

JOM 23322PC

Preliminary Communication

Un nouveau type de ferrocénophane, premier exemple de structure dimère

R. Broussier, Y. Gobet, R. Amardeil, A. Da Rold, M.M. Kubicki 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 16 octobre 1992)

Abstract

The reaction of the ferrocene-1,1'-diselenol in the presence of NEt_3 , or the corresponding dilithium salt, with the tert-butylzirconocene dichloride led to the dimeric [3,3']ferrocenophane $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2]_2$ (1), as opposed to the result published previously (B. Gautheron et G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C30. However, the ^1H NMR spectra of 1 recorded at different temperatures correspond well with those of a [3]ferrocenophane exhibiting a dynamic inversion of the "ane" bridge. The X-ray structure only allowed the choice between the two possible arrangements. Surprisingly, monomeric species were effectively isolated from the reaction when zirconocene dichloride and tert-butylhafnocene dichloride were used. The dependence of the dimeric structure on the nature of the elements present must be rationalized.

Dans cette communication, nous décrivons la structure moléculaire d'un représentant d'une nouvelle famille de ferrocénophanes chalcogénés. Sa formation constitue la première exception à la méthode générale de synthèse des [3]ferrocénophanes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2\text{X}$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [1].

La réaction, sous atmosphère d'argon, du ferrocène-1,1'-disélenol sur le dichlorure de tert-butylzirconocène en présence de triéthylamine ou la réaction du ferrocène-1,1'-disélenolate de lithium sur le même dichlorure conduit au complexe $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2]_2$ (1). Cette synthèse a été décrite par l'un d'entre nous [2] antérieurement à ce travail mais la structure monomère proposée alors $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$ s'est révélée incorrecte.

Les caractéristiques analytiques du complexe 1 sont rigoureusement identiques à celles décrites en [2]. En particulier, ce [3,3']ferrocénophane présente un spectre de RMN protonique comparable à celui des

[3]ferrocénophanes [3] avec une modification, quand on élève la température, compatible avec une inversion dynamique du pont d'un [3]ferrocénophane.

La structure obtenue pour 1 par diffraction des rayons X est donnée dans la Fig. 1 [4]. On constate immédiatement le grand décalage angulaire qui existe entre les liaisons carbone-sélénium d'un même squelette ferrocénique. On tend ici vers la situation d'un ferrocène non ponté avec des substituants opposés l'un de l'autre, alors qu'une conformation quasi éclipsée est observée dans un [3]ferrocénophane. La distribution pseudo tétraédrique autour des atomes de zirconium est conforme à celle rencontrée habituellement.

La structure schématisée sur la Figure 1 peut également être utilisée pour décrire l'une des conformations figées que présente le complexe 1 en solution à température ambiante. On note l'existence des axes de symétrie C_2 , en particulier celui qui joint les deux atomes de zirconium et qui permet d'expliquer la morphologie du spectre protonique et son évolution quand on augmente la température [2,3]. Le passage des deux systèmes de spins ABCD dans le spectre à température ambiante à deux multiplets dans le spectre dynamique à température plus élevée résulte de l'existence de deux conformations chirales qui s'échangent.

La publication initiale [2] de 1984 prétendait décrire trois exemples de [3]métallaferrocénophanes. Les informations physicochimiques utilisées alors ont conduit

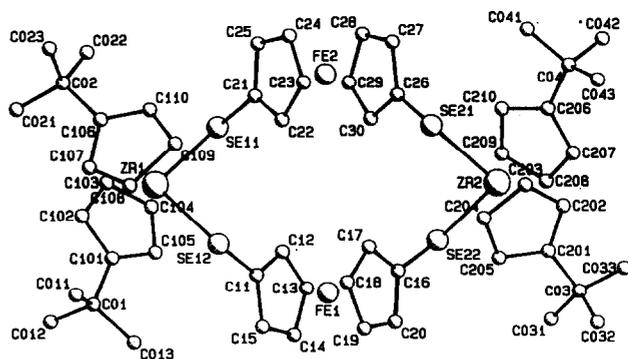


Fig. 1. Structure moléculaire de 1. Distances (Å) et angles (°) interatomiques sélectionnés: $\text{Zr1} \cdots \text{Zr2}$ 9,363(3), $\text{Zr1} \cdots \text{Fe1}$ 5,588(3), $\text{Zr1} \cdots \text{Fe2}$ 5,559(3), $\text{Fe1} \cdots \text{Fe2}$ 6,000(3), $\text{Zr2} \cdots \text{Fe1}$ 5,555(3), $\text{Zr2} \cdots \text{Fe2}$ 5,543(3), $\text{Zr1}-\text{Se11}$ 2,646(2), $\text{Zr1}-\text{Se12}$ 2,654(2), $\text{Zr2}-\text{Se21}$ 2,629(2), $\text{Zr2}-\text{Se22}$ 2,657(2), $\text{Se11}-\text{Zr1}-\text{Se12}$ 98,72(8), $\text{Se21}-\text{Zr2}-\text{Se22}$ 99,14(7).

Correspondence to: Dr. B. Gautheron.

à une proposition incorrecte pour l'un d'entre eux. Par contre les deux autres espèces $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (2) et $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Se})_2\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$ (3) sont effectivement des [3]ferrocénophanes monomères.

Cette affirmation s'appuie sur la détermination de la masse molaire par cryométrie dans le benzène qui constitue une caractérisation complémentaire. On trouve pour 1 $M = 1300$ (calc. 1351), pour 2 $M = 490$ (calc. 564) et pour 3 $M = 780$ (calc. 766).

Pour tenter de comprendre les raisons de la formation de 1 à la place du monomère attendu nous examinons actuellement le comportement des 1,1'-dichalcogénolithiens du ferrocène vis-à-vis d'un ensemble homogène de complexes dicyclopentadiényles des métaux de la colonne 4.

Remerciements

Les auteurs remercient Madame M.L. Bonin pour sa participation technique.

Bibliographie et notes

- 1 (a) A. Davison et J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321; (b) R. E. Hollands, A. G. Osborne et I. Townsend, *Inorg. Chim. Acta*, 37 (1979) 1541; (c) A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard et R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 395; (d) A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan et S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 129; (e) A. G. Osborne, A. J. Blake, R. E. Hollands, R. F. Bryan et S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 39; (f) A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan et S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 207; (g) M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga et S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 58 (1985) 207; (h) S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura et M. Sato, *Organometallics*, 6 (1987) 526; (i) R. P. Sidebotham, P. D. Beer, T. A. Hamor, C. J. Jones et J. A. McClaverty, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C31; (j) M. Herberhold, M. Schrepfermann et A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 113; (k) M. Herberhold, P. Leitner et U. Thewalt, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1503; (l) D. Fest et C. D. Habben, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 339; (m) M. Herberhold et P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 233.
 - 2 B. Gautheron et G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C30.
 - 3 (a) E. W. Abel, M. Booth et K. G. Orrell, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 213; (b) E. W. Abel, M. Booth, C. A. Brown, K. G. Orrell et R. L. Woodford, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 93; (c) K. G. Orrell, V. Sik, C. H. Brubaker Jr. et B. McCulloch, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 267; (d) E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik et W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 239.
 - 4 Données cristallographiques essentielles: Cristal rouge $0,35 \times 0,15 \times 0,15$ mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD4. Données cristallographiques: $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{Se}_4\text{Zr}_2$, $M = 1351,14$, monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ (N° 14), $a = 14,045(5)$ Å, $b = 20,741(6)$ Å, $c = 18,490(3)$ Å, $\beta = 90,49(2)^\circ$, $V = 5385,7$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71073$, $\mu = 36,1$ cm⁻¹. Les intensités de 8015 réflexions ont été mesurées ($\omega - 2\theta$) à la température ambiante parmi lesquelles 3512 réflexions uniques avec $I \geq 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure. Les intensités mesurées ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Tous les calculs ont été effectués avec la Bibliothèque SDP. La structure a été résolue par les synthèses conventionnelles de Patterson et de Fourier-différence, et affinée par la méthode des moindres carrés avec la matrice complète. Une correction d'absorption empirique (DIFABS) a été appliquée après l'affinement isotrope de tous les atomes autres que l'hydrogène. L'affinement final des paramètres x , y , z et des facteurs thermiques anisotropes de ces atomes (577 variables) a conduit à des facteurs $R = 0,051$ et $R_w = 0,057$. Le schéma de pondération est $w^{-1} = [\sigma^2(I) + (0,07I)^2]^{-1/2}$. A cause du nombre important des variables, nous n'avons pas introduit d'atome d'hydrogène dans les affinements finaux.
- Les tableaux des positions atomiques, des paramètres thermiques, des distances et des angles interatomiques, des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs et seront publiés dans l'article complet.