

## Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition

### Première partie : Synthèse et réactivité

par Jean Tirouflet

(Laboratoire de polarographie organique, Université de Dijon)

et Pierre Braunstein

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

La découverte des métallocènes en 1951 avait ouvert une ère nouvelle dans la chimie organométallique des métaux de transition. On peut, en paraphrasant une expression souvent utilisée dans d'autres domaines, considérer que, depuis 1964, est née une troisième génération d'organométalliques. En effet, au cours de la dernière décennie, on a pu accéder à des espèces moléculaires présentant des liens carbone-métal de transition qui auraient paru particulièrement insolites il y a dix ans, même aux chimistes familiers avec les composés « sandwich » ou les complexes «  $\pi$ -allyles ».

On a tout d'abord développé considérablement les voies d'accès aux composés présentant une ou plusieurs liaisons  $\sigma$  carbone-métal sur le même métal, et on a réussi récemment à préparer des composés optiquement actifs de métaux à environnement tétraédrique chiral présentant au moins une liaison carbone-métal.

Les travaux précurseurs de E. O. Fischer sont par ailleurs à l'origine de recherches considérables sur les carbènes et les carbynes.

Enfin, les ylures, certains clusters, et surtout les métallo-carboranes font apparaître des enchaînements carbone-métal très originaux.

#### Quelques types d'arrangements carbone-métal de transition

Composés isoleptiques et hétéroleptiques	Carbènes Carbynes Ylures	Clusters organo-métalliques	Exemple de métallo-carboranes
$MR_x$ $MR_xR'_x$ $LnMR$ $LnMRR'$	$LnM = \begin{array}{l} \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array}$ $LnM \equiv C -$ $LnM - CH - \overset{+}{P} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$		

M : métal de transition ; Ln : ligands \* « accessoires ».  
 ● : atomes de carbone ; ○ : atomes de Bore.

\* Dans ce texte, le symbole L représente en général un ligand qui donne deux électrons.

D'autre part, les nouveaux concepts développés en dynamique moléculaire, grâce aux techniques spectroscopiques modernes,

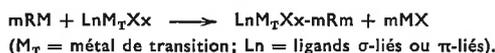
ont eu un très large impact dans les complexes organométalliques qui présentent souvent des possibilités de fluctuations structurales. L'étude des métalloenzymes et l'utilisation des complexes organométalliques en catalyse homogène représentent d'autres aspects fascinants de cette nouvelle chimie. Cette mise au point ne peut prétendre être exhaustive. Elle se propose seulement de décrire certaines données fondamentales et d'apporter des références de base.

## 1.1. Synthèse des composés organométalliques à liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

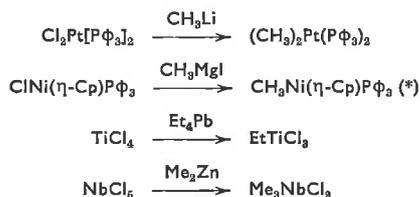
La création d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition utilise des méthodes très diverses. Certaines peuvent être considérées comme classiques (action d'agents alcoylants anioniques sur des dérivés halogénés des métaux, réactions d'anions métalliques complexes sur des dérivés halogénés organiques); d'autres sont plus spécifiques (attaque nucléophile sur les oléfines coordonnées, réactions d'addition oxydante, d'insertion et d'*ortho*-métallation). Il existe enfin un grand nombre de méthodes récentes (synthèses directes par action d'atomes métalliques sur les composés organiques, synthèses électrochimiques) dont les possibilités sont encore mal explorées. Nous rappellerons tout d'abord rapidement les méthodes classiques en montrant leurs limites. Ces méthodes ont d'ailleurs fait l'objet de mises au point détaillées (1, 2).

### 1.1.1. Actions d'agents alcoylants anioniques sur les dérivés halogénés des métaux

C'est la méthode la plus largement utilisée. Sous la forme la plus générale, la réaction s'écrit :



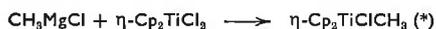
L'agent alcoylant RM peut être un dérivé organique des métaux alcalins, du magnésium, de l'aluminium, du plomb, du mercure ou du zinc :



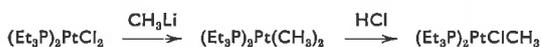
L'équilibre de la réaction n'est parfois pas totalement déplacé vers la formation de l'organométallique souhaité :



Pour éviter cet inconvénient, on a intérêt à utiliser les organomercuriels (3). Lorsqu'il existe plusieurs groupes partants sur le métal de transition, la réaction est parfois sélective. Par exemple  $WCl_6$  donne  $MeWCl_5$  même en présence d'un excès de  $HgMe_2$  (4). Dans d'autres cas, il est possible de contrôler le degré d'alcoylation en limitant la quantité de l'agent alcoylant :



Le degré d'alcoylation dépend souvent de l'activité du réactif alcoylant. Les organolithiens sont souvent les plus réactifs et conduisent au dérivé complètement alcoylé ou arylé. Par exemple, dans la synthèse des dérivés méthylés du palladium, un excès de  $CH_3Li$  sur  $(P\Phi_3)_3PdBr_2$  donne  $(P\Phi_3)_3Pd(CH_3)_2$ , alors qu'un excès de bromure de méthylmagnésium donne  $(P\Phi_3)_2PdBrCH_3$ . Une méthode détournée d'alcoylation sélective consiste à faire une peralcoylation suivie d'une rupture sélective :



L'alcoylation est limitée essentiellement par la « stabilité » des complexes formés et nous discuterons plus loin des facteurs intramoléculaires qui déterminent cette stabilité. L'acquisition récente la plus intéressante dans ce domaine est l'alcoylation par le triméthylsilylméthyllithium qui permet d'accéder à des composés alcoylés stables y compris ceux des métaux de degré d'oxydation élevé (5, 6) par exemple  $VO(CH_2SiMe_3)_3$ ,  $Cr(CH_2SiMe_3)_4$ ,  $Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$  (7).

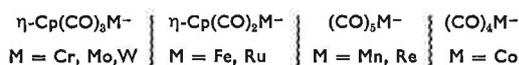
\* Plusieurs propositions ont été faites et sont couramment utilisées pour symboliser la nature des liaisons existant dans les complexes  $\pi$ -liés tels que les cyclopentadiényles :  $\pi-Cp$ ,  $\eta-Cp$ , et  $h^5-Cp$  ( $h^5-Cp$  pour pentahapto  $C_5H_5$ ). Nous utilisons ici de préférence l'un des deux derniers symbolismes.

### 1.1.2. Action d'anions métalliques complexes sur les halogénures RX

Cette synthèse utilise un apport symétrique de celui de la méthode précédente :

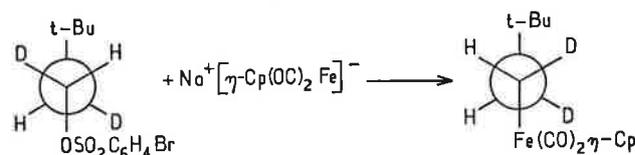


Les anions métalliques complexes sont obtenus par réduction (Hg/Na THF) des dérivés binucléaires des métaux carbonylés [par exemple  $Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{2 Na} 2 Na^+Mn(CO)_5^-$ ]. Les plus facilement accessibles portent des ligands carbonyles et sont des espèces à 18 électrons :



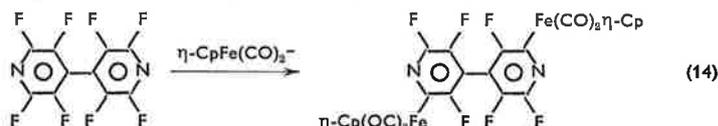
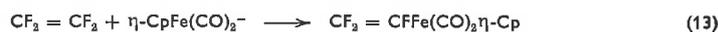
mais on connaît également des anions qui ne portent pas de ligands CO, par exemple  $Py(dmgl)_2Co^-$  (8), et on a signalé récemment un nouveau réactif organométallique  $KCo[P(OR)_3]_4$  qui conduit à des composés alcoylés stables tels que  $MeCo[P(OR)_3]_4$  (9). Le succès de la réaction est lié à la basicité et à la nucléophilie de l'anion. L'analyse des données électrochimiques et la comparaison de vitesses de réactions (10) ont permis de classer ces anions selon une échelle de nucléophilie. Pour les deux séries  $\eta-CpM(CO)_3^-$ , ( $M = Cr, Mo$  et  $W$ ) et  $(CO)_5M^-$  ( $M = Mn$  et  $Re$ ), la nucléophilie croît avec le poids atomique du métal. Nous retrouverons cette séquence lors de l'étude de l'addition oxydante. Mais la séquence est inversée dans la série  $\eta-Cp(CO)_2M^-$  (dans ce cas, le dérivé du fer est plus réactif que celui du ruthénium).

Le remplacement des CO par d'autres ligands ( $\eta-C_5H_5$  ou  $P\Phi_3$ ) fait croître la nucléophilie :  $Mn(CO)_4P\Phi_3^- > Mn(CO)_5^-$ . Cette variation est une conséquence du fort caractère  $\pi$ -accepteur du CO. Les anions précédents réagissent non seulement sur les substrats halogénés RX ( $R =$  groupe alcoyle, aryle, benzyle, allyle ou propargyle) mais également sur les benzènes sulfonates, les époxydes et les sels oniums :

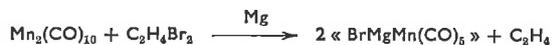
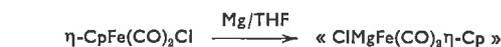


La stéréochimie dynamique de la réaction précédente montre que la réaction se fait avec inversion sur le carbone (11). Le chlorure de vinyle ne réagit pas avec les anions précédents, et, pour atteindre les organométalliques correspondants, on doit utiliser l'action du chlorure d'acide suivie d'une décarbonylation du composé acylé.

Les iodures de perfluoroalkyles  $R_fI$  conduisent aux iodures métalliques et non au composé  $R_f-M_T$ . Pour atteindre ce dernier, on doit également utiliser la décarbonylation des dérivés perfluoroacylés (12). Par contre, il est facile de créer une liaison  $C-M_T$  avec les dérivés fluorés vinyliques ou aromatiques et les dérivés fluorés de la pyridine peuvent même donner des complexes binucléaires :



On a recherché à diminuer la nucléophilie de certains de ces anions carbonylmétallates en préparant des « magnésiens » de métaux de transitions par action du magnésium dans le THF sur les dérivés halogénés (15) :

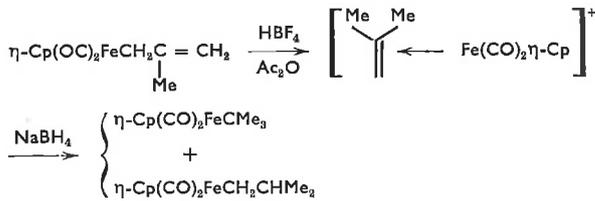


Cette méthode, bien que séduisante, semble limitée dans ses applications. L'action des anions complexes sur les halogénures RX prend souvent un cours différent de celui de la substitution nucléophile. Ainsi, l'action de  $\eta-CpMo(CO)_3^-$  sur  $Me_3SiCH_2I$  donne essentiellement  $\eta-CpMo(CO)_3Me$  à côté de traces du dérivé attendu (16), et l'action de  $Mn(CO)_5^-$  sur le dibromo-1,3 propane conduit à un composé qui correspond vraisemblablement à une structure carbène (17). Nous indiquerons dans la troisième partie les réactions propres au dianion  $Fe(CO)_4^{2-}$  (réactif de Collman).

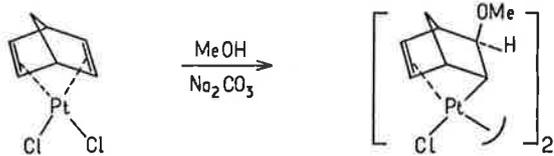
### 1.1.3. Attaque nucléophile sur les oléfines coordonnées

Alors que les oléfines libres sont insensibles aux attaques nucléophiles, les oléfines coordonnées aux métaux réagissent souvent sur les nucléophiles avec formation de liaisons  $\sigma$  carbone-métal.

La première synthèse d'un complexe du fer  $\sigma$  lié à un groupe tertio-butyle utilise cette possibilité au dernier stade (17 bis) :



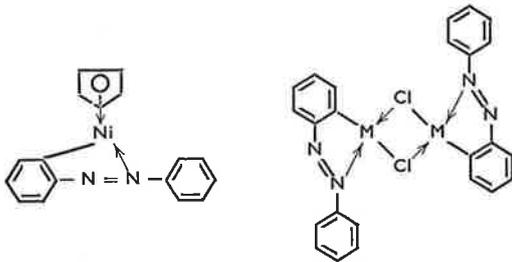
D'une façon plus générale, les complexes du type  $\pi\text{-DnMCl}_2$  (Dn = norbornadiène, cyclo octadiène-1,5 ou dicyclopentadiène; M = Pd ou Pt) réagissent avec l'anion  $\text{MeO}^-$ , les anions malonates (18), acétoacétates et acétates (19) et les amines (20) en conduisant à des complexes binucléaires. L'attaque se fait en *trans* par rapport au métal (21).



Ce type de réaction intervient dans des réactions catalytiques présentant un grand intérêt industriel (procédé Wacker de synthèse de l'aldéhyde à partir de l'éthylène et formation d'acétate de vinyle à partir d'éthylène et d'acide acétique par catalyse au palladium).

#### I.1.4. Réactions d'*ortho*-métallation

On sait depuis dix ans que l'azobenzène réagit avec le nickelocène (22) et les dérivés du platine et du palladium (23) pour donner des complexes *ortho*-métallés où l'H en *ortho* sur le cycle aromatique a été remplacé par le métal de transition (M = Pt ou Pd) :



Ces réactions ont été étendues à de très nombreux coordinats qui ne sont pas nécessairement aromatiques et qui contiennent, pour la plupart, des atomes donneurs des groupes V et VI. De nombreux métaux de transition sont aptes à une telle réaction qui conduit à un cycle chélate à 5 atomes particulièrement stable.

Ces réactions ont déjà fait l'objet de revues détaillées (24, 25). Diverses réactions de substitution nucléophile sur le métal de transition peuvent conduire à la décooordination de l'atome donneur sans affecter la liaison  $\sigma\text{M-T} - \text{C}$ .

Pour la plupart des cas connus, les réactions d'*ortho*-métallation se font par réaction d'un complexe métallique sur un coordinat approprié. Mais il a été montré récemment (26) que l'on pouvait « construire » ce coordinat par étapes en procédant à une réaction sur un ligand déjà coordonné au métal de transition.

#### I.1.5. Synthèse directe des composés organométalliques par action d'atomes métalliques sur les composés organiques

Plusieurs groupes (27, 28, 29) ont développé récemment une méthode entièrement nouvelle d'accès aux composés organométalliques.

Des vapeurs métalliques (ou des vapeurs de sels de métaux) sont produites sous vide élevé ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mmHg) par chauffage de résistances électriques ou en plaçant le métal au foyer d'un rayon laser. Les atomes métalliques (ou les « molécules ») produits sont suffisamment réactifs pour réagir avec des vapeurs de substrats organiques à la température de l'azote liquide.

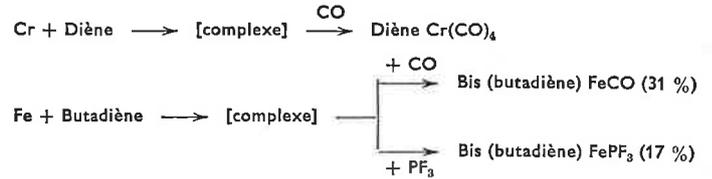
Deux types de réactions ont été étudiés : la formation de complexes par réactions avec des ligands organiques; l'insertion du métal dans les liaisons carbone-halogène.

##### Réaction avec des ligands organiques

Le benzène, le toluène, le cumène et le chlorobenzène donnent, avec le chrome, les di-arènes chrome correspondants avec des rendements allant de 30 à 80 % (par rapport au chrome) (28).

Un mélange de benzène et de trifluorophosphine donne  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{PF}_3)_2$ .

Les complexes formés avec les diènes à basse température réagissent pendant le réchauffement avec CO ou d'autres ligands (30).



Le complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_6)$  préparé par cette méthode est le premier exemple d'un composé où un métal du groupe VI est coordonné à 4 CO et à un diène 1,3. Il est vraisemblable qu'il serait très difficile à préparer par des méthodes conventionnelles.

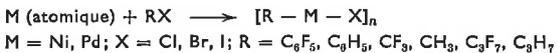
Timms a indiqué que les propriétés des sels des métaux de transition sont très particulières si ces sels sont vaporisés, puis condensés à basse température avec les composés organiques. Ainsi, des vapeurs de dichlorures de manganèse, fer, cobalt, nickel, formées par chauffage des sels anhydres sous vide à 500 ou 600°, entraînent la polymérisation ou l'oligomérisation des diènes à  $-196^\circ$  si on condense simultanément le diène et les vapeurs du sel, alors que des échantillons de ces mêmes dichlorures, fraîchement distillés, sont sans action sur les diènes.

Cette augmentation de réactivité est probablement attribuable à l'état particulier des vapeurs monomères qui contiennent des sites de coordination vacants suffisamment réactifs pour former des complexes avec des composés organiques insaturés.

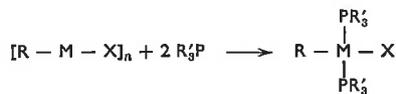
Le bis  $\pi$ -benzène titane  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ti}$  a été synthétisé à partir de vapeurs métalliques obtenues par bombardement électronique (31), et on a isolé les hydrides  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{MoH}_2$  et  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{WH}_2$  par action des vapeurs atomiques correspondantes sur le cyclopentadiène (32).

##### Insertion du métal dans les liaisons carbone-halogène

Klabunde et Low ont fait réagir les atomes de nickel et de palladium sur les halogénures d'alcoyle selon une réaction d'insertion oxydante (33) :



Les espèces  $[\text{R} - \text{M} - \text{X}]_n$  (nettement stabilisées si R est perfluoré), réagissent instantanément avec les phosphines :

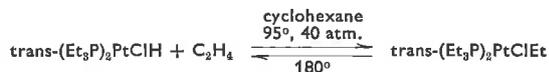


Les vapeurs de cuivre et d'argent entraînent une déshalogénéation de la plupart des halogénures d'alcoyles. Le chloro-2 butane optiquement actif donne ainsi du diméthyl-3,4 hexane avec rétention de la configuration et de l'activité optique. Dans les mêmes conditions, la vapeur de sodium donne un mélange racémique (28).

Tout récemment, Timms (34) a décrit une technique permettant de faire réagir des atomes métalliques avec des composés en solution dans des solvants inertes et pense avoir obtenu par cette méthode le *bis*-(cyclooctadiène-1,5) fer.

#### I.1.6. Méthodes diverses

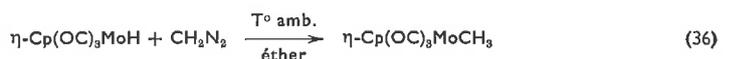
Les complexes hydruro des métaux de transition réagissent souvent avec les oléfines pour former des complexes  $\sigma\text{M-T} - \text{C}$ , d'une manière réversible. Ainsi (35) :



On a pu montrer, avec  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  en particulier, que le mécanisme de la réaction dépendait de l'oléfine utilisée. D'autre part, l'acidité de l'hydrogène lié au métal de transition a une influence sur le mode d'addition de l'oléfine.

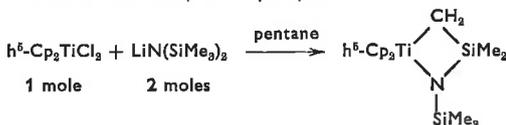
Une forte acidité entraîne une addition du type Markovnikov (et on obtient un groupe alcoyle ramifié). Pour les dérivés correspondant à une faible acidité, l'addition se fait en « anti-Markovnikov » sur la double liaison (et on isole un complexe à alcoyle linéaire).

Les dérivés méthylés sont souvent accessibles par insertion de  $[\text{CH}_2:]$  dans la liaison  $\text{M-T} - \text{H}$  :



Lors d'une tentative de préparation de  $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  par

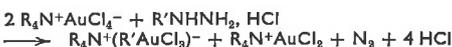
réaction de  $h^5\text{-Cp}_2\text{TiCl}_2$  sur  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , Bennett et D. C. Bradley (37) ont isolé un composé cyclique :



Cette curieuse réaction conduit à un nouveau métallocycle (aza-1 sila-2 titana-4 cyclobutane) et elle devrait pouvoir être étendue aux composés analogues des colonnes IV A et V A.

La migration d'un groupe alcoyle d'un atome d'azote vers le métal a été observée récemment (38) dans la série des métalloporphyrines dérivées du rhodium. La migration du groupe méthyle opère de concert avec l'oxydation du rhodium (I) en rhodium (III).

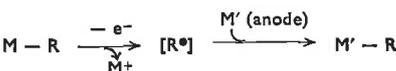
Braunstein (39) a décrit une réaction complexe permettant la synthèse d'espèces anioniques présentant une liaison  $\sigma$  carbone-Au : l'action des chlorhydrates d'hydrazine sur les halogénoaurates de tétra N-butyle ammonium :



Le mécanisme proposé pour interpréter cette réaction comprend plusieurs étapes, et l'un des intermédiaires suggérés est un N-nitrène. Des complexes cycliques à liaison  $\sigma$ Pt-C ont été obtenus par insertion d'une phosphine oléfinique dans une liaison Pt-H (40).

On peut enfin accéder à des composés organométalliques par synthèse électrochimique en utilisant l'une des trois voies suivantes (41) :

a. Réduction de composés organiques ou organométalliques en radicaux aptes à l'attaque du métal de la cathode.  
b. Oxydation anodique de composés organométalliques porteurs de carbanions potentiels. Les radicaux organiques formés au cours de cette oxydation peuvent réagir sur le métal de l'anode et on obtient le dérivé d'un autre métal.



Cette méthode est utilisée pour la préparation de  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .  
c. Réduction du mélange d'un composé métallique et d'un ligand organique avec formation du complexe métal-ligand.

En fait, cette dernière méthode a été utilisée essentiellement pour la préparation de complexes oléfiniques à liaison  $\pi$  par exemple  $\text{Ni}(\text{COT})$ ,  $\text{Fe}(\text{COT})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{COT})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{COT})_2$  (COT = cyclooctatétraène). A ce sujet, Lehmkuhl (41) a fait remarquer que la réduction d'un composé métallique en métal (O) correspond à la transformation d'un acide « dur » en un acide « mou ». Et c'est cette modification préalable qui permet ensuite la combinaison avec le ligand (qui possède les propriétés d'une base « molle »), conformément à la théorie de Pearson.

Les autres méthodes générales de formation de la liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition (addition oxydante et réactions d'insertion) seront étudiées dans le chapitre sur la réactivité.

## I.2. Réactivité des composés organométalliques à liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

Dans un domaine aussi étendu, nous serons forcés de nous limiter à quelques exemples que nous croyons fondamentaux.

Les progrès récents de la catalyse homogène par complexes de métaux de transition ont permis d'évaluer l'importance de certaines réactions en chimie organométallique, telles que les réactions d'addition oxydante (42), d'insertion (43), d'échange entre ligands (44), de complexes avec les acides de Lewis (45).

Le problème majeur est de connaître le mécanisme de ces réactions pour en prévoir les produits en fonction des conditions expérimentales. Tolman (46) a récemment proposé à cet effet des règles empiriques basées sur celle des 16 et 18 électrons. On sait en effet que, dans la grande majorité des complexes organométalliques des métaux de transition, la configuration électronique du métal est de 16 ou 18 électrons. Le nombre d'électrons de valence (NEV) utilisé par Tolman se définit comme la somme des électrons de valence du métal et des électrons donnés par les ligands ou partagés avec eux. Deux postulats sont alors proposés :

a. Les complexes organométalliques diamagnétiques des métaux de transition ne peuvent exister en concentration appréciable aux températures habituelles que si  $\text{NEV} = 16$  ou  $18$ .

b. Des étapes élémentaires à intermédiaires où  $\text{NEV} = 16$  ou  $18$  électrons, sont responsables des réactions chimiques sur complexes organométalliques. Ceci inclue les réactions catalytiques.

### I.2.1. Types de réactions

Les réactions faisant intervenir *directement* le  $\text{M}_T$ , et qui seules nous intéressent ici, peuvent toutes être classées selon cinq types élémentaires auxquelles s'appliquera toujours le principe de microréversibilité.

Cette classification est basée sur la variation au cours de la réaction, du nombre d'électrons de valence (NEV), du degré d'oxydation formel \* (DOF) et du nombre de coordination (NC) du métal  $\text{M}_T$ . Ceci est illustré dans le tableau suivant :

Tableau I.

Réactions élémentaires en chimie organométallique (selon réf. 46).

Réactions	$\Delta$ (NEV)	$\Delta$ (DOF) *	$\Delta$ (NC)	Exemples
(1) Dissociation d'un ligand acide de Lewis $\longrightarrow$	0 (ou 0 - 2)	0 (ou - 2)	-1 (ou -1)	$\eta^1\text{-CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ $\text{SO}_2 + \eta^1\text{-CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ou $\text{HCo}(\text{CO})_4$ $\text{H}^+ + \text{Co}(\text{CO})_4^-$
(1') Association d'un ligand acide de Lewis $\longleftarrow$	0 (ou 0 + 2)	0 (ou + 2)	+1 (ou +1)	$\text{NiL}_4$ $\text{NiL}_3 + \text{L}$
(2) Dissociation d'un ligand base de Lewis $\longrightarrow$	-2	0	-1	$\text{NiL}_4$ $\text{NiL}_3 + \text{L}$
(2') Association d'un ligand base de Lewis $\longleftarrow$	+2	0	+1	$\text{NiL}_3 + \text{L}$
(3) Élimination réductrice $\longrightarrow$	-2	-2	-2	$\text{H}_2\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$
(3') Addition oxydante $\longleftarrow$	+2	+2	+2	$\text{H}_2 + \text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$
(4) Insertion $\longrightarrow$	-2	0	-1	$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$
(4') Extrusion $\longleftarrow$	+2	0	+1	$\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_4$
(5) Couplage oxydant $\longrightarrow$	-2	+2	0	$(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$
(5') Découplage réducteur $\longleftarrow$	+2	-2	0	$\begin{array}{c} \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \\   \quad   \\ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \end{array} \text{Fe}(\text{CO})_3$

On voit clairement que les réactions (1) et (1') peuvent se produire avec les complexes à 16 ou 18 électrons, les réactions (2), (3), (4) et (5) qu'avec les complexes à 18 électrons et les réactions (2'), (3'), (4') et (5'), enfin qu'avec les complexes à 16 électrons.

Alors que dans les réactions (1) à (2'), il y a dissociation ou association de ligands, ce sont des réactions entre ligands coordonnés qui interviennent pour (3) à (5'). Nous en détaillerons plus particulièrement deux, l'addition oxydante (réaction 3') et l'insertion (réaction 4), et nous envisagerons essentiellement dans les deux cas les réactions qui entraînent la formation d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition.

### I.2.2. Addition oxydante

#### I.2.2.1. Définition

On désigne communément sous le nom « d'addition oxydante » une classe très générale de réactions où l'addition d'une molécule AB à des complexes métalliques entraîne globalement un accroissement du degré d'oxydation et du nombre de coordination du métal de une ou deux unités.

On pourrait aussi considérer que l'addition oxydante est une réaction

\* Ce terme est utilisé dans le sens conventionnel : la paire d'électrons partagée qui constitue la liaison  $\sigma$  métal-ligand est « attribuée » au ligand, même si ce ligand est H (42c, 46).

Dans un cycle de conférences « Quelques aspects de la chimie des complexes de coordination » (publié sous forme de notes dactylographiées par C. Casadevall et D. Cuzin au Laboratoire de chimie organique industrielle de l'E.N.S.C. de Paris en 1973), M. L. H. Grenn a montré les limites et ambiguïtés du concept de degré d'oxydation formel et a proposé un formalisme original permettant de représenter tous les complexes neutres, anioniques ou cationiques par  $\text{MLnXx}$  (L est un ligand fournissant 2 électrons de liaison, X est un ligand fournissant 1 électron de liaison). Le formalisme de Green ne fait plus appel au degré d'oxydation formel.

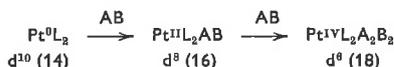
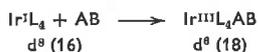
où le complexe se comporte simultanément comme un acide et une base de Lewis. L'addition de HX selon  $\text{LnM} + \text{H}^+\text{X}^- \rightarrow \text{LnM} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$  illustre très spécifiquement cette deuxième définition.

Les molécules AB peuvent être l'hydrogène, les halogènes, les acides halogénés, les halogénures d'alcoyles et d'acyles, et des molécules plus spécifiques telles que les cyclopropanes. Dans les trois derniers cas, l'addition oxydante entraîne la formation d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition.

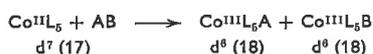
Ces réactions intéressent essentiellement des complexes de métaux à configuration électronique  $d^{10}$ ,  $d^8$  et  $d^7$  à spin faible qui peuvent être di, tétra ou pentacoordinés.

Tolman (46) utilise une définition plus restrictive. Il propose de limiter l'appellation « addition oxydante » aux réactions concertées qui font augmenter, en une étape, le nombre de coordination et le degré d'oxydation formel de deux unités.

Les équations suivantes donnent des exemples caractéristiques d'addition oxydante à des complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  :



On remarquera que l'addition d'une molécule AB aux complexes  $d^7$  pentacoordinés, par exemple :



ne répond pas à la définition restrictive de Tolman. De plus, une réaction en deux étapes par exemple :

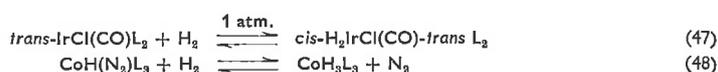


devrait être considérée comme résultant de l'association d'un ligand acide de Lewis suivie de l'association d'un ligand base de Lewis, bien que le bilan global corresponde à celui de l'addition oxydante.

Les exemples que nous citerons ici ne se limiteront pas à la définition restrictive de Tolman, et certains d'entre eux correspondent en fait à des mécanismes complexes décomposables en plusieurs réactions élémentaires.

Il est important de noter que l'addition de  $\text{H}_2$  correspond à une oxydation du métal si l'on attribue conventionnellement aux ligands la paire d'électrons qui constitue la liaison  $\sigma$  métal-ligand.

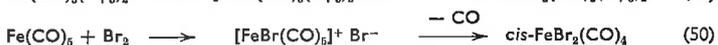
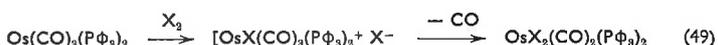
Seuls les complexes  $d^8$  très réactifs forment des composés stables avec  $\text{H}_2$  et l'addition semble être exclusivement *cis*. L'addition est en général réversible :



Le complexe de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$  réagit également avec l'hydrogène dans une réaction d'addition oxydante mais, contrairement à ce qui se passe avec les composés de l'iridium, le complexe hexacoordiné perd une molécule de phosphine pour conduire à un complexe pentacoordiné par une réaction équilibrée (cf. ci-dessous).

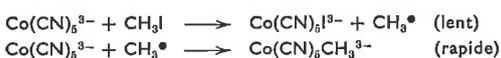
Le rôle des complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  dans l'addition oxydante peut être comparé à une insertion de carbène dans la liaison AB et, poursuivant cette analogie, on pourrait considérer que les complexes  $d^7$  jouent dans cette réaction le rôle de radicaux alcoyles. Ces analogies peuvent être utiles d'un point de vue formel, mais elles apparaissent très superficielles car les carbènes sont des électrophiles qui s'additionnent de préférence aux oléfines portant des substituants donneurs alors que les complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  ont essentiellement un comportement nucléophile. Il est par contre intéressant de noter le parallélisme entre l'addition oxydante et la chimisorption de certaines molécules AB à la surface des métaux de transition.

Les complexes  $d^8$  pentacoordinés qui ont en général une configuration de bipyramide trigonale additionnent seulement les molécules polaires ou électrophiles ( $\text{X}_2$ , HX, RX,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ). La réaction comporte alors deux stades. Le deuxième stade, irréversible, entraîne l'élimination d'un ligand neutre tel que CO :



### 1.2.2.2. Complexes $d^7$

Des exemples d'addition aux complexes  $d^7$  ont été rassemblés dans une revue de J. Halpern (42c). Les principales études portent sur le substrat  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ . Pour l'addition des halogénures organiques l'étape déterminante est la capture d'un halogène et la formation d'un radical libre :



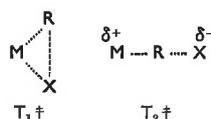
La réaction peut être suivie d'une élimination d'hydrocarbure s'il y a possibilité de  $\beta$ -élimination ou dans le cas des dérivés dihalogénés :



L'addition de  $\text{H}_2$  à  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  correspond à une cinétique du troisième ordre,  $k[\text{H}_2]^2[\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}]$  qui implique un mécanisme concerté dans lequel l'énergie nécessaire à la dissociation de  $\text{H}_2$  est fournie par la formation simultanée des deux liaisons Co-H.

### 1.2.2.3. Complexes $d^8$

On peut envisager deux mécanismes possibles d'addition de RX aux complexes  $d^8$ . L'un évolue par l'intermédiaire d'un état de transition  $\text{T}_1^\ddagger$  à trois centres, de faible polarité, dans lequel les deux restes R et X réagissent simultanément sur le métal ; l'autre comporte un état de transition dipolaire  $\text{T}_2^\ddagger$  très analogue à celui d'une réaction  $\text{S}_\text{N}_2$  :

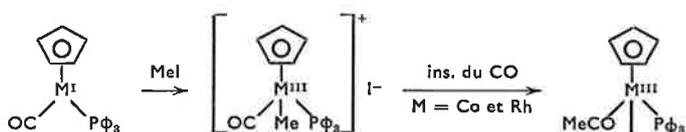


Les critères suivants doivent permettre de distinguer ces deux mécanismes :

- Un état de transition du type  $\text{T}_1^\ddagger$  doit entraîner une rétention de configuration au carbone alors que  $\text{T}_2^\ddagger$  doit entraîner l'inversion ;
- Les paramètres d'activation correspondants à  $\text{T}_2^\ddagger$  et leur variation avec le solvant doivent être caractéristiques de réactions qui mettent en jeu des molécules de faible polarité (pour les complexes neutres tout au moins) conduisant à des états de transition très polaires.
- Il doit être possible de déceler des intermédiaires ioniques, par exemple des ions halogénures, dans le cas de  $\text{T}_2^\ddagger$ .

Ces remarques conduisent à distinguer le cas des complexes  $d^8$  pentacoordinés (à NEV = 18 et coordinativement saturés) et celui des complexes  $d^8$  tétracoordinés (à NEV = 16 et coordinativement insaturés). En effet, pour les complexes pentacoordinés, un état de transition du type  $\text{T}_1^\ddagger$  correspondrait à une espèce heptacoordinée et à NEV = 20 peu vraisemblable. L'addition aux complexes  $d^8$  « coordinativement saturés » a été étudiée sur les composés  $h^5\text{-CpM}(\text{OC})\text{P}\Phi_3$  ( $h^5\text{-Cp}$  est considéré habituellement comme occupant trois sites de coordination) pour  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ . L'action de RX donne une espèce ionique dans le cas de l'iridium et un composé neutre pour Co et Rh (51, 52).

La réaction conduisant au complexe ionique est du deuxième ordre mais, pour Co et Rh, ce complexe subit une attaque rapide par l'ion  $\text{I}^-$  avec migration du groupe alcoyle sur le CO.



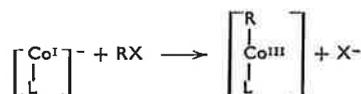
Les paramètres cinétiques de l'addition oxydante initiale correspondent à des valeurs négatives élevées de l'entropie d'activation, et ces données sont caractéristiques d'un état de transition fortement polaire.

Dans la réaction



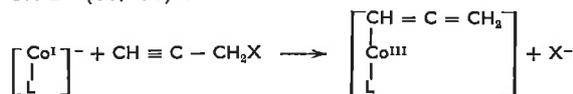
on n'observe pas d'insertion de CO par suite sans doute de la force de la liaison  $\sigma$  carbone-métal (53).

On peut rapprocher des réactions précédentes l'action des halogénures RX sur les molécules modèles de la vitamine  $\text{B}_{12}$ , par exemple la cobaloxime :

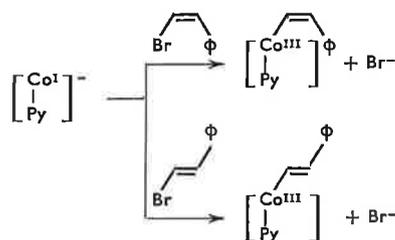


La nature  $\text{S}_\text{N}_2$  de ces réactions a été établie définitivement par Jensen (54) qui a montré que la réaction des halogénures de cyclohexyles substitués se fait avec inversion de configuration sur l'atome de carbone.

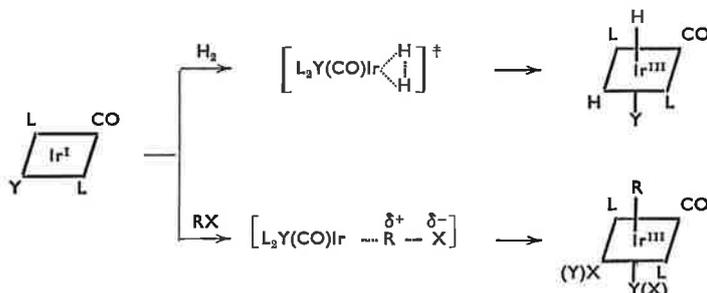
La même stéréospécificité a été établie avec le bromure d'octyle secondaire. Mais l'addition des halogénures de propargyles sur la cobaloxime donne un dérivé allénique par un mécanisme apparemment  $\text{S}_\text{N} 2'$  (55, 56) :



et la substitution nucléophile des halogénures vinyliques par la cobaloxime se fait avec rétention sur l'oléfine (57).

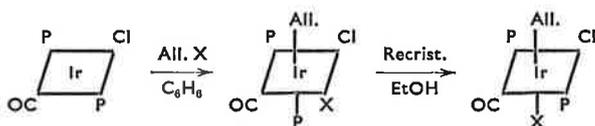


L'addition aux complexes  $d^8$  « coordinativement insaturés » a été beaucoup plus étudiée (58), plus particulièrement pour les complexes plan carré de l'iridium (I) du type  $\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2\text{Y}$  (Y = Cl, Br, I, etc...; L =  $\text{PR}_3$ ). Ces complexes additionnent en particulier  $\text{H}_2$  et les halogénures  $\text{RX}$ . Les résultats montrent que l'on doit envisager les deux mécanismes limites. L'addition de  $\text{H}_2$  est un mécanisme concerté. L'addition de  $\text{RX}$  (R = reste alcoyle ou benzylique) suit le chemin  $\text{SN}_2$ .

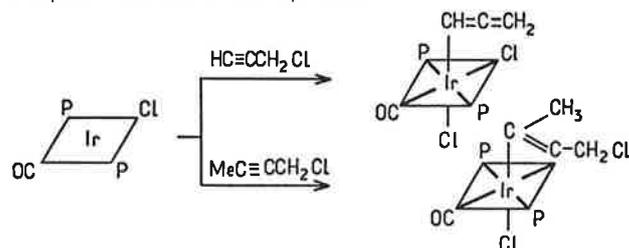


Le mécanisme  $\text{SN}_2$  s'appuie sur des données cinétiques (paramètres d'activation, effets de solvant, effet des substituants) et sur certaines données stéréochimiques. A ce sujet, le problème de la stéréochimie dynamique au niveau du carbone donne lieu à des controverses. On a signalé des cas de rétention (59) et des cas d'inversion (60). Pour ce qui concerne la stéréochimie au niveau de l'atome métallique, on a signalé des cas de *cis* addition et des cas de *trans* addition. Le résultat peut dépendre du solvant (61). L'addition oxydante des halogénures d'acides conduit aux composés *trans* (62), et la réaction est plus rapide qu'avec les halogénures d'alcoyles.

Les halogénures allyliques suivent un cours stéréochimique sensiblement différent de celui des halogénures saturés. On obtient dans le benzène un composé de *cis* addition et les deux ligands phosphine (P) qui se trouvaient en *trans* dans le complexe plan deviennent mutuellement *cis*. Il y a ensuite isomérisation par recristallisation dans l'éthanol (63) (All. = groupe allyle) :



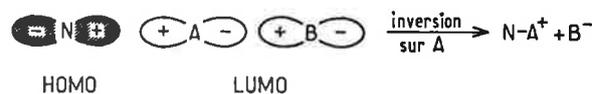
Les halogénures de propargyle s'additionnent aux complexes de Ir(I) en donnant des dérivés allyliques par une réaction du 2<sup>e</sup> ordre et un mécanisme apparent  $\text{SN}_2$ . Mais Collman (64) a suggéré que le substrat s'additionne d'abord à l'halogénure par la triple liaison et, en fait, quand on utilise des acétyléniques disubstitués, on isole le complexe d'addition correspondant :



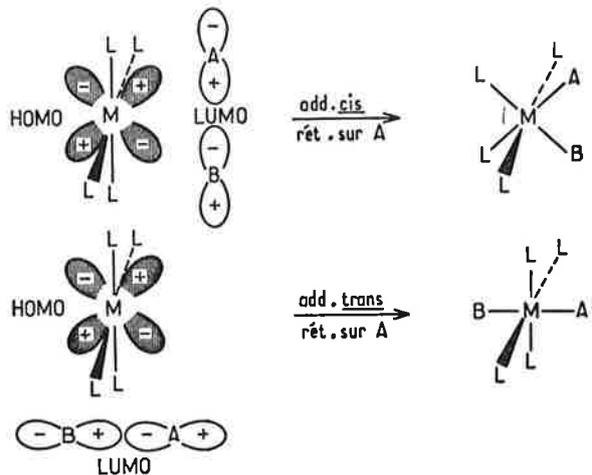
En résumé, il apparaît que le mécanisme varie avec la nature du substrat et les conditions opératoires. Le mécanisme  $\text{SN}_2$  prédomine dans les solvants polaires pour les molécules du type  $\text{RX}$ . Le métal de transition joue alors normalement le rôle d'agent réducteur ou de nucléophile et ce mécanisme doit entraîner l'inversion de configuration au carbone. Le processus concerté en une étape doit jouer avec les molécules de faible polarité et dans les solvants non polaires. Enfin, signalons que, pour l'addition de molécules ionisables telles que  $\text{HX}$ , et dans les solvants polaires, le mécanisme peut être purement ionique.

Pearson (65) a tenté de rationaliser différentes possibilités en s'appuyant sur les règles de conservation de symétrie. Avec un nucléophile

dont l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) est du type  $\sigma$  (essentiellement  $p\sigma$ ), les électrons migreront de N vers l'orbitale inoccupée  $\sigma^*$  de plus basse énergie (LUMO) du substrat A-B selon le schéma :



Mais si l'orbitale HOMO du nucléophile est de symétrie  $\pi$ , la règle de conservation de symétrie peut être respectée selon les deux possibilités suivantes :

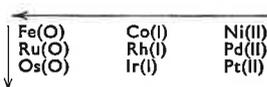


Dans le premier arrangement, l'axe de la molécule A-B s'approche parallèlement au plan  $\text{ML}_4$  et cette approche entraîne une *cis* addition. Dans le deuxième arrangement, l'axe de la molécule A-B reste perpendiculaire au plan  $\text{ML}_4$  pendant tout le processus, et on observe une *trans* addition. Mais il semble qu'actuellement on s'interroge sur la possibilité d'une *trans* addition par processus concerté.

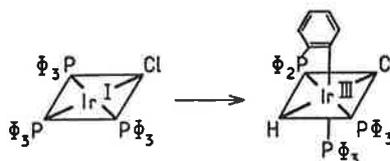
La nature des ligands présents sur le substrat  $d^8$  a une profonde influence sur la facilité de l'alcoylation. Les complexes des alcoylphosphines sont plus réactifs que ceux des arylphosphines et le ligand CO désactive le substrat  $d^8$  par suite de ses propriétés  $\pi$ -acide. Par exemple, l'iode de méthyle réagit avec  $\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3$ , mais non avec  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$  (62).

La nature du métal a également une influence décisive, et on a établi en particulier que les complexes de IrI sont plus facilement oxydés que ceux de RhI (66).

D'un point de vue plus général, il apparaît que la réactivité des complexes  $d^8$  vis-à-vis de l'addition oxydante croît dans le sens indiqué pour les complexes dérivés des éléments du groupe VIII :



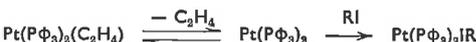
La grande réactivité de certains complexes  $d^8$  apparaît dans la possibilité d'addition oxydante intramoléculaire d'une liaison carbone-hydrogène d'une triphénylphosphine, par exemple (67) :



#### 1.2.2.4. Complexes $d^{10}$

On connaît des réactions d'addition oxydante essentiellement sur des complexes neutres du platine (0) et sur les complexes anioniques de l'iridium.

$\text{MeI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  et  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$  s'additionnent à  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$  après dissociation préliminaire du complexe (68)

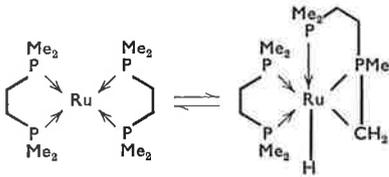


On observe une même dissociation préalable avec  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_3$  et  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_4$ . Le complexe anionique  $\text{NaIr}(\text{CO})_3\text{P}\Phi_3$  réagit avec  $\text{MeI}$  en présence de triphénylphosphine pour donner  $\text{IrMe}(\text{CO})_2(\text{P}\Phi_3)_2$  (69).

La stéréochimie dynamique de l'addition oxydante des halogénures optiquement actifs  $\Phi\text{CHClCF}_3$ ,  $\Phi\text{CHCH}_3\text{COCl}$  (70a) et  $\Phi\text{CHClI}$  (70b) sur les complexes du palladium (0) a été étudiée récemment. Il y a inversion de configuration sur l'atome de carbone par un mécanisme non radicalaire.

### 1.2.2.5. Rupture de liaison carbone-hydrogène par addition oxydante

Cette possibilité a été signalée plus haut pour les complexes  $d^8$ , particulièrement réactifs, de Ir<sup>I</sup>. Le premier exemple d'une telle rupture avait été signalé par Chatt (71) dans la transformation tautomérique d'un complexe du Ru<sup>0</sup> en complexe du Ru<sup>II</sup> :



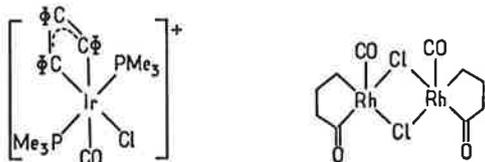
En fait, on vient de démontrer que la structure primitivement proposée par Chatt était incorrecte. L'addition oxydante, avec rupture de la liaison PCH<sub>2</sub> — H est bien effective sur le ruthénium, mais elle est intermoléculaire (72).

La formation de la liaison  $\sigma$  métal-aryle par « activation » d'une liaison C — H a été étudiée plus haut dans le cas de l'*ortho*-métallation.

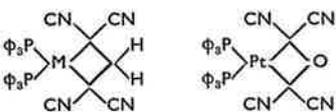
On a signalé également la formation de  $\eta$ -Cp<sup>2</sup>W(H)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> par addition du benzène sur l'intermédiaire tungstocène formé par irradiation photochimique de  $\eta$ -Cp<sup>2</sup>WH<sub>2</sub> (73).

### 1.2.2.6. Rupture de liaison C — C et de liaison C — Si par addition oxydante

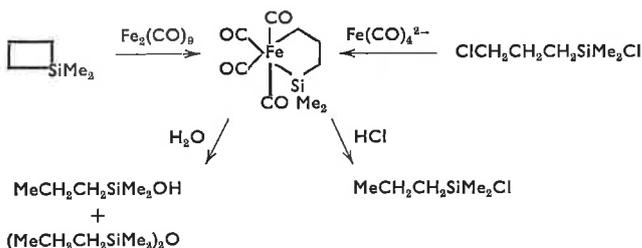
Les exemples de ces ruptures sont beaucoup plus rares. Ils intéressent exclusivement la rupture de cycles tendus : le cation triphénylcyclopropényle réagit avec IrCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le cyclopropane se combine à [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec ouverture du cycle pour donner les deux complexes suivants (74, 75) :



Les complexes M(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (M = Pd ou Pt) réagissent avec le tétracyano-1,1,2,2 cyclopropane et Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> additionne l'oxyde de tétracyanoéthylène pour donner les deux métallocycles (76) :



Nous étudierons ultérieurement le cas particulier de la rupture de l'un des cycles « cyclobutane » du cubane sous l'influence de [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Le diméthyl-1,1 sila-1 cyclobutane, qui présente également les propriétés d'un cycle tendu s'additionne à Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> pour donner un chélate complexe. La structure de ce chélate a été établie par analyse spectroscopique, par synthèse univoque et par l'étude de ses produits de dégradation (77) :



### 1.2.2.7. Exemples divers d'addition oxydante

Un nouveau type d'addition oxydante a été observé dans la chimie des carboranes (78) : le closo-carborane B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>Me-1,8 subit une extension de cycle sous l'action de systèmes  $d^{10}$ . Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre consacré aux métallocarboranes. Parmi les autres exemples récents d'addition oxydante, on a étudié : l'addition des organomercuriques aux complexes de Pt(0) (79) et l'addition de RX aux dialcoylaurates (80) :



l'addition du trithiocarbonate d'éthylène à Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (81) et l'addition des halogénures d'acides à des complexes  $d^2$  qui s'accompagne de l'élimination de deux ligands CO (82) :



Enfin, bien que les réactions correspondantes n'entraînent pas la

création de liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition, nous signalerons également comme exemples spécifiques :

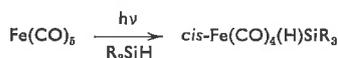
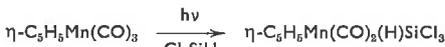
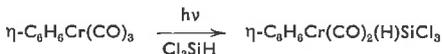
— les additions aux complexes du titane (III) ( $d^1 \rightarrow d^0$ ) :



— l'addition de l'azobenzène au « vanadocène » ( $d^3 \rightarrow d^1$ ) :



— des additions oxydantes consécutives à une activation photochimique ( $d^6 \rightarrow d^4$  et  $d^8 \rightarrow d^6$ ) (85) :



— l'addition oxydante intramoléculaire d'une liaison bore-hydrogène d'une carboranylphosphine sur l'iridium (86) qui est l'analogue de l'addition oxydante de la liaison C — H des phénylphosphines coordonnées.

Par ailleurs, on a mis en évidence un accroissement de réactivité de l'iridium dans les complexes *trans*-IrCl(CO){PMe<sub>2</sub>(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> par interaction entre le groupe *o*-méthoxy et le métal (87).

### 1.2.2.8. Addition oxydante sans dissociation de la molécule AB en deux fragments

Dans les exemples précédents, la molécule AB était scindée en deux fragments. Certains auteurs (88, 89) classent également parmi les additions oxydantes les réactions d'addition des oléfines et des alcynes aux complexes  $d^8$  et  $d^{10}$ .

On admet généralement que la meilleure description de la liaison dans de tels complexes est celle de Dewar, Chatt et Duncanson (90). La liaison métal-oléfine résulte d'un double échange simultané d'électrons : un transfert  $\sigma$  du ligand vers le métal et une rétrocoordination  $\pi$  du métal vers le ligand.

Mais il y a en général allongement de la distance carbone-carbone et la configuration de l'éthylène coordonné s'écarte sensiblement de la planéité. Ces caractéristiques rappellent évidemment celles d'une « hybridation »  $sp^3$ .

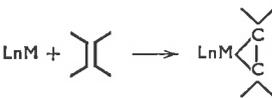
D'autre part, des études de RMN du proton dans les complexes Pt(acac)X(oléfine) (acac. = acétylacétionate) suggèrent que le « pourcentage d'hybridation  $sp^3$  » du carbone est relativement important (91) et on arrive à des conclusions identiques par analyse des spectres de <sup>13</sup>C de complexes du Pt<sup>0</sup> et du Rh<sup>I</sup> (92, 93).

Enfin, les spectres de RMN de <sup>19</sup>F du complexe



s'interprètent bien dans l'hypothèse de la formation d'un cycle du type métal-cyclopropane à liaison  $\sigma$  pour l'ensemble Rh-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, et il en est de même pour les complexes du type M(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)L<sub>2</sub> (M = Ni ou Pt) de l'hexafluoropropène (95) et pour les dérivés de fluoro-oléfines dissymétriques (96).

Il n'est donc pas déraisonnable d'admettre que la formation de certains complexes oléfiniques correspond sensiblement à une réaction d'addition oxydante :

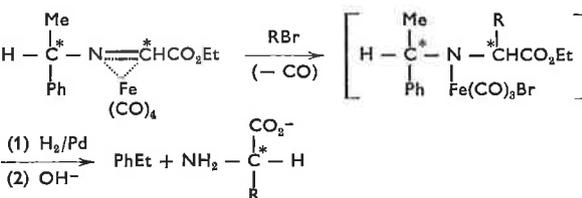


L'étude des complexes oléfiniques et acétyléniques des métaux de transition a fait l'objet de plusieurs mises au point (97, 98).

### 1.2.2.9. Addition oxydante et mécanismes réactionnels

Nous indiquerons plus loin un exemple d'insertion d'une réaction d'addition oxydante dans la boucle d'un cycle catalytique, et nous signalerons, dans une prochaine partie, le rôle des additions oxydantes lors de la catalyse des réactions de cycloaddition et des réactions « interdites » par les règles de symétrie.

Une voie d'accès à des acides  $\alpha$ -aminés optiquement actifs décrite récemment (99) utilise l'addition de dérivés halogénés à des complexes de Fe<sup>0</sup>, et on peut considérer que le premier stade s'apparente à une addition oxydante :



On a montré (100) par une étude RMN utilisant  $^{31}\text{P}$  que le mécanisme d'hydrogénation des oléfines par le catalyseur de Wilkinson, débute par les deux équilibres suivants, dont l'un est une addition oxydante de  $\text{H}_2$  :



Une addition oxydante intervient également au premier stade d'une méthode récente de formation des liaisons C — C (101).

### 1.2.3. Réactions d'insertion dans les liaisons $\sigma$ carbone-métal de transition

De nombreuses molécules insaturées s'insèrent dans la liaison M — X d'un complexe  $\text{LnMX}$ , selon le bilan global :



Le premier exemple d'insertion semble avoir été donné par Berthelot dès 1869 :  $\text{SbCl}_5 + 2 \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{Sb}(\text{CH} = \text{CHCl})_2$ . Pour ce qui concerne les métaux de transition, les résultats les plus nombreux concernent l'insertion de CO :



Mais la réaction a été observée pour de nombreuses molécules insaturées ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , NO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , oléfines, allènes,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , RNC,  $\text{GeX}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ) et pour différents types de liaisons (M — H, M — C, M — X, M — O, M — M).

Certaines réactions sont réversibles, en particulier celle de CO, mais la plupart sont irréversibles.

Il est important de noter que le qualificatif d'insertion n'implique pas nécessairement une conséquence structurale, en ce sens que le nouveau ligand — (YZ) — X n'occupera pas, en général, le site de coordination primitivement occupé par X.

La molécule insérée n'est d'ailleurs pas nécessairement un réactif externe, et on connaît de nombreux cas d'insertion d'un ligand primitivement lié sur le métal, sous l'influence d'un ligand externe d'espèce différente :



Certains complexes réagissent avec une grande variété de ligands  $\text{L}'$ . D'autres sont plus sélectifs. Enfin, certains ligands  $\text{L}'$  ( $\text{SO}_2$  et  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ) s'insèrent eux-mêmes dans la liaison M — R au lieu de conduire à des dérivés acylés :



Le terme « réaction d'insertion » définit donc uniquement un bilan global répondant aux critères définis plus haut (paragraphe 1.2.1), et ne sous-entend nullement un mécanisme unique.

L'exemple sans doute le mieux étudié concerne l'insertion du CO. Dans ce cas, la nature intramoléculaire de la réaction s'appuie sur des critères indiscutables :

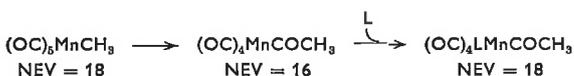
La molécule de CO qui forme le nouveau ligand COR ne provient pas d'un apport externe, mais de l'un des CO primitivement coordonnés :



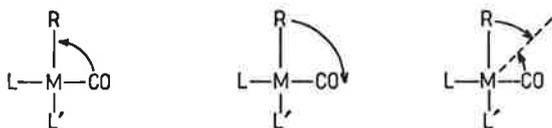
La réaction peut être provoquée par un ligand différent du CO :



Il y a donc insertion puis association d'une base de Lewis



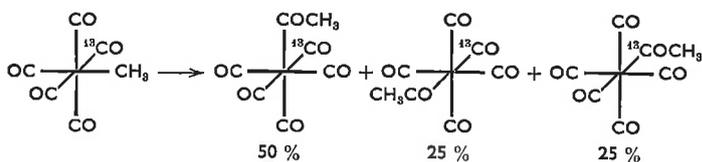
Plusieurs hypothèses ont été avancées pour rendre compte du mécanisme intramoléculaire. Deux hypothèses extrêmes laissent momentanément un site vacant : l'insertion de l'un des carbonyles entre le métal et le groupe alcoyle et la migration du méthyle sur l'un des carbonyles non situé en *trans*. Une hypothèse intermédiaire suppose une migration simultanée de CO et de R selon un « mécanisme coopératif » :



insertion du CO      migration de R      mécanisme coopératif.

Noack et Calderazzo (102) ont montré que l'insertion de CO dans la liaison M —  $\text{CH}_3$  de  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_3$  se faisait par migration *cis* de R.

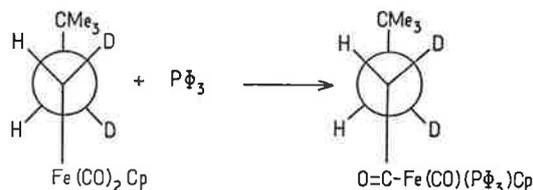
En effet, la répartition des différentes espèces obtenues par action de CO normal sur *cis*- $(\text{OC})_5\text{MnCH}_3({}^{13}\text{CO})$  donne :



Une insertion par déplacement de CO ne donnerait pas de composé *trans* ( ${}^{13}\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), mais conduirait à un mélange de composé *cis* et de  $(\text{OC})_5\text{Mn}^{13}\text{COCH}_3$  dans un rapport 3/1.

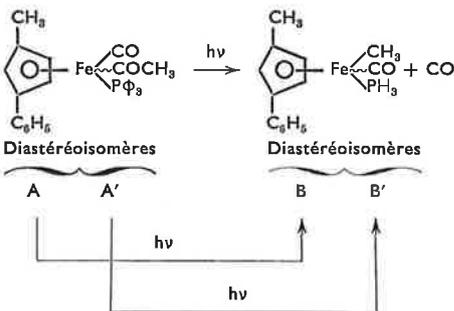
Cette conclusion est d'ailleurs confirmée, compte tenu du principe de microréversibilité, par l'analyse des produits de décarbonylation de *cis*- $(\text{OC})_4\text{MnCOCH}_3({}^{13}\text{CO})$ .

Le mécanisme coopératif a été invoqué pour interpréter l'insertion de CO dans des complexes de l'iridium  $(\text{OC})_2\text{IrCl}_2\text{EtL}$  ( $\text{L} = \text{AsRR}'_2$ ) (103). Une description complète de la stéréochimie de l'insertion de CO et de la réaction inverse de décarbonylation exige évidemment la connaissance des changements configurationnels sur le carbone en  $\alpha$  et sur le métal. La réaction de carbonylation opère avec rétention sur le carbone  $\alpha$  (104).

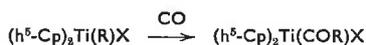


Il en va de même pour la décarbonylation.

D'autre part, Wojcicki et coll. (105) ont établi récemment que la décarbonylation photochimique suit également une voie hautement stéréospécifique au niveau de l'atome métallique :



Une mise au point (106) a rassemblé les données connues jusqu'en 1973 sur le mécanisme et la cinétique des réactions d'insertion du CO (rôle du solvant, effet du groupe entrant, effet des autres ligands, évolution à l'intérieur d'une triade, comparaison de divers systèmes) et de décarbonylation (thermique, photochimique et chimique). Depuis cette date, on a réussi la première insertion de CO dans une liaison titane-carbone (107) :



Une autre mise au point (1974) (108) a été consacrée à l'insertion de  $\text{SO}_2$  et de diverses molécules (tétracyanoéthylène, isocyanates,  $\text{SO}_3$ , NO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ ). L'insertion de  $\text{SO}_2$ , qui peut être inter ou intramoléculaire, peut conduire à différentes

espèces (en particulier aux S-sulfonates  $\text{M} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{R}$  et aux O-sulfonates  $\text{M} - \text{O} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{R}$ ) et elle peut se faire au niveau des liaisons

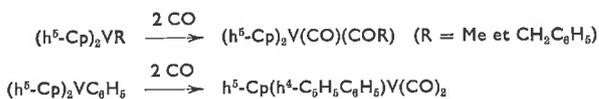
métal-allyle, métal-propargyle (109), métal-cyclopropyle et métal-cyclopropylméthyle.

On sait par ailleurs que de nombreuses réactions d'hydrogénation ou de polymérisation d'alcane ou d'alcynes catalysées par les métaux de transition font intervenir vraisemblablement une coordination initiale de la molécule insaturée, puis une réaction d'insertion dans une liaison M — H ou M — C.

On a montré à ce sujet que l'insertion de l'acétylène dans la liaison platine-carbone présentait les caractéristiques d'une réaction radicalaire (110).

Signalons enfin que certaines réactions d'insertion s'accompagnent d'une augmentation du nombre de coordination ou sont suivies de

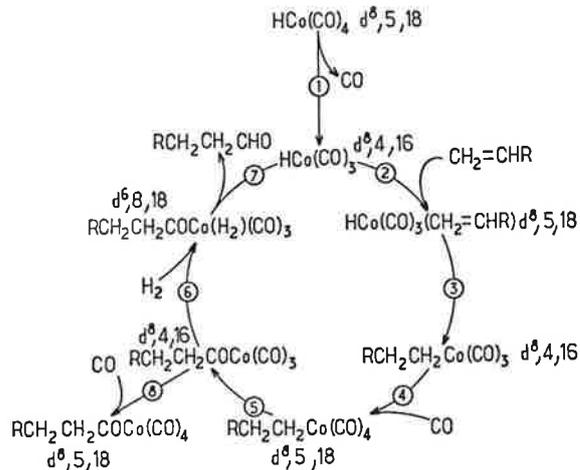
migration d'un reste phényle primitivement lié au métal sur un cyclopentadiényle  $\pi$ -lié (111) :



#### 1.2.4. Exemple de cycle catalytique

Les réactions élémentaires qui interviennent lors d'un processus de catalyse homogène par les complexes organométalliques, ne sont autres que celles indiquées dans le tableau 1. La seule particularité du processus catalytique est l'enchaînement cohérent de ces réactions pour former une « boucle ».

Nous donnons ici le schéma simplifié proposé par Tolman (46) pour décrire l'hydroformylation des oléfines par  $HCo(CO)_4$  (112).



Ce schéma donne, pour chaque complexe intermédiaire, la configuration électronique, le nombre de coordination (NC) et le nombre d'électrons de valence (NEV).

Chacune des étapes individuelles met en jeu un type de réaction bien définie :

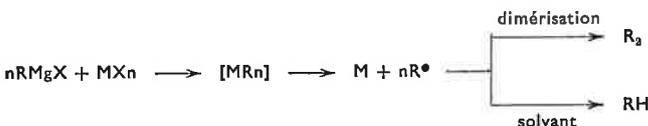
- (1) Dissociation d'un ligand base de Lewis;
- (2) Association d'un ligand base de Lewis (oléfine) donnant un complexe hydruro-oléfinique;
- (3) Insertion de l'oléfine conduisant à un alcoylcobalt;
- (4) Association d'un ligand base de Lewis (CO);
- (5) Insertion de CO conduisant à un acyl-cobalt;
- (6) Addition oxydante de  $H_2$  avec formation d'un dihydruro-acyl-cobalt;
- (7) Élimination réductrice de l'aldéhyde synthétisé et régénération de  $HCo(CO)_3$ .

L'étape (8) qui donne un complexe ( $d^8$ ; 5; 18) n'appartient pas au cycle catalytique.

#### 1.3. Stabilité de la liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

Les échecs des premières tentatives pour atteindre des composés organométalliques des métaux de transition par action des sels correspondants sur les réactifs de Grignard, ont été attribués à la faible « stabilité » de la liaison carbone-métal.

On a tout d'abord considéré que cette instabilité était due à une labilité intrinsèque de cette liaison, et que le chemin de la décomposition empruntait un mécanisme homolytique (113) :



En fait, la notion de « stabilité » recouvre ici, comme il arrive bien souvent dans divers domaines de la chimie, l'inaptitude de l'expérimentateur à maîtriser les conditions requises pour isoler et caractériser le produit ! L'expérimentateur a la tendance naturelle à considérer qu'un représentant d'une série est instable si les méthodes habituelles d'isolement échouent dans ce cas particulier. De plus, il est clair qu'on ne fait souvent pas la distinction entre la stabilité thermique et la stabilité vis-à-vis des réactifs courants (stabilité à l'oxydation ou à l'hydrolyse). Enfin, il est important de différencier les aspects thermodynamiques et les aspects cinétiques de la stabilité.

Malgré l'énorme développement de la chimie organométallique au cours des deux dernières décennies, on est surpris de constater que les études systématiques sur les processus de rupture sont encore peu nombreuses. Toutefois, on a pu dégager un certain nombre de données.

Tout d'abord, l'instabilité de la liaison métal-carbone est d'origine cinétique plutôt que thermodynamique.

Il existe certes relativement peu de mesures d'énergies de liaison carbone-métal de transition, et ces mesures sont essentiellement relatives à des complexes ayant des ligands  $\pi$  (pour les composés  $(h^5-Cp)_2TiR_2$ , on a trouvé respectivement 250  $KJmol^{-1}$  pour  $Ti-CH_3$ , et 350  $KJmol^{-1}$  pour  $Ti-C_6H_5$ ) (114).

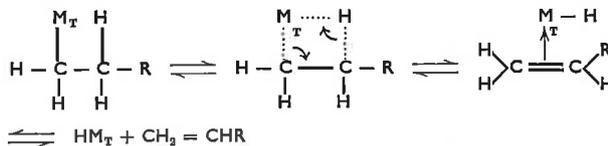
Mais l'analyse critique d'un ensemble cohérent de données expérimentales conduit à penser que la raison principale de l'instabilité des liaisons métal-carbone est d'origine cinétique. Cette instabilité traduit le fait qu'un ou plusieurs processus de décomposition ne nécessitent qu'une faible énergie d'activation.

La rupture de la liaison métal-carbone peut se faire par un mécanisme uni ou bimoléculaire. Le premier correspond aux réactions de migration sur le métal d'un substituant de la chaîne alcoyle (H en général) ( $\alpha$  ou  $\beta$ -élimination) ou à l'homolyse de la liaison  $M-C$ . Cette dernière, exceptionnelle avec les métaux de transition, a été proposée dans le cas de  $(Me_3SiCH_2Cu)_n$  (115).

Un exemple de mécanisme bimoléculaire est fourni par l'élimination binucléaire (116).

Des exemples d'élimination réversible d'un hydrogène en  $\alpha$  ont été signalés en 1974 pour des complexes du tungstène (117), du cobalt et du rhodium (157).

Mais le processus le plus classique de décomposition est la  $\beta$ -élimination :



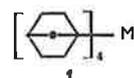
La réaction  $HM_T$  inverse, qui représente l'insertion d'une oléfine dans une liaison  $HM_T$  a une grande importance dans les processus catalytiques. La réaction évolue vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe oléfinique.

Lorsque l'hydrogène a été transféré au métal, une étape ultérieure peut conduire au métal, à de l'hydrogène et à l'hydrogénation de l'oléfine.

Or, pour toutes les structures où ce transfert est impossible, on observe effectivement un accroissement de la stabilité :

Ainsi, les dérivés méthylés et les dérivés benzylés sont plus stables que leurs homologues éthylés ; (v.g.  $Ti(CH_2C_6H_5)_4$  et  $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ ) (118). D'une manière plus générale, Wilkinson (119) a développé l'idée que la stabilité thermique d'un métal-alcoyle du type  $M-CH_2-XHR$  augmentera si X ne peut pas former de liaison double avec le C (ce qui empêche la formation d'oléfine), ou si le carbone en  $\beta$  de la chaîne alcoyle porte des groupes qui ne peuvent migrer sur le  $M_T$  aussi facilement que H.

C'est ainsi que les exemples les plus caractéristiques d'accroissement de stabilité sont relatifs aux structures  $M(CH_2CMe_3)_4$  (120),  $M(CH_2SiMe_3)_4$  (121, 122, 123),  $M(CH_2SnMe_3)_n$  (119), aux structures dérivées des hydrocarbures pontés du type 1 (124), et à certains carboranes (125).



$M = Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe \text{ ou } Co$

On remarquera que les dérivés pontés ont une structure qui les rend inertes vis-à-vis de la  $\beta$ -élimination, de la substitution nucléophile et de l'homolyse.

L'influence de la structure du groupe alcoyle lié au métal a été mise nettement en évidence dans une étude systématique sur la vitesse de décomposition des dialcoylmanganèses dans le THF (126).

Si on remarque que la migration de l'hydrogène porté par le carbone  $\beta$  nécessite un site de coordination vacant sur le métal, il apparaît qu'un moyen de stabiliser le complexe alcoyle consistera à entourer M de coordinaats suffisamment fortement liés et nombreux pour entraver ce processus de décomposition.

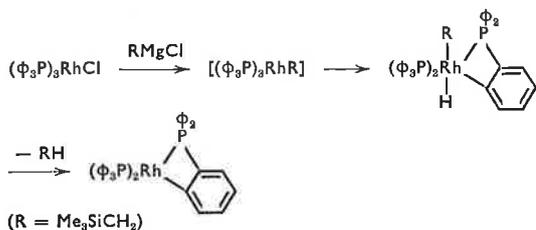
A ce sujet, il semble maintenant que la théorie de Chatt et Shaw (127) selon laquelle des ligands  $\pi$ -accepteurs (phosphines tertiaires, CO, cyclopentadiényles...) auraient un effet électronique décisif de stabilisation des complexes  $\sigma M_T-C$  doit être repensée. En effet, de nombreux métaux alcoyles homoleptiques (115) ( $MR_n$ ) ont été isolés, et ces composés n'apparaissent pas moins stables que leurs homologues hétéroleptiques contenant des phosphines par exemple. De même, un bas degré d'oxydation de  $M_T$ , précisément favorisé par les ligands  $\pi$ -accepteurs, n'est pas toujours indispensable, et des complexes alcoyles homoleptiques stables (sans « ligand stabilisateur ») ont été obtenus pour des métaux de transition à haut degré d'oxydation (115).

Il est donc clair que les ligands entourant  $M_T$ , qu'ils soient ou non  $\pi$ -accepteurs, ont essentiellement comme rôle de bloquer les sites de coordination et élèvent ainsi considérablement l'énergie d'activation des processus de décomposition inter ou intramoléculaire.

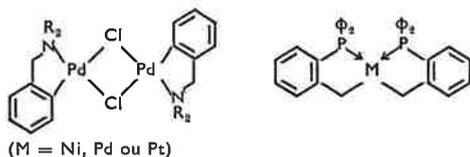
Par exemple,  $Ti(CH_3)_4$ , qui se décompose en dessous de  $0^\circ$ , donne

avec la bipyridine un composé d'addition stable jusqu'à 30° (128). De même, la liaison Co — C est stable dans les complexes du type de la vitamine B<sub>12</sub>, par exemple dans les cobaloximes. Le rôle singulier du groupe cyclopentadiényle lui-même est sans doute essentiellement la conséquence de son aptitude à bloquer trois sites de coordination. Les ligands volumineux empêcheront également l'attaque par d'autres molécules.

Mais une trop grande gêne stérique dans la sphère de coordination du métal risque d'entraîner parallèlement une déstabilisation thermodynamique et la stabilité optimale est sans doute le fruit d'un compromis. Nous citerons, à l'appui de cette affirmation, le cas du ligand Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>. Le groupe Me<sub>3</sub>Si joue en général le rôle de « stabilisateur », et, pourtant, dans l'action de (Φ<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl sur Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>MgCl (129), il y a, en fin de réaction, rupture de la liaison carbone-M<sub>T</sub> :



La stabilité de la liaison M<sub>T</sub> — C est encore accrue si, à l'impossibilité d'une β-élimination, s'ajoute une chélation. C'est en particulier le cas des structures suivantes (130) :



Signalons enfin que, si l'on peut parfois corréler longueurs de liaison (obtenues par rayons X) et forces de liaison, par exemple dans le cas de liaisons C — C, il faut se garder de généraliser cette corrélation aux liaisons σM — C, et plus encore de vouloir à tout prix relier la stabilité thermique des complexes aux longueurs de liaison (131, 132). Pour expliquer que les composés perfluorés tels que Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> et η-Cp<sub>2</sub>TiClC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> sont plus stables thermiquement que leurs homologues hydrogénés, on a tout d'abord suggéré que le caractère électro-négatif du fluor entraînait une augmentation de l'ordre de la liaison M<sub>T</sub> — C par retour π du métal vers le carbone. Ceci a été critiqué récemment à la suite d'études théoriques comparatives des complexes X<sub>3</sub>CM(CO)<sub>5</sub> (X = H ou F) (133) : le groupe CF<sub>3</sub> ne peut être considéré comme un bon accepteur π et c'est le transfert électronique σ que modifient principalement les atomes de fluor.

#### Réactions diverses de rupture de la liaison M<sub>T</sub> — C

Un examen critique des résultats connus montre clairement que les possibilités de rupture de la liaison M<sub>T</sub> — C sont multiples.

Ainsi, par exemple, MeTiCl<sub>3</sub> se décompose selon au moins quatre processus (134), avec formation de CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, et il y a auto-catalyse par des composés du titane de valence inférieure, formés au cours de la décomposition. Il est important de signaler que le méthane formé ne porte pas de deutérium si la réaction de décomposition est conduite en présence d'hydrocarbures saturés deutériés. L'atome d'hydrogène nécessaire à la formation du méthane à partir du radical méthyle est donc extrait d'un autre groupe méthyle par un processus qui n'est pas l'extraction d'un H par un radical méthyle. Par contre, la décomposition de MeTiCl<sub>3</sub> en présence de toluène deutérié, ou en présence d'éthers deutériés aptes à se coordiner sur le métal, conduit à une incorporation partielle du deutérium dans le méthane (113).

Mais on ne sait pas si, dans ce dernier cas, le mécanisme de la formation de CH<sub>3</sub>D implique un transfert d'un atome de deutérium en β de l'éther vers le métal (suivi d'élimination réductrice) ou si l'homolyse de la liaison titane-carbone génère un radical apte à extraire un atome de deutérium de l'éther (113).

La décomposition de Me<sub>4</sub>Ti donne essentiellement du méthane et celle du dérivé perdeutéié dans l'hexane conduit à un peu de CD<sub>3</sub>H (135).

Les réactions de décomposition des structures η-Cp<sub>2</sub>TiRCl apparaissent également complexes et controversées (136) (137).

Une autre série particulièrement étudiée est celle des complexes du chrome (III) des types RCrCl<sub>2</sub>·3S et R<sub>3</sub>Cr·3S (S = solvant) (138). Plusieurs mécanismes de décomposition interviennent également dans cette série : on obtient RH, des quantités variables d'oléfine pour les structures qui portent un H en β et des produits de duplication R<sub>2</sub>.

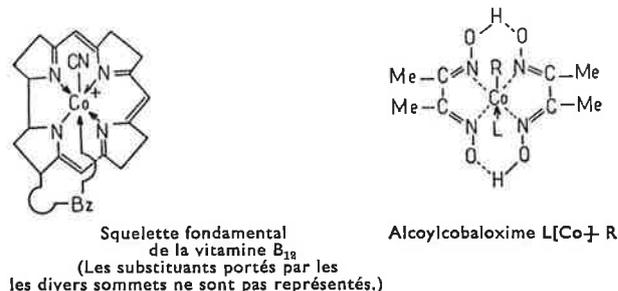
Le complexe Me<sub>2</sub>FeBipy<sub>2</sub> (Bipy = bipyridyl) donne CH<sub>4</sub>, alors que l'analogue éthylyl donne des quantités variables d'alcane et d'oléfine (139, 140).

Les complexes R<sub>2</sub>NiBipy (R = Et, nPr) donnent des quantités sensiblement équivalentes d'alcane et d'oléfines, mais les complexes R<sub>2</sub>NiBipy (oléfine) conduisent à l'hydrocarbure R<sub>2</sub> si l'oléfine coordonnée présente

un caractère électro-négatif. R<sub>2</sub>Ni(PΦ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = nPr et nBu) élimine essentiellement l'oléfine (141).

Le mécanisme de la décomposition de Bu<sub>2</sub>Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été étudié en détail (142). Il semble que la réaction comporte la dissociation d'un ligand phosphine et l'élimination de butène-1 avec formation d'un complexe oléfine-hydrindobutyle, puis perte d'oléfine et élimination réductrice de butane conduisant à un complexe du platine (0). Toutes ces données, et en particulier les variations observées dans les proportions d'alcane, d'oléfines, et de produits de duplication formés dans les différents cas, montrent à l'évidence que la rupture de la liaison C — M peut suivre plusieurs processus.

L'étude de la rupture de la liaison cobalt-carbone présente un intérêt tout particulier. Cette liaison existe en effet dans les molécules du type de la vitamine B<sub>12</sub> et dans les cobaloximes. La vitamine B<sub>12</sub> est un corrinoidé \* complexe dérivé du cobalt. Les cobaloximes sont des complexes « modèles » qui présentent de nombreuses analogies de comportement avec celui des corrinoides. Nous schématiserons les alcoylcobaloximes par [Co]-R.

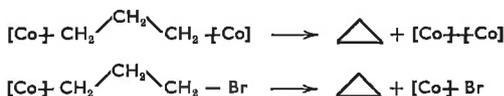


Les alcoylcobaloximes sont, sans doute, les composés organo-métalliques les plus stables dérivés des métaux de transition. Ces composés restent inaltérés jusque vers 200°, et montrent une résistance remarquable aux bases et aux acides.

Toutefois, la liaison cobalt-carbone peut être rompue par voie thermique, à haute température, par photochimie, et sous l'action de divers réactifs chimiques, en particulier sous l'influence des nucléophiles (143).

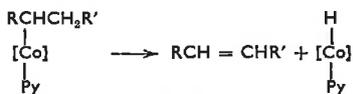
Les produits de décomposition de la méthylcobaloxime sont très diversifiés : CH<sub>4</sub> (décomposition thermique ou hydrogénation); CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (décomposition photochimique anaérobie); CH<sub>2</sub>O (décomposition en présence de benzène); CH<sub>3</sub>N (sous l'action des nucléophiles N<sup>-</sup> tels que NR<sub>2</sub><sup>-</sup>, SR<sup>-</sup> et CN<sup>-</sup>).

La décomposition thermique des méthylcobaloximes donne essentiellement du méthane et des traces d'éthane, mais les autres alcoylcobaloximes donnent des oléfines et de faibles quantités de paraffines. La cobaloxime binucléaire et la bromo-3 (n-propyl) cobaloxime donnent du cyclopropane :

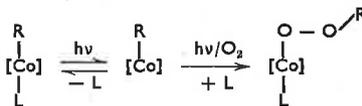


Les produits de la rupture photochimique de la liaison Co — C sont des radicaux dont l'évolution ultérieure dépend de divers facteurs. Dans l'eau, et en conditions d'anaérobie, la méthylcobaloxime donne un mélange de méthane et d'éthane, mais l'éthylcobaloxime donne surtout de l'éthylène. Dans le benzène, les radicaux méthyles de la méthylcobaloxime réagissent sur le solvant et conduisent au toluène. Dans l'eau, en présence d'oxygène, on obtient du formol.

La thermolyse et la photolyse, en l'absence d'oxygène, des alcoylcobaloximes du type Py[Co]CHRCH<sub>2</sub>R' s'effectuent selon une réaction de β-élimination (144). On obtient le dérivé éthylénique et l'hydruide de cobaloxime :



L'insertion photoinduite de l'oxygène dans la liaison Co — C a lieu sur un complexe pentacoordiné, obtenu par rupture photolytique de la liaison cobalt-base des alcoylcobaloximes (145). Cette liaison se reforme aussitôt après l'insertion d'oxygène pour donner l'alcoylpéroxy-cobaloxime :



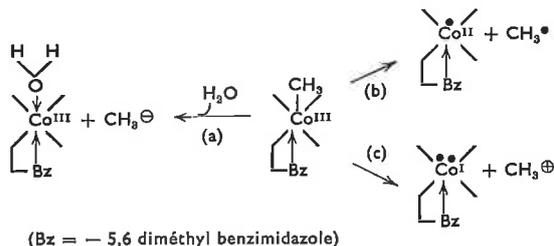
\* Le noyau corrine est le système fermé constitué par quatre noyaux pyrrole reliés entre eux par trois ponts CH tel qu'il apparaît dans le squelette représenté ici. Dans la vitamine B<sub>12</sub>, quatre sites de coordination sont occupés par les quatre atomes d'azote du noyau corrine ; les deux autres sites sont occupés l'un par un groupe CN, l'autre par un reste diméthyl-5,6 benzimidazole (Bz).

La réaction avec l'ion  $\text{CN}^\ominus$  est très lente, et on doit utiliser un grand excès de réactif. Les nucléophiles faibles ( $\text{I}^\ominus$ ,  $\text{SCN}^\ominus$ ,  $\text{N}_3^\ominus$ ) sont sans action, et il en est de même pour le méthyllithium.

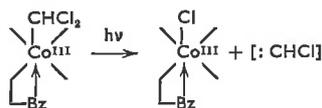
L'introduction d'un substituant électro-négatif en position  $\alpha$  d'une alcoylcobaloxime modifie peu les propriétés. Elle accroît seulement la facilité de la rupture par les agents réducteurs. Par contre, l'introduction d'un substituant électro-négatif en  $\beta$  entraîne une sensibilité accrue aux agents alcalins.

La rupture de la liaison  $\text{Co}-\text{C}$ , sous l'influence des halogènes, entraîne une inversion au carbone : cette stéréochimie a été étudiée sur un complexe optiquement actif et dans la bromation de la *cis*-bromo-4 cyclohexylcobaloxime. Dans ce dernier cas, on obtient 14% de *trans*-dibromo-1,4 cyclohexane et un peu de bromure de cyclohexyle, mais on ne décèle pas de dérivé *cis*-dibromé (146).

L'étude du mécanisme de la rupture de la liaison carbone-métal dans les cobalamines (dérivés alcoylés du type de la vitamine  $\text{B}_{12}$ ) présente un intérêt en biochimie et dans la chimie de l'environnement. Wood (147, 148) a indiqué que les méthylcorrinoides pouvaient transférer leur groupe méthyle par au moins trois mécanismes (a, b et c) :



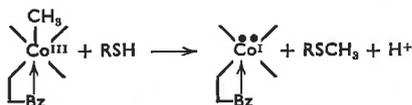
Par photolyse, en conditions d'anaérobiose, on observe une rupture homolytique et formation de  $\text{CH}_3^\bullet$ . Mais si on irradie dans les mêmes conditions les dichlorométhylcorrinoides, on obtient un monochlorocarbène singulet (149) :



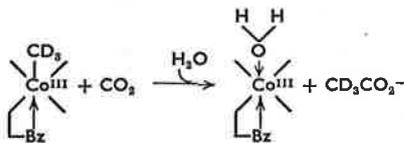
Dans les systèmes biologiques, les méthylcorrinoides fonctionnent comme coenzymes dans la biosynthèse du méthane, de la méthionine et dans la synthèse totale de l'acide acétique à partir de deux molécules de  $\text{CO}_2$ .

Dans la synthèse du méthane,  $\text{CH}_4$  n'est pas formé par réduction directe de la liaison  $\text{Co}-\text{C}$  comme il avait été supposé primitivement par Schrauzer (150). Il y a d'abord transfert du méthyle de la vitamine  $\text{B}_{12}$  à un coenzyme et réduction du groupe méthyle de ce deuxième enzyme (147).

Dans la synthèse de la méthionine, le groupe méthyle serait transféré à partir du cobalt sous forme de  $\text{CH}_3^\bullet$  (151).



Enfin, le mécanisme de la synthèse de l'acide acétique, étudié à partir d'un composé deutérié, évoluerait par l'intermédiaire d'un carbanion (147).



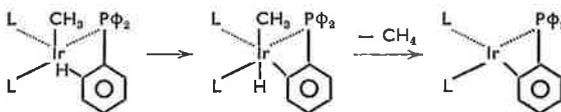
Wood a montré d'autre part (152) que la méthylcobalamine et que les systèmes enzymatiques générateurs de méthane réagissaient sur les ions  $\text{Hg}^{2+}$  en donnant  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , et il a précisé récemment les mécanismes de la formation de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (147).

Cette réaction a une importance certaine dans la biosynthèse de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  par les microorganismes qui vivent dans les sédiments des lacs, des rivières et de la mer. Ces recherches sont liées étroitement aux problèmes de la pollution par le mercure : on sait en effet que le drame de Minamata (Japon) avait pour origine un catalyseur mercuriel utilisé par l'usine de la Chisso. Le mercure, rejeté par l'usine, s'accumulait dans la baie de Minamata, protégée contre les courants du Pacifique, et subissait dans la baie une transformation chimique qui le rendait assimilable par les organismes primitifs du milieu marin. Ceux-ci servaient de nourriture aux poissons qui constituaient l'aliment essentiel des pêcheurs.

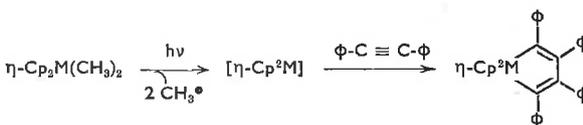
La multiplicité des mécanismes pouvant intervenir lors d'une rupture métal-carbone est enfin illustrée par divers autres résultats : L'addition oxydante de  $\text{RX}$  à des systèmes  $d^8$  ou  $d^{10}$  a été envisagée soit comme un processus  $\text{SN}_2$  dans lequel le métal joue le rôle de

nucléophile, soit comme une addition concertée à trois centres, soit comme un processus radicalaire. Bradley et coll. (153) ont donné des arguments convaincants à l'appui du processus radicalaire et ce résultat suggère, conformément au principe de micro-réversibilité, que l'élimination réductrice (l'un des modes possibles de décomposition) peut, dans certains cas, entraîner la formation de radicaux. Dans certains systèmes, la rupture oxydante de la liaison  $\text{M}-\text{C}$  opère avec inversion de configuration sur le carbone  $\alpha$ . Le processus de cette réaction comporte une oxydation initiale du métal puis une attaque nucléophile sur le carbone  $\alpha$ , probablement par un ion halogénure (154).

Le complexe  $(\text{P}\Phi_3)_3\text{IrMe}$  perd du méthane pour conduire au composé orthométallé  $(\text{P}\Phi_3)_2\text{IrC}_6\text{H}_4\text{P}\Phi_2$ . La réaction comprend vraisemblablement deux étapes : une addition oxydante de la liaison H-orthoaryl au métal monovalent, pour donner les dérivés trivalents, puis une élimination de méthane, et les deux étapes sont probablement concertées (155).



La décomposition photochimique des dérivés diméthylés du titano-cène, du zirconocène et de l'hafnocène est une rupture homolytique :



Le produit de décomposition  $[\eta\text{-Cp}^2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) se condense avec le diphenylacétylène pour conduire aux métallocycles correspondants (156).

Nous remercions MM. R. Guilard et C. Moise qui ont bien voulu relire et critiquer le manuscrit.

## Bibliographie

- (1) G. W. Parshall et J. J. Mrowca, *Adv. in Organometal. Chem.*, 1968, Vol. 7, p. 157 à 209.
- (2) M. Green, *M.T.P. Int. Rev. of Science*, 1972, Vol. 6, Part. 2, Butterworths University Park Press, p. 171 à 226.
- (3) R. J. Cross et R. Wardle, *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), 840.
- (4) C. Santini-Scampucci et J. G. Riess, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 73, C 13.
- (5) M. R. Collier, M. F. Lappert et M. M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, C 36.
- (6) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland et G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1369.
- (7) F. Huq et coll., *Chem. Comm.*, 1971, p. 1079 et 1477.
- (8) G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3738; 1967, 89, 1999.
- (9) E. L. Muetterties et F. J. Hirsekorn, *Chem. Comm.*, 1973, p. 683.
- (10) R. E. Dessy, R. L. Pohl et R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5121.
- (11) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4313.
- (12) R. B. King et M. B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 1964, 2, 15.
- (13) P. W. Jolly, M. I. Bruce et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5830.
- (14) M. Green, A. T. Aunton-Rigby et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1968, A, 2762.
- (15) J. M. Burlitch et S. W. Ulmer, *J. Organometal. Chem.*, 1969, 19, P 21.
- (16) M. R. Collier, B. M. Kingston et M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1498.
- (17) C. P. Casey, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1220.
- (17 bis) W. P. Giering et M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, C 71.
- (18) J. Tsuji et H. Takahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3275.
- (19) C. B. Anderson et B. J. Burreson, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 7, 181.
- (20) R. Palumbo et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3874.
- (21) J. Chatt, L. M. Vallarino et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2496; J. K. Stille et R. A. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, p. 5135; M. Green et R. I. Hancock, *J. Chem. Soc.*, 1967 (A), p. 2054; W. A. Whitla, H. M. Powell et L. M. Venanzi, *Chem. Comm.*, 1966, p. 310.
- (22) J. P. Kleiman et M. Dubeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1544.
- (23) A. C. Cope et R. W. Siekman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3272.
- (24) G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 139.
- (25) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1215.
- (26) P. Braunstein, J. Dehand et M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1974, 10, 521.

- (27) P. S. Skell et J. J. Havel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6687; P. S. Skell et coll., *ibid.*, 1972, **94**, 7917; *Chem. Comm.*, 1972, **19**, 1098.
- (28) P. L. Timms, *Abst. of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass.; 1973, P. 8.
- (29) K. J. Klabunde, M. S. Key et J. Y. F. Low, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 999.
- (30) E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke et O. E. Polansky, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1972, **11**, 532.
- (31) F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden et D. Young, *Chem. Comm.*, 1973, p. 866.
- (32) M. J. d'Aniello et E. K. Barefield, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **76**, C 50.
- (33) K. J. Klabunde et J. Y. F. Low, *Abst. of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass.; 1973, **67**.
- (34) R. McKenzie et P. L. Timms, *Chem. Comm.*, 1974, p. 650.
- (35) J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5075.
- (36) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 104.
- (37) C. R. Bennett et D. C. Bradley, *Chem. Comm.*, 1974, p. 29.
- (38) H. Ogoshi, T. Omura et Z. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1666.
- (39) P. Braunstein, *Chem. Comm.*, 1973, p. 851.
- (40) P. R. Brookes, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **47**, 179.
- (41) H. Lehmkuhl, *Synthesis*, 1973, **7**, 377.
- (42) a) J. P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 136; b) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. organometallic chemistry*, 1968, **7**, 53 à 94; c) J. Halpern, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 386.
- (43) A. Wojcicki, *Adv. organometallic chemistry*, 1973, **11**, 87; A. Wojcicki, *id.*, 1974, **12**, 31.
- (44) C. H. Langford et M. B. Gray, *Ligand substitution processes*, Benjamin, New York, 1965.
- (45) D. F. Shriver, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 231.
- (46) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, p. 337.
- (47) L. Vaska et R. E. Rhodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4970.
- (48) A. Sacco et M. Rossi, *Chem. Comm.*, 1967, p. 316.
- (49) J. P. Collman et W. R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3504.
- (50) K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 1968, **13**, 411.
- (51) A. J. Oliver et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2653.
- (52) A. J. Oliver et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 243.
- (53) J. A. McCleverty et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4200.
- (54) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1414.
- (55) J. P. Collman, J. N. Cawse et J. W. Kang, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2574.
- (56) M. D. Johnson et C. Mayle, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 192.
- (57) K. Nguyen Van Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **22**, 473; M. D. Johnson et B. S. Meeks, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 1027.
- (58) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. in organometallic chemistry*, Vol. 7, p. 53 à 94.
- (59) R. G. Pearson et W. R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5519.
- (60) J. A. Labinger, R. J. Braus, D. Dolphin et J. A. Osborn, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 612.
- (61) A. J. Deeming et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), p. 1128.
- (62) D. N. Lawson, J. A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1966 (A), p. 1733.
- (63) A. J. Deeming et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), p. 1562.
- (64) J. P. Collman, J. N. Cawse et J. W. Kang, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2574.
- (65) R. G. Pearson, *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 152.
- (66) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason et J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 2046.
- (67) M. A. Bennett et D. L. Milner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6983; J. Chatt et J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 843.
- (68) J. P. Birk, J. Halpern et A. L. Pickard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4491; *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2672.
- (69) J. P. Collman, F. D. Vastine et W. R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2282.
- (70) a) K. S. Y. Lau, R. W. Fries et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4983; b) P. K. Wong, K. S. Y. Lau et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5957.
- (71) J. Chatt et J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 843.
- (72) F. A. Cotton, B. A. Frenz et D. L. Hunter, *Chem. Comm.*, 1974, p. 755.
- (73) C. Giannotti et M. L. H. Green, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1114.
- (74) R. M. Tuggle et D. L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5523.
- (75) P. M. Roundhill, D. N. Lawson et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1968 (A), p. 845.
- (76) M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani et U. Belluco, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **46**, C 29.
- (77) C. S. Cundy et M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, 1972, p. 445.
- (78) J. L. Spencer, M. Green et F. G. A. Stone, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1178.
- (79) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, L. M. Anishchenko et O. A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, C 41.
- (80) A. Tamaki et J. K. Kochi, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 2620.
- (81) E. D. Dobrzynski et R. J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **76**, C 53.
- (82) C. Floriani et G. Fachinetti, *Chem. Comm.*, 1972, p. 790.
- (83) R. S. P. Coutts et P. C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **73**, C 5.
- (84) G. Fachinetti, G. Fochi et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **57**, C 51.
- (85) a) M. Wrighton, *Chemical Reviews*, 1974, **74**, 401; b) W. Jetz et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 4.
- (86) E. L. Hoel et M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2712.
- (87) E. M. Miller et B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1974, p. 480.
- (88) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, III<sup>th</sup> Ed. New York, 1972, a) p. 773; b) p. 730.
- (89) A. J. Deeming, *M.T.P. Int. review of Science*, Butterworths University Park Press, 1972, Vol. 9, p. 150 à 154.
- (90) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, C 71. J. Chatt et L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2939.
- (91) C. E. Holloway et coll., *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1653.
- (92) C. D. Cook et K. Y. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2595.
- (93) G. M. Bodner et coll., *Chem. Comm.*, 1970, p. 1530.
- (94) R. Cramer, J. B. Kline et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2519.
- (95) C. S. Cundy, M. Green et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1647.
- (96) R. Fields et coll., *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1969.
- (97) J. F. Biellmann, H. Hemmer et J. Levisalles, *The Chemistry of alkenes*, Int. Publishers, 1970, Vol. 2, p. 215 à 265.
- (98) R. D. W. Kemmitt, *M.T.P. Int. Review of Science*, Butterworths University Park Press, 1972, Vol. 6, p. 227 à 272.
- (99) J. Y. Chenard, D. Commerenc et Y. Chaurin, *Chem. Comm.*, 1970, p. 750.
- (100) P. Meakin, J. P. Jesson et C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3241.
- (101) J. Schwartz, D. W. Hart et J. L. Holden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9269.
- (102) K. Noack et F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **10**, 101.
- (103) R. W. Glyde et R. J. Mawby, *Inorg. Chem. Acta*, 1971, **5**, 317.
- (104) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4313.
- (105) T. G. Attig, P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **51**, C 21.
- (106) A. Wojcicki, *Advances in organometallic chemistry*, 1973, Vol. 11, p. 87 à 145.
- (107) G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, C 5.
- (108) A. Wojcicki, *Advances in organometallic chemistry*, 1974, Vol. 12, p. 31 à 81.
- (109) J. L. Roustan, J. Y. Merour, J. Benaim et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Série C*, 1972, **274**, 537.
- (110) T. G. Appleton, M. H. Chisholm et H. C. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8912.
- (111) G. Fachinetti et C. Floriani, *Chem. Comm.*, 1974, p. 516.
- (112) R. F. Heck et D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4023.
- (113) M. C. Baird, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **64**, 289.
- (114) V. I. Tel'noi et coll., *Dokl. Akad. Nauk.*, S.S.S.R., 1967, **174**, 1374 (cité dans réf. 88, p. 756).
- (115) M. F. Lappert et R. Pearce, *Chem. Comm.*, 1973, p. 24.
- (116) P. J. Davidson, M. F. Lappert et R. Pearce, *Accounts of Chem. Res.*, 1974, **7**, 209.
- (117) M. J. Cooper et M. L. H. Green, *Chem. Comm.*, 1974, p. 761.
- (118) V. Zucchini, E. Albizzati et U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **26**, 357; G. R. Davies et coll., *Chem. Comm.*, 1971, p. 677; W. Bassi et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3787.
- (119) G. Wilkinson, *Pure and applied Chem.*, 1972, **30**, 627.
- (120) W. Mowat et G. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **38**, C 35.
- (121) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland et G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1369.
- (122) M. R. Collier, M. F. Lappert et R. Pearce, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1973, p. 445; W. Mowat et coll., *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1972, p. 533.
- (123) M. R. Collier, M. F. Lappert et M. M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **25**, C 36.
- (124) B. K. Bower et H. G. Tennent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2512.
- (125) M. F. Hawthorne et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 873 et 1362.
- (126) M. Tamura et J. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **29**, 111.
- (127) J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 705; 1960, p. 1718.
- (128) R. Tabacchi et A. Jacot-Guillard, *Chimia*, 1970, **24**, 271; G. W. A. Fowles, D. A. Rice et J. D. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1971 (A), p. 1920.
- (129) C. S. Cundy, M. F. Lappert et R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **59**, 161.
- (130) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., p. 760.
- (131) M. R. Churchill et M. V. Veidis, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1099.
- (132) R. P. Stewart et P. M. Treichel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2710.

- (133) M. B. Hall et R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 768; M. I. Bruce, *Spec. per. rep., organometallic chemistry*, Vol. 2, 1972, p. 320.
- (134) J. D. McCowan et J. F. Hanlan, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 755; J. D. McCowan, *ibid.*, 1973, **51**, 1083.
- (135) F. S. d'Yachkovskii et N. E. Khrushch, *J. Gen. Chem.*, U.S.S.R., 1971, **41**, 1787.
- (136) J. A. Waters, V. V. Vickroy et G. A. Mortimer, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **33**, 41.
- (137) E. A. Fushman, E. D. Potyagailo et N. M. Chirkov, *Bull. Acad. Sci.*, U.S.S.R., 1971, **20**, 641.
- (138) R. P. A. Sneeden et H. H. Zies, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **27**, 89 et réf. 28 à 37 citées dans (113).
- (139) T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1972, **45**, 1104.
- (140) A. Yamamoto et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1878.
- (141) H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci., Paris, Série C*, 1968, **266**, 1611.
- (142) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch et E. R. Stedronsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5258.
- (143) G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 97.
- (144) K. N. V. Duong, A. Ahond, G. Mérienne et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **55**, 375.
- (145) G. Giannotti, C. Fontaine et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, 107 et références citées.
- (146) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5283.
- (147) J. M. Wood, *Abstracts of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass., P 9.
- (148) J. M. Wood et D. G. Brown, *Structure and bonding*, 1971, **11**, 47-105 (cité dans réf. 147).
- (149) F. S. Kennedy, T. Buckmann et J. M. Wood, *Biochem. Biophys. Acta*, 1969, **177**, 661.
- (150) G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Research*, 1968, **1**, 97.
- (151) R. T. Taylor et M. L. Hanna, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, **38**, n° 4, 758.
- (152) J. M. Wood, F. S. Kennedy et C. G. Rosen, *Nature*, 1968, **220**, 173.
- (153) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4043.
- (154) S. N. Anderson, D. H. Ballard, J. Z. Chrzastowski, D. Dodd et M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, 1972, p. 685.
- (155) J. Schwartz et J. B. Cannon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6227.
- (156) H. Alt et M. D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5936.
- (157) Lyong Sun Pu et A. Yamamoto, *Chem. Comm.*, 1974, p. 9.