

A.Z. Roubiejov ¹
 L.L. Troitskaya ¹
 M. Gruselle ²

Bilan de la conférence de chimie organométallique de Riga

A cette conférence ont pris part plus de 300 chercheurs * venant des centres de recherche fondamentale de l'URSS (Moscou, Nijni-Novgorod, Ufa, Rostov sur le Don, Léningrad, Minsk, Riga...). Il y a eu 20 conférences et 240 posters et communications. Les 20 conférences seront publiées dans la revue *Chimie Organométallique* (théorie, synthèse, physico-chimie, applications). Cependant, la majorité des travaux a porté sur la synthèse et l'étude des propriétés des composés organométalliques ; ont été abordés toute la classification périodique, aussi bien les métaux de transition que de non-transition, tous les types de liaisons et des problèmes à la frontière de la chimie organique et de la chimie de coordination.

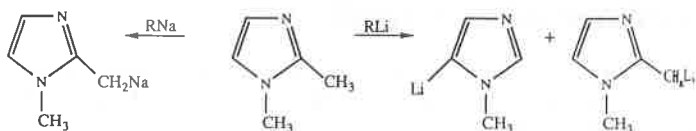
Métaux de non-transition

La majorité des travaux a traité des composés organométalliques du Ge, Sn, Al et Mg. Les métaux les plus faiblement représentés ont été le Tl, Ga, Pb, et Bi.

I^{er} Groupe

Méthodes de synthèse des dérivés organométalliques du Li, K et Na

La métallation des 1,2-dialkylimidazole par le BuLi ou son complexe avec NMe₃, de même qu'avec les sodiques, permet d'obtenir des imidazoles substitués difficiles d'accès. La métallation se produit ou sur le cycle ou sur le groupe alkyle, dans le cas de substituants, 1,2-dialkyles avec, en 2, un substituant plus gros qu'éthyle, la métallation se produit exclusivement en position 5.

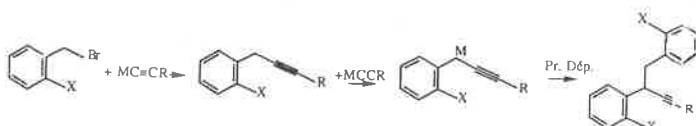


Il est possible d'obtenir des dérivés du K et du Na de la 4-nitro-phényl 4-pyridinyl méthane, en l'absence de solvant et en présence de carbonates métalliques anhydres, et de 1,10-phénantroline, jusqu'à aujourd'hui ce genre de substitution était inconnue.

Le rôle du milieu dans le processus d'échange entre les lithiens et les substrats métallisables a été mis en évidence. Par exemple, l'échange entre le PhLi et PhBr dans différents éthers s'accorde bien avec les paramètres connus de nucléophilie des éthers. Il y a aussi la formation possible de complexes entre RLi et un coréactif comme cela a été montré pour le système binaire BuLi-BuOLi. En relation avec la solubilité, la formation d'associations change la réactivité des lithiens. De même, les facteurs électro-

nes jouent un rôle essentiel. La régiosélectivité de l'addition de lithien alkynyle sur des 1-3 diènes ou des halogénures benzyliques dépend de la répartition de la densité électronique, fonction de la nature des substituants.

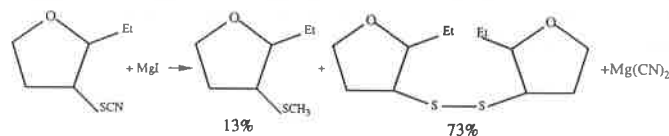
Une intéressante réaction a été observée à partir de l'action de deux halogénobenzylbromure sur des acétyléniques métallés.



La réaction ne s'arrête pas à l'échange de l'halogène par le fragment acétylénique, elle se poursuit par la métallation de l'intermédiaire propargylique, conduisant à une nouvelle réaction sur l'halogénure.

II^e groupe

1991 marque le 90^e anniversaire de la synthèse magnésienne. De nos jours, encore, cette réaction est largement utilisée en synthèse. On notera seulement ici les résultats les plus originaux. Deux communications décrivent des calculs d'optimisation mathématiques de la réaction magnésienne. Une intéressante hétérolyse de la liaison σ C-S a été découverte lors de l'action du MeMgI sur le 3-thiocyanate 2-éthyltétrahydrofuranne.



Le premier stade de la réaction est probablement la formation d'un anion radical. Une réaction analogue entre le 1,2-dibromotétrahydrofuranne et le EtMgBr conduit au produit de transmétallation avec des rendements de l'ordre de 1 et 3 %, les produits

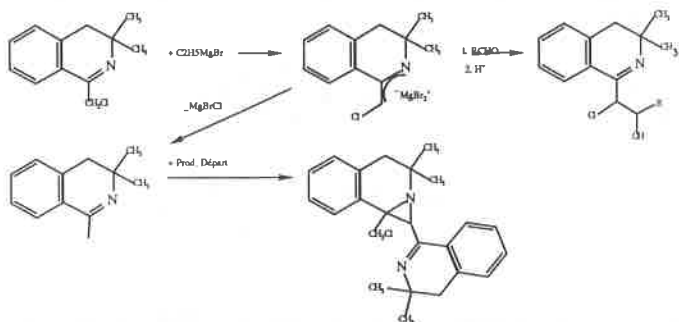
¹ Institut des organo-éléments, Nesméyanov, Académie des sciences de Russie, 28, rue Vavilov, 117813 Moscou, Russie.

² URA-CNRS 403, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue P.M. Curie, 75005 Paris.

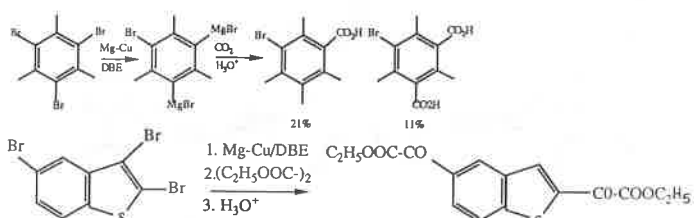
* La liste des participants peut être obtenue auprès de M. Gruselle.

principaux sont le 3-bromo-2-(2-éthyltétrahydrofuranne-3-yl) tétrahydrofuranne et 3-bromo-2-éthyltétrahydrofuranne, dont la formation résulte de l'hétérolyse de la liaison σ C-Br.

La formation d'anions azallyliques sous l'action de CH_3MgI ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ avec le 1-méthylthio, ou 1-chlorométhyl 3,3 diméthyl-3-4 dihydroisoquinoléine a été décrite. Les ions intermédiaires azallyliques peuvent réagir avec des nucléophiles comme H^+ , RCHO , avec formation des produits "normaux", par l'élimination de MgX_2 et passage par un carbène intermédiaire qui attaque le produit de départ avec formation d'une liaison azométhine.



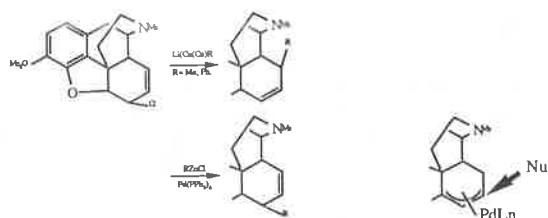
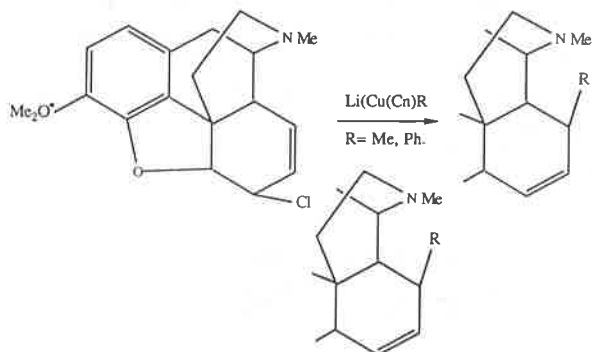
La synthèse de composés polymagnésiens du thiophène et du benzène est développée par l'école de Perm. L'utilisation d'alliage Mg-Cu de composition 3:1, "accompagné" de dibromométhane dans la proportion 1:2 pour chaque atome de brome, permet d'obtenir des polymagnésiens avec des rendements allant jusqu'à 60 %.



Un travail unique sur la synthèse de dérivés organocalciques a permis d'obtenir le bis(cyclopentadiényl) calcium à partir de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ et CpNa . Le borohydrure de calcium obtenu peut être utilisé dans la synthèse de dérivés avec une liaison Ca-hétéroatome (alkoxy, trialkoxy...).

Ces derniers temps, l'intérêt des zinciques s'est accru en liaison avec les perspectives de matériaux nouveaux dans le domaine des dérivés sélénés du zinc. En effet, il faut à l'industrie électronique des moyens de synthèse sûrs et de rendements élevés permettant d'accéder aux alkyles de zinc. L'exploration de la synthèse d'alkyl zinc en spectrométrie de masse, par action du couple Zn-Cu sur les iodures d'alkyles, apparaît comme une méthode commode de synthèse permettant d'obtenir avec de bons rendements les alkyl zinc.

Méthyl et phényl chlorure de zinc réagissent avec le 6 β -chloro-6-désoxycodéine en présence de quantité catalytique de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour former le dérivé 6 β -alkyl de la codéine. La réaction passe par un complexe intermédiaire π -allyl du palladium, qui subit l'attaque du dérivé zincique.



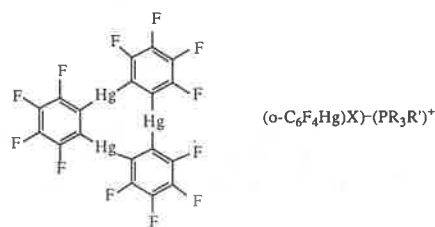
Les zinciques R_2Zn réagissent avec le 3,6 dit-t-butyl o-benzoquinone par addition 1-1 ou 1-4 sur un groupe carbonyle.

Les énolates zinciques formés peuvent subir des migrations avec la formation de pirochatécol, qui, acidifiés, conduisent à des o-benzoquinones substituées en 4. Les diméthylcadmiens réagissent de la même façon.

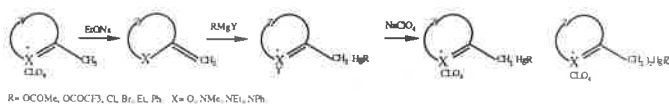
Etudes thermodynamiques sur les dérivés zinciques et cadmiens

Des études ont été menées en RMN du ^{113}Cd sur les produits de thermolyse de ces dérivés. Les dérivés organométalliques du mercure ont été aussi étudiés du point de vue de leur décomposition thermique. Ces études ont montré que Me_2Hg existe sous forme d'une structure non rigide (l'énergie de passage de sp à sp^2 est inférieure à 10 kcal/mol). Les études des spectres de masse montrent la présence des radicaux méthyle sous l'effet de l'impact électronique. La thermolyse conjointe de Et_2Hg et Et_2Te conduit à la formation des produits obtenus individuellement pour chacune de ces substances. La thermolyse des complexes de bis[tri(trifluorométhyl)germyl]mercure avec l'orthoquinamine a été étudiée en RPE. Dans les stades initiaux de la thermolyse on enregistre les spectres de paires de radicaux. Les produits finals sont des complexes semiquinonéiques de tri(trifluorométhyl)germanium. Les ions $\text{C}_2\text{H}_4\text{HgX}^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), qui prennent naissance dans l'ionisation en phase gazeuse des alkyls halogénomercuriques ont été étudiés en spectrométrie de masse. Pour les alkyles normaux, la structure préférée de l'ion est pontée, pour les radicaux néoalkyles elle est linéaire. Les méthodes voltampérométriques ont permis d'étudier les mécanismes de redoxmercuration des alkybromomercures en présence de complexes du palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$. Dans le cas où $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, un mécanisme par ion radical est possible.

Une approche intéressante de ligands couronnes est proposée par des chercheurs de Moscou et de Novosibirsk. Ils ont montré que le tri- μ -(o-perfluorophényl) trimercure forme des complexes avec des anions halogénures qui peuvent ainsi être séparés de leur contre-ion. C'est le premier exemple d'association d'anions halogénures constituant avec des atomes de mercure un cycle organométallique.



La mercuration des pyrrolidium, pipéridinium, oxazolidium, benzoimidazolidium et quinoléidinium peut se faire selon :

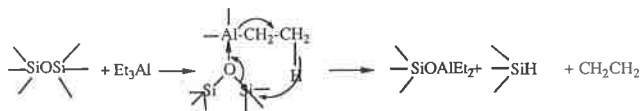


R = OCOMe, OCOCF3, Cl, Br, Et, Ph X = O, NMe, NEt, NPh

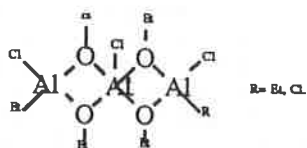
La réaction d'acétate mercurique sur des benzoquinones a été aussi décrite.

III^e groupe

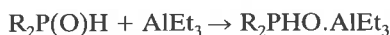
L'attention principale a été portée sur les dérivés organiques de l'aluminium. La réaction des almino-alkyles à la surface de la silice se passe par la rupture de liaisons siloxanes et conduit à la formation de silice modifiée qui possède des propriétés acides et peuvent être utilisés en qualité de catalyseurs hétérogènes.



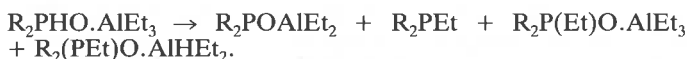
La formation d'aluminosilicates a été étudiée par les méthodes IR et de la RMN ²⁷Al. Leur masse oscille entre 400 et 2 700. Il est possible d'obtenir des aluminosilicates diversément substitués. Les données RMN permettent de mettre en évidence des atomes d'aluminium 4 ou 5 fois coordonnés. Un tel aluminium coordonné mis en évidence dans le cas du chlorure d'éthylétoxy aluminium se forme dans des stades différents de l'oxydation des chlorures d'éthylaluminium.



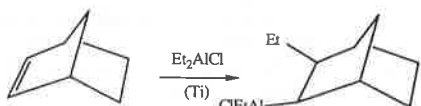
La coordination de l'aluminium avec des oxydes de phosphines a été étudiée par RMN ³¹P.



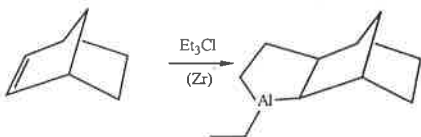
Par chauffage, ce complexe se transforme suivant :



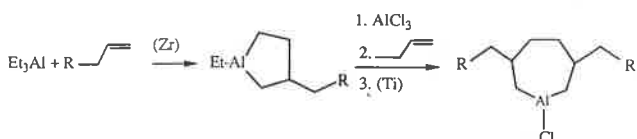
Les oléfines réagissent avec Et₂AlCl en présence de catalyseur au titane pour donner des produits d'addition normaux.



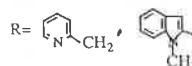
Sous l'action de catalyseurs organométalliques du zirconium, les oléfines réagissent avec Et₃Al pour donner des dérivés cycliques de l'aluminium.



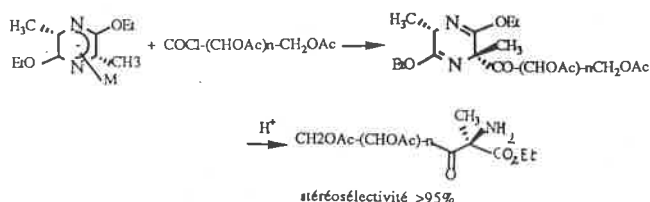
Ainsi des dérivés cyclopentaniques de l'aluminium peuvent être obtenus, ils représentent une nouvelle classe d'organoaluminiques. Ces dérivés sont à la base de synthèses intéressantes.



L'action des dérivés du type Et₂AlR ou R = pyridylméthyl, quinoléylméthyl, pyrölylméthyl... avec les chlorures d'acides du type CH₂OAC-(CHOAc)_n-COCl conduit à des dérivés linéaires selon :



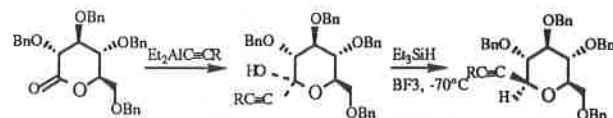
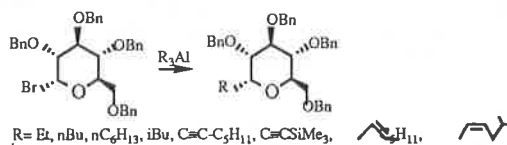
Une réaction stéréosélective intéressante est décrite à partir d'un complexe d'aluminium avec un bislactame cyclique (L-Ala, L-Ala).



M = Al, Ln

Les dérivés de l'aluminium peuvent aussi être utilisés dans la synthèse de C-glycoside à partir de dérivés halogénés ou de lactones.

M = Al, Ln



Pour Tl et Ga un seul travail est décrit : l'action de Na₂(7,9-C₂B₉H₁₁) avec Tl₂SO₄ qui permet d'obtenir des sels de thallium :

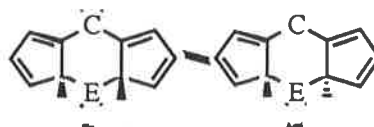


Ces sels de thallium sont des produits de départ commodes pour la synthèse de complexes nido- et closocarboranyl mercuriques. La réaction de diméthylhydroxylate de gallium avec les polyphénylsilsesquioxanes conduit à des polymères contenant des fragments organométalliques du gallium.

IV^e groupe

Contre toute attente il y a eu, à cette conférence, beaucoup de travaux sur les dérivés du germanium. Le problème des effets de conjugaison des liaisons σ et π dans les dérivés du germanium (et aussi dans ceux de l'étain et du plomb) a été étudié par les méthodes infrarouge et aussi de la spectroscopie photoélectronique. Pour des dérivés R₃MC≡C-R, à côté de l'effet inductif prennent place deux effets de résonance contradictoires (résonance d-π accepteur et conjugaison σ-π donneur). Pour les dérivés du germanium ces deux effets sont voisins.

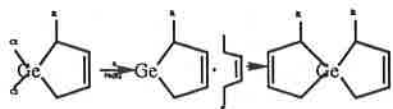
Ces études dynamiques en RMN ¹H, 2D et ¹³C ont mis en évidence les échanges entre les isomères syn-anti dans le cas de dérivés σ du germanium et de l'étain. Les paramètres d'activation de cet échange ont été mesurés.



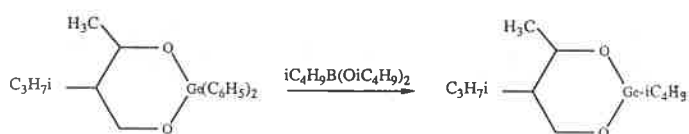
Quelques rapports ont porté sur les potentialités synthétiques des diméthylgermylènes obtenus par voie photochimique. Me_2Ge , engendré à partir de la photolyse de 2,3 benzo-7 germanonornbornadiène, peut former des complexes avec PPh_3 ou réagir avec des oléfines, PhCH_2Br , Me_3SnCl et les acétylénures en formant les produits attendus.

En présence de P(Ph)_3 ou de complexes de palladium (0) et (II), il se forme des complexes intermédiaires de Me_2Ge avec le palladium.

A partir de la pyrolyse de 1,1 dichlorogermanocyclopentène, il se forme un germilène cyclique qui réagit avec les 1-3 diènes pour former des germanospiranes.



Il a été montré pour la première fois que les 1,3,2 dioxagermoxyanes réagissent stéréosélectivement avec $\text{iC}_4\text{H}_9\text{B(OiC}_4\text{H}_9)_2$ en formant les 1,3,2 dioxaborinanes.



De la même façon ont été synthétisés pour la première fois des dérivés α,β -aldimines $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_2\text{-NHR}$ ($\text{R}=\text{alkyl, aryl}$) à partir de $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCHO}$ et des amines.

La réduction par LiAlH_4 ou NaBH_4 donne seulement $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_2\text{-NHR}$. L'action de $\text{R}_2\text{GeC}\equiv\text{CCHO}$ avec le sodium métallique conduit à des polyorganogermanes $-(\text{GeR}_2-)_n$. Une chaîne continue d'atomes de germanium dans un polymère lui donne des propriétés photosensibles qui lui permet d'être utilisé en qualité d'anti UV. Un polymère analogue avec $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ a été obtenu dans la réaction de $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ avec N(Et)_3 .

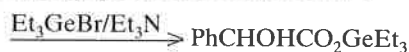
Des dérivés trichlorogermanes sont obtenus à partir de HGeCl_3 :



Ce produit est le point de départ de nombreux dérivés du germanium :



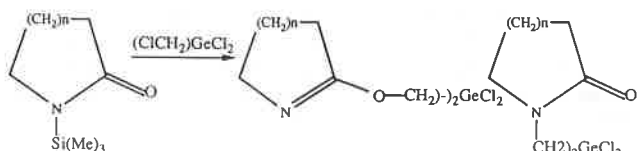
• En particulier les synthèses de 1-halogéno et 1-alkyloxygermanes, décrites dans un travail commun entre l'université de Moscou et celle de Masbourg, ont donné la possibilité d'obtenir différents composés du germanium contenant des fragments potentiellement actifs au niveau biologique. De nouveaux composés germano-organiques carboxylates α substitués ayant potentiellement une activité biologique ont été obtenus selon :



$\text{PhCHOHCO}_2\text{H}$



On a proposé une voie synthétique vers un nouveau type de dérivés du germanium hexacoordinés, ceux-ci sont obtenus par l'action de (bischlorométhyl) dichlorogermanes sur la N-triméthylsilyl lactame et thiolactame :



• Le caractère hexacoordonné a été montré par analyse de la structure aux rayons X

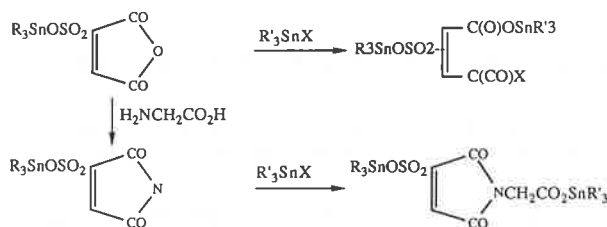
L'école de Riga a présenté une série de rapports à propos de la synthèse d'hétérocycles germinés et sur l'hydrogermilation d'acétylènes. L'étude des caractéristiques RMN des triméthylgermilalkylamines a été effectuée en RMN de ^{13}C , ^{15}N , ^{73}Ge .

La chimie de l'étain, comme dans toutes les conférences précédentes, a occupé une grande partie de la session de posters pour la chimie des métaux de non-transition.

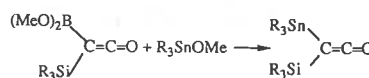
Il faut déjà noter les travaux sur l'étude des conjugaisons σ , π dans les composés organiques des éléments du groupe IV et les études sur le comportement dynamique des dérivés ansadicyclopentadiényles du germanium et de l'étain par les méthodes IR et RMN. La RMN de ^{119}Sn a été utilisée pour l'analyse des constantes de couplage spin-spin $^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C}$ et des effets isotopiques ^{13}C sur les déplacements chimiques de ^{119}Sn dans les polyéthylstannates. Avec la RMN de ^{19}F , a été étudié l'équilibre de type métal proton entre des phénols substitués et leurs dérivés tricyclohexylétain.

Comme toujours il y a eu beaucoup de travaux sur les problèmes de synthèse.

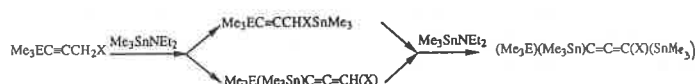
Une voie a été proposée pour l'obtention de dérivés organostanneux contenant des groupes R_3Sn différents dans une même molécule et pour l'obtention de substances biologiquement actives. La voie proposée pour la synthèse de tels dérivés passe par :



Des cétènes contenant en même temps un groupe de l'étain et du silicium ont été obtenus. C'est le premier exemple d'échange d'un groupe borane organométallique fixé sur un carbone sp^2 par un groupe trialkyl étain.



L'action de $\text{Me}_3\text{EC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ avec les Me_3SnEt_2 conduit à des cumulènes contenant dans une même molécule trois groupes organométalliques.



$\text{E}=\text{Si, Ge, Sn}$. $\text{X}=\text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{SEt}$.

L'action du triméthyl(phényl) étain avec des agents doux de fluoration (CF_3OF) conduit à de benzènes fluorés :



Dans les conditions suivantes (-45°C) avec le triméthyl(styryl) stannate) il se forme du β -fluorostyrène avec un rendement de 50 %.

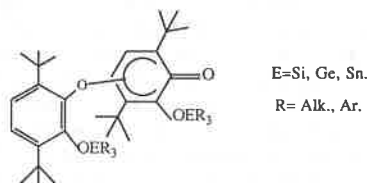
Dans le cas de $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{Ph.Co}_2(\text{CO})_6$, la fluoration est concomitante à la carbonylation et conduit à un fluorure de l'acide phénylpropionique :



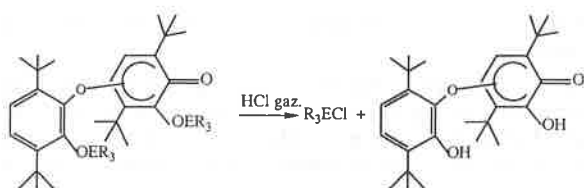
La réaction croisée de tétraméthylstannate et de sel d'aryldiazonium dans un milieu eau/acétonitrile en présence d'acétate de palladium conduit à des toluènes substitués avec de très bons rendements.

Il a été montré que les halogénures de trialkyl ou dialkyl étain $RnSnX_{4-n}$ forment des complexes moléculaires avec des ligands oxygénés et azotés et constituent une classe d'antitumoraux potentiels. Dans cette voie, on a synthétisé des complexes avec Me_2NCOMe , Me_3COH , $(Me_3N)_3PO$. Dans ces complexes l'étain est 5 ou 6 fois coordonné. Les électrodonneurs catalysent l'oxydation des R_3SnHal avec les époxydes.

Les réactions des trialkylhalogénostanniques avec les 3,6-diterbutylsemiquinoléates d'étain, de germanium et de silicium conduisent à la formation de composés cyclohexadiénoniques,



il est ensuite possible d'éliminer les groupes métalliques selon :



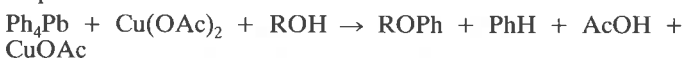
Ce type de réaction a été décrit précédemment pour le Cd, Zn et Al.

L'oxydation des dérivés organiques de l'étain par l'ozone, les peracides et l'oxygène a été étudiée par des chimistes de Nijni-Novgorod.

Deux travaux portent sur la chimie des dérivés organiques du plomb :

- l'action de Et_3PbCl avec le triphényldichloroantimoine conduit à l'adduit 1:1 :

- le tétraphényl plombate peut phényler les alcools et les phénols en présence d'acétate de cuivre :



V^e groupe

Parmi les éléments du Ve groupe, nous examinerons seulement deux métaux, le Sb et le Bi. Dans les séances de posters, il y a eu en tout cinq travaux concernant Sb.

L'action du triphényl antimoine avec les dérivés $HO-Z-OH$, où $Z = B, R_3S, Me_2Si-O-SiMe_2, -CH_2-CH_2-, C_6H_4-C_6H_4-, -C_6H_4-$, conduit à la formation de dérivés dioxacycliques pentavalents de Sb. Ces dérivés conduisent par chauffage à des cétoalcools ou à des dicétones.

Le triphénylbismuth traité par le peroxyde de tertio-butyle réagit avec les α -diols et les oxydes instantanément en cétones. L'intermédiaire réactionnel proposé est un dérivé du Bi(IV).



Les effets de solvation spécifiques dans la réaction des composés aryl de Sb et Bi avec le phényl lithium ont été étudiés. La réaction consiste en un échange de radicaux. La cinétique de l'échange a été étudiée dans différents solvants et les paramètres d'activation ont été déterminés. Les résultats obtenus témoignent de la solvation préférentielle de l'état de transition.

La réaction du pentaphényl antimoine (Sb pentavalent) avec le formaldéhyde conduit à la formation de benzyloxitétraphényl antimoine. Cette réaction passe par un mécanisme d'insertion dans la liaison Sb-C.

VI^e groupe

La chimie des dérivés organiques du tellure a donné lieu à six posters. La thermolyse de R_2Te ($R=Et, Amyl$) a été étudiée en spectrométrie de masse et en calorimétrie. En spectroscopie de masse, Et_2Te se dissocie pour donner des radicaux éthyliques.

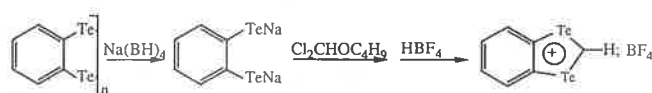
R_2Te réagit avec des acétyléniques monosubstitués en présence de MeI dans des conditions de catalyse biphasiques (KOH, éther couronne). L'hydrogène acide est échangé par le groupe RTe :



Dans un milieu plus réducteur, il y a addition sur la triple liaison : $RTe-TeR + HC\equiv CR' \rightarrow 2 RTeCHCHR'$.

Dans le premier cas, la réaction passe par l'action de l'anion $RC\equiv C^-$ avec le cation $RTeTe^+ R(Me)I$; dans le deuxième cas, c'est l'anion telluride qui réagit avec l'acétylène. La formation d'un tel anion par la réduction de R_2Te_2 sous l'action de KOH et N_2H_4 a été décrite indépendamment : $RTe-TeR \rightarrow 2 RTe^-$.

La réduction des ditellures aromatiques sous l'action de $NaBH_4$ conduit à des dianions qui réagissent avec les gem-dihalogénoalcanes en formant des benzoditelluroles.



Ainsi, il y a eu cent communications par affiches concernant la chimie organométallique des métaux de non-transition. Tous les éléments ont été représentés sauf le rubidium, le césium, le strontium, le barium et l'indium.

Les différents travaux ont touché les méthodes physico-chimiques et les liens entre la chimie fondamentale et les potentialités pratiques des dérivés organométalliques dans les différents domaines de l'électronique, de la catalyse, de la biologie et de la médecine.

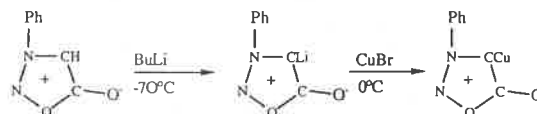
Les métaux de transition

Les rapports sur la chimie organométallique des métaux de transition comprenaient tous les types de liaison (σ , complexes π , clusters, liaisons mixtes avec les coordinants donneurs) et pratiquement tous les métaux de transition du système périodique. Comme précédemment, les métaux ont été traités par groupe, les clusters seront examinés à part.

I^{er} groupe

Les métaux du 1^{er} groupe sont réputés difficiles, cependant, à la conférence, ont été présentés quelques rapports sur la chimie de l'argent, du cuivre et de l'or.

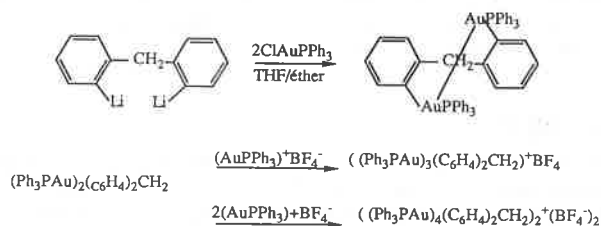
La synthèse du 3-phénylsidnor-4-yl cuivre a été décrite. La formation de ce dérivé passe par l'action du lithien sur le bromure cuivreux :



L'échange du dérivé cuivreux avec des iodures d'hétérocycles ou de bromures acétyléniques en présence de $Pd(PPh_3)_4$ conduit aux dérivés substitués en 4.

L'oxydation des méthylacétylénures de CuI et AgI, dans des solvants chlorés, sous l'action de différents oxydants ($FeCl_3, CuCl_2, CuSO_4, Na_2Cr_2O_7, KMnO_4, HNO_3$) conduit au diméthylacétylène et au chlorure de méthylacétylène. L'étude cinétique de ce processus a permis de proposer un mécanisme possible pour cette réaction.

Sur les cinq travaux concernant la chimie organométallique de l'or, deux seulement relèvent véritablement des dérivés organométalliques. Un de ces rapports décrit la synthèse de 2,2 bis(triphényl or)-diphényl méthane par action de 2,2-dilithiodiphénylméthane avec ClAuPPh_3 . Les spectres RMN ^1H et ^{31}P ont été décrits, ainsi que la formation de dérivés contenant 3 et 4 atomes d'or à partir de $(\text{AuPPh}_3)\text{BF}_4$.

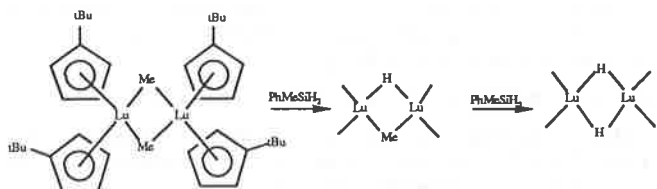


L'obtention de $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{RCNH-CH-CSR})$ et sa décomposition thermique ont été décrits. Trois autres rapports sont consacrés à des dérivés contenant des liaisons Au-O, Au-S et Au-N qui seront vus dans la section des clusters. Les liaisons polaires et labiles Au-N dans le 2-(4-fluorophényl)benzimidazole ont été étudiées par RMN du ^{19}F .

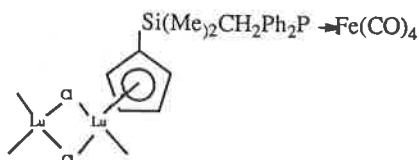
III^e groupe

Les calculs en chimie quantique sur le mécanisme en phase gazeuse du processus d'activation du méthane excité et non excité par le cation Sc^+ ont montré que la molécule de méthane se coordine, de manière énergique, au métal, sous forme η^3 .

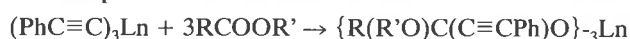
Les dérivés t-butylcyclopentadiéniques des lanthanides sont une nouvelle page de la chimie des lanthanides. Les complexes monobutyl et 1,3-ditbutylcyclopentadiéniques avec Ce, Sm, Lu (CpLuMe_2) ont été synthétisés, de même que Cp_2Sm et (Cp_2LuCl).



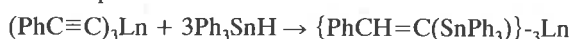
Quelques uns de ces dérivés présentent une activité catalytique dans l'hydrosilylation des oléfines. Ces catalyseurs sont des complexes π hydrures. La présence de deux substituants t-butyl sur les ligands cyclopentadiènes conduit à une diminution de la tension stérique par formation d'adduit polynucléaires avec des ponts η^5 et η^2 . Les complexes de Lu avec d'autres ligands volumineux, comme $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Si}(\text{Cp})\text{Me}_2$, ont été préparés et conduisent à de nouveaux ligands.



Les alkylnyls lanthanides réagissent comme des grignards sur les acétates pour former des lanthanolates :



Tandis que les lanthanidiens réagissent avec Ph_3SnH par addition sur la triple liaison.



Avec les p-benzoquinones, les dérivés des lanthanides réagissent avec formation de dérivés de structure semiquinoïde.

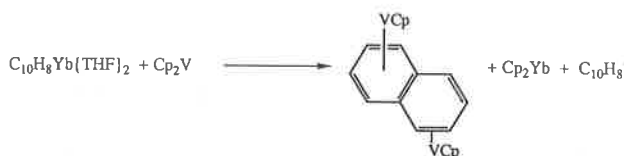
L'action des complexes de lanthanides cyclopentadiényles halogénures avec LiAlH_4 conduit à des dérivés avec des groupes alumi-

nium pontants. L'étude de leur structure et de leur réactivité a été faite essentiellement pour Lu. Ces composés ont plus de 18 électrons de valence autour du métal.

Les alcoxycuprates de lanthanides de type : $(\text{tBuO})_5\text{Cu}_2\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Lu}$) ont été synthétisés à partir du métal et du tBuOCu . Ils réagissent avec le tri(pentafluorophényl) germane avec formation de dérivés germilés des lanthanides.

La réduction des iodures d'Eu et d'Yb anhydre par le naphthyl lithium conduit à : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}(\text{THF})(x=2,3)$. Leur réactivité vis-à-vis de Ph_2Hg , Ph_3Bi et PH_4Sn a été étudiée.

Dans ces réactions se forment des complexes polymétalliques avec des groupes phényles en pont. Ainsi, dans le cas de la réaction avec Cp_2V , on obtient un complexe sandwich à trois niveaux : $\text{CpV}(\text{m-C}_{10}\text{H}_8)\text{VCp}$.



Les complexes d'Ib avec le dianion de l'anthracène sont obtenus par l'action du métal finement dispersé avec l'anthracène en présence d'halogénures de métaux alcalins.

Ainsi par action de $\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ sur Cp_2LuCl , il se forme le complexe $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})$.

Les dérivés métaux carbonyles des lanthanides du type $\text{L}(\text{CO})_m\text{M-L}_n\text{-M}'(\text{CO})_n$ où $\text{L}(\text{CO})_m\text{M} = \text{M}'(\text{CO})_n = \text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$; $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ont été synthétisés par l'action de carbonyles bimétalliques $\text{L}(\text{CO})_m\text{M-M}'(\text{CO})_n$ sur un excès du lanthanide dans le THF.

Les complexes carbonyles des lanthanides se caractérisent par l'existence de liaisons diverses des deux centres métalliques. Par exemple pour $\text{Cl}_2\text{LuCo}(\text{CO})_4(\text{THF})_5$ et $(\text{THF})\text{Cp}_3\text{LuRu}(\text{CO})_2$, les rayons X mettent en évidence la structure ionique du complexe Lu-Co: $(\text{Co}(\text{CO})_4)^-(\text{Cl}_2\text{Lu}(\text{THF})_3)^+$ et la structure cluster du complexe Lu-Ru avec la distance Lu-Ru = 2,955 Å. Les structures ont été déterminées pour : $(\text{Cp}_2\text{LnMe}_2)_2$ (Cp_2LuCl) $_2$, $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{OH})]_2$, $\text{Cp}_2\text{LuBr}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Ph})_2$, $(\text{Ph}_2\text{Sn})_2\text{Yb}(\text{THF})_4$, $\text{Ph}_5\text{Yb}_2(\text{THF})_4$, $\text{Ph}_3\text{Yb}_2(\text{SnPh}_3)(\text{THF})_5$ et $\text{Yb}_4(\text{Ph}_3\text{GeCOO})_4(\text{THF})_4$.

La réaction de dichlorures de diacides aromatiques avec l'iode de samarium permet d'obtenir des poly- α -dicétones ; un dérivé organométallique du samarium a été proposé comme intermédiaire dans cette réaction. Une réaction analogue, à partir de dialdéhydes, a permis de synthétiser des polypinacones.

L'application des méthodes RMN au noyau ^{139}La a permis de mettre en évidence l'équilibre :



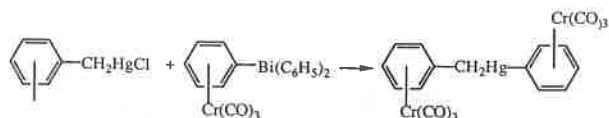
ainsi que les produits de la réaction entre CpLaIr et $\text{Na}[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$. En solution ces complexes subissent des transformations équilibrées de type dismutation.

IV^e groupe

L'essentiel de la chimie présentée concerne les dérivés π -cyclopentadiéniques du Zr, Ti, et Hf. Il y a aussi une série de travaux sur les dérivés σ . La structure du premier représentant de la classe des dérivés du titane III nonaalkylbicyclopentadiényle a été déterminé.

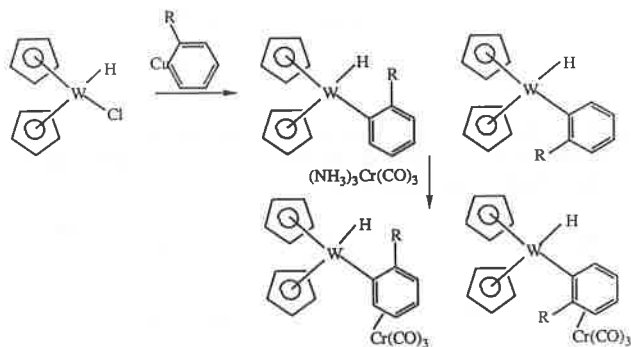
Les dérivés phényle du Ti (IV) et Ti (III) réagissent avec les cétones en formant des dialcoxytitane III. Les dérivés $(1,3\text{-ditbutylC}_5\text{H}_7)_2\text{TiMe}$ produisent du méthane par thermolyse avec la formation de $\mu(\eta^1:\eta^5\text{-}2,2\text{-diméthyl-}2\text{-}(3\text{-tbutylcyclopentadiényl})\text{éthyl}(\eta^1:1,3\text{-ditbutylcyclopentadiényl})\text{Ti}$ qui peut, dans des conditions dures, (180 °C) se lier à nouveau au méthane et régénérer le complexe de départ. Le méthane peut être aussi formé par l'action de CH_3TiCl avec le méthylaluminoxane

mercure réagit avec $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ pour donner l'ion radical $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ qui conduit à $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ et $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}$. Les dérivés non symétriques du type $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ont été synthétisés suivant :



Les complexes de bis (cyclopentadiényl)(2 alkylphényl) tungstène ont été préparés et identifiés.

Par complexation de l'aromatique par le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$, on obtient deux énantiomères mis en évidence par la diastéréotopie des Cp et des protons du groupe R.



Les silaphénalènes, disilanthracènes et silafluorènes forment des complexes π avec $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Il faut prêter attention aux possibilités réactionnelles élevées de la liaison Cr-aromatiques permettant un élargissement du domaine des applications synthétiques des dérivés chromes tricarbonyles de 4,5:7,8-dinaphto-1,3 oxocine et leurs analogues phosphorés et silylés. Les données infrarouge, les calculs de dynamique moléculaire et la RMN ^1H montrent qu'il s'agit de systèmes très mobiles où le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se déplace sur les différents sites de ligandage.

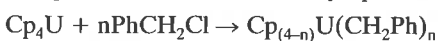
La structure du 1,3,5-tri(tbut)benzotricarbonyles molybdène a été déterminée par IR, RMN et RX.

L'autoxydation des complexes arènes et cyclopentadiényles du chrome dans des milieux protiques et aprotiques passe par l'intermédiaire de peroxydes. Des études ont été menées pour mettre en évidence ces mécanismes réactionnels, elles ont permis de mettre en évidence un processus catalytique d'oxydation.

Une série de rapports traite des liaisons des complexes de Cr, Mo et W avec des polymères : polyallènes, polyéthercétones, polyéthersulfones et des polyarylamines contenant de l'antimoine.

Il y a eu quatre rapports sur les dérivés organométalliques de l'uranium. Un nouveau complexe π -arène a été préparé par action du toluène avec UCl_4 dans les conditions de la réaction de Friedel et Craft (présence d'aluminium). La structure du complexe a été déterminée au rayons X : $(\text{pC}_6\text{H}_5\text{Me})\text{U}(\text{AlCl}_4)_3$.

La réaction de Cp_4U avec PhBr et PhCH_2Cl conduit à la formation de dérivés σ -phényl et benzyl uranium. La réaction se produit par un mécanisme hétérolytique.



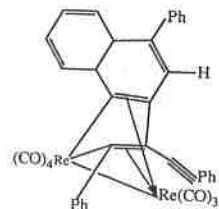
L'action de Cp_4U avec CO et CO_2 conduit à des produits d'inclusion dans la liaison U-Cp possédant des ligands pontés cyclopentadiényles et carbonyles. L'action d'acide sur ces dérivés donne : CpCHO et CpCO_2H .

L'oxydation de $\text{CpUCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ par l'oxygène conduit à la formation de polymères $(\text{CpCl})_n$ et de UO_2Cl_2 . L'étude cinétique du processus d'oxydation montre que la réaction passe par l'intermédiaire d'un complexe avec l'oxygène.

VII^e groupe

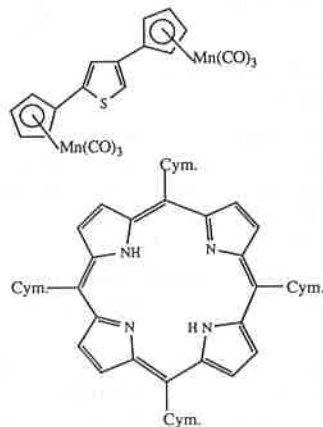
Les rapports portent essentiellement sur les cyclopentadiényles tricarbonyles manganèse. L'ionisation de vapeur de cymantène et de tétrachlorure de carbone, silicium, étain (ECl_4) conduit au cation CpE^+ . La première étape du processus est la formation d'un cluster bimétallique $(\text{CpMn}_2(\text{CO})_2)^+$. Ce problème a été étudié par spectroscopie de résonance ionique cyclotronique. Le comportement électrochimique de clusters hétéro-, bi- et tétramétalliques du manganèse et d'autres métaux (Pt) a été suivi en polarographie et voltamétrie cyclique.

La thermolyse de $(\text{CO})_5\text{ReC}\equiv\text{CPh}$ dans le toluène donne des clusters pontés du rhénium bimétallique. La structure de ces clusters a été déterminée aux rayons X.



Dans les alcools $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$, $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{CR}_1(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3$ et $\text{PPh}_3(\text{CO})_2\text{MC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$ où $\text{M} = \text{Mn}$, Re , l'infrarouge montre qu'il existe une liaison hydrogène interne avec l'atome métallique, cette liaison n'est pas déterminante dans la conformation de ces molécules.

Dans le domaine des dérivés organométalliques, on a synthétisé des molécules contenant quelques groupes cymantènes : $(\text{Cym})_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, $(\text{Cym})_3\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{Cym})_3\text{SbBr}_2$.

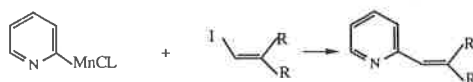


Un cuprolithien biscymantène a été utilisé pour la synthèse de dérivés σ -cymantrényle π -cyclopentadiényle fer dicarbonyles.

Divers complexes comprenant un fragment arène tricarbonyle manganèse, liés de manière diverses (σ , π ; π , π et η , σ) avec des composés organiques du Fe, Cr, Co ont été synthétisés.

Des méthodes sélectives d'obtention de cymantènes 1,2 substitués ont été élaborées à partir des hydroxy méthyl cymantènes, en utilisant ce dernier sous forme métallée en α du groupe CH_2OH . Dans le cas de substituants différents sur le noyau Cp, les produits obtenus sont chiraux. Des complexes de triphényl et tricyclohexylphosphine ont été obtenus.

Deux rapports sont consacrés aux réactions du couplage des σ -aryl, σ -hétéroaryl et σ -alkylmanganèse (produits in-situ) avec des oléfines iodées et les β -halogénovinylcétones.



Ces réactions de couplage avec les dérivés du manganèse se font avec un haut degré de régio- et stéréospécificité.

VIII^e groupe

Plus de 120 affiches ont été présentées à propos de la chimie organométallique des métaux du groupe VIII.

Complexes carbonylés, hydrures et complexes azotés

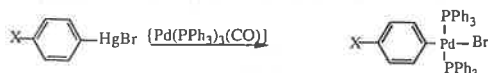
L'étude RMN ¹³C et ³¹P du rhodium dicarbonylé (β -dicétonate) et de leurs produits résultant de l'échange avec des ligands carbonylés, phosphines et phosphites a été effectuée. Il a été montré l'inéquivalence des ligands carbonylés. On suggère que le ligand phosphoré remplace CO en position cis relativement à l'atome d'oxygène le plus proche du groupe CF₃.

Par des études RMN d'hydrures d'iridium complexé, il a été mis en évidence une nouvelle classe d'hydrures avec H₂ η^2 lié à l'atome de métal : IrH₂(η^2 -H₂)ClL₂. L'action de Ph₂(CO)₄Cl₂ avec le soufre conduit à des polymères complexés comprenant des ponts sulfure et disulfure. Le diallyle sulfide remplace les ligands carbonylés et forment des polymères du rhodium complexé par des ligands bis(prop-1-ényl)sulfites de type η^2 - η^2 .

Dérivés σ du groupe VIII

Le mécanisme de la réaction d'oxydation d'halogénures aromatiques avec Pt(PPh₃)₃ a été étudié par électrochimie, une relation linéaire a été mise en évidence entre le potentiel de réduction des halogénures aromatiques et le logarithme de la vitesse de réaction, montrant qu'il ne s'agit pas d'une réaction concertée mais d'une réaction passant par une paire d'ions radicalux.

L'action de Pd(PPh₃)₄ avec des arylchlorures mercuriques se passe comme une démercuration oxydoréductrice.

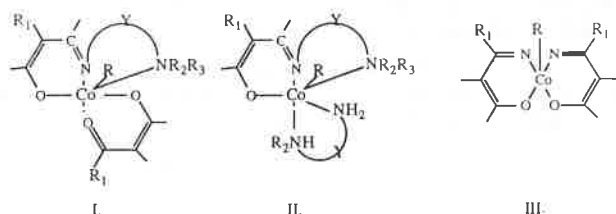
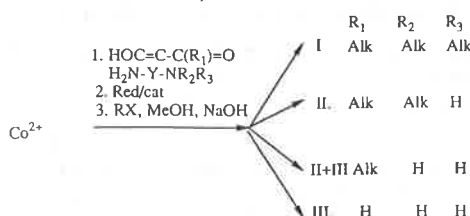


Dans le cas de Pd(PPh₃)₃CO, il y a insertion de CO dans la liaison carbone palladium.

L'action de dérivés σ -aryls du fer avec l'hydrogène moléculaire se produit par addition oxydante. La structure des dihydrures obtenus a été étudiée par rayons X. Dans des milieux solvatants ces hydrures ne sont pas stables et se transforment en dimère avec des ligands μ -hydrures : [FePh₃(μ^2 -H)₃(μ^2 -Li.THF)₃FePh₃].

L'addition oxydative des 2-thiénylbromure ou de spiro(2,3)hex-1 ène aux complexes de Ni(0) conduit aux dérivés qui possèdent des liaisons σ -thiényl-Ni (II).

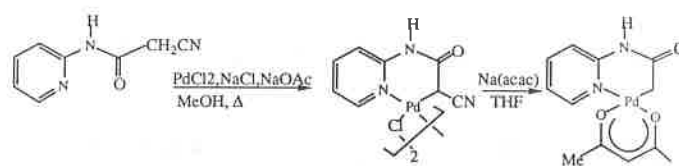
Une nouvelle méthode par effet template a été proposée pour la synthèse de dérivés du cobalt. L'action de sels de Co (II) avec des β -cétoénols et des diamines en présence d'un réducteur (H₂, Ni de Raney), suivie de l'action d'un halogénure d'alkyle, conduit à des dérivés σ -du cobalt (III) chélatés par des bases de Schiff tétradentates, ou α dioximes.



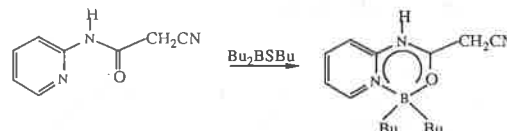
Des études thermodynamiques menées sur la réaction de palladation de liaisons acycliques C-H dans les hydrocarbures acycliques ont établi que le processus de cyclopalladation directe de

benzylamines secondaires est favorisé par l'introduction de substituants encombrants sur l'atome d'azote.

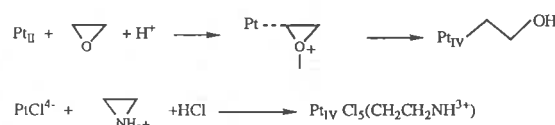
La cyclopalladation de la N-pyridylcyanacétamide se produit par le départ d'un des hydrogènes du groupe CH₂ de l'acétamide.



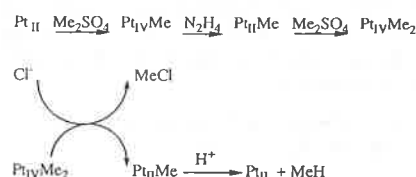
Il est intéressant de noter que la boronation se produit sur le groupe carbonylé.



L'étude du mécanisme de l'addition oxydante des époxydes ou des éthylénimines à des sels de Pt(II) en milieu acide montre qu'il s'agit d'un mécanisme SN₂.

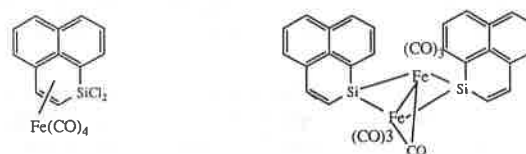


Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes physiques (IR, UV, RMN). L'élimination réductrice au cours de la décomposition des complexes de Pt (IV) a été aussi étudiée par les méthodes cinétiques. Dans le cas de complexes éthyloxy σ , il y a compétition entre l'élimination réductrice et la β -élimination. Dans le cas de complexe σ -CH₃, la réaction se passe comme s'il y avait migration du groupe CH₃ du platine (IV) à l'anion Cl⁻.



Complexes π des oléfines, des acétyléniques et des diènes

Le silafénal se coordine avec le chrome (η^6) et forme avec le fer des complexes, soit de type η^2 -2,3- soit des clusters avec coordination sur le silicium.

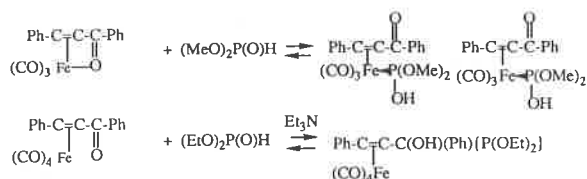


La structure de ces deux complexes a été déterminée par rayons X.

En liaison avec l'étude du mécanisme catalytique de transformation des allènes en présence de Co et Fe carbonyles, on a étudié la stéréochimie de la réaction des allènes et diméthylallènes avec Co₂(CO)₈ et Fe(CO)₅. Il a été montré que, sur le chemin réactionnel, se forment des complexes σ et π alkényles. Les analogues cycliques des allènes-biméthylène-cyclopropane réagissent avec le di- μ -chlorotétrakis(cyclooctène) di-rhodium avec la formation de complexes η^2 -méthylèncyclopropane, qui sont des catalyseurs d'hydrosilylation.

En qualité de catalyseurs d'hydrosilylation d'oléfines prochirales, ont été essayés les complexes de Pt(II) avec un (-)-méthyl (n-tolyl)sulfoxyde.

Des complexes de fer $\eta^2:0$ avec des chalcones ont été synthétisés et leurs réactions avec des dialkylphosphites ont été étudiées. Il apparaît un comportement spécifique des phosphites avec le groupe carbonyle suivant que celui-ci est coordonné ou non dans le complexe de départ.



L'hydroxyadduit est impossible à obtenir avec la chalcone libre.

L'électrolyse de diphénylacétylène avec des cyclopentadiènes substitués, sur une anode de cobalt, permet d'obtenir des cyclopentadiényles(tétraphényl-1,3 diènes) cobalt. Leur réactivité avec I_2 en présence de diphénylphosphinoéthane a été étudiée.

Il a été trouvé que, sous l'action de l'iode, le ligand diénique se déligande et il se forme entre autres $(\text{CpCoI}_2)_2$ qui est un dérivé commode pour la synthèse de divers complexes du cobalt.

Des complexes diéniques chiraux du cobalt ont été préparés par l'action de R_2Cd ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) sur des dicyclopentadiényles cobalt $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Co}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$).

La photolyse de $(\eta^4\text{-exoRC}_5\text{H}_4)(\text{Cp})\text{Co}$ conduit à l'isomérisation par migration du substituant R sur le groupe cyclopentadiénique non substitué. Le mécanisme proposé est le même pour la réaction photochimique et thermique.

Les énantiomères de $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ et leurs complexes de $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ont été obtenus. Il a été montré que les complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ d'acétyléniques substitués par un groupe CF_3 conduisent à des réactions anormales avec des oxydants comme Fe^{3+} et Br_2 . Ainsi, $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{COHRCH}_2\text{R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$ n'est pas décomposé par Fe^{3+} et Br_2 .

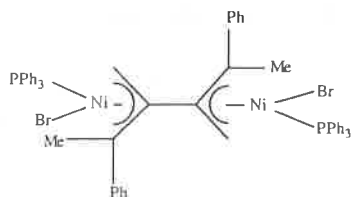
Complexes π -allyles

Le bis(π -allyl) nickel réagit avec le 3,6-di-tbu-O-benzoquinone comme un dérivé σ -alkyle habituel avec formation des produits d'addition 1,2 et 1,4.

L'alkylation catalytique du norbornène avec l'allylacétate en présence de $\text{Ni}(\text{P}(\text{OR})_3)_4$ passe par la formation de complexes π -allyles du nickel. De tels complexes conduisent à des réactions de dismutation des ligands allyliques, ainsi on trouve lié au norbornène des fragments C_3H_4 et C_3H_6 . L'action du bis(π -allyl) nickel avec des halogénures d'alkyles peut se dérouler dans deux directions : dimérisation ou réaction croisée.

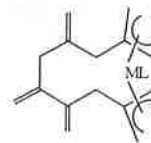


Cette dernière réaction croisée augmente dans l'ordre 2 métallique > alkyl > crotyl. La réaction du 1,1-dibromo-2-méthyl-2-phénylcyclopropane avec le η -éthylène bis(triphénylphosphine) nickel donne des complexes bimétalliques avec des ponts 2,2' diallyles :



C'est le premier exemple d'ouverture de cyclopropanes sous l'action de complexes zérovalents du nickel. Le déplacement du ligand bromé dans ces complexes conduit à des cations qui peuvent se coordonner avec différents ligands n donneurs y compris organo-métalliques ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \dots$). Des complexes π -allyles semblables du rhodium et du ruthénium avec des ponts CN ont été aussi obtenus par action de AgBF_4 sur des ligands chlorés en présence de dérivés organométalliques contenant un ligand CN

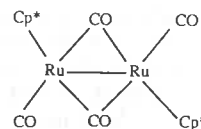
de type $(\text{allyl})\text{CpMCN}$ ou $\text{allyl}(\text{arène})\text{MCN}$. L'action du bis (π -allyl) nickel avec les allènes conduit à la formation de 3,4-diméthylène nickel cyclopentane. Ce dernier est un intermédiaire dans la transformation ultérieure des allènes en complexes de type bis- π -allyl nickel cyclophane avec des ponts carbonés 2,2' méthylènes substitués :



Une réaction intéressante a été observée : l'action du bis (π -allyl) chlorure de palladium avec les dérivés du zinc π -benzyltricarboxyle chrome a permis d'obtenir un complexe contenant des liaisons σ Pd-benzyl et une liaison directe Pd-Cr (2,764 Å). Après chauffage de ce complexe en présence de AcCl ou PhI , on obtient les complexes $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ac})\text{Cr}(\text{CO})_3$ et $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cr}(\text{CO})_3$.

La formation de la liaison métal-métal se produit sous l'action de π -allyl- π -benzo chlororuthénium avec $\text{NaRe}(\text{CO})_5$. Cependant, contre toute attente, il se forme dans ce cas un complexe contenant un ligand μ hydrure.

Dans le cas de $(\text{Cp}, \text{allyl}, \text{RuCl}_2)$, l'action de $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ ne conduit pas à la formation d'une liaison Ru-Re mais à un dimère avec une liaison Ru-Ru.



Complexes π -cyclopentadiényles

La chimie des dérivés cyclopentadiéniques des métaux de transition a été très hautement représentée à la conférence, en premier lieu les ferrocènes et les dérivés monocyclopentadiéniques du fer. Les structures électroniques de 16 ferrocènes monosubstitués de type : FcCOR ($\text{R} = \text{vinyl}, \text{aryl}$), $\text{FcCH}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{acyl}, \text{aryl}$), $\text{FcCOCH}=\text{CHAr}$ et $\text{FcCH}=\text{CHCOAr}$ où ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_4\text{I}$) ont été déterminées par la méthode HeI de spectroscopie photoélectronique. Il a été établi que le système π du ligand Cp interagit effectivement avec le système π -vinyl, phényl, styryl du substituant, l'introduction du groupe CO dans le substituant conduit à une rupture totale de l'interaction π - π .

La synthèse électrochimique de CpNiNO a été étudiée. Il s'agit de l'électrolyse de cyclopentadiène à l'électrode de nickel sous un courant de NO ; la décomposition thermique de CpNiNO a été étudiée ainsi que l'action de ce dernier sur les silols supérieurs. Il a été montré que, pour les silols supérieurs, il se forme une faible liaison hydrogène entre les groupes silyles des silols et les électrons π du ligand Cp.

L'adsorption de ferrocène sur la sérumalbumine humaine a été conduite dans le n-octane dans un milieu de micelles inverses.

L'étude de l'oxydation électrochimique du cobalticinium en dication à 17 électrons a été réalisée dans l'intervalle -70°C ; -25°C dans le SO_2 liquide ; ce processus est réversible alors que le processus conduisant à l'état d'oxydation le plus élevé ($\text{Cp}_2\text{Co}^{2+}$) n'est pas réversible. La méthode de voltamétrie cyclique à basse température a permis de mettre en évidence et d'identifier des intermédiaires instables à 17 et 19 électrons dans des réactions redox.

L'oxydation électrochimique du ferrocène et rhuténocène en présence de cyclohexanes conduit à la formation de complexes de stéréochimie différente. Il en va de même dans le cas de l'azaferrocène.

La réduction électrochimique des cations α -méthyl métalloènes se produit par le transfert successif de deux électrons jusqu'à la

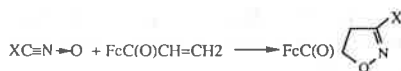
formation d'un anion. L'étude des spectres RPE des radicaux obtenus montre que ceux-ci apparaissent sous forme d'un mélange de rotamères, qui se distinguent par l'arrangement des groupes métalliques relativement au plan des trois atomes de carbone sp^2 .

Quelques travaux sont consacrés aux réactions d'addition 1,3 dipolaires avec différents complexes du fer. Ainsi, $Cp[CO(PPh_3)]FeCN$ réagit avec EtO_2CCNO avec formation du 1,2,4 oxadiazol attendu.



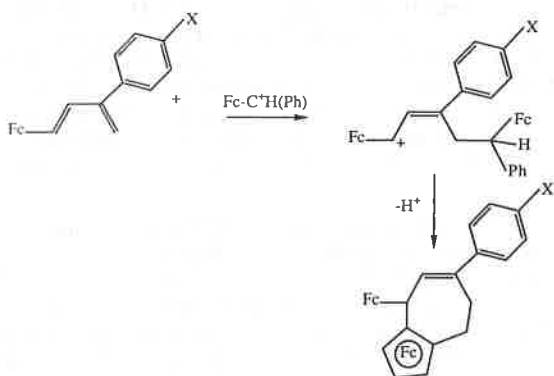
Les dérivés σ -propargyls cyclopentadiénylédicarbonyle fer réagissent de manière inhabituelle avec l'oxyde de benzonitrile ou de benzonitrile(4-benzylidène). A la place des isoxazol ou pyrrole attendus, on obtient les produits de cycloaddition (3+3) (oxazine et dihydropyridine).

Les ferrocényléthylène, acétylène et ferrocénoéthylène réagissent avec les N-oxynitrile pour former des isoxazolines et isoxazols.



Les dérivés ferrocényles substitués par un groupe thiophène, pyrazole, isoxazol et isothiazol sont obtenus par action de ferrocénylacétylène ou de ferrocénylacroléine avec les acides thioglycoliques et ses esters. Les diènes de départ sont issus de l'action de $FcC(Cl)C=CHCHO$ avec le 1 nitropropane en présence d'acétate d'ammonium. Les dérivés ferrocéniques obtenus ont été étudiés en spectroscopie de masse.

Les ferrocènes substitués par un groupe buta-1-3-diène réagissent avec les carbocations en formant des produits cycliques. Par exemple, avec le tétrafluoroborate de phényl(ferrocényl)méthylène, il se forme un 1,2-ferrocénophane à 7 chaînons.

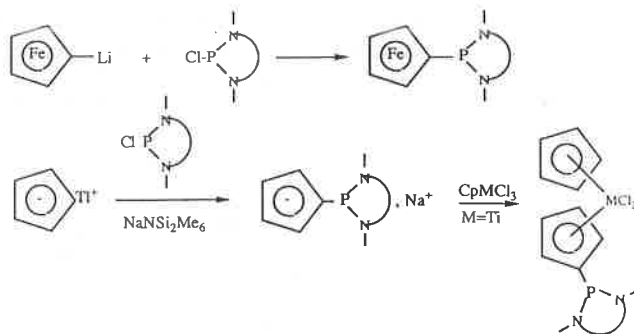


Avec le tétrafluorobate bis(4-méthoxyphényl)allyl cation, on obtient les produits de cycloaddition (4+2), avec la formation de pentahydronaphto(2,3,4n,0)anthracène substitué. En qualité de source de 1,3-diferrocénylbuta 1,3-diène, on a proposé d'utiliser le 1,3,5-triferrocényl-4-(1-ferrocényléthényl) cyclohex-2ène.

Une série de rapports est consacrée aux liaisons élémento-organiques du ferrocène.

L'action du 2(N,N diméthylaminométhyl) ferrocényl cuivre avec l'iodure de CuI conduit au N-N diméthyl aminométhyl ferrocène et au 2-iodo N,N-diméthylaminométhyl ferrocène. La réaction se passe par des complexes $(FcCuCuI)_2$ intermédiaires.

Le ferrocényl lithium réagit avec les chlorophosphinamides pour former des ferrocénylamines de l'acide phosphinique.



De tels produits peuvent être obtenus par l'action de l'anion cyclopentadiényle phosphiné sur des chlorures métalliques.

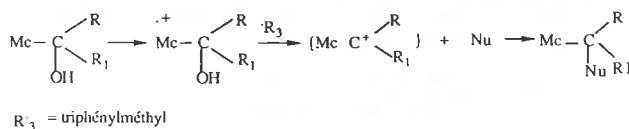
La réaction du diéthylphosphite avec le ferrocénylsilane ou sililamine conduit au ferrocényl diméthylsilyldiéthylphosphite et celle des alcoxsilylferrocènes avec les diméthylchlorosilanes aux diméthylchlorosilyl ferrocènes, lorsque le groupe alcoxy est volumineux.

Différents dérivés soufrés du ferrocène ont été synthétisés par l'action de $(FeS)^{2-}$ avec des oxydants du type $AgBF_4$, $AgClO_4$ et $FeCl_3$. Dans ces réactions, il se forme des cations du type $(Fe_2S_2)^{2+}$ qui réagissent doucement avec les nucléophiles pour conduire aux produits correspondants $FeSNu$ ($Nu = Me, Allyl, Ph, CN, SO_2Ph, OMe, etc.$).

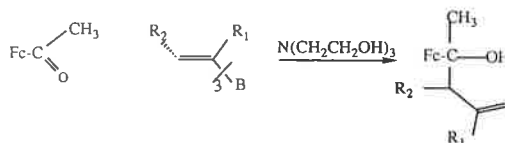
La thiophosphorylation du ferrocène dans des conditions d'oxydation électrochimique en présence de $(EtO)_2PHS$ conduit au diéthyléther de l'acide ferrocénylthiophosphinique $FcC_5H_4P(S)(OEt)_2$.

De nombreux rapports sont consacrés à la synthèse et à l'étude de la réactivité des alcools métallo-céniques. L'alkylation du ferrocène par des dérivés du type $CF_3C(O)R$ conduit à l'alcool selon : $Fc + CF_3COR \rightarrow Fc-CCF_3ROH$.

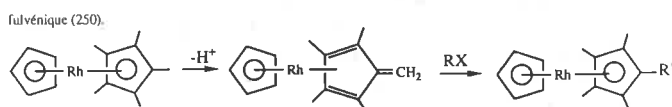
La réduction énantiosélective des acylmétallo-cènes par $LiAlH_4$ en présence du (2S, 3R)4diméthylamino-3-méthyl-11,2-diphényl butane 2-ol permet d'obtenir l'alcool métallo-cénique optiquement actif. Les cations correspondants à ces alcools sont aussi optiquement actifs. L'oxydation dans l'éther de ces dérivés ferrocéniques, optiquement actifs sous l'action de benzoquinone en présence de $HCl/FeCl_3$ ou $AgBF_4$, a permis de synthétiser des cations ferricinium optiquement actifs. Une nouvelle méthode générale de synthèse de dérivés α substitués du ferrocène ruthénocène et osmocène a été décrite.



Dans un autre travail, les σ -ferrocényls carbinols ont été utilisés comme agents de ferrocénoalkylation sur des molécules organo-métalliques variées (ferrocène, cymantène, $Fe(CO)_5$, azaferrrocène...). La synthèse du 2 alkénylferrocényl carbinol est possible par allylboration de cétones ferrocéniques.



Les complexes de pentaméthylrhodocène du type $[Rh(C_5Me_5)Cp]PF_6$ réagissent facilement avec le tertibutylate de potassium avec formation d'un complexe neutre déprotoné possédant un ligand fulvénique.

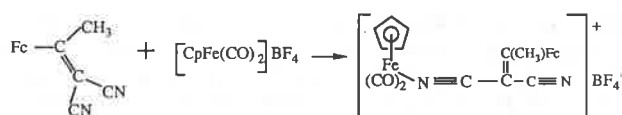


L'action de ce complexe avec des électrophiles (Me_3SiCl , PhCH_2Cl) donne des produits cationiques. La formation de complexes η^4 fulvénes a été postulée au cours de la décomposition de complexes méthylcyclopentadiényles de nickel sous l'action d'un flux électronique.

Des complexes π et σ de la phénolphtaléine ont été obtenus pour la première fois. Ils représentent une nouvelle classe de catalyseurs organométalliques.

Les chromogènes organométalliques à base d'amino- et oxy-9,10, anthraquinone ont été synthétisés par métallation de dérivés 1,4 et 1,5 disubstitués des 9,10-anthraquinones avec les complexes de Hg (II), Au (I), et Ru (II). Les complexes avec le fragment $\text{C}_3\text{Me}_5\text{Ru}$ sont capables de se transformer dans une réaction de protonation/déprotonation.

Les 1-ferrocényl 2,2-dicyanoléfines, qui ont trois centres de coordinations (2 groupes CN et une liaison C = C) réagissent avec $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{BF}_4$, en se coordonnant seulement par l'azote avec formation de complexes cationiques mono- et dimétalliques.

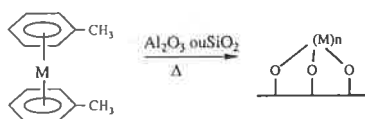


L'adénine et même les formes oxydées et réduites de nicotinamidadényldinucléotide (NAD⁻ et NADH) réagissent avec $(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$, en formant des complexes monomères $[\text{Cp}^*\text{RCl}(\text{L})]\text{Cl}$ dans lesquels l'adénine est coordonnée avec l'atome N₇ et un groupe amino.

Les carboxylates de fer et de ruthénium de type $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{OCOR}$ avec M = Fe, Ru ; R = Me, C₆H₅F ont été étudiés par les méthodes spectroscopiques, de même que les carboxylates de nickel où le ligand carboxylique est monodentate. On a étudié la possibilité pour les carboxylates de former des liaisons hydrogène, les données spectroscopiques et thermodynamiques mettent en évidence des liaisons de type OH...OCOM. Les aspects cinétiques de la thermolyse, des nickelocènes ont été étudiés. La décomposition thermique de Cp_2Ni , $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ni}$, $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ni}$, $(\text{Et}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$, $(\text{iso-Pr}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$; $(\text{iso-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$, $(\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$ se produit en phase gazeuse dans l'intervalle 593-693 K. Le processus suit une loi de 1^{er} ordre. Les paramètres d'activation de ce processus ont été calculés. L'introduction de substituants alkyles abaisse la stabilité cinétique et thermique et augmente la constance de vitesse de décomposition. A l'inverse le remplacement total des hydrogènes par les groupes méthyles augmente la stabilité thermodynamique en faisant écran au centre réactif métallique.

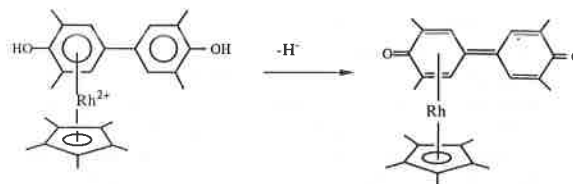
Complexes aréniques et arène cyclopentadiényle

Les complexes bis aréniques du Fe, Co, Ni ont été utilisés pour l'obtention de catalyseurs métalliques supportés.



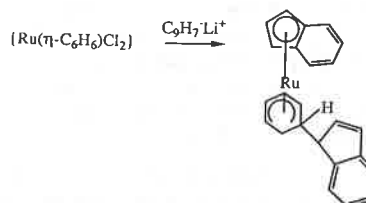
La préparation du complexe arénique (arène-toluène) instable se fait suivant une méthode cryochimique. Cet intermédiaire perd un ligand en formant des liaisons covalentes avec les oxygènes de SiO_2 ou Al_2O_3 . Le catalyseur obtenu présente une très haute activité pour la réaction de dimérisation de l'éthylène. Il a été montré que le complexe (arène Fer Cp) X joue le rôle de photocatalyseur dans l'oxydation du cyclohexane. La réaction passe par le départ du ligand arénique avec formation d'un dérivé peroxydique du fer qui arrache un atome d'hydrogène de l'alcane.

Des complexes biphényliques et biphénoles du rhodium ont été synthétisés.



L'action de $\text{Cp}^*\text{Ph}(\text{acétone})(\text{BF}_4)_2$ sur le ligand aromatique conduit au complexe attendu qui sous l'action de tBuOK ou K_2CO_3 se déprotonne. Le potentiel redox de ces dérivés a été étudié.

Quelques rapports traitent des complexes des fluorènes. L'action du bis (benzo) dichlorure de ruthénium sur les lithiens fluorényl et indényl conduit aux cations attendus du ruthénium. Dans le cas où l'on ajoute un excès de réactif lithien, on a une attaque nucléophile des anions $\text{C}_{13}\text{H}_9^-$ ou C_9H_7^- avec formation d'espèces neutres η^5 :



L'oxydation chimique et électrochimique du 6-fluorène 5-cyclopentadiényle fer a été étudiée avec les méthodes de la voltampérométrie cyclique et de l'électrolyse à potentiel contrôlé. Il a été mis en évidence, à basse température, des complexes radicaux cations à 17 électrons qui, dans des conditions chimiques oxydantes, se dismutent avec formation de complexes binucléaires du fer possédant des ponts formés par le ligand fluorène.

Les complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{M}(\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^5)\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ avec le cyclopentadiényle ponté ont été obtenus par l'action de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ avec le BuLi suivi de l'action de $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{MHal}$ où M = Fe, Mo, W.

Complexes dicarbollyles

Le dianion $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ est analogue sur le plan électronique à l'anion cyclopentadiényle, il est capable de former des complexes dans lesquels l'atome métallique se trouve entre deux surfaces pentagonales C_2B_3 des anions $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$. L'état chimique des métaux est ainsi semblable aux métallocènes.

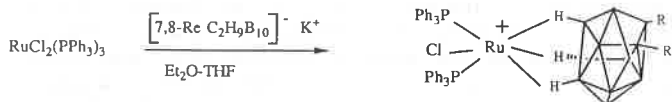
Les structures de tels complexes avec le Fe, CO, Ni ont été étudiées par rayons X.

En passant du complexe 1,2 au complexe isomère 1,7, l'énergie de liaison des électrons de l'atome de cobalt augmente ; dans les complexes neutres, cette énergie est encore plus élevée. Les spectres de vibration du $(1,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Ni}$, en solutions dans l'alcool ou l'acétone, permettent de mettre en évidence la formation d'associations moléculaires ; ce processus s'accompagne d'un changement de conformation du sandwich dicarbollyle.

De nouveaux complexes bis(polyfluoro-7, 8-dicarbollyle) du fer et du cobalt ont été obtenus. L'introduction d'un atome de fluor dans le ligand dicarbollyle ouvre de grandes possibilités d'étude de la structure électronique des métallocarbocènes par RMN du fluor ^{19}F . Les premières données spectrales ont permis de proposer l'existence d'isomères cis et trans par rapport à l'atome de fluor. L'oxydation sous l'action de H_2O_2 des complexes obtenus donne des espèces paramagnétiques du fer (III) ; les spectres RMN ^1H , ^{11}B et ^{13}C des espèces non fluorées paramagnétiques présentent, pour les déplacements chimiques du proton, une large gamme de fréquence anormale pour le proton (plus de 150 ppm). L'expérience de double résonance sélective a permis de mettre en évidence la relation de correspondance entre les protons et les atomes de bore et de carbone du squelette du

cluster. Les dicobalto carboranes $[(C_2B_9H_{11})Co(C_2B_8H_{10})Co(C_2B_9H_{11})]Co^{2-}$ se transforment sous l'action de bases, puis sont oxydés par H_2O_2 . Le chemin réactionnel passe par le départ du fragment BH^{2+} l'un des ligands dicarbollyle avec formation du ligand closo $CoC_2B_8H_{10}$ qui possède un sommet de moins que dans le complexe de départ. A 150 °C, le complexe subit une isomérisation avec migration d'un atome de carbone dans le polyèdre carborane.

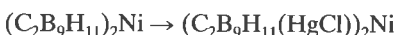
De la même façon, par chauffage, le complexe $Cl(PPh_3)_2 Ru(7,8-R_2C_2B_9H)$ se transforme en closo $Cl(PPh_3)_2 Ru(1-2R_2C_2B_9H_{10})$:



La structure des complexes de départ a été déterminée par rayons X. Ils ont été synthétisés pour la première fois par la réaction de $(PPh_3)_3RuCl_2$ avec $K(nido-7,8-R_2C_2B_9H_{10})$. En solution, il existe sous forme d'un mélange équimoléculaire d'isomères. Le processus d'isomérisation est le résultat de la rupture d'une des liaisons Ru-H-B avec migration de l'hydrogène sur le ruthénium et la formation d'une liaison RuB.

L'action de [closo-7,8- $C_2B_9H_{11}$] K_2 avec les complexes norbornadiènes du rhodium conduit à la formation de closo carborane rhodium dans lequel l'atome de métal possède un ligand dicarbollyle de type η^5 et un ligand bicyclique de type $\eta^2:\eta^3$. A cause de l'asymétrie du ligand carborane les complexes obtenus sont un mélange de diastéréoisomères. L'influence du 2,2-bipyridyle sur l'électrosynthèse du bipyridyl 3, 1, 2 nickel dicarbododécaborane a été étudiée. Il a été établi que le 2,2 dipyridyl facilite la réduction du O-carborane et, si l'on augmente le rapport bipyridyle/carborane de 1 : 1 jusqu'à 2 : 1, le rendement en complexe de nickel est multiplié par deux. Au-delà de ce rapport, il n'y a aucune influence sur le rendement.

La mercuration directe des complexes Ni (IV) et Co (IV) dicarbollyles par action de HgO dans CF_3CO_2H bouillant conduit au produit de dimercuration :



Il est proposé que les atomes de mercure entrent en position 9 et 9' de chacun des ligands dicarbollyles. Dans les dérivés $CpCoR_2C_2B_9H_9$, la mercuration ne touche que le ligand dicarbollyle.

Les clusters

Les dérivés dicarbollyles examinés précédemment sont déjà des clusters, mais les "vrais" clusters de métaux de transition seront examinés séparément pour ce qui concerne leur structure et leurs particularités chimiques. Bien que la chimie des clusters fasse l'objet de sessions scientifiques régulières, il n'y en avait pas moins de 20 affiches sur la synthèse et l'étude des clusters. Quelques unes de ces affiches ont déjà fait l'objet de commentaires, par exemples :

- la formation des clusters $CpMn_2(CO)_2$ en phase gazeuse,
- la réactivité, les paramètres thermodynamiques de formation et la transformation des clusters biméalliques de l'acétylène,
- les clusters de di- et tri-or avec le diphenylméthane,
- les clusters de rhénium avec des ponts σ et π -vinylnaphtaly,
- les clusters triméalliques du fer.

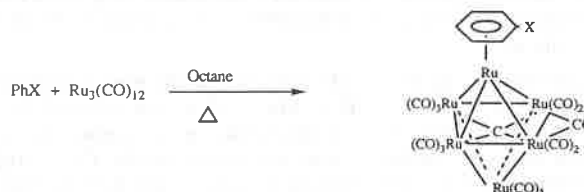
Nous discuterons donc les autres affiches non encore présentées ici. Nous commencerons par deux travaux qui, à première vue, ne rentrent pas dans la thématique de la conférence. Il s'agit de la synthèse de métallo siloxanes par action de $[PhSi(O)OM]_n$ ($M = Na, K$) avec des sels de Ni, Mn, Cd et Cu. Les dérivés obtenus ont des structures de réseaux complexes composées de macrocycles de type $-[OSi(Ph)(O)]_6$ ou $-[Si(Ph)(O)O]_{12}$ coor-

donnés par des ions Ni, Mn, Cd et Cu, qui se trouvent à "l'intérieur" et par des ions Na et K à "l'extérieur".

Des complexes tri- et tétraméalliques de type $CpM_2(CpRh)(CO)_3$; $M = Fe, Ru, Cp_4(CO)_2, Cp_4Rh_3(CO)_2, Cp_4(O_4)(CO)_2$ ont été synthétisés par action de complexes biméalliques $Cp_2M_2(CO)_2$ avec $[Rh(C_2H_5)_2(Cl)]_2$. D'autres clusters du même type ont été obtenus $RhCp_3(CO)_2AgPPh_3, [(Rh_3Cp_3(CO)_2ML]^+$, ($ML = CpFe, CpRu$ et Cp^*Ru) et étudiés en voltamétrie cyclique.

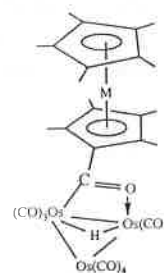
Les dérivés du thioéthylène glycol contenant 2 ou 3 atomes d'or ont été synthétisés et leurs structures déterminées par rayons X ; de même les dérivés de diverses amines ont été étudiés. Dans le premier cas l'action de $HSCH_2CH_2OH$ avec $ClAuPPh_3$ conduit au dérivé attendu $OHCH_2-CH_2SAu(PPh_3)$ qui, sous l'action de $(Ph_3PAu)_3O^+BF_4^-$, conduit au cluster $BF_4^-, HOCH_2CH_2S^+Au_2(PPh_3)_2$ ($d Au-Au = 3,160 \text{ \AA}$). Dans le second cas, il se forme des sels triméalliques de l'ammonium, pour les éthylénimine et tolylaminoquinométhane, cette réaction s'accompagne de la rupture de la liaison carbone-azote.

L'action du cluster $Rh_6(CO)_{16}$ avec l'acétonitrile, la pyridine et le bis(diphénylphosphino) éthane conduit au remplacement de ligands carbonylés par des ligands N donneurs. Le cluster $Rh_6(CO)_{15}(C_8H_{14})$, ($C_8H_{14} =$ cyclooctène) a été obtenu par action de $Rh_4(CO)_{12}$ avec le cyclooctène. Il s'agit d'un catalyseur actif d'hydroformylation du but-2-ène. Par chauffage de $Ru(CO)_{12}$ avec des arènes substitués dans l'octane il se forme des clusters possédant un squelette à 6 atomes de ruthénium.



Quelques rapports traitent les clusters triatomiques de l'osmium. L'action de $Os_3(\mu-H)(\mu-OH)(CO)_{10}$ avec l'aminoadamantane, l'acide acrylique, la 4-vinylpyridine et l'allylamine conduit à la formation de clusters de tri-osmium avec des ligands. μ -adaman-tyl, μ -2- σ , N-pyridinyl et μ -carboxylates. La structure de ces deux derniers clusters a été déterminée par rayons X. Les données structurales de ces clusters ont permis de tirer des conclusions sur le mécanisme de décarbonylation par les amines. Il semble que les amines oxydent un des groupes CO de l'atome d'osmium lié avec l'atome le plus négatif du ligand ponté asymétrique.

Les complexes de tri-osmium avec des ligands μ - σ O-métalloccénylacyl ont été synthétisés par action de $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ avec les formyl métalloccènes.

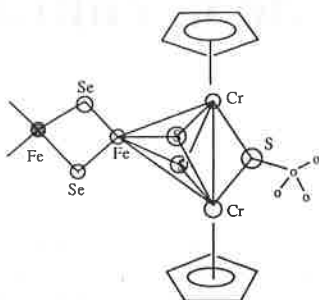


Leurs spectres, IR, UV et RMN ont été étudiés et leur propriété redox a montré que l'oxydation passe par l'atome de métalloccène et leur réduction par le fragment triosmium.

La réaction d'extension des clusters de palladium de Pd_4 à Pd_{10} a été menée. L'oxydation de $Pd_4(CO)_5L_4$ et $Pd_{10}(CO)_{12}L_6$ sous l'action de Me_3NO en présence de $AcOH$ ou Me_3N permet d'obtenir le cluster $Pd_{16}(CO)_{13}L_9$. Une oxydation analogue de $Pd_{10}(CO)_{12}L_6$ ou l'action de $Pd_4(CO)_5L_4$ avec $AcOH$ donne le cluster $Pd_{23}(CO)_{22}L_{10}$. Toutes les réactions d'extension ont été

réalisées sans excès de CO. Dans une atmosphère de CO, il y a décomposition des clusters avec reformation des produits de départ. De cette façon a été réalisée la transformation "papillon" icosaèdre \rightleftharpoons icosaèdre, octaèdre \rightleftharpoons octaèdre.

Des clusters nouveaux de type fer, chromachalcogènes ont été synthétisés. La réaction de $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu\text{-S})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ avec le sélénium donne des clusters hétérométallo hétéroligands avec des métallosquelettes de type "aviron de canoë" :



La réaction thermique de $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2\text{S}$ avec $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{SPh})_2$ conduit à la formation de deux clusters l'un avec une structure de géométrie linéaire Cr-Fe-Cr, l'autre avec un squelette triangulaire Fe_2Cr . L'ensemble de ces structures a été déterminé par rayons X.

La transformation de différentes molécules organiques en clusters a été le thème de quelques affiches. Dans une série de clusters avec des ligands μ -azobenzène, on met en évidence la transformation d'azobenzène en nitrène. Ces transformations modélisent la réduction du diimine en ammoniaque. La réaction du triméthylsilyl propyne avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ conduit au produit de condensation de l'alkyne, qui est coordonné avec 3 ruthéniums sous forme $\sigma:\sigma:\eta^2$ et $\eta^3:\eta^3$. La transformation du phénylacétylène et du diphénylacétylène dans des clusters de Ni_2Mo_2 - Mo_4CO_3 - Re_3Fe , Re_3Fe_2 , Re_2Ni_2 a été étudiée comme modèle pour l'activation des acétyléniques dans différents processus catalytiques. On observe que, dans le processus de la rupture des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{O}$, le phénylacétylène subit une dimérisation et une hydrogénation.

La thermolyse des clusters carbonylés du palladium $\text{Pd}_4(\text{CPh}_2)_4(\text{OAc})_4$ conduit à la formation de benzophénone de diacétyl et de CO. La formation de Ph_2CO se produit par insertion du diphenyl carbène dans liaison Pd-O suivi de l'arrachement d'un atome d'oxygène du groupe carboxylate par un ligand neutre.

La thermolyse $\text{Pd}^+(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ conduit à l'oxydation de CO en CO_2 qui s'insère dans la liaison CH du solvant (benzène) et conduit à l'acide benzoïque. L'oxydation d'une phosphine ligandée se produit sous l'action de $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ avec l'acide for-

mique, l'un des produits formés est $\text{Pd}(\mu\text{-OOPPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$. Il s'agit d'une attaque nucléophile de HCOO^- sur l'atome de phosphore du ligand PPh_3 . On a montré que l'orientation de la réaction de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\text{C}=\text{CHPh})\text{L}_2$ avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dépend de la nature des ligands de l'atome de platine. Dans le cas de ligands monodentates PPh_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$ il se forme des clusters triatomiques MnPtFe avec des ligands $\mu^3\text{-}\sigma:\sigma:\eta^2$ 2-phénylvinilydène, dans le cas de ligands bidentates il se forme des clusters tétraatomiques avec la structure PtFe_3 .

L'application des organométalliques dans l'économie nationale

Ces problèmes ont été évoqués dans 20 rapports. L'essentiel touche la question de l'obtention de ces dérivés avec l'objectif de découvrir des catalyseurs efficaces dans différents processus chimiques.

Différentes méthodes de purification et d'analyse du diméthylcadmium ont été décrites, ainsi que sa pyrolyse en phase gazeuse dans des conditions protonantes avec la formation de petites molécules H_2 et CH_4 . Les possibilités de synthèse électrochimique d'alkyl métaux ont été étudiée pour Al, In, Cd. Leurs décompositions cathodique et thermique, l'influence de la température et de la vitesse du gaz vecteur sur la production de vapeur ont été étudiées avec l'objectif d'obtenir des structures épitaxiales. La décomposition en phase gazeuse et en phase hétérogène de Et_4Sn a été utilisée pour obtenir des revêtements de pellicules de bioxyde d'étain. La synthèse de E_2Te , utilisée en micro-électronique pour produire des semi-conducteurs de type $\text{A}_{11}\text{B}_{14}$, a été étudiée. Les problèmes de la synthèse et de la purification de Et_4Sn , Et_2Zn ont été étudiés. Parmi les travaux sur les métaux de transition, il faut mentionner le placage à basse température de polyorganosiloxanes, la sédimentation et l'obtention de pellicules de SmS par thermodissociation de diéthylcarbonate de samarium. L'exposé a été consacré à l'étude du dépôt de couches métalliques à partir de dérivés organométalliques divers. L'activité biologique de combinaison organostannique a été étudiée, ainsi que des dérivés ferrocéniques photosensibles. Des moyens efficaces d'extinction des feux de composés organoaluminiques phosphorés ont été élaborés.

Des catalyseurs à base d'halogénures d'alkyl magnésium et de complexes de métaux de transition ont été obtenus et étudiés. Un nouveau type de catalyseur d'hydrogénation hétérogène a été obtenu par réduction de complexes allyliques du palladium.

Le matériel considéré témoigne que la chimie organométallique en URSS se développe avec succès comme une discipline scientifique indépendante. La majorité des travaux présente un caractère original et correspond au niveau actuel du développement de la chimie organométallique.

Vient de paraître

La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie

par André Picot, Philippe Grenouillet

préface de Sir Derek Barton

Technique et Documentation - Lavoisier (Paris)

448 p., 1992