

SYNTHESE ET REACTIVITE DE NOUVEAUX DIHYDRUROZIRCONOCENES ET -HAFNOCENES SUBSTITUES ACHIRAUX ET CHIRAUX

S. COUTURIER, G. TAINURIER et B. GAUTHERON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au C.N.R.S.
 (LA 33), Faculté des Sciences, 6 Bd Gabriel 21100 Dijon (France)*
 (Reçu le 10 mars 1980)

Summary

Hydrogenolysis of $(M(CH_3)_2)$ ($M = Zr, Hf$) bonds gives new racemic and optically active substituted zirconocene and hafnocene dihydrides A: $(RCp)_2MH_2$ ($M = Zr, Hf$; $R = Me, Me_2CH, Me_3C, PhCH_2$) and B: $(R^*Cp)_2MH_2$ ($M = Zr, Hf$; $R^* = MeCHEtCH_2, PhCHEtCH_2$), $R^*CpCpHfH_2$ ($R^* = PhCHCH_3$). Substitution of hydridic hydrogens by halogens, mobile hydrogen compounds, addition with unsaturated derivatives are studied. The A and B type complexes are good catalysts in hydrogenation of alkenes; the B type complexes give only poor asymmetric induction in catalytic reduction of prochiral alkenes.

Résumé

La synthèse des nouveaux dihydrides achiraux (A : $(RCp)_2MH_2$ ($M = Zr, Hf$; $R = Me, Me_2CH, Me_3C, PhCH_2$)) et chiraux optiquement actifs (B : $(R^*Cp)_2MH_2$ ($M = Zr, Hf$; $R^* = MeCHEtCH_2, PhCHEtCH_2$) et $R^*CpCpHfH_2$ ($R^* = PhCHCH_3$)) se réalise au mieux par hydrogénolyse de la liaison M—C des dérivés σ -diméthylés correspondants. La substitution des hydrogènes hydridiques par les halogènes, les composés à hydrogène mobile, l'addition sur les dérivés insaturés sont étudiées. Les complexes de types A et B sont d'excellents catalyseurs d'hydrogénation des alcènes; le type B ne donne qu'une très faible induction asymétrique dans la réduction catalytique des alcènes prochiraux.

Introduction

Les complexes des métaux de transition sont de plus en plus utilisés comme réactifs en synthèse organique. Parmi les réactions étudiées, celles qui mettent en jeu des hydrides métalliques ouvrent certainement la voie aux synthèses les plus originales. En ce qui concerne les hydrides des métaux de la colonne IVA,

deux exemples ont été particulièrement étudiés; d'une part, le complexe Cp_2ZrHCl ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) préparé tout d'abord par Wailes [1] et qui est le point de départ d'une série de réactions d'hydrozirconation [2] et de réduction des oxydes de carbone [3,4]; et, d'autre part, le dihydrure $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrH}_2$ minutieusement étudié par Bercaw [5].

Cependant, le nombre d'hydrures, dans lesquels l'atome de zirconium porte des ligands cyclopentadiényles substitués, est très restreint, certainement par suite des difficultés rencontrées lors de leur préparation. Il paraît toutefois indispensable d'étudier la réactivité de ce type de composés si l'on veut, dans un stade ultérieur, envisager la synthèse de complexes $\text{Cp}(\text{RCp})\text{ZrH}_2$ ($\text{RCp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$, ligand cyclopentadiényle substitué) optiquement actifs quand R est chiral, ou encore de $\text{Cp}(\text{RCp})\text{ZrHX}$, portant une chiralité centrométallée. De tels réactifs sont intrinsèquement utilisables dans des synthèses asymétriques.

En relation avec l'hydrozirconation, une approche de cycle catalytique dans l'hydrogénation des oléfines par Cp_2ZrH_2 est mentionnée dans la littérature [6]. On entrevoit alors immédiatement la possibilité de réaliser des réactions d'hydrogénation catalytiques asymétriques de substrats prochiraux en utilisant comme catalyseur un complexe optiquement actif tel que $\text{Cp}(\text{R}^*\text{Cp})\text{ZrH}_2$ (R^* chiral). De tels catalyseurs permettraient, en particulier, d'accéder à des hydrocarbures optiquement actifs par réduction d'alcènes prochiraux. Cette technique semble a priori exploitable, car il est malaisé d'obtenir des composés non fonctionnalisés optiquement actifs, par les méthodes de dédoublement traditionnelles.

En ce qui concerne la série du hafnium, il est curieux de constater qu'aucun exemple d'hydrure n'est signalé dans la littérature * et il paraissait intéressant de pouvoir comparer leur réactivité à celle de leurs isologues de la série du zirconium.

Ce mémoire décrit les résultats que nous avons obtenus dans ces divers domaines et dont certains ont déjà fait l'objet d'une note préliminaire [7].

Discussion et résultats

Synthèse de nouveaux dihydrures de hafnocène et zirconocène

Rappelons tout d'abord que le monohydrure de zirconocène a été obtenu par action directe de AlLiH_4 et d'autres porteurs d'ions hydrures comme $(\text{Me}_3\text{CO})_3\text{AlLiH}$ [1], ou le complexe $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlNaH}_2$ (vitride), sur le dichlorure de zirconocène dans le tétrahydrofurane [2]. Dans ce cas, la précipitation immédiate du monohydrure formé empêche toute action hétérogène ultérieure du réactif sur le précipité. C'est pour cette raison que le dihydrure Cp_2ZrH_2 n'a jamais pu être préparé à partir de Cp_2ZrCl_2 mais seulement à partir du composé μ -oxo correspondant $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ dont les intermédiaires de transformation restent solubles dans le tétrahydrofurane [1].

Si l'on fait réagir une demi-mole de vitride sur le dichlorure de hafnocène Cp_2HfCl_2 , on n'obtient pas le monohydrure attendu Cp_2HfHCl , mais déjà un mélange de monohydrure et de dihydrure. Ce résultat s'explique par le fait que le monohydrure formé est soluble dans le milieu réactionnel et la sélectivité de

* Dans une mise au point [5]. Bercaw mentionne un résultat non publié concernant l'hydrure $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfH}_2$.

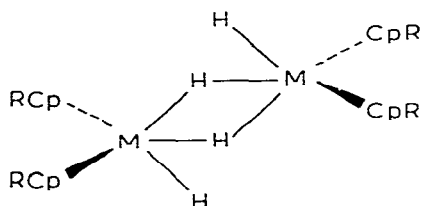
la réaction est fortement diminuée par rapport à la préparation de Cp_2ZrHCl .

Si l'on fait réagir maintenant, mole à mole, le vitride sur le dichlorure de hafnocène on obtient bien Cp_2HfH_2 mais il est toujours souillé d'un peu de monohydrure et de produits de décomposition du vitride.

Par contre, si l'on oppose une mole de vitride à une mole de dichlorure de métallocène substitué, par exemple $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{MCl}_2$ ou $(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ ou Hf), on isole, après recristallisation, des composés auxquels nous avons attribué la formule $[(\text{RCp})_2\text{MH}_2]_2$. La structure dimère de ces composés a été montrée par cryométrie et par spectrométrie de masse (fragment $(2M - 4)^+$, M = masse molaire de l'entité monomère). La RMN permet d'imaginer la géométrie des molécules dimères. En effet, leur spectre ^1H présente deux triplets d'égale intensité pour les hydrogènes hydridiques: l'un centré vers -3.07 ppm ($\text{M} = \text{Zr}$) ou 1.2 ppm ($\text{M} = \text{Hf}$) peut être attribué à deux hydrogènes formant un pont entre les deux atomes métalliques [8]; l'autre centré vers 3.70 ppm ($\text{M} = \text{Zr}$) ou 9.5 ppm ($\text{M} = \text{Hf}$) doit correspondre à deux hydrogènes hydridiques libres*.

De plus, la non-équivalence des groupes méthyles géminés des hydrures $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{MH}_2$ traduisent une prochiralité de l'atome métallique. Enfin, le spectre ^{13}C de $(t\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_2$ met en évidence une diastéréotopie des carbones cyclopentadiényles α , α' et β , β' .

Ces résultats permettent de proposer pour les hydrures isolés la structure A qui fait intervenir deux ponts hydrogène par l'intermédiaire de l'orbitale centrale des atomes métalliques [5,10,11].



(A)

Une structure analogue a été d'ailleurs avancée par Bercaw [5] pour expliquer les constatations de Wailes à propos du dihydrure de bis(π -tétrahydroindényl)-zirconium [8].

Toutefois, seule une étude cristallographique (travail en cours) pourra permettre de présenter une structure définitive.

Contrairement aux dihydrures de zirconocène, les composés $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfH}_2$ et $(\text{Me}_3\text{CCp})\text{HfH}_2$ sont thermiquement stables et ne sont pas altérés par exposition aux rayons UV (366 nm).

Cependant, la méthode utilisant le vitride n'est pas d'un emploi général pour étendre la famille des dihydrures de métallocènes. En effet, le vitride transforme bien les dichlorures $(\text{PhCH}_2\text{Cp})\text{MCl}_2$ ou $[\text{PhCH}(\text{Me})\text{Cp}]_2\text{MCl}_2$ par exemple, en dihydrures correspondants mais nous n'avons pas pu les obtenir à l'état pur à partir du mélange réactionnel. Il nous a semblé approprié d'approfondir le résultat obtenu par Weigold dans l'hydrogénolyse de $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ (Ind = reste indényle) [8].

* On observe un déplacement analogue dans le cas de $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{H})\text{BH}_4$ [9].

TABLEAU 1

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES RMN DES COMPLEXES (RCp)₂MMe₂, (Solvant CDCl₃; référence interne TMS)

	δ (CH ₃ - σ -liés)(ppm)		δ (C ₅ H ₄)(ppm)	
	M = Zr	M = Hf	M = Zr	M = Hf
Cp ₂ MMe ₂ ^a	-0.39	-0.50	6.11	6.00
(MeCp) ₂ MMe ₂	-0.44	-0.64	5.77-5.83	5.77-5.89
(Me ₂ CHCp) ₂ MMe ₂	-0.42	-0.63	5.70-5.82	5.74-5.76
(Me ₃ CCp) ₂ MMe ₂	-0.30	-0.48	5.94-5.98	5.85-5.87
(PhCH ₂ Cp) ₂ MMe ₂	-0.33	-0.51	5.74-5.88	5.75-5.85
(PhCH(Me)Cp) ₂ MMe ₂ ^b	-0.35	-0.55	5.70-6.10	5.53-5.67-6.04

^a Ref. 12. ^b Mélange des deux stéréoisomères.

Effectivement, le traitement des complexes (Me₂CHCp)₂MMe₂ et (Me₃CCp)₂MMe₂ par l'hydrogène sous pression conduit aux hydrures correspondants décrits précédemment. La réaction d'hydrogénolyse est quantitative et les dihydrures obtenus présentent un degré de pureté maximal.

Ce succès nous a incités à entreprendre la synthèse d'une série de complexes diméthylés (RCp)₂MMe₂ (M = Zr et Hf; R = Me, i-Pr; t-Bu, PhCH₂, PhCHMe). Ces complexes, préparés par la méthode de Samuel [12], sont obtenus avec un bon rendement, indépendant de la nature du métal, mais qui varie sensiblement avec la nature du groupe R. Lorsque R est aliphatique, la meilleure technique de purification est la sublimation, mais lorsque R contient un groupe phényle, les dérivés σ -diméthylés sont beaucoup moins volatils et doivent être purifiés par recristallisation. Ces composés sont stables en solution pendant plusieurs jours en l'absence d'oxygène et d'humidité. On note d'ailleurs une stabilité accrue des complexes du hafnium vis-à-vis des radiations UV et de l'humidité par rapport aux complexes isoleptiques du zirconium. Le composé (Me₃CCp)₂HfMe₂, par exemple, a pu être mis à l'air pendant plusieurs heures alors que son isologue (Me₃CCp)₂ZrMe₂ placé dans les mêmes conditions est détruit lentement.

Les complexes préparés ont été caractérisés par RMN (Tableau 1).

On constate que, dans tous les complexes, les restes méthyles σ -liés résonnent à un champ plus élevé que celui du TMS et que le signal se déplace vers les champs forts lorsqu'on passe du zirconium au hafnium. Cette observation est analogue à celle faite par Samuel [12] dans le cas des complexes Cp₂MMe₂; elle traduit la différence d'électronégativité et de polarisabilité existant entre les deux atomes métalliques.

Si l'on compare les complexes d'un même métal, on constate une légère fluctuation du déplacement chimique des méthyles σ -liés suivant la nature du groupe R. Les deux valeurs extrêmes sont obtenues lorsque R = t-Bu (on note alors un déplacement vers les champs faibles) et R = Me (déplacement vers les champs forts). Toutefois, l'effet observé paraît difficilement interprétable par des seules considérations électroniques.

Enfin, pour la majorité des complexes étudiés, les protons cyclopentadiényles résonnent selon deux triplets d'égale intensité ($i = 4$), plus ou moins

séparés selon la nature du groupe R porté par le cycle, et déplacés de 0.4 à 0.5 ppm vers les champs forts par rapport aux signaux correspondants des dichlorures. Ce résultat est en accord avec la différence d'électronégativité qui existe entre un halogène et un reste carboné σ -lié.

Les spectres de masse sont conformes aux structures mentionnées et les fragments les plus caractéristiques sont donnés dans le Tableau 2.

La réaction d'hydrogénolyse appliquée aux complexes mentionnés dans le Tableau 1 permet d'isoler les dihydrures correspondants avec un bon rendement. Certains de ces complexes, et en particulier lorsque $R = H, Me, PhCH_2$, sont très peu solubles dans les solvants organiques usuels ce qui limite leur étude par RMN. Toutefois, la spectrométrie de masse indique pour tous ces composés une structure dimère (plus haute masse à $(2M - 4)^+$) (Tableau 2).

Accessoirement, nous avons remplacé l'hydrogène par du deutérium et obtenu les dérivés deutériés $(Me_2CHCp)_2HfD_2$ et $(Me_3CCp)_2HfD_2$ à partir des dérivés diméthylés. Le deutérium sous pression provoque la coupure de la liaison Hf—Me et l'on peut constater qu'aucun hydrogène du squelette ne s'échange. Le spectre de RMN protonique des complexes deutériures est pratiquement identique à celui des dihydrures correspondants; seuls les deux triplets dûs aux hydrogènes liés au métal disparaissent totalement. Ils réapparaissent cependant si les deutériures sont traités par l'hydrogène sous pression.

Les spectres de masse de ces complexes ne présentent aucune différence importante par rapport à ceux des dihydrures correspondants; le pic de plus haute masse apparaît à $(2M - 8)^+$ et indique la perte par la molécule des quatre atomes de deutérium liés à l'atome métallique.

Dans le but de trouver les meilleures conditions opératoires de l'hydrogénolyse, nous avons étudié principalement l'influence de la pression d'hydrogène et de la température en utilisant dans tous les cas le benzène comme solvant. Cette étude montre que les conditions optimales de l'hydrogénolyse sont $p(H_2) = 25$ à 30 bars; température: $80^\circ C$; durée: 18 h. La possibilité de travailler avec des pressions peu élevées présente un intérêt évident; néanmoins, il existe un seuil de pression (2 à 3 bars) au dessous duquel la rupture de la liaison M—Me n'a plus lieu.

De façon à simplifier le processus expérimental, nous avons tenté de synthétiser les dihydrures par action directe de l'hydrogène sous pression sur les dichlorures correspondants, c'est-à-dire finalement de provoquer l'hydrogénolyse de la liaison M—Cl. La réaction est conduite en présence de triéthylamine pour fixer le chlorure d'hydrogène libéré. Après 24 h de réaction (60 bars; $80^\circ C$), nous avons retrouvé le dichlorure de départ inaltéré.

Ce résultat nous a naturellement amenés à tenter une réaction d'hydrogénolyse sur le dérivé $(Me_3CCp)_2Zr(Me)Cl$ dans le but d'obtenir le monohydrure correspondant $(Me_3CCp)_2Zr(H)Cl$ qui constitue une première approche vers un hydrure chiral du zirconium. Le complexe $(Me_3CCp)_2Zr(Me)Cl$ traité par l'hydrogène dans des conditions analogues à celles utilisées pour les dérivés diméthylés ne nous a pas conduit à l'hydrurochlorure attendu mais à un mélange du dichlorure $(Me_3CCp)_2ZrCl_2$ et du dihydrure $(Me_3CCp)_2ZrH_2$. Ce résultat peut s'interpréter en admettant l'hypothèse d'une redistribution du complexe monohydrure en solution selon:

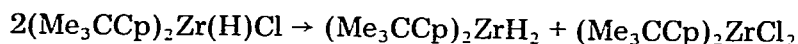


TABLEAU 2
PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES $(RCp)_2M(CH_3)_2$ ET $(RCp)_2MH_2$

	Métal	X = CH ₃		X = H		RMN ^d	Analyse ^c
		F(°C) ^g Rdt. (%)	Masse ^c	F(°C) ^h Rdt. (%)	Masse ^c		
$(MeCp)_2MX_2$	Zr	30 subl. 85 f 63	I.E. 279(M) ⁺ ; 264(M - CH ₃) ⁺ 249(M - 2 CH ₃) base; 170(M - 2 CH ₃ - RCp) ⁺ ; 79(RCp) ⁺ f	150 85	I.E. 496(2M - 4 H) ⁺ ; 250(M) ⁺ ; 249(M - H) ⁺ ; 248(M - 2 H) base; 169(M - RCp - 2 H) ⁺ ; 79(RCp) ⁺		C ₁₂ H ₁₆ Zr C: 57.37 (57.10) H: 6.37 (6.53)
		25 subl. 90 f 75	I.E. 368(M) ⁺ ; 353(M - CH ₃) ⁺ ; 338(M - 2 CH ₃) base; 259(M - 2 CH ₃ - RCp) ⁺ ; 79(RCp) ⁺	182 80	I.E. 676(2M - 4 H) ⁺ ; 340(M) ⁺ ; 339(M - H) ⁺ ; 338(M - 2 H) ⁺ ; 323(M - CH ₃ - 2 H) ⁺ ; 308(M - 2 CH ₃ - 2 H) ⁺ base; 259(M - RCp - 2 H) ⁺ ; 79(RCp) ⁺		C ₁₂ H ₁₆ Hf C: 46.55 (46.70) H: 5.53 (5.49)
$(Me_2CHCp)_2MX_2$	Zr	huile 65	I.E. 335(M) ⁺ ; 320(M - CH ₃) ⁺ ; 305(M - 2 CH ₃) ⁺ ; 292(M - C ₃ H ₇) base; 107(RCp) ⁺ ; 91(C ₇ H ₇) ⁺ f	135 (tol.-hex.) 85 a et b	I.E. 608(2M - 4 H) ⁺ ; 304(M - 2 H) ⁺ ; 195(M - RCp - 2 H) ⁺ ; 107(RCp) ⁺ base	1.20d (6); 1.30d (6); 2.93hp (1); 3.75t (1); 5.10-5.60-6.07m (8) -3.07t (1)	C ₁₆ H ₂₄ Zr C: 62.54 (61.95) H: 7.81 (7.52)
		huile 65	I.E. 424(M) ⁺ ; 409(M - CH ₃) ⁺ ; 394(M - 2 CH ₃) base;	107 (hex.)	I.E. 788(2M - 4 H) ⁺ ; 394(M - 2 H) ⁺	1.14t (1); 1.21d (6);	C ₁₆ H ₂₄ Hf C: 49.35

(Me ₃ CCp) ₂ MX ₂	Zr	61 subl. 95 f	I.E. 363(M) [†] ; 348(M-CH ₃) [†] ; 333(M-2 CH ₃) base; 306(M-C ₄ H ₉) [†] ; 107(RCp-CH ₃) [†] ; 91(C ₇ H ₇) [†] f	(51.51) H: 6.76 (6.80)	75 a et b	287(M-2 H-RCp) [†] ; 107(RCp) base; 91(C ₇ H ₇) [†]	1.28d (6); 3.01hp (2); 5.00-5.46; 6.00m (8); 9.54t (1)	(49.66) H: 5.73 (6.02)
		70						
(Me ₃ CCp) ₂ MX ₂	Hf	61 subl. 95 f	I.E. 363(M) [†] ; 348(M-CH ₃) [†] ; 333(M-2 CH ₃) base; 306(M-C ₄ H ₉) [†] ; 107(RCp-CH ₃) [†] ; 91(C ₇ H ₇) [†] f	(51.51) H: 6.76 (6.80)	75 a et b	287(M-2 H-RCp) [†] ; 107(RCp) base; 91(C ₇ H ₇) [†]	1.28d (6); 3.01hp (2); 5.00-5.46; 6.00m (8); 9.54t (1)	(49.66) H: 5.73 (6.02)
		70						
		76	I.E. 452(M) [†] ; 437(M-CH ₃) [†] ; 422(M-2 CH ₃) [†] ; 395(M-C ₄ H ₉) [†] ; 91(C ₇ H ₇) [†] base	(51.51) H: 6.76 (6.80)	75 a et b	287(M-2 H-RCp) [†] ; 107(RCp) base; 91(C ₇ H ₇) [†]	1.28d (6); 3.01hp (2); 5.00-5.46; 6.00m (8); 9.54t (1)	(49.66) H: 5.73 (6.02)
		82						
(PhCH ₂ Cp) ₂ MX ₂	Zr	80 hex. 82	I.E. 431(M) [†] ; 416(M-CH ₃) [†] ; 401(M-2 CH ₃) base; 310(M-2 CH ₃ -C ₇ H ₇) [†] ; 155(RCp) [†] ; 91(C ₇ H ₇) [†]	(51.51) H: 6.76 (6.80)	75 a et b	287(M-2 H-RCp) [†] ; 107(RCp) base; 91(C ₇ H ₇) [†]	1.28d (6); 3.01hp (2); 5.00-5.46; 6.00m (8); 9.54t (1)	(49.66) H: 5.73 (6.02)
		80						
		82						
		82						
(PhCH ₂ Cp) ₂ MX ₂	Hf	90 hex. 90	I.E. pas de pic moléculaire 505(M-CH ₃) [†] ; 490(M-2 CH ₃) [†] ; 399(M-2 CH ₃ -C ₇ H ₇) [†] ba 155(RCp) [†] ; 91(C ₇ H ₇) [†]	(51.51) H: 6.76 (6.80)	75 a et b	287(M-2 H-RCp) [†] ; 107(RCp) base; 91(C ₇ H ₇) [†]	1.28d (6); 3.01hp (2); 5.00-5.46; 6.00m (8); 9.54t (1)	(49.66) H: 5.73 (6.02)
		90						
		90						
		90						

^a Méthode "au vitride". ^b Hydrogénolyse du M-CH₃. ^c I.E. ionisation électronique; I.C. ionisation chimique (méthane). Seuls sont indiqués les fragments contenant les isotopes majoritaires. ^d δ en ppm (C₆D₆) par rapport au TMS. ^e % th. (% tr). Les pourcentages calculés tiennent compte de 5% de ZrCl₄ dans HfCl₄ employé. ^f Il apparaît des fragments doublement chargés, en particulier (M-2 CH₃)²⁺. ^g En capillaire sous N₂. ^h Point de fusion avec décomposition (capillaire sous N₂). ⁱ Sublimation sous 0.5 × 10⁻³ mm de mercure; hex. = hexane, tol. = toluène, hept. = heptane.

L'ensemble de ces résultats montre que l'hydrogénolyse de la liaison M—R dans les complexes dialkylés du zirconium et du hafnium constitue une voie privilégiée pour l'obtention des complexes dihydrures.

Réactivité des complexes (RCp)₂HfH₂

L'étude de la réactivité de Cp₂ZrH₂ avait déjà fait l'objet de plusieurs travaux [6,13,14]. Nous avons testé la réactivité des hydrures de la série du hafnium dans le but de la comparer à celle des dérivés du zirconium. Nous avons étudié quatre types de réactions sur les deux modèles (Me₂CHCp)₂HfH₂ et (Me₃CCp)₂HfH₂: (1) réaction d'échange hydrogène—halogène; (2) réaction avec les composés à hydrogène mobile; (3) réaction d'addition sur les dérivés insaturés et (4) utilisation en catalyse homogène.

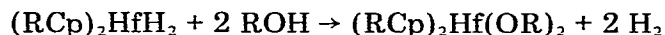
(1) *Echange Hf—H → Hf—X*. Cette réaction est considérée par de nombreux auteurs comme un test d'existence d'une liaison hydrogène—métal [15]. Dans le cas des hydrures de hafnocène étudiés, les résultats obtenus dépendent de la nature du dérivé halogéné ou de l'halogène mis en réaction.

Lorsqu'on traite les dihydrures par l'iodure de méthyle ou par l'iode en solution benzénique, la réaction est très rapide et totale. Elle constitue une voie commode d'accès aux diiodures de hafnocène (RCp)₂HfI₂ qui étaient inconnus.

Le remplacement des hydrogènes par des atomes de brome apparaît plus difficile à réaliser et deux facteurs gouvernent la réaction. Le solvant doit être suffisamment polaire (THF) cependant, même dans ces conditions le bromo-1 propène ne réagit pas. Il faut tenir compte également de l'influence des facteurs stériques à la fois au niveau du réactif halogéné et du substituant porté par les cycles cyclopentadiényles du dihydrure. Ainsi, le bromure de t-butyle réagit avec le seul dihydrure (Me₂CHCp)₂HfH₂ alors que (Me₃CCp)₂HfH₂ plus encombré reste pratiquement inaltéré. On peut, dans ce dernier cas, accéder au dérivé bromé en utilisant le bromure de benzyle.

(2) *Réactions avec les composés à hydrogène mobile*. Wailes et Weigold avaient déjà étudié l'action du dihydrure Cp₂ZrH₂ sur les acides carboxyliques [13]. Nos observations faites à partir de (Me₂CHCp)₂HfH₂ et (Me₃CCp)₂HfH₂ rejoignent parfaitement les leurs. Ainsi, quand on ajoute les dihydrures à un excès d'acide acétique ou thioacétique, on n'obtient pas le diacétate ou dithioacétate attendus mais respectivement les complexes RCpHf(OCOMe)₃ et RCpHf(SCOMe)₃ par déplacement de l'un des restes cyclopentadiényles; le deuxième ligand cyclopentadiényle n'a cependant jamais pu être éliminé. En revanche, l'action de l'acide trifluoroacétique fournit exclusivement les bis-trifluoroacétates correspondants (RCp)₂Hf(OCOCF₃)₂. Cette différence de réactivité montre que la labilité de la liaison RCp—Hf est d'autant plus grande que le groupe σ-lié au métal est moins électroattracteur.

L'action des alcools, phénols et thiophénols sur les dihydrures permet de préparer très facilement de nombreux complexes disubstitués selon la réaction générale écrite dans le cas des alcools:

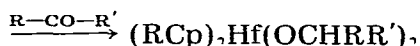
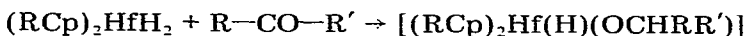


Toutefois, le moindre excès d'alcool entraîne le départ de l'un, puis des deux ligands cyclopentadiényles. Par cette méthode, nous avons pu isoler les complexes de formule générale: (RCp)₂HfR'₂ avec R = Me₂CH, Me₃C; R' = OMe, OCH₂Ph, OPh, OPhMe-*o*, SPh.

Signalons cependant que cette voie ne nous a pas permis de préparer les monohydrures $(\text{RCp})_2\text{HfHR}'$ en opposant les réactifs molécule à molécule. Dans les conditions utilisées, nous avons toujours obtenu un mélange de dérivés mono- et di-substitués.

(3) *Réaction d'addition sur les dérivés insaturés.* Les hydrures de zirconium, qu'il s'agisse du monohydrure $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ ou du dihydrure Cp_2ZrH_2 donnent des réactions d'addition sur les dérivés insaturés. Les premiers résultats ont été obtenus par Wailes [6,14] qui a montré les possibilités d'insertion d'alcènes ou d'alcyne dans la liaison $\text{Zr}-\text{H}$. Ces premiers travaux ont été étendus par Schwartz [2] qui a réalisé une série de réactions d'hydrozirconation avec $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ et par Etievant [3] qui a étudié l'hydrozirconation de plusieurs familles de dérivés carbonylés et de nitriles.

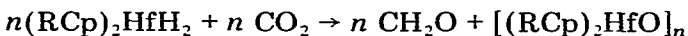
Dans le but de rechercher une nouvelle voie d'accès aux dérivés dialcoylés du hafnium, nous avons opposé les dihydrures précédemment synthétisés à plusieurs dérivés carbonylés. La réaction d'addition s'effectue avec une vitesse qui dépend du dérivé carbonylé mis en jeu; elle conduit généralement au dérivé dialcoylé attendu selon:



L'action des dihydrures sur les dérivés carbonylés (aldéhydes ou cétones) permet donc d'aboutir aux mêmes complexes que ceux provenant d'une réaction de substitution avec les alcools tout en évitant le départ possible des ligands cyclopentadiényles.

Ainsi, avec le benzaldéhyde, la réaction est rapide et permet d'obtenir les complexes $(\text{RCp})_2\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$ absolument purs. En ce qui concerne les cétones, l'addition des dihydrures sur la fonction carbonyle est beaucoup plus lente et donne des résultats qui varient avec la nature de la cétone mise en jeu. Avec la propanone, le dihydrure $(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{HfH}_2$ conduit après 24 h au dérivé disubstitué attendu $(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{Hf}[\text{OCH}(\text{Me})_2]_2$. Par contre, ce même hydrure ne réagit que très lentement sur la benzophénone dans les conditions opératoires utilisées. On peut imaginer que le premier stade de l'addition s'effectue normalement mais que le dérivé alcoxyhydrure stériquement très encombré ainsi obtenu ne peut réagir sur une deuxième molécule de cétone. Le spectre de RMN montre effectivement la présence du monohydrure qui, cependant, n'a pu être extrait du mélange réactionnel.

Enfin, le dioxyde de carbone donne un comportement particulier. Le passage d'un lent courant de gaz dans une solution de dihydrure dans le THF à température ordinaire forme directement du méthanal selon la réaction:

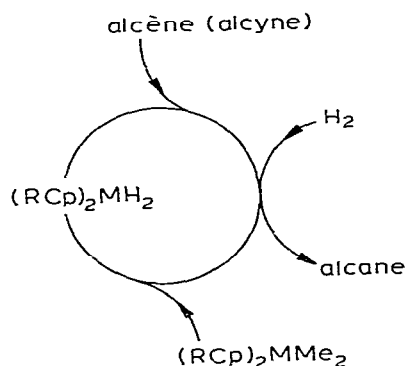


Le sous-produit de la réaction n'a pu être caractérisé avec certitude mais la spectrométrie de masse indique la présence de fragments caractéristiques d'une structure polymère du type indiqué.

Ce comportement a d'ailleurs également été trouvé dans l'action de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ sur CO_2 [3,4].

(4) *Utilisation en catalyse homogène.* Wailes et coll. ont montré que les com-

plexes Cp_2ZrH_2 et Cp_2ZrMe_2 catalysent l'hydrogénation des alcènes, mais signalent une dégradation considérable du catalyseur au cours de la réaction [6]. Pour notre part, nous avons vérifié que les complexes $(\text{RCp})_2\text{MR}'_2$ ($\text{R}' = \text{H}$ ou CH_3 , $\text{R} = \text{Me}_2\text{CH}$ ou Me_3C , $\text{M} = \text{Zr}$ ou Hf) permettent de réaliser le cycle catalytique du Schéma 1 (conditions expérimentales: θ 80°C , pression d'hydrogène: 60 bars, catalyseur/substrat 0.2/100 mol/mol, solvant: benzène).

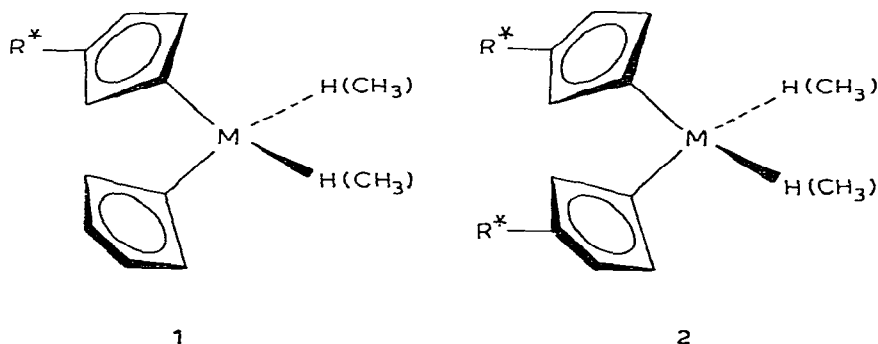


SCHEMA 1

Nous avons hydrogéné dans ces conditions en une dizaine d'heures et avec un rendement de 100% les hydrocarbures suivants: cyclohexène, *cis* et *trans* stilbène, octène-1, octène-4, vinylbenzène, vinylferrocène et diphenylacétylène. Chaque fois, nous avons récupéré le dihydruure inaltéré contrairement aux observations de Wailes [6].

Essai d'hydrogénation catalytique asymétrique

Les résultats précédents nous ont amenés à tenter la synthèse de catalyseurs optiquement actifs pour les tester en catalyse homogène asymétrique. En effet, il nous semblait probable que les complexes chiraux optiquement actifs de structure 1 et 2 pourraient provoquer une induction asymétrique dans l'hydrogénation d'alcènes prochiraux.



(R^* = groupe chiral ; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)

Dans une publication préliminaire [7], nous avons indiqué la synthèse du complexe 1 ($M = \text{Zr}$, $R^* = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$, configuration *S*) et donné ses caractéristiques optiques. Nous rapportons ici les résultats obtenus pour $M = \text{Hf}$. L'hydrogénation catalytique de l'éthyl-2 hexène-2 et de l' α -éthylstyrène conduit, avec les deux catalyseurs de ce type, aux alcanes correspondants qui apparaissent inactifs sur la lumière polarisée. L'échec rencontré dans l'induction asymétrique pouvait être dû à une pureté optique trop faible ou à une asymétrie insuffisamment marquée du catalyseur.

Dans une première étape, nous avons tenté d'améliorer la pureté optique des catalyseurs employés, mais, malgré plusieurs modifications des conditions opératoires, nous n'avons jamais dépassé 33%.

Nous avons alors changé radicalement la structure du catalyseur et synthétisé des complexes dihydrures de type 2 optiquement purs, à partir de cyclopentadiènes substitués optiquement purs préparés selon le Schéma réactionnel 2. Parallèlement à nos travaux, Kagan et coll. ont publié une technique voisine de la nôtre ($R^* =$ reste menthyle) [16].

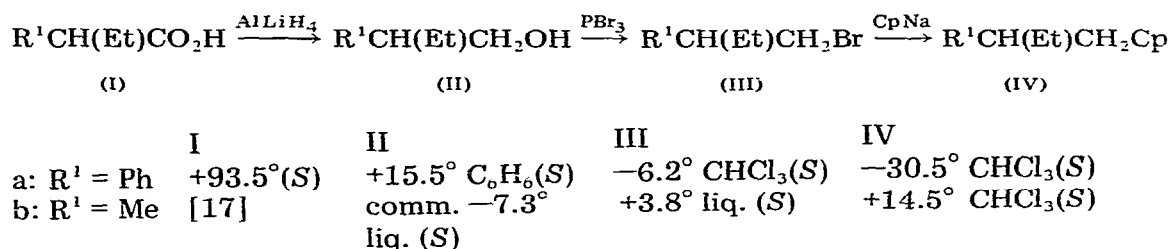
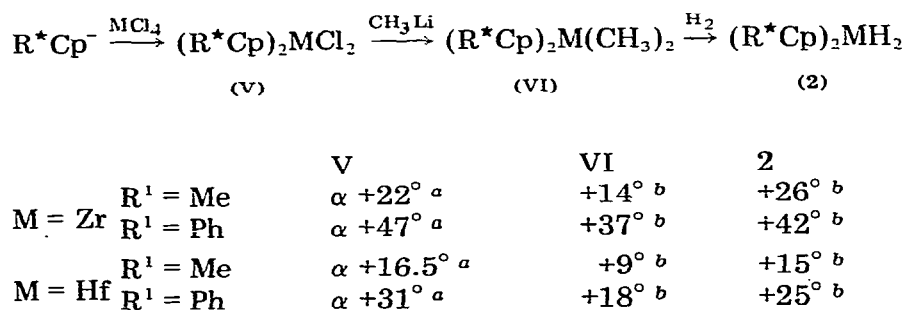


SCHÉMA 2

La condensation sur ZrCl_4 des anions correspondants aux cyclopentadiènes IV donne, dans chaque cas, les dichlorures attendus transformés ensuite en dihydrures selon le Schéma 3.

SCHÉMA 3. Solvant de mesure $a = \text{CHCl}_3$, $b = \text{C}_6\text{H}_6$, concentration 25 g/l; $R^* = \text{R}^1 \text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2$.

L'utilisation du catalyseur 2 ($M = \text{Zr}$, $R^1 = \text{CH}_3$) (ou du dérivé diméthyle précurseur) dans l'hydrogénation des deux alcènes prochiraux précédents conduit, après distillation soignée pour éviter tout entraînement de produits indésirables, aux alcanes correspondants présentant un pouvoir rotatoire positif significatif (excès énantiomérique d'environ 2%) [18]. Ce comportement encourageant nous incita à augmenter le caractère asymétrique du squelette en remplaçant le groupe méthyle par un reste phényle. Nous avons utilisé au départ l'acide

α -phényléthylacétique que nous avons totalement dédoublé par l'intermédiaire des sels de cinchonidine [19]. On isole dans ces conditions l'acide dextrogyre de configuration *S*. Le complexe $(\text{PhCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{ZrH}_2$ (-30.5° , *R*), ou le dérivé diméthylé précurseur, laissaient espérer une meilleure induction asymétrique mais les essais effectués ne conduisent qu'à des hydrocarbures saturés présentant un très faible pouvoir rotatoire positif.

Il était raisonnable de penser que la nature du métal, par sa sphère de coordination, pouvait avoir une influence non négligeable sur le déroulement stéréochimique de la réaction. Nous avons donc préparé deux catalyseurs (2) au hafnium par la suite réactionnelle décrite sur le Schéma 3.

Ces deux catalyseurs permettent d'hydrogéner avec un rendement quantitatif l'éthyl-2 hexène-2 et l' α -éthylstyrène, mais l'induction asymétrique reste encore très faible (1.5 à 2%). Cependant, dans les deux cas, on obtient cette fois l'alcane contenant un excès de l'énantiomère lévogyre, contrairement à ce que l'on observe avec les catalyseurs au zirconium.

Partie expérimentale

Toutes les synthèses, purifications et caractérisations des composés décrits ont été effectuées sous atmosphère d'azote ou d'argon, excepté pour les dérivés dihalogénés qui sont stables à l'air. Les solvants ont été traités par le couple sodium-benzophénone puis distillés.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Hitachi—Perkin—Elmer 60 MHz à partir de solutions dans le deutériochloroforme, sauf mention spéciale. Nous indiquons dans l'ordre: le déplacement chimique par rapport au TMS, la multiplicité du signal (*s* = singulet, *d* = doublet, *dd* = doublet dédoublé, *t* = triplet, *q* = quadruplet, *hp* = heptuplet, *m* = multiplet) et l'intensité du signal. La synthèse de CpHfCl_3 est décrite dans la référence 20. Tous les réactifs opposés aux dihydrures doivent être soigneusement purifiés et desséchés par une technique appropriée.

Synthèse de $[(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{MH}_2]_2$ et $[(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{MH}_2]_2$ (*M* = Hf, Zr), méthode au vitride (Tableau 2)

Le mode opératoire général utilisé pour tous ces complexes est le suivant: à une solution agitée, à température ordinaire, de 2 mM de dérivé dichloré dans 15 ml de benzène, on ajoute goutte à goutte 2 mM d'une solution benzénique de vitride $[\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$. Pendant la durée de l'addition, le milieu réactionnel reste limpide; on maintient l'agitation pendant 12 h puis on évapore le solvant. Le solide blanc obtenu est agité avec 30 ml d'hexane pendant plusieurs heures. Après filtration, l'extrait hexanique, refroidi à -20°C , abandonne des cristaux incolores de dihydrure.

Synthèse des dérivés diméthylés $(\text{RCp})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2)$ (Tableau 2)

Le mode opératoire commun est le suivant: une suspension de 3 mM du dérivé dichloré [20] dans 30 ml d'éther est refroidie à -20°C . On ajoute goutte à goutte, sur une période de 30 min, 6 mM d'une solution de méthyllithium dans l'éther. L'addition terminée, on laisse lentement remonter la température jusqu'à 0°C . Le solvant est chassé et le résidu blanc récupéré est, selon le cas, sublimé ou épuisé à l'hexane qui sert également de solvant de recristallisation.

Synthèse des dihydrures par hydrogénolyse des complexes diméthylés (Tableau 2)

Toutes les réactions ont été conduites dans un autoclave Prolabo type mini-bar. Le chargement et le déchargement sont réalisés sous atmosphère inerte. Nous décrivons la méthode utilisée pour préparer Cp_2HfH_2 (non décrit dans le Tableau 2) et qui est commune à tous les types d'hidrures.

Une solution de 1.1 g (3.25 mM) de Cp_2HfMe_2 dans 15 ml de benzène est introduite dans l'autoclave qui est chargé sous une pression de 30 bars d'hydrogène et chauffé à 80°C pendant 18 h en agitant. On laisse refroidir lentement jusqu'à la température du laboratoire, chasse l'hydrogène en excès puis le solvant est évaporé sous vide. (Dans le cas des hydrures solubles, on transvase la solution avant évaporation). Cp_2HfH_2 est ensuite directement récupéré par ouverture de l'appareil dans une boîte à gants. On obtient 0.930 g de cristaux incolores, insolubles dans la plupart des solvants. F (capillaire/ N_2) 195°C avec décomposition (Rdt. 93%). Analyse: Calc. C, 39.40; H, 3.96. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Hf}$ trouvé: C, 39.63; H, 4.00%. Masse: 620($2M - 4\text{H}$)⁺; 312(M)⁺; 311($M - \text{H}$)⁺; 310($M - 2\text{H}$)⁺ base; 245($M - \text{Cp} - 2\text{H}$)⁺.

Les deutériures $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfD}_2$ et $(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{HfD}_2$ sont obtenus selon le même procédé par action du deutérium sous pression:

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfD}_2$. F 109°C (capillaire/ N_2). RMN: 1.22d (6); 1.32d (6); 3.04hp (2); 5.00–5.50–6.05m (8). Masse: 788($2M - 4\text{D}$)⁺; 394($M - 2\text{D}$)⁺; 287($M - 2\text{D} - \text{RCp}$)⁺; 107(RCp)⁺ base: 91(C_7H_7)⁺.

$(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{HfD}_2$. F 128°C (capillaire/ N_2). RMN: 1.41s (18); 4.90–5.04–5.44–5.91m (8). Masse: 844($2M - 4\text{D}$)⁺; 422($M - 2\text{D}$)⁺; 407($M - 2\text{D} - \text{CH}_3$)⁺; 121(RCp)⁺; 106($\text{RCp} - \text{CH}_3$)⁺; 91(C_7H_7)⁺ base.

Synthèse des complexes diiodés $(\text{RCp})_2\text{HfI}_2$

(a) *Par l'iodure de méthyle.* A une solution agitée de 1.5 mM de dihydrure dans 30 ml d'hexane, on ajoute lentement un excès d'iodure de méthyle (4 mM). On observe un dégagement gazeux et la formation progressive d'un précipité jaune. Après 6 h d'agitation à la température du laboratoire, on ajoute 30 ml d'hexane et chauffe le milieu réactionnel jusqu'à disparition du solide. Des cristaux jaunes sont obtenus par refroidissement.

(b) *Par l'iode en solution benzénique.* On ajoute lentement une solution d'iode (2.5 mM) dans 10 ml de benzène à une solution de 2.5 mM de dihydrure dans 30 ml de benzène. Après 3 h d'agitation à température ordinaire, on décante le surnageant du précipité formé et l'évapore à sec.

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfI}_2$. F 112°C. Rdt. 83%. RMN (C_6D_6): 1.13d (12); 3.25hp (2); 5.69t (4); 6.11t (4). Masse: 648(M)⁺; 520($M - \text{HI}$)⁺ base; 392($M - 2\text{HI}$)⁺; 128(HI)⁺; 127(I)⁺; 107(RCp)⁺; 91(C_7H_7)⁺.

$(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{HfI}_2$. F 165°C. Rdt. 60%. RMN (C_6D_6): 1.18s (18); 6.05t (4); 6.35t (4). Masse: 675 (M)⁺; 555($M - \text{RCp}$)⁺; 548($M - \text{HI}$)⁺ base; 420($M - 2\text{HI}$)⁺; 128(HI)⁺; 127(I)⁺; 121(RCp)⁺; 106($\text{RCp} - \text{CH}_3$)⁺.

Synthèse des complexes dibromés $(\text{RCp})_2\text{HfBr}_2$

A une solution de 1.2 mM de dihydrure, on ajoute un excès du bromure convenable (voir discussion). Après 24 h d'agitation à température ordinaire, on évapore le solvant puis on recristallise le résidu blanc dans l'heptane.

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfBr}_2$. F 123°C . Rdt. 40%. RMN (C_6D_6): 1.15d (12); 3.22hp (2); 5.68t (4); 5.90t (4). Masse: $556(\text{M})^+$; $474(\text{M} - \text{HBr})^+$ base; $449(\text{M} - \text{RCp})^+$; $431(\text{M} - \text{HBr} - \text{R})^+$; $367(\text{M} - \text{HBr} - \text{RCp})^+$; $107(\text{RCp})^+$; 81–79(Br) $^+$.

$(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{HfBr}_2$. F 179°C . Rdt. 45%. RMN (C_6D_6): 1.25s (18); 5.86t (4); 6.11t (4). Masse: $584(\text{M})^+$; $503(\text{M} - \text{HBr})^+$; $463(\text{M} - \text{RCp})^+$; $381(\text{M} - \text{HBr} - \text{RCp})^+$; $121(\text{RCp})^+$; $106(\text{RCp} - \text{CH}_3)^+$; 81–79(Br) $^+$.

Synthèse de $\text{RCpHf}(\text{OCOMe})_3$

Une solution de 0.9 mM de dihydrure dans 5 ml de THF est ajoutée lentement sous agitation énergique à un excès d'acide acétique anhydre fraîchement distillé (1.5 ml). On observe un échauffement et un dégagement gazeux. Après 4 h d'agitation, le solvant est évaporé et l'on extrait le résidu par de l'hexane chaud.

$\text{Me}_2\text{CHCpHf}(\text{OCOMe})_3$: huile. Rdt. 75%. RMN: 1.24d (6); 1.72s (9); 3.12hp (1); 5.99t (2); 6.14t (2). Masse: $464(\text{M})^+$; $405(\text{M} - \text{OCOMe})^+$; $357(\text{M} - \text{RCp})^+$ base; $314(\text{M} - \text{RCp} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$; $107(\text{RCp})^+$.

$\text{Me}_3\text{CpHf}(\text{OCOMe})_3$. F. 28°C . Rdt. 65%. RMN: 1.37s (9); 1.72s (9); 5.98t (2); 6.25t (2). Masse: pas de pic moléculaire; $357(\text{M} - \text{RCp})^+$; $121(\text{RCp})^+$; $106(\text{RCp} - \text{CH}_3)^+$ base; 91(C_7H_7) $^+$.

Selon le même mode opératoire mais en utilisant l'acide thioacétique, nous avons préparé $\text{Me}_3\text{CCpHf}(\text{SCOMe})_3$: huile jaunâtre. Rdt. 60%. RMN: 1.35s (9) 1.66s (9); 5.95t (2); 6.20t (2). Masse: pas de pic moléculaire; $418(\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{11})^+$; $121(\text{RCp})^+$; $106(\text{RCp} - \text{CH}_3)^+$; 91(C_7H_7) $^+$.

Synthèse de $(\text{Me}_3\text{CCp})_2\text{Hf}(\text{OCOFCF}_3)_2$

En répétant le mode opératoire précédent, on isole une huile jaune. Rdt. 60%. RMN: 1.02s (18); 5.78t (4); 6.04t (4). Masse: $648(\text{M})^+$; $527(\text{M} - \text{RCp})^+$; $434(\text{M} - 2 \text{RCp})^+$; $338((\text{MeCp})_2\text{Hf})^+$ base; $121(\text{RCp})^+$; $106(\text{RCp} - \text{CH}_3)^+$.

Complexes $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{Hf}(\text{OR})_2$

A une solution agitée de 2.4 mM de dihydrure dans 40 ml de benzène, on ajoute goutte à goutte à la température du laboratoire une solution de 4.8 mM d'alcool (ou de phénol) dans 5 ml du même solvant. On maintient l'agitation une nuit puis on évapore le solvant. Le résidu est extrait à l'heptane.

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2$: huile incolore. Rdt. 80%. RMN: 1.07d (12); 2.82hp (2); 5.05s (4); 5.83s (8); 7.15–7.35m (10). Masse: $608(\text{M})^+$; $501(\text{M} - \text{OR})^+$ et $(\text{M} - \text{Me}_2\text{CHCp})^+$ base; $101(\text{R})^+$ et $(\text{Me}_2\text{CHCp})^+$.

Ce composé a également été obtenu de la façon suivante: une solution de 2.5 mM de benzaldéhyde dans 3 ml de THF est ajoutée goutte à goutte à température ordinaire à une solution de 1.25 mM de $(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{HfH}_2$ dans 15 ml du même solvant. Après 4 h d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu est extrait à chaud par l'hexane.

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{Hf}(\text{OPh})_2$: huile incolore. Rdt. 56%. RMN: 1.00d (12); 2.85hp (2); 5.83s (8); 6.77–7.10m (10). Masse: $580(\text{M})^+$; $487(\text{M} - \text{OR})^+$; $473(\text{M} - \text{Me}_2\text{CHCp})^+$; $426(\text{M} - 2 \text{Ph})^+$ base; $394(\text{M} - 2 \text{OR})^+$; $107(\text{Me}_2\text{CHCp})^+$; $93(\text{OR})^+$.

$(\text{Me}_2\text{CHCp})_2\text{Hf}(\text{OPhMe-}o)_2$: solide incolore. F 30°C . Rdt. 10%. RMN: 0.94d (12); 2.28s (6); 2.77hp (2); 5.87t (4); 5.98t (4); 6.47–7.17m (8). Masse: $608(\text{M})^+$; $501(\text{M} - \text{Me}_2\text{CHCp})^+$ et $(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{O})^+$ base; $423(\text{M} - \text{Me}_2\text{CHCp} - \text{Ph})^+$; $394(\text{M} - 2 \text{OR})^+$; $107(\text{OR})^+$ et $(\text{Me}_2\text{CHCp})^+$.

Complexes $(RCp)_2Hf(SPh)_2$

Selon le mode opératoire précédent mais en utilisant le thiophénol, on isole:

$(Me_2CHCp)_2Hf(SPh)_2$: cristaux jaunes. F 140°C. RMN: 1.04d (12); 2.95hp (2); 5.61t (4); 5.67t (4); 7.15–7.85m (10). Masse: 612(M)⁺; 505(M – RCp)⁺; 503(M – SPh)⁺ base; 394(M – 2 SPh)⁺; 110(HSPh)⁺; 109(SPh)⁺; 107(RCp)⁺; 91(C₇H₇)⁺.

$(Me_3CCp)_2Hf(SPh)_2$: cristaux jaunes. F 460°C. RMN: 1.18s (18); 5.84s (8); 7.06–7.24m (10). Masse: 640(M)⁺; 531(M – SPh)⁺; 422(M – 2 SPh)⁺; 398(M – 2 RCp)⁺; 109(SPh)⁺ base; 91(C₇H₇)⁺.

Synthèse de $(Me_3CCp)_2Hf(OCH(Me)_2)_2$

A une solution agitée (1 mM) de $(Me_3CCp)_2HfH_2$ dans 10 ml de THF, on ajoute un léger excès de propanone (0.7 ml). Après 72 h d'agitation, on évapore le solvant et l'on épuise le résidu à l'hexane. Par refroidissement de la solution, à –20°C, on obtient des cristaux incolores, F 30°C.

RMN: 1.12d (12); 1.35s (18); 4.15hp (2); 5.88t (4); 5.92t (4). Masse: 540(M)⁺; 482(M – C₃H₇O)⁺; 422(M – 2 C₃H₇O)⁺; 419(M – RCp)⁺; 121(RCp)⁺; 106(RCp – Me)⁺ base; 91(C₇H₇)⁺.

Synthèse de $(Ph^*CH(CH_3)Cp)CpHfH_2$ (1, M = Hf)

Ce complexe a été préparé selon une suite réactionnelle déjà publiée [7] dans la série du zirconium, à partir de $(PhC^*H(CH_3)Cp)CpHfCl_2$: cristaux incolores, F 131°C (heptane), $[\alpha]_D^{22} + 74^\circ$ (CHCl₃). RMN: 1.60d (3); 4.35q (1); 6.20s + m (9); 7.25m (5). Masse: pas de pic moléculaire; 419(M – Cp)⁺; 379(M – R)⁺; 315(M – RCp)⁺; 169(RCp)⁺; 105(R)⁺; 91(C₇H₇)⁺; qui est transformé par CH₃Li en $(PhC^*H(CH_3)Cp)CpHf(CH_3)_2$: huileux, $[\alpha]_D^{22} + 11^\circ$ (C₆H₆). RMN (Tableau 1) qui par hydrogénolyse donne (1) $[\alpha]_D^{22} + 13^\circ$ (C₆H₆). F 120°C. RMN (C₆D₆): 0.8–1.40d + m (5); 5.60–5.90m + s (9); 7.20m (5); 9.50m (1). Masse: 828(M – 4 H)⁺.

Synthèse des composés du Schéma 2

Certains d'entre eux étaient décrits dans la littérature: Ia [17,19], IIa [21], IIb commercial (Fluka), IIIa et IIIb [22]. Les composés IV ont été obtenus d'après le mode opératoire suivant:

On prépare une solution de CpNa en faisant réagir 3×10^{-2} M de NaH sur 3×10^{-2} M de CpH fraîchement distillé et refroidi à –80°C. On laisse la température remonter lentement jusqu'à l'ambiante tout en agitant, pendant 8 h. On verse lentement la solution obtenue sur 3×10^{-2} M de dérivé bromé étendu par 10 ml de THF et maintenu à –10°C. On agite une nuit, verse dans l'eau, extrait à l'éther, sèche, évapore et distille le résidu.

IVa: Eb. 85–88°C/0.1 mmHg RMN: 0.75t (3); 1.65m (3); 2.75m (4); 5.90–6.05–6.15–6.30m (3); 7.15m (5).

IVb: Eb. 90–95°C/45 mmHg. RMN: 0.85d + t (6); 1.30m (3); 2.30m (2); 2.80m (2); 5.95–6.10–6.20–6.35m (3).

Synthèse des complexes du Schéma 3 $(R^1CH(Et)CH_2Cp)_2MX_2$

Les anions de départ sont obtenus en faisant réagir une solution de MeLi sur les cyclopentadiènes substitués IV. Ils sont ensuite condensés sur le tétrachlorure

métallique pour donner les complexes V [20] transformés en VI, puis 2, par les réactions mentionnées plus haut. Leurs caractéristiques physicochimiques sont regroupées ci-dessous:

Complexes V: $R^1 = \text{Me}$, $M = \text{Zr}$; $F = 158^\circ\text{C}$ (heptane); RMN: 0.85d et 1.10m (18); 2.45–2.57dd (4); 6.20m (8).

$R^1 = \text{Ph}$, $M = \text{Zr}$; $F = 138^\circ\text{C}$ (heptane); RMN: 0.85t (6); 1.65m (4); 2.70m (6); 5.65m (2); 6.05m (6); 7.15m (10). Masse: pas de pic moléculaire $357(M - \text{RCp})^+$; $322(M - \text{RCp} - \text{Cl})^+$; $279(M - \text{RCp} - \text{Ph})^+$; $129(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHPh})^+$; $91(\text{C}_7\text{H}_7)^+$.

$R^1 = \text{Me}$, $M = \text{Hf}$; $F = 152^\circ\text{C}$ (heptane). RMN: 0.80d et 1.20m (18); 2.45–2.58dd (4); 6.10m (8). Masse: $520(M)^+$; $341(M - \text{RCp} - \text{C}_3\text{H}_8)^+$; $328(M - \text{RCp} - \text{C}_4\text{H}_9)^+$; $324(M - \text{RCp} - \text{C}_5\text{H}_{11})^+$; $91(\text{C}_7\text{H}_7)^+$.

Complexes VI: $R^1 = \text{Me}$, $M = \text{Zr}$; huile; RMN: 0.85d et 1.20m (12); 2.20–2.32dd (4); 5.75m (8).

$R^1 = \text{Ph}$, $M = \text{Zr}$; huile; RMN: 0.78t (6); 1.68m (4); 2.62m (6); 5.60m (8); 7.18m (10); –0.55s (6).

$R^1 = \text{Me}$, $M = \text{Hf}$; huile; RMN: 0.85 et 1.25m (18); 2.22–2.38dd (4); 5.72m (8).

Complexes 2: $R^1 = \text{Me}$, $M = \text{Zr}$; RMN (C_6D_6): 0.90d et 1.20m (12); 2.40–2.60dd (4); 4.20t (1); 5.35–5.55–5.75–6.10m (8); –2.70t (1).

$R^1 = \text{Ph}$, $M = \text{Zr}$; RMN (C_6D_6): 0.80t (6); 1.60m (4); 2.75m (6); 3.90t (1); 5.30–5.55–5.75m (8); 7.18m (10); –2.80t (1).

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS pour son aide financière spécifique sous forme d'une ATP; P. Renaut pour d'utiles discussions lors des premières préparations des hydrures de zirconium et Mme S. Gourier pour sa contribution technique.

Bibliographie

- 1 P.C. Wailes et H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 405.
- 2 D.W. Hart et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 8115; J. Schwartz et J.A. Labinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 333.
- 3 P. Etievant, G. Tainturier et B. Gautheron, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283** (1976) 233; P. Etievant, G. Tainturier et B. Gautheron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) 292.
- 4 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli et S. Pucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 269.
- 5 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner et J.E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2716; J.E. Bercaw, *Advan. Chem. Ser.*, **167** (1978) 136.
- 6 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, **43** (1972) C32.
- 7 S. Couturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) C61.
- 8 H. Weigold, A.P. Bell et R.I. Willing, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) C23.
- 9 S. Couturier, résultats non publiés.
- 10 J.W. Lauher et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1729.
- 11 H.H. Brinzing, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 337.
- 12 E. Samuel et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 6223.
- 13 P.C. Wailes et H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 413.
- 14 P.C. Wailes, H. Weigold et A.P. Bell, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 373.
- 15 H.D. Kaesz et R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72** (1972) 231.
- 16 E. Cesarotti, H.B. Kagan, R. Goddard et C. Kruger, *J. Organometal. Chem.*, **162** (1978) 297.
- 17 C. Aaron, D. Dull, J.L. Schmieg, D. Jaeger, Y. Ohashi et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **32** (1967) 2797.
- 18 K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.*, **42** (1977) 3735.
- 19 R. Weidemann et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 117.
- 20 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) 35.
- 21 J.S. Birtwistle, K. Lee, J.D. Morrison, W.A. Sanderson et H.S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 37.
- 22 L. Crombie et S.H. Harper, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2685.