

Preliminary communication

DERIVES ORGANOSELENIES DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM.  
 INSERTION DE Se DANS LA LIAISON M—CH<sub>3</sub> (M = Zr, Hf)

B. GAUTHERON, G. TAINURIER et Ph. MEUNIER

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au CNRS (LA 33),  
 Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 26 janvier 1981)

Summary

New selenium complexes  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{SeR}')_2$  (M = Zr, Hf; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) have been synthesized and their NMR, mass and IR spectra are discussed. The possibility of insertion of elemental selenium into the M—CH<sub>3</sub> bond is reported (M = Zr, Hf).

C'est assez récemment que l'attention des chimistes s'est tournée vers les possibilités offertes par les dérivés organiques du sélénium utilisés comme réactifs de synthèses [1] et les publications décrivent surtout la réactivité de composés dans lesquels le sélénium est lié à un atome de carbone. Il existe cependant des exemples d'enchaînement métal—sélénium [2 à 6] mais, à notre connaissance, seulement deux complexes séléniés sont décrits dans la famille du zirconium [5] et aucun dans celle du hafnium. De plus, la réactivité intrinsèque de l'enchaînement M<sub>T</sub>—Se (M<sub>T</sub> = métal de transition) n'a été qu'à peine abordée [6]. Dans le but ultérieur d'apporter une contribution dans ce domaine, nous avons préparé deux séries de complexes séléniés du zirconium et du hafnium  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{SeR}')_2$ . Cet article résume les caractéristiques physiques et physicochimiques des nouveaux complexes isolés (Tableau 1) et signale une nouvelle voie d'accès aux métallocènes porteurs de ligands sélénométhyle SeCH<sub>3</sub>.

La méthode de préparation des complexes 1 à 8 est inspirée de celle utilisée par Sato [5,6]. Dans notre cas, la réaction se schématise par l'équation chimique (1).



(R = H, t-Bu; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; M = Zr, Hf)

Nous avons modifié les conditions expérimentales originelles en opérant

TABLEAU 1  
 CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{MX}_2$

	M	R	X	F (°C)	RMN (CS <sub>2</sub> ) ( $\delta$ en ppm) <sup>b</sup>	Analyse (trouvé (calc.) (%))	
						C	H
1	Zr	H	SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	156 <sup>a</sup>	5.80s 10; 7.10m 6; 7.45m 4	a	a
2	Zr	t-Bu	SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	268	1.18s 18; 5.87m 8; 7.12m 6; 7.52m 4	55.81 (55.51)	5.58 (5.52)
3	Hf	H	SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	160	5.70s 10; 7.15m 6; 7.40m 4	42.56 (42.31)	3.22 (2.99)
4	Hf	t-Bu	SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	272	1.18s 18; 5.75m 8; 7.12m 6; 7.55m 4	49.16 (49.23)	4.91 (4.97)
5	Zr	H	SeCH <sub>3</sub>	202 <sup>c</sup>	2.30s 6; 6.08s 10	45.64	6.03
6	Zr	t-Bu	SeCH <sub>3</sub>	112	1.18s 18; 2.30s 6; 6.02m 8	(46.06)	(6.14)
7	Hf	H	SeCH <sub>3</sub>	208	2.35s 6; 5.95s 10	28.49 (29.00)	3.12 (3.22)
8	Hf	t-Bu	SeCH <sub>3</sub>	114	1.21s 18; 2.35s 6; 5.97m 8	39.45 (39.40)	5.26 (5.13)

<sup>a</sup> La réf. 5 donne 134–136°C. <sup>b</sup> Référence interne TMS. Multiplicité: s. singulet; m. multiplet. <sup>c</sup> Ce composé n'est pas rigoureusement pur.

sous argon à l'ébullition du benzène; la réaction est rapide (quelques heures) et on obtient ainsi des composés présentant une meilleure pureté avec un rendement voisin de 70% (cristaux jaune d'or après recristallisation dans le mélange benzène/pentane).

Les réactifs sélénolithiens nécessaires à la réaction de substitution sont très simplement préparés par action directe, en quantités stoechiométriques, du sélénium élémentaire sur le lithien approprié [5]. Cependant, lorsque R' = CH<sub>3</sub> et malgré plusieurs tentatives dans des conditions expérimentales variées, il ne nous a pas été possible de préparer CH<sub>3</sub>SeLi à partir de sélénium et d'une solution étherée de méthyl lithium. Les complexes séliés 5 à 8 ont alors été préparés par une autre méthode.

Il est bien connu que la liaison M<sub>T</sub>—carbone accepte d'insérer des réactifs variés tels que SO<sub>2</sub> [7], NO [7], CO [8] et O<sub>2</sub> [9] par exemple, et nous avons tenté d'insérer directement le sélénium élémentaire dans la liaison M<sub>T</sub>—CH<sub>3</sub> (M<sub>T</sub> = Zr, Hf).

Quand on traite un équivalent d'un complexe cyclopentadiényle  $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  (R = H, t-Bu; M = Zr, Hf) par deux équivalents de sélénium à l'ébullition de l'heptane, après une douzaine d'heures de chauffage, le sélénium a totalement disparu et, de la solution jaune d'or formée, on isole par traitement convenable avec un rendement de l'ordre de 40%, le complexe d'insertion attendu. Les exemples mentionnés constituent, à notre connaissance, les premières réactions d'insertion directe de sélénium dans une liaison métal de transition—carbone; alors que plusieurs cas d'insertion de sélénium dans la liaison métal de transition—éléments de la colonne IVb ont déjà été décrits [10].

Il faut toutefois noter que, dans chaque réaction d'insertion, à côté du complexe sélié obtenu, on récupère un solide microcristallin, de structure inconnue pour l'instant, dont le point de fusion est supérieur à 250°C, très peu soluble dans les solvants usuels et dont la couleur dépend de la nature du substrat dicyclopentadiényle de départ.

Les complexes sélénés 1 à 8 (dont les analyses centésimales (Tableau 1) correspondent aux formules proposées) sont stables à l'air pendant plusieurs jours, ceux dérivés du hafnium étant les plus stables. Cependant, les complexes portant le ligand  $\text{SeCH}_3$  deviennent assez rapidement déliquescents (3 à 4 jours) et dans tous les cas, les solutions benzéniques exposées à l'air sont rapidement (quelques minutes) décomposées. Ils sont tous bien solubles dans les solvants aromatiques et chlorés, le THF, l'éther, mais très peu solubles dans les alcanes supérieurs et ne peuvent être chromatographiés sans décomposition notable.

Les spectres de masse (ionisation électronique) mettent en évidence tous les fragments compatibles avec les structures mentionnées: toutefois, l'ion moléculaire est absent pour les complexes 2 et 4. Le pic parent correspond à la fragmentation  $\text{Se/R}'$  ( $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CH}_3$ ) pour les dérivés du zirconium et  $\text{Hf/SeR}'$  ( $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CH}_3$ ) pour les dérivés du hafnium.

Les spectres de RMN (60 MHz,  $\text{CS}_2$ , TMS) des complexes sélénés 1 à 8 présentent des signaux systématiquement déblindés par rapport à ceux de leurs analogues exempts de sélénium [11]. Ce déblindage rend compte de l'effet attracteur de l'atome de sélénium, et il est particulièrement important pour le substituant méthyle des complexes 5 à 8 ( $\Delta\delta \approx 3$  ppm). On observe toutefois un léger blindage des protons cyclopentadiényles dans 2 et 4, qui pourrait traduire l'existence d'une conformation particulière des ligands phényles.

La morphologie des spectres de vibration-rotation des complexes isolés est très voisine de celle des analogues non sélénés et l'on observe toutes les absorptions habituelles des groupements présents; néanmoins, il ne nous a pas été possible de localiser avec certitude les bandes du vibreur M-Se dans le domaine très étendu que nous avons balayé ( $4\ 000\text{--}40\ \text{cm}^{-1}$ , échantillons solides dispersés dans KBr)\*.

Nos recherches actuelles sont orientées vers l'identification de toutes les espèces formées dans les réactions d'insertion apparentées à celle décrite dans cet article et vers l'étude de la réactivité des liaisons M-E ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ).

## Références

- 1 D.L.J. Clive, *Tetrahedron*, **34** (1978) 1049 et réf. citées.
- 2 D.A. Lesch et T.B. Rauchfuss, *J. Organometal. Chem.*, **199** (1980) C6.
- 3 M. Sato et T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, **51** (1973) 231.
- 4 H. Köpf, B. Block et M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B*, **22** (1967) 1077.
- 5 M. Sato et T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) 395.
- 6 M. Sato et T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 217.
- 7 P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 155.
- 8 G. Fachinetti, C. Floriani et Coll., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 522.
- 9 T.F. Blackburn, J.A. Labinger et J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3041.
- 10 G.A. Razuvaev et Coll., *Inorg. Chim. Acta*, **31** (1979) L357 et réf. citées.
- 11 B. Gautheron et Coll., résultats non publiés.

\*En dessous de  $400\ \text{cm}^{-1}$ , nous avons utilisé la technique par réflexion.