

Journal of Organometallic Chemistry, 107 (1976) C19—C21
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

SYNTHESE DES DICYCLOPENTADIENYLZIRCONIUM (ET -HAFNIUM) DICARBONYLE, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ ET $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{CO})_2$

B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET et M. BIGORGNE

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre
 et Marie Curie, 75005, Paris (France)*

(Reçu le 9 décembre 1975)

Summary

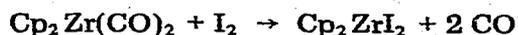
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$) is prepared by the reduction of Cp_2ZrCl_2 with Li in CO under pressure. $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CO})_2$ is detected by infrared spectroscopy.

Introduction

Bien que le complexe carbonyle de titane $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ait été préparé dès 1958 par Murray [1], les complexes analogues de zirconium et de hafnium n'étaient, à notre connaissance, pas encore connus. Cependant un complexe carbonyle de zirconium dont la formule serait $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2]_n$, où n est au moins égal à 3, a été récemment préparé par Wailes et ses collaborateurs [2] par réaction de l'oxyde de carbone sous pression sur Cp_2ZrH_2 .

Résultats

La réduction de Cp_2ZrCl_2 dans le THF par le lithium, à 0°C et sous une pression d'oxyde de carbone de 200 atm, permet d'obtenir le complexe carbonyle $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ avec un rendement de 80%. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$, préparé par cette méthode, se présente sous la forme de cristaux violet-noir, sensibles à l'air. La cryoscopie dans le benzène montre que l'espèce obtenue est monomère (Voir Analyse). Le produit est soluble dans l'heptane, le benzène, le THF. Comme $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, il se sublime à 50°C sous 10^{-4} mmHg, mais une fraction importante du produit est alors décomposée. La réaction avec l'iode dans le benzène fournit le dérivé iodé:



Dans les conditions expérimentales permettant de préparer $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$, $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CO})_2$ est obtenu à partir de Cp_2HfCl_2 avec un rendement de l'ordre de 2%. Le carbonyle est mis en évidence dans le milieu réactionnel par spectroscopie IR.

Les fréquences d'absorption IR correspondant aux vibrations d'extension

TABLEAU 1

FREQUENCES D'ABSORPTION IR CORRESPONDANT AUX VIBRATIONS D'EXTENSION C—O DE $Cp_2M(CO)_2$ (M = Ti, Zr, Hf)

Complexe	$\nu(CO)$ heptane (cm^{-1})	$\nu(CO)$ THF (cm^{-1})
$Cp_2Ti(^{12}CO)_2$ [3]	1975 A_1 , 1897 B_1	1968 A_1 , 1883 B_1
$Cp_2Ti(^{13}CO)(^{12}CO)^a$	1958 A' , 1870 A' , (^{13}CO)	
$Cp_2Zr(^{12}CO)_2$	1975 A_1 , 1886 B_1	1968 A_1 , 1872 B_1
$Cp_2Zr(^{13}CO)(^{12}CO)^a$	1958 A' , 1860 A' (^{13}CO)	
$Cp_2Hf(^{12}CO)_2$		1961 A_1 , 1866 B_1

^aAbondance naturelle.

TABLEAU 2

PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION DE $Cp_2Ti(CO)_2$ ET DE $Cp_2Zr(CO)_2$ EN SOLUTION DANS L'HEPTANE ENTRE 1200 ET 250 cm^{-1}

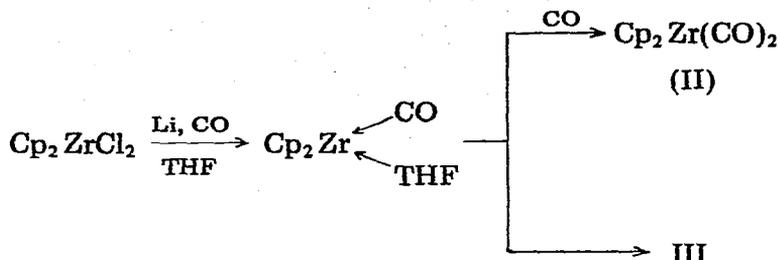
Vibration	$Cp_2Ti(CO)_2$	$Cp_2Zr(CO)_2$
Cp	1015	1010
Cp	1005	1000
Cp	790	785
M—C	} 555	510
M—C—O		490
		462
M—Cp	402	340

C—O de $Cp_2Zr(CO)_2$ et de $Cp_2Hf(CO)_2$ sont très voisines de celles de $Cp_2Ti(CO)_2$ (Tableau 1). Une forte différence est observée entre les fréquences C—O de $Cp_2Zr(CO)_2$ et celles (1945 et 1849 cm^{-1}) de $[Cp_2Zr(CO)_2]_n$ [2]. Dans la région 1200-250 cm^{-1} , le spectre IR de $Cp_2Zr(CO)_2$ montre les bandes d'absorption caractéristiques du ligand π -cyclopentadiényl et les bandes d'absorption attribuables aux vibrations de déformation M—C—O, aux vibrations d'extension M—CO et M—Cp [4]. Ces dernières sont fortement abaissées (entre 35 et 85 cm^{-1}) lorsque l'on passe de $Cp_2Ti(CO)_2$ à $Cp_2Zr(CO)_2$ (Tableau 2).

Discussion

La réaction de préparation de $Cp_2Zr(CO)_2$ dépend de la pression d'oxyde de carbone: le rendement en complexe carbonyle est d'environ 3% sous 1 atm et de 80% sous 200 atm. La réduction de Cp_2ZrCl_2 par le lithium dans le THF a été décrite par Samuel [5]: un atome de lithium est consommé par molécule de Cp_2ZrCl_2 , mais aucun produit de réaction n'a été isolé ou identifié. Probablement, il se forme un complexe de zirconium(III) solvato par le THF, $Cp_2ZrCl(THF)_n$.

Dans un article précédent [6], nous avons montré que l'halogénure de titane(III), $(Cp_2TiCl)_2$ se dismute en présence d'oxyde de carbone pour fournir $Cp_2Ti(CO)_2$ (et l'espèce de titane(IV), Cp_2TiCl_2). De la même façon, $Cp_2ZrCl(THF)_n$ conduirait à $Cp_2Zr(CO)(THF)$ (I). On peut supposer que I évolue ensuite soit pour donner $Cp_2Zr(CO)_2$ (II), soit pour conduire à d'autres produits (III), vraisemblablement par insertion du CO de $Cp_2Zr(CO)(THF)$ dans une liaison oxygène—carbone du THF, des travaux antérieurs ayant montré une rupture très facile d'une liaison oxygène—carbone du THF lorsque ce dernier est coordonné au titane, pour fournir un dérivé alcoylé [7].



Le fait qu'une forte pression d'oxyde de carbone permet d'obtenir un meilleur rendement en $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ que sous pression normale, supporte ces hypothèses: en effet, selon le schéma réactionnel précédent, seule la formation de complexe carbonyle est favorisée par l'augmentation de la pression de CO.

Partie expérimentale

Les manipulations sont effectuées sous argon. Les solvants sont déshydratés et désoxygénés selon les procédés habituels.

Préparation de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$. Dans un autoclave de 125 ml muni d'un agitateur magnétique, sont dissous 5 g de Cp_2ZrCl_2 (17.1 mmol) dans 75 ml de THF. 0.4 g de lithium laminé (57.6 mmol) sont ensuite ajoutés à -80°C , avant d'introduire dans l'autoclave une pression de 200 atm d'oxyde de carbone. Le milieu réactionnel est agité pendant 10 h à 0°C . L'excès d'oxyde de carbone est éliminé ensuite. Le traitement d'une fraction de la solution résultante par une solution d'iode dans le toluène indique un rendement de 80% en $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$. LiCl est précipité par addition d'hexane à la solution THF, puis séparé par filtration, et la solution est évaporée sous vide. La recristallisation du résidu dans l'heptane fournit 2.2 g de petits cristaux noirs de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ (rendement 46%) tandis que la sublimation (50°C , 10^{-4} mmHg) ne permet d'obtenir que 0.8 g de carbonyle (rendement 15%).

Analyse de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$. 1.4 g de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ (5 mmol) sont dissous dans 30 ml de benzène. L'addition d'une solution d'iode dans le toluène provoque le dégagement de 225 ml d'oxyde de carbone (calculé 226 ml); en même temps Cp_2ZrI_2 , jaune, précipite. Masse moléculaire: 273 (calculé 277), déterminée par cryoscopie dans le benzène.

Obtention de $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CO})_2$. $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CO})_2$ est obtenu à partir de Cp_2HfCl_2 selon le mode opératoire décrit dans le cas du zirconium. L'addition d'une solution d'iode à la solution THF obtenue indique un rendement en complexe carbonyle de l'ordre de 2%.

Bibliographie

- 1 J.G. Murray, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 752.
- 2 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts et H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium, Academic Press, New-York, 1974, p. 242.
- 3 F. Calderazzo, J.J. Salzmann et P. Mosimann, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967) 65.
- 4 H.P. Fritz et E.F. Paulus, Z. Naturforsch. B, 18 (1963) 435.
- 5 E. Samuel, Bull. Soc. Chim., Fr., (1966) 3548.
- 6 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 101 (1975) C24.
- 7 J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell et H.H. Brintzinger, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 1219.