

## INSERTION DE SO<sub>2</sub> DANS LA LIAISON TITANE—CARBONE

### III \*. COMPLEXES A ENCHAINEMENT S\*—O—Ti—O—S\* PRESENTANT DEUX ATOMES DE SOUFRE CHIRAUX

A. DORMOND, A. DAHCHOUR et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33),  
 Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 26 janvier 1981)

#### Summary

Insertion of SO<sub>2</sub> into the two titanium—carbon bonds of Cp'<sub>2</sub>TiR<sub>2</sub> complexes gives a mixture of the two diastereoisomeric forms of the disulfates Cp'<sub>2</sub>Ti(SO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>. The isomerization mechanism of these two forms is discussed.

#### Résumé

L'insertion de SO<sub>2</sub> dans les deux liaisons titane—carbone des complexes Cp'<sub>2</sub>TiR<sub>2</sub> conduit à un mélange des deux formes diastéréoisomères du disulfinate Cp'<sub>2</sub>Ti(SO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>. On analyse les diverses possibilités d'isomérisation de ces deux formes.

#### Introduction

Dans un travail récent, nous avons étudié l'insertion de SO<sub>2</sub> dans la liaison titane—carbone sur des substrats du type Cp<sub>2</sub>TiRR' (R = aryl ou alkyl; R' = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> ou Cl). Les caractéristiques des complexes d'insertion sont conformes à celles attendues pour une structure *O*-sulfinate qui porte un atome de soufre chiral [1].

Pour les complexes du type CpCp'Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)SO<sub>2</sub>R, les deux espèces diastéréoisomères prévisibles, par suite de la présence des deux centres chiraux (Ti\* et S\*), ont pu être détectées.

Nous avons également établi que la réaction d'insertion de SO<sub>2</sub> se fait avec rétention de configuration au niveau de l'atome de titane [2] et nous avons décrit dans ce dernier travail des complexes du type η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMePhTi-

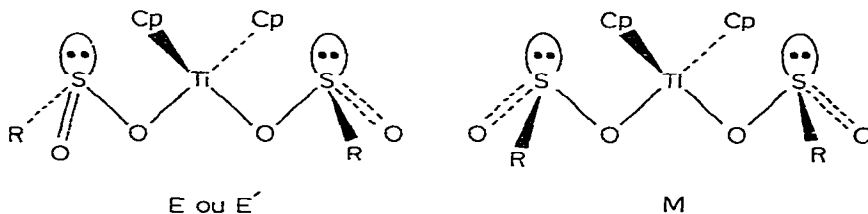
\* Pour partie II voir réf. 2.

$(C_6F_5)SO_2CH_3$  qui portent trois atomes chiraux ( $C^*$ ,  $Ti^*$  et  $S^*$ ).

Ce mémoire décrit les complexes qui résultent d'une double insertion du dioxyde de soufre dans les liaisons titane-carbone des dérivés dialcoylés symétriques du titanocène.

## Résultats et discussion

L'insertion de deux molécules de  $SO_2$  dans les liaisons titane-carbone des complexes  $(\eta^5-Cp)_2TiR_2$  génère un enchaînement  $S^*-O-Ti-O-S^*$  qui présente deux atomes de soufre chiraux. Cette réaction doit donc conduire à deux complexes: le complexe racémique  $E + E'$  (une seule forme énantiomère est représentée) et le complexe *méso*  $M$ .



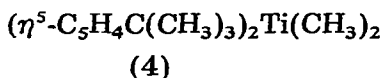
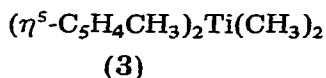
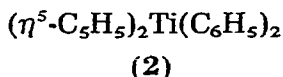
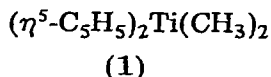
Nous n'avons pas réussi à isoler les deux espèces diastéréoisomères mais ces espèces ont pu être identifiées sans ambiguïté dans certaines conditions de température.

Il est bien évident que le processus d'inversion d'un seul soufre chiral transforme la forme *méso* en forme racémique et réciproquement.

Pour le composé *méso*, les coordinats cyclopentadiényles sont diastéréotopes et les groupes  $R$  sont énantiotopes.

Pour les deux formes énantiomères  $E$  et  $E'$  du racémique, les coordinats cyclopentadiényles et les groupes  $R$  sont équivalents.

Les caractéristiques spectrales des produits d'insertion de  $SO_2$  dans les dialcoyltitanocènes 1, 2, 3 et 4 sont indiquées dans le Tableau 1, (respectivement 1', 2', 3' et 4').



### Mélange $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(SO_2CH_3)_2$ (1')

A la température ambiante, les signaux des coordinats cyclopentadiényles et des groupes méthyles apparaissent uniques. Mais à  $-40^\circ$ , on observe pour les protons cycliques deux signaux: un seul singulet pour le composé racémique et les deux singulets correspondant à la diastéréotopie du composé *méso*. Les groupes méthyles ne sont pas différenciés.

### Mélange $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(SO_2C_6H_5)_2$ (2')

Aucune analyse ne peut être faite sur les protons du groupe phényle. Mais le

TABLEAU 1  
SPECTRES DE RMN  $^1\text{H}$  DES STRUCTURES 1' à 4';  $\text{CDCl}_3$ , TMS

Mélange	25°C	Basse température	
		1'-2': -40°C; 3': -50°C; 4': -16°C	
1': $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$			
$\text{C}_5\text{H}_5$	6.58 (10)s	6.62 (5)s	6.60s } (5)
$\text{CH}_3$	2.49 (6)s	2.55 (6)s élargi	6.64s }
2': $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$			
$\text{C}_5\text{H}_5$	6.55 (10)s	6.67 (5)s	6.52s } (5)
$\text{C}_6\text{H}_5$	7.14 (10)m	7.4m	6.79s }
3': $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$			
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.47 (4)m <sup>a</sup>	6.72m	6.46m } (8)
	6.38 (4)m	6.41m	6.35m }
		6.17m	2.11s }
$\text{CH}_3(\text{Cp})$	2.13 (6)s	2.11 (3)s	2.06s } (3)
$\text{CH}_3(\text{SO}_2)$	2.50 (6)s	2.58 (3)s	2.54 (3)s }
4': $(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$			
$\text{C}_5\text{H}_4$	6.5 (8)m	6.5 (8)m	
$(\text{CH}_3)_3$	1.20s } (18)	1.20 (9)s	1.18s } (9)
	1.18s }		1.21s }
$\text{CH}_3$	2.57s élargi	2.58 (3)s	2.55 (3)s }

<sup>a</sup> A 45°C, les protons cyclopentadiényles apparaissent en 2 triplets d'intensité 4 à  $\delta \neq 6.47$  et 6.32 ppm.

massif correspondant aux protons cyclopentadiényles montre nettement l'existence des deux espèces: l'espèce racémique (signal à 6.67) et l'espèce *méso* (signaux à 6.52 et 6.79). On notera que la diastéréotopie de l'espèce *méso* est nettement plus marquée ici que dans le cas précédent. Cette exaltation est analogue à celle signalée pour le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  [1].

#### Mélange $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ (3')

A -50°C, on observe les signaux méthyles du groupe  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  pour chacune des deux espèces. Les signaux du groupe  $\text{CH}_3$  greffé sur le noyau apparaissent à 2.06 et 2.11 dans le rapport 1/3. En admettant que les deux espèces, *méso* et racémique, soient formées sensiblement en proportions équivalentes, le signal observé à 2.11 doit être la somme de deux composantes: celle du racémique et celle de l'un des singulets du composé *méso*.

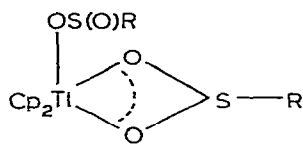
Les signaux des protons cyclopentadiéniques sont également nettement différenciés mais difficilement attribuables.

#### Mélange $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ (4')

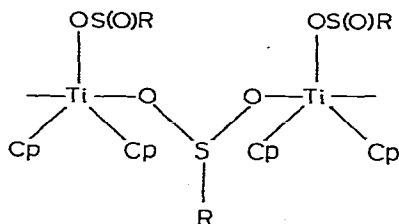
Pour ce mélange, les signaux du groupe t-butyle apparaissent déjà différenciés

à la température de 25°C et à -16°C on distingue la composante du composé racémique et les deux composantes du composé *méso*.

Les spectres de ces mélanges montrent en outre des signaux parasites qui traduisent la présence d'une espèce secondaire. La proportion relative de cette dernière espèce par rapport à celle des complexes E + M n'excède jamais 5%. Nous admettrons comme hypothèse la plus vraisemblable que cette espèce parasite correspond à une forme *O, O'*-sulfinates [3] qui peut être intramoléculaire ou intermoléculaire (et polymérique) [4,5].



form *O, O'*-sulfinato  
intramoléculaire



form *O, O'*-sulfinato  
intermoléculaire

Les signaux de cette forme parasite apparaissent respectivement aux valeurs données dans le Tableau 2.

#### Mécanisme de l'isomérisation $E \rightleftharpoons M$

La coalescence des signaux caractéristiques des mélanges 1', 2', 3' et 4' traduit l'isomérisation rapide des formes E et M au voisinage de la température ambiante.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour interpréter cette isomérisation.

L'hypothèse d'un échange inter- (ou intra-)moléculaire des groupes O—S(=O)—R ne peut être retenue. En effet, si un tel processus de rupture de la liaison titane—oxygène existait, il entraînerait automatiquement une racémisation au niveau de l'atome de titane pour les complexes du type  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^*\text{CHMePhTi}^*(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OS(O)CH}_3$ . Or, nous avons montré précédemment que la séparation des deux diastéréoisomères correspondant à cette structure était possible dans les conditions habituelles [2]. Ces diastéréoisomères sont donc stéréostables.

L'hypothèse d'une inversion au niveau de l'atome de soufre (sans rupture de liaison) semblerait plus acceptable. Toutefois, elle se heurte à certains résultats observés en séries carbonée sur les esters sulfiniques  $\text{ROS(=O)R}'$ . On sait, en

TABLEAU 2

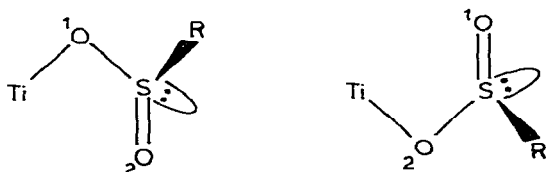
CARACTERISTIQUES RMN  $^1\text{H}$  ATTRIBUEES AUX FORMES *O, O'*-SULFINATES ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C)

	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{CH}_3(\text{Cp})$	$\text{CH}_3\text{-S}$	
Mélange 1' <sup>a</sup>	6.58 <sup>a</sup> (s)	—	2.52 (s)	2.95 (s)
Mélange 2'	6.35 (s)	—		
Mélange 3'	—	2.16 (s)	2.58 (s)	2.92 (s)
Mélange 4'	—	1.25 (s)	2.58 (s)	2.73 (s)

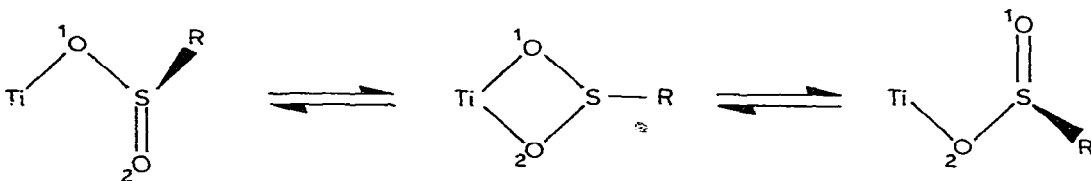
<sup>a</sup> A la température ambiante, ce signal est confondu avec celui de la forme *o*-sulfinato.

effet, depuis longtemps qu'il est possible de dédoubler ces composés [6,7]. On peut évidemment s'interroger au sujet de l'implication éventuelle du remplacement d'un atome de carbone par un atome de titane sur les propriétés de l'atome de soufre. Dans ce domaine, on a montré qu'un métal de transition situé en  $\alpha$  d'un atome de soufre modifie sensiblement la barrière d'inversion en agissant sur la stabilité de l'état de transition plan par suite de recouvrement  $p_{\pi}-d_{\pi}$  [8]. Mais une interaction entre le métal et le soufre en  $\beta$  qui pourrait favoriser un état plan et beaucoup moins vraisemblable. D'une part, l'interaction entre l'orbitale contenant le doublet  $\pi$  du soufre et une orbitale vide du métal stabilise la géométrie tétraédrique au soufre. D'autre part, les hypothèses faites pour interpréter la stabilité anormale des ions carbéniums du type  $M_T-\overset{\cdot}{C}-\overset{+}{C}$  [9] (recouvrement de l'orbitale vide du carbone en  $\beta$  et de l'orbitale  $\sigma$  de la liaison  $M_T-C$ ) ne peuvent être transposées "mutatis mutandis" dans le domaine qui nous intéresse.

Une troisième hypothèse reste compatible avec la stéréostabilité au niveau de l'atome de titane et au niveau de l'atome de soufre: l'isomérisation  $E \rightleftharpoons M$  résulterait d'un basculement du groupe  $SO_2R$  sur l'atome de titane:



Ce basculement peut revêtir deux modes. Le premier mode utiliserait la voie qui passe par l'intermédiaire de la forme  $O, O'$ -sulfinite intramoléculaire:



Ce mode suppose un équilibre rapide. La coalescence des signaux de E et M, ainsi que celle des espèces diastéréoisomères précédemment citées [1,2], devrait alors entraîner obligatoirement la coalescence avec les signaux correspondants de la forme intermédiaire. Or, nous avons vu que la position et l'intensité des signaux de la forme parasite sont indépendantes de la température. Il faudrait finalement admettre que la forme parasite est du type  $O, O'$ -sulfinite intermoléculaire.

Le deuxième mode utiliserait la voie qui passe par l'intermédiaire de la forme  $S$ -sulfinite:

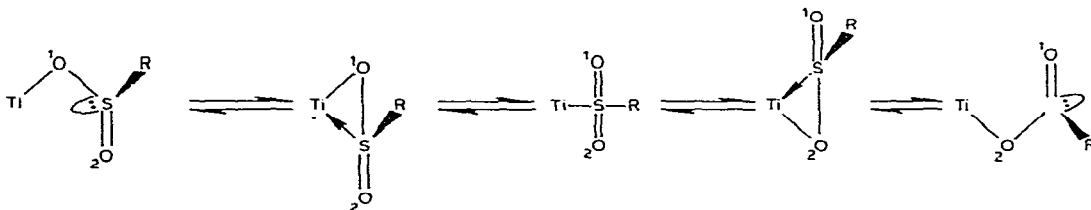


TABLEAU 3  
ENTHALPIE LIBRE D'ACTIVATION DES PROCESSUS D'INVERSION

Composés	$T_c$ (K)	$\Delta\nu_\infty$ (Hz)	$k_c$ (sec <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1' <sup>a</sup>	257	0.84	1.86	13.9
2' <sup>a</sup>	263	12	26.6	13.6
3' <sup>b</sup>	260	1	2.22	14.6
4' <sup>b</sup>	291	0.7	1.55	16.5

<sup>a</sup> Coalescence des signaux cyclopentadiényles.

<sup>b</sup> Coalescence des signaux SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Ce mode apparaît au départ antinomique par rapport au processus qui est adopté pour la formation des composés d'insertion du fer, du manganèse et du rhénium [10] où le métal est à un faible degré d'oxydation. Dans ces différents cas, il semble en effet démontré que le produit final, qui a la structure d'un *S*-sulfinat, se forme par l'intermédiaire d'un *O*-sulfinat. Mais le paradoxe n'est qu'apparent et il peut être considéré comme une conséquence logique de la théorie de Pearson.

Avec les métaux cités, le métal est un centre mou et la combinaison énergétiquement défavorisée est celle qui correspond à une liaison avec le pôle dur du ligande (*O*-sulfinat).

Avec le titane(IV), nous avons au contraire un centre dur. La combinaison énergétiquement défavorisée est celle qui correspond à une liaison avec le pôle mou du ligande (forme *S*-sulfinat) mais il n'est pas interdit d'envisager cette combinaison comme état de transition entre les deux structures limites *O*-sulfinates.

L'enthalpie d'activation  $\Delta G^\ddagger$  a été calculée par la formule d'Eyring  $\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c (10.32 + \log(T_c/k_c))$  ( $T_c$  = température de coalescence et  $k_c = \pi/\sqrt{2\Delta\nu}$ ) (les valeurs trouvées sont portées au Tableau 3).

Ces valeurs ont été obtenues soit en utilisant la coalescence des deux singulets cyclopentadiényles du complexe *méso* (complexe 1' et 2'), soit en utilisant la coalescence des signaux du groupe SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> des complexes *méso* et racémique (complexe 3' et 4'). Les valeurs indiquées sont comparables à celles signalées au départ du complexe ( $\eta^5$ -Cp)<sub>2</sub>TiClSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

On remarque que la présence d'un groupe *t*-butyle sur l'un des cycles cyclopentadiényles élève sensiblement la valeur de l'enthalpie d'activation. Le sens de cette variation conforte la troisième hypothèse avancée pour le processus d'isomérisation quel que soit son mode. On conçoit en effet facilement que l'encombrement stérique au niveau de la sphère de coordination du titane sera plus déterminant s'il y a passage par le complexe mixte du type *O*, *O'*-sulfinat intramoléculaire ou *S*-sulfinat. Par contre, un processus d'inversion au soufre intéresse un site éloigné et devrait normalement être peu sensible à l'encombrement au niveau des ligands cyclopentadiényles.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon, les solvants sont distillés avant emploi sur sodium-benzophénone. Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> est la

qualité Strem utilisée sans purification.  $(C_5H_4CH_3)_2TiCl_2$  et  $[C_5H_4C(CH_3)_3]_2TiCl_2$  sont préparés à partir de  $TiCl_4$  et des anions cyclopentadiényles correspondants [11].

Les dérivés diméthylés et diphénylés sont préparés à partir des dichlorures, de méthyllithium [12] et de phényllithium [13].

Les composés d'insertion sont préparés selon la méthode de Wailes et coll. [3]: dissolution du composé  $Cp_2TiR_2$  dans le chlorure de méthylène, addition à  $-80^\circ C$  de  $SO_2$  et retour à température ambiante, 1' et 2' sont obtenus sous forme de solides amorphes.

3': cristaux jaune orangé (hexane), F  $160^\circ C$  (trouvé: C, 45.99; H, 5.37; S, 16.91; Ti, 13.28.  $C_{14}H_{20}S_2O_4Ti$  calc.: C, 46.15; H, 5.49; S, 17.58; Ti, 13.18%.

4': cristaux rouge orange (hexane), F  $166^\circ C$  (trouvé: C, 52.58; H, 7.31; S, 14.00; Ti, 10.80.  $C_{20}H_{32}S_2O_4Ti$  calc.: C, 53.57; H, 7.14; S, 14.28; Ti, 10.71%.

### Spectres de RMN

Les spectres de RMN  $^1H$  ont été tracés sur un spectromètre JEOL FX 100 à partir d'échantillons de 20 mg de substance dissous dans 0.4 ml de  $CDCl_3$ . L'étalon interne est le tétraméthylsilane.

### Bibliographie

- 1 A. Dormond, C. Moïse, A. Dahchour et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 181.
- 2 A. Dormond, C. Moïse, A. Dahchour, J.C. Leblanc et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 191.
- 3 P.C. Wailes, H. Wergold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 18.
- 4 C.W. Wong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95.
- 5 E. Linkner, W. Kunze, G. Ritter et A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119; 24 (1970) 131.
- 6 M.H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, (1975) 2552.
- 7 A. Nudelmann, *Int. J. Sulfur Chem.*, 7 (1972) 241.
- 8 (a) E.W. Abel, G.W. Farrow et K.G. Orrell, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 42; (b) I.B. Eenson, S.A.R. Knox, P.J. Naish et A.S. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 878; (c) E.W. Abel, M. Booth et K.J. Orrell, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1980, 1582.
- 9 D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 266.
- 10 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 31.
- 11 M.F. Sullivan et W.F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 277.
- 12 K. Clauss et H. Bestian, *Justus Liebig Ann. Chem.*, 654 (1962) 8.
- 13 L. Summer, R.H. Uloth et A. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3604.