

### Preliminary communication

## ACCES A DIVERS DICHALCOGENOPHENYLENES METALLOCENES (M = Ti, Zr, Hf). PREMIER EXEMPLE D'UN DITELLUROPHENYLENE-ZIRCONOCENE

P. MEUNIER, B. GAUTHERON\* et A. MAZOUZ

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

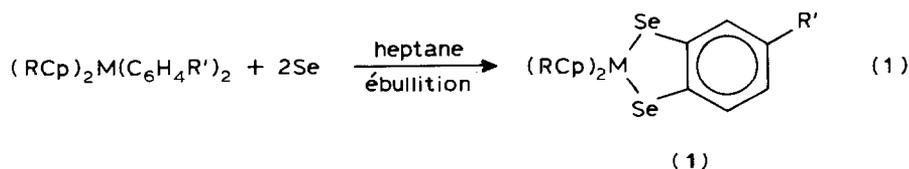
(Reçu le 6 Octobre 1986)

### Summary

Elementary sulfur and selenium combine (in boiling heptane) with  $[(t\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{OCH}_3$ ) to give the corresponding dichalcogenophenylenezirconocene. With tellurium, the reaction proceeds only at lower temperature (in boiling hexane), affording the first ditellurophenylenezirconocene. As no metallacycle was obtained with the Cp ligand or when the metal is Hf, complexes of the general type  $[(\text{RCp})_2\text{MSe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o]$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $\text{R} = \text{H, t-Bu, (CH}_3)_5$ ) have been synthesized by allowing metallocene dichlorides to react with potassium benzenediselenolate, prepared by cleaving  $[(t\text{-BuCp})_2\text{ZrSe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o]$  with t-BuOK.

Les méthodes habituellement employées pour accéder à des dithio- ou disélénophénylènes métallocènes utilisent comme matières premières les benzène *ortho*-dithiol ou disélenol ou leurs sels de métaux alcalins [1–4].

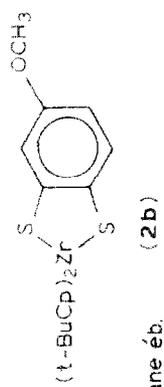
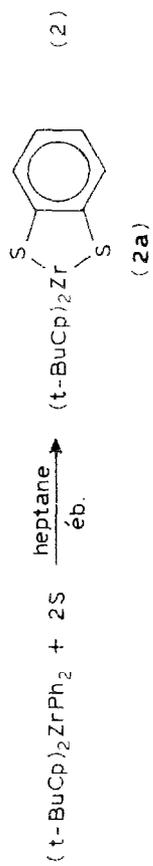
Nous avons mis au point récemment [5] une autre méthode d'accès (éq. 1) à certains de ces complexes:



**a** : M = Ti , R = H , R' = H ;

**b** : M = Zr , R = t-Bu , R' = H ;

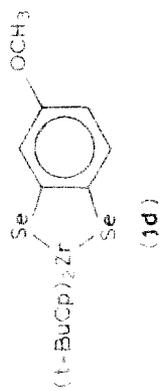
**c** : M = Zr , R = t-Bu , R' = CH<sub>3</sub>-*p*



2S / heptane éb.



2Se / heptane éb.



L'action, au reflux de l'heptane, du sélénium élémentaire sur les diphenylmétal-locènes conduit avec un bon rendement (70 à 80%) aux composés recherchés. Nous avons en outre montré que ces complexes constituaient de très bons précurseurs pour accéder à divers composés benzéniques *ortho*-diséléniés [6].

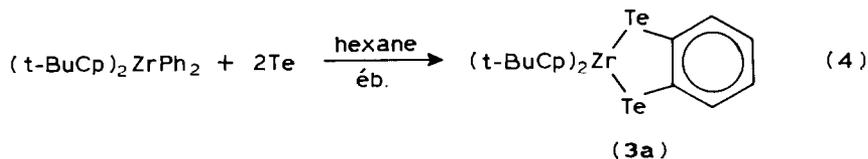
Poursuivant nos travaux dans ce domaine et dans le but d'élargir les possibilités d'applications, nous avons cherché: d'une part, à étendre la réaction 1 en modifiant la nature du chalcogène et du substituant R' porté par le noyau benzénique, d'autre part, à préparer, à partir des complexes **1**, les dérivés diséléniés que l'on ne peut atteindre directement par la réaction 1 [7].

Nous présentons dans cette note nos premiers résultats dans ces deux domaines [8].

## Résultats et discussion

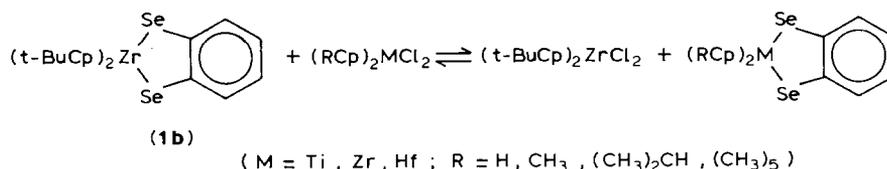
La réaction 1 paraissait apte à conduire aux complexes de type **1** comportant un chalcogène quelconque (S, Se, Te) et un noyau aromatique substitué. Nous avons, par cette méthode, synthétisé les composés **2a** (temps de réaction 12 h, Rdt. 77%, F 181°C), **2b** (temps de réaction 12 h, Rdt. 73%, F 143°C) et **1d** (temps de réaction 12 h, Rdt. 74%, F 166°C) (réactions 2 et 3).

L'action du tellure élémentaire sur le diphenyldi-*t*-butylzirconocène, (*t*-BuCp)<sub>2</sub>ZrPh<sub>2</sub>, dans l'heptane à reflux provoque une décomposition très importante du substrat de départ. En revanche, la même réaction, conduite dans l'hexane à reflux (120 h), permet d'isoler (Rdt. 60%) le complexe **3a** recherché (F, 210°C) (réaction 4). Il constitue le premier exemple de ce type obtenu en série du zirconium [9].

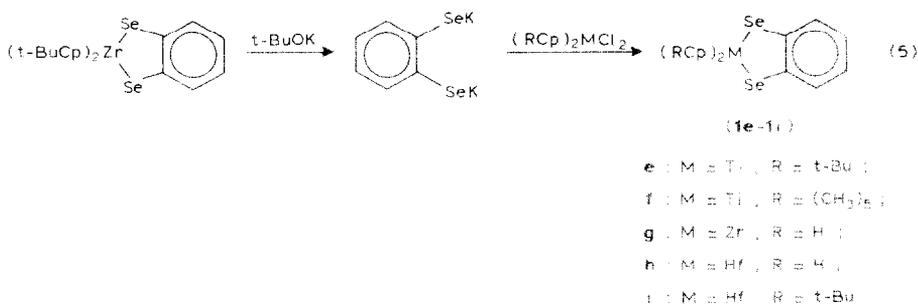


Toutefois, bien que la réaction 1 apparaisse assez générale, elle ne conduit pas toujours au métallacycle de type **1**. En particulier, avec le sélénium que nous avons plus spécialement étudié [7], on observe simplement une insertion du chalcogène dans la liaison Zr-Ph, lorsque le ligand  $\pi$  est le reste cyclopentadiényle non substitué ou lorsque le métal est le hafnium.

Dans ces cas, pour accéder au métallacycle, nous avons tenté l'action de dichlorures métallo-céniques sur **1b**, mais la réaction est très généralement équilibrée:



Il apparaît donc très difficile d'isoler les complexes désirés du milieu réactionnel. Nous avons pu les obtenir dans d'assez bonnes conditions (rendement global 50% environ) au départ de **1b** par la réaction 5:



Tous les complexes synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire et spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

En outre, une étude par RMN <sup>1</sup>H en fonction de la température a permis, sur quelques composés modèles, de préciser les paramètres d'activation relatifs à l'inversion du métallacycle dichalcogéné [10]. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2.

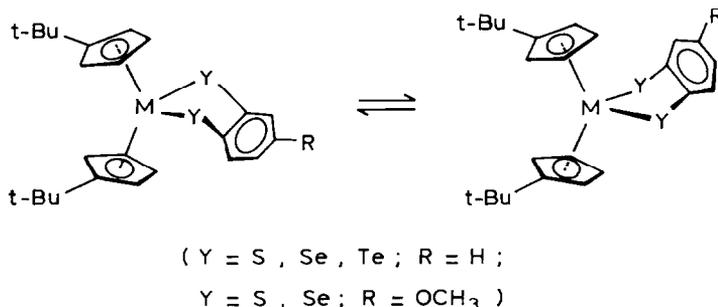
TABLEAU 1  
CARACTÉRISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSÉS ISOLÉS

Composé	Spectroscopie de RMN <sup>1</sup> H (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , δ (ppm)/TMS)
<b>1d</b>	1.15 (s, 18H, t-Bu); 3.30 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 5.73 (t, 4H, Cp); 5.85 (t, 4H, Cp); 6.74 (dd, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 8.6 et 2.9 Hz); 7.60 (d, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 2.9 Hz); 7.79 (d, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 8.6 Hz)
<b>1e</b>	1.08 (s, 18H, t-Bu); 5.82 (m, 8H, Cp); 6.97 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.93 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>1f</b>	1.79 (s, 30H, CH <sub>3</sub> ); 6.92 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.80 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>1g</b>	5.61 (s, 10H, Cp); 6.93 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.97 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>1h</b>	5.59 (s, 10H, Cp); 6.95 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.98 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>1i</b>	1.14 (s, 18H, t-Bu); 5.69 (t, 4H, Cp); 5.72 (t, 4H, Cp); 6.96 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.94 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>2a</b>	1.16 (s, 18H, t-Bu); 5.63 (t, 4H, Cp); 5.77 (t, 4H, Cp); 6.97 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.69 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
<b>2b</b>	1.76 (s, 18H, t-Bu); 3.28 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 5.61 (t, 4H, Cp); 5.76 (t, 4H, Cp); 6.77 (dd, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 8.5 et 2.8 Hz); 7.29 (d, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 2.8 Hz); 7.53 (d, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> , J 8.5 Hz)
<b>3a</b>	1.00 (s, 18H, t-Bu); 5.96 (s, 8H, Cp); 6.89 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 8.30 (dd, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

TABLEAU 2  
PARAMÈTRES D'ACTIVATION DE COMPOSÉS MODÈLES (solvant C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>)

Composé	T (°C) coalesec.	Δν (Hz)	ΔG <sup>‡</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>2a</b>	-45 (Cp)	89.0	44
<b>1b</b>	-35 (Cp)	83.0	48
<b>3a</b>	f -30 (Cp)	20.9	51
	\ -40 (tBu)	26.0	49
<b>2b</b>	-30 (Cp)	91.6	48
	f -30 (Cp)	79.3	49
<b>1d</b>	\ -50 (tBu)	8.7	49

A température ambiante, on observe une inversion très rapide du métallacycle rendant équivalents les deux ligands cyclopentadiényles. En revanche, quand on abaisse la température, l'un des deux triplets relatifs au système AA'BB' des restes cyclopentadiényles s'élargit progressivement puis se dédouble, alors que l'autre signal n'est pratiquement pas affecté. On observe parfois également la décoalescence



des groupes t-butyles. On constate une légère augmentation de la valeur de  $\Delta G^\ddagger$  lorsqu'on passe du soufre au sélénium puis au tellure. La présence d'un groupe méthoxy sur le noyau benzénique accroît également légèrement la barrière d'inversion du cycle.

Une étude générale de la réaction que nous avons proposée [5] pour accéder aux dichalcogénophénylènes métallocènes est actuellement en voie d'achèvement. Nous examinons en particulier l'influence des principales variables du squelette de base et de la nature du chalcogène sur l'évolution de la transformation envisagée.

**Remerciements.** Les auteurs remercient Mme S. Gourier pour sa collaboration technique.

## Bibliographie

- 1 M.A. Chandhari, J. Chem. Soc. A, (1966) 838.
- 2 H. Köpf, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 353.
- 3 H. Köpf et M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 4 (1965) 426.
- 4 H. Köpf et Th. Klapötke, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 303.
- 5 B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Théobald, H. Vivier et A. Laarif, Organometallics, 3 (1984) 1495.
- 6 P. Meunier, B. Gautheron et A. Mazouz, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 424.
- 7 G. Tainturier, B. Gautheron et S. Pouly, N.J. Chem., 10 (1986) 625.
- 8 L'ensemble du présent travail a été présenté au 2ème Congrès de la Société Française de Chimie, Paris, 8-12 septembre 1986. Le résumé de la communication (4a9) a été accepté par les Responsables au mois de février 1986.
- 9 Parallèlement à nos travaux, une publication récente: H. Köpf et T. Klapötke, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1192, signale l'obtention de  $Cp_2TiTe_2C_6H_4$ .
- 10 (a) S. Glasstone, K.J. Laidler et H. Eyring, The Theory of Rate Process, McGraw-Hill Book Co Inc., New York, 1941, chap. 1; (b) S. Akabori, T. Kumagai et M. Sato, J. Organomet. Chem., 286 (1985) 69.