

JEAN TIROUFLET

Résumé de l'oeuvre scientifique de Jean Tirouflet

Les divers mémoires publiés dans le présent volume sont dédiés au Professeur Jean Tirouflet à l'occasion de son 65ème anniversaire. A l'ami de longue date, au compatriote, au chimiste, il m'est agréable d'adresser mes félicitations et mes voeux et de présenter ici les points principaux de son oeuvre scientifique.

Jean Tirouflet est né le 23 Avril 1922 à Saint-Hilaire, petite ville de la Mayenne. Ses études supérieures et ses premières recherches ont été effectuées à l'Université de Rennes. En 1954, il est nommé à Dijon. Il s'adapte aisément à la Bourgogne et décide de s'y installer définitivement malgré ses attaches familiales et amicales dans l'Ouest et en dépit des sollicitations ultérieures pour occuper une Chaire à Rennes ou à Paris.

A l'Université de Dijon il effectue, seul ou en collaboration, un travail considérable. Son oeuvre variée et féconde ne tarde pas à retenir l'attention des chimistes de tous pays. Cette oeuvre est consacrée, comme l'indique l'intitulé du Laboratoire, à la synthèse et à l'électrosynthèse organométalliques. En fait, les premiers travaux de J. Tirouflet se rapportent à l'étude des phtalides, des homophtalides et composés apparentés. Ils montrent déjà l'intérêt du jeune chimiste pour les mécanismes réactionnels, la structure moléculaire et l'emploi des méthodes physico-chimiques, intérêt qui va trouver son plein épanouissement dans la polarographie et la stéréochimie.

L'emploi de la polarographie lui a été suggéré à Rennes par le Professeur P. Souchay, alors son collègue, et dont divers travaux basés sur cette technique font autorité en chimie minérale.

Dès son arrivée à Dijon, J. Tirouflet confie à son collaborateur P. Fournari une thèse de recherches sur la synthèse et l'étude polarographique des composés hétérocycliques, en particulier des aldéhydes nitrés dérivés du thiofène et du pyrrole. Les résultats obtenus lui suggèrent d'étendre les recherches aux hétérocycles polycondensés et de constituer une équipe de recherches qui sera confiée à P. Fournari. Plus tard cette équipe étendra son activité à la chimie des métalloporphyrines.

Dans le même temps, J. Tirouflet fonde un autre groupe de recherches en polarographie et plus généralement en électrochimie. Ce groupe, confié au départ à E. Laviron (aujourd'hui Directeur de Recherche au C.N.R.S.) ne tardera pas à se faire connaître au niveau international.

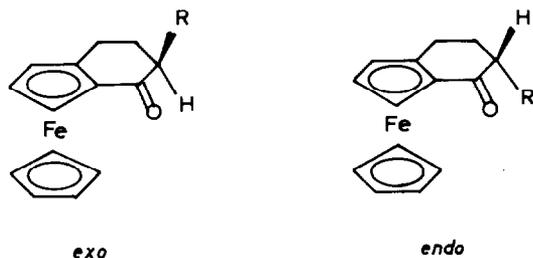
Cependant, la principale activité du laboratoire va devenir bientôt la Chimie Organométallique. Celle-ci trouve tout naturellement sa place dans ce Journal. Les beaux résultats obtenus ont fait la renommée mondiale de J. Tirouflet et de l'Ecole de Dijon. Nous n'en pouvons donner que les points marquants dans ce court exposé.

Ferrocène

Dès 1960, J. Tirouflet et ses collaborateurs commencent l'étude des dérivés du ferrocène, domaine peu exploré à cette date.

Cette étude, riche en résultats originaux, se poursuivra pendant une quinzaine d'années. Elle est marquée par la préparation de nombreux ferrocènes homo- et

hétéro-polysubstitués et l'étude approfondie de leur stéréochimie. En Particulier J. Tirouflet propose, en 1966, une méthode absolue d'identification chimique de ces composés et apporte la preuve de l'existence d'un type nouveau d'isomérisation *endo-exo* par la caractérisation de nombreux couples de dérivés cycliques diastéréoisomères dont un seul exemple avait été décrit.



Il réalise diverses réactions diastéréogènes à partir de ferrocènes disubstitués, en particulier des composés carbonylés homo et hétéro pontés. Dans toutes ces réactions, on observe une induction asymétrique: l'isomère prédominant résulte de l'attaque *exo* (ou de la face la moins encombrée) par les ions hydrures et les carbanions.

La plupart des molécules obtenues sont chirales et présentent deux types de chiralité: la chiralité métallo-cénique et la chiralité purement carbonée. Sont ainsi préparés de nombreux couples d'énantiomères dont la configuration relative et absolue des deux éléments d'asymétrie est établie.

Il a été montré, en particulier, que la rétention totale de configuration est une propriété spécifique de toutes les substitutions nucléophiles sur un carbone en α d'un squelette ferrocène, quelles que soient les contraintes géométriques imposées. En revanche, les substitutions électrophiles ne sont pas stéréospécifiques et la stéréochimie initiale n'est pas conservée.

Titanocène

A partir de 1970, une nouvelle orientation apparaît puisqu'il s'agit cette fois de travailler directement sur le coeur métallique. Les complexes choisis appartiennent aux colonnes de gauche de la classification: l'un des chefs de file est le titane.

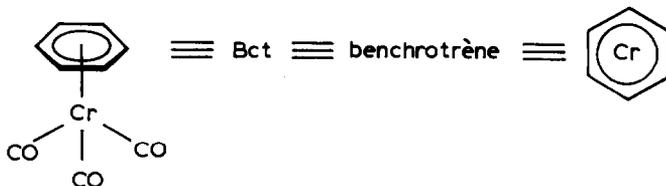
L'activation de l'azote, dont les retombées économiques ne sont évidemment pas à démontrer, est le premier défi proposé; il sera partiellement relevé puisque quelques aminoacides sont synthétisés à partir d'azote moléculaire; les rendements restent toutefois modestes.

La stéréochimie reprend ensuite ses droits avec, comme objectif, la synthèse et le dédoublement de complexes chiraux à base de titane. La stéréostabilité de l'édifice organométallique est tout d'abord démontrée; par RMN, puis par synthèse et caractérisation de différents couples de diastéréoisomères racémiques; dans toutes les structures, le métal est asymétrique et le deuxième élément de chiralité apparaît sous forme d'un centre ou d'un plan. Une destruction asymétrique, utilisant l'acide mandélique et un complexe racémique, fournit les premiers échantillons optiquement actifs. Puis une méthode de dédoublement originale (rupture sélective et stéréospécifique d'une liaison titane-oxygène) permet d'isoler le premier couple d'énantiomères optiquement purs.

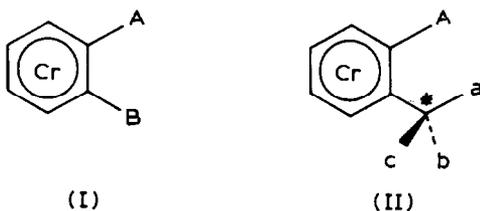
La stéréochimie dynamique fait place à la stéréochimie statique: des réactions d'échange ou d'insertion dans les ligands sont étudiées et leur déroulement stérique est établi à l'aide de filiations chimiques, par voie spectroscopique ou par recours à la diffractométrie RX.

Dérivés du chrome

Tirouflet développa également, durant la période 1969–1973, la chimie du benzène chrome tricarbonyle:

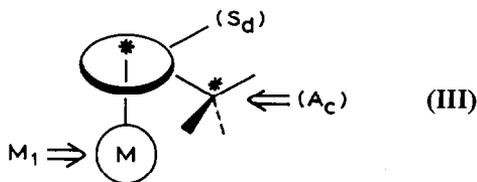


Les premiers travaux mettent en évidence l'influence de l'aromatique de départ sur la facilité de la réaction de complexation $\text{ArX} + \text{Cr}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{ArCr}(\text{CO})_3$ et les modifications des propriétés du ligand sous l'influence de la complexation. Il montra, en particulier, que l'effet de complexation reste relativement homogène ($\sigma(\text{Cr}(\text{CO})_3) = 0.75$) et que le reste benchrotrénique se comporte comme un "tampon de charge" à double effet. Mais dans ce domaine, il a surtout analysé les aspects stéréochimiques (statiques et dynamiques) spécifiques des dérivés benchrotréniques porteurs, soit d'une seule chiralité "métallocénique" (I), soit d'une chiralité "métallocénique" et d'un centre carboné asymétrique (II):



De tels complexes ont pu être dédoublés et leur configuration relative définie en établissant la configuration absolue de chacun des éléments chiraux qui les composent. Les différentes configurations ont été confirmées par cristallographie et servent de repères dans de nombreuses filiations stéréochimiques.

On doit également à J. Tirouflet d'avoir établi les règles de l'induction asymétrique qui apparaît pour toutes les réactions diastéréogènes conduisant à une structure telle que III. Cette structure présente les trois caractéristiques: M_1 : marquage latéral par complexation; S_d : substitution dissymétrique sur le noyau benzénique; et A_c : asymétrie carbonée.



Il a été proposé une classification de ces réactions selon la nature des deux composantes stéréochimiques portées par le substrat de départ et de la composante apportée par la réaction:

respectivement $M_1, S_d + A_c$

$S_d, A_c + M_1$

$M_1, A_c + S_d$

Il a donné des exemples d'application de la réaction de "complexation-décomplexation". Cette réaction comprend les trois étapes suivantes:

1. Complexation du ligand,
2. Réalisation sur le ligand "complexé" d'une transformation impossible sur le ligand libre,
3. Décomplexation photochimique ou par transfert.

Cette méthode a été utilisée en particulier pour accéder aux dialcools benzyliques *ortho* substitués inconnus dont les précurseurs benchrotréniques constituent l'un des premiers exemples de molécules pseudoasymétriques en série métallocénique.

L'oeuvre de J. Tirouflet et de son Ecole est remarquable par sa variété et sa densité. Elle contribue à placer et à garder la Chimie Organométallique Française dans une bonne position internationale.

H. Normant

"En raison de leur nombre beaucoup trop important, les collaborateurs directs du Professeur J. Tirouflet ont renoncé à participer à ce numéro spécial. Ils tiennent, toutefois, à l'assurer de leur profonde admiration et de leur gratitude, et à s'associer à l'hommage international qui lui est rendu."

"Because of their great number it would be impossible for all past and present co-workers of Professor J. Tirouflet to contribute to this special issue. However, they all wish to express their profound admiration, respect and gratitude and nevertheless participate totally in the international homage which is being rendered here in his honour."