

COMPOSES CHIRAUX DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM

P. RENAUT, G. TAINURIER* et B. GAUTHERON

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 3 octobre 1977)

Summary

The first chiral dicyclopentadienyl compounds of zirconium(IV) and hafnium(IV) of the form $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{MCIX}$ (X = alkoxy, aryloxy or benzyl group) have been prepared and studied. The presence of an asymmetric metal atom is shown by NMR of these complexes containing suitable ligands.

Résumé

Les premiers composés dicyclopentadiényles chiraux du zirconium(IV) et du hafnium(IV) de type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{MCIX}$ (X = alkoxy, aryloxy ou benzyl) ont été isolés et caractérisés. L'asymétrie autour de l'atome métallique est mise en évidence par la RMN de composés à ligands appropriés.

Introduction

Dans un article précédent [1] nous avons décrit la synthèse des dichlorures de métallocène $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2 = (\text{RCp})\text{CpMCl}_2$; R = alkyl, M = Zr ou Hf. L'intérêt de ces composés réside essentiellement dans la possibilité de leur utilisation comme précurseurs des complexes chiraux du type $(\text{RCp})\text{CpMXCl}$ susceptibles de permettre une approche stéréochimique des mécanismes réactionnels au niveau du cœur métallique. Dans des publications préliminaires nous avons décrit quelques résultats fragmentaires relatifs à la préparation de ces complexes dans le cas du zirconium [2] et du hafnium [3]. Le présent article rassemble les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

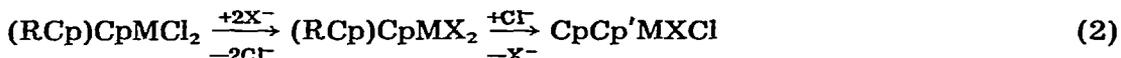
Résultats et discussion

La transformation des dichlorures $(\text{RCp})\text{CpMCl}_2$ en composés chiraux correspondants nécessite le remplacement d'un seul des deux atomes de chlore par

un ligand X quelconque. Cette transformation peut, a priori, utiliser deux voies complémentaires: (1) la substitution directe selon éq. 1 et (2) le remplace-



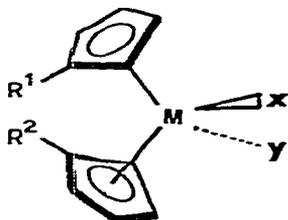
ment simultanément des deux atomes de chlore suivi du clivage d'une seule des deux liaisons M—X formées (éq. 2).



Si l'on se réfère aux données de la littérature relatives aux séries du zirconocène et du hafnocène, on constate immédiatement que les dérivés du type Cp_2MClX sont relativement peu nombreux et que le problème du contrôle de la monosubstitution n'est pas résolu dans son ensemble. La méthode la plus courante est la substitution directe [4—8], la deuxième méthode est limitée au cas de la préparation de Cp_2ZrClMe , par action de PbCl_2 sur Cp_2ZrMe_2 [9].

Mono- et ditolyloxyzirconocènes substitués

Les ligands phénoxy présentaient au départ l'avantage d'avoir déjà été utilisés en série du zirconocène [10]. Les complexes correspondants sont accessibles à partir des dihalogénures de zirconocène, soit par action de l'ion phénate, ou mieux à partir du phénol lui-même en présence d'une amine tertiaire [10]. Plusieurs essais ont montré que cette dernière méthode est aussi la meilleure dans la série des zirconocènes substitués, nous avons choisi comme réactif l'*ortho*-crésol qui donne les meilleurs rendements en complexes recherchés et qui, de plus, donne en RMN un signal aisément utilisable.



La préparation des complexes porteurs de deux restes tolyloxy identiques ne pose aucun problème (I, Tableau 1), par contre, celle des complexes porteurs d'un seul ligand aryloxy apparaît moins aisée et aucun exemple n'était décrit dans la littérature. Lorsqu'on oppose, mole à mole, à 20°C l'*ortho*-crésol et le dichlorure de zirconocène, en présence de triéthylamine, on obtient un mélange sensiblement équimoléculaire des complexes mono- et ditolyloxy selon l'éq. 3.



Cependant, on peut augmenter de façon très sensible la proportion de dérivé recherché en opérant à 80°C [11].

De plus, la sélectivité du remplacement d'un chlore dépend très étroitement de l'encombrement au niveau des cycles π liés. En effet, cette sélectivité apparaît totale dans le cas de la préparation du composé II ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{PhCMe}_2$; $\text{X} =$

Cl; Y = OPhMe-o); mais la même réaction effectuée au départ du dichlorure (PhCMe₂Cp)CpZrCl₂ donne, en plus du composé attendu, environ 15% de dérivé ditolyloxy correspondant.

Ces résultats montrent que la réaction utilisée est insuffisamment sélective pour constituer une voie d'accès véritable aux composés à chiralité centrométallée. Cette difficulté peut être partiellement surmontée en utilisant des restes alcoxy.

Chlorures de σ -monoalkyloxyzirconocènes substitués

Contrairement aux dérivés monosubstitués dérivant des phénols, les composés similaires dérivant d'alcools ont déjà été étudiés en série du zirconium [12]. La méthode préconisée utilise deux moles de triéthylamine et deux moles d'alcool pour une mole de dichlorure de zirconocène, mais la sélectivité dépend apparemment de la nature de l'alcool utilisé et l'isolement de complexe σ -monoalkyloxy nécessite plusieurs sublimations.

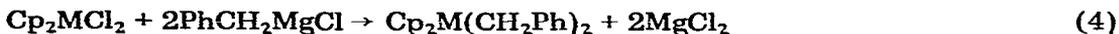
Si l'on utilise des proportions stoechiométriques de substrat et de réactifs à 80°C, la sélectivité est nettement améliorée. En effet, pour tous les exemples étudiés (composés IV–IX, Tableau 1), elle apparaît totale.

La résistance de ces composés vis à vis de l'eau est très faible et l'hydrolyse (RCp)₂ZrClOR' + H₂O → [(RCp)₂ZrCl]₂O + 2R'OH peut être suivie facilement par RMN; en effet, les hydrogènes du reste alcoxy sont plus déblindés dans le cas du complexe que dans celui de l'alcool libre correspondant. Dans tous les cas étudiés, l'addition d'oxyde de deutérium à une solution du complexe alcoxy provoque instantanément la disparition du signal de RMN caractéristique du complexe et l'apparition du spectre de l'alcool libéré correspondant. Dans le cas du complexe VII, le produit d'hydrolyse a été identifié à un échantillon authentique de l'oxyde [(Me₂CHCp)₂ZrCl]₂O préparé selon [13] à partir du dichlorure correspondant.

Les complexes obtenus ont été caractérisés par RMN et spectrométrie de masse. Toutefois, l'anisochronie attendue en RMN pour les hydrogènes *gémés* du groupe alcoxy (composés VII et IX) n'est pas décelable avec certitude à 60 MHz. Ce résultat est attribuable, en partie, à l'éloignement de ces hydrogènes du centre chiral du complexe. Dans cette hypothèse, il semblait souhaitable d'étudier d'autres complexes porteurs d'un groupe benzyle lié directement au métal.

σ -Mono et dibenzylzirconocènes et hafnocènes substitués

Parmi les composés du zirconium et du hafnium présentant une liaison σ métal-carbone, ceux qui portent le ligand benzyle occupent une place prépondérante. En effet, les complexes Cp₂M(CH₂Ph)₂ [14,15] et (PhCH₂)₄M [16,17] sont bien connus et leur stabilité thermique est remarquable. La méthode classique de préparation de ces complexes (éq. 4) appliquée aux dichlorures (RCp)₂MCl₂ conduit aux composés dibenzyliques attendus X, XI et XII.



Le complexe du hafnium XII apparaît relativement stable à l'air ambiant, alors que ceux du zirconium deviennent rapidement déliquescents et conduisent notamment au toluène.

TABLEAU 1

STRUCTURES, DONNEES SPECTRALES (RMN, MASSE), POINTS DE FUSION ET RENDEMENTS DES COMPOSES I-XVIII

	M	R ^{1 f}	R ^{2 f}	$\Delta\delta^a$	X ^f	Y ^f	$\Delta\delta^b$	F. (°C)
I	Zr	PhCMe ₂	PhCMe ₂		OPhMe-o	OPhMe-o		112 ^d
II	Zr	PhCMe ₂	PhCMe ₂	0.19	Cl	OPhMe-o		106 ^d
III	Zr	PhCMe ₂	H	0.16	Cl	OPhMe-o		117 ^d
IV	Zr	H	H		Cl	OCy		120 ^e
V	Zr	H	H		Cl	OMent		140 ^e
VI	Zr	Me ₂ CH	Me ₂ CH	0	Cl	OCy		huile
VII	Zr	Me ₂ CH	Me ₂ CH	0	Cl	OCH ₂ Ph		huile
VIII	Zr	Me ₂ CH	H	0	Cl	OCy		huile
IX	Zr	Me ₂ CH	H	0	Cl	OCH ₂ Ph		huile
X	Zr	Me ₂ CH	Me ₂ CH		CH ₂ Ph	CH ₂ Ph		60 ^e
XI	Zr	PhCMe ₂	PhCMe ₂		CH ₂ Ph	CH ₂ Ph		125 ^d
XII	Hf	PhCMe ₂	PhCMe ₂		CH ₂ Ph	CH ₂ Ph		125 ^d
XIII	Zr	Me ₂ CH	Me ₂ CH	0.02	Cl	CH ₂ Ph		huile
XIV	Zr	PhCMe ₂	PhCMe ₂	0.03	Cl	CH ₂ Ph		huile
XV	Hf	PhCMe ₂	PhCMe ₂	0	Cl	CH ₂ Ph		105–107 ^d
XVI	Zr	Me ₂ CH	H	0.01	Cl	CH ₂ Ph	0.26	huile
XVII	Zr	PhCMe ₂	H	0.03	Zr	CH ₂ Ph	0.30	huile
XVIII	Hf	PhCMe ₂	H	0.07	Cl	CH ₂ Ph	0.38	huile

^a Anisochronie en RMN des groupes méthyles *gémisés* de R₁ et R₂ (ppm, CDCl₃) ^b Anisochronie des groupes *gémisés* de Y. ^c Seuls sont reportés les fragments contenant les isotopes majoritaires. ^d Tube capillaire scellé. ^e Bloc Kofler. ^f Me = CH₃, Ph = C₆H₅ ou C₆H₄, Cy = cyclohexyle, Ment = (–) menthyle. ^ε Non calculé.

Lorsqu'on fait réagir, mole à mole, à température ordinaire, le dichlorure de métallocène et le magnésien, on peut espérer obtenir le dérivé monosubstitué seul. En fait, là encore, la sélectivité et la substitution dépend largement de l'encombrement au niveau des restes cyclopentadiényles. En effet, la réaction effectuée à partir de quantités rigoureusement stoechiométriques de (Me₂CHCp)CpZrCl₂ et de PhCH₂MgCl conduit au mélange de XVI et du dérivé disubstitué correspondant (20% environ); alors que la même réaction réalisée à partir du substrat (Me₂CHCp)₂ZrCl₂ donne uniquement le dérivé monosubstitué XIII cherché. Dans tous les cas, la pureté des composés obtenus peut être facilement contrôlée par RMN; en effet, le signal des hydrogènes méthyléniques du groupe benzyle qui apparaît vers δ 2.20–2.30 ppm (M = Zr, CDCl₃, TMS) ou vers 2.03 ppm (M = Hf) dans le cas du composé monobenzyle, est déplacé vers les champs forts (δ 1.70–1.80 ppm, M = Zr ou 1.60 ppm, M = Hf) dans les complexes dibenzyliques.

RMN des complexes prochiraux et chiraux du zirconium et du hafnium

La non équivalence en RMN d'atomes ou de groupes d'atomes a été largement utilisée pour caractériser une chiralité centrométallée dans les complexes pseudo-tétraédriques, notamment dans les composés du titane [18–20]. En ce qui concerne les composés précédemment décrits, on constate immédiatement que la non équivalence attendue n'apparaît pas toujours dans les conditions expérimentales utilisées. Toutefois, par une étude systématique, on pouvait espérer préciser les facteurs structuraux qui conditionnent la mise en évidence par RMN de la chiralité métallique.

Rdt. (%) Spectrométrie de masse ^c

60	487(M - RCp) ⁺ , 409(M - RCp-C ₆ H ₆) ⁺ , 108(C ₇ H ₈ O) ⁺ , 107(C ₇ H ₇ O) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
63	598(M) ⁺ , 563(M - Cl) ⁺ , 491(M - C ₇ H ₈ O) ⁺ , 415(M - RCp) ⁺
63	480(M) ⁺ , 445(M - Cl) ⁺ , 415(M - Cp) ⁺ , 373(M - C ₇ H ₈ O) ⁺ , 297(M - RCp) ₃ ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
57	354(M) ⁺ , 325(M - C ₂ H ₅) ⁺ , 311(M - C ₃ H ₇) ⁺ , 289(M - Cp) ⁺ , 255(M - OCy) ⁺
54	410(M) ⁺ , 395(M - Me) ⁺ , 325(M - C ₆ H ₁₃), 255(M - OMent) ⁺
30	438(M) ⁺ , 402(M - HCl) ⁺ , 395(M - C ₃ H ₇) ⁺ , 338(M - C ₆ H ₁₂ O) ⁺ , 331(M - RCp) ⁺
50	446(M) ⁺ , 410(M - HCl) ⁺ , 339(M - C ₇ H ₇ O) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
38	396(M) ⁺ , 360(M - HCl) ⁺ , 331(M - Cp) ⁺ , 297(M - OCy) ⁺ , 296(M - C ₆ H ₁₂ O) ⁺
64	404(M) ⁺ , 368(M - HCl) ⁺ , 339(M - Cp) ⁺ , 296(M - C ₇ H ₈ O) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
24	395(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 301(M - C ₁₄ H ₁₇) ⁺ , 93(C ₇ H ₉) ⁺ , 92(C ₇ H ₈) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
62	547(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 445(M - C ₇ H ₇ - H ₇ H ₈) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
71	637(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 545(M - C ₇ H ₇ - C ₇ H ₈) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
g	339(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 323(M - RCp) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
g	491(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 455(M - C ₇ H ₇ - HCl) ⁺ , 307(M - C ₇ H ₈ - RCp) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
60	581(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 397(M - C ₇ H ₈ - RCp) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
g	388(M) ⁺ , 353(M - Cl) ⁺ , 297(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 281(M - RCp) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
54	449(M - CH ₃) ⁺ , 373(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺
81	463(M - C ₇ H ₇) ⁺ , 91(C ₇ H ₇) ⁺

A, Complexes présentant une prochiralité centrométallée. La prochiralité centrométallée pourra théoriquement être mise en évidence si les ligands identiques présentent un autre atome prochiral (par exemple le carbone d'un groupe du type -CA₂-). En effet, dans une telle structure, le plan bissecteur de l'angle A-C-A ne peut pas être confondu avec le plan de symétrie de la molécule, les groupes A sont alors diastéréotopiques, donc potentiellement anisochrones.

De plus, dans ces structures, la non identité des ligands σ entraîne la diastéréotopie des protons α ou β par rapport au substituant R d'un même cycle cyclopentadiénylique. La non équivalence de protons portés par un groupe π -lié, qui résulte de la relation de diastéréotopie précédente a été signalée par plusieurs auteurs et quelquefois interprétée dans l'hypothèse de l'existence d'une conformation gelée du ligand [21,22]. Il paraît important de remarquer que cette non équivalence doit persister même dans l'absence d'une barrière de rotation.

Ces deux types de non équivalence coexistent théoriquement dans plusieurs des complexes étudiés (composés II, VI, VII, XIII, XIV et XVI). En effet, ces complexes présentent tous, d'une part l'une ou l'autre des deux sondes diastéréotopiques Me₂CH- et PhCMe₂- et, d'autre part, des ligands σ -liés différents. L'anisochronie mesurée des groupes méthyles des substituants R (Tableau 1) varie entre 0 et 0.19 ppm (composé II). On peut noter de plus que le remplacement du groupe benzyle (XIV) par le groupe *o*-tolyloxy (II) augmente considérablement l'anisochronie des deux méthyles (respectivement 0.03 et 0.19 ppm). L'anisochronie des protons cyclopentadiényliques n'apparaît pas non plus dans tous les cas, elle est très nette dans le cas du composé XIV, dont le

spectre présente quatre signaux d'égale intensité correspondant chacun à deux protons. Par contre, dans le cas du composé isoleptique dans la série du hafnium (XV), on observe un signal complexe (*i* 3) à δ 5.90 ppm et un signal d'intensité 1 centré sur δ 5.55 ppm. Ce spectre peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une diastéréotopie, visible seulement au niveau des protons en α du groupe R. Le composé II donne un spectre similaire.

Enfin, le spectre du composé μ -oxo $[(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{ZrCl}]_2\text{O}$ est particulièrement significatif. La présence des deux atomes métalliques prochiraux entraîne la diastéréotopie des groupes méthyles *gémés* dont l'anisochronie est 0.06 ppm (CDCl_3) ou 0.08 ppm (C_6D_6). Quant aux protons cyclopentadiényles, ils donnent deux massifs, d'intensités relatives 3/1 dans CDCl_3 et trois massifs d'intensités 2/1/1 dans C_6D_6 , qui traduisent leur diastéréotopie. On remarque cependant que dans le meilleur des cas (C_6D_6), on observe la non équivalence de seulement deux des protons, vraisemblablement ceux qui sont situés en α du groupe isopropyle.

B. Composés présentant une chiralité centrométallée. Tous les composés chiraux étudiés contiennent en plus de l'atome métallique asymétrique au moins un atome de carbone prochiral porteur de deux groupes diastéréotopes *gémés*. Les anisochronies observées pour ces groupes sont reportées dans le Tableau I. On constate, comme dans le cas précédent, que l'anisochronie attendue reste faible dans plusieurs cas. Toutefois, les spectres de plusieurs composés reflètent sans ambiguïté la présence de la chiralité centrométallée. Le cas du composé III, par exemple, est significatif, en effet l'anisochronie des groupes méthyles du reste PhCMe_2 atteint une valeur (0.16 ppm) comparable à celle observée dans le cas du complexe prochiral correspondant II (0.19 ppm). Les composés IX et XVI qui ne diffèrent que par la nature d'un ligand σ -lié traduisent l'importance de la présence de l'oxygène lié au métal dans IX. En effet, ces composés possèdent deux types de groupes diastéréotopiques: les méthyles *gémés* du reste isopropyle et les hydrogènes méthyléniques du groupe benzyle. Alors que dans le cas de IX, aucune des deux diastéréotopies n'apparaît nettement, on constate une importante anisochronie (0.26 ppm; 2J 11.0 Hz) des deux protons du groupe méthylène du composé XVI qui se traduit par l'apparition d'un système AB bien défini. La même observation peut être faite à propos du groupe benzyle des composés XVII et XVIII (respectivement $\Delta\delta$ 0.30 ppm, 2J 11.3 Hz; $\Delta\delta$ 0.38 ppm 2J 12.0 Hz). Ces résultats montrent qu'à l'échelle de temps de la RMN, la stabilité configurationnelle des complexes étudiés est satisfaisante.

Partie expérimentale

Toutes les synthèses, purifications et caractérisations des composés décrits ont été effectuées sous atmosphère d'azote ou d'argon. Les solvants ont été traités par le couple sodium-benzophénone, puis distillés.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Hitachi—Perkin—Elmer 60 MHz, à partir de solutions dans le deutériochloroforme.

Dans le texte sont indiqués dans l'ordre: le déplacement chimique par rapport au TMS, la multiplicité du signal (*s* = singulet; *d* = doublet; *hp* = heptuplet; *m* = multiplet) et l'intensité du signal. Les synthèses des dichlorures de zirconocène ou de hafnocène substitués ont été décrites dans un précédent article [1].

Dérivés aryloxy et alcoxy

(PhCMe₂Cp)₂Zr(OPhMe-o)₂ (I). A une solution agitée de 1.06 g (2mM) de (PhCMe₂Cp)₂ZrCl₂ et de 0.40 g (4 mM) de triméthylamine, on ajoute à 20°C 0.436 g (4 mM) d'*ortho*-crésol dissous dans le benzène. On agite pendant 12 h, évapore et extrait le résidu par 120 ml d'hexane chaud, puis on filtre. Le filtrat refroidi vers -20°C abandonne 0.8 g de cristaux incolores. RMN (δ, ppm): 1.48 s (12); 2.26 s (6); 6.22–6.43 m (8); 6.47–7.20 m (18).

Dérivés monosubstitués

A une mole de dichlorure de zirconocène substitué et une mole de triéthylamine dans le toluène, on ajoute, goutte à goutte, à 80°C et en agitant une mole d'*ortho*-crésol en solution dans le toluène. On maintient la température du milieu réactionnel pendant 15 min, puis on évapore et extrait le résidu par l'hexane chaud ou le pentane. Après filtration, évaporation, puis recristallisation, le produit est finalement isolé.

Selon ce mode opératoire on obtient:

(PhCMe₂Cp)₂ZrCl(OPhMe-o) (II), cristaux incolores, RMN (δ, ppm): 1.56 s (6); 1.75 s (6); 2.10 s (3); 5.75–5.90 m (2); 6.05–6.20 m (2); 6.20–6.45 m (4); 6.50–7.10 m (4); 7.12 s (10).

(PhCMe₂Cp)CpZrCl(OPhMe-o) (III), cristaux incolores, RMN (δ, ppm): 1.61 s (3); 1.77 s (3); 2.11 s (3); 6.18 s (5); 6.0–7.25 m (8); 7.11 s (5).

Cp₂ZrCl(OCy) (IV), cristaux incolores, RMN (δ, ppm): 0.9–2.0 m (10); 3.70–4.10 m (1); 6.25 s (10).

Cp₂ZrCl(O-Ment) (V), cristaux incolores, RMN (δ, ppm): 0.5–2.3 m (18); 3.40–4.0 m (1); 6.27 s (10).

(Me₂CHCp)₂ZrCl(OCy) (VI), cristaux incolores fondant à la température du laboratoire, isolés par extraction du brut réactionnel par le pentane, suivie d'un refroidissement. RMN (δ, ppm): 1.16 d (12); 0.9–2.0 m (10); 3.0 hp (2); 3.60–4.10 m (1); 6.0–6.20 m (8).

(Me₂CHCp)₂ZrCl(OCH₂Ph) (VII), cristaux incolores qui fondent à la température du laboratoire, isolés par extraction au pentane. RMN (δ, ppm): 1.11 d (12); 2.93 hp (2); 5.05 s (2); 6.0–6.15 m (8); 7.26 s (5).

(Me₂CHCp)CpZrCl(OCy) (VIII), cristaux incolores, F < 20°C. RMN (δ, ppm): 1.17 d (6); 0.9–2.0 m (10); 2.97 hp (1); 3.65–4.15 m (1); 6.0–6.20 m (4); 6.24 s (5).

(Me₂CHCp)CpZrCl(OCH₂Ph) (IX), huile. RMN (δ, ppm): 1.08 d (6); 2.85 hp (1); 4.93 s (1); 4.95 s (1); 5.85–6.05 m (4); 6.10 s (5); 7.16 s (5).

Mono- et dibenzylzirconocène et hafnocène substitués.

(Me₂CHCp)₂Zr(CH₂Ph)₂ (X). A une solution agitée de 1.0 g (2.66 mM) de (Me₂CHCp)₂ZrCl₂ dans 30 ml d'éther, on ajoute, goutte à goutte, pendant 40 min une solution étherée de 5.32 mM de chlorure de benzylmagnésium dosé selon [23]. Après agitation à la température du laboratoire pendant 14 h, on obtient après évaporation du solvant une huile orangée qui est extraite par 60 ml d'hexane chaud. L'extrait filtré, puis refroidi à -40°C abandonne 0,32 g de cristaux orangés. RMN (δ, ppm): 1.11 d (12); 1.73 s (4); 2.61 hp (2); 5.55–5.90 m (8); 6.60–7.30 m (10).

(PhCMe₂Cp)₂Zr(CH₂Ph)₂ (XI), cristaux orangés. Le mode opératoire utilisé

est identique au précédent. Toutefois, il est préférable d'utiliser le THF comme solvant réactionnel et l'heptane pour extraire le produit formé. RMN (δ , ppm): 1.40 s (12); 1.84 s (4); 5.55–5.75 m (8); 6.60–7.30 m (10); 7.15 s (10).

(PhCMe₂Cp)₂Hf(CH₂Ph)₂ (XII), cristaux jaunes. On oppose 0.61 g (1 mM) de (PhCMe₂Cp)₂HfCl₂ dans 30 ml de THF à 2 mM de chlorure de benzylmagnésium pendant 14 h. Après évaporation, on extrait par 40 ml d'heptane chaud, on filtre, évapore partiellement, puis refroidit. Le précipité formé est isolé par filtration, puis recristallisé dans 60 ml de pentane. RMN (δ , ppm): 1.43 s (12); 1.57 s (4); 5.45–5.63 m (4); 5.64–5.80 m (4); 6.60–7.35 m (10); 7.19 s (10).

(Me₂CHCp)₂ZrCl(CH₂Ph) (XIII), huile rouge. On oppose 2 mol de chlorure de benzylmagnésium à 1 mol de (Me₂CHCp)₂ZrCl₂ dans l'éther, à la température ordinaire pendant 14 h. Après évaporation du solvant et extraction du résidu par l'hexane, on filtre, puis évapore. RMN (δ , ppm): 1.11 d (6); 1.13 d (6); 2.18 s (2); 2.89 hp (2); 5.75–5.90 m (8); 6.74–7.20 m (5).

(PhCMe₂Cp)₂ZrCl(CH₂Ph) (XIV), huile rouge obtenue selon un mode opératoire identique au précédent, mais en remplaçant l'éther par le THF. RMN (δ , ppm): 1.65 s (6); 1.68 s (6); 2.33 s (2); 5.50–6.15 m (8); 6.60–7.30 m (5); 7.13 s (10).

(PhCMe₂Cp)₂HfClCH₂Ph (XV). Comme précédemment, des cristaux jaunes sont obtenus par lavage au pentane de l'huile provenant de l'évaporation de l'extrait hexanique. RMN (δ , ppm): 1.67 s (12); 2.04 s (2); 5.50–5.65 m (2); 5.75–6.00 m (6); 6.65–7.35 m (5); 7.14 s (10).

(Me₂CHCp)₂CpZrCl(CH₂Ph) (XVI), huile rouge. La préparation de ce composé est en tous points identique à celle du composé XIII ci-dessus. RMN (δ , ppm): 1.10 d (3); 1.11 d (3); 2.19 AB ($\Delta\delta$ 0.26 ppm, ²J 11.0 Hz) (2); 2.91 hp (1); 5.50–5.80 m (4); 5.92 s (5); 6.65–7.30 m (5).

(PhCMe₂Cp)₂CpZrCl(CH₂Ph) (XVII), huile rouge. Préparation identique à celle du composé XIV. RMN (δ , ppm): 1.66 s (3); 1.70 s (3); 2.29 AB ($\Delta\delta$ 0.30 ppm, ²J 11.3 Hz) (2); 5.73 s (5); 5.40–6.25 m (2); 6.25–6.40 m (2); 6.65–7.30 m (5); 7.19 s (5).

(PhCMe₂Cp)₂CpHfCl(CH₂Ph) (XVIII), huile jaune. Synthèse identique à celle du composé XV. RMN (δ , ppm): 1.68 s (3); 1.75 s (3); 2.03 AB ($\Delta\delta$ 0.38 ppm, ²J 12.0 Hz) (2); 5.74 s (5); 5.40–5.60 m (1); 5.80 m (1); 6.20–6.40 m (2); 6.70–7.35 m (5); 7.25 s (5).

[(Me₂CHCp)₂ZrCl]₂O. Ce composé μ -oxo a été obtenu selon le mode opératoire décrit par Wailes [13]. Analyse: Tr.: C, 55.03; H, 6.34; Cl, 10.02. C₃₂H₄₄OCl₂Zr₂ calc.: C, 55.06; H, 6.42; Cl, 10.16%. RMN (δ , ppm): 1.18 d (12); 1.24 d (12); 3.06 hp (4); 5.80–6.02 m (2); 6.05–6.30 m (6).

Remerciements

Nous remercions MM. G. van Koten et J.G. Noltes, Institute of Organic chemistry, TNO de Utrecht, Pays-Bas, qui ont bien voulu accepter l'un de nous pour un stage dans leur laboratoire.

Bibliographie

- 1 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) 35.
- 2 G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut et P. Etievant, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **281** (1975) 1035.

- 3 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C 35.
- 4 M.R. Collier, M.F. Lappert et J. McMeeking, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 689.
- 5 D.J. Cardin, S.A. Keppie, B.M. Kingston et M.F. Lappert, *Chem. Commun.*, (1967) 1035.
- 6 E.H. Brooks et R.J. Cross, *Organometal. Chem. Rev.*, 6 (1970) 227.
- 7 B.M. Kingston et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 69.
- 8 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *Chem. Commun.*, (1968) 260.
- 9 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 155.
- 10 K. Andrä et E. Hille, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 169.
- 11 P. Etievant, *Thèse, Dijon*, 1976.
- 12 D.R. Gray et C.H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2143.
- 13 P.G. Wailes et H. Weiglod, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 14 G. Fachinetti et G. Floriani, *Chem. Commun.* (1972) 654.
- 15 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 199.
- 16 U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati et R. d'Angelo, *Chem. Commun.*, (1969) 1174.
- 17 D.G.H. Ballard et P.W. Van Lienden, *Makromol. Chem.*, 154 (1972) 177.
- 18 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C 13.
- 19 J. Tirouflet, A. Dormond, J.A. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257.
- 20 M.L. Martin, J. Tirouflet et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 261.
- 21 D.N. Kursanov, Z.N. Parnes, N.M. Loim, N.E. Kolobova, I.B. Zlotina, P.V. Petrovskii et Fedin, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C15.
- 22 E. Samuel, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 87.
- 23 T. Vlismas et R.D. Parker, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 193.