

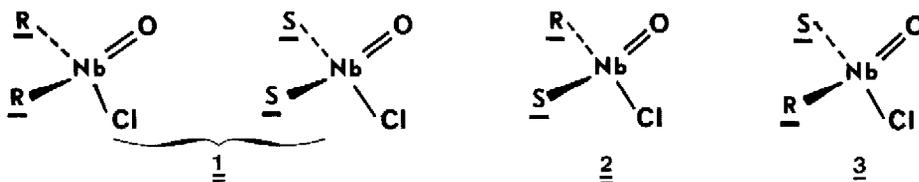
COMPLEXES DICYCLOPENTADIÉNYLES DU NIOBIUM (V) PRESENTANT UNE ASYMETRIE OU UNE PSEUDOASYMETRIE SUR L'ATOME METALLIQUE

Roland BROUSSIER, Henri NORMAND et Bernard GAUTHERON

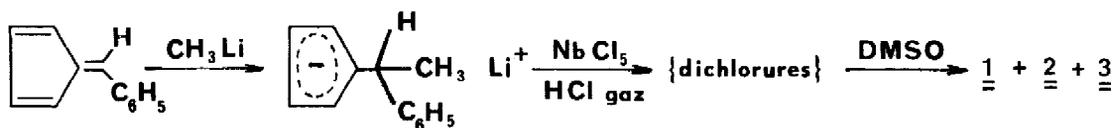
Université de Dijon, Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (LA 33) et Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel - 21000 DIJON (France).

(Received in France 8 July 1976; received in UK for publication 21 September 1976)

On a signalé récemment la synthèse {1} et, dans certains cas, le dédoublement {2} de complexes chiraux et de complexes pseudoasymétriques dérivés du dicyclopentadiényle titane (IV) et du dicyclopentadiényle zirconium (IV). On connaît également des exemples de complexes chiraux pseudotétraédriques dérivés des éléments des colonnes VI, VII et VIII {3}. Par contre, pour la colonne V, le seul exemple de chiralité actuellement connu, concerne un complexe du vanadium $\eta^5\text{Cp V L}_2 \text{ LL}'$, qui a pu être caractérisé sous deux formes diastéréoisomères, très instables à l'air {4}. Cette note décrit la synthèse de composés du type $\eta^5\text{Cp } \eta^5\text{Cp}' \text{ Nb A B}$, qui constituent, à notre connaissance, les premiers exemples permettant de déceler une chiralité ou une pseudoasymétrie au niveau d'un atome de niobium pseudotétraédrique. Les composés 1, 2 et 3 correspondent aux divers arrangements (R) et (S) du ligand chiral dans les structures $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMeC}_6\text{H}_5)_2\text{NbOCl}$.



Le mélange des trois complexes 1, 2 et 3 (rendement global 30 % avant chromatographie) a été isolé au départ de NbCl_5 (1 mole) et de phényl-6 fulvène (5,5 moles) selon :



L'accès aux oxocomplexes doit raisonnablement utiliser comme intermédiaires deux dichlorures du niobium (IV) correspondant à des formes racémiques et méso, mais nous n'avons pas tenté la séparation de ces composés paramagnétiques qui sont instables à l'air {5}.

Les stéréoisomères attendus 1, 2 et 3 ont été, tout d'abord, décelés en soumettant le mélange final obtenu à un fractionnement par chromatographie analytique sur couche mince (gel de silice G Merck 7731, éluant : benzène - heptane - acétate d'éthyle 65/20/15).

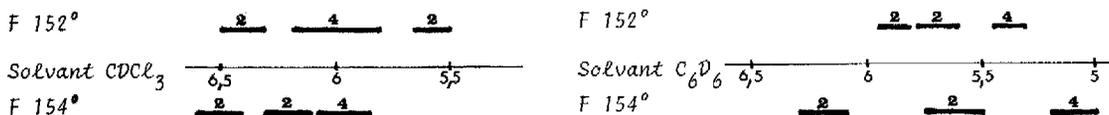
Au stade préparatif, nous avons constaté une adsorption irréversible importante et une

épimérisation en solution (2 \rightleftharpoons 3). Cependant, la vitesse d'épimérisation est suffisamment lente pour autoriser la séparation par chromatographie sur colonne.

Après évaporation immédiate des fractions d'éluion, on isole trois produits dont les points de fusion sont : 152°, 136° et 154°. Ces composés, stables à l'air et à la lumière, présentent en spectrométrie de masse par ionisation chimique (méthane) les pics parents correspondant à la formule moléculaire proposée. Spectres IR : ν (Nb=O), 915 cm^{-1} .

L'identification du dérivé racémique 1 est immédiate. En effet, le spectre RMN (CDCl_3 , référence interne TMS) du composé F 136° montre une double non équivalence : celle des groupes méthyles et celle des hydrogènes portés par les carbones asymétriques qui apparaissent respectivement sous forme de deux doublets ($\delta = 1,52$ et $1,55$ ppm) et de deux quadruplets ($\delta = 4,06$ et $4,20$ ppm). L'examen des spectres RMN des composés 2 et 3 amène les remarques suivantes :

Les deux formes méso F 152° et F 154° montrent (CDCl_3) un seul doublet ($\delta = 1,55$ ppm) et un seul quadruplet (respectivement $\delta = 4,06$ et $4,16$ ppm) ; ces spectres présentent en outre des différences notables dans la position et la forme des signaux des protons des cyclopentadiényles.



Position et intensité des signaux RMN de C_5H_4 (δ en ppm)

Les différences observées peuvent être utilisées à deux fins :

Nous avons considéré l'absence, dans les spectres enregistrés immédiatement après la mise en solution, de massif à champ fort : ($\delta = 5,5$ à $5,65$ ppm, CDCl_3 pour F 154° et $\delta = 5$ à $5,2$ ppm, C_6D_6 pour F 152°) comme critère de pureté diastéréoisomérique de chacun des échantillons obtenus.

A l'inverse, une modification dans le spectre en fonction du temps et l'apparition par exemple du signal à $\delta = 5 - 5,2$ ppm pour F 152° rend compte de l'épimérisation en solution au niveau de l'atome métallique. Ce résultat constitue une preuve supplémentaire permettant de distinguer les diastéréoisomères méso du racémique dont le spectre n'évolue pas en fonction du temps.

L'ensemble de ces résultats, en particulier le dénombrement des diastéréoisomères, confirme l'arrangement pseudotétraédrique autour de l'atome de niobium.

Par ailleurs, ces résultats montrent que la stabilité configurationnelle des complexes isolés est suffisante pour envisager des voies d'accès à des formes optiquement actives.

REFERENCES

- (1) - a) J. TIROUFLET, A. DORMOND, J.C. LEBLANC et F. LE MOIGNE, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257. b) C. MOISE, J.C. LEBLANC et J. TIROUFLET, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1723. c) G. TAINURIER, B. GAUTHERON, P. RENAUT et P. ETIEVANT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1975, 281, p. 951 et 1035.
- (2) - C. MOISE, J.C. LEBLANC et J. TIROUFLET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6272.
- (3) - J. TIROUFLET et G. JAOUEN, *L'Actualité Chimique*, 1975, 4, 6.
- (4) - H. BRUNNER et W.A. HERRMANN, *Z. Naturforsch.*, 1968, 23b, 1110.
- (5) - R. BROUSSIER et coll., à paraître.