

Preliminary communication

DETECTION D'UNE ACTIVITE OPTIQUE AU NIVEAU D'UN ATOME DE VANADIUM A ENVIRONNEMENT
 PSEUDO-TERAEDRIQUE CHIRAL

C. MOISE et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (L. A. 33),
 Faculté des Sciences Gabriel, Université de Dijon, BP 138 21004 Dijon Cédex (France)*

(Reçu le 30 decembre 1979)

Summary

Dissymmetrical vanadocenes $CpCp'V$ are prepared by reduction of the corresponding dichlorides $CnCp'VCl_2$ ($Cp = C_5H_5$; $Cp' = C_5H_4R$). Like vanadocene they display a carbenoid behaviour and can be coordinated to CS_2 and acetylenic compounds. The addition of dissymmetrical acetylenes involve the formation of a chiral center at vanadium. This chirality is detected by partial chromatographic separation of diastereoisomers $CpCp''V^*(RC\equiv C-R^*)$ which bear a second chiral center on acetylenic ligand.

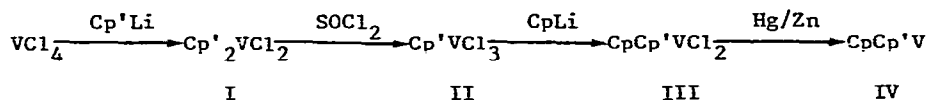
Résumé

Les vanadocènes dissymétriques $CpCp'V$ sont préparés par réduction des dichlorures $CpCp'VCl_2$ ($Cp = C_5H_5$; $Cp' = C_5H_4R$). Ils présentent, comme le vanadocène, un caractère "carbénique" et s'additionnent à l'hétéroallène CS_2 et aux dérivés acétyléniques. L'addition des acétylènes dissymétriques entraîne la formation d'un environnement chiral au niveau du vanadium. L'existence de cette chiralité est rendue manifeste par séparation chromatographique partielle des diastéréoisomères $CpCp''V^*(RC\equiv C-R^*)$ dont le deuxième centre chiral est porté par le coordinat acétylénique.

La synthèse d'un complexe organométallique présentant une chiralité sur un atome de vanadium à environnement quasi-tétraédrique présente des difficultés

très spécifiques. L'approche déjà décrite pour les dérivés du titane (1) ne peut être utilisée. La monosubstitution sélective de l'atome de chlore du précurseur $\text{CpCp}'\text{VCl}_2$ entraîne en effet toujours une réduction. Mais, surtout, le paramagnétisme des dérivés du vanadium (IV) interdit l'utilisation de l'analyse par RMN aux divers stades des caractérisations. Nous avons également exploré sans succès la possibilité d'utilisation de l'anion $(\text{CpCp}'\text{VCO})^-$ sur un électrophile (2). La méthode décrite dans cette note remplace l'étape clé de la monosubstitution par une addition oxydante et utilise les caractéristiques chiroptiques comme voie analytique de détection des mélanges de diastéréoisomères paramagnétiques obtenus.

Les vanadocènes précurseurs sont accessibles en quatre étapes au départ de VCl_4 selon :

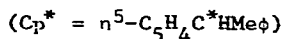
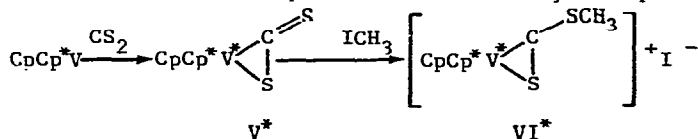


Cette séquence réactionnelle apparaît préférable à la séquence $\text{Cp}_2\text{VCl} \rightarrow \text{CpVCl}_3 \xrightarrow{\text{Cp}'\text{Li}} \text{CpCp}'\text{VCl}_2$ car la présence d'un substituant à effet donneur sur le réactif $\text{Cp}'\text{Li}$ conduit à un échange partiel du ligand C_5H_5 non substitué et entraîne une contamination par $\text{Cp}'_2\text{VCl}_2$ au stade de la transformation II \rightarrow III. Les complexes I, II et III ont été caractérisés par analyse infrarouge et spectrométrie de masse.

Les vanadocènes substitués IV sont des composés violets très instables à l'air.

Nous avons isolé en particulier un complexe IV, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)\text{V}$, F 80°C et un complexe IV*, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMe}\phi)\text{V}$, huileux, qui porte un repère chiral sur le cycle substitué.

Le vanadocène IV* a été opposé à CS_2 . Le composé huileux obtenu V* ($\nu_{\text{CS}} = 1140 \text{ cm}^{-1}$) contient deux centres nucléophiles potentiels. Traité par CH_3I , il donne un complexe cationique VI*, F = 105°C, $\nu_{\text{CS}} = 1135 \text{ cm}^{-1}$, selon la technique récemment décrite pour le vanadocène symétrique (3).

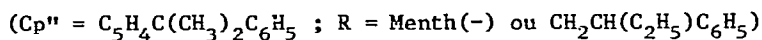
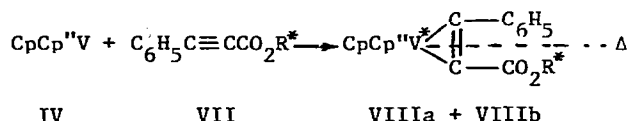


Les complexes V* et VI* devraient en principe être isolables sous deux formes diastéréoisomères. L'analyse cristallographique (3) montre en effet que, pour Cp_2VCS_2 , le ligand CS_2 est ancré latéralement et que le groupe dithiométhoxycarbonyle du tri-iodure $(\text{Cp}_2\text{V}(\text{SCSMe})^+ (\text{I}_3)^-)$ présente les caractéristiques d'un ligand bidenté.

Tous les essais de séparation chromatographique des deux composants éventuels de V* ou VI* ont échoué. Le complexe VI* ne migre pas et cette inertie confirme le caractère salin de ce type de composé (4). Le complexe V* peut être

élué sur colonne d'alumine mais aucune séparation de diastéréoisomères n'a pu être décelée. Cet échec peut résulter soit d'une impossibilité technique, soit d'une épimérisation spontanée au niveau du vanadium par basculement du groupe CS_2 dans le plan avec permutation de l'ancrage sur les deux sites CS.

Pour éviter cette éventuelle "fluctuation" du groupe coordonné au vanadium, nous avons étudié les complexes issus de la coordination des vanadocènes sur les dérivés acétyléniques qui possèdent un seul site d'ancrage. Le vanadocène IV est opposé aux esters VII qui portent un repère chiral sur le reste alcoolique de la fonction ester. On isole un mélange de complexes diastéréoisomères VIIIa + VIIIb



Le paramagnétisme du mélange VIII exclut son analyse par RMN et l'analyse RPE ne permet pas de déceler la coexistence des deux composants. Par contre, l'évolution de la valeur du pouvoir rotatoire des différentes fractions d'élution du mélange VIII montre indiscutablement l'existence de deux espèces diastéréoisomères. Dans les deux cas étudiés, on observe en effet une inversion du signe de la rotation entre les fractions initiales et finales. Le protocole expérimental comporte une première élution sur colonne d'alumine avec fractionnement en trois parties. La première partie et la troisième partie sont soumises chacune à un nouveau fractionnement et on recueille les fractions de tête de la première partie et les fractions de queue de la troisième partie. Au départ du mélange de diastéréoisomères VIIIa + VIIIb (pour $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$), nous avons relevé respectivement les valeurs suivantes : première fraction $[\alpha]_D = +15^\circ$; ultime fraction $[\alpha]_D = -3^\circ$.

L'inversion observée ne peut être attribuée à une décomplexation des constituants du mélange car les caractéristiques infrarouges des diverses fractions restent inchangées. Cette inversion apparaît d'ailleurs normale. On doit en effet s'attendre à ce que la part de la chiralité centrée sur le métal surpasse la part de la chiralité au carbone dans le pouvoir rotatoire global. L'inversion traduit donc le passage progressif d'un mélange où domine le diastéréoisomère correspondant à un vanadium à effet "positif" à un mélange où domine le diastéréoisomère ayant la chiralité opposée. Il est par ailleurs important de noter que les deux coordonnés $\phi\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Menth}(-)$ et $\phi\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{HEtC}_6\text{H}_5$ et les deux complexes du vanadocène non substitué $\text{Cp}_2\text{V}^*(\text{RC}\equiv\text{CR}^*)$ qui en dérivent présentent tous un pouvoir rotatoire négatif. Le signe positif du pouvoir rotatoire des fractions de tête des complexes $\text{CpCp}''\text{V}(\text{RC}\equiv\text{CR}^*)$ est donc en lui-même un indice très sérieux d'une activité optique ayant son origine au niveau de l'atome de vanadium.

Les caractéristiques essentielles des complexes acétyléniques sont indiquées au tableau 1.

Tableau 1

Caractéristiques des complexes $Cp_2V(RC\equiv CR^{*'})$, des complexes $CpCp''V^{*}(RC\equiv CR^{*'})$ (VIIIa + VIIIb) et des coordinats correspondants

Composé	F ou E_b	$(\alpha)_D$	ν_{CC}	ν_{CO}
$Cp_2V(\phi C\equiv CCO_2Menth^{*(-)})$	110°	-29°	1780	1670
$Cp_2V(\phi C\equiv CCO_2CH_2C^*HEt\phi)$	huile	-12°	1770	1670
$\phi C\equiv CCO_2Menth^{*(-)}$	F=35°	-72°	2120	1710
$\phi C\equiv CCO_2CH_2C^*HEt\phi$	E_b 164°/1mm	-45°	2120	1710
$CpCp''V^{*}(\phi C\equiv CCO_2Menth^{*(-)})$	huile		2120	1710
$CpCp''V^{*}(\phi C\equiv CCO_2CH_2C^*HEt\phi)$	huile		1760	1670

$Cp = \eta^5-C_5H_5$; $Cp'' = \eta^5-C_5H_4C(CH_3)_2C_6H_5$

Nos résultats montrent en dernière analyse que pour les complexes VIII, il n'y a pas épimérisation spontanée au niveau du vanadium par rotation autour de l'axe Δ .

Nous remercions Madame Perrey pour son assistance technique.

Références

1. C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6272.
2. N. El Murr, C. Moïse, M. Riveccicé et J. Tirouflet, Inorg. Chim. Acta., 32 (1979) 189.
3. G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa et C. Guastini, J. Chem. Soc. Dalton, (1979) 1612.
4. On pourrait également concevoir pour ces complexes une structure covalente

