

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 231–244
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22516

Di(tertiobutylcyclopentadienyl)zircona[1]ferrocenophane précurseur de zirconocènes disubstitués dissymétriquement *

R. Broussier, A. Da Rold et B. Gautheron

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 33),
 Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 20 Novembre 1990)

Abstract

There is an exceptional degree of steric hindrance to attack on the zirconium atom in (1,1'-ferrocenediyl)bis(tert-butylcyclopentadienyl)zirconium, as shown by studies of the reactivity of the complex towards protic reagents. Some dissymmetrically disubstituted metallocenes, $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{X})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ with $\text{X} = \text{OH}, \text{OAr}', \text{OR}, \text{OCOPh}$ have been synthesized. Some of them were used to make symmetrically disubstituted metallocenes $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrX}_2$, $\text{X} = \text{OAr}', \text{OR}, \text{OCOPh}$. By using radical species the chalcogenated complexes $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{EPh})(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{EPh})$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, have been prepared.

Résumé

Les études de réactivités réalisées, avec des réactifs protiques, sur le di(tertiobutylcyclopentadiényl)-zircona[1]ferrocénophane mettent en lumière une protection stérique nouvelle autour de l'atome de zirconium. Au cours de ces études, nous avons synthétisé des métallocènes disubstitués dissymétriquement, $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{X})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ avec $\text{X} = \text{OH}, \text{OAr}', \text{OR}, \text{OCOPh}$ qui, pour certains, peuvent conduire aux métallocènes disubstitués symétriquement $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrX}_2$ avec $\text{X} = \text{OAr}', \text{OR}, \text{OCOPh}$. En utilisant la réactivité d'espèces radicalaires, nous avons pu accéder à des complexes chalcogénés $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{EPh})(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{EPh})$ avec $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$.

Introduction

En examinant la chimie des métallocènes en général et plus particulièrement des complexes du zirconium [1,2], on observe qu'une des stratégies importantes utilisées pour augmenter la stabilité et contrôler la réactivité est le choix de ligands

Correspondence to: Dr. R. Broussier, Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 33), Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France.

* Dedicated to Professor P.L. Pauson on the occasion of his retirement.

appropriés autour du métal de transition. Cette stratégie s'est appliquée pour la synthèse et l'étude de nombreux substrats qui renferment dans la sphère de coordination des ligands π -liés en même temps que des σ -liés plus réactifs. Un des fils conducteurs de ces travaux est la mise en évidence d'une corrélation entre la réactivité et l'encombrement stérique. Ainsi, pour les dérivés dialkylés des dicyclopentadiénylzirconium, la différence de réactivité liée à des facteurs stériques a été par exemple montrée sur des substrats aussi différents que $(C_5Me_5)_2ZrR_2$ et $(C_5H_5)_2ZrR_2$.

Nous avons décrit [2] la synthèse d'une nouvelle classe de complexes, les métalla[1]ferrocénophanes $(RCp)_2M(C_5H_4)_2Fe$ ($M = Ti, Zr, Hf$), dans lesquels un métal de transition de la colonne 4 est entouré de deux ligands cyclopentadiényles π -liés et de deux cyclopentadiényles σ -liés appartenant à un squelette ferrocénique qui apparaît donc bidentate.

Il nous a semblé intéressant de réaliser sur ces substrats les études de réactivité entreprises sur les molécules plus classiques évoquées ci-dessus. En effet, dans notre cas, l'approche pourrait être perturbée davantage par le ligand σ -lié que par les ligands π -liés. Nous avons choisi de travailler sur $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ (**1**) pour lequel la structure RX a été établie [2] et pour lequel les premiers essais de réactivité vis-à-vis de l'air montrent qu'il n'est pas inerte comme $(^tBuC_5H_4)_2Ti(C_5H_4)_2Fe$, ni trop réactif comme $(C_5H_5)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$.

Par ailleurs, les monoalkyl ou arylzirconocènes forment une classe de composés plutôt difficile d'accès si on part des dialkyl ou diarylzirconocènes. L'ouverture d'une seule liaison M-R n'est pas facile à contrôler [3]. La géométrie particulière du squelette ferrocénique dans le rôle d'un ligand σ ($C_5H_4FeC_5H_5$) peut conférer une stabilité intéressante à l'espèce obtenue après ouverture d'une seule liaison M-C du ligand bidentate de **1**.

Enfin, une raison supplémentaire pour entreprendre cette étude a été l'espoir de mettre en évidence dans ce système hétérobimétallique une activation coopérative par le deuxième élément métallique.

Nous avons ainsi opposé le di(tertiobutylcyclopentadiényl)zircona[1]ferrocénophane (**1**) aux réactifs protiques classiques, testé son comportement dans des réactions thermiques et photochimiques et nous présentons les résultats les plus marquants.

Résultats et discussion

1. Zircona[1]ferrocénophane et eau

Le comportement des complexes de type $(RC_5H_4)_2ZrR_2$ vis-à-vis de l'eau est une étude qui est réalisée à peu près systématiquement [4]. La réaction d'hydrolyse des liaisons σ zirconium-carbone n'apparaît pas souvent sélective et de plus les complexes résultant de la mise en jeu d'une seule liaison métal-carbone ne sont pas isolés. Leur existence, intuitivement admise comme espèce transitoire, quand on assiste à la transformation des deux liaisons σ , a été démontrée quand le produit final **B** résulte de l'évolution de l'espèce transitoire **A** selon une voie différente de la double substitution (Schéma 1).

Le Schéma 1 peut être invoqué par exemple quand on hydrolyse $(RC_5H_4)_2ZrMe_2$ [5] ou quand on expose à l'air $(C_5H_5)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ solide [2]: on obtient l'espèce **B** renfermant le motif Zr-O-Zr. L'espèce **A**, et également

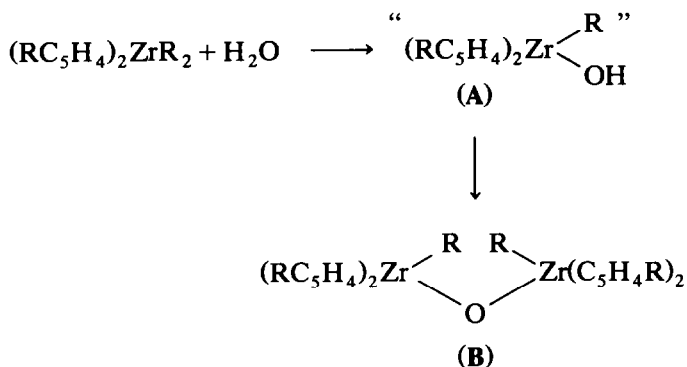


Schéma 1

l'espèce renfermant le motif $\text{Zr}(\text{OH})_2$, ont été mises en évidence mais uniquement dans les édifices constitués à partir de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}$ [4c,4d,6].

L'action de l'eau sur une solution de **1** n'est pas immédiate et il est alors possible de contrôler la stoechiométrie de la transformation pour obtenir une espèce de type **A** (Schéma 2).

La réaction de **2** avec une nouvelle molécule d'eau se produit: **2** est très instable et on récupère le ferrocène comme seul produit défini. Par contre, on n'observe pas la dimérisation de **2** par perte de H_2O . La présence d'un noyau ferrocénique dans la sphère de coordination du zirconium conduit donc à une situation dans laquelle la protection stérique du métal n'est pas dévolue pour l'essentiel aux seuls ligands cyclopentadiényles, comme dans $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}_2$.

Pour apporter une preuve chimique de la structure **2**, nous avons réalisé la transformation décrite au Schéma 2 en utilisant D_2O . Les modifications dans les spectres RMN ^1H et infrarouge sont celles attendues (*cf.* Partie Expérimentale).

La différence de réactivité des liaisons zirconium–oxygène et zirconium–carbone dans **2** a été évaluée en faisant réagir divers phénols.

Le processus décrit dans le Schéma 3 a été mis en évidence par une étude en RMN ^1H et par comparaison avec des échantillons obtenus par action directe de phénols sur le complexe **1** (*cf.* plus loin). La substitution de l'hydroxyle (a) se produit tout d'abord puis on observe une réaction (b) qui utilise l'eau formée dans l'étape (a) sans que l'on puisse préjuger de l'existence ou non de la réaction (c).

2. Zircona[1]ferrocénophane et H_2S

La tendance pour le zirconium, dans son degré d'oxydation 4, à former des liaisons extrêmement fortes avec le soufre, a été largement utilisée [1] mais la réactivité du sulfure d'hydrogène vis-à-vis des liaisons zirconium–carbone n'a par contre pas été testée.

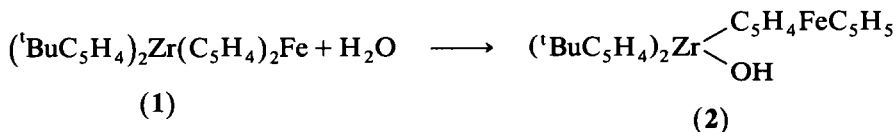


Schéma 2

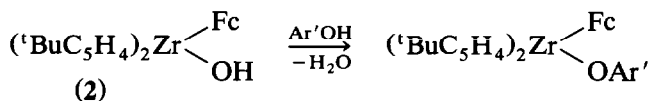
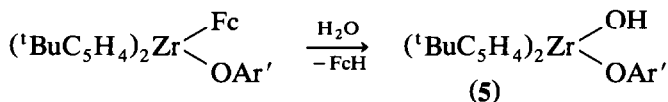
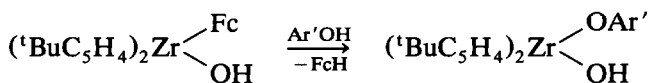
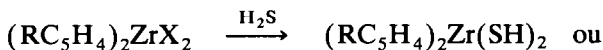
(a) *réaction primaire*(b) *réaction ultérieure*(c) *réaction compétitive possible*(Fc = $-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$; Ar'OH = 2,6-diméthylphénol)

Schéma 3

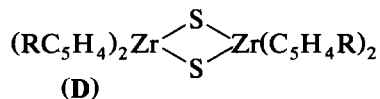
Les espèces connues sont de type C ou D et sont préparées à partir de dichlorure [7] ou dihydruure [8] de zirconocène (Schéma 4).

La réaction de 1 vis-à-vis du sulfure d'hydrogène a été réalisée soit en milieu homogène (solution dans le tétrahydrofurane), soit en milieu hétérogène (1 solide, H_2S gaz). Les résultats observés sont quelque peu différents selon la technique utilisée.

L'introduction du sulfure d'hydrogène sur une solution de 1 dans le THF provoque la formation immédiate et exclusive de l'espèce C: $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ accompagnée de ferrocène. On n'observe pas la formation de complexe de type A: $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{SH})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$. Nous avons tenté, sans succès, de mettre en évidence un tel intermédiaire en réalisant une introduction très progressive du réactif. Les transformations observées par RMN ^1H apparaissent multiples et il semble raisonnable d'admettre que les encombrements qui existent dans $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{SH})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, à l'inverse de ce que l'on observe pour



(C)



X	R
Cl	H et $\text{RC}_5\text{H}_4 = \text{C}_5\text{Me}_5$
H	^tBu

Schéma 4

(^tBuC₅H₄)₂Zr(OH)C₅H₄FeC₅H₅, autorisent une dimérisation par perte de H₂S puis l'évolution vers l'espèce C.

Le complexe 1 solide soumis à une atmosphère de sulfure d'hydrogène se transforme lentement. Après deux mois, on obtient du ferrocène et un mélange constitué de (^tBuC₅H₄)₂Zr(SH)₂ (66%, espèce C) et de (^tBuC₅H₄)₂Zr(μ-S)₂Zr(^tBuC₅H₄)₂ (33%, espèce D) préparés par ailleurs [8].

3. Zircona[1]ferrocénophane et Ar'OH

On connaît un assez grand nombre de complexes aryloxy du zirconium [1,4p,9] mais assez peu sont préparés par substitution d'une liaison zirconium-carbone mis à part les transformations du tétrabenzyl [10] et du tétra ou tricyclopentadiényl-zirconium(IV). On connaît également très peu de composés mixtes qui présentent à la fois une liaison σ zirconium-carbone et une liaison σ zirconium-oxygène et leur réactivité n'a pas été étudiée.

Nous avons donc, pour une partie, abordé l'examen du comportement de 1 vis-à-vis des 2,6(ou3,5)-diméthylphénols avec pour objectif la recherche des conditions de synthèse de nouvelles molécules dissymétriques.

L'étude de la réaction du zircona[1]ferrocénophane (1) et de phénols diversement encombrants peut constituer une mesure de la plus ou moins grande protection du noyau métallique. En effet, la substitution ne s'observe que si l'oxygène se lie préalablement au métal à 16 électrons.

Duff *et al.* [9a] ont étudié la réactivité de (C₅H₅)₂ZrCl₂ vis-à-vis de phénols très encombrés sur les positions 2,6 ou 3,5 par des groupements isopropyle ou tertio-butyle. Pour observer une réaction, il est nécessaire d'utiliser des conditions très sévères (plusieurs jours au reflux du solvant) et malgré cela, les espèces diaryloxy ne sont pas obtenues.

Les deux phénols que nous avons choisis permettent une transformation rapide dès la température ambiante. Ils présentent un encombrement suffisant pour illustrer la possibilité de réaction sélective et une différence d'encombrement appropriée pour mettre en évidence un changement de réactivité entre les complexes dissymétriques.

Les expériences réalisées à température ambiante (sauf indication contraire) sont résumées par les équations (a)–(f) du Tableau 1.

Tableau 1

Réaction	Substrats (RCp = ^t BuC ₅ H ₄ ; Fc = C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅)	Produits	
		Réactif = diMe-2,5ArOH	Réactif = diMe-3,5ArOH
a	(RCp) ₂ Zr(C ₅ H ₄) ₂ Fe	3	
b	(RCp) ₂ Zr(C ₅ H ₄) ₂ Fe		4
c	3	rien	
d	4		6 + FcH
e	4 (éb. solvant)	7 (majo) + 6 + diMe-2,6ArOH + FcH	
f	3		4 (majo) + 6 + 7 + diMe-2,6ArOH + FcH

3: (RCp)₂Zr(Fc)OArDiMe-2,6; 4: (RCp)₂Zr(Fc)OArDiMe-3,5; 6: (RCp)₂Zr(OArDiMe-3,5)₂; 7: (RCp)₂Zr(OArDiMe-2,6)OArDiMe-3,5.

Les résultats observés amènent les remarques suivantes:

- on assiste en (a) et (b) à la coupure sélective d'une seule des liaisons du ligand ferrocénique bidentate. On n'observe pas de redistribution et l'espèce dissymétrique est stable.

- la deuxième substitution, et l'obtention de ferrocène, restent possibles (d) sauf si le premier phénol est très encombrant (c).

- en ce qui concerne, dans cette deuxième étape, la compétition entre la substitution du reste ferrocénique ou du reste aryloxy, l'utilisation d'un deuxième phénol permet de mettre en lumière différents aspects de la réactivité.

- l'utilisation du 2,6-diméthylphénol en (e) montre la possibilité de synthétiser des espèces diaryloxy dissymétriques mais cette dernière transformation nécessite un chauffage à reflux dans le toluène pendant 40 heures pour que les réactifs disparaissent.

- la réaction (f) montre que la substitution d'un aryloxy par un autre prime sur la substitution du reste ferrocénique.

- la formation en (e) et (f) d'un dérivé diaryloxy symétrique nécessite à la fois la transéthérification et la substitution du reste ferrocénique.

Cette série d'expériences a été complétée par l'étude du comportement des complexes monoaryloxy vis-à-vis de l'eau. On ne dispose que de résultats fragmentaires concernant l'hydrolyse d'alkoxydes [1,11] et la littérature indique que Zr-O s'hydrolyse avant Zr-Cl et que Zr-N s'hydrolyse avant Zr-O.

Dans notre cas, on constate la transformation du motif $Zr(C_5H_4FeC_5H_5)OAr'$ en un mélange $Zr(C_5H_4FeC_5H_5)OH$ et $Zr(OH)OAr'$ (identification RMN 1H), c'est-à-dire qu'il y a compétition entre les deux liaisons σ hydrolysables: la liaison avec le carbone ferrocénique et la liaison avec l'oxygène phénolique.

Les espèces mises en jeu et les produits obtenus sont ceux impliqués dans l'action du phénol sur le composé hydroxylé 2 et présentés dans le Schéma 3.

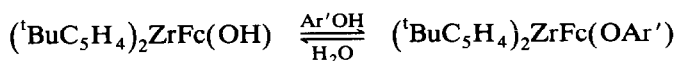
La confrontation des diverses expériences montre finalement qu'il se produit, entre autres, un échange réciproque que l'on peut décrire par l'équation du Schéma 5.

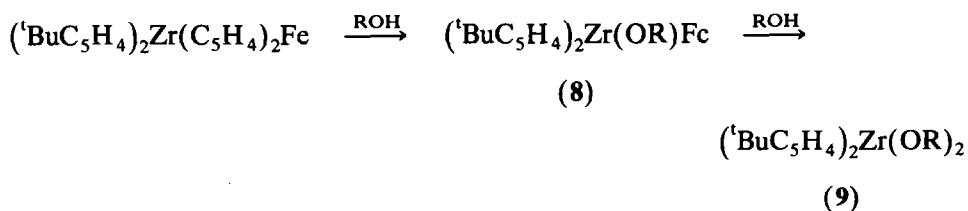
4. Zircona[1]ferrocénophane et alcools

Les résultats observés dans l'étude des phénols ont montré la possibilité de réactions mole à mole et la formation d'espèces dissymétriques. Nous avons tout naturellement examiné si cette sélectivité se poursuivait quand on opposait au complexe 1 un alcool dont l'encombrement est moindre.

Il est possible de réaliser la succession de réactions présentées dans le Schéma 6.

Cette séquence a déjà été observée mais les produits intermédiaires rarement isolés [1,41].





(a, R = CH₃; b, R = CH₂Ph; c, R = diOMe-3,5 PhCH₂; Fc = -C₅H₄FeC₅H₅)

Schéma 6

5. Zircona[1]ferrocénophane et C₆H₅CO₂H

Les travaux publiés [1,2,12] montrent que l'action d'un acide carboxylique dépend de la nature du radical attaché au groupe carboxyle et nous avons choisi d'étudier l'action d'un acide conduisant à la rupture de la liaison zirconium-carbone.

On connaît (i) des substitutions d'halogènes liés au zirconium, (ii) des substitutions de cyclopentadiényles π ou σ-liés et (iii) des substitutions intéressant la liaison zirconium-oxygène dans les composés μ-oxo.

On obtient en général, sauf (iii), des dicarboxylates.

Nous avons préparé, par action de l'acide benzoïque sur le complexe 1, une espèce η¹-carboxylate dissymétrique résultant de la coupure sélective d'une seule des deux liaisons zirconium-carbone du ferrocène bidentate (Schéma 7). Cette espèce constitue à notre connaissance le premier exemple de zirconium possédant dans sa sphère de coordination, à la fois une liaison zirconium-carbone et une liaison η¹ métal-carboxylate.

Cette synthèse est à rapprocher de celle réalisée par Green *et al.* sur des complexes du tungstène et qui conduit à des espèces analogues [13,14].

Nous avons examiné le comportement de cette espèce vis-à-vis d'un excès d'acide benzoïque: on observe la formation de (^tBuC₅H₄)₂Zr(OCOPh)₂ puis de (^tBuC₅H₄)₂Zr(OCOPh)₃, produits analogues à ceux obtenus par les méthodes synthétiques rappelées ci-dessus. Nous nous sommes bornés à une caractérisation par RMN ¹H de ces polycarboxylates.

6. Stabilité et réactivité thermique et photochimique

Dans la chimie du zirconium, l'intérêt de mener de pair les études de réactivité en fonction de la température ou en présence de lumière ultraviolette a été démontré de façon exemplaire par la différence de comportement des diarylzir-

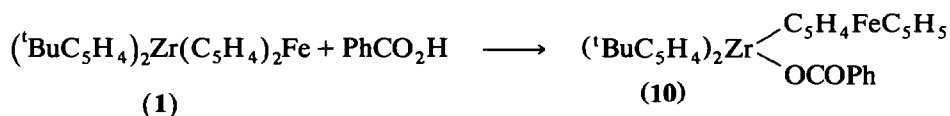
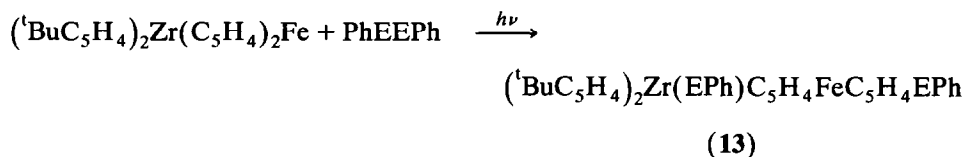


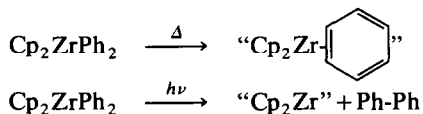
Schéma 7



(E: a = Se; b = S)

Schéma 8

conocènes dans ces diverses conditions [21]:



Dans les mêmes conditions, les dialkylzirconocènes se transforment mais les modifications qui en résultent conduisent à une décomposition et ces réactions n'ont pas été génératrices d'espèces réactives utilisables à l'exception de “Cp₂Zr” obtenu par décomposition thermique de Cp₂Zr(ⁿBu)₂ [15].

Le zircona[1]ferrocénophane **1** ne peut être rangé dans aucune de ces deux catégories de composés comme le montre son comportement dans le cadre des quelques réactions modèles que nous avons envisagées.

Le complexe **1** en solution, comme à l'état solide, est stable thermiquement. Il est possible de le sublimer. Nous avons recherché si cette stabilité remarquable persistait dans les conditions habituelles des réactions d'hydrogénolyse rencontrées dans la chimie du zirconium.

L'hydrogénolyse des liaisons zirconium-carbone d'un diméthylzirconocène se produit à 80°C sous une pression de 1 à 80 bars et il se forme [(RC₅H₄)₂ZrH₂]_n [4p,16,17].

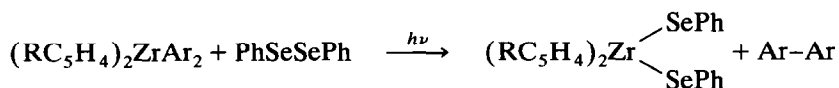
Nous avons entrepris l'étude du comportement du complexe **1** sous différentes pressions d'hydrogène et à diverses températures. On ne décèle à basse température aucune transformation du complexe **1** et à température élevée (120°C) pour des pressions de l'ordre de 80 bars, on observe la dégradation du complexe, c'est-à-dire la formation de ferrocène sans que nous ayons pu mettre en évidence une espèce définie renfermant le zirconium.

L'irradiation des solutions de complexe **1** n'amène aucune transformation, nous avons néanmoins examiné la stabilité de **1** vis-à-vis d'espèces radicalaires.

La réaction décrite dans le Schéma 8 a lieu et les produits obtenus sont stables en présence d'un excès de dichalcogénure.

La simple substitution observée contraste avec l'évolution plus complexe qui a été mise en évidence avec les diarylzirconocènes [18] (Schéma 9).

Dans ce dernier cas, le premier stade de la réaction est la formation par élimination réductrice, de l'espèce transitoire zirconocène, qui subirait ensuite l'addition oxydante de PhSeSePh.



(Ar = Ph; R = H, ^tBu)

Schéma 9

Il convient de signaler que nous avons obtenu le monoséléniure $C_5H_5FeC_5H_4SePh$ en hydrolysant le mélange réactionnel correspondant à la réaction décrite dans le Schéma 8 (E = Se).

Conclusion

La protection stérique autour du zirconium dans le di(tertiobutylcyclopentadienyl)zircona[1]ferrocénothane est nouvelle:

- elle est intermédiaire dans la gamme des zirconocènes dialkylés qui apparaissent tantôt peu protégés, tantôt bloqués.

- elle est équivalente à celle qui existe dans les di(pentaméthylcyclopentadienyl)zirconium(IV) mais elle est dévolue dans notre cas aux ligands σ liés.

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 spectres de masse et les analyses élémentaires ont été effectués par le Service Central d'Analyses du CNRS. Les spectres de RMN 1H ont été obtenus sur un appareil JEOL FX 100; la référence interne est le tétraméthylsilane.

Synthèse de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(OH)(C_5H_4)Fe(C_5H_5)$ (2)

Une solution de 0.57 g (1.10 mmol) de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ (1) dans 80 cm^3 de THF est refroidie à $-80^\circ C$; on ajoute goutte à goutte sous agitation 0.45 cm^3 d'une solution d'eau (5.05 mol l^{-1}) dans le THF. L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel se réchauffer lentement à température ambiante, puis l'agitation est maintenue pendant 16 h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et on obtient un solide orange qui sera utilisé tel quel.

RMN $^1H(C_6D_6)$: δ/TMS : 1.19 (s, 18); 4.20 (s, 5); 4.02 (t, 2); 4.39 (t, 2); 4.48 (s, 1, H échangeable avec D_2O); 5.30 (pq, 2); 5.74 (pq, 2); 6.01 (pq, 2); 6.49 (pq, 2). Spectre de masse: m/e : 534 $[M]^+$ 10%, 413 $[M - ^tBuC_5H_4]^+$ 10%, 370 $[C_{20}H_{18}Fe_2]^+$ 30%, 186 $[C_{10}H_{10}Fe]^+$ 70%, 121 $[^tBuC_5H_4]^+$ ou $[C_5H_5Fe]^+$ 30%, 107 $[C_8H_{11}]^+$ 100%, 91 $[C_7H_7]^+$ 50%. IR (cm^{-1} , THF): 3450 (OH), 2570 (OD).

Réaction de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ avec H_2S

(a) Réaction en milieu homogène, $(^tBuC_5H_4)_2Zr(SH)_2$. L'introduction de sulfure d'hydrogène dans une solution de 0.12 g (0.23 mmol) de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ dans 12 cm^3 de THF conduit quantitativement à la formation de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(SH)_2$. Le solvant est évaporé et le produit brut est recristallisé dans le mélange dichlorométhane-pentane. On obtient des cristaux jaune pâle [8].

(b) Réaction en milieu hétérogène, $(^tBuC_5H_4)_2Zr(\mu-S)_2Zr(C_5H_4^tBu)_2$. 0.14 g (0.27 mmol) de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ sont maintenus pendant deux mois dans une atmosphère de sulfure d'hydrogène. On obtient du ferrocène, du $(^tBuC_5H_4)_2Zr(SH)_2$ (66%) et du $(^tBuC_5H_4)_2Zr(\mu-S)_2Zr(C_5H_4^tBu)_2$ (33%) [19].

Synthèse d'aryloxyferrocénylzirconocènes

(a) $(^tBuC_5H_4)_2Zr(OArdiMe-2,6)(C_5H_4)Fe(C_5H_5)$ (3). A une solution de 0.51 g (1.00 mmol) de $(^tBuC_5H_4)_2Zr(C_5H_4)_2Fe$ dans 20 cm^3 de toluène, on ajoute 0.12

g (1.00 mmol) de 2,6-diméthylphénol. L'agitation est maintenue 6 h puis le solvant est évaporé à sec et le brut réactionnel est recristallisé dans le pentane. On obtient 0.35 g (0.55 mmol; 56%) de cristaux orange-grenat.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.16 (s, 18); 2.14 (s, 6); 4.16 (s, 5); 4.23 (t, 2); 4.37 (t, 2); 6.00 (pq, 2); 6.04 (pq, 2); 6.14 (pq, 2); 6.32 (pq, 2); 6.95 (m, 2); 7.02 (m, 1). Spectre de masse: m/e : 638 $[M]^+$ 98%; 517 $[M - \text{OArDiMe}]^+$ ou $[M - {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4]^+$ ou $[M - \text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ 40%; 453 $[M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ 56%; 331 $[M - {}^t\text{BuC}_5\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ ou $[M - {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ ou $[M - \text{HOArDiMe} - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ ou $[M - \text{OArDiMe} - \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ 54%; 315 $[\text{C}_7\text{H}_5\text{OZr} - \text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}]^+$ ou $[\text{C}_8\text{H}_9\text{ZrC}_5\text{H}_4\text{Fe}]^+$ 100%; 186 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$ 56%; 121 $[{}^t\text{BuC}_5\text{H}_4]^+$ ou $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ 24%; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 13%. Analyse. Tr.: C, 67.51; H, 7.10; Fe, 8.80; Zr, 14.25. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{FeOZr}$: calc.: C, 67.58; H, 6.93; Fe, 8.72; Zr, 14.20%.

(b) $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{OArDiMe-3,5})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (4). Le mode opératoire utilisé est identique au précédent: 0.56 g (1.10 mmol) de $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ et 0.133 g (1.10 mmol) de 3,5-diméthyl phénol en solution dans 25 cm^3 de toluène donnent après 6 h d'agitation 0.44 g (0.69 mmol, 64%) de cristaux orangés.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.14 (s, 18); 2.27 (s, 6); 4.08 (t, 2); 4.28 (s, 5); 4.38 (t, 2); 5.73 (pq, 2); 5.94 (pq, 2); 6.06 (pq, 2); 6.51 (m, 1); 6.71 (m, 4). Spectre de masse: m/e : 638 $[M]^+$ 100%; 517 $[M - \text{OArDiMe}]^+$ ou $[M - {}^t\text{BuC}_5\text{H}_4]^+$ ou $[M - \text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ 68%; 453 $[M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ 16%; 313 $[\text{C}_7\text{H}_5\text{OZrC}_5\text{H}_4\text{Fe}]^+$ ou $[\text{C}_8\text{H}_7\text{ZrC}_5\text{H}_4\text{Fe}]^+$ 92%; 186 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$ 67%; 121 $[{}^t\text{BuC}_5\text{H}_4]^+$ ou $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}]^+$ 92%; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ 58%. Analyse. Tr. C, 67.58; H, 6.93; Fe, 8.72; Zr, 14.25. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{FeOZr}$. calc.: C, 67.64; H, 7.13; Fe, 8.60; Zr, 13.90%.

Réaction de $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ avec $\text{Ar}'\text{OH}$ ($\text{Ar}' = 2,6$ ou $3,5$ diMeC $_6$ H $_3$)

(a) Avec le 2,6-diméthylphénol. **2** en solution est préparé selon la synthèse décrite précédemment à partir de 0.12 g (0.23 mmol) de **1** et de 0.18 cm^3 d'une solution d'eau (5.05 mol \cdot l $^{-1}$) dans le THF.

Au mélange réactionnel, on ajoute 0.028 g (0.23 mmol) de 2,6-diméthylphénol. L'agitation est maintenue pendant 30 heures. On observe par une étude en RMN ^1H la formation de **3** et d'un produit nouveau $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{OAr}'\text{diMe-2,6})$ (**5**) respectivement dans le rapport 1/3.

RMN ^1H (C_6D_6) de **5**: δ/TMS : 1.21 (s, 18); 2.26 (s, 3); 4.06 (s, 1, H échangeable avec D $_2$ O); 5.75 (m, 2); 5.86 (m, 6); 6.83–6.89–7.07 (m, 3).

(b) Avec le 3,5-diméthylphénol. A la solution de **2** (préparée à partir de 0.23 mmol de **1**), on ajoute 0.028 g (0.23 mmol) de 3,5-diméthylphénol. L'agitation est maintenue 20 heures. On observe par RMN ^1H la formation de **4** + **6**.

L'identification de **6** dans le mélange a été rendue possible par la comparaison des signaux de RMN ^1H avec ceux d'un échantillon authentique.

*Synthèse de $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{OArDiMe-3,5})_2$ (**6**)*

(a) A une solution de 0.22 g (0.34 mmol) de **4** on ajoute 0.042 g (0.34 mmol) de 3,5-diméthylphénol. L'agitation est maintenue pendant 50 heures. Les diverses recristallisations que nous avons effectuées ne nous ont pas permis de séparer le complexe diaryloxy **6** du ferrocène qui se forme dans la réaction.

(b) On ajoute, à une solution de 0.33 g (0.82 mmol) de $({}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ dans 8 cm^3 de THF, une solution de 0.20 g (1.64 mmol) de 3,5-diméthylphénol et de

0.45 cm³ (3.24 mmol) de triéthylamine dans 3 cm³ de THF [11c,20]. La réaction est immédiate et le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat est évaporé à sec et le solide obtenu extrait par l'hexane. L'évaporation de l'hexane laisse 0.2 g (0.35 mmol, 43%) de **6** sous forme de poudre blanche.

RMN ¹H (C₆D₆): δ/TMS: 1.18 (s, 18); 2.27 (s, 12); 5.98 (t, 4); 6.24 (t, 4); 6.54 (m, 2); 6.59 (m, 4). Analyse: Tr.: C, 71.30; H, 7.73; Zr, 15.28. C₃₄H₄₄O₂Zr calc.: C, 70.90; H, 7.70; Zr, 15.83%.

Réaction de (¹BuC₅H₄)₂Zr(OArdiMe-3,5-(C₅H₄)Fe(C₅H₅) ou (¹BuC₅H₄)₂Zr(OArdiMe-2,6)(C₅H₄)Fe(C₅H₅) avec un phénol

(a) *3 et le 3,5-diméthylphénol.* A une solution de 0.20 g (0.31 mmol) de **3** dans 10 cm³ de toluène on ajoute 0.038 g (0.31 mmol) de 3,5-diméthylphénol. La solution est agitée pendant 72 heures. Le spectre de RMN ¹H permet de caractériser un mélange des composés **4** (majoritaire), **7**, **6**, 2,6-diméthylphénol et ferrocène. **4**, **7** et **6** sont obtenus respectivement dans le rapport 5/1/1.

RMN ¹H (C₆D₆) de **7**: δ/TMS: 1.08 (s, 18); 2.27 (s, 6); 2.39 (s, 6); 5.91 (m, 4); 6.06 (pq, 2); 6.33 (pq, 2); 6.50 (m, 2); 6.79 (m, 2); 7.06 (m, 2).

(b) *4 et le 2,6-diméthylphénol.* A une solution de 0.20 g (0.31 mmol) de **4** dans 10 cm³ de toluène on ajoute 0.038 g (0.31 mmol) de 2,6-diméthylphénol. La solution chauffée à reflux est agitée 40 heures. On observe en RMN ¹H la présence des produits **7** (majoritaire), **6**, 2,6-diméthylphénol et ferrocène. **7** et **6** sont obtenus respectivement dans le rapport 4/1.

*Synthèse et transformation de (¹BuC₅H₄)₂Zr(OCH₃)(C₅H₄)Fe(C₅H₅) (**8a**)*

(a) *Synthèse de 8a.* A une solution de 0.54 g (1.04 mmol) de (¹BuC₅H₄)₂Zr(C₅H₄)₂Fe dans 30 cm³ de toluène sont ajoutés goutte à goutte 10 cm³ d'une solution de méthanol dans le toluène (0.104 mol · l⁻¹). La solution formée est agitée pendant 24 heures puis évaporée à sec. La recristallisation du brut réactionnel dans le pentane donne 0.2 g (0.36 mmol, 35%) de **8a**.

RMN ¹H (C₆D₆): δ/TMS: 1.18 (s, 18); 3.74 (s, 3); 3.89 (t, 2); 4.22 (s, 5); 4.38 (t, 2); 5.37 (pq, 2); 5.77 (pq, 2); 5.95 (pq, 2); 6.50 (pq, 2). Spectre de masse: *m/e*: 548 [M]⁺ 15%; 427 [M - ¹BuC₅H₄]⁺ ou [M - C₅H₅Fe]⁺ 26%; 186 [C₁₀H₁₀Fe]⁺ 100%; 121 [¹BuC₅H₄]⁺ ou [C₅H₅Fe]⁺ 32%; 107 [C₈H₁₁]⁺ 23%; 91 [C₇H₇]⁺ 12%. Analyse: Tr.: C, 62.25; H, 7.00; Fe, 9.89; Zr, 16.11. C₂₉H₃₈FeOZr calc.: C, 63.36; H, 6.96; Fe, 10.15; Zr, 16.59%.

(b) *Transformation de 8a en (¹BuC₅H₄)₂Zr(OCH₃)₂ (**9a**).* On ajoute 0.048 cm³ d'une solution de méthanol dans le toluène (4.94 mol · l⁻¹) à une solution de 0.13 g (0.24 mmol) de **8a** dans 10 cm³ de toluène. Le mélange réactionnel est agité 24 heures. Malgré diverses recristallisations, **9a** n'a pu être obtenu exempt de ferrocène.

RMN ¹H (C₆D₆) de **11**: δ/TMS: 1.28 (s, 9); 3.77 (s, 3); 5.87 (t, 2); 6.00 (t, 2).

*Synthèse et transformation de (¹BuC₅H₅)₂Zr(OCH₂Ph)(C₅H₄)Fe(C₅H₅) (**8b**)*

(a) *Synthèse de 8b.* A une solution de 0.56 g (1.08 mmol) de ¹BuCp₂Zr(C₅H₄)₂Fe dans 20 cm³ de toluène, on ajoute 0.11 cm³ (1.06 mmol) d'alcool benzylique fraîchement distillé. L'agitation est maintenue 3 heures puis la solution obtenue est évaporée sous vide. Le brut réactionnel est recristallisé dans de l'heptane. On obtient 0.5 g (0.80 mmol, 74%) de cristaux orange-marron.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.11 (s, 18); 3.96 (t, 2); 4.16 (s, 5); 4.36 (t, 2); 5.04 (s, 2); 5.59 (pq, 2); 5.90 (pq, 2); 5.95 (pq, 2); 6.66 (pq, 2); 7.17 (m, 2); 7.25 (m, 1); 7.32 (m, 2). Spectre de masse: m/e : 624 [M] $^+$ 33%; 503 [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ ou [$M - \text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 31%; 439 [$M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 10%; 317 [$M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5 - ^1\text{BuC}_5\text{H}_5$] $^+$ ou [$M - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} - ^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ 16%; 186 [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$] $^+$ 100%; 121 [$^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ ou [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$] $^+$ 38%; 107 [C_8H_{11}] $^+$ ou [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$] $^+$ 87%; 91 [C_7H_7] $^+$ 64%.

Analyse: Tr.: C, 68.25; H, 7.05; Fe, 8.64; Zr, 14.50. $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{FeOZr}$ calc.: C, 67.17; H, 6.76; Fe, 8.92; Zr, 14.57%.

(b) Transformation de **8b** en ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$ (**9b**)

A une solution de 0.28 g (0.45 mmol) de **8b** dans 20 cm^3 de toluène, on ajoute 0.047 g (0.45 mmol) d'alcool benzylique. On agite la solution ainsi obtenue pendant 24 heures. On observe la formation simultanée de **9b** et de ferrocène. Les diverses recristallisations ne nous ont pas permis d'obtenir un échantillon analytique convenable de **9b**.

RMN ^1H (C_6D_6) de **9**: δ/TMS : 1.19 (s, 18); 5.03 (s, 2); 5.96 (m, 8); 7.14 (m, 3); 7.24 (m, 1); 7.31 (m, 1).

Synthèse de ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{PhdiOMe-3,5})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (**8c**)

A 0.25 g (0.48 mmol) de ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ et 0.081 g (0.48 mmol) d'alcool 3,5-diméthoxybenzylique, on ajoute 10 cm^3 de toluène. La solution est agitée pendant 17 heures puis évaporée à sec. Le brut réactionnel est recristallisé dans le pentane. On obtient 0.14 g (0.20 mmol, 43%) de cristaux rouge-marron.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.13 (s, 18); 3.45 (s, 6); 4.01 (t, 2); 4.19 (s, 5); 4.35 (t, 2); 5.09 (s, 2); 5.65 (pq, 2); 5.93 (pq, 2); 5.99 (pq, 2); 6.70 (pq, 2); 6.53 (t, 1); 6.76 (m, 2). Spectre de masse: m/e : 684 [M] $^+$ 12%; 562 [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_5$] $^+$ 11%; [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_5 - ^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ ou [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_5 - \text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 18%; 377 [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ ou [$M - ^1\text{BuC}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 12%; 186 [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$] $^+$ 100%; 121 [$^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ ou [FeC_5H_5] $^+$ 40%; 107 [C_8H_{11}] $^+$ ou [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$] $^+$ 65%; 91 [C_7H_7] $^+$ 40%.

Synthèse et transformation de ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCOPh})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (**10**)

(a) Synthèse de **10**. A 0.57 g (1.10 mmol) de ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ dans 15 cm^3 de THF, on ajoute sous agitation une solution de 0.128 g (1.05 mmol) de PhCO_2H dans 7 cm^3 de THF. La réaction est immédiate. Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est recristallisé dans le pentane. On recueille 0.28 g (0.44 mmol, 40%) de cristaux orange-rouge.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.18 (s, 18); 4.13 (t, 2); 4.38 (s, 5); 4.50 (t, 2); 5.36 (pq, 2); 5.61 (pq, 2); 5.85 (pq, 2); 6.86 (pq, 2); 7.11 (m, 2); 8.18 (m, 1). Spectre de masse: m/e : 638 [M] $^+$ 50%; 517 [$M - \text{OCOPh}$] $^+$ 26%; 453 [$M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 100%; 331 [$M - \text{OCOPh} - \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ ou [$M - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$] $^+$ 30%; 186 [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$] $^+$ 80%; 121 [$^1\text{BuC}_5\text{H}_4$] $^+$ ou [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$] $^+$ 50%; 107 [C_8H_{11}] $^+$ ou [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$] $^+$ 40%; 91 [C_7H_7] $^+$ 20%. Analyse: Tr.: C, 65.58; H, 6.39; Fe, 8.70; Zr, 14.00. $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{FeO}_2\text{Zr}$ calc.: C, 65.70; H, 6.30; Fe, 8.72; Zr, 14.25%.

(b) Transformation de **10** en ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCOPh})_2$ (**11**). Une solution de 0.034 g (0.28 mmol) de PhCO_2H dans 5 cm^3 de THF est mélangée à une solution de 0.18 g (0.28 mmol) de ($^1\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCOPh})(\text{C}_5\text{H}_4)\text{FeC}_5\text{H}_5$. Après une heure d'agitation, on observe la formation quantitative de **11** et de ferrocène.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.06 (s, 9); 6.05 (t, 2); 6.36 (t, 2); 7.21 (m, 3); 8.45 (m, 2).

(c) *Transformation de 10 en ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCOPh})_3$ (12)*. Une solution de 0.081 g (0.66 mmol) de PhCO_2H dans 5 cm^3 de THF est transvasée dans une solution de 0.21 g (0.41 mmol) de ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{OCOPh})(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)$. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 heures. L'étude RMN ^1H du brut réactionnel indique la présence de 12 et de ferrocène en proportions identiques.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.48 (s, 9); 6.23 (t, 2); 6.58 (t, 2); 6.96 (m, 3); 7.03 (m, 6); 8.07 (m, 3); 8.14 (m, 3).

Synthèse de ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{SePh})[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SePh}]$ (13a)

A 0.48 g (0.93 mmol) de ($^t\text{BuC}_5\text{H}_5$) $_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ on ajoute 0.29 g (0.93 mmol) de PhSeSePh et 100 cm^3 d'heptane. La suspension ainsi formée est agitée sous UV (lampe à vapeur de mercure, moyenne pression) pendant 24 heures. On obtient une solution qui est évaporée à sec. Le solide brut est recristallisé deux fois dans l'heptane et on obtient 0.42 g (0.5 mmol, 55%) de cristaux grenats.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.06 (s, 9); 3.91 (t, 1); 4.40 (t, 1); 4.43 (t, 1); 4.54 (t, 1); 5.56 (pq, 1); 5.79 (pq, 1); 5.95 (pq, 1); 6.77 (pq, 1); 6.92 (m, 2); 7.12 (m, 1); 7.42 (m, 1); 7.79 (m, 1). Spectre de masse: m/e : 830 [M] $^+$ 15%; 673 [$M - \text{SePh}$] $^+$ 7%; 489 [$M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SePh}$] $^+$ 15%; 429 [$M - \text{SePh} - 2^t\text{BuC}_5\text{H}_5$] 18%; 342 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SePh}$] $^+$ 40%; 332 [($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}$] $^+$ 70%; 313 [$\text{C}_8\text{H}_7\text{ZrC}_5\text{H}_4\text{Fe}$] $^+$ 42%; 262 [$\text{C}_7\text{H}_8\text{ZrSe}$] $^+$ 30%; 221 [$\text{C}_5\text{H}_4\text{SePh}$] $^+$ 48%; 107 [C_8H_{11}] $^+$ 100%; 91 [C_7H_7] $^+$ 62%. Analyse: Tr.: C, 57.71; H, 5.44; Fe, 6.74; Se, 19.11. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{FeSe}_2\text{Zr}$ calc.: C, 57.89; H, 5.34; Fe, 6.73; Se, 19.03%.

Synthèse de ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{SPh})[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SPh}]$ (13b)

A 0.43 g (0.83 mmol) de ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ on ajoute 0.18 g (0.83 mmol) de PhSSPh et 100 cm^3 d'heptane. La suspension est agitée sous UV pendant 24 heures. La solution obtenue est évaporée à sec et le solide récupéré est recristallisé deux fois dans l'heptane. On obtient 0.38 g (0.52 mmol, 62%) de cristaux grenats.

RMN ^1H (C_6D_6): δ/TMS : 1.09 (s, 18); 3.99 (t, 2); 4.45 (t, 4); 4.53 (t, 2); 5.49 (pq, 2); 5.85 (pq, 2); 5.98 (pq, 2); 6.76 (pq, 2); 6.90 (m, 2); 6.98 (m, 1); 7.05 (m, 1); 7.16 (m, 1); 7.25 (m, 2); 7.33 (m, 1); 7.59 (m, 1); 7.66 (m, 1). Spectre de masse: m/e : 734 [M] $^+$ 33%; 441 [$M - \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SPh}$] 50%; 332 [($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$) $_2\text{Zr}$] $^+$ 17%; 294 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SPh}$] $^+$ 100%; 107 [C_8H_{11}] $^+$ 26%; 91 [C_7H_7] $^+$ 19%. Analyse: Tr.: C, 65.31; H, 5.99; Fe, 7.51; S 8.50. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{FeS}_2\text{Zr}$ calc.: C, 65.27; H, 6.02; Fe, 7.58; S, 8.71%.

Synthèse de (C_5H_5) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SePh})$ (14)

Une solution de 13a dans l'acétone est agitée à l'air pendant 1 heure. Le résidu d'évaporation est chromatographié (Silice Merck 9385) en utilisant le pentane comme éluant. On recueille différentes fractions qui renferment dans l'ordre, du ferrocène, du diséléniure de diphenyle puis 14. Cette dernière fraction est évaporée à sec et le produit recristallisé dans le pentane donne des cristaux oranges ($F = 120-121^\circ\text{C}$).

RMN $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ/TMS : 4.03 (s, 5); 3.96 (t, 2); 4.31 (t, 2); 6.93 (m, 3); 7.32 (m, 2). Analyse: Tr.: C, 56.37; H, 4.30; Se, 23.16. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeSe}$ calc.: C, 56.34; H, 4.13; Se, 23.14%.

Bibliographie

- 1 (a) D.J. Cardin, M.F. Lappert et C.L. Raston, *Chemistry of organo-zirconium and hafnium compounds*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1986; (b) D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston et P.I. Riley, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 606.
- 2 R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee et Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1817.
- 3 (a) M.R. Collier, M.F. Lappert et R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 44; (b) J. Jeffrey, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, M. Webb, J.L. Atwood et W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1593; (c) E.A. Babaian, D.C. Hrcncir, S.G. Bott et J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4818.
- 4 (a) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts et H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York, 1974; (b) J.C. Huffman, J.G. Stone, W.C. Krussel et K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 582; (c) G.L. Hillhouse et J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5472; (d) R. Bortolin, V. Patel, I. Munday, N.J. Taylor et A.J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 456; (e) S.A. Giddings, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 684; (f) B. Demerseman et P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 665; (g) J.H. Toney et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 947; (h) U. Thewalt et W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 341; (i) U. Thewalt et H.P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 297; (j) U. Thewalt et G. Schlessner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559; (k) U. Thewalt et B. Kebbel, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 59; (l) U. Thewalt et H.P.Z. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 113; (m) H.P. Klein, U. Thewalt, K. Doppert et R. Sanchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 189; (n) L.J. Guggenberger et F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4137; (o) G. Erker, U. Dorf, C. Kruger et Y.H. Tsay, *Organometallics*, 6 (1987) 680; (p) L.E. Schock et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7701.
- 5 (a) G. Erker, R. Nolte, G. Tainturier et A. Rheingold, *Organometallics*, 8 (1989) 454; (b) W.E. Hunter, D.C. Hrcncir, R. van Bynum, R.E. Pentilla et J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 750.
- 6 F. Bottomley, D.F. Drummond, G.O. Egharevba et P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 1620.
- 7 (a) J.M. McCall et A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C37; (b) A. Shaver et J.M. McCall, *Organometallics*, 3 (1984) 1823.
- 8 G. Tainturier, M. Fahim et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 193.
- 9 (a) A.W. Duff, R.A. Kamarudin, M.F. Lappert et R.J. Norton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 489; (b) R.A. Jones, J.G. Hefner et T.C. Wright, *Polyhedron*, 3 (1984) 1121; (c) P. Etievant, B. Gautheron et G. Tainturier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1978) 292.
- 10 (a) S.L. Latesky, A.K. McMullen, G.P. Niccolai et I.P. Rothwell, *Organometallics*, 4 (1985) 902; (b) S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell et J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5981.
- 11 (a) E. Samuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 3548; (b) A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M. Swan et P.C. Wiles, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 173; (c) D.R. Gray et C.H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2143.
- 12 A. Cutler, M. Raja et A. Todaro, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2877.
- 13 N.J. Cooper, M.L.H. Green et R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1557.
- 14 K.S. Chong et M.L.H. Green, *Organometallics*, 1 (1982) 1586.
- 15 E.I. Negishi, F.E. Cederbaum et T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2829.
- 16 S. Couturier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C61.
- 17 F.D. Miller et R.D. Sanner, *Organometallics*, 7 (1988) 818.
- 18 G. Tainturier, B. Gautheron et S. Pouly, *New J. Chem.*, 10 (1986) 625.
- 19 G. Erker, T. Muhlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, G. Tainturier et B. Gautheron, *Organometallics*, 5 (1986) 1023.
- 20 (a) E.M. Brainina, R.K. Freidlina et A.N. Nesmayanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 1113; (b) E.M. Brainina, L.A. Fedorov et M.K. Minacheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 196 (1971) 1085; (c) K. Andra et E. Hille, *Z. Chem.*, 8 (1968) 65; (d) K. Andra et E. Hille, *Z. Naturforsch., Teil B*, 24 (1969) 169; (e) M.K. Minacheva et E.M. Brainina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 139 (1972); (f) P. Etievant, G. Tainturier et B. Gautheron, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 233.
- 21 G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 189.