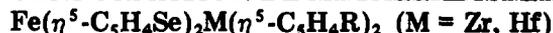


Preliminary communication

CONFORMATION DE METALLADISELENAFERROCENOPHANES



B. GAUTHERON et G. TAINURIER

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

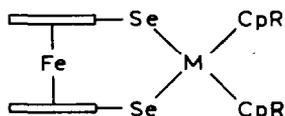
(Reçu le 24 octobre 1983)

Summary

New metalladiselenoferrocenophanes of type $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{H, t-Bu}$) have been synthesized, and studied by variable temperature ^1H NMR. In solution at ambient temperature, these complexes appear to be non-fluxional by a bridge reversal process and show a staggered conformation of the ferrocene moiety.

La découverte récente d'une méthode de synthèse efficace des dérivés hétéro-substitués du ferrocène $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{EH})_2\text{Fe}$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) permet d'accéder à de nouvelles familles de [3]ferrocénophanes $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{X}$ ($\text{I, X} = \text{S, Se, Te, CR}_2, \text{SiR}_2, \text{SnR}_2, \dots$) [1—4]. On constate immédiatement que la nature de l'atome central du pont hétérocondensé est très diversifiée; cependant, aucun exemple dans lequel X est un métal de transition du Groupe IVA n'est connu.

Nous décrivons dans cette note trois exemples de [3]métallaferrocénophanes (II) dans lesquels la chaîne pontante est le motif Se—M—Se ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$).



(IIa: $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{t-Bu}$;

IIb: $\text{M} = \text{Zr, R} = \text{H}$;

IIc: $\text{M} = \text{Hf, R} = \text{t-Bu}$;

$\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)

Les dérivés II sont obtenus par condensation, sous atmosphère d'argon, du ferrocène disélénol-1,1' [5] sur le dichlorure de métallocène approprié en présence de triéthylamine et à l'ébullition du toluène (2 h). Les complexes IIa ($F > 260^\circ\text{C}$, Rdt. 52%, Trouvé: C, 49.64; H, 4.87; Zr, 13.49; Fe, 8.19; Se, 23.04.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ZrFeSe}_2$ calc.: C, 49.77; H, 5.03; Zr, 13.51; Fe, 8.26; Se, 23.40%) et IIc ($F > 260^\circ\text{C}$, Rdt. 43%, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{HfFeSe}_2$, sont isolés du milieu réactionnel par chromatographie rapide sur gel de silice (Merck 9385, éluant: benzène/hexane 7/3) [6]. La possibilité, assez exceptionnelle, d'utiliser cette technique de purification montre que les complexes isolés présentent une bonne stabilité. En revanche, IIb se décompose rapidement dans ces conditions; on l'isole comme résidu insoluble des lavages au pentane du brut réactionnel ($F > 260^\circ\text{C}$, Rdt. 60%, Trouvé: C, 42.45; H, 3.02; Zr, 16.80; Fe, 10.00; Se, 28.51. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ZrFeSe}_2$ calc.: C, 42.78; H, 2.85; Zr, 16.25; Fe, 9.94; Se, 28.16%.

Les spectres de masse mettent en évidence une fragmentation parfaitement compatible avec les structures avancées: IIa: 676 (M^+), 555 ($M - t\text{-BuC}_5\text{H}_4$)⁺, 264 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeSe}$)⁺, 184 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}$)⁺. IIb: 564 (M^+), 364 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ZrSeC}_5\text{H}_4$)⁺, 344 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeSe}_2$)⁺, 220 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Zr}$)⁺, 184 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}$)⁺. IIc: 766 (M^+), 645 ($M - t\text{-BuC}_5\text{H}_4$)⁺, 344 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeSe}_2$)⁺, 184 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}$)⁺.

L'analyse critique des spectres protoniques (JEOL FX 100), comparés à ceux des composés I de la littérature [1-3], permet de visualiser la conformation, en solution, des molécules IIa et IIb en fonction de la température.

En effet, le spectre ^1H des ferrocénophanes I [1-3] montre qu'à température ordinaire, l'inversion rapide du pont rend isochrones deux à deux les protons des ligands cyclopentadiényles, qui apparaissent selon deux systèmes AA'BB' (deux pseudo triplets); alors qu'à basse température, le spectre limite "statique" est caractéristique de deux systèmes ABCD (quatre multiplets complexes).

Dans notre cas, dans le deutériochloroforme à température ordinaire (25°C), le spectre de IIa présente un ensemble de huit signaux complexes d'intensité deux protons (Fig. 1). Un premier groupe de quatre signaux apparaît entre 4 et 5 ppm (protons du squelette ferrocénique), l'autre groupe de quatre signaux situé entre 5.5 et 6.4 ppm est relatif aux protons du reste zirconocène (les valeurs de déplacement chimique que l'on trouve habituellement pour les dérivés du ferrocène et du zirconocène, justifient cette localisation en première analyse). On remarque de plus que le substituant *t*-Bu résonne selon un singulet.

L'allure du spectre observé indique immédiatement que les quatre protons de chacun des coordinats cycliques se comportent comme un système ABCD. Ces quatre protons apparaissent anisochrones et chacun d'eux possède un partenaire isochrone sur l'autre cycle. L'anisochronie observée traduit la diastéréotopie des

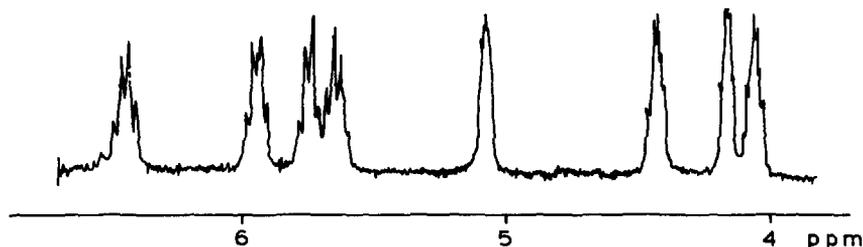


Fig. 1. Spectre protonique partiel de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}t\text{-Bu})_2$ (IIa) (25°C , CDCl_3).

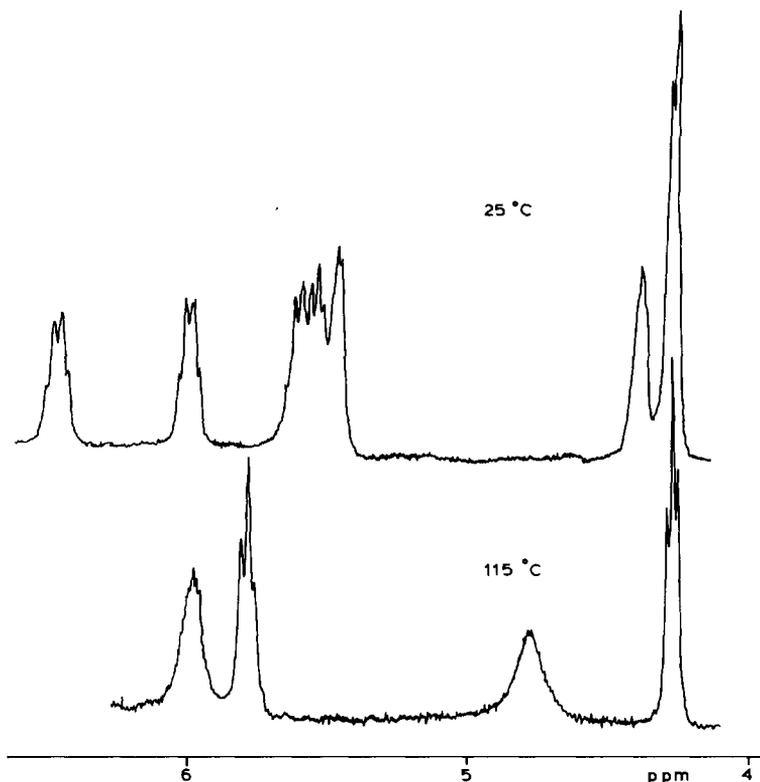


Fig. 2. Spectres protoniques partiels de $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}t\text{-Bu})_2$ (IIa) (toluène- d_8).

L'évolution du spectre de résonance protonique du composé IIb ($R = \text{H}$) dans le toluène- d_8 est très semblable à celle de IIa mais décalée vers les températures inférieures. Ainsi, à 25°C , on observe déjà deux multiplets très mal résolus (intensité 2H et 6H) pour les protons ferrocéniques et le spectre "statique" qui commence à se découvrir vers 10°C est à son maximum de définition près de 0°C . On relève alors la présence de quatre multiplets d'intensité deux protons (dont l'un est nettement déblindé) pour le motif ferrocénique (deux systèmes ABCD), et un singulet pour le reste zirconocène. Ce dernier signal, unique, même à plus basse température, permet d'exclure l'éventuelle conformation IIb écl. Cette fois encore, il apparaît raisonnable d'attribuer la conformation décalée IIb déc. au métal-laferrocénophane étudié. Quand on augmente la température de l'échantillon, le spectre "dynamique" (deux multiplets d'intensité quatre protons) apparaît dès 70°C et à la température de 115°C , les protons ferrocéniques résonnent, comme attendu, selon deux triplets dont l'un n'est encore qu'ébauché.

La différence de température observée dans l'apparition des spectres limites de IIa et IIb traduit vraisemblablement l'influence du groupement $t\text{-Bu}$ sur l'énergie nécessaire à l'inversion du pont.

L'analyse que nous avons présentée montre que les zirconocènes diséléna [3]ferrocénophanes symétriques existent, en solution et à température ordinaire, préférentiellement en conformation décalée. Cette conformation, inhabituelle à cette température, avait déjà été pressentie pour d'autres [3]ferrocénophanes substitués [1].

Bibliographie

- 1 A. Davison et J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321 et réf. citées.
- 2 E.W. Abel, M. Booth et K.G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 213.
- 3 E.W. Abel, M. Booth, C.A. Brown, K.G. Orrell et R.L. Woodford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93.
- 4 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan et S. Lockart, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 129 et réf. citées.
- 5 A.G. Osborne, R.E. Hollands, J.A.K. Howard et R.F. Bryan, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 395.
- 6 W.C. Still, M. Kahn et A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923.
- 7 M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley et P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 805.
- 8 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 43.