Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition

Deuxième partie : Stéréochimie statique et dynamique, et dynamique moléculaire

par Jean Tirouflet
(Laboratoire de polarographie organique, Université de Dijon)
et Gérard Jaouen
(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes)

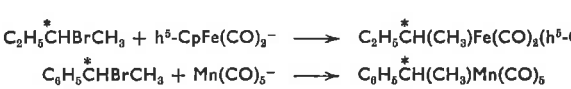
Les réactions qui entraînent la formation ou la rupture d'une liaison σ carbone-métal de transition posent un double problème : celui de la stéréochimie dynamique au niveau de l'atome de carbone et celui de la stéréochimie dynamique au niveau du métal de transition.
Toutes les informations concernant ces stéréochimies seront des critères utilisables pour l'étude des mécanismes. On connaît l'importance de ces critères en chimie organique. Dans le domaine qui nous intéresse, les acquisitions sont beaucoup plus récentes et apparaissent encore fragmentaires.
Ceci tient à plusieurs causes : difficultés d'obtention de réactifs précurseurs, instabilité des substrats organométalliques appropriés, existence de réactions parasites, absence de substrats répertoriés portant un marquage stéréochimique sur le métal.
Toutefois, au cours de ces dernières années, on a pu développer des techniques d'approche qui ne nécessitent pas nécessairement l'isolement des diverses espèces stéréochimiques (techniques R.M.N. en particulier) et on a pu atteindre des complexes organométalliques présentant une chiralité sur l'atome métallique qui correspond à une stabilité configurationnelle suffisante.
Dans le domaine stéréochimique, deux autres aspects ont fait l'objet d'études suivies : la « non rigidité structurale » de certains complexes organométalliques et le rôle des métaux de transition dans les réactions interdites par les règles de « conservation de symétrie ».

II.1. La stéréochimie dynamique au niveau de l'atome de carbone

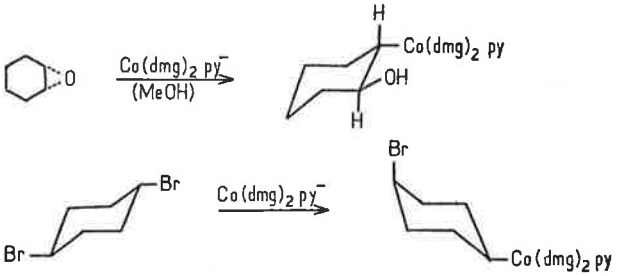
II.1.1. Formation d'une liaison σ carbone-métal de transition au départ d'agents alcoylants anioniques (R*M) ou par attaque de dérivés organiques (R*X) chiraux

Il ne semble pas que l'on dispose actuellement d'informations stéréochimiques précises sur la réaction entre les dérivés halogénés des métaux et les agents alcoylants anioniques (RM) portant un carbone chiral contigü. Cette lacune tient aux difficultés d'accès aux réactifs organomagnésiens ou organolithiens optiquement actifs appropriés (1). Il serait peut-être possible d'étudier cette réaction sur des substrats spécifiques dont la stabilité optique a pu être établie, par exemple le méthyl-1 diphényl-2,2 cyclopropyllithium (2).
L'action d'anions métalliques sur les halogénures R*X ou sur des dérivés analogues est mieux étudiée, mais les résultats donnent encore lieu à des controverses et apparaissent parfois contradictoires.

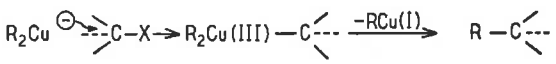
Johnson et Pearson (3) ont signalé que les trois réactions suivantes entraînaient une *inversion* de configuration sur le carbone :



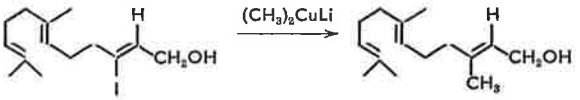
Ils estiment que la stéréospécificité est de l'ordre de 75 à 80 %. Mais cette conclusion s'appuie sur des transformations ultérieures de l'organométallique et suppose que ces transformations (en particulier une rupture finale de liaisons par les halogènes) se fait avec rétention totale et ce résultat ne peut être considéré comme définitivement acquis (cf. II.1.4.).
Ultérieurement, Dodd et Johnson (4) ont cité un exemple qui met en doute la légitimité des hypothèses précédentes. Par action du bromure (—) $C_6H_{13}\overset{*}{C}HBrCH_3$ sur le nucléophile bis (diméthylglyoximinato) pyridine cobalt (I) $[Co(dmg)_2py]^-$, ils obtiennent le complexe correspondant du cobalt (III). Ce dernier complexe réagit sur le brome en régénérant (—) $C_6H_{13}\overset{*}{C}HBrCH_3$ avec une pureté optique supérieure à 50 %. Le résultat global montre qu'il y a soit deux rétentions, soit deux inversions, mais le problème de la stéréochimie du premier stade reste posé.
Il semble établi par ailleurs (5) que le nucléophile $[Co(dmg)_2py]^-$ réagit avec *inversion* sur les dérivés du cyclohexane (selon un mécanisme SN_2) et vient occuper une position équatoriale :



Il y a de même inversion de configuration sur l'atome de carbone dans le déplacement du groupe $OSO_2C_6H_4Br$ par h^5-$CpFe(CO)_2^-$ (6).
Dans ce contexte, signalons que le diphénylcuprate de lithium réagit sur le (—) (R) bromo-2 butane avec inversion de configuration (90 % de stéréosélectivité).
Cette inversion peut s'interpréter soit dans l'hypothèse du déplacement direct de l'halogène par le groupe alcoyle, soit dans l'hypothèse d'attaque nucléophile par l'atome de cuivre (7) :

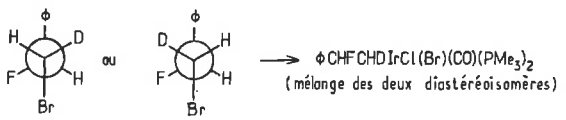


La substitution d'un halogène vinylique par $LiCuMe_2$ est également stéréospécifique, mais elle conserve la stéréochimie au niveau du carbone comme l'a montré Corey (8) dans une élégante synthèse stéréospécifique du *trans, trans* farnésol :

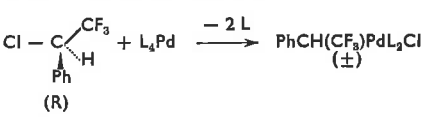


II.1.2. Réactions d'addition oxydante et d'élimination réductrice

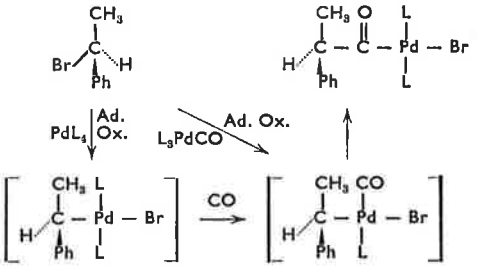
Nous avons indiqué dans la première partie la diversité prévisible pour la stéréochimie des additions oxydantes des molécules RX. Cette diversité tient à la multiplicité des mécanismes.
Pour les complexes d^8 de l'iridium, on a signalé des cas de rétention (9), d'inversion (10) et de racémisation (11, 12).
L'affirmation primitive (10) que l'action du complexe *trans* $IrCl(CO)(PMe_3)_2$ sur le *trans* et le *cis* bromo-1 fluoro-2 cyclohexane entraînait une inversion au niveau de l'atome de carbone est apparue erronée (11) car les deux substrats donnent le même produit. On a montré également (11) que les deux formes *thréo* et *érythro* du deutéro-1 bromo-1 fluoro-2 phényl-2 éthane conduisaient au même mélange par addition sur $IrCl(CO)(PMe_3)_2$.
Ce mélange correspond à des quantités sensiblement équimoléculaires des deux diastéréoisomères :



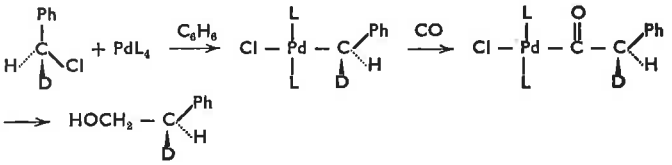
Dans ce cas, la non stéréospécificité résulte probablement d'un mécanisme radicalaire car la réaction est déclenchée par les sources de radicaux libres et retardée par les inhibiteurs.
L'addition oxydante des halogénures d'alcoyles aux complexes d^8 du cobalt entraîne une inversion sur l'atome de carbone conformément à l'hypothèse d'un mécanisme SN_2 (cf. réf. 54 de la première partie). Stille et coll. (13) ont étudié récemment l'addition des halogénures d'alcoyles aux complexes du palladium (0).
Cette réaction, qui entraîne une perte de deux ligands, se fait apparemment avec racémisation :



mais les auteurs pensent que cette racémisation résulte d'une réaction d'échange ultérieure entre le complexe formé et un dérivé du palladium (0) dans une réaction de déplacement nucléophile.
Pour empêcher cette réaction parasite, ils ont utilisé une insertion *rapide* de CO dans la liaison σ carbone-palladium. Cette insertion se fait toujours avec rétention de configuration sur l'atome de carbone (cf. II.1.3.).
La connaissance du bilan stéréochimique global permet alors d'établir que l'étape de l'addition oxydante entraîne un pourcentage d'inversion supérieur à 90 % sur l'atome de carbone. Le schéma suivant indique l'ensemble des filiations stéréochimiques (L = $P\Phi_3$) :

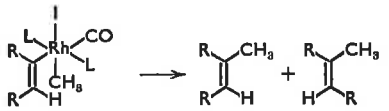


Dans un travail ultérieur (14) les auteurs cités ont pu isoler un complexe intermédiaire à liaison σ palladium-carbone benzylique. Ce complexe ne présente qu'une faible activité optique, mais il est possible d'établir une filiation stéréochimique qui met en évidence un fort pourcentage d'inversion dans l'étape d'addition oxydante :



L'activité optique de l'alcool final obtenu ne représente qu'environ 50 % de la plus haute valeur connue, mais cette perte d'activité optique peut s'expliquer par une racémisation partielle du chlorure initial dans les conditions de la réaction.
Signalons, à titre de comparaison, que l'addition oxydante des composés du silicium aux complexes d^8 et d^{10} du platine, et à certains complexes de l'iridium et du cobalt conserve la configuration au niveau de l'atome de silicium (15).

Conformément au principe de microréversibilité, on doit s'attendre à trouver une correspondance univoque entre la stéréochimie d'une *élimination réductrice* et celle de *l'addition oxydante* inverse. Il ne semble d'ailleurs pas que ce problème ait fait l'objet d'études détaillées pour des substrats portant un repère stéréochimique du type R, S. Mais, au cours de recherches sur de nouvelles méthodes de formation de la liaison C—C, Schwartz et coll. (16) ont étudié le cas de l'élimination réductrice de dérivés éthyléniques. Le complexe [iodocarbonyl bis (triphénylphosphine)méthyl-rhodium (III)] maléate de méthyle peut conduire, dans certaines conditions, stéréospécifiquement à l'un des isomères géométriques :



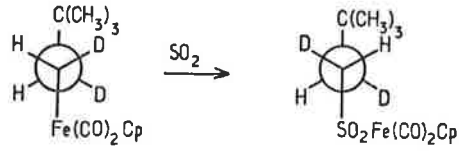
(R = CO_2CH_3; L = triphénylphosphine)

La pyrolyse à 115° donne plus de 98 % de citraconate de méthyle (dérivé *cis*). Mais la stéréosélectivité est inversée si l'élimination réductrice a lieu aux environs de 70°. On obtient alors un excès de mésaconate (dérivé *trans*).
Il est important de noter que, dans les conditions de la réaction, le dérivé *cis* ne peut être transformé en dérivé *trans*. Ce type de réaction présente un intérêt synthétique certain car le rendement est de l'ordre de 85 % et l'élimination réductrice régénère le complexe $IRh(CO)(P\Phi_3)_2$ qui est le précurseur du complexe de Rhodium (III).

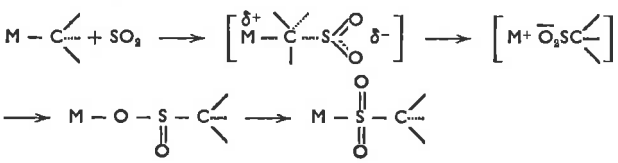
II.1.3. Réactions d'insertion et d'extrusion

Toutes les réactions de carbonylation et de décarbonylation dont la stéréochimie a été établie se font avec rétention de configuration sur l'atome de carbone (17) (cf. I.2.3., première partie).

Il en est de même pour l'insertion de $(CH_3)_3CN \equiv C$ et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.
Par contre l'insertion de SO_2 entraîne au moins 95 % d'inversion (17) :

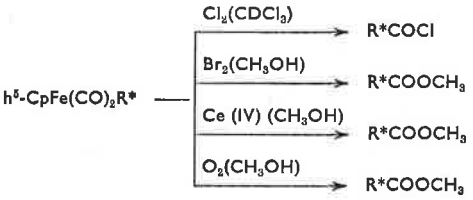


Cette inversion peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une attaque électrophile de la liaison C — Fe du côté opposé au métal avec formation d'une paire d'ions intermédiaire :



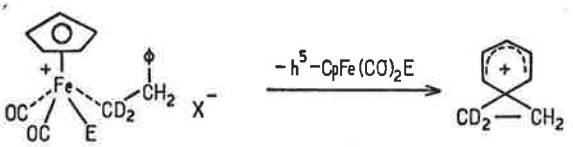
II.1.4. Autres résultats

Des résultats quelquefois contradictoires ont été observés lors des réactions de rupture de la liaison σ carbone-métal de transition par attaque électrophile.
Au départ des substrats $(CH_3)_3CCHDCHDFe(CO)_2h^5$-*Cp*, qui présentent l'avantage de donner des formes *thréo* et *érythro* facilement identifiables par spectroscopie R.M.N., Whitesides (17*a*) a trouvé que la rupture Fe —*R → R* — X réalisée par l'halogène X_2 (X = Br ou I) en solution dans le sulfure de carbone se fait avec *inversion* de configuration sur l'atome de carbone.
Au départ des substrats analogues $C_6H_5CHDCHDFe(CO)_2h^5$-*Cp*, Baird indique au contraire une *rétention* de configuration (20 bis) au niveau de l'atome de carbone par attaque des halogènes.
Par ailleurs, on observe (17*a*) une rétention supérieure à 90 % dans les quatre transformations suivantes (R = $(CH_3)_3CCHDCHD$) :



Pour les deux types de substrats précédents, la rupture électrophile de la liaison fer-carbone par $HgCl_2$ se fait avec *rétention*, mais il y a *inversion* lors de la rupture de la liaison cobalt-carbone par les ions mercuriques (20) !

Dans une publication très récente, Flood et Di Santi (20 ter) ont tenté de concilier certaines de ces contradictions. En utilisant le substrat $C_6H_5CH_2CD_2Fe(CO)_2h^5$-*Cp*, ils ont montré que la rupture de la liaison fer-carbone par Br_2 donnait un mélange équimoléculaire de $C_6H_5CH_2CD_2Br$ et $C_6H_5CD_2CH_2Br$ et ils suggèrent que le premier contraste que nous avons signalé pourrait être dû à une participation du groupe phényle. Dans l'entité cationique résultant de l'attaque de l'électrophile E^+ sur l'atome de fer, le reste h^5-$CpFe(CO)_2E$ pourrait se comporter comme un « bon groupe partant ». Il y aurait alors compétition entre le groupe phényle et X^- lors de l'attaque du carbone par l'arrière. L'attaque, par le groupe phényle donnerait un ion phénonium et la rétention observée, pour les composés de ce type tout au moins, résulterait de deux inversions successives :



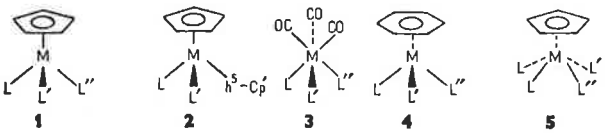
Toute tentative de généralisation apparaît actuellement prématurée. Les exemples précédents montrent qu'il faut s'attendre à des comportements spécifiques qui varieront sans doute avec le métal et avec le ligand σ-lié.
On a également étudié la stéréochimie de la rupture au niveau d'un carbone sp^2 dans le cas des complexes du rhodium
RCH = CRRh(CO)$(P\Phi_3)_2$ (18).
Dans un contexte plus général, une revue récente (19) a rassemblé un certain nombre de données stéréochimiques sur l'hydrogénation catalytique en phase homogène, la carbonylation et la décarbonylation et l'addition nucléophile ou électrophile aux alcènes et aux alcynes coordinés.

II.2. Les complexes organométalliques à chiralité centro-métallée

Les problèmes de chiralité « planaire » que l'on rencontre par exemple dans les métallocènes qui portent deux substituants différents en *ortho* et *méta*, ont été très étudiés de 1960 à 1970, en particulier aux laboratoires des auteurs *. Ils ont fait l'objet d'une revue dès 1967 (64).
Par ailleurs, les composés tétraédriques présentant un environnement asymétrique autour de l'atome central sont bien connus pour le silicium (21, 22), le germanium, l'azote, le phosphore et l'arsenic, et la chiralité autour d'un atome d'étain a été décelée sans ambiguïté sur la base d'une non équivalence magnétique. On connaît aussi de nombreux chélates octaédriques optiquement actifs.
Par contre, la synthèse et le dédoublement de structures tétraédriques ou pseudo-tétraédriques asymétriques est d'acquisition relativement récente dans la série des métaux de transition. Or de tels systèmes présentent un intérêt évident pour l'approche stéréochimique des mécanismes réactionnels.
En effet, si la stéréochimie de substitution des ligands peut être étudiée sur les bases de l'isomérie *cis-trans* dans les complexes octaédriques ou carré plan, cette approche apparaît impossible dans la géométrie tétraédrique qui exclut l'isomérie *cis-trans*. Cette approche ne peut être faite dans ce cas que sur des formes *énantiomères*, ou, tout au moins, sur des formes *diastéréoisomères* présentant un repère stéréochimique voisin du métal « asymétrique ».
On a rencontré dès le départ deux difficultés majeures pour l'accès aux complexes tétraédriques chiraux des métaux de transition.
Tout d'abord, il n'existe pas de méthodes synthétiques générales pour accéder aux espèces M(L, L', L'', L''') analogues à celles bien connues en série carbonée. D'autre part les complexes de ce type sont parfois cinétiquement instables et donnent lieu à des réactions de redistribution du type :

$$M(L, L', L'', L''') \rightarrow ML_4 + ML_3L' + ML_2L'_2 + \text{etc...}$$

Les complexes organométalliques présentant un ligand π-lié tel que h^5-C_5H_5 devaient normalement jouer un rôle important dans ce domaine car les deux difficultés signalées sont en partie surmontées pour de telles structures.
En effet, les possibilités de synthèse sont considérablement accrues dans cette série. D'autre part, les liaisons σ entre l'atome métallique et les ligands sont renforcées par rétro-coordination. Dès lors, la probabilité de la réaction de redistribution diminue. Enfin, il est possible d'introduire sur le ligand π-cyclopentadiényle un marquage stéréochimique qui permet d'atteindre la stéréochimie dynamique de la réaction de substitution sur des substrats diastéréoisomères non dédoublés.
L'utilisation d'au moins un ligand cyclopentadiényle dans la structure M(L, L', L'', L''') pose évidemment au départ des questions de principe. On admet en effet habituellement que le ligand h^5-C_5H_5 occupe trois positions de coordination sur l'atome métallique. En toute rigueur, les arrangements **1** [par ex. h^5-$C_5H_5FeCOP(C_6H_5)_3I$] et **2** [par exemple h^5-$C_5H_5h^5$-$C_5H_4RTiClOR$] devraient être considérés comme, respectivement, hexacoordinés et octacoordinés ! Mais, si l'on envisage chaque ligand h^5-Cp comme un ensemble indissociable, les structures précédentes ont les caractéristiques stéréochimiques d'un arrangement tétraédrique, et en particulier elles doivent pouvoir être isolées sous deux configurations opposées, quelles que soient les attaches existant entre le métal et le reste cyclopentadiényle.
En fait, cette propriété n'est pas propre aux structures **1** et **2**. On la retrouve par exemple dans les complexes hexacoordinés **3** et **4** et dans les complexes h^5-$CpML_2L'L''$, **5** (représentés ici sous une seule forme énantiomère) qui présentent tous la particularité de présenter quatre ligands différents.



Actuellement, on a pu dédoubler, au moins dans certains cas particuliers, des racémiques de ces divers arrangements (23, 24).
Dans ces complexes, les ligands L peuvent être CO, NO, PR_3, CNR, COOR, COR, X ou des bases de Schiff chélatantes dérivées du pyridine aldéhyde-2 ou du pyrrolaldéhyde-2.
La plupart des formes actives isolées sont optiquement stables, sous certaines conditions tout au moins, et l'étude de leurs propriétés optiques statiques ou dynamiques apparaît être l'un des centres d'intérêt récents de la stéréochimie.

II.2.1. Accès aux complexes et dédoublements

La principale difficulté synthétique à résoudre concerne la substitution spécifique des ligands pour accéder aux structures requises **1** à **5**. L'*accès aux diastéréoisomères* ne pose pas ensuite de problèmes supplémentaires spécifiques. Leur séparation se fait par les méthodes physiques conventionnelles, elle nécessite simplement une stabilité tant cinétique et thermodynamique que configurationnelle suffisante des produits. La *libération des énantiomères* purs est souvent beaucoup plus délicate.

* *Voir par exemple : J. Besançon et J. Tirouflet, Bull. Soc. chim., 1969, p. 861 ; J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, ibid., 1971, p. 1804 ; R. Dabard et G. Jaouen, Tetrahedron Letters, 1969, p. 3391 ; G. Jaouen et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 1970,* **21**, *P 43 et réf. citées.*

Elle fait appel à des moyens adaptés à chaque métal. La nature du métal impose également les structures **1** à **5** possibles. Pour ces deux raisons, nous examinerons tout d'abord les données relatives à chaque métal. En fait, sauf pour le groupe VI, seuls les premiers éléments de chaque colonne ont fait, à ce jour, l'objet d'approches précises.

II.2.1.1. Composés chiraux du titane et du vanadium.

Le titane pose au départ les problèmes communs aux éléments des premières colonnes : difficultés d'accès à des structures du type h^5-CpMXYZ et possibilités de réactions de redistributions par manque de stabilisation des liaisons (25).
Le premier complexe pseudo-tétraédrique chiral dérivé du titane a été synthétisé pour une structure du type **2** en réalisant successivement deux réactions de substitution sur h^5-$CpTiCl_3$ (26). La sélectivité est assurée en opérant dans des conditions rigoureusement stœchiométriques :

$$h^5\text{-}CpTiCl_3 \xrightarrow{Cp'Na} h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'TiCl_2$$

$$h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'TiCl_2 \xrightarrow{\Phi\text{-}ONa} h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti(Cl)O\Phi$$

Des couples de diastéréoisomères ont pu être isolés pour divers arrangements qui portent tous une caractéristique chirale sur le métal. Cette possibilité démontre la stabilité configurationnelle des espèces **2** dans la série du titane (27, 28).
Par ailleurs, on a pu accéder, par une réaction de destruction asymétrique, à des dérivés du titane dont l'activité optique a pour seule origine la présence d'un environnement chiral autour de l'atome métallique (29)* :

$$\underset{\text{(racémique)}}{h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti(X)OR} \xrightarrow[\text{(benzène)}]{\text{ac. (—) mandélique}} \underset{\text{(opt. actif)}}{h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti^*(X)OR}$$

+ prod. non identifiés

Dans la série du *vanadium*, seule une structure du type **5** a été signalée (30). Par irradiation de h^5-$C_5H_5V(CO)_4$ en présence d'un ligand bidentate $[(C_5H_4N)CH = N - \overset{*}{C}H(CH_3)(C_6H_5)]$, on isole un mélange de diastéréoisomères. Les produits obtenus (avec un rendement de 4 %) sont particulièrement instables à l'air et à la lumière.

II.2.1.2. Composés chiraux du chrome, molybdène, tungstène

La position « carrefour » des éléments de cette colonne leur confère une grande souplesse d'utilisation et en fait un champ d'étude privilégié. Dans cette série, on a isolé des espèces des types **1**, **3**, **4** et **5**. Des structures pseudo-tétraédriques du type **1** sont accessibles au départ de h^5-$C_5H_5M(CO)_2NO$ (31, 32, 33). La substitution d'un carbonyle par un ligand à deux électrons ($P\Phi_3$) présente l'intérêt essentiel d'être sélective. En effet, l'accroissement de la densité électronique sur le métal par effet σ-donneur de phosphine renforce l'effet π-retour sur le carbonyle restant et bloque la réaction au stade désiré. Par l'emploi d'un ligand chiral $[: C \equiv N - CH(CH_3)\Phi]$ on accède facilement à des diastéréoisomères séparables. Le remplacement de ce ligand par un ligand achiral plus nucléophile (CNC_6H_{11} ou $P(C_2H_5)_3$) ne laisse plus subsister que la chiralité centrée sur le molybdène. Cette substitution se fait avec inversion de Walden (34).

L'accès aux espèces hexacoordinées **3** est rendu possible par le fait que la substitution de trois CO dans $M(CO)_6$ conduit à un complexe où les trois nouveaux ligands sont en position *cis*. Les diastéréoisomères *cis* $(CO)_3ML_1L_2L_3$ ont été séparés pour $L_1 = P\Phi_3$, et $L_2, L_3 = [(C_5H_4N)CH = N - \overset{*}{C}H(CH_3)(C_6H_5)]$ (35).

L'entité pseudo-tétraédrique **4** a été signalée avec le chrome comme métal central. On y accède au départ de dérivés du benzène chrome tricarbonyle $C_6H_6Cr(CO)_3$ par échange sélectif et successif de deux ligands à deux électrons (36, 37). Cet échange est rendu possible par la préparation de complexes à liaison Cr — CS. En effet, le ligand thiocarbonyle CS possède la remarquable propriété d'être à la fois un meilleur σ-donneur et un meilleur π-accepteur que le CO. La sélectivité de l'échange du second carbonyle est ainsi totale. Les diastéréoisomères optiquement actifs correspondant à la structure $[C_6H_4CO_2CH_3 - 1\ \ CH_3 - 2]Cr(CO)(CS)P(O\Phi)_3$ sont séparables par chromatographie. Après destruction de la chiralité planaire (réduction de CO_2CH_3 en CH_3), on libère des *énantiomères* présentant un seul élément chiral centré sur le chrome (0). Ces énantiomères ont une configuration stable à 25 °C (38).

Des paires de diasté oisomères du type **5** ont été obtenues par action d'un ligand bidenté chiral sur h^5-$CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo ou W). Ils sont configurationnellement stables à température ambiante, mais s'épimérisent par chauffage (39, 40, 41, 42).

II.2.1.3. Composés chiraux du manganèse

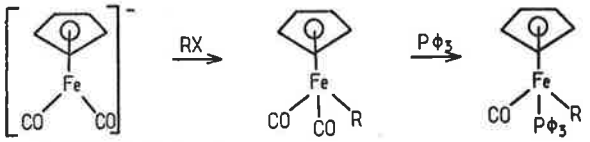
Le travail précurseur de Brunner, démontrant la possibilité d'accès à des chiralités centro-métallées, a été réalisée avec les complexes du manganèse (43). Les différents stades préparatifs des structures recherchées **1** sont maintenant bien connus.
On a montré par exemple que la substitution du ligand CO de l'espèce cationique $[h^5\text{-}CpMn(CO)_2NO]^+PF_6^-$ est plus facile que pour l'espèce neutre isoélectronique h^5-$CpCr(CO)_2NO$. L'effet π-retour métal → CO est considérablement diminué par la présence de la charge positive. Ce ligand devient ainsi plus labile et peut être facilement remplacé par L :

$$[h^5\text{-}CpMn(CO)_2NO]^+PF_6^- + L \longrightarrow [h^5\text{-}CpMn(CO)(L)NO]^+PF_6^- + CO$$

Cet effet structural de charge pourrait évidemment présenter l'inconvénient de labiliser à l'excès la liaison métal-CO résiduel. Cependant, la compensation électronique occasionnée par un ligand donneur suffit pour que la sélectivité de la monosubstitution soit excellente à la température ambiante (44, 45).
L'action de l'ion mentholate sur le cation précédent $[h^5\text{-}CpMnCO(NO)P\Phi_3]^+$ conduit à des couples de diastéréoisomères séparables malgré une stabilité configurationnelle médiocre. Pour terminer le dédoublement, il faut éliminer le groupe menthyle. Cette élimination, possible sous l'action d'un acide, fournit $[h^5\text{-}C_5H_5MnCO(NO)P\Phi_3]^+Cl^-$ optiquement pur (46, 47).
Des couples de diastéréoisomères dont l'arrangement est la superposition de la chiralité planaire et de la chiralité centrée sur le métal ont également été isolés pour
h^5-$(C_5H_3CO_2CH_3 - 1\ \ CH_3 - 3)MnCOP\Phi_3P(OMe)_3$ (48).

II.2.1.4. Composés chiraux du fer et du cobalt.

L'accès relativement aisé aux complexes du *fer* à liaison σ métal-carbone, dont l'importance dans les phénomènes catalytiques est considérable, a motivé des recherches intensives dans ce domaine (49). Certains modes de préparation sont calqués sur ceux des complexes isoélectroniques du manganèse. Ils doivent seulement être adaptés pour tenir compte de la différence de structure électronique des deux métaux. Par exemple, on obtient directement des espèces diastéréoisomères non chargées par attaque de l'ion mentholate sur l'un des CO du complexe $[h^5\text{-}CpFe(CO)_2P\Phi_3]PF_6$ (50, 51).
D'autres voies d'approche font appel à l'action d'un halogénure d'alcoyle sur $[h^5\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]Na$ (57) suivie d'une substitution sélective d'un carbonyle par une phosphine :



R = $CH_3CH(CH_3)C_6H_5$ (52)
R = CH_2CO_2menthyl (53)

Notons encore pour l'accès à ce genre de complexes la réduction de groupes cétoniques σ-liés (54) et la décarbonylation soit photochimique, soit sous l'action de $RhCl[P\Phi_3]_3$. On peut également utiliser des réactions d'insertion (55, 70) :

$$h^5\text{-}CpFe(CO)_2CH_3 + P\Phi_3 \longrightarrow h^5\text{-}CpFeCO(P\Phi)_3COCH_3$$

Enfin, on a préparé un couple de diastéréoisomères stables et séparables par action de la (S)-(—)α-phényléthylamine sur une entité « carbénique » (56) :

$$\left[(h^5\text{-}Cp)Fe(CO)(P\Phi_3)\left\{C\begin{matrix}OEt\\CH_3\end{matrix}\right\}\right]BF_4$$

$$\longrightarrow \left[(h^5\text{-}Cp)Fe(CO)(P\Phi_3)\left\{C\begin{matrix}NHCHMe\Phi\\CH_3\end{matrix}\right\}\right]BF_4$$

La possibilité de cette transformation a d'ailleurs été considérée comme un argument en faveur d'une structure « carboxonium » plutôt que « carbenoïde » du précurseur (cf. 3e partie).
Dans la série du *cobalt* on a isolé des espèces anioniques chirales : $[(CO)(NO)CoP\Phi_3CN]^-K^+$ (58) et des diastéréoisomères optiquement actifs neutres h^5-$CpCo(C_3F_7)(NCS)CNCHMe\Phi$ (59), h^5-$CpCo(C_3F_7)$ [NN′] (60) et cationiques h^5-$CpCo(C_3F_7)$ [NN″] (60) [NN′ et NN″ = bases de Schiff dérivées de la S(—)α-phényléthylamine et respectivement du pyrroaldéhyde et du pyridinaldéhyde].

II.2.2. Stabilité énantiomérique des complexes chiraux. Problème des racémisations

Le problème des racémisations des complexes actifs en solution s'est posé dès la préparation de la première molécule à chiralité centro-métallée : $(h^5\text{-}C_5H_5)Mn(NO)(P\Phi_3)$ (COO menthyl). En solution dans le benzène, chaque diastéréoisomère pur donne au bout de quelques heures un pouvoir rotatoire spécifique unique de $[\alpha]^{25}_{579} = +90°$. De plus, après dissolution du diastéréoisomère le plus soluble, $[\alpha]^{25}_{579} = +485°$, dans le pentane, le complexe le moins soluble $[\alpha]^{25}_{579} = -550°$ optiquement pur précipite et conserve sa pureté à l'état solide (43, 61).

* Le dédoublement d'un complexe pseudo-tétraédrique du titane du type **2** vient d'être réalisé (C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, non publié).

La compréhension des mécanismes de racémisation serait une donnée fondamentale en chimie organométallique. Cette racémisation doit en effet être étroitement liée à la force des liaisons métal-ligand, à la réactivité et à la stéréorigidité des complexes. Tous les facteurs influant sur la molécule en solution doivent dès lors intervenir : nature du métal et des ligands, température, structure des complexes, effets stériques, électroniques et de solvants.
Par suite de la nouveauté des recherches dans ce domaine, tous les facteurs de racémisation n'ont pas encore été analysés complètement. Les résultats fragmentaires déjà disponibles permettent cependant de préciser certains aspects et même parfois de proposer les mécanismes impliqués. On peut donc espérer trouver ultérieurement les moyens d'éviter les racémisations lorsqu'elles apparaissent nocives ou inutiles.

II.2.2.1. Influence de différents facteurs sur la racémisation des complexes à chiralité centro-métallée

La possibilité d'une étude de la racémisation (ou de l'épimérisation) suppose que le phénomène apparaisse dans une zone de température accessible à l'expérience. Pour certains complexes (par ex. h^5-CpMn(NO)(CO_2CH_3)PΦ_3 et
h^5-CpMo[$C_6H_5CHCH_3N = CH(C_5H_4N)$]$(CO)_2$),
la racémisation peut être suivie pour des températures nettement inférieures à la température de décomposition des complexes. D'autres complexes, tels que h^5-CpFe(CO)($COCH_3$)P$Me_2\Phi$,
[CNCo(CO)(NO)P$Me_2\Phi$]K et h^5-CpMo(CO)(NO)P$Me_2\Phi$
apparaissent configurationnellement stables jusqu'à leur température de décomposition (62). Remarquons que pour les substrats de cette dernière famille, la stabilité configurationnelle a pu être établie par R.M.N. en utilisant la sonde constituée par les deux méthyles diastéréotopes. Pour de telles structures, il n'est pas nécessaire de réaliser le dédoublement et cette approche analytique a été utilisée dans d'autres cas (26, 72*a*, 72*b*).
De toute façon, on aura toujours intérêt, lors d'essais sur des complexes nouveaux, à opérer à la plus basse température compatible avec la réactivité des produits.
L'importance de l'effet thermique sur la facilité de racémisation dépend de la force des liaisons métal-ligand en solution dans la mesure où le processus concerné est dissociatif. Il est admis qu'un ligand à 6, 5 ou 3 électrons (C_6H_6, C_5H_5 ou NO) est souvent plus difficile à déplacer qu'un ligand à deux électrons. Ainsi, lors de l'excitation photochimique de complexes du benzène chrome tricarbonyle dans le benzène comme solvant en présence de PΦ_3, on substitue un carbonyle, mais non l'arène (63). De plus, la stabilité énantiomérique des dérivés du benchrotrène ou du cymantrène à chiralité planaire est remarquable (64).

Parmi les ligands à deux électrons, on peut également établir une hiérarchie qui dépend du degré d'oxydation du métal.
Par exemple, pour les complexes de métaux (Cr ou Mn) correspondants à des faibles degrés d'oxydation, divers critères (réactivité chimique, longueur de liaisons, spectres de masse), ont conduit à la séquence suivante pour la force des liaisons (65, 66) :

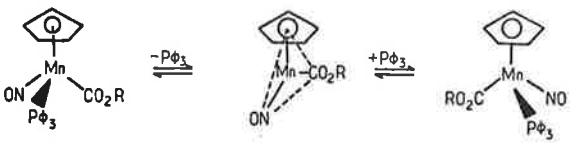
$CS > CO > PR_3$

L'ordre est différent si le degré d'oxydation du métal croît. La séquence devient alors avec le Cr(I) : $PR_3 > CS > CO$.
Pour prévoir la facilité de rupture des liaisons métal-ligand, il faudrait connaître la grandeur des effets σ et π pour les divers ligands.
A cause de la compensation électronique par effet synergique, il est difficile de séparer les effets σ et π dans les complexes, surtout pour les faibles degrés d'oxydation. Dans ce cas, on sait cependant que CS est un très fort accepteur π et un donneur σ moyen ; CO est un bon accepteur π mais un faible donneur σ ; les phosphines ont de faibles effets π-accepteurs, mais de forts effets σ-donneurs. On explique ainsi d'après les possibilités π-acceptrices les résultats obtenus avec les métaux de degré d'oxydation O. Par contre, si le degré d'oxydation croît, on assiste à une exaltation des composantes σ qui prennent la prééminence dans l'établissement de la liaison.
Ces principes, applicables sur le plan synthétique, rendent compte aussi de résultats stéréochimiques.
Par exemple, le complexe h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO_2 Ment. possède une liaison Mn — P très labile et se racémise à la température ambiante. Par contre, le sel [h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO]PF_6 est énantiomériquement stable par suite de l'influence de la charge sur la stabilité des liaisons métal-ligand.
Les complexes à liaison σ carbone-métal posent tout d'abord des problèmes de stabilité (possibilité de β-élimination). On a peu d'informations sur leur stabilité configurationnelle : le complexe actif h^5-CpFe(CO)(PΦ_3)Et n'a pas donné lieu dans le report préliminaire (54) à des commentaires particuliers, mais le complexe
h^5-CpFe(CO)(PΦ_3)CH_2CHMeΦ a été signalé comme étant configurationnellement peu stable dans $CDCl_3$ à 25 °C (52).
Outre la nature du ligand et le degré d'oxydation du métal, l'identité du métal est une autre donnée essentielle dans la mesure où la basicité intrinsèque du métal conditionne la force des liaisons, et où son nombre de coordination impose certaines structures. Pour illustrer ceci, signalons que des composés analogues sur le plan électronique peuvent différer notablement. La stabilité configurationnelle de
h^5-CpFe(CO)PΦ_3CO_2Ment.
contraste par exemple avec l'instabilité de h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO_2Ment. (50).
Par ailleurs, les complexes du molybdène à structure de pyramide tétragonale s'épimérisent facilement (par pseudo-rotation), alors que les complexes pseudo-tétraédriques sont stables (40, 34) dans la même zone de température.

II.2.2.2. Mécanismes impliqués lors des racémisations autour du métal chiral.

Les considérations précédentes ont été complétées par des évaluations des effets stériques, électroniques et de solvants. Ceci, associé à des mesures cinétiques, a contribué à l'établissement de divers mécanismes pour la racémisation (ou l'épimérisation) au niveau du métal. Nous illustrerons ces mécanismes sur quelques exemples.

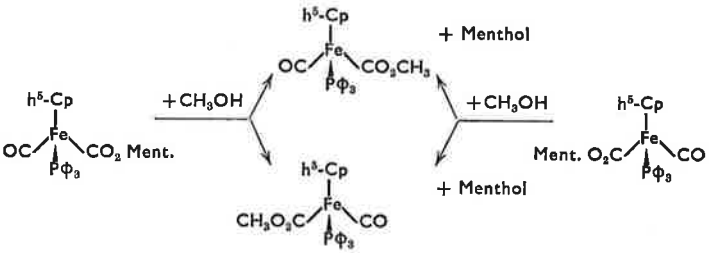
II.2.2.2.1. *Racémisation par dissociation d'un ligand.*
Le mécanisme de la racémisation de
(+) et (—) h^5-C_5H_5Mn(NO)($COOCH_3$)P(C_6H_5)$_3$
dans le benzène ou le THF, représenté ci-dessous, s'appuie sur divers critères :
a. la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en complexe (61) ;
b. sa vitesse est indépendante de l'addition de P(C_6H_5)$_3$ (61) ;
c. elle est accélérée par des groupes R (dans COR) donneurs et ralentie par des groupes accepteurs (24) ;
d. en présence de P(C_6D_5)$_3$, le ligand deutéré est incorporé dans le produit (69) ;
e. la constante de vitesse de la racémisation est identique à celle de l'échange de produit phosphoré.
On peut donc admettre un processus dissociatif où la rupture de la liaison Mn — P est l'étape déterminant la vitesse et conduit à un état de transition où les trois liaisons issues de l'atome de manganèse se trouvent dans le même plan :



Pourtant, un examen plus détaillé du problème vient de conduire à un affinement du mécanisme (67). En fait, on a constaté une influence notable de la quantité de P(C_6H_5)$_3$ présente dans le milieu. D'autre part, si l'on ajoute de la tri-*p*-anisylphosphine au lieu de triphénylphosphine, on isole un complexe dérivé de cette phosphine qui possède la même configuration que celle du précurseur.
Ceci conduit à admettre que le processus dissociatif ne conduit pas directement à un état de transition « plan », mais génère tout d'abord un complexe [h^5-CpMn(NO)CO_2Me] « non plan » qui conserve la stéréochimie initiale et qui peut se recombiner « en l'état » sur la phosphine (avec rétention de configuration), ou évoluer vers la forme énantiomère par l'intermédiaire du complexe plan.
Ce phénomène que nous désignerons sous le vocable de « mémoire stéréochimique » devra être envisagé à l'avenir (s'il se confirme) pour les processus dissociatifs, en particulier lors de fragmentations photochimiques métal-carbonyle (63).

II.2.2.2.2. *Racémisation par inversions successives*
Bien que le pouvoir rotatoire des complexes
(+) et (—) h^5-C_5H_5Fe($COOC_{10}H_{19}$)(CO)P(C_6H_5)$_3$
dépende beaucoup de la température, on n'observe pas d'épimérisation dans le benzène jusqu'à 40 °C (température de décomposition du produit). On sait par ailleurs que
(—) h^5-C_5H_5Mn($COOC_{10}H_{19}$)(NO)P(C_6H_5)$_3$
s'épimérise plus rapidement que
(—) h^5-C_5H_5Mn($COOCH_3$)(NO)P(C_6H_5)$_3$,
sans doute par influence stérique sur le processus dissociatif. On devrait donc s'attendre à ce que (—) h^5-C_5H_5Fe($COOCH_3$)(CO)P(C_6H_5)$_3$ possède une bonne stabilité enantiomérique.

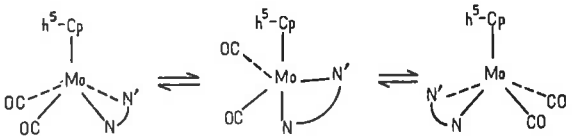
Or, la transestérification suivante conduite à température ambiante dans le méthanol pur donne un ester méthylique racémique (51) :



Cette racémisation provient du fait que le carbone du CO coordiné est plus réactif que celui du CO de l'ester vis-à-vis des réactifs électrophiles. L'attaque du méthanol sur le CO coordiné entraîne une expulsion simultanée du reste menthol du ligand CO_2 menth. et transforme ce ligand en ligand CO. Ce processus entraîne une inversion apparente.

Une succession d'échanges du même type opérant ensuite sur CO_2Me, conduit finalement à un produit racémique.
Un autre type de racémisation par inversions successives a été signalé pour les complexes h^5-$C_5H_5(CO)(NO)CNR$ (34). Ces complexes sont configurationnellement stables en solution, mais il y a racémisation en présence d'un excès de CNR. L'état de transition est du type associatif et il y a racémisation par inversions successives.

II.2.2.2.3. *Racémisation par pseudo-rotation*
Pour les complexes ayant une configuration pyramidale à base carrée et présentant un ligand bidenté et deux autres ligands identiques, on peut concevoir un chemin qui réalise une épimérisation (ou une racémisation) par un processus analogue à la pseudo-rotation de Berry (cf. II.3.1.).

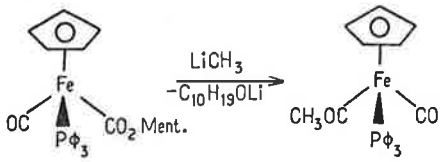


Ce cas a été étudié sur les complexes h^5-$CpM(CO)_2[N — N']$ (M = Mo et W; [N — N'] = bases de Schiff dérivées de pyridine carbaldéhydes et de S-(—)α-méthylbenzylamine) (40). La vitesse d'épimérisation dépend du métal. Pour M = W, le processus est environ dix fois plus rapide que pour M = Mo car les liaisons sont plus longues pour le dérivé du tungstène. L'introduction d'un groupe méthyle en position *ortho* du noyau pyridinique décroît notablement la vitesse d'épimérisation.

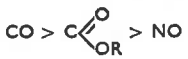
II.2.3. Réactions stéréospécifiques au niveau du métal.

Nous venons de montrer l'intérêt pour l'étude des complexes des réactions entraînant la perte de l'activité optique.
Mais les réactions hautement stéréospécifiques auront certainement à l'avenir un impact pratique plus déterminant. On enregistre déjà une floraison de résultats récents concernant la stéréochimie au niveau du métal pour des réactions fondamentales (carbonylation, décarbonylation et insertion de SO_2). Ces études, en plein développement, viennent à la suite du travail précurseur de Brunner et coll. en ce domaine.

II.2.3.1. Inversion de la configuration sur l'atome métallique
L'inversion de la configuration sur l'atome métallique peut s'effectuer *sans rupture* des liaisons métal-ligand ou par suite d'un *transfert* de ligands dans les sites vacants.
Dans le schéma ci-après, l'attaque (sans coupure de liaisons métal-ligand) de CH_3Li se fait préférentiellement sur le ligand CO et le transforme en ligand COR. Parallèlement, le ligand CO_2R' perd le groupe OR' et est transformé en ligand CO (68). L'inversion n'est en fait qu'apparente : c'est un *artefact* qui résulte d'une transformation des ligands :

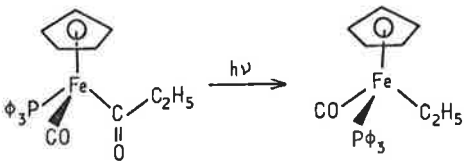


Ce résultat contraste singulièrement avec celui obtenu avec le composé isoélectronique (+) $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$. Dans ce cas, lors de la transestérification avec $CH_3OH/NaOCH_3$, l'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone de l'ester et non sur l'azote de NO. Le bilan stéréochimique est une rétention. Ce résultat permet de proposer l'ordre suivant de réactivité relative (décroissante) des ligands vis-à-vis des réactifs nucléophiles :

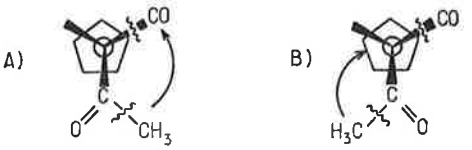


Les configurations relatives autour du métal sont établies par comparaison des courbes de dichroïsme circulaire dans la région de 400 nm. Bien que les transitions ne soient pas connues, l'accord est général pour considérer que cette partie du spectre reflète la chiralité métallée.
Le cas d'un état de transition associatif entraînant une inversion du type de Walden, lors de l'échange d'isocyanure dans les complexes $C_5H_5Mo(CO)(NO)(CNR)$ a été précédemment signalé (cf. II.2.2.2.2.).
Pour ce qui concerne la décarbonylation photochimique des complexes du fer, nous avons indiqué dans la première partie (réf. 105) qu'une note préliminaire de Wojcicki et ses coll. signalait que cette réaction était hautement spécifique au niveau de l'atome métallique.
Ces auteurs ont publié depuis deux mémoires qui indiquent des stéréospécificités supérieures à 64 % pour les substrats
h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3COCH_2CHMe\Phi$ (52)
ou à 84 % pour les substrats
$[h^5$-$C_5H_3CH_3 — 1C_6H_5 — 3]Fe(CO)P\Phi_3COCH_3)$ (70)
mais leurs résultats ne permettent pas d'établir s'il y a rétention ou inversion.

Par contre, Davison et Martinez ont montré tout récemment (54), et sans ambiguïté semble-t-il, que la réaction se fait avec inversion :

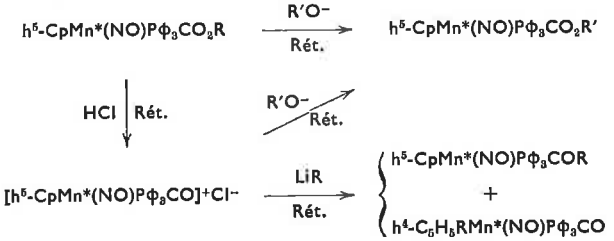


Un récent article de Brunner (71) renforce cette conclusion.
Il est important de noter que, dans ce cas, la signification du substantif inversion ne doit pas être entendue au sens de l'inversion de Walden, mais uniquement dans un sens topologique. Wojcicki (52, 70) a suggéré plusieurs « modèles » de complexes de transition pour interpréter la stéréospécificité observée :

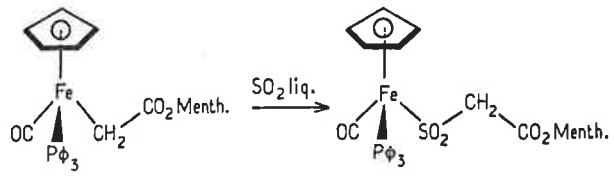


Deux modèles supposent une attaque frontale (A). Cette attaque frontale peut être un processus concerté dans lequel le groupe CO excité photochimiquement, est remplacé immédiatement par le groupe alcoyle qui migre. Elle peut également être postérieure à la rupture de la liaison Fe — C ≡ O, mais on doit nécessairement admettre que le complexe intermédiaire (qui correspond à un abaissement du nombre de coordination du fer) n'adopte pas immédiatement une configuration « plane ». Il conserverait une « mémoire stéréochimique » jusqu'au moment de l'arrivée du groupe alcoyle au site de coordination vacant.
Deux autres modèles supposent une attaque par l'arrière (B) selon un processus concerté ou non. Ils imposeraient une rétention et doivent être rejetés à la lumière des résultats de Davison et Martinez (54).
Pour la réaction de carbonylation, la seule tentative d'approche pour connaître la stéréochimie au niveau du métal de transition a été faite sur le complexe h^5-$CpFe(CO)(P\Phi_3)CH_2CHMe\Phi$ (52). Le substrat est configurationnellement instable dans les conditions de la carbonylation et aucune information n'a pu être obtenue concernant la stéréospécificité de la réaction.

II.2.3.2. Rétention de configuration au niveau de l'atome métallique
La rétention de configuration doit évidemment être la règle pour toutes les réactions qui n'entraînent pas une rupture de la liaison métal-carbone, et Brunner (24) a décrit une série de transformations de ce type au départ de h^5-$CpMn(COOR)(NO)P\Phi_3$:



On remarquera d'ailleurs que l'action du nucléophile LiR sur le complexe cationique conduit à deux produits : le composé d'addition au ligand carbonyle et le complexe *tétrahapto* qui résulte d'une addition sur le cycle.
On connaît d'autre part un cas de rétention spécifique au niveau de l'atome métallique : celui de l'insertion de SO_2 dans la liaison σ-carbone-fer.
Cette rétention a été établie par comparaison des courbes de dichroïsme circulaire des produits initiaux et finaux de la réaction (53) :



La transformation a d'ailleurs été faite sur les deux formes diastéréoisomères et il semble que l'argument configurationnel avancé soit valable car la morphologie des spectres de dichroïsme circulaire des complexes h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3X$ est pratiquement insensible à la nature de X.
Wojcicki (52) a également établi la haute stéréospécificité de cette insertion (⩾ 90 %) au départ de complexes du type
h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3CH_2CHMe\Phi$
mais il n'a pu trancher entre l'inversion et la rétention.
L'existence de la rétention nous conduit à nouveau à une remarque

(analogue à celles déjà signalées à deux reprises) compte tenu du mécanisme admis pour l'insertion de SO_2 :

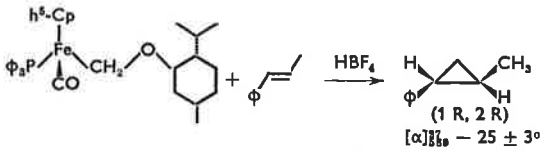
$$\text{Fe-R} \rightarrow |\text{Fe}^+\text{O}_2\text{SR}^-| \longrightarrow \text{FeS(O}_2\text{)R}$$
$$\text{ou Fe-R} \rightarrow |\text{Fe}^+\text{O}_2\text{SR}^-| \rightleftharpoons \text{FeOS(OR)} \rightarrow \text{FeS(O}_2\text{R)}].$$

La stéréospécificité globale de l'insertion exige que chaque étape soit stéréospécifique. Et ceci suppose que la paire d'ions $Fe^+O_2SR^-$ en particulier soit configurationnellement stable, donc que l'entité cationique $[h^5\text{-CpFe(CO)P}\Phi_3]^+$ ait une « mémoire stéréochimique ». Dans le domaine des éléments de transition des premières colonnes, les seules informations connues ont été obtenues lors de la substitution au niveau d'un atome de titane. La réaction

$$h^5\text{-Cp } h^5\text{-Cp'Ti(OMe)C}_6\text{F}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} h^5\text{Cp } h^5\text{-Cp'Ti(Cl)C}_6\text{H}_5$$

est stéréospécifique (73, 74), mais sa caractéristique (rétention ou inversion) n'a pu être encore établie.

L'analyse précédente a montré la spécificité du comportement des complexes organométalliques chiraux lors d'une évolution stéréochimique. Les concepts bien établis de la chimie du carbone ne peuvent être transposés dans ce domaine. Si l'élucidation des mécanismes réactionnels présente un intérêt académique évident, on peut s'interroger sur les applications possibles. Ces applications sont encore au stade embryonnaire, mais elles se développeront certainement au cours des prochaines années.
Un exemple caractéristique vient d'être donné pour la synthèse des méthyl-1, phényl-2, cyclopropanes actifs (75). Les deux formes diastéréoisomères actives du complexe h^5-CpFe(CO)($P\Phi_3$)h^1 — CH_2O Menth. (—) ont été utilisées comme réactifs asymétriques de transfert de carbène sur le *trans* phényl-1 propène :



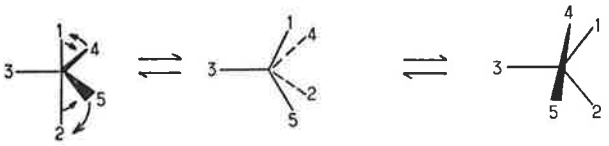
La part de la « chiralité métallique » dans l'induction asymétrique observée est certainement prépondérante, car si on utilise la forme diastéréoisomère qui ne diffère que par la configuration sur l'atome de fer, on obtient un méthyl-1 phényl-2 cyclopropane (1S, 2S) dextrogyre.

II.3. Les structures organométalliques à liaisons « fluctuantes »

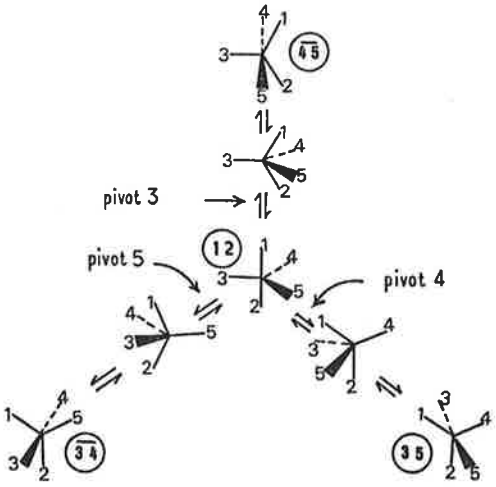
Toutes les molécules possèdent une « non rigidité » intrinsèque due à la vibration, plus ou moins harmonique, des atomes autour de la position d'équilibre, mais, dans la plupart des cas, la configuration relative reste définie. Par contre, pour certaines molécules, les déplacements thermiques des atomes sont suffisamment grands pour *permuter* les positions de ces atomes sans intervention de réactifs externes. On dit que les molécules sont « stéréochimiquement non rigides ». Si, de plus, les diverses configurations sont chimiquement équivalentes, on dit que la molécule présente un caractère « fluctuant ».
La méthode de choix pour détecter le caractère fluctuant d'une structure est la spectroscopie R.M.N. à température variable. A basse température, les déplacements ou réarrangements sont suffisamment lents pour permettre la détection des molécules de configurations différentes. A température élevée, ces déplacements sont suffisamment rapides pour que les différents arrangements donnent un seul signal caractéristique de l'environnement moyen. F. A. Cotton, à qui l'on doit de nombreuses acquisitions dans le domaine de la « non rigidité » des complexes, a utilisé dans une revue anglaise une expression « française » particulièrement suggestive pour dépeindre le phénomène : « Plus ça change, plus c'est la même chose » ! (76).
Le caractère fluctuant de certaines structures moléculaires se retrouve dans tous les domaines de la chimie. Il est bien connu en chimie organique (77), mais il semble particulièrement accusé dans les complexes et les dérivés organométalliques.

II.3.1. Complexes penta-coordinés

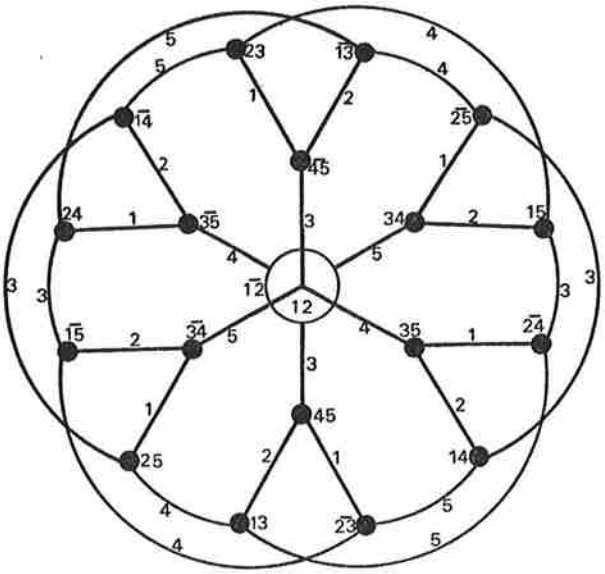
Les molécules penta-coordinées à configuration de bipyramide trigonale constituent indiscutablement l'un des exemples les plus typiques du caractère fluctuant.
Les spectres de R.M.N. (^{13}C) et (^{31}P) de $Fe(CO)_5$ et de PF_5 indiquent une équivalence des cinq atomes de carbone ou de fluor bien que d'autres données expérimentales, correspondant à une échelle de temps d'observation plus court (spectroscopie de vibration ou diffraction), confirment la structure de bipyramide trigonale.
Ce comportement s'interprête facilement dans l'hypothèse maintenant classique de la « pseudorotation » de Berry dont nous rappellerons brièvement le principe car elle a contribué à « éroder » des idées issues de la chimie organique classique et est à l'origine de concepts essentiels qui se dégagent actuellement en stéréochimie dynamique (en particulier la nécessité de distinguer le mode de permutation des ligands dans un édifice et le mécanisme d'un réarrangement donné).
L'édifice C 1 2 3 4 formé par une molécule tétraédrique présentant quatre ligands 1, 2, 3 et 4 sur un atome de carbone est stéréochimiquement rigide car l'état intermédiaire *plan* qui permettrait la transformation d'un énantiomère en son inverse optique sans rupture de liaisons aurait une énergie très élevée.
Par contre, un édifice du type M 1 2 3 4 5 (M = P, As, Sb, Fe, etc...), à configuration de bipyramide trigonale, peut se transformer facilement en un édifice stéréoisomère, sans rupture de liaisons, car il existe un édifice intermédiaire présentant une configuration de pyramide à base carrée, d'énergie relativement peu élevée :



Au départ d'une configuration donnée, il est possible par la seule pseudo-rotation de Berry, d'atteindre trois autres configurations de bipyramide trigonale en utilisant successivement les trois pivots 3, 4 et 5 :

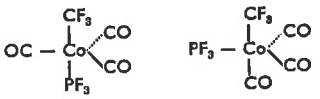


On a développé un formalisme systématique permettant de représenter chacune des configurations et les relations qui les lient. Une espèce donnée peut être définie sans ambiguïté par les deux substituants apicaux et un signe qui précise la chiralité (par exemple 12, et $\overline{12}$ pour la configuration énantiomère) et on a imaginé des graphes qui permettent de préciser les relations entre les divers isomères. Le graphe donné ici est un graphe *isomorphe* de divers graphes déjà cités dans la littérature (78). Les points représentent les 20 permutations différentes des ligands L_i, d'une espèce ML_5 à cinq ligands différents et, sur les 30 lignes ou courbes qui les lient, nous avons noté le numéro du pivot qui est utilisé dans la pseudorotation de Berry. Il est certain que ce type d'approche et les représentations matricielles qui en dérivent pour formuler les réarrangements intramoléculaires des complexes penta ou hexacoordinés (79) constitueront à l'avenir un guide de pensée pour aborder les problèmes de stéréochimie dynamique. Mais les cas concrets où ce formalisme a pu être appliqué sont encore très peu nombreux.



Représentation topologique de l'ensemble des isomérisations par pseudo-rotation (manière française à « rosace hexagonale »). A comparer avec les manières roumaine (Balaban), américaine (dessin étoilé de Mislow) et belge (tonneau de bière de Gielen et Nasielski) (Réf. 78).

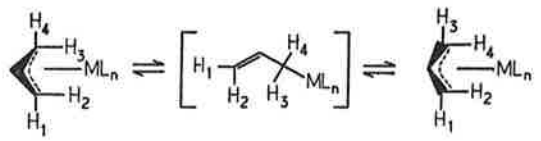
Dans le strict domaine des complexes pentacoordinés présentant une liaison σ carbone-métal de transition (autres que $Fe(CO)_5$), les exemples connus de manifestation d'un caractère fluctuant sont peu nombreux. Ils concernent des complexes du fer (O) et du cobalt (I) (80).
Par exemple, le composé $CF_3Co(CO)_3PF_3$ présente, à basse température, un spectre R.M.N. complexe de ^{19}F caractéristique de la présence des deux stéréoisomères :



Mais à la température ordinaire, l'analyse du spectre ne décèle qu'une seule espèce. L'énergie d'activation du processus d'isomérisation est de l'ordre de 11 Kcal.
Souvent, l'énergie d'activation pour une pseudo-rotation autour d'un atome de métal est trop faible pour permettre une approche expérimentale. On peut élever la barrière de potentiel en remplaçant l'un des ligands par un autre ligand n'ayant pas une symétrie « cylindrique » et on a signalé récemment le « couplage » d'une rotation d'oléfine et d'une pseudo-rotation pour les complexes $Fe(CO)_4$ oléfine (81).

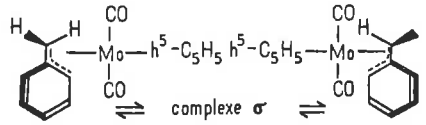
II.3.2. Complexes dérivés d'oléfines acycliques

Dans la plupart des complexes π-allyles des métaux de transition, il y a échange des protons *syn* (1, 4) et des protons *anti* (2, 3) sous certaines conditions. Cet échange a fait l'objet de recherches très nombreuses (82, 83*a*, 83*b*) et, bien que son interprétation ait donné lieu à des controverses, on admet que le mécanisme le plus courant de l'interconversion utilise un état de transition σ-lié :

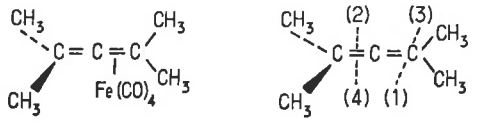


Les modes d'échange ont été étudiés plus particulièrement sur des substrats qui portent d'autres groupes magnétiquement non équivalents, par exemple (84) :

Pour les échanges qui interviennent en présence d'une base (phosphine ou pyridine), Powel (83*a*) a donné un schéma général rassemblant les différents processus possibles.
On a également mis en évidence des exemples de rotation du ligand π-allyle sans échange *syn-anti* (85), mais dans ce cas, le processus est intermoléculaire.
Les complexes du titane du type $(allyl)Ti(NMe_2)_3$ dans lesquels le groupe allyle est σ-lié présentent également un comportement dynamique avec permutation des atomes de carbone liés au titane (86).
Le cas particulier des dérivés benzyliques a été étudié en détail (87) et la permutation opère ici encore, vraisemblablement, par un intermédiaire σ-lié :



Par contre, curieusement, on n'observe pas de comportement fluctuant pour certains composés thiophéniques analogues (88).
Un autre cas spécifique est illustré par le comportement du tétraméthylallène fer tétracarbonyle. Ce composé présente vers — 60° un spectre R.M.N. caractéristique d'une structure figée (3 signaux de groupes méthyles dans le rapport 1 : 1 : 2), mais à température ordinaire on

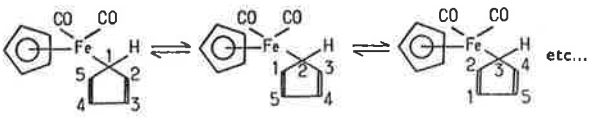


n'observe plus qu'un seul signal qui traduit la « visite » de $Fe(CO)_4$ aux quatre sites (1, 2, 3 et 4) (89).

II.3.3. Complexes dérivés de cyclopolyènes σ-liés

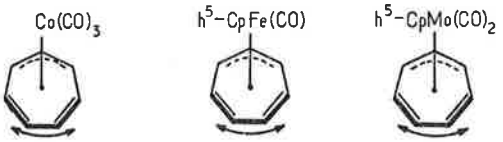
La non rigidité stéréochimique est une propriété générale des dérivés σ-cyclopentadiényles des métaux de transition et des autres éléments. Les premiers exemples ont été signalés dès 1956 par Piper et Wilkinson (90), mais l'interprétation détaillée du phénomène a été faite beaucoup plus tard (91).

L'analyse cristallographique établit tout d'abord que, dans le composé h^5-$C_5H_5Fe(CO)_2h^1$ — C_5H_5, l'un des ligands cyclopentadiényles est σ-lié. Le signal R.M.N. du groupe h^5-C_5H_5 est invariant avec la température. Par contre, le signal du groupe h^1-C_5H_5 varie considérablement : à — 80°, on observe 3 pics, mais ces trois pics évoluent lorsque la température croît et se confondent en un seul pic étroit vers + 30°. Des études détaillées (92) ont établi que le chemin le plus probable du réarrangement est une série de déplacements 1, 2 :

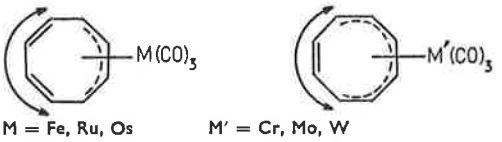


II.3.4. Complexes dérivés de cyclopolyènes π-liés

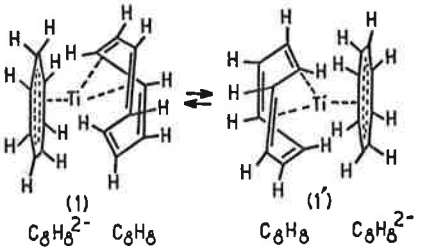
Les complexes de la série h^8-C_7H_7MLn (M = Co, Fe, Mo) sont liés au cycle à 7 chaînons par un système π-allyle. Ils présentent tous un caractère fluctuant dû à la permutation de l'enchaînement carboné qui forme le groupe π-allyle (93) :



On retrouve des permutations analogues dans les complexes *tétrahapto* ou *hexahapto* du cyclooctatétraène ou du tétraméthylcyclooctatétraène (94*a*, *d*).



Dans certains cas, l'évolution expérimentale des spectres avec la température a été comparée avec celle des spectres simulés pour différents modes de réarrangements (94*d*). Pour les dérivés méthylés le réarrangement évolue essentiellement par une série de glissements 1, 2. Mais des résultats récents, utilisant la R.M.N. de ^{13}C, montrent que, pour le complexe non substitué, l'intermédiaire doit être différent et on a suggéré une structure type « tabouret à piano » h^8-$C_8H_8Mo(CO)_3$ dans laquelle le ligand h^8-C_8H_8 est plan (94*e*).
Récemment, un nouveau type de processus fluctuant a été décrit pour le bis (cyclo-octatétraène) titane (II) $(C_8H_8)_2Ti$ (95). La structure cristalline indique la non-équivalence des deux cycles C_8H_8 : l'un est plan et l'autre est plié. A — 30°, le spectre R.M.N. présente deux singulets étroits d'égale intensité ; vers 63° on observe une coalescence et à 123° on n'observe plus qu'un seul signal. Ces caractéristiques ont été interprétées dans l'hypothèse d'un battement des cycles (ring « flipping ») consécutif à un changement de degré d'oxydation formel des deux ligands (1 ⇌ 1') :

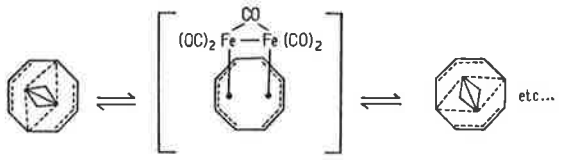


II.3.5. Complexes présentant un ou plusieurs systèmes polyéniques liés à plusieurs atomes métalliques et clusters organométalliques

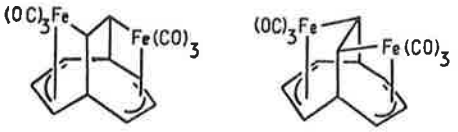
Des mesures R.M.N. à l'état *solide* (bande large) ont montré que le complexe $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ est rigide dans le cristal. Par contre le complexe $C_8H_8Fe_2(CO)_5$ a une structure fluctuante tant en solution (96) qu'à l'état solide (97). La structure du deuxième complexe apparaît

originale. Globalement, le système des liaisons peut être décrit en supposant d'abord que chaque atome métallique est lié à 3 atomes du cycle par un système du type π-allyle. La faible distance Fe-Fe (2,74 Å) conduit à admettre l'existence d'une liaison intermétallique. Si l'on tient compte en plus des orbitales et des électrons mis en jeu pour les liaisons entre les atomes de fer, le CO ponté et les CO terminaux, il reste un système délocalisé à 4 centres et 4 électrons constitué par les

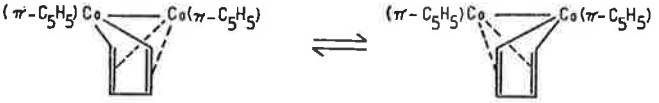
deux atomes de fer et les deux atomes du cycle non engagés dans les systèmes π-allyle. La structure fluctuante résulte vraisemblablement d'un ensemble de rotations rendues possibles par l'existence d'une structure intermédiaire présentant deux systèmes π fer-butadiène classique de faible énergie.



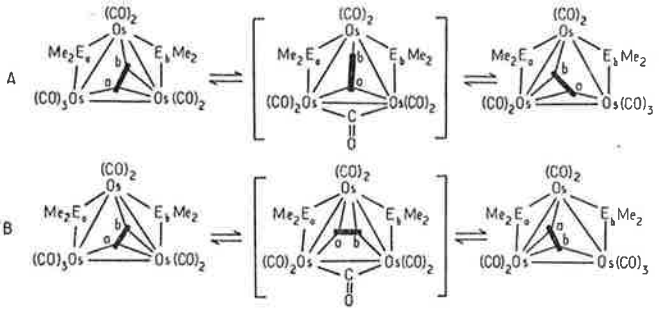
On retrouve des structures apparentées dans la série des produits obtenus par action du bullvalène sur les dérivés carbonylés du fer. En particulier, pour la paire d'énantiomères représentée ci-dessous, l'équivalence des protons allyliques indique une racémisation rapide (98) :



L'un des exemples les plus curieux de non rigidité a été observé sur un complexe $C_{14}H_{14}Co_2$ obtenu par photolyse d'un mélange de h^5-Cp h^4-C_4H_4Co et h^5-$CpCo(CO)_2$ (99). La caractère fluctuant du complexe obtenu s'interprête dans l'hypothèse d'une interconversion σ-π entre les liaisons qui lient les deux atomes de cobalt au système C_4H_4 :



Dans la série des *clusters* organométalliques, on a mis en évidence une non rigidité pour des complexes de l'osmium porteurs d'un groupe vinylidène $Os_3(CCH_2)(CO)_9H_2$ (100) ou d'un groupe benzyne $Os_3(C_6H_4)(EMe_2)(CO)_7$ (101).
Ces derniers complexes présentent un cas très spécifique dans lequel le groupe benzyne établit un pont entre les trois atomes d'osmium du cluster. Pour interprêter les caractéristiques R.M.N., on doit envisager deux modes de pivotement du groupe benzyne au-dessus du triangle Os.Os.Os (dans la figure, le groupe benzyne est représenté par un trait gras, et son plan est perpendiculaire au plan du triangle Os.Os.Os) :



Le processus A réalise l'échange des groupes E_aMe_2 et E_bMe_2 (E = P ou As) sans entraîner l'échange des atomes de carbone *a* et *b* du benzyne. Le processus B, qui est plus lent, échange à la fois les ligands EMe_2 et les atomes de carbones du benzyne.

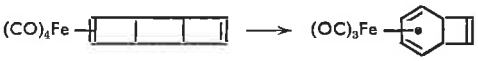
II.3.6. Non rigidité par permutation σ, π de groupes C_5H_5.

Le premier complexe présentant à la fois un groupe h^1-C_5H_5 et un groupe h^5-C_5H_5 (π-lié) attachés au même métal qui a été étudié par spectroscopie R.M.N. à température variable était le dérivé du fer $(h^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_5)$ (102).
Nous avons indiqué plus haut que, pour ce composé, on observe une non rigidité du groupe h^1-C_5H_5, mais il n'y a aucune manifestation d'un échange des deux cycles h^1-C_5H_5 et h^5-C_5H_5, même à des températures de l'ordre de 125°. D'ailleurs, le fait que les deux isomères $(h^5\text{-}C_5H_4R)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_5)$ et $(h^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_4R)$ (103) peuvent être isolés et qu'on les retrouve inchangés après dissolution dans un solvant prouve que, si l'échange C_5H_5 π-lié, C_5H_5 σ-lié existe, il doit être très lent dans ce cas. Cette impossibilité a été attribuée au fait qu'il n'existe aucun état de transition intermédiaire de faible énergie entre la structure h^1-C_5H_5 et la structure h^5-C_5H_5 puisque la configuration à 18 électrons est déjà atteinte dans la structure rigide.

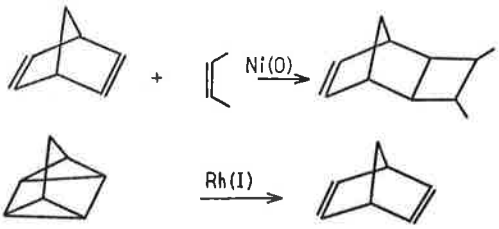
La situation est différente pour le tétracyclopentadiényl-titane. L'étude R.M.N. de ce complexe a été faite en variation de température de + 80° à — 140° (104). L'évolution des spectres s'interprête convenablement en admettant que l'état instantané de la molécule correspond à $(h^5\text{-}Cp)_2Ti(h^1\text{-}Cp)_2$. Mais elle exécute deux types de réarrangements intramoléculaires.
Aux très basses températures, les groupes h^1-C_5H_5 tournent relativement lentement mais, au-delà de — 25°, la rotation est suffisamment rapide pour donner un signal aussi fin que celui des groupes h^5-C_5H_5. Entre — 20° et + 35°, les signaux de h^1-C_5H_5 et de h^5-C_5H_5 s'élargissent puis coalescent et, à 38°, on n'observe plus qu'une seule ligne. Ce comportement traduit une permutation des groupes h^1-C_5H_5 et h^5-C_5H_5. La possibilité de cette permutation σ-π dans ce cas précis a été attribuée à la configuration particulière (à 16 électrons) du tétracyclopentadiényl-titane. Dans le complexe, il existe une orbitale vacante de faible énergie qui peut être utilisée pour stabiliser un état de transition dans lequel un groupe h^1-C_5H_5 serait lié au titane par des liens intermédiaires entre ceux d'un système h^1-C_5H_5 et ceux d'un système h^5-C_5H_5 (sans doute un état h^3-C_5H_5).

II.4. Le rôle des métaux de transition dans les réactions « interdites » par les règles de symétrie

De nombreuses réactions de réarrangement « interdites » par voie « thermique » selon les règles de la conservation de symétrie de Woodward-Hoffmann deviennent possibles en présence des métaux de transition.
Cette « modification » des règles de symétrie a été observée pour des réactions électrocycliques, des cycloadditions, et des déplacements sigmatropiques (105).
Par exemple, certains complexes du cyclobutène-fer tétracarbonyle se réarrangent dans l'hexane pour conduire aux complexes tricarbonylés du bicyclooctatriène ou du bicyclooctadiène (106) :



Cette réaction, qui comporte essentiellement une transformation « cyclobutène -> butadiène », serait interdite par voie thermique selon un mécanisme concerté car elle correspond à un processus disrotatoire. Il est d'ailleurs remarquable que, pour l'exemple cité, le complexe final n'évolue pas vers la structure cyclooctatétraène-$Fe(CO)_3$. Cette transformation supposerait un processus disrotatoire « interdit » d'ouverture du cycle à quatre atomes. La présence du métal ne peut plus lever cette interdiction car aucune paire électronique intervenant dans cette transformation n'est alors directement coordinée sur le métal.
Des cycloadditions « interdites » ont été observées sous l'influence catalytique du Ni(O) (107), et on a décrit des isomérisations de valence de nombreux composés contenant un cycle cyclobutane en diènes correspondants sous l'influence des complexes du Rhodium (I) (108).



On voit d'après les exemples cités que le métal peut opérer, soit s'il est primitivement lié au substrat qui subit la transformation, soit s'il n'intervient que dans une étape catalytique.
Plusieurs interprétations peuvent être avancées pour expliquer le rôle du métal.
Selon Mango (109), un métal de transition possédant des orbitales de symétrie convenable, *et une paire d'électrons disponibles*, peut lever les restrictions imposées par la conservation de symétrie dans une addition (2 + 2), par un processus de relocalisation. Il suffit de concevoir une « *injection* » d'une paire d'électrons d'une orbitale métallique ($3d_{zy}$ par exemple) dans la combinaison antiliante $\pi^* + \pi^*$ des éthyléniques avec retour *simultané* d'une paire d'électrons de la combinaison $\pi + \pi$ liante vers l'orbitale d_{zx} vide du métal :

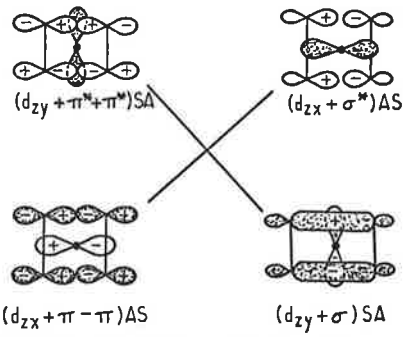
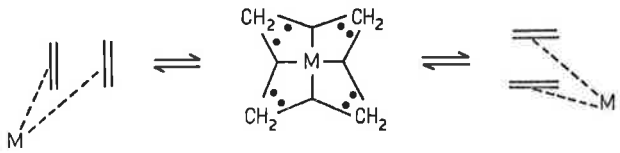
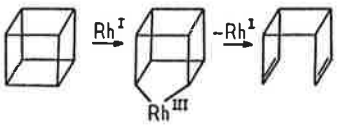


Schéma proposé par Mango pour interpréter la modification des règles de symétrie (addition 2 + 2).

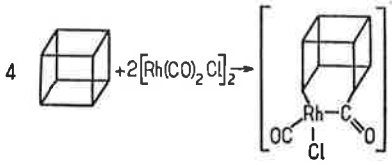
Le bilan global transforme deux ligands éthyléniques coordinés sur un métal de transition en un cycle à 4 atomes selon un processus concerté (avec formation d'une orbitale σ symétrique pleine, et une orbitale σ antisymétrique vide).
Dans la catalyse de métathèse des oléfines*, on a montré que l'intermédiaire ne doit pas être un cyclobutane « classique ». On a proposé un mécanisme qui rompt à la fois des liaisons σ et π des deux oléfines en respectant les règles de symétrie (110). Ce mécanisme suppose la formation d'un complexe intermédiaire qui résulterait d'une imbrication de 4 systèmes à 3 centres et 4 électrons (3*c*-4*e*) et qui présente des analogies formelles avec un « tétracarbène » :



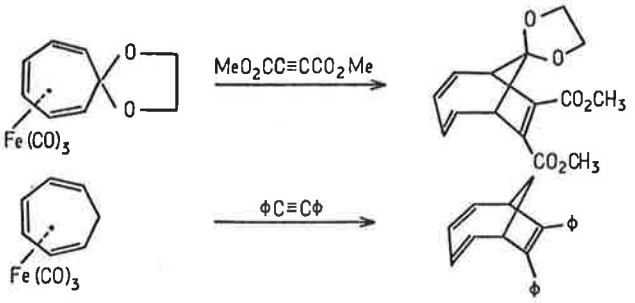
On a montré d'autre part que, dans certains cas, le mécanisme qui opère dans ces transformations n'est pas un mécanisme concerté. En particulier l'isomérisation du cubane en *syn*-tricyclooctadiène par les complexes du rhodium (I) du type Rh(diène)Cl_2 (diène = norbornadiène, *syn*-tricyclooctadiène) évolue par l'intermédiaire d'une réaction d'addition oxydante (111) :



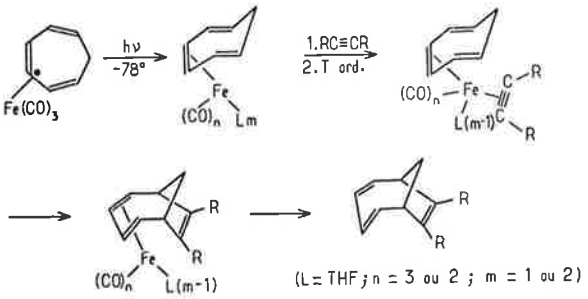
Cette interprétation s'appuie sur des données cinétiques, l'étude de la distribution des produits obtenus à partir des cubanes substitués et surtout sur le fait qu'il est possible d'isoler un composé d'addition oxydante stable entre le cubane et $[Rh(CO)_2Cl]_2$:



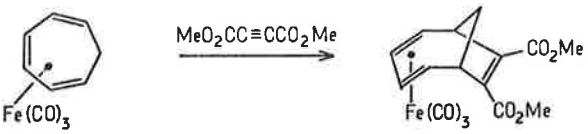
Il semble donc probable que les réarrangements analogues catalysés par le rhodium (I) (quadricyclène → norbornadiène et autres réactions interdites) (112), évoluent par l'intermédiaire de mécanismes non concertés comprenant, dans une étape, une addition oxydante.
Dans un travail récent, Pettit et col. (113) ont suggéré que, dans le cas des réactions de cycloaddition 2π + 6π interdites par voie thermique, le métal pourrait jouer un double rôle : un rôle de « séquestration » momentanée de l'un des doublets et un rôle de « lien » entre les entités réagissantes qui diminuerait le facteur entropique de la réaction.
Il irradient tout d'abord à — 78° dans le THF des complexes triéniques du fer tricarbonyle. *Après arrêt de l'irradiation*, ils ajoutent à la solution un composé acétylénique (diphénylacétylène ou acétylène dicarboxylate de méthyle) et laissent le mélange se réchauffer à la température ordinaire. Ils isolent en fin de réaction le produit d'addition du triène primitivement coordiné sur le métal et du triénophile :



Le protocole expérimental utilisé correspond donc à un processus *thermique* et non *photochimique* pour la cycloaddition. Les auteurs ont suggéré que la réaction d'addition 2 + 6 qui conduit finalement aux ligands libres utilise un complexe intermédiaire où le métal sert de lien entre les deux partenaires. L'irradiation préalable du complexe entraîne la fixation d'une ou deux molécules de THF sur le fer.
L'activation photochimique ne joue aucun rôle ultérieur. Par voie thermique, une molécule de solvant coordinée est remplacée par le composé acétylénique et la réaction de cyclisation se fait dans une situation où le triène et le triénophile sont coordinés sur le métal :



Cette hypothèse semble appuyée par le fait que, dans des conditions sensiblement différentes il est vrai (irradiation photochimique continue dans le THF à 0°), on isole un complexe où le reste acétylénique se situe sur la même face que le fer :



Il est important de noter les conditions extraordinairement douces de cette addition 2π + 6π. Elle se fait à la température ordinaire alors que l'addition permise 2π + 4π entre le diphénylacétylène et le cycloheptatrième n'a pas lieu par chauffage prolongé dans le benzène à la température ordinaire. Or, on sait que les réactions du type Diels-Alder sont caractérisées par des facteurs d'entropie fortement négatifs. Dans le processus décrit, ce facteur doit être très petit et la réaction bénéficie sans doute à la fois d'une levée d'interdiction et d'un effet d'entropie favorable.

Nous remarquerons pour conclure que la modification des règles de symétrie en présence des métaux de transition semble pouvoir s'intégrer dans le cadre global du formalisme proposé récemment par Mathieu et Rassat (114). Le mécanisme de relaxation par addition oxydante est l'équivalent du « prêt » momentané d'une paire d'électrons par le rhodium (I) qui passe à l'état de rhodium (III) ; le mécanisme proposé pour la cycloaddition 2 + 6 suppose comme intermédiaire essentiel un complexe où il y a « retrait » momentané d'une paire d'électrons hors le système triénique. Dans les deux cas, il y a changement de la *parité* du nombre des paires d'électrons pour l'ensemble des enchaînements carbonés intéressés.

Nous remercions MM. Farnier, Meyer et Tainturier qui ont bien voulu relire et critiquer le manuscrit.

Bibliographie

(1) O. A. Reutov, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1383.
(2) H. M. Walborsky, F. J. Impastato et A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3283.
(3) R. W. Johnson et R. G. Pearson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 986.
(4) D. Dodd et M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, 1971, p. 571.
(5) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1414.
(6) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4313 ; *ibid.*, 1971, **93**, 1529.
(7) G. M. Whitesides et col., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4871.
(8) E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen et G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4245.
(9) R. G. Pearson et W. R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5519.
(10) J. A. Labinger, R. J. Braus, D. Dolphin et J. A. Osborn, *Chem. Comm.*, 1970, p. 612.
(11) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4043.
(12) F. R. Jensen et B. Knickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6339.
(13) K. S. Y. Lau, R. W. Fries et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4983.
(14) P. K. Wong, K. S. Y. Lau et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5956.
(15) C. Eaborn, J. J. Tune et D. R. M. Walton, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1223 ; C. Eaborn, P. N. Kapoor, D. J. Tune, C. L. Turpin et D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **34**, 153 ; L. H. Sommer, J. E. Lyons et H. Fusimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7051.
(16) J. Schwartz, D. W. Hart et J. L. Holden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9269.
(17) *a*) P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. Rasmussen, J. P. Demers et G. M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2814 ; *b*) L. F. Hines et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 485 ; *c*) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4313.
(18) B. L. Booth et A. D. Lloyd, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **35**, 195.
(19) F. J. McQuillin, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 1661 à 1669.

* Deux notes préliminaires viennent d'être publiées sur la métathèse des oléfines (J. L. Bihou, J. M. Basset et R. Mutin, *J. Organometal. Chem.*, 1975, *87*, C 4 et J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *Ibid*, 1975, *87*, C 7.

(20) H. L. Fritz, J. H. Espenson, D. A. Williams et G. A. Molander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2378.
(20 *bis*) D. Slack et M. C. Baird, *Chem. Comm.*, 1974, p. 701.
(20 *ter*) T. C. Flood et F. J. Di Santi, *Chem. Comm.*, 1975, p. 18.
(21) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon. McGraw-Hill, New-York*, 1965.
(22) L. H. Sommer et D. L. Baumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7076.
(23) H. Brunner, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1971, Vol. 10, n° 4. p. 249 à 260.
(24) H. Brunner, *Abstracts of papers of the VIth I.C.O.M.C.*, Amherst U.S.A., 1973, Ed. M. D. Rausch et S. A. Gardner, P. 7.
(25) R. B. King, *Transition metal organometallic chemistry, Academic Press*, 1969, p. 46 et sq.
(26) J. Tirouflet, A. Dormond, J. C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257.
(27) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **54**, C13.
(28) C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1723.
(29) A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **69**, C7.
(30) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch.* 1973, **28***b*, 606.
(31) E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner et H. O. Stahl, *Z. Naturforsch*, 1955, **10***b*, 598.
(32) H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **16**, 119.
(33) H. Behrens et H. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1968, **23***b*, 1110.
(34) H. Brunner et M. Lappus, *Angew. Chem.*, 1972, Vol. 19, **84**, 955.
(35) H. Brunner et W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **57**, 183.
(36) G. Jaouen, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 5159.
(37) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **72**, 377.
(38) G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen, *Chem. Comm.*, 1975, p. 69.
(39) H. Brunner et W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **63**, 339.
(40) *Ibid.*, 1974, **74**, 423.
(41) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Internat. Édit.*, 1972, **11**, 418.
(42) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 3600.
(43) H. Brunner, *Angew. Chem. Intern. Édit.*, 1969, **8**, 382.
(44) R. B. King et A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2374.
(45) T. A. James et J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 850.
(46) H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, **368**, 120.
(47) H. Brunner et H. D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **19**, 135.
(48) F. Le Moigne et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **60**, C14
(49) M. L. H. Green, *Organometallic compounds*, Vol. 2, Methuen, London, 1968, Chap. 7 et 9 ; C. W. Bird, « *Transition metal intermediates in organic synthesis* », Academic Press New-York, 1967.
(50) H. Brunner et E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **21**, P53.
(51) *Ibid.*, 1973, **50**, 219.
(52) P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2457.
(53) T. C. Flood et D. L. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6460.
(54) A. Davison et N. Martinez, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **74**, C17.
(55) *a*) J. P. Bibler et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 889. *b*) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett et D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1177.
(56) A. Davison et D. L. Reger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9237.
(57) R. B. King, M. B. Bisnette et A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 1966, **5**, 341.
(58) W. Hieber et J. Ellermann, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 1643.
(59) H. Brunner et W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **64**, 373.
(60) H. Brunner et W. Rambold, *Z. Naturforsch*, 1974, **29***b*, 367.
(61) H. Brunner et H. D. Schindler, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 2467.
(62) H. Brunner, H. D. Schindler, E. Schmidt et M. Vogel, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **24**, 515.
(63) M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 401.
(64) K. Schlogl dans *Topics in Stereochemistry, Interscience*, New-York, 1967, Vol. 1, p. 39 et seq.
(65) A. E. Fenster et I. S. Butler, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 915.
(66) G. Simonneaux, *Thèse 3e cycle, Rennes*, 1974.
(67) H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer et W. Steger, *Angew. Chem. Internat. Éd.*, 1974, **13**, 810.
(68) H. Brunner et E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **36**, C18.
(69) H. Brunner et H. D. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1971, **26***b*, 1220.
(70) T. G. Attig et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **82**, 397.
(71) H. Brunner et J. Strutz, *Z. Naturforsch.*, 1974, **29***b*, 446.
(72) *a*) G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 5163 ; *b*) J. Nasielski et O. Denisoff, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **81**, 385.
(73) J. C. Leblanc, C. Moïse et B. Tep, *C.R. Acad. Sci.*, 1974, **278**, C, 973.
(74) A. Dormond, J. Tirouflet et J. P. Letourneux, *C.R. Acad. Sci.*, 1975 (*c*), **280**, 477.
(75) A. Davison, W. C. Krusell et R. C. Michaelson, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **72**, C7.
(76) F. A. Cotton, *Chemistry in Britain*, 1968, **4**, 345.
(77) B. Decock-Le Reverend et P. Goudmand, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 389-407.
(78) E. L. Muetterties, *M.T.P. Int. Rev. of Sci., Butterworths Univ. Park. Press.*, Vol. 9, 1972, p. 56 à 59 et réf. citées ; K. Mislow, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 321 ; M. Gielen, *Ind. Chim. Belg.*, 1971, **36**, 815-828.
(79) M. Gielen, M. De Clerq et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **18**, 217 ; M. Gielen, G. Mayence et J. Topart, *ibid.*, 1969, **18**, 1 ; M. Gielen et J. Topart, *ibid.*, 1969, **18**, 7.
(80) C. A. Udovich et R. J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 526 ; C. A. Udovich, R. J. Clark et H. Haas, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1066.
(81) S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapely et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4038.
(82) K. Vrieze, P. Cossee, C. W. Hilbers et A. P. Praat, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas.*, 1967, **86**, 769 ; K. Vrieze et H. C. Volger, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **9**, 537 ; F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, 3th ed., p. 763 à 766 et réf. citées.
(83) *a*) J. Powel, *M.T.P. Int. Rev. of Sci.*, Vol. 6, part. 2, p. 281 à 283 et réf. citées ; *b*) H. L. Clarke, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **80**, 162 à 165.
(84) P. W. N. M. Van Leeuwen, A. P. Praat et Marga Van Diepen, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **29**, 433.
(85) J. W. Faller, M. J. Incorvia et M. E. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 518 ; J. W. Faller et M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 840.
(86) H. J. Neese et H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **32**, 213.
(87) F. A. Cotton et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1339 ; R. R. Stevens et G. Shier, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **21**, 495.
(88) R. B. King et R. Kapoor, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2535.
(89) R. Ben-Shoshan et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2231.
(90) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 104 ; *ibid.*, 1956, **2**, 32.
(91) M. J. Bennett et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4371.
(92) F. A. Cotton et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7523 ; C. H. Campbell et M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 1318.
(93) D. Ciapanelli et M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6876.
(94) *a*) S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter, E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3267 ;
b) R. B. King, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **8**, 129 ;
c) F. A. Cotton, J. W. Faller et A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1438 ;
d) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks et A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6598.
e) F. A. Cotton, D. L. Hunter et P. Lahuerta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4723.
(95) J. Schwartz et J. E. Sadler, *Chem. Comm.*, 1973, p. 172.
(96) E. B. Fleischer et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3158.
(97) A. J. Campbell, C. A. Fyfe et E. Maslowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2690.
(98) R. Aumann. *Angew. Chem. Éd. intern.*, 1971, **10**, 189. (Voir également P. S. Braterman, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **53**, 109 à 113).
(99) M. Rosenblum, W. P. Giering, B. North et D. Wells, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **28**, C17.
(100) *a*) A. J. Deeming et M. Underhill, *Chem. Comm.*, 1973, p. 277 ;
b) A. J. Deeming et coll., *Chem. Comm.*, 1974, p. 807.
(101) A. J. Deeming, R. E. Kimber et M. Underhill, *J. C. S. Dalton*, 1973, p. 2589.
(102) M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard et S. M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4371.
(103) B. F. Hallam et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3030.
(104) J. L. Calderon, F. A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3587.
(105) R. Pettit, H. Sugahara, J. Wristers et W. Merk, *Discuss. Faraday Soc.*, 1969, **47**, 71 ; F. D. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2484 ; F. D. Mango, *Advanc. Catal.*, 1969, **20**, 291 ; D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4272 et réf. citées dans L. J. Kricka et A. Ledwith, *Synthesis*, 1974, p. 545.
(106) W. Slegeir, R. Case, J. S. McKennis et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 287.
(107) C. J. Attridge et S. Maddock, *Abs. of papers, V^th Int. Conf. Organomet. Chem. Moscou*, 1971, Tome II, p. 47, n° 247.
(108) H. Hogeveen et H. C. Volger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2486 ; *Chem. Comm.*, 1967, p. 1133.
(109) F. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1123.
(110) G. S. Lewandos et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7087 ; *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 789.
(111) L. Cassar, P. E. Eaton et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3515.
(112) T. J. Katz et S. Cerefice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2405 et 6519.
(113) R. E. Davis, T. A. Dodds, T. H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, T. Tancrede, J. S. McKennis et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7563.
(114) J. Mathieu et A. Rassat, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 1753.