

Composés métallocéniques chalcogènes. Action des dihydrures de zirconocène et de hafnocène sur le soufre, le sélénium et le tellure

Gérard Tainturier ^{*}, Mohammed Fahim et Bernard Gautheron

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au C.N.R.S. (U.R.A. 33),
 Université de Bourgogne, B.P. 138, 21004 Dijon (France)*

(Reçu le 27 mars 1989)

Abstract

Dimeric zirconocene and hafnocene dihydrides $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ (M = Zr, Hf) react with grey selenium or tellurium to afford the known four-membered bimetallic cyclic compounds $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-E})]_2$ (E = Se, Te) as the sole organometallic products. In the case of sulfur the first step of the reaction is shown to involve the insertion of a chalcogen atom into the metal–hydrogen bonds to give the bis-hydrogenosulfide $(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{SH})_2$ (M = Zr, Hf), which reacts either with the starting dihydride to give $[(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-S})]_2$ or with the unchanged sulfur to afford the metallacyclohexasulfane $(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_5$ and hydrogen sulfide. These last two compounds react further with the dihydride. The reactions above have been studied starting from authentic compounds, prepared for this purpose by unambiguous methods. In the case of selenium and tellurium no intermediate product could be detected and the difference with sulfur is explained in terms of the solubility of the chalcogen in the solvent.

Résumé

Les dihydrures de zirconocène et de hafnocène $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ (M = Zr, Hf) réagissent sur le sélénium gris et le tellure en donnant uniquement les composés bimétallacycliques $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-E})]_2$ (E = Se, Te). Ils réagissent aussi sur le soufre. L'étape clé de cette réaction est l'insertion d'un atome de soufre dans la liaison métal–hydrure, elle conduit à l'hydrogénosulfure $(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{SH})_2$ (M = Zr, Hf). Ce composé réagit ensuite, soit sur le dihydride de départ en donnant le composé $[(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-S})]_2$, soit sur le soufre en excès avec formation de sulfure d'hydrogène et de métallacyclohexasulfane $(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_5$. Ces derniers composés réagissent ensuite sur le dihydride de départ restant. Toutes les réactions impliquées dans ce processus ont été étudiées à partir de composés préparés dans ce but par une voie univoque. La différence apparente de comportement entre le soufre d'une part et les autres chalcogènes d'autre part est expliquée à partir de leur différence de solubilité dans le solvant utilisé.

1. Introduction

Les composés organométalliques chalcogénés des métaux de transition sont accessibles par de nombreuses méthodes [1]. La plus directe et sans doute la plus originale, consiste à faire réagir une espèce organométallique sur une des formes stables du soufre, du sélénium ou du tellure [1,2]. La seule limitation de cette méthode se situe en principe au niveau de la réactivité de l'espèce organométallique mise en oeuvre.

Plusieurs types de complexes du zirconium et du hafnium sont capables de réagir sur les chalcogènes. La première catégorie, la plus réactive, est constituée d'espèces à bas degré d'oxydation telles que les métallocènes transitoires [3]. Ces espèces, générées in situ par la photolyse de dialkyl- ou diaryl-métallocènes [4] ou par dégradation thermique des complexes diène-zirconocène, réagissent rapidement sur le soufre [5], le sélénium ou le tellure. Ces réactions donnent, soit les bimétallacycles à quatre chaînons $[(\eta^5\text{-t-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\mu\text{-E})]_2$ si $\text{M} = \text{Zr}$ ou Hf [6,7], soit dans tous les cas les métallasulfanes $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_5$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) [5,8] si le soufre est utilisé en excès.

La deuxième catégorie est constituée par les aryne-zirconocènes et par des espèces isolables comme les diméthyl-métallocènes. Ces composés, moins réactifs que les précédents, insèrent un atome de chalcogène dans leurs liaisons métal-carbone σ [6a,9].

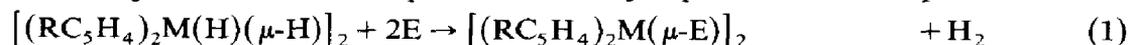
Les dihydrures de zirconocène et de hafnocène apparaissent a priori comme des réactifs potentiels des formes stables des éléments de la colonne 16. On sait en effet que, d'une part, ils sont donneurs d'ions hydrure en réagissant sur les acides [10] et que, d'autre part, ils conduisent à de multiples réactions d'insertion par le caractère insaturé de leur centre métallique [11]. En fait, dans la plupart des cas, ces deux aspects interviennent de façon conjointe et donnent lieu à des réactions complexes [12]. De plus, ils sont capables de réagir sur le phosphore rouge [13] et on connaît un exemple de réaction d'un hydrure de titanocène sur le soufre [14].

Cet article étudie l'action des dihydrures dimères de zirconocène et de hafnocène sur le soufre, le sélénium et le tellure. Il complète les résultats fragmentaires publiés antérieurement dans une note préliminaire [15]. Il montre que la réaction sur le soufre implique une suite complexe d'étapes. Ces étapes ont été étudiées séparément. La plupart des composés isolés ou caractérisés dans ce travail ont été décrits antérieurement [16], les composés nouveaux (**6c**, **11**, **12**) ont été caractérisés par analyse élémentaire et spectrométrie.

Résultats

Action des dihydrures sur le sélénium et le tellure

Les dihydrures $[(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ (**1**, $\text{M} = \text{Zr}$ et **2**, $\text{M} = \text{Hf}$) réagissent à froid sur le sélénium gris et le tellure. Quelles que soient les proportions de réactifs mises en jeu, on isole les composés bimétallacycliques **3–6** selon l'équation 1:



(**1** ou **2**)

3a: $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{E} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$;
3b: $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{E} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{CH}_3$;
3c: $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{E} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$;
4c: $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{E} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$;
5c: $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{E} = \text{Te}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$;
6c: $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{E} = \text{Te}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$

Les composés **3** à **5c** ont été décrits antérieurement, leurs caractéristiques complètes sont rassemblées dans un article récent [16] et on sait que le squelette central de **5c** est un carré presque parfait [7]. Le composé **6c** est nouveau, ses caractéristiques spectroscopiques sont très voisines de celles de son analogue **5c**.

La réaction 1 constitue un moyen d'accès commode aux composés bimétallacycliques: le dichlorure correspondant, traité par LiHBEt_3 , donne le dihydrure (voir partie expérimentale); on ajoute ensuite du sélénium ou du tellure sans qu'il soit nécessaire d'isoler le dihydrure. Lorsqu'on étudie par RMN protonique l'avancement de la réaction 1, on ne décèle pas d'intermédiaire contrairement à ce qu'on observe dans le cas du soufre.

Action des dihydrures sur le soufre

Avec le soufre, en présence d'un excès de dihydrure, on obtient les composés bimétalliques **7** et **8** par la réaction 2, analogue de la réaction 1:



(**1c**: M = Zr;

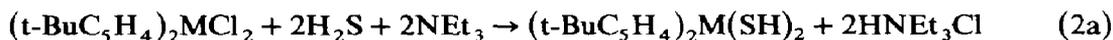
(**7c**: M = Zr;

2c: M = Hf)

8c: M = Hf)

Si on utilise un excès de soufre, on caractérise la présence de sulfure d'hydrogène. De plus la RMN protonique montre qu'il se forme le composé pentasoufré $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_5$ (**9c**: M = Zr; **10c**: M = Hf) [16], en plus du composé bimétallique précédent.

Si on suit par RMN l'évolution d'un mélange de dihydrure et de soufre on met en évidence un composé métallocénique nouveau. Ce composé a été identifié, par RMN du mélange, au bis-hydrogénosulfure $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{SH})_2$ (**11c**: M = Zr; **12c**: M = Hf) qui a été préparé dans ce but par une variante de la méthode utilisée pour la préparation de produits similaires [17]:



(**11c**: M = Zr;

12c: M = Hf)

Dans le THF, cette réaction n'est pas complète. Pour l'achever il est nécessaire d'éliminer le chlorure de triéthylammonium puis de rajouter du sulfure d'hydrogène. Par contre, dans le toluène la transformation est totale. Le bis-hydrogénosulfure **11** ou **12** est le produit clé dans l'ensemble des réactions qui, à partir du dihydrure, conduisent, à terme, au bimétallique et au composé pentasoufré.

Cette affirmation s'appuie sur plusieurs arguments:

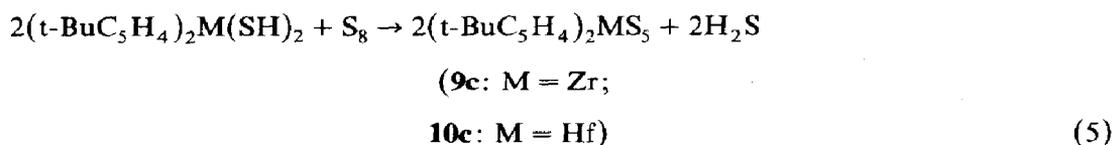
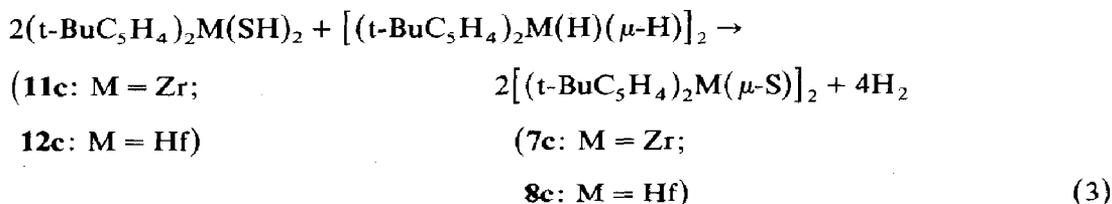
l'étude par RMN du milieu réactionnel montre que **11** est majoritaire au début de la réaction et qu'il disparaît progressivement au profit des composés bimétalliques **7c** ou **8c** et des composés pentasoufrés **9c** ou **10c**,

l'étude de sa réactivité, effectuée dans les conditions de la réaction du soufre sur le dihydrure métallocénique, prouve qu'il est capable de réagir sur tous les composés présents dans le milieu réactionnel.

Réactions du bis-hydrogénosulfure 11c (ou 12c)

Ces réactions ont été étudiées en partant d'échantillons préparés par la voie

indiquée précédemment.

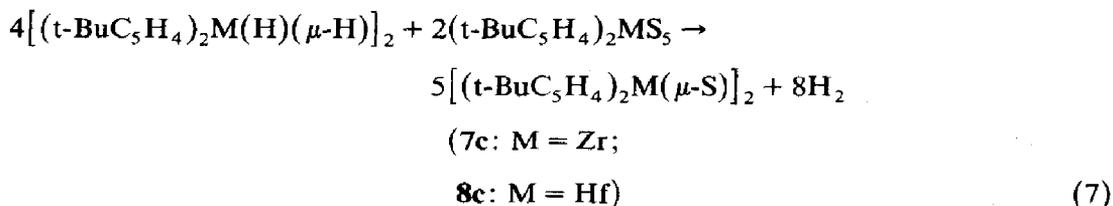
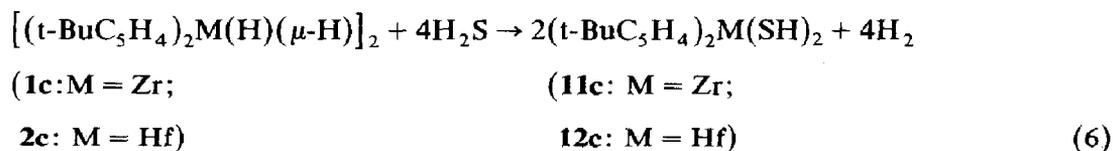


La réaction 3 est une manifestation du caractère acide du groupe SH. La réaction 4 est une réaction classique des hydrogénosulfures de zirconocène. Elle se produit dès la mise en solution à 20 °C dans le cas de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ [17d] mais elle est très sensible à l'encombrement stérique. Dans le cas de **11c** et **12c**, où le ligand cyclopentadiényle est porteur d'un groupe t-butyle, la transformation complète nécessite un chauffage prolongé (24 h) à la température d'ébullition du toluène. Il est évident que, dans le cadre de la réaction du soufre sur les dihydrures, sa contribution à la production des composés **7c** et **8c** doit être considérée comme négligeable.

La réaction 5 aboutit au remplacement des deux groupes SH par le ligand polysulfure S_5 , elle avait déjà été signalée dans le cas des composés homologues $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$ [17b] et $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ [17c,d]. Elle produit du sulfure d'hydrogène et le composé pentasoufré **9c** ou **10c**. Ces deux sous-produits peuvent réagir à leur tour sur le dihydrure de départ.

Réactions du dihydrure sur H_2S et $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{MS}_5$

L'action du sulfure d'hydrogène et du composé pentasoufré sur le dihydrure de départ est résumée par les équations 6 et 7:



La première réaction constitue en outre une préparation originale des composés **11c** et **12c** (voir partie expérimentale). Quant aux composés pentasoufrés, ils se comportent vis à vis de l'hydrure métallocénique comme des réservoirs de soufre (éq. 7). Le composé bimétallacyclique attendu a été isolé et caractérisé.

Discussion

L'apparition immédiate du bis-hydrogénosulfure **11c** ou **12c** dans le mélange de soufre et de dihydruure ainsi que sa disparition progressive montrent le rôle primordial de ce produit dans la suite des réactions conduisant aux composés bimétallacycliques et aux complexes pentasoufrés. Sa formation peut être interprétée comme l'insertion d'un atome de soufre dans la liaison métal-hydruure du dihydruure (éq. 8).



Cette interprétation doit cependant être envisagée avec prudence car les dihydruures de zirconocène et de hafnocène sont dimères aussi bien en solution [11b,18] qu'à l'état cristallin [19]. L'existence de ponts hydruure implique l'intervention de toutes les orbitales de valence du métal [19a] et devrait interdire la coordination préalable du soufre. On peut donc admettre que l'insertion s'effectue, soit sur la forme monomère de l'hydruure qui, en solution, est probablement en équilibre avec la forme dimère, soit sur une forme du dihydruure dérivant du dimère initial par rupture d'un pont hydruure. Cette hypothèse, formulée par Bickley dans un cas semblable [20] s'appuie sur le caractère labile des ponts Zr-H-Zr.

Le bis-hydrogénosulfure réagit ensuite (Schéma 1), soit sur le dihydruure restant, soit sur le soufre non transformé. Cette dernière éventualité explique la formation du composé pentasoufré et du sulfure d'hydrogène.

La différence fondamentale observée entre le comportement du soufre d'une part, du sélénium et du tellure d'autre part, tire vraisemblablement son origine de leur différence de solubilité. Si on tient compte de cette différence, le chemin constitué par l'éq. 8 suivie de l'éq. 3 qui apparaît le plus vraisemblable pour rendre compte de la réaction stoechiométrique du soufre sur les dihydruures métallocéniques (Schéma 1) reste compatible avec les résultats obtenus dans le cas du sélénium gris et du tellure. Dans ce dernier cas il est vraisemblable que la réaction initiale conduite aussi au complexe $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{EH})_2$ (E = Se, Te), qui, à cause de la présence des groupes *t*-butyle, doit être soluble dans le toluène alors que le sélénium et le tellure élémentaires ne le sont pas. Il est évident que cette situation ne peut que favoriser la réaction du produit avec le dihydruure restant. Cette réaction doit conduire aux composés bimétallacycliques **3** à **6** (éq. 3) au détriment d'une réaction analogue à la réaction 5 qui aurait conduit aux complexes pentachalcogénés. Cette interprétation suppose que la concentration du composé d'insertion (*t*-

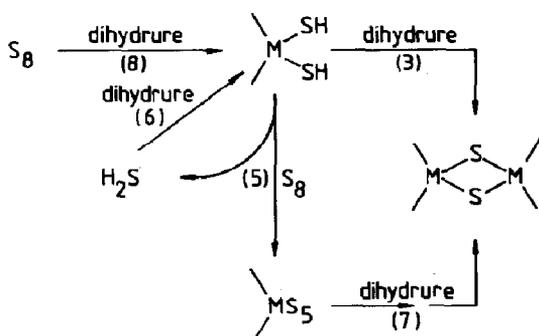


Schéma 1. Réactions des dihydruures de zirconocène et de hafnocène sur le soufre.

$\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{M}(\text{EH})_2$ soit toujours très faible et explique qu'il n'ait pas pu être détecté dans le mélange réactionnel.

Conclusion

Les réactions des hydrures métallocéniques sur le soufre, le sélénium et le tellure mettent en jeu une suite complexe d'étapes commençant par l'insertion d'un atome de chalcogène dans la liaison métal-hydrure. Les composés obtenus après réaction complète sont le résultat des réactions secondaires du produit d'insertion, soit sur le dihydru de départ, soit sur le soufre non transformé.

Partie expérimentale.

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon par une technique qui dérive de celle des "tubes de Schlenk". Les solvants ont été desséchés et désoxygénés par le complexe sodium-benzophénone, puis distillés juste avant emploi. Les températures de fusion indiquées ont été relevées rapidement, à l'air, sur un banc chauffant de Kofler. Les analyses élémentaires ont été effectuées sous atmosphère d'argon par le laboratoire du Service Central de Microanalyse du CNRS.

Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Finnigan 3002 après ionisation électronique (70 eV) de l'échantillon. Sont indiqués, dans l'ordre, la masse du fragment contenant les isotopes majoritaires des différents éléments puis l'attribution proposée pour le fragment. Les spectres de RMN ont été obtenus à 27 °C sur un appareil Jeol FX 100 à partir de solutions dans le benzène hexadeutérier contenant du TMS comme référence interne. Sont indiqués, dans l'ordre, le déplacement chimique en ppm, la morphologie du signal (s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, pt = pseudo-triplet, pq = pseudo-quadruplet), la surface relative du signal puis l'attribution proposée.

Les dihydrures dimères **1** et **2** ont été préparés par hydrogénolyse des diméthylmétallocènes correspondants [11b,18] ou bien par la méthode décrite ci-dessous. Le soufre et le sélénium (Merck) ont été sublimés puis conservés sous atmosphère d'argon, le tellure (Aldrich, gold label) a été conservé sous argon. Les manipulations décrites ont été effectuées à la température de 20 °C, pour les exceptions les conditions sont précisées dans le texte.

Préparation des dihydrures **1** et **2**

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ (**1c**): à 0.48 g (1.19 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ [22] dans le THF, on ajoute 2.4 mmol de solution de LiHBEt_3 (Aldrich). Après évaporation, lavage au pentane, extraction au toluène puis recristallisation dans l'heptane, on isole finalement 0.12 g (0.18 mmol, 30%) de dihydru de [11b].

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Hf}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ (**2c**): 0.82 g (1.67 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ [22] et 3.34 mmol de LiHBEt_3 donnent 0.47 g (0.55 mmol, 67%) de dihydru de [11b].

Préparation des composés **3-6**

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\mu\text{-Se})]_2$ (**3a**): à 0.05 g (0.63 mmol) de sélénium, on ajoute une suspension de 0.14 g (0.31 mmol) de $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H})]_2$ [10,11] dans le toluène. Après 2 jours, on élimine la solution, extrait le résidu par un mélange de

dichlorométhane et de toluène, évapore à sec et recristallise dans le toluène. On obtient 0.15 g (0.25 mmol, 79%) du composé **3a** [16].

$[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\mu\text{-Se})]_2$ (**3b**): à une solution de 4.00 g de $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ [24] dans 30 cm³ de THF, on ajoute 29 mmol de LiHBET₃, et, après 30 min, 1.09 g (14 mmol) de sélénium gris. Après 2 jours on évapore le solvant, extrait le résidu par le toluène chaud, filtre, évapore et recristallise dans le même solvant. On isole 1.63 g (2.48 mmol, 40%) de composé **3b** [16].

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\mu\text{-Se})]_2$ (**3c**): (A) à partir du dihydrure: à 0.57 g (0.85 mmol) de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{-H})]_2$ dans 6 cm³ de toluène on ajoute 0.15 g (1.87 mmol) de poudre de sélénium et on agite pendant 14 h à 20 °C. Le résidu obtenu par évaporation, lavé avec du pentane puis recristallisé dans le toluène chaud donne 0.49 g (0.59 mmol, 70%) de composé **3c** [6,8,16].

(B) à partir du dichlorure: à une solution de 0.808 g de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ dans 15 cm³ de THF, on ajoute 4.20 mmol de LiHBET₃ puis, après une heure 0.166 g (2.10 mmol) de sélénium gris et on agite pendant 16 h. On évapore, redissout le résidu dans 15 cm³ de toluène et 15 cm³ d'heptane, filtre, évapore à sec et recristallise à partir d'une solution bouillante dans le mélange toluène/heptane. On obtient 0.45 g (0.55 mmol, 55%) de composé **3c**.

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Hf}(\mu\text{-Se})]_2$ (**4c**): (A) à partir du dihydrure: 0.31 g (0.37 mmol) de **2c** et 0.063 g (0.79 mmol) de sélénium donnent en 3 jours 0.19 g (0.19 mmol, 52%) de composé **4c** [6b].

(B) à partir du dichlorure: 1.00 g (2.03 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$, 4.40 mmol de LiHBET₃ et 0.174 g de sélénium donnent 0.46 g (0.46 mmol, 45%) de composé **4c**.

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\mu\text{-Te})]_2$ (**5c**): on chauffe à 50 °C pendant 22 h un mélange de 0.123 g (0.96 mmol) de tellure et de 0.28 g (0.42 mmol) de **1c** dans le toluène. Après filtration, concentration du filtrat et refroidissement on obtient 0.19 g (0.21 mmol, 50%) de cristaux rouges du complexe **5c** [7].

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Hf}(\mu\text{-Te})]_2$ (**6c**): comme précédemment, en chauffant à 50 °C pendant 3 jours 0.164 g (1.28 mmol) de **2c** dans le toluène, on isole 0.33 g (0.30 mmol, 54%) de cristaux rouge intense. $F > 260^\circ\text{C}$. RMN ¹H: 6.67 m 16H (Cp); 1.21 s 36H (t-Bu). Anal. Trouvé: C, 39.40; H, 4.82; Hf, 29.86; Te, 22.28. C₃₆H₅₂Hf₂Te₂ calc.: C, 39.42; H, 4.78; Hf, 32.54; Te, 23.26%.

Préparation des dihydrogénosulfures **11c** et **12c**

$(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ (**11c**). (A) à partir de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ dans le THF: on fait barboter H₂S dans une solution de 1.21 g (3.00 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ [22] dans 25 cm³ de THF à 0 °C, puis on ajoute 0.83 cm³ (0.60 g; 6.00 mmol) de triéthylamine distillée sur sodium. L'analyse RMN du mélange après 16 h montre qu'il reste 40% de dichlorure non transformé. Ce mélange n'évolue pas par ajout de H₂S. Le chlorure de triéthylammonium est éliminé par centrifugation. Le traitement du surnageant par H₂S entraîne la disparition du composé de départ. Après élimination du précipité, évaporation et recristallisation dans le mélange dichlorométhane/pentane (1/1), on obtient 0.77 g (1.93 mmol, 64%) de cristaux jaune pâle. F 172 °C. RMN ¹H: 5.88 pt 4H (Cp); 5.71 pt 4H (Cp); 2.21 s 2H (SH); 1.22 s 18H (t-Bu). Masse: 398 (*M*); 365 (*M* - SH); 332 (*M* - 2SH); 308 (*M* - t-BuSH); 211 (t-BuC₅H₄Zr); 123 (ZrSH). Anal. Trouvé: C, 54.01; H, 7.04; S, 15.77; Zr, 23.37. C₁₈H₂₈S₂Zr calc.: C, 54.08; H, 7.05; S, 16.04; Zr, 22.82%.

(B) à partir de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ dans le toluène: on fait barboter H₂S dans une

solution à 0 °C de 1.49 g (3.69 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ dans 100 cm³ de toluène. On ajoute ensuite 1.04 cm³ (0.756 g, 7.48 mmol) de triéthylamine et on continue l'addition de H₂S. On filtre, évapore le solvant et recristallise dans un mélange dichlorométhane/pentane. On obtient 1.10 g (2.75 mmol, 75%) de cristaux.

(C) par la réaction 6: à une solution de sulfure d'hydrogène à 0 °C dans le toluène on ajoute 0.35 g (0.52 mmol) de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(H)(}\mu\text{-H)}]_2$ en solution dans le même solvant. L'ensemble est maintenu sous courant de sulfure d'hydrogène pendant 6 h. On isole, après évaporation et recristallisation, 0.23 g (0.57 mmol) de composé.

$(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Hf(SH)}_2$ (**12c**): (A) à partir de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ dans le toluène: selon le mode opératoire décrit ci-dessus pour **11c**, en partant de 2.52 g (5.13 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$, 1.44 cm³ (10.36 mmol) de triéthylamine et d'un excès de sulfure d'hydrogène, on obtient 2.08 g (4.27 mmol, 83%) de cristaux jaune pâle. *F* 178 °C. RMN ¹H: 5.78 pt 4H (Cp); 5.62 pt 4H (Cp); 1.75 s 2H (SH); 1.23 s 18H (t-Bu). Masse: 488 (*M*); 455 (*M* - SH); 422 (*M* - 2SH); 398 (*M* - t-BuSH); 310 (C₅H₄Zr(SH)₂); 301 (t-BuC₅H₄Hf). Anal. Trouvé: C, 44.37; H, 5.89; Hf, 36.26; S, 12.95. C₁₈H₂₈HfS₂ calc.: C, 44.39; H, 5.79; Hf, 36.65; S, 13.17%.

(B) par la réaction 6: 0.41 g (0.48 mmol) de **2c** donne 0.43 g (0.88 mmol, 91%) du composé précédent.

Pentasulfures 9c et 10c

$(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrS}_5$ (**9c**): à une solution de 0.40 g (1.00 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(SH)}_2$ (**11c**) dans le toluène, on ajoute 0.128 g (4.00 mmol) de soufre. Après 30 h à 20 °C, on évapore le solvant et extrait le résidu par le mélange dichlorométhane/pentane (1/1) et on centrifuge. Le surnageant concentré et refroidi abandonne 0.26 g (0.53 mmol, 53%) de cristaux jaunes [8].

$(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfS}_5$ (**10c**): 0.44 g (0.90 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Hf(SH)}_2$ (**12c**) et 0.116 g de soufre (3.62 mmol) donnent 0.30 g (0.52 mmol, 52%) de cristaux jaunes [16].

Bimétallacyclotétrasulfanes 7c et 8c

$[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\mu\text{-S})]_2$ (**7c**). (A) réaction 2: à 0.57 g (0.85 mmol) de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(H)(}\mu\text{-H)}]_2$ dans 6 cm³ de toluène on ajoute 0.053 g (1.6 mmol) de soufre et on agite en réacteur fermé. Après 2 jours une fraction de la solution est évaporée à sec. L'analyse par RMN du résidu montre qu'il est constitué essentiellement de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\mu\text{-S})]_2$ [8,16].

(B) réaction 3: une solution de 0.44 g (1.10 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(SH)}_2$ (**11c**) dans 20 cm³ de toluène est ajoutée à une solution de 0.37 g (0.55 mmol) d'hydrure $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(H)(}\mu\text{-H)}]_2$ (**1c**). Après 2 jours à 20 °C, évaporation du solvant et recristallisation dans le mélange heptane/toluène (1/1), on obtient 0.44 g (0.60 mmol, 54%) de cristaux verts [8,16].

(C) réaction 7: on ajoute en agitant une solution toluénique de 0.28 g (0.42 mmol) de $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(H)(}\mu\text{-H)}]_2$ (**1c**) à une solution de 0.12 g (0.24 mmol) de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrS}_5$ (**9c**) dans le même solvant. Après 7 jours à 20 °C, on évapore, lave par du pentane et recristallise dans l'heptane. On isole 0.24 g (0.33 mmol, 63%) du composé **7c**.

(D) réaction 4: après 24 h à 20 °C, on ne décèle pas de composé **7c** dans une solution de $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr(SH)}_2$ (**11c**). Par contre une solution de 0.30 g (0.75

mmol) de ce composé dans le toluène, après ébullition pendant 24 h, donne par évaporation et recristallisation 0.18 g (0.25 mmol, 65%) de composé **7c**.

[(t-BuC₅H₄)₂Hf(μ-S)]₂ (**8c**). (A) réaction 2: à 0.23 g (0.27 mmol) de [(t-BuC₅H₄)₂Hf(H)(μ-H)]₂ (**2c**) dans le toluène on ajoute 0.016 g (0.52 mmol) de soufre. L'analyse par RMN du mélange après agitation à 20 °C pendant 3 jours montre qu'il est essentiellement constitué du composé [(t-BuC₅H₄)₂Hf(μ-S)]₂.

(B) réaction 3: 0.41 g (0.84 mmol) de (t-BuC₅H₄)₂Hf(SH)₂ (**12c**) et 0.36 g (0.43 mmol) de [(t-BuC₅H₄)₂Hf(H)(μ-H)]₂ (**2c**) dans le toluène donne en 2 jours 0.58 g (0.64 mmol, 76%) de cristaux rouges.

(C) réaction 7: le mélange de 0.25 g (0.43 mmol) de (t-BuC₅H₄)₂HfS₅ (**10c**) et de 0.70 g (0.83 mmol) d'hydruure **2c** donne, dans le toluène, 0.34 g (0.37 mmol, 36%) du composé précédent.

(D) réaction 4: après 24 h à 20 °C, on ne décèle pas de composé **8c** dans une solution toluénique de (t-BuC₅H₄)₂Hf(SH)₂ (**12c**). Par ébullition pendant 30 h d'une solution toluénique contenant 0.32 g (0.66 mmol) de ce composé, on isole 0.08 g (0.09 mmol, 55%) du composé précédent.

Remerciements

Les auteurs remercient Mr. Edmond Samuel pour son aide lors de la rédaction de cet article et Mme Geneviève Delmas pour sa participation aux manipulations préliminaires.

Références

- 1 M. Draganjac et T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742 et réf. citées.
- 2 M. Schmidt et G.G. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 451.
- 3 (a) G.P. Pez et J.N. Armor, in F.G.A. Stone et R. West (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 19 (1981) 2 et références citées; (b) J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729; (c) K.I. Gell, T.V. Harris et J. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 481.
- 4 G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189.
- 5 E. Samuel et C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) C17.
- 6 (a) B. Gautheron, G. Tainturier et S. Pouly, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C56; (b) G. Tainturier, B. Gautheron et S. Pouly, *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 625.
- 7 G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Nolte R, J.L. Petersen, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) C21.
- 8 G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, G. Tainturier et B. Gautheron, *Organometallics*, 5 (1986) 1023.
- 9 (a) B. Gautheron, G. Tainturier et P. Meunier, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C49; (b) B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Theobald, H. Vivier et A. Laarif, *Organometallics*, 3 (1984) 1495.
- 10 (a) P.C. Wailes et H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 413; (b) G.L. Hillhouse et J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5472.
- 11 (a) P. Etiévant, B. Gautheron et G. Tainturier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) 292; (b) S. Couturier, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 291; (c) J.A. Labinger et K.H. Komadina, *ibid.*, 155 (1978) C25; (d) D.E. Laycock et H. Alper, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 289; (e) S. Gambarotta, M. Basso-Bert, C. Floriani et C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1982) 374; (f) G. Erker, K. Kropp, C. Krüger et A.P. Chiang, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2447; (g) W. Fromberg et G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 343; (h) W. Fromberg et G. Erker, *ibid.*, 280 (1985) 355; (i) D.M. Roddick, M.D. Fryzuk, P.F. Seidler, G.L. Hillhouse et J.E. Bercaw, *Organometallics*, 4 (1985) 97; (j) P.T. Wolczanski et J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121 et réf. citées.

- 12 (a) J. Bercaw, *Adv. Chem. Ser.*, 167 (1978) 136 et réf. citées; (b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103 et réf. citées.
- 13 H. Köpf et T. Klapötke, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 447.
- 14 T. Cuenca, W.A. Herrmann et T. Ashworth, *Organometallics*, 5 (1986) 2514.
- 15 M. Fahim et G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) C45.
- 16 G. Tainturier, M. Fahim et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 311.
- 17 (a) H. Köpf, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1509; (b) H. Köpf, B. Block et M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 272; (c) J.M. McCall et A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C37; (d) A. Shaver et J.M. McCall, *Organometallics*, 3 (1984) 1823.
- 18 H. Weigold, A.P. Beil et R.I. Willing, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C23.
- 19 (a) S.B. Jones et J.L. Petersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2889; (b) A. Laarif, F. Théobald, B. Gautheron et G. Tainturier, *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983) 277.
- 20 D.C. Bickley, Nguyen Hao, P. Bougeard, B.G. Sayer, R.C. Burns et M.J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 257.
- 21 S.B. Jones et J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5502.
- 22 (a) A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.M. Brainina et N.S. Kotchekova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1969) 1220; (b) M.F. Lappert, C.J. Pickett, P.I. Riley et P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 805.
- 23 P.C. Wailes et H. Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 405.
- 24 L.T. Reynolds et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 86.