

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

LE DIHYDROGËNOSULFURE ($C_5Me_5_2Zr(SH)_2$), SYNTHÈSE ET RÉCTIVITÉ. RÉEXAMEN DES CARACTÉRISTIQUES DE RMN 1H DE SES DÉRIVÉS POLYSULFURÉS

R. Broussier^a; M. Rigoulet^a; R. Amardeil^a; G. Delmas^a; B. Gautheron^a

^a Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 1685)-6, Dijon, France

To cite this Article Broussier, R. , Rigoulet, M. , Amardeil, R. , Delmas, G. and Gautheron, B.(1993) 'LE DIHYDROGËNOSULFURE ($C_5Me_5_2Zr(SH)_2$), SYNTHÈSE ET RÉCTIVITÉ. RÉEXAMEN DES CARACTÉRISTIQUES DE RMN 1H DE SES DÉRIVÉS POLYSULFURÉS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 82: 1, 55 – 60

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308047407

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308047407>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

LE DIHYDROGÉNOSULFURE $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$, SYNTHÈSE ET RÉACTIVITÉ. RÉEXAMEN DES CARACTÉRISTIQUES DE RMN 1H DE SES DÉRIVÉS POLYSULFURÉS

R. BROUSSIER, M. RIGOULET, R. AMARDEIL, G. DELMAS et
B. GAUTHERON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques
associé au CNRS (URA 1685)-6, bd Gabriel-21000 Dijon, France*

(Received April 20, 1993; in final form June 21, 1993)

The thermally stable dihydrogenosulfide $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$ (1) has been obtained from the corresponding dichloride (2) and hydrogen sulfide in the presence of triethylamine. 1 reacts with sulfur in boiling toluene and with hydrogen sulfide at 80°C affording $(C_5Me_5)_2ZrS_x$. 2 combines to "Li₂S" leading to the bimettallasulfane $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$. A mixture of $(C_5Me_5)_2Zr(OH)(SH)$ and dihydroxyde was formed by the reaction of water on the dihydrogenosulfide. The 1H NMR chemical shifts of the compounds are discussed.

Key words: Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dihydrogenosulfide; bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium trisulfide.

INTRODUCTION

Dans le cadre de travaux sur l'utilisation des dérivés polysulfurés des dipentaméthylcyclopentadiénylzirconiums (IV) dans la synthèse de complexes bimétalliques,¹ nous avons rencontré des difficultés pour l'identification par RMN 1H des diverses espèces présentes dans les mélanges réactionnels. Ces difficultés ont été signalées par d'autres² qui ont finalement renoncé à connaître la composition des mélanges.

A l'heure actuelle, la formulation et la caractérisation des quelques complexes connus ne reposent pas toujours sur des critères et des techniques suffisants: non seulement les données de la littérature sont trop fragmentaires pour être utilisables, mais de plus, nous avons observé certaines discordances avec nos résultats.

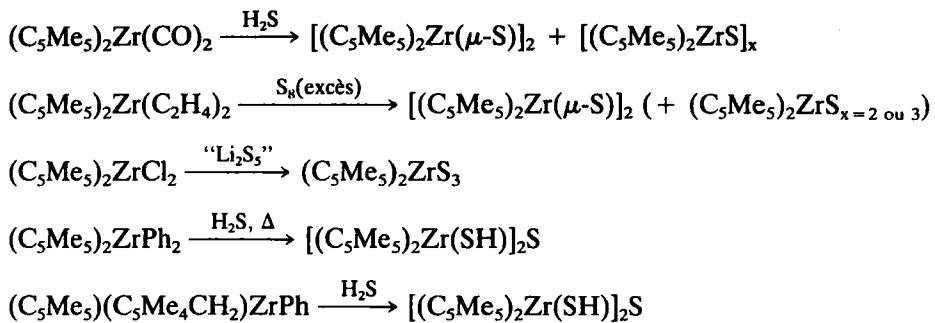
Ce mémoire rapporte la synthèse et la caractérisation de $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$, l'étude de quelques-unes de ses propriétés et les tentatives menées pour obtenir, à partir de ce dihydrogénosulfure, divers complexes polysoufrés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

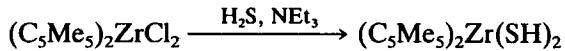
1. *Synthèse et Caractérisation*

La synthèse de $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$, à notre connaissance, n'est pas décrite dans la littérature. Cependant, sont décrits des complexes qui formellement en dérivent: $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$,^{3,4} $[(C_5Me_5)_2ZrS]_x$, avec $x > 2$,³ $(C_5Me_5)_2ZrS_x$ avec $x = 2$ ou 3,⁴ $[(C_5Me_5)_2Zr(SH)]_2S^2$ et $(C_5Me_5)_2ZrS_3$.⁵

Ils sont préparés à partir de précurseurs très variés selon les voies d'accès rapportées ci-dessous:



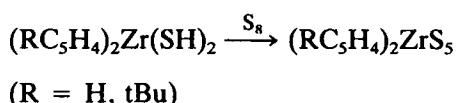
Par ailleurs, des hydrogénosulfures de zirconium $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ avec des ligands cyclopentadiényles autres que pentaméthylés sont connus: $\text{R} = \text{H}, {}^5\text{tBu}$.⁶ Ils sont préparés par action du sulfure d'hydrogène sur les dichlorures correspondants en présence de triéthylamine. Nous avons trouvé que cette méthode peut être appliquée à la synthèse de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$.



On l'isole avec un rendement de 80% après recristallisation. Il a été caractérisé par analyse centésimale, spectrométrie de masse et RMN ^1H et ^{13}C .

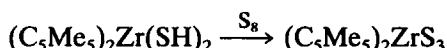
2. Réactivité vis-à-vis du Soufre et du Sulfure d'Hydrogène. Préparation du Métallacyclotérasulfane

Les complexes du type $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrS}_x$ décrits dans la littérature^{4,5} sont a priori accessibles à partir du dihydrogénosulfure. En effet, on connaît par exemple la transformation:



Néanmoins, la taille du cycle des métallacyclosulfanes formés semble dépendre de l'encombrement des ligands cyclopentadiényles. Ainsi, on obtient $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrS}_5$ pour $\text{R} = \text{H, } {}^5\text{R} = \text{tBu}^9$ et $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ¹¹ alors que $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ conduit à $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrS}_3$.⁵

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ en solution dans le toluène, en présence de soufre, à 110°C, se transforme en cette même espèce métallacyclotérasulfane facilement identifiable en RMN ^1H par le déplacement chimique, à haut champ, des protons des groupes méthyles.



Ce complexe s'obtient également quand on sature à 80°C une solution toluénique de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{SH})_2$ avec H_2S et peut donc s'observer comme sous-produit dans la préparation du dihydrogénosulfure. Son identification repose sur les résultats

de l'étude en spectrométrie de masse. L'amas isotopique observé à haute masse correspond à la formule $(C_5Me_5)_2ZrS_3$. En RMN 1H , nous avons relevé une légère différence dans le déplacement chimique du seul signal que présente le spectre par rapport à la position donnée dans la littérature⁵: 1,84 pour 1,87 ppm (litt.) dans $CDCl_3$.

3. Stabilité Thermique et Préparation du Bimétallacyclotérasulfane

La littérature indique que le traitement thermique des hydrogénosulfures $(RC_5H_4)_2Zr(SH)_2$ conduit aux bimétallacycles $[(RC_5H_4)_2Zr(\mu-S)]_2$.^{6,9} En ce qui concerne le complexe cyclopentadiényle perméthylé, le bimétallacycle $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$ a été obtenu par les préparations particulières déjà signalées,^{3,4} puisque le dihydrogénosulfure n'était pas connu.

Nous avons donc tenté de préparer ce bimétallacycle en chauffant le dihydrogénosulfure. Ces tentatives ont été réalisées dans le toluène à reflux. Dans ces conditions, le bimétallatétracyclosulfane ne se forme pas et la plus grande part du dihydrogénosulfure est récupérée inchangée. Lors de l'examen des produits présents dans le milieu, on constate que leurs proportions relatives ne sont pas reproductibles. Il s'agit pour l'essentiel des espèces mono ou dihydroxylées (voir plus loin) dont la formation dépend du degré de pollution par l'eau des matériels et solvants utilisés. Si, par ailleurs, la dimérisation est tentée à 80°C plutôt qu'à 110°C, on observe la formation en quantité plus importante de ces espèces hydroxylées ainsi que la présence de $(C_5Me_5)_2ZrS_3$.

On peut remarquer que le bimétallacycle en série non perméthylé a également été obtenu par d'autres voies, telles que l'irradiation ou l'action de $LiHBET_3$ ⁹ sur le mélange $(RC_5H_4)_2ZrR_2 + S_8$ ou encore par action du soufre sur $(RC_5H_4)_2ZrH(\mu-H)]_2$.⁶

Puisque nous disposions de $(C_5Me_5)_2ZrCl_2$, nous avons tenté d'atteindre le bimétallatétracyclosulfane directement sans passer par des Zr(II) comme c'est le cas dans les préparations antérieures.^{3,4}

On sait que $LiHBET_3$ opposé au soufre conduit à divers anions selon les proportions relatives d'atomes de soufre et de lithium.¹² A partir du dichlorure $(C_5Me_5)_2ZrCl_2$, si les proportions sont telles que "Li₂S₅" ou une espèce chimiquement équivalente se forme, la réaction conduit à $(C_5Me_5)_2ZrS_3$.⁵ Dans notre cas, nous avons condensé "Li₂S", préparé en opposant le soufre et le triéthylborohydure de lithium dans des proportions correspondant à un atome de soufre pour deux hydrures, sur le dichlorure et obtenu le bimétallacyclosulfane attendu:

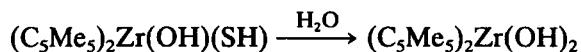
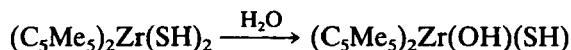


Les caractéristiques de RMN 1H du complexe isolé correspondent à celles décrites dans la publication³ qui utilise $(C_5Me_5)_2Zr(CO)_2$ comme précurseur mais ne concordent pas avec les données de Beckhaus.⁴

4. Réactivité vis-à-vis de l'eau

$(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$ réagit avec l'eau pour conduire à $(C_5Me_5)_2Zr(OH)_2$ par l'intermédiaire de $(C_5Me_5)_2Zr(OH)(SH)$. Cette réaction se fait avec les traces d'eau

résiduelle dans les solvants et les espèces hydroxylées sont des produits secondaires dans toutes les tentatives de réaction qui ne sont pas conduites dans des conditions rigoureusement anhydres.



Le complexe dihydroxylé a déjà été préparé à partir de $(C_5Me_5)_2ZrH_2$ ⁷ ou de $(C_5Me_5)_2Zr(n\text{-}Bu)(Cl)$ et $(C_5Me_5)_2Zr(Me)_2$.⁸

Pour l'instant, les conditions de réaction que nous avons utilisées ne nous ont pas permis d'obtenir l'intermédiaire dissymétrique $(C_5Me_5)_2Zr(OH)(SH)$ non accompagné, soit du dihydrogénosulfure, soit du dihydroxylé. Son identification repose sur les données de RMN ¹H en suivant l'évolution du spectre en fonction de la proportion d'eau introduite volontairement.

5. *Etudes en RMN ¹H*

La technique de choix pour contrôler l'évolution d'un milieu réactionnel et identifier les espèces en présence est le plus souvent la RMN. Dans le cas des complexes dipentaméthylcyclopentadiényles du zirconium, l'utilisation de cette technique s'avère très délicate.

Ainsi M. J. Carney et coll.² qui ont mis en évidence l'espèce $(C_5Me_5)_2Zr=S$ indiquent que les données de RMN déjà publiées ne permettent pas de préciser la composition du mélange que l'on obtient quand $(C_5Me_5)_2Zr=S$ se transforme en l'absence d'agent de piégeage. D'ailleurs, d'une façon générale, les caractéristiques de RMN connues à ce jour²⁻⁵ concernant des espèces à motif $(C_5Me_5)_2Zr$ avec des liaisons Zr—S ne sont pas exploitables facilement. En effet, même quand différents auteurs ont étudié la même espèce, ils n'ont pas utilisé le même solvant et certaines espèces ne sont pas parfaitement identifiées. Seuls les complexes $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu\text{-}S)]_2$, $(C_5Me_5)_2ZrS_3$ et $[(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2]S$ ont été caractérisés par d'autres techniques que la RMN (analyse centésimale, spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse, osmométrie).

Ces difficultés nous ont conduits à examiner systématiquement le comportement des complexes en solution dans $CDCl_3$ et C_6D_6 . Les résultats figurent dans le Tableau I (les déplacements chimiques des protons des motifs autres que C_5Me_5 sont rapportés dans la partie expérimentale).

L'examen de ce tableau amène deux remarques importantes:

TABLEAU I RMN ¹H (C_5Me_5)

δ (ppm)	C_6D_6	$CDCl_3$
$(C_5Me_5)_2ZrCl_2$	1,84 - litt : 1,84 (13)	1,98 - litt : 2,00 (11)
$(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$	1,83	1,99
$(C_5Me_5)_2Zr(OH)_2$	1,83 - litt : 1,83 (7)	1,92
$(C_5Me_5)_2Zr(OH)(SH)$	1,82	1,95
$[(C_5Me_5)_2Zr(\mu\text{-}S)]_2$	1,85 - litt : 1,79 (4)	1,98 - litt : 1,97 (3)
$(C_5Me_5)_2ZrS_3$	1,71	1,84 - litt : 1,87 (5)

TABLEAU II Ecarts entre déplacements chimiques

$\Delta\delta$ (ppm)	C_6D_6	$CDCl_3$
$(C_5Me_5)_2ZrCl_2 / [(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$	-0,009	+0,005
$(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2 / (C_5Me_5)_2Zr(OH)(SH)$	+0,016	+0,050
$(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2 / (C_5Me_5)_2Zr(OH)_2$	+0,006	+0,080
$(C_5Me_5)_2ZrCl_2 / (C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$	+0,012	-0,013

- (i) Au cours de nos différents relevés, nous n'avons pas observé de variation significative dans les déplacements chimiques qui peuvent être considérés à $\pm 0,01$ ppm. On constate alors des différences entre nos valeurs et celles de la littérature pour les déplacements chimiques du dimère $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$ dans C_6D_6 et de $(C_5Me_5)_2ZrS_3$ dans $CDCl_3$. Ces différences peuvent expliquer en partie les difficultés rencontrées par J. Carney et coll. que nous avons signalées plus haut.
- (ii) On remarque également la très faible différence dans les déplacements chimiques quand les substituants σ liés varient. Elle est souvent inférieure au centième de ppm et il est illusoire de tenter une identification à partir d'échantillons ne renfermant qu'un seul complexe. Par contre, pour des mélanges en proportions convenables, il est possible de détecter les diverses espèces présentes. Le Tableau II indique les écarts qui existent pour divers couples de complexes.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, il nous paraît possible de dégager les quelques points essentiels résumés ci-après:

- $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$ est thermiquement stable. En solution, il réagit très facilement avec l'eau et conduit à des espèces hydroxylées stables.
- $(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$ évolue en présence de soufre ou de sulfure d'hydrogène pour conduire à $(C_5Me_5)_2ZrS_3$. Le métallacyclosulfane $[(C_5Me_5)_2Zr(\mu-S)]_2$ déjà obtenu à partir de $(C_5Me_5)_2Zr(CO)_2$ et $(C_5Me_5)_2Zr(C_2H_4)_2$ peut être préparé par action de "Li₂S" ($2LiHBET_3 + \frac{1}{8}S_8$) sur $(C_5Me_5)_2ZrCl_2$.

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 benzophénone-sodium. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. Les spectres de RMN ¹H et ¹³C ont été tracés sur un appareil BRUKER AC200, la référence interne est le tétraméthylsilane. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil KRATOS Concept S.

$(C_5Me_5)_2Zr(SH)_2$. On fait barboter un courant de H₂S dans une solution de 4,32 g (10 mmoles) de $(C_5Me_5)_2ZrCl_2$ dans 300 cm³ de toluène à 0°C. Après 1 à 2 heures, on laisse remonter le mélange à la température ambiante et on ajoute goutte à goutte 3 cm³ (21,5 mmoles) de triéthylamine préalablement distillée sur sodium. L'agitation du mélange réactionnel sous atmosphère de H₂S est poursuivie pendant 12 heures. Le précipité de chlorure de triéthylammonium est alors éliminé par filtration. Le filtrat est évaporé à sec et on obtient 4,18 g (9,8 mmoles) de solide jaune analytiquement pur (98%) qu'on utilise directement. La recristallisation est possible dans un mélange dichlorométhane-pentane.

Analyse centésimale:Calc. % pour $C_{20}H_{32}S_2Zr$: C 56,15; H 7,53; S 14,99; Zr 21,32.

Trouvé % C 56,17; H 7,55; S 14,69; Zr 21,79

Spectre de masse (m/e, intensité relative)

426 (M⁺, 8%); 392 (M—H₂S, 100%); 377 (M—SH₂—CH₃, 15%); 358 (M—2H₂S, 11%); 291 (M—C₅Me₅, 6%); 257 (M—C₅Me₅—H₂S, 24%) +; 255 (M—C₅Me₅—H₂S—H₂, 28%); 225 (C₅Me₅, 6%); 119 (C₉H₁₁, 27%); 105 (C₈H₉, 16%); 91 (C₇H₇, 15%)

RMN ¹H (C₆D₆): δ 1,57 (s, 1); δ 1,83 (s, 15). **¹³C(¹H)**: δ 12,25 (s, CH₃); δ 119,95 (s, C₅Me₅).**RMN-¹H (CDCl₃)**: δ 1,26 (s, 1); δ 1,83 (s, 15).

Action de l'eau sur (C₅Me₅)₂Zr(SH)₂. Cette réaction a été effectuée dans le toluène à des températures comprises entre 80 et 110°C, la durée de la réaction étant de l'ordre de 5 heures. Pour des quantités d'eau inférieures à quatre moles pour une mole de dihydrogénosulfure on obtient un mélange de (C₅Me₅)₂Zr(OH)(SH) et de (C₅Me₅)₂Zr(OH)₂. Si on introduit au moins quatre moles d'eau pour une mole de dihydrogénosulfure on obtient uniquement (C₅Me₅)₂Zr(OH)₂.⁷

(C₅Me₅)₂Zr(OH)(SH) **RMN ¹H (C₆D₆)**: δ 0,82 (s, 1); 4,38 (s, 1); 1,82 (s, 30). **(CDCl₃)**: δ 0,52 (s, 1); 4,46 (s, 1); 1,95 (s, 30).

(C₅Me₅)₂Zr(OH)₂ **RMN ¹H (C₆D₆)**: δ 3,50 (s, 1); 1,83 (s, 15). **(CDCl₃)**: δ 3,52 (s, 1); 1,92 (s, 15).

[(C₅Me₅)₂Zr(μ-S)]₂. A 0,029 g (0,9 mmoles) de soufre, on ajoute 1,8 cm³ (1,8 moles) de la solution commerciale de LiHBEt₃, dans le THF. Après 15 minutes, on ajoute une solution de 0,29 g (0,66 mmoles) de (C₅Me₅)₂ZrCl₂ dans 15 cm³ de THF. Le mélange réactionnel est porté à reflux du solvant et la température est maintenue pendant 20 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est extrait par le pentane. On obtient, après recristallisation dans le pentane, 0,04 g (rendement 15%) d'un solide jaune pâle [(C₅Me₅)₂Zr(μ-S)]₂ déjà préparé.^{3,4}

(C₅Me₅)₂ZrS₃. On ajoute 0,22 g (6,9 mmoles) de soufre à une solution de 1 g (2,3 mmoles) de (C₅Me₅)₂Zr(SH)₂ dans 40 cm³ de toluène. La suspension est chauffée à 110°C pendant 60 heures. On filtre, évapore à sec et recristallise le résidu dans l'hexane. On récupère 0,35 g de cristaux orange⁵ (rendement 33%).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Mesdemoiselles S. Banet et A. Beloeil pour leur participation technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Kalck, C. Serra, C. Machet, R. Broussier, B. Gautheron, G. Delmas, G. Trouvé et M. Kubicki, *Organometallics*, **12**, 1021 (1993).
2. M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander et R. G. Bergman, *Organometallics*, **11**, 761 (1992).
3. F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba et P. S. White, *Organometallics*, **5**, 1620 (1986).
4. R. Beckhaus et K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 195 (1989).
5. A. Shaver et J. M. McCall, *Organometallics*, **3**, 1823 (1984).
6. G. Tainturier, M. Fahim et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, **373**, 193 (1989).
7. G. L. Hillhouse et J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5472 (1984).
8. E. R. Bortolin, V. Patel, I. Munday, N. J. Taylor et A. J. Cartey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **456** (1985).
9. G. Tainturier, M. Fahim et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, **362**, 311 (1989).
10. N. Klouras, *Monatsch. Chem.*, **122**, 35 (1991).
11. J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. J. Chan et J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3078 (1978).
12. J. A. Gladysz, V. K. Wong et B. S. Jick, *Tetrahedron*, **35**, 2329 (1979).
13. F. Wochner et H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.*, **309**, 65 (1986).