

COMPLEXES DU TITANE PRESENTANT UNE CHIRALITE CENTREE SUR L'ATOME METALLIQUE

Jean TIROUFLET, Alain DORMOND, Jean-Claude LEBLANC et François LE MOIGNE

Université de Dijon, Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences - 6, boulevard Gabriel - 21000 DIJON (France)

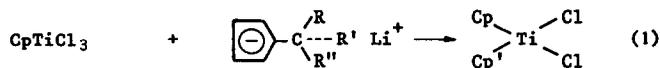
(Received in France 12 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Au cours de recherches sur la fixation et l'activation de l'azote atmosphérique¹, nous avons été surpris de constater qu'à ce jour aucun essai ne semble avoir été tenté pour synthétiser des dérivés du titanocène présentant une chiralité centrée sur l'atome métallique.

On peut accéder à de tels complexes en opérant successivement deux réactions de substitution sur CpTiCl₃ (Cp = C₅H₅).

On réalise la première substitution par action d'un cyclopentadiényl lithium convenablement substitué². Ce réactif peut être préparé soit par action des organolithiens sur les fulvènes, soit par réduction des fulvènes par LiAlH₄.

La deuxième substitution peut être obtenue en opposant au dichlorure soit un organométallique, soit un phénate. Nous avons essentiellement utilisé des phénates préparés in situ au départ du phénol en présence d'amidure de sodium. Le phénol doit être utilisé en proportion rigoureusement stoechiométrique pour éviter la formation du dérivé diphénoxy³.



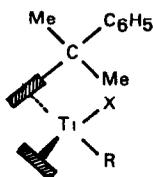
Pour mettre en évidence la chiralité centrée sur l'atome métallique nous avons utilisé deux approches : la recherche d'une non équivalence magnétique en RMN et l'étude des phénomènes de diastéréoisomérisation. Chacune de ces approches impose le choix du composé fulvénique de départ ou du réactif AM.

La non équivalence magnétique a été observée sur trois composés 1a, 1b et 2.

Le complexe 1a a d'abord été préparé au départ d'un phényllithium issu du bromobenzène. Dans ces conditions l'échantillon isolé est toujours souillé de dérivé bromé provenant de la substitution partielle de l'atome de chlore par l'atome de brome libéré au stade de formation de l'organométallique. Pour isoler ce complexe exempt de brome il est indispensable de préparer le cyclopentadiényl lithium substitué par action, sur le diméthylfulvène, d'un phényllithium obtenu au départ de chlorobenzène⁴.

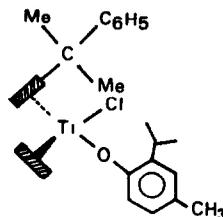
Au premier stade de la réaction, on oppose une suspension étherée de cyclopentadiényl lithium à une solution étherée de CpTiCl₃. Au deuxième stade, on ajoute lentement une solution

de phénol dans le benzène à une solution benzénique du dichlorure de titanocène ($C_5H_5(C_5H_4CMe_2C_6H_5)TiCl_2$) en présence d'un excès d'amidure de sodium et en maintenant le mélange réactionnel à reflux sous azote.



1a X = Cl, R = OC₆H₅

1b X = Br, R = OC₆H₅

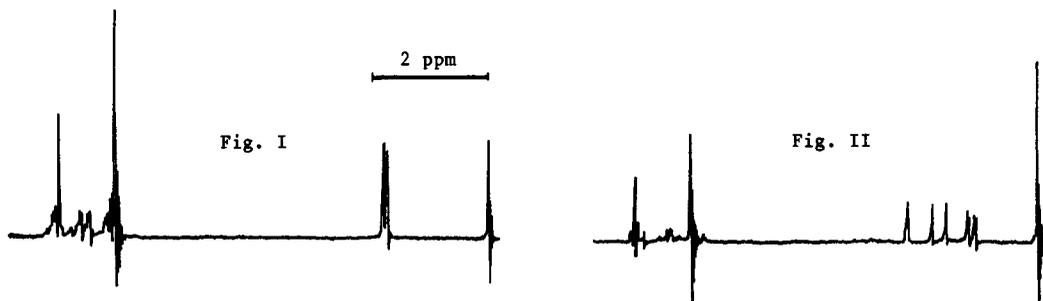


2

Le complexe 1a fond à 149-150°.

Le dérivé bromé 1b, F 153-155°, a pu être isolé, exempt de chlore, après cristallisation fractionnée du mélange des dérivés chloré et bromé obtenus au départ de bromobenzène (fragments caractéristiques en spectrométrie de masse : $M^+ - C_5H_5$; $M^+ - Br$; $M^+ - OC_6H_5$; $M^+ - C_5H_4C(Me)_2C_6H_5$)

Le complexe 2, F 118°, a été synthétisé selon le même mode opératoire en utilisant le thymol au dernier stade.



Spectres RMN. Fig. I : 1a dans $CDCl_3$; Fig. II : 2 dans $CDCl_3$

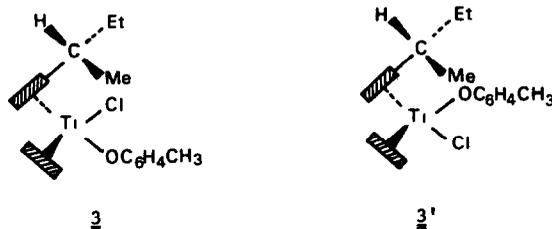
Le spectre RMN du composé 1a montre nettement la non équivalence des deux groupes méthyles (fig. I).

Le spectre RMN du composé 2 fait apparaître une double non équivalence : celle des deux groupes méthyles portés par le reste cyclopentadiényle et celle des deux méthyles portés par le phénol qui apparaissent chacun sous forme d'un doublet par suite du couplage avec le proton voisin (fig. II).

Pour établir que la non équivalence observée pour les composés 1a et 2 est d'origine configurationnelle et non conformationnelle, nous avons vérifié que le spectre RMN du composé $C_5H_5(C_5H_4CMe_2C_6H_5)Ti(OC_6H_5)_2$ ne présente pas les dédoublements observés pour ces deux produits.

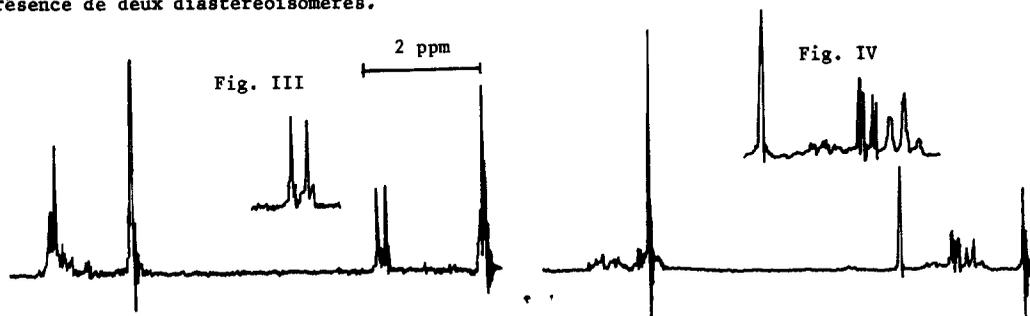
Pour atteindre des structures susceptibles d'exister sous deux formes diastéréoisomères avec un site chiral centré sur le titane, on peut introduire le deuxième site chiral soit sur un

anneau cyclopentadiényle, soit sur le reste phénol. Nous avons utilisé la première voie en tentant d'isoler les deux diastéréoisomères 3 et 3' (chacun sous formes racémiques).



On prépare tout d'abord le dichlorure de titanocène substitué $C_5H_5(C_5H_4CH(CH_3)C_2H_5)TiCl_2$ par action d'une solution étherée de $CpTiCl_3$ sur le cyclopentadiényl lithium $C_5H_4CH(CH_3)C_2H_5^-Li^+$ obtenu par action de $LiAlH_4$ sur le méthyl éthyl fulvène.

Le composé racémique obtenu, F 140°C, est soumis à l'action de l'orthocrésol en présence d'amidure de sodium. On obtient un mélange complexe qui est soumis à des fractionnements systématiques par chromatographie sur couche mince. On isole finalement une fraction dont le spectre de masse présente le pic moléculaire attendu et dont le spectre RMN montre nettement la présence de deux diastéréoisomères.



Spectres RMN. Fig. III : mélange des dérivés chlorés et bromés 1a et 1b dans C_6D_6 ; Fig. IV : mélange des diastéréoisomères 3 et 3' dans $CDCl_3$.

Cette fraction a été soumise à des cristallisations fractionnées systématiques, mais les deux diastéréoisomères n'ont pu être séparés avec certitude. Toutefois, si on dissout cette fraction dans le pentane et abandonne à une évaporation lente, on obtient deux types d'agglomérats cristallins. Les spectres RMN des deux formes montrent une différence sensible mais chaque échantillon présente tous les signaux du mélange initial. Ce résultat indique soit un fractionnement très incomplet soit une épimérisation rapide en solution au niveau de l'atome de titane.

L'épimérisation pourrait résulter d'une inversion intramoléculaire ou d'un échange intermoléculaire.

Pour éliminer la deuxième hypothèse, nous avons traité en solution benzénique un mélange de $Cp_2Ti \begin{smallmatrix} OR \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ et de $Cp_2Ti \begin{smallmatrix} OR' \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ (OR = reste phénol, OR' = reste thymol). Après chauffage, on ne décèle dans le mélange que les deux produits de départ. Dans les mêmes conditions, le composé $Cp_2Ti \begin{smallmatrix} OR \\ \diagdown \\ OR' \end{smallmatrix}$ n'évolue pas.

Par contre, si on oppose du mentholate de sodium à $\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ (OR = reste crésol) on isole $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OR})_2$. Le mentholate favorise donc la réaction d'échange et de symétrisation.

L'ensemble des données précédentes permet d'affirmer que le phénomène d'échange au niveau de l'atome de titane est suffisamment lent en l'absence d'alcoolate pour autoriser la séparation facile de diastéréoisomères en se plaçant dans des cas favorables.

Par ailleurs, les données spectroscopiques relatives aux composés 1a, 1b et 2 sont analogues à celles trouvées récemment pour certains dérivés de l'étain⁵.

Il est toutefois important de noter que les dérivés étudiés sont des complexes qui présentent deux liaisons π et deux liaisons σ . Les résultats obtenus ne peuvent être extrapolés sans vérification à des dérivés qui comporteraient quatre liaisons σ sur l'atome de titane.

Certains composés signalés dans cette note sont difficiles à purifier.

Nous recherchons actuellement des voies de synthèses nouvelles, soit au stade 1 soit au stade 2, conduisant à des structures présentant les mêmes caractéristiques stéréochimiques mais susceptibles de purification plus aisée et autorisant la séparation de diastéréoisomères ou éventuellement le dédoublement d'énantiomères par voie cinétique.

Il semble possible en particulier de remplacer au stade 2 les phénols par des silanols convenablement choisis.

Nous avons d'autre part commencé une étude cristallographique sur les cristaux de l'une des formes diastéréoisomères. Toute étude de stéréochimie dynamique pour définir le mécanisme de substitution au niveau de l'atome de titane doit en effet s'appuyer sur des configurations nettement définies.

Nous envisageons enfin d'étendre ces résultats à la chimie des dérivés du zirconocène. En série symétrique les dérivés du zirconocène ne diffèrent pas en effet essentiellement de ceux du titanocène mais ils présentent l'avantage d'être moins susceptibles de polymérisation⁶.

Références

- 1) A. DORMOND, J.C. LEBLANC, F. LE MOIGNE et J. TIROUFLET, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1972, 274, 1707 (série C).
- 2) M.F. SULLIVAN et W.F. LITTLE, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 8, 277.
- 3) K. ANDRÁ, *J. Organometal. Chem.*, 1968, 11, 567.
- 4) H. GILMAN et T.H. SODDY, *J. Org. Chem.*, 1957, 22, 565.
- 5) D.V. STYNES et A.L. ALLRED, *J. amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 2666.
- 6) E. SAMUEL, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3548.