (Ibb, Ibb, Icc et Icc) quel que soit le substrat de départ et quel que soit le réactif. En particulier, si l'on oppose Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> à l'*o*-chlorophénol, il est impossible d'arrêter la réaction au stade d'une monosubstitution et on obtient directement le complexe disubstitué.

#### Réaction de HCl sur les complexes diaryloxy

Nous avons étudié cette réaction sur les couples de diastéréoisomères Iab, I'ab,

TABLEAU I

|                         |  | $\xrightarrow{\text{PhrOH}}$ |  | +         |  | +         |  | + |  |
|-------------------------|---|------------------------------|---|-----------|---|-----------|---|---|---|
| <b>NaNH<sub>2</sub></b> | Ia  |                              | Iab + I'ab (20%)  |           | Ibb (35%)   |           | Ibb (35%)   |   | Ia + I'a (23%)  |
|                         | I'a   |                              | Iab + I'ab (35%)  |           | Ibb (38%)   |           | Ibb (38%)   |   | Ia + I'a (5%)   |
|                         | Ib  |                              | Iab + I'ab (34%)  |           | Ibb (32%)   |           | Ibb (32%)   |   |   |
|                         | I'b   |                              | Iab + I'ab (65%)  |           | Ibb (30%)   |           | Ibb (30%)   |   |   |
|                         | IIa   |                              | IIab + II'ab (38%)  |           | Ibb (24%)   |           | Ibb (24%)   |   | IIa + II'a (34%)  |
|                         | II'a  |                              | IIab + II'ab (34%)  |           | Ibb (35%)   |           | Ibb (35%)   |   | IIa + II'a (12%)  |
| IIb                     |   | IIab + II'ab (25%)           |   | Ibb (28%) |   | Ibb (28%) |   |   |   |
| II'b                    |   | IIab + II'ab (48%)           |   | Ibb (29%) |   | Ibb (29%) |   |   |   |
|                         |   |                              | (60%) (40%)   |           |   |           |   |   |   |
| <b>Na</b>               | Ia  |                              | Iab + I'ab (6%)   |           | Ibb (67%)   |           | Ibb (67%)   |   | Ia + I'a (27%)  |
|                         | Ib  |                              | Iab + I'ab (14%)  |           | Ibb (71%)   |           | Ibb (71%)   |   | IIa + II'a (13%)  |
|                         | IIa   |                              | IIab + II'ab (16%)  |           | Ibb (57%)   |           | Ibb (57%)   |   | II'a (35%)  |
|                         | II'a  |                              | IIab + II'ab (8%)   |           | Icc (82%)   |           | Icc (82%)   |   |   |
| <b>NaNH<sub>2</sub></b> | I'a   |                              | Iac + I'ac (18%)  |           | Icc (65%)   |           | Icc (65%)   |   | IIa + II'a (12%)  |
|                         | Ic  |                              | Iac + I'ac (35%)  |           | Icc (75%)   |           | Icc (75%)   |   | IIa + II'a (4%)   |
|                         | I'c   |                              | Iac + I'ac (25%)  |           | Icc (70%)   |           | Icc (70%)   |   | IIc + II'c (14%)  |
|                         |   |                              | (30%) (70%)   |           |   |           |   |   | IIc + II'c (5%)   |
|                         | IIa   |                              | IIac + II'ac (28%)  |           | Icc (60%)   |           | Icc (60%)   |   |   |
|                         | II'a  |                              | IIac + II'ac (32%)  |           | Icc (64%)   |           | Icc (64%)   |   |   |
| IIc                     |   | IIac + II'ac (26%)           |   | Icc (64%) |   | Icc (64%) |   |   |   |
| II'c                    |   | IIac + II'ac (30%)           |   | Icc (60%) |   | Icc (60%) |   |   |   |
|                         |   |                              | (40%) (60%)   |           |   |           |   |   |   |

IIab, II'ab, Iac, I'ac, IIac et II'ac. Les caractéristiques de cette réaction sont légèrement différentes selon les substrats de départ.

Si le substrat de départ porte le ligand *o*-chlorophénoxy, cette réaction a deux caractéristiques nettement marquées:

— elle est totalement sélective: le groupe sortant est toujours le ligand  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$  (Iab  $\rightarrow$  I'b; I'ab  $\rightarrow$  Ib; IIab  $\rightarrow$  II'b; II'ab  $\rightarrow$  IIb);

— elle est stéréospécifique et entraîne une rétention au niveau de l'atome de titane.

Si le substrat de départ ne porte pas le ligand *o*-chlorophénoxy (série ac):

— la sélectivité reste importante: pour les complexes substitués en 1,3 sur le cyclopentadiényle le groupe sortant est exclusivement le ligand  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$ ; pour les complexes substitués en 1,2, on note par contre la formation d'une faible proportion du complexe résultant d'un départ du groupe thymol;

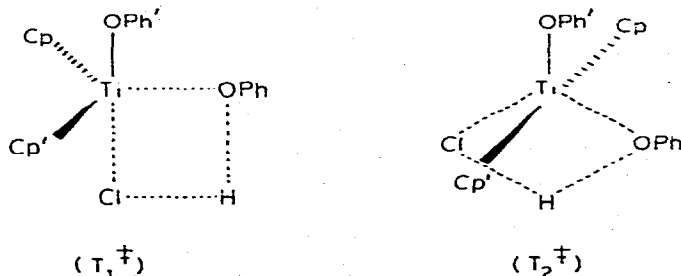
— la stéréospécificité n'est plus totale. Elle reste importante pour les complexes substitués en 1,2, mais apparaît très faible pour la série 1,3 (Tableau 2).

L'interprétation de ces données doit tenir compte essentiellement du phénomène de rétention établi sur les complexes du type ab car il semble raisonnable de postuler le même mécanisme pour les différents complexes diaryloxy.

Un mécanisme dissociatif ne peut interpréter la rétention \*; un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Ti}$  entraînerait une inversion; un mécanisme par attaque frontale pourrait rendre compte, sous certaines réserves, de la rétention mais, compte tenu de la nature du réactif, il semble peu réaliste.

Nous suggérons plutôt que la réaction évolue par l'intermédiaire de l'état de transition  $\text{T}_1^\ddagger$  à quatre centres.

Ce mécanisme fait jouer un rôle essentiel aux interactions entre l'atome d'hydrogène de la molécule d'acide et l'oxygène du groupe aryloxy déplacé. Dans cette hypothèse, la substitution nucléophile du groupe OPh par le ligand Cl apparaît tributaire d'une assistance électrophile de l'hydrogène.



Cette hypothèse rend compte de la sélectivité observée. S'il existe une disparité importante entre les deux groupes aryloxy, c'est le groupe le plus apte à la formation d'une interaction  $\text{O} \cdots \text{H}$  qui sera le groupe sortant exclusif (les deux substituants méthyles du ligand  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$  qui induisent un excédent de charge négative sur l'oxygène sont indiscutablement des facteurs favorables si on les compare au groupe Cl du ligand  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ). Si la disparité entre les deux ligands est plus faible ( $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$  et  $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CHMe}_2)\text{Me}-2,5$ ), la stéréosélectivité n'est

\* On remarquera toutefois que des calculs théoriques récents indiquent que l'énergie totale du complexe hypothétique  $\text{Cp}_2\text{TiH}^\ddagger$  est minimale pour une configuration non "plane" qui place le ligand H à  $65^\circ$  C de l'axe  $\text{C}_2$  du reste  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  [7].

TABLEAU 2

STEREOSPECIFICITE DES REACTIONS DES COMPLEXES SANS *o*-CHLOROPHOENOXY COMME LIGAND

|                   |             |                          |                         |
|-------------------|-------------|--------------------------|-------------------------|
| I <sub>ac</sub>   | → Ic (5%)   | + I' <sub>c</sub> (90%)  | + I' <sub>a</sub> (5%)  |
| I' <sub>ac</sub>  | → Ic (70%)  | + I' <sub>c</sub> (15%)  | + I' <sub>a</sub> (15%) |
| II <sub>ac</sub>  | → IIc (60%) | + II' <sub>c</sub> (40%) |                         |
| II' <sub>ac</sub> | → IIc (20%) | + II' <sub>c</sub> (80%) |                         |

plus totale. Dans ce dernier cas, les phénomènes stériques doivent d'ailleurs jouer un rôle qui apparaît difficile à analyser \*

On s'explique plus difficilement la différence de stéréospécificité observée entre les deux séries étudiées (ab et ac). La rétention observée pour la série (ab) est une conséquence immédiate du mécanisme à quatre centres. La racémisation partielle observée pour la série (ac) ne peut être imputée à la contribution d'un mécanisme dissociatif car un tel mécanisme devrait au contraire être favorisé pour les complexes où la liaison Ti—O présente le caractère polaire le plus marqué (liaison TiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl). Si l'on conserve l'hypothèse d'un seul chemin réactionnel possible, il faut admettre que, par suite de contraintes stériques spécifiques, l'état de transition à quatre centres subit une pseudorotation avec ouverture de l'angle CpTiCp', passage des trois ligands OPh, OPh' et Cl en position équatoriale d'une bi-pyramide trigonale T<sub>2</sub><sup>‡</sup> puis fermeture de l'angle CpTiCp' dans le deuxième demi-espace avec expulsion du groupe aryloxy.

#### Données cristallographiques

L'analyse cristallographique a été faite sur trois complexes:

— la forme F. 150°C du couple II<sub>a</sub>, II'<sub>a</sub>:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\text{Cl}$ ;

— la forme F. 171°C du couple II<sub>ab</sub>, II'<sub>ab</sub>:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})$ ;

— la forme F. 134°C du couple II<sub>b</sub>, II'<sub>b</sub>:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{Cl}$ .

L'analyse du premier complexe donne la position des deux substituants du ligand  $\pi$  dans la série considérée et les configuration relative et conformation de ce complexe. Nous avons utilisé ces données dans le précédent mémoire [14].

Les deux derniers complexes sont deux jalons suffisants pour établir les filiations stéréochimiques qui caractérisent les transformations indiquées (OPh-OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,6; OPh = OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-2).

Dans le cas considéré l'action de HCl sur les complexes diaryloxy apparaît en effet totalement stéréospécifique. Il est, d'autre part, évident que la détermination de la configuration relative du complexe chloroaryloxy F. 134°C donne immédiatement celle de son diastéréoisomère F. 114°C qui dérive du complexe diaryloxy F. 171°C.

Les deux réactions F. 160°C → F. 134°C et F. 171°C → F. 114°C se font donc

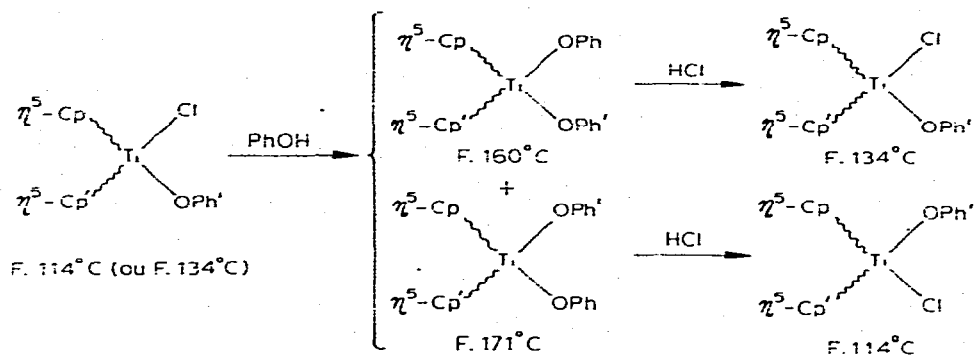
\* Des résultats récents montrent que si l'on conserve la même disparité entre les pK<sub>a</sub> des phénols mais si le substrat de départ est très encombré au niveau de l'un des restes cyclopentadiényles (Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me-3-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), la réaction reste totalement sélective mais elle perd sa stéréospécificité [13].

TABLEAU 3

## DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES SUIVANTS:

COUPLE IIa, II' a:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_3\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{T}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\text{Cl}$  F. 150°C  
 COUPLE IIb, II' ab:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_3\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{T}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$  F. 171°C  
 COUPLE IIb, II' b:  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_3\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{T}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{Cl}$  F. 134°C

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| Formule                                   | Forme F. 150°C du<br>Couple IIa, II' a   | Forme F. 171°C du<br>Couple IIab, II' ab   | Forme F. 134°C du<br>Couple IIb, II' b   |
| Système cristallin                        | H <sub>2</sub> 7C <sub>2</sub> 3ClOTI  | H <sub>3</sub> 1C <sub>2</sub> 8ClO <sub>2</sub> TI  | H <sub>2</sub> 2C <sub>2</sub> 0Cl <sub>2</sub> OTI  |
| Paramètres et densité calculée            | Orthorhombique<br>$a = 19.51(3)$ $b = 13.08(2)$<br>$c = 15.91(3)$<br>$D_c = 1.33$ $Z = 8$                    | Orthorhombique<br>$a = 16.42(3)$ $b = 12.45(2)$<br>$c = 12.14(2)$<br>$D_c = 1.33$ $Z = 4$                    | Monoclinique<br>$a = 14.50(2)$ $b = 13.02(2)$<br>$c = 19.38(3)$ $\beta = 98.4^\circ$ (0.4)<br>$D_c = 1.38$ $Z = 8$ |
| Groupe d'espace                           | Pbca   | Pna2 <sub>1</sub>  | P2 <sub>1</sub> /c   |
| Enregistrement                            | Diffractomètre à 3 cercles<br>balayage $\theta$ , 20<br>$\theta_{\min} = 4^\circ$ $\theta_{\max} = 57^\circ$ | Diffractomètre à 3 cercles<br>balayage $\theta$ , 20<br>$\theta_{\min} = 4^\circ$ $\theta_{\max} = 57^\circ$ | Diffractomètre à 3 cercles<br>balayage $\theta$ , 20<br>$\theta_{\min} = 4^\circ$ $\theta_{\max} = 57^\circ$       |
| Longueur d'onde                           | Cu-K $\alpha$  | Cu-K $\alpha$  | Cu-K $\alpha$  |
| Réflexions indépendantes                  | $\sigma(I)/I < 0.20$ 627   | $\sigma(I)/I < 0.20$ 985   | $\sigma(I)/I < 0.25$ 1840  |
| Corrections                               | Lorentz et polarisation  | Lorentz et polarisation  | Lorentz et polarisation  |
| Facteur de reliabilité                    | 0.072  | 0.078  | 0.092  |
| $R = (\sum  K F_o - F_c ) / \sum  K F_o $ |  |  |  |



avec rétention de configuration au niveau de l'atome de titane\*.

Les systèmes cristallins, les paramètres des mailles, les groupes d'espace, les conditions expérimentales d'enregistrement du réseau réciproque et les corrections faites sur les intensités observées sont rassemblées dans le Tableau 3.

Les structures des composés F. 150°C et F. 171°C ont été déterminées à l'aide de la fonction de Patterson qui a permis de placer les atomes de titane et de chlore. Des sections de densité électronique ont conduit à l'ensemble de la structure hormis les atomes d'hydrogène. La structure du composé F. 134°C a été établie par une méthode directe de détermination de phases à l'aide du système de programmes MULTAN [9].

L'affinement des structures a été réalisé par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale, chaque atome étant affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope. La troisième structure comporte deux molécules par unité asymétrique. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique de chaque atome sont donnés dans les Tableaux 4, 5 et 6, respectivement pour les composés F. 150°C, F. 171°C et F. 134°C, et les Fig. 1, 2 et 3 montrent les structures respectives.

Ces données cristallographiques apportent un ensemble de renseignements:

- elles montrent que les trois dérivés analysés appartiennent à la série disubstituée en 1,3 sur le ligand cyclopentadiényle et, par voie de conséquence, établissent la structure des autres isomères de position isolés concurremment (série disubstituée en 1,2, cf. [14]);
- elles définissent la configuration et la conformation des complexes à l'état solide;
- elles donnent les paramètres structuraux (longueurs et angles des liaisons) aptes à une comparaison d'ensemble des complexes du titanocène qui ont fait déjà l'objet d'une analyse cristallographique.

Pour cette dernière comparaison, nous avons reporté en parallèle au Tableau 7 quelques données essentielles concernant le dichlorure de titanocène, les trois complexes cités dans ce mémoire, et deux autres complexes chloroaryloxy que

\* Dans l'examen des figures reportées dans ce mémoire, il est important de remarquer que la chiralité planaire (qui sert de repère stéréochimique) a été arbitrairement inversée. Les deux complexes F. 171°C et F. 134°C ont donc bien deux configurations inverses. La nomenclature absolue des deux constituants énantiomères des composés racémiques peut être établie selon les conventions qui ont été données précédemment [8].



TABLEAU 4

## PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS DU COMPLEXE F. 150°C

Les facteurs de température sont de la forme:  $T_j = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hi + \beta_{23}kl)$ Les coordonnées fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique sont  $\times 10^4$ 

|       | x        | y        | z        | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|-------|----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti    | 6032(2)  | 8008(3)  | 5909(2)  | 21           | 49           | 31           | 3            | 3            | -1           |
| Cl    | 5058(3)  | 9015(4)  | 6261(3)  | 32           | 78           | 53           | -5           | 7            | 3            |
| O     | 6398(5)  | 7920(9)  | 7003(6)  | 21           | 61           | 40           | -5           | 5            | -23          |
| C(1)  | 6990(10) | 8193(15) | 4969(14) | 41           | 86           | 81           | 14           | -22          | -40          |
| C(2)  | 7152(11) | 8831(14) | 5702(12) | 37           | 92           | 77           | 25           | -28          | -60          |
| C(3)  | 6639(10) | 9596(18) | 5753(13) | 30           | 70           | 61           | 26           | 2            | -23          |
| C(4)  | 6174(9)  | 9481(18) | 5023(16) | 37           | 102          | 94           | 12           | -20          | -26          |
| C(5)  | 6424(10) | 8672(18) | 4575(13) | 67           | 136          | 78           | -6           | -60          | -80          |
| C(6)  | 5135(10) | 6991(11) | 5242(13) | 27           | 59           | 51           | -37          | 14           | 36           |
| C(7)  | 5137(12) | 6674(12) | 6130(11) | 33           | 36           | 50           | 37           | 7            | -20          |
| C(8)  | 5767(11) | 6175(17) | 6367(11) | 30           | 88           | 55           | -7           | 6            | -10          |
| C(9)  | 6213(9)  | 6241(15) | 5580(11) | 39           | 51           | 32           | -18          | -14          | 48           |
| C(10) | 5801(9)  | 6645(14) | 4901(13) | 17           | 49           | 61           | 38           | 4            | -45          |
| C(11) | 5893(11) | 5766(13) | 7250(12) | 21           | 21           | 10           | 92           | 62           | 21           |
| C(12) | 4518(11) | 7360(17) | 4744(14) | 31           | 107          | 62           | 44           | 7            | -37          |
| C(13) | 4721(17) | 7789(22) | 3899(16) | 74           | 149          | 144          | 74           | -91          | 58           |
| C(14) | 4020(12) | 6481(33) | 4696(24) | 45           | 311          | 147          | -62          | 78           | -154         |
| C(15) | 6902(7)  | 8269(11) | 7536(11) | 32           | 59           | 35           | -68          | -13          | 22           |
| C(16) | 7531(10) | 7728(13) | 7568(12) | 19           | 68           | 27           | 29           | 15           | 10           |
| C(17) | 8060(12) | 8059(19) | 8149(13) | 46           | 106          | 44           | -19          | 35           | 6            |
| C(18) | 7924(13) | 8945(17) | 8657(14) | 42           | 74           | 63           | -19          | 30           | 43           |
| C(19) | 7310(11) | 9438(14) | 8617(11) | 27           | 88           | 38           | -12          | 60           | -30          |
| C(20) | 6733(11) | 9148(13) | 8048(12) | 54           | 52           | 29           | -32          | 26           | 10           |
| C(21) | 6057(10) | 9702(18) | 7971(14) | 45           | 60           | 81           | 19           | -13          | -15          |
| C(22) | 7679(12) | 6759(13) | 7018(13) | 62           | 80           | 68           | -45          | -21          | -8           |

nous avons étudiés antérieurement et qui ne diffèrent essentiellement des trois dérivés reportés ici que par la nature des substituants greffés sur l'un des noyaux cyclopentadiényles.

(suite à la p. 166)

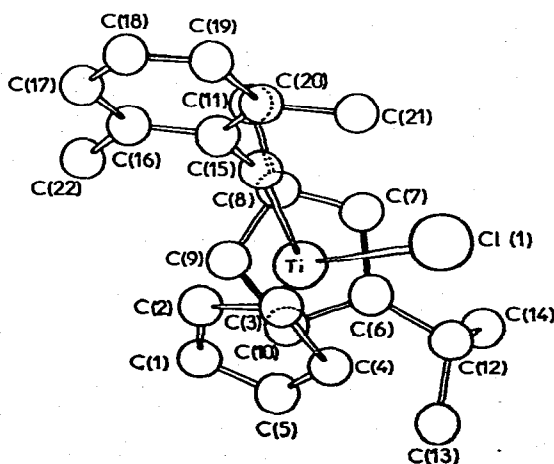
Fig. 1. Structure de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})\text{Cl}$  F. 150°C.

TABLEAU 5

## PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS DU COMPLEXE F. 171°C

Les facteurs de température sont de la forme:  $T_j = \exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$ Les coordonnées fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique sont  $\times 10^4$ 

|       | x        | y        | z         | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|-------|----------|----------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti    | 7233(2)  | 5419(2)  | 1148      | 30           | 70           | 61           | 2            | 1            | -7           |
| C(2)  | 5747(3)  | 8552(4)  | 1264(8)   | 55           | 105          | 132          | 6            | 13           | -52          |
| O(1)  | 6869(6)  | 4232(10) | 228(11)   | 34           | 61           | 90           | 18           | 8            | -32          |
| O(2)  | 6471(7)  | 6472(9)  | 640(9)    | 45           | 78           | 72           | -11          | 34           | -29          |
| C(1)  | 7529(10) | 4681(19) | 2904(20)  | 46           | 127          | 69           | -23          | 57           | 29           |
| C(2)  | 6786(13) | 4171(19) | 2553(19)  | 63           | 93           | 46           | -9           | 27           | 46           |
| C(3)  | 6181(14) | 4908(17) | 2463(21)  | 62           | 146          | 69           | 10           | 29           | -23          |
| C(4)  | 6521(12) | 5961(17) | 2796(21)  | 78           | 155          | 93           | -27          | 4            | -11          |
| C(5)  | 7376(12) | 5779(18) | 3042(15)  | 71           | 111          | 63           | -29          | 3            | -2           |
| C(6)  | 8305(9)  | 6789(16) | 884(14)   | 25           | 91           | 80           | 46           | 2            | -58          |
| C(7)  | 8084(10) | 6426(17) | -242(24)  | 36           | 93           | 129          | 40           | -29          | -37          |
| C(8)  | 8290(11) | 5364(18) | -317(23)  | 47           | 136          | 129          | -8           | -41          | -14          |
| C(9)  | 8592(10) | 4941(13) | 672(16)   | 42           | 116          | 112          | -64          | 34           | -42          |
| C(10) | 8640(8)  | 5871(14) | 1389(19)  | 43           | 127          | 112          | -34          | -22          | -50          |
| C(11) | 8195(15) | 4700(22) | -1411(23) | 56           | 221          | 102          | -24          | 60           | -113         |
| C(12) | 8167(11) | 7910(16) | 1340(28)  | 51           | 88           | 184          | 23           | -51          | -46          |
| C(13) | 8907(18) | 8204(22) | 2135(36)  | 102          | 46           | 132          | 44           | -6           | 95           |
| C(14) | 8079(16) | 8727(27) | 476(20)   | 91           | 24           | 167          | 169          | -154         | 16           |
| C(15) | 6425(9)  | 3333(14) | 239(16)   | 41           | 61           | 95           | -8           | -25          | 6            |
| C(16) | 6809(13) | 2340(17) | 357(15)   | 37           | 78           | 122          | 41           | 34           | -159         |
| C(17) | 6363(13) | 1388(19) | 326(18)   | 77           | 74           | 136          | 41           | -83          | -20          |
| C(18) | 5500(17) | 1433(19) | 108(23)   | 81           | 72           | 139          | 40           | -44          | -7           |
| C(19) | 5120(13) | 2394(18) | -29(20)   | 27           | 35           | 107          | 70           | 32           | 0            |
| C(20) | 5565(11) | 3383(15) | 28(17)    | 36           | 40           | 102          | 46           | -20          | -28          |
| C(21) | 7726(15) | 2296(18) | 570(17)   | 46           | 98           | 154          | -20          | 22           | -33          |
| C(22) | 5126(14) | 4481(18) | -169(25)  | 42           | 18           | 158          | 87           | -48          | 50           |
| C(23) | 6138(10) | 6962(12) | -214(19)  | 43           | 58           | 107          | 1            | -22          | -51          |
| C(24) | 5325(14) | 7995(17) | -1977(20) | 73           | 137          | 143          | -45          | -19          | -23          |
| C(25) | 5728(12) | 7073(17) | -2152(21) | 41           | 119          | 115          | 8            | 22           | -66          |
| C(26) | 6149(11) | 6588(15) | -1322(22) | 47           | 85           | 103          | 14           | 11           | -33          |
| C(27) | 5279(14) | 8482(17) | -963(25)  | 63           | 60           | 92           | 0            | 18           | 54           |
| C(28) | 5713(12) | 7947(14) | -94(20)   | 36           | 108          | 135          | 31           | 4            | -12          |

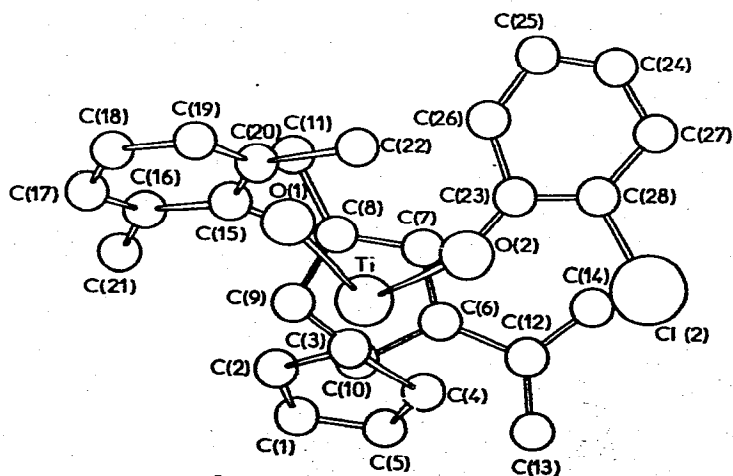
Fig. 2. Structure de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6 F. 171°C.}$

TABLEAU 6

## PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS DU COMPLEXE F. 134°C

Les facteurs de température sont de la forme:  $T_j = \exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$ Les coordonnées fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique sont  $\times 10^4$ 

|        | x         | y        | z        | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|--------|-----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti     | 4890(1)   | 1673(3)  | 2086(1)  | 28           | 47           | 27           | 4            | 10           | 3            |
| Cl(1)  | 4379(3)   | 3238(4)  | 1523(3)  | 49           | 77           | 44           | 37           | 17           | 17           |
| Cl(2)  | 5017(3)   | 742(4)   | 4190(3)  | 105          | 111          | 45           | 3            | 9            | -13          |
| O(2)   | 4798(7)   | 2161(10) | 2989(5)  | 43           | 66           | 24           | 30           | 18           | 4            |
| C(1)   | 4242(16)  | 3071(22) | 1330(10) | 52           | 64           | 19           | -55          | -15          | -12          |
| C(2)   | 3633(14)  | 1089(22) | 1290(14) | 53           | 133          | 61           | -25          | -28          | 34           |
| C(3)   | 3398(15)  | 1186(17) | 1988(12) | 50           | 66           | 48           | -19          | -3           | -14          |
| C(4)   | 3836(20)  | 463(20)  | 2418(11) | 34           | 81           | 50           | 8            | 32           | 13           |
| C(5)   | 4432(15)  | -122(20) | 2039(13) | 48           | 33           | 53           | 30           | 23           | -59          |
| C(6)   | 6115(10)  | 1919(16) | 1417(9)  | 31           | 101          | 28           | -2           | -1           | 34           |
| C(7)   | 6285(10)  | 2566(17) | 2048(8)  | 46           | 42           | 26           | -7           | 21           | -26          |
| C(8)   | 6421(10)  | 1927(17) | 2644(9)  | 28           | 97           | 37           | -17          | 14           | 48           |
| C(9)   | 6266(10)  | 894(12)  | 2432(8)  | 47           | 24           | 14           | -4           | 0            | -15          |
| C(10)  | 6103(10)  | 865(16)  | 1661(9)  | 34           | 47           | 29           | 12           | 12           | -18          |
| C(11)  | 6683(13)  | 2291(23) | 3381(9)  | 47           | 130          | 25           | 4            | 4            | 18           |
| C(12)  | 5992(13)  | 2302(18) | 676(8)   | 50           | 96           | 19           | 22           | 24           | 1            |
| C(13)  | 5909(28)  | 1473(25) | 138(13)  | 201          | 155          | 32           | 41           | 45           | 43           |
| C(14)  | 6788(16)  | 3009(22) | 574(12)  | 70           | 111          | 40           | -32          | 15           | -43          |
| C(23)  | 4200(13)  | 2297(18) | 3437(9)  | 47           | 32           | 23           | -1           | 19           | 45           |
| C(24)  | 3552(12)  | 3078(18) | 3244(11) | 32           | 79           | 70           | 4            | 43           | 32           |
| C(25)  | 2946(17)  | 3252(24) | 3733(14) | 66           | 116          | 66           | -26          | 2            | 37           |
| C(26)  | 3042(17)  | 2704(21) | 4330(12) | 62           | 98           | 62           | -3           | 44           | -26          |
| C(27)  | 3662(15)  | 1871(20) | 4565(11) | 78           | 117          | 39           | -45          | 47           | -19          |
| C(28)  | 4223(13)  | 1719(17) | 4033(10) | 41           | 97           | 46           | 11           | 11           | 52           |
| Ti'    | 93(1)     | 5833(3)  | 2801(1)  | 28           | 49           | 29           | -3           | 8            | 1            |
| Cl'(1) | 569(3)    | 4222(4)  | 3343(2)  | 42           | 54           | 37           | -8           | 10           | 22           |
| Cl'(2) | -23(4)    | 6709(6)  | 625(3)   | 93           | 111          | 51           | -3           | 11           | 17           |
| O'(2)  | 188(7)    | 5398(10) | 1891(5)  | 46           | 49           | 29           | 9            | 20           | 5            |
| C'(1)  | 1587(13)  | 6379(15) | 2873(11) | 39           | 45           | 44           | -10          | 17           | -34          |
| C'(2)  | 1071(12)  | 7154(19) | 2487(12) | 41           | 91           | 65           | -1           | 12           | 63           |
| C'(3)  | 565(12)   | 7600(19) | 2999(10) | 28           | 44           | 44           | 30           | 11           | -30          |
| C'(4)  | 798(13)   | 7068(15) | 3659(10) | 39           | 35           | 29           | -3           | -13          | -35          |
| C'(5)  | 1441(13)  | 6273(17) | 3574(13) | 59           | 45           | 39           | -26          | 4            | -59          |
| C'(6)  | -1113(10) | 5633(15) | 3457(8)  | 29           | 69           | 30           | 9            | 10           | 22           |
| C'(7)  | -1312(10) | 4991(17) | 2846(8)  | 25           | 49           | 19           | 1            | 5            | -20          |
| C'(8)  | -1440(11) | 5585(17) | 2239(9)  | 33           | 72           | 29           | -6           | 0            | 19           |
| C'(9)  | -1272(9)  | 6666(15) | 2449(8)  | 34           | 30           | 20           | -12          | 8            | -39          |
| C'(10) | -1126(9)  | 6705(15) | 3193(8)  | 19           | 52           | 28           | -22          | -3           | 1            |
| C'(11) | -1684(14) | 5235(23) | 1499(10) | 48           | 166          | 37           | 2            | -14          | 72           |
| C'(12) | -983(14)  | 5313(16) | 4212(9)  | 60           | 78           | 25           | 11           | 23           | 15           |
| C'(13) | -1514(22) | 4274(22) | 4292(14) | 159          | 95           | 51           | -38          | 61           | 13           |
| C'(14) | -1273(16) | 6161(22) | 4680(11) | 84           | 134          | 29           | 44           | 46           | -7           |
| C'(23) | 797(13)   | 5236(17) | 1461(9)  | 46           | 86           | 35           | 15           | 36           | 44           |
| C'(24) | 1451(12)  | 4460(17) | 1660(11) | 40           | 55           | 53           | 41           | 35           | 16           |
| C'(25) | 2074(15)  | 4283(20) | 1175(12) | 62           | 71           | 47           | -16          | 20           | -18          |
| C'(26) | 2044(17)  | 4864(19) | 575(13)  | 59           | 72           | 50           | 10           | 50           | -44          |
| C'(27) | 1396(15)  | 4499(21) | 381(11)  | 73           | 16           | 37           | 42           | 40           | 32           |
| C'(28) | 794(14)   | 5738(17) | 841(11)  | 52           | 45           | 33           | 8            | 8            | -26          |

TABLEAU 7

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES CARACTERISTIQUES DE DERIVES DICHLORES, CHLOROARYLOXYLES ET DIARYLOXYLES DE LA SERIE DU TITANOCENE

Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me-1-CHMe<sub>2</sub>-3; Cp'' = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me-1-CMe<sub>2</sub>Ph-3; Cp''' = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ph' = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,6; Ph'' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-2; Ph''' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me

|                                   | Ti-Cp <sup>a</sup> | Ti-Cl | Ti-O | Ti-C <sup>b</sup> | O-C  | Ti-O-C | θ <sub>1</sub> <sup>c</sup> | θ <sub>2</sub> <sup>d</sup> | θ <sub>3</sub> <sup>e</sup> | Réf.       |
|-----------------------------------|--------------------|-------|------|-------------------|------|--------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> | 2.12               | 2.36  |      | 2.45              |      |        | 129                         | 65                          | 95                          | 15         |
| CpCp'TiClOPh'                     | 2.11               | 2.38  | 1.88 | 2.44              | 1.38 | 145    | 129                         | 64                          | 97                          | ce travail |
| CpCp'TiOPh'OPh''' (F. 171°C)      | 2.13               |       | 1.93 | 2.43              | 1.32 | 145    | 126                         | 62                          | 97                          | ce travail |
| CpCp''TiClOPh'' (F. 134°C)        | 2.11               | 2.40  | 1.88 | 2.42              | 1.37 | 140    | 131                         | 64                          | 94                          | ce travail |
| CpCp''TiClOPh'                    | 2.11               | 2.37  | 1.86 | 2.43              | 1.36 | 150    | 126                         | 63                          | 98                          | 8          |
| CpCp''TiClOPh'''                  | 2.09               | 2.37  | 1.87 | 2.41              | 1.36 | 146    | 127                         | 63                          | 96                          | 16         |

<sup>a</sup> Ti-Cp: valeur moyenne de la distance entre l'atome métallique et le centre de gravité des anneaux cyclopentadiényles, <sup>b</sup> Ti-C: valeur moyenne de la distance entre l'atome métallique et les dix carbones des anneaux, <sup>c</sup> θ<sub>1</sub>: angle formé par le métal et les centres de gravité des deux anneaux, <sup>d</sup> θ<sub>2</sub>: valeur moyenne de l'angle défini par chacun des plans cyclopentadiényles et le plan formé par Cl-Ti-Cl, Cl-Ti-O ou O-Ti-O, <sup>e</sup> θ<sub>3</sub>: angles Cl-Ti-Cl, Cl-Ti-O ou O-Ti-O; σ sur les distances ≤ 0.02 Å.

TABLEAU 8

DONNEES RMN ( $\delta$ , ppm) DES COMPOSES I ET II (intensités entre parenthèses)

| Complexes         | F. (°C)            | Me(Cp)                   | Me(PrCp)             | Me(OPh)                             | Me(Pr)               | H                      | Cp          | Cp'                     |
|-------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------|-------------|-------------------------|
| I <sub>ab</sub>   | 153                | s 2,22(3)                | d 0,97<br>d 1,18 (6) | s 2,17(6)                           | —                    | ~3,00                  | s 6,16(6)   | 5,54(1) 5,93(2) 6,33(1) |
| I' <sub>ab</sub>  | 133                | s 2,07(3)                | d 1,04<br>d 1,27 (6) | s 2,15(6)                           | —                    | ~2,83                  | s 6,18(6)   | 5,69(1) 5,94(1) 6,36(1) |
| II <sub>ab</sub>  | 160                | s 2,12(3)                | d 1,1<br>d 1,21 (6)  | s 2,12(6)                           | —                    | s 2,77(1)              | s 6,16(6)   | 5,80(1) m 6,05(2)       |
| II' <sub>ab</sub> | 171                | s 2,11 ou 2,08           | d 0,9<br>d 1,2 (6)   | s 2,08 ou 2,11                      | —                    | 2,65                   | 6,14(6)     | 5,58(1) 6,03(1) 6,35(1) |
| I <sub>ac</sub>   | 83                 | s 2,07(3)                | 1,28(6) <sup>b</sup> | s 2,18(6)<br>s 2,28(3) <sup>a</sup> | 1,28(6) <sup>b</sup> | m, d. <sup>d</sup>     | 6,12(6)     | 5,20(1) 5,92(1) 6,32(1) |
| I' <sub>ac</sub>  | 134                | s 2,12(3)                | d 0,98<br>d 1,21 (6) | s 2,10(6)<br>s 2,28(3) <sup>a</sup> | d 1,21(6)            | m 3,04(2) <sup>b</sup> | s 6,12(6)   | 5,60(1) 5,90(1) 6,17(1) |
| II <sub>ac</sub>  | 159                | s 2,13(3)                | d 0,87<br>d 1,12 (6) | s 2,10(6)<br>s 2,28(3) <sup>a</sup> | d 1,20(6)            | m, d.                  | s 6,16(6)   | 5,60(1) 6,16(2)         |
| II' <sub>ac</sub> | 170                | s 2,08(3)                | d 1,15<br>d 1,26 (6) | s 2,16(6)<br>s 2,28(3) <sup>a</sup> | d 1,11(6)            | m, d.                  | s 6,12(6)   | 5,80(1) 6,12(2)         |
| II <sub>bc</sub>  | { 105 <sup>c</sup> | s 2,08(3)<br>{ s 2,15(3) | m 1,10(12)           | s 2,20(6)                           | m 1,10(12)           |                        | s 6,20(1,0) |                         |
| II' <sub>bc</sub> |                    |                          |                      |                                     |                      |                        |             |                         |

<sup>a</sup> Thymol, <sup>b</sup> Pic centré à 1,26, <sup>c</sup> Dans la série bc, il n'a pas été possible de séparer les deux diastéréoisomères II' et II' qui sont pourtant majoritaires dans le brut réactionnel. Nous avons seulement isolé le mélange II' + II' dont les caractéristiques RMN sont compatibles avec la structure des deux complexes dans le mélange.  
<sup>d</sup> m, d.: mal défini.

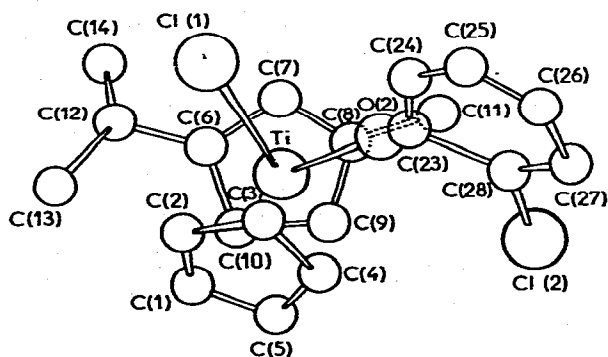


Fig. 3. Structure de  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me-1-CHMe}_2\text{-3}]\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})\text{Cl}$  F.  $134^\circ\text{C}$ .

Le Tableau 7 amène les remarques suivantes:

- les distances entre le titane et les atomes de carbone ou le centre de gravité des anneaux varient relativement peu avec la nature et l'encombrement des ligands  $\pi$  liés ou  $\sigma$  liés;
- les angles définis par les deux ligands  $\sigma$  et l'atome métallique (Cl—Ti—Cl; Cl—Ti—O; O—Ti—O) sont sensiblement identiques;
- on note quelques variations pour les autres paramètres géométriques mais, en général, elles n'apparaissent pas spécifiques;
- la seule différence notable concerne la distance Ti—O. Elle est de 1.88 Å pour les quatre structures où le métal est lié à un chlore et un oxygène. Elle est sensiblement plus élevée (1.93 Å) lorsque le titane est lié à deux atomes d'oxygène.

Une analyse spectroscopique en absorption infrarouge dans la région 650—550  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Ti—O ne montre par contre pas de différence systématique entre les dérivés chloroaryloxy et les dérivés diaryloxy [10]. Il apparaît donc vain de tenter une interprétation de la différence constatée. Signalons seulement que la valeur trouvée pour les dérivés diaryloxy est voisine de la distance Ti—O (1.95 Å) signalée pour le complexe  $\text{Cp}_2\text{TiOCC}_6\text{H}_4$  [11] et on peut

seulement émettre l'hypothèse que le caractère ionique partiel de la liaison Ti—Cl aurait pour conséquence d'accroître légèrement le caractère multiple de la liaison Ti—O.

### Partie expérimentale

#### Préparation des complexes dissymétriques diaryloxy diastéréoisomères I, I' et II, II'

Ces complexes diastéréoisomères sont préparés selon la méthode générale de synthèse décrite dans le précédent mémoire [14], soit en présence de  $\text{NaNH}_2$ , soit en présence de Na.

Nous indiquons ci-après, pour chaque série, les conditions spécifiques à une réaction type. On trouvera dans l'ordre: le complexe de départ; le phénol utilisé; les conditions chromatographiques de séparation des produits (éluant); le poids des différents composés isolés et les points de fusion des couples de diastéréoisomères. Pour les autres réactions, on se reportera pour l'essentiel au Tableau 1.

Les solvants sont désignés par: Bz, benzène; He, hexane; P, pentane; E, éther.

**Complexes Iab et I'ab:**  $\text{NaNH}_2$ : Ia 195 mg; b 0.05 ml; chromatographie sur couche mince préparative de Kieselgel (CCM) (Bz/He 1/6): 44 mg de Ibb; 13 mg de complexe Iab, F.  $133^\circ\text{C}$  (P) et 13 mg du diastéréoisomère I'ab, F.  $153^\circ\text{C}$  (P), 16 mg de  $\text{Cp}_2\text{TiOPhOPhr}$  F.  $149^\circ\text{C}$ , 26 mg de Ia et 15 mg de I'a.

**Complexes IIab, II'ab:**  $\text{NaNH}_2$ : IIa 195 mg; b 0.05 ml; chromatographie préparative sur couche mince de Kieselgel G 7731 (E/He 1/10): 49 mg de IIbb, 77 mg du mélange de IIab + II'ab, 11 mg de  $\text{Cp}_2\text{TiOPhOPhr}$  F.  $152^\circ\text{C}$ , 39 mg de IIa et 26 mg de II'a. Le mélange de IIab + II'ab est chromatographié sur couche mince de Kieselgel G 7731 (He/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6/1). En tête d'élution, II'ab, F.  $171^\circ\text{C}$  (P) cristaux orangés (20 mg); en queue d'élution, IIab, F.  $160^\circ\text{C}$  (P) cristaux orangés (30 mg).

**Complexes Iac, I'ac:**  $\text{NaNH}_2$ : Ic 105 mg ( $0.25 \cdot 10^{-3} M$ ); a 31 mg: CCM (Bz/He 1/1):

— 34 mg huile orangée de Icc RMN ( $\delta$ , ppm): Me(Cp) 2.10; Me(Bz) 2.28 s(6); Ipr(Cp) 1.10 q(6); Ipr(Bz) 2.12 d(12); Cp 6.14.

— 6 mg Iac F.  $83^\circ\text{C}$  (P); 12 mg I'ac F.  $134^\circ\text{C}$  (P).

**Complexes IIac et II'ac:**  $\text{NaNH}_2$ : IIc 209 mg ( $0.5 \cdot 10^{-3} M$ ); a 61 mg: CCM (Bz/He 1/5):

— 52 mg d'une huile rouge dont les caractéristiques RMN ( $\delta$ , ppm) sont compatibles avec la structure IIcc: Me(Cp) 2.15; Me(Bz) 2.23; Cp 6.19

— 9 mg du complexe IIac F.  $159^\circ\text{C}$  (P)

— 14 mg du complexe diastéréoisomère II'ac F.  $170^\circ\text{C}$  (P)

— 11 mg d'huile rouge qui contient deux diastéréoisomères IIc + II'c sensiblement dans le rapport 1/1 (CCM: E/He 1/10).

Le Tableau 8 donne les caractéristiques RMN essentielles des divers complexes diaroxylés mixtes.

#### Action de HCl sur les complexes Iab, I'ab, IIab, II'ab et II'ac

Les conditions expérimentales ont été décrites dans la première partie [14]. L'évolution de la réaction est suivie par CCM de façon à arrêter l'addition de la solution benzénique acide dès l'apparition du dichlorure (éluant E/He 1/3 pour les composés Iab, I'ab; E/He 1/10 pour les composés IIab, II'ab, II'ac).

Nous donnons ci-après, pour quelques réactions caractéristiques, les quantités de produits isolés après purification chromatographique et recristallisation dans le pentane: I'ab, F.  $153^\circ\text{C}$  (12 mg)  $\rightarrow$  Ib, F.  $125^\circ\text{C}$  (6 mg); Iab, F.  $133^\circ\text{C}$  (10 mg)  $\rightarrow$  I'b, F.  $100^\circ\text{C}$  (3 mg); IIab, F.  $160^\circ\text{C}$  (14 mg)  $\rightarrow$  II'b F.  $134^\circ\text{C}$  (4 mg); II'ab, F.  $171^\circ\text{C}$  (10 mg)  $\rightarrow$  IIb, F.  $114^\circ\text{C}$  (4 mg).

#### Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 2 J. Tirouflet et G. Jaouen, *l'Actualité Chimique*, 1975, no. 4, p. 6 à 12.
- 3 (a) L. Summers et R.H. Uloth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2278; (b) V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, V.G. Shur, L.A. Fyodorov et M.P. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 103.
- 4 D.F. Hunt, J.W. Russell et R.L. Torian, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 175.
- 5 W. Strohmeier, H. Landsfeld et F. Gernert, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 823.
- 6 J.A. Waters et G.A. Mortimer, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 417.
- 7 W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1929.
- 8 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet et A. Dormond, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 67.

- 9 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, 27 (1971) 368; G. Germain et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. B*, 24 (1968) 91.
- 10 T. Marey, *Communication privée*.
- 11 I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, U.V. Gorbachevskaya, G. Aleksandrov, Yu.T. Struchkov et M.E. Volpin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1971 p 972.
- 12 J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, Y. Dusausoy, C. Lecomte et J. Protas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 325.
- 13 F. Huq, *Thèse de 3e Cycle*, Dijon, 1976.
- 14 J. Besançon et S. Top, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 139.
- 15 V.U. Tkatchev et L.O. Atovmian, *J. Struct. Chem.*, USSR 13 (1972) 288.
- 16 C. Lecomte, Y. Dusausoy et J. Protas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 813.