

### Preliminary communication

## Préparation des complexes $[(C_5Me_4H)_2MX_2]$ ( $M = Ti, Zr$ ; $X = Cl, alkyl, aryl, CO$ ). Etude par RMN dynamique de la gêne stérique à la rotation des groupements aryle liés au métal

P. Courtot, V. Labeed, R. Pichon et J.Y. Salaün

*Laboratoire de Photochimie, Electrochimie et Chimie Moléculaires, Associé au CNRS,  
 UA 322 Université de Bretagne Occidentale, 6, Avenue Le Gorgeu, 29287 Brest Cédex (France)*

(Received July 20th, 1988)

### Abstract

The new ligand  $C_5Me_4H$  reacts with  $[TiCl_3]$  or  $[ZrCl_4]$  to afford the dichloro complexes  $[(C_5Me_4H)_2MCl_2]$  ( $M = Ti, Zr$ ) and the trichloro complex  $[(C_5Me_4H)TiCl_3]$ . Treatment of these complexes with  $RLi$ , or their reduction under  $CO$ , gives the derivatives  $[(C_5Me_4H)_2MR_2]$  ( $R = CH_3, C_6H_5, p-C_6H_4CH_3, CO$ ). The preparation of the new series of compounds,  $[(C_5Me_4H)(C_5H_5)TiR_2]$ , is also described. The electronic effects of the  $C_5Me_4H$  ligand resemble closely those of  $C_5Me_5$ . The coalescence of the  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR aromatic signals indicates that rotation of the aromatic nucleus around the metal–carbon bond is restricted owing to the large size of the  $C_5Me_4H$  ligand in the aryl complexes. The activation parameters of this rotation have been determined for  $[(C_5Me_4H)_2Ti(p-C_6H_4CH_3)_2]$ .

L'initiation de réactions photochimiques et thermiques stéréospécifiques réalisées à l'aide du complexe  $[(C_5Me_4H)_2Ti(CH_3)_2]$  [1] nous a incités à développer la synthèse d'une nouvelle série de complexes des métaux du groupe IVB.

Le travail que nous allons présenter concerne la synthèse du ligand  $C_5Me_4H$  puis sa condensation sur les sels de titane et de zirconium qui conduit aux complexes de type  $[(C_5Me_4H)_2MX_2]$  et  $[(C_5Me_4H)(C_5H_5)TiX_2]$ . Nous décrirons ensuite les propriétés en RMN dynamique qui nous permettent de mettre en évidence les influences stériques des ligands cyclopentadiényle dans les complexes  $[(C_5Me_4H)_2M(Ar)_2]$  ( $M = Ti, Zr$ ;  $Ar = C_6H_5$  ou  $p-CH_3-C_6H_4$ ).

La préparation du tétraméthyl-1,2,3,4 cyclopentadiène-1,3 a été réalisée par Mironov et coll. [2] par action de  $CH_3MgBr$  sur la triméthyl-2,3,4 cyclopentène-2 one. Nous avons utilisé comme produit de départ la tétraméthyl-2,3,4,5 cyclopentène-2 one dont la synthèse a été décrite par Kohl et coll. [3]. La réduction de cette cétone éthylénique par  $LiAlH_4$  dans l'éther éthylique, suivie d'une déshydratation à l'aide de l'acide *para*-toluènesulfonique, conduit au tétraméthyl-

cyclopentadiène-1,3 (Rdt. 85%) qui se trouve essentiellement sous forme tétraméthyl-1,2,3,4 cyclopentadiène-1,3 (90% du mélange d'isomères). Les caractéristiques RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) de ce composé sont les suivantes: 6H (2  $\text{CH}_3$ ) à 1.85 ppm (singulet élargi), 6H (2  $\text{CH}_3$ ) à 1.96 ppm (singulet élargi) et 2H à 2.76 ppm (massif).

Cette voie d'accès relativement aisée au tétraméthylcyclopentadiène nous a permis de développer une nouvelle série de complexes du titane et du zirconium. En faisant réagir deux équivalents de sel de lithium  $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ , sur  $[\text{TiCl}_3]$  ou  $[\text{ZrCl}_4]$  en solution dans le THF, nous obtenons (après oxydation par HCl pour  $\text{M} = \text{Ti}$ ) les complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{MCl}_2]$  avec des rendements de 70% ( $\text{M} = \text{Ti}$ ) et 60% ( $\text{M} = \text{Zr}$ ). Dans les mêmes conditions la réaction d'un équivalent du sel de lithium sur  $\text{TiCl}_3$  conduit au complexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{TiCl}_3]$  avec 60% de rendement.

Les groupements chlorure de ces deux complexes peuvent être facilement substitués par des groupements alkyle ou aryle ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , Ph ou *p*-tolyl) par action de deux équivalents de sel de lithium  $\text{LiR}$  dans l'éther à  $-80^\circ\text{C}$ . Les complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{MR}_2]$  sont ainsi obtenus avec des rendements allant de 50% ( $\text{M} = \text{Zr}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ) à 80% dans le cas des dérivés diméthylés.

La réduction des complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) en solution dans le THF par de la poudre de magnésium activée en présence de chlorure mercurique  $\text{HgCl}_2$  sous atmosphère de CO (1.5 atm) [4] permet d'accéder aux complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{M}(\text{CO})_2]$  avec des rendements satisfaisants de 60% ( $\text{M} = \text{Ti}$ ) et 65% ( $\text{M} = \text{Zr}$ ).

Afin de modifier la réactivité des complexes en diminuant l'encombrement stérique et la densité électronique nous avons également préparé la série de composés  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$ , *p*-tolyl, CO). La meilleure voie d'accès au complexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]$  résulte de la condensation du sel de sodium  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  sur le complexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{TiCl}_3]$  en solution dans le THF (Rdt. 90%).

La substitution des chlorures par les groupements méthyle, aryle ou CO est réalisée de façon analogue à la série précédente avec des rendements de 80% ( $\text{X} = \text{CH}_3$ ), 40% ( $\text{X} = \textit{p}$ -tolyl), 60% ( $\text{X} = \text{CO}$ ). Les principales données spectrales des composés préparés sont rassemblées dans le Tableau 1.

La réactivité de ces nouveaux complexes dépend de la densité électronique mais également de l'encombrement stérique des ligands  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  au niveau du centre métallique. Une évaluation de la densité électronique induite par ces ligands peut nous être donnée par la position des bandes  $\nu(\text{CO})$  en infra-rouge. Ainsi pour les deux complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{M}(\text{CO})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) les bandes  $\nu(\text{CO})$  (hexane) respectivement à 1946 et 1862  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ), 1948 et 1854  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ) sont très proches de celles observées pour leurs homologues  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{CO})_2]$  à 1940 et 1858  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ), 1945 et 1852  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ) [4,5,6] alors que les bandes des complexes  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CO})_2]$  se situent à 1977 et 1899  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ), 1975 et 1885  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ) [4,7,8]. Le remplacement d'un ligand  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  par un ligand  $\text{C}_5\text{H}_5$  (complexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CO})_2]$ ) conduit au déplacement des bandes  $\nu(\text{CO})$  à 1962 et 1880  $\text{cm}^{-1}$  positions proches de celle du complexe mixte  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CO})_2]$  à 1956 et 1875  $\text{cm}^{-1}$  [9]. De même en RMN on remarque l'analogie des déplacements chimiques des méthyles liés au métal, notamment le fort blindage des méthyles des complexes diméthylés issus des ligands  $\text{C}_5\text{Me}_5$  [5,10] et  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  ainsi que leur déplacement vers les champs faibles lors du remplacement des ligands  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$  par les ligands  $\text{C}_5\text{H}_5$ . L'ensemble de ces arguments démontre donc une

Tableau 1

Caractéristiques RMN des complexes (CDCl<sub>3</sub>)

Composés	RMN <sup>1</sup> H δ (ppm)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	6.0(2H,s); 2.05(12H,s); 1.98(12H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)TiCl <sub>3</sub>	6.7(1H,s); 2.45(6H,s); 2.40(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )TiCl <sub>2</sub>	6.4(5H,s); 6.13(1H,s); 2.10(6H,s); 1.96(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	5.8(2H,s); 2.01(12H,s); 1.96(12H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.70(2H,s); 2.07(12H,s); 1.65(12H,s); -0.90(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.96(2H,s); 1.98(2H,s); 1.81(12H,s); -0.92(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)CpTi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.15(5H,s); 5.12(1H,s); 2.00(6H,s); 1.80(6H,s); -0.50(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> Ti(CO) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	4.12(2H,s); 1.65(24H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> Zr(CO) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	4.56(2H,s); 1.80(12H,s); 1.71(12H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)CpTi(CO) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	4.59(5H,s); 4.44(1H,s); 1.62(6H,s); 1.54(6H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> Ti( <i>p</i> -tol) <sub>2</sub>	7-6.4(8H,m); 5.2(2H,s); 2.22(6H,s); 1.87(12H,s); 1.50(12H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ZrPh <sub>2</sub>	7.7-6.9(10H,m); 5.37(2H,s); 1.90(12H,s); 1.46(12H,s)
(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H)CpTi( <i>p</i> -tol) <sub>2</sub>	6.85-6.7(8H,m); 5.94(5H,s); 5.90(1H,s); 2.20(6H,s); 1.87(6H,s); 1.49(6H,s)

influence électronique voisine des deux ligands C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H et C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> sur le centre métallique.

Si le remplacement des ligands C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> par des ligands C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H n'apporte pas de modifications importantes de la densité électronique au niveau du métal, l'examen des données spectrales en RMN des différentes séries de complexes préparées a montré que ces deux ligands présentent vraisemblablement des effets stériques différents.

L'étude des complexes [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>M(Ar)<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr; Ar = Ph ou *p*-tolyl) en RMN dynamique nous permet d'évaluer l'importance de cet encombrement par la gêne stérique apportée à la rotation des groupements aryle autour de la liaison M-C. Les spectres des composés diarylés préparés présentent une coalescence des signaux des protons (300.13 MHz) et des carbones (75.47 MHz) des groupements aromatiques au voisinage de la température ordinaire. La Fig. 1 présente l'évolution des signaux du complexe [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>Ti(*p*-tolyl)<sub>2</sub>] en solution dans CDCl<sub>3</sub>. A basse température nous observons deux systèmes AB différents pour les protons en 2 et 3 ainsi que 5 et 6 des noyaux aromatiques: la rotation des noyaux aromatiques est dans ces conditions plus lente que la détection RMN. En élevant progressivement la température nous observons tout d'abord la coalescence des signaux correspondant aux protons en 3 et 5 (T 283 K), puis celle des signaux des protons en 2 et 6 (T 305 K) ce qui conduit à l'apparition d'un seul système AB à plus haute température: la rotation des deux cycles tolyle est alors plus rapide que la détection RMN. Cette rotation des groupements aryle autour de la liaison M-C a été mise en évidence également par RMN <sup>13</sup>C en suivant l'évolution des signaux des carbones en *ortho* et *méta* de ces cycles. L'énergie libre d'activation de ce processus a été calculée pour ce complexe  $\Delta G^{0*} = 14.8 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Ceci constitue à notre connaissance le premier exemple de coalescence des signaux de groupements aryle traduisant la gêne à la rotation de ces groupements décrit dans la littérature. Le remplacement d'un seul ligand C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H par un ligand

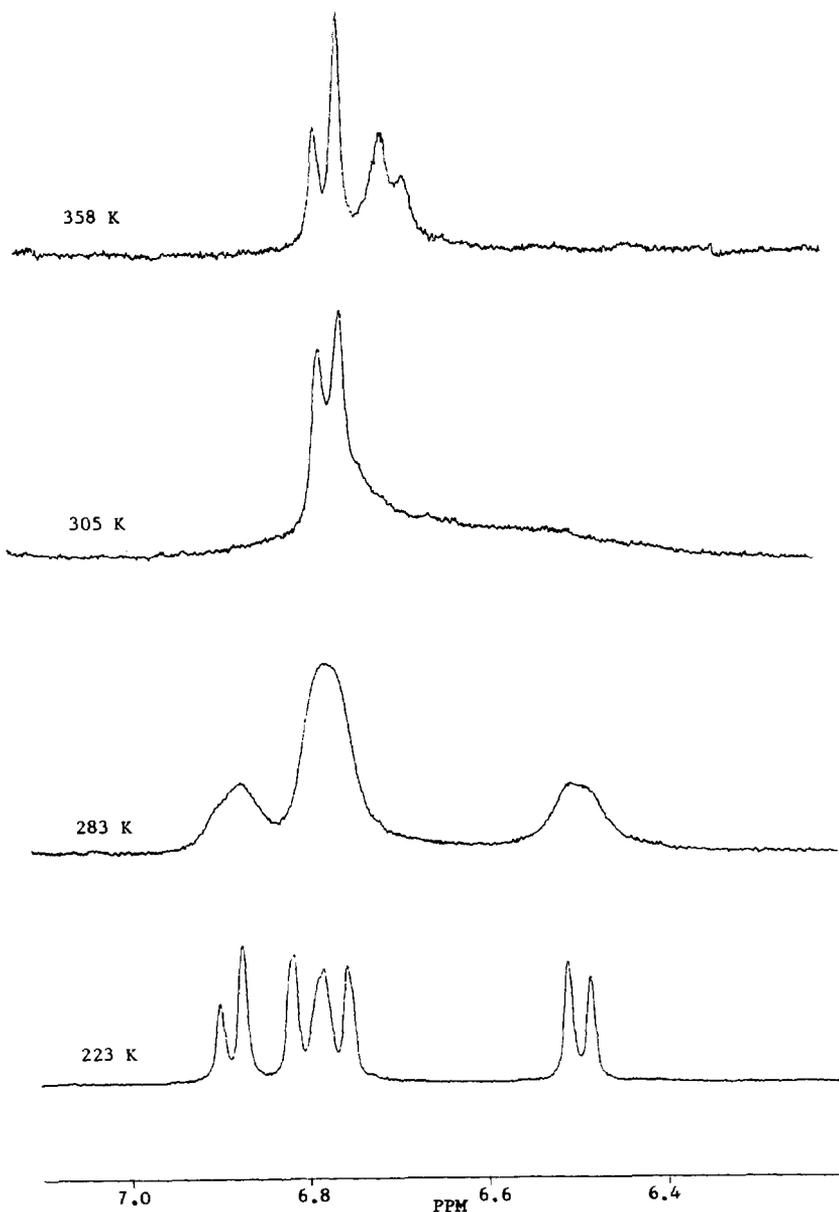


Fig. 1. Coalescence des signaux des protons aromatiques des groupements tolyle du complexe  $[(C_5Me_4H)_2Ti(p\text{-tolyl})_2]$  en solution dans  $CDCl_3$ .

$C_5H_5$  dans le cas du complexe  $[(C_5Me_4H)(C_5H_5)Ti(p\text{-tolyl})_2]$  permet la libre rotation des groupements aryle même à basse température ( $-80^\circ C$ ). Par contre le composé  $[(C_5Me_5)_2Zr(Ph)_2]$ , probablement en raison d'une influence stérique plus importante du ligand  $C_5Me_5$ , ne présente pas de rotation des groupements phényle [11].

Nos résultats démontrent donc l'influence importante de la substitution des ligands cyclopentadiényle et les conséquences que l'on peut en attendre sur l'orientation des processus catalytiques induits par ces complexes. Cette étude est actuelle-

ment poursuivie afin de généraliser ces observations et de déterminer les influences respectives des effets électroniques et stériques des différents ligands sur les paramètres d'activation de ce mouvement de rotation des groupements aryle autour de la liaison métal-carbone.

### Bibliographie

- 1 P. Courtot, R. Pichon, Y. Raoult, J.Y. Salaün, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) C1.
- 2 V.A. Mironov, E.V. Sobolev, N.A. Elizarova, *Tetrahedron*, 19 (1963) 1939.
- 3 F.X. Kohl, P. Jutzy, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 4 D.J. Sikora, M.D. Rausch, R.D. Rogers, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1265.
- 5 J.E. Bercaw, R.M. Marvich, L.G. Bell, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 6 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6733.
- 7 J.L. Thomas, K.T. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 297.
- 8 B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 223.
- 9 B. Demerseman, R. Mahe, P. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1394.
- 10 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2716.
- 11 L.E. Schock, C.P. Brock, T.J. Marks, *Organometallics*, 6 (1987) 232.