

REACTION DE TRANSFER D'ELECTRON PHOTOINDUIT AVEC DES COMPLEXES CLUSTER Fe_4S_4

H. CHANAUD et C. GIANNOTTI *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 20 septembre 1979)

Summary

In this paper we describe the photoinduced electron transfer reaction of $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]^+[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ or $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), and its dependance on the pH and the wavelength of the light used, and also with addition of cysteine-molybdenum complex as cocatalyst. The transfer was performed on methylviologen, acenaphthenequinone and tetracyanoethylene. We report also the possible reversible intramolecular electron transfer of the cluster core to the ligand $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Résumé

Dans cette étude nous décrivons une réaction de transfert photoinduit d'électron sur le complexe $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]^+[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ ou $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), suivant le pH, la longueur d'onde de la lumière utilisée, avec ou sans association avec du cysteinemolybdène comme co-catalyseur. Le transfert a été effectué sur le méthyl viologène, l'acénaphthènequinone et le tetracyanoéthylène. Nous décrivons aussi un transfert intramoléculaire d'électron de l'arrangement cubique Fe_4S_4 vers le ligand $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Ces dix dernières années ont vu des progrès considérables s'accomplir dans la compréhension du rôle biologique des métaux de transition grâce à l'isolement et à la purification de nombreuses métalloprotéines [1,2]. Parmi celles-ci, les protéines fer-soufre se sont révélées avoir une importance particulière en raison de leur présence dans des processus aussi divers que la photosynthèse [3], la fixation d'azote et la biosynthèse d'acides aminés et l'assimilation de CO_2 [4]. A cette diversité de fonction correspond une très grande variété structurale du centre actif de ces protéines.

Récemment l'utilisation de soufre minéral (S_8) octacyclique pour créer des liaisons métal-soufre [5–9] a été abordée, mais nous avons choisi d'étudier en

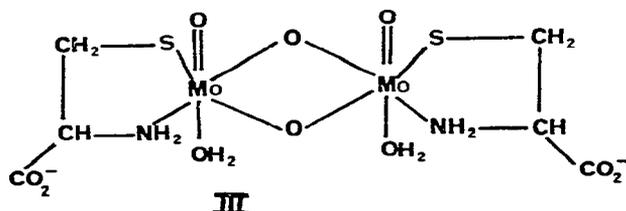
raison de leur structure et de leurs propriétés rédox et électroniques particulières des complexes cubiques du type $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ préparés par Holm et coll. [10] à partir de FeCl_3 et de RSH . Ils constituent de bons modèles des ferredoxines, notamment par le fait qu'ils présentent à l'état réduit 3- un spectre RPE ayant un facteur $g_{\text{moy}} = 1.964$ à 5 K analogue au signal des protéines fer-soufre réduites qui possèdent un g_{moy} inférieur à 2 [13]. Nous avons examiné d'une part la photosensibilité de ces complexes et d'autre part s'il était possible d'induire des réactions de transfert d'électron.

Résultats

Nous avons tout particulièrement étudié les complexes cubiques de Holm et coll. [10]: $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]^+[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ avec $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ (I) ou $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (II); ils ont été synthétisés sous atmosphère inerte et utilisés dans des solutions dégazées. Les accepteurs que nous avons employés sont des produits formant des ions radicaux stables par addition d'un électron et dont le spectre RPE est connu. L'irradiation est effectuée avec une lumière visible $\lambda > 420$ nm. Sauf dans quelques cas où la nature du filtre sera précisée. Ces complexes au degré d'oxydation (2-) présentent une bande de transfert de charge des atomes de soufre vers les orbitales du réseau cubique Fe_4S_4 entre 420 et 500 nm selon le ligand. Les potentiels rédox pour le couple 2-/3- sont de -1.34 et -0.70 V respectivement pour les composés I et II. Pour le couple 2-/1-, ces potentiels sont de l'ordre de -0.12 V.

Ces clusters ont déjà été utilisés comme catalyseurs de transfert d'électron dans des modèles de nitrogénases par Schrauzer [14] en association avec le produit III, que nous avons synthétisé selon la méthode de Kay [15].

Nous nous sommes donc proposés d'activer photochimiquement les clusters I



ou II seuls ou en présence de III et nous avons étudié cette photosensibilité en fonction de différents accepteurs.

(1) Transfert sur le paraquat: PQ^{2+}

(a) *En l'absence du composé III.* Pour des échantillons de I et du PQ^{2+} fraîchement préparés dans l'obscurité, l'étude en résonance paramagnétique électronique (RPE) du mélange dans l'acétonitrile montre qu'une légère réduction de PQ^{2+} d'origine thermique se produit. En effet une étude en fonction de la température révèle l'augmentation du signal de $\text{PQ}^{\bullet+}$. Le dosage de la densité de spin montre qu'un pourcentage de 0.2 à 1% de PQ^{2+} est réduit en $\text{PQ}^{\bullet+}$ lorsqu'on élève la température de 20 à 70°C. A température ambiante, l'irradiation discontinue avec de la lumière visible $\lambda > 420$ nm, conduit à une cinétique représentée sur la Fig. 2. Pour ces cinétiques, le champ magnétique est réglé sur

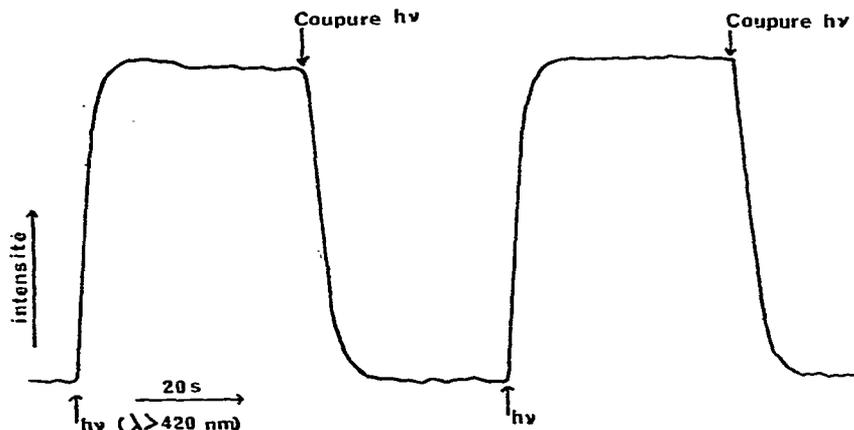


Fig. 1. Cinétique du signal RPE de $PQ^{\bullet\bullet}$ (Complexe I + PQ^{2+} ; CH_3CN /tampon pH = 9.6).

un maximum à bas champ du signal RPE de $PQ^{\bullet\bullet}$. La ligne de base ne correspond pas à un signal nul de $PQ^{\bullet\bullet}$ mais à la quantité résiduelle de paraquat thermiquement réduit (0.2% à 20°C) comme nous l'avons signalé précédemment. Une mesure de densité de spin permet de mettre en évidence que 2% de PQ^{2+} sont réduits à l'état stationnaire sous photolyse; pour ce faire on utilise une quantité de I ou II en défaut par rapport au PQ^{2+} (à savoir $5 \times 10^{-3} M$ de PQ^{2+} pour $2.5 \times 10^{-3} M$ de I ou II). Après coupure de la lumière on retourne à la ligne de base initiale et elle correspond effectivement à une densité de spin égale à celle obtenue avant photolyse. Plusieurs dizaines de cycle successifs identiques sont possibles. On ne note pas une dégradation sensible des complexes I ou II.

Dans une solution 1/1 CH_3CN /tampon borate aqueux pH = 9.6, l'intensité du signal $PQ^{\bullet\bullet}$ est sensiblement dix fois plus forte que celle obtenue dans le cas précédent. En effet une mesure de densité de spin permet de noter que 22% du PQ^{2+} est alors réduit. Les complexes I et II se comportent sensiblement de la même manière. On peut donc remarquer la réversibilité complète du processus d'oxydo-réduction car une mesure de densité de spin du $PQ^{\bullet\bullet}$ formé après une centaine de cycle montre qu'il n'y a pas diminution de sa proportion. Une étude cinétique montre une ligne droite parallèle à la ligne de base sous photolyse continue. Le système se dégrade par diffusion lente d'oxygène atmosphérique dans le milieu.

Une étude en fonction de la longueur d'onde incidente a été effectuée en utilisant des filtres fenêtres à 340, 365, 441, 532 et 650 nm, leurs transmittances sont indiqués sur la Fig. 2. La quantité de $PQ^{\bullet\bullet}$ est la plus importante pour le filtre dont le maximum de transmission est de 440 nm ($400 < \lambda < 500$, très faible pour λ situé entre 300 et 400 nm et nulle pour $\lambda > 600$ nm. Nous pouvons en conclure que le transfert d'électron est lié à l'excitation de la bande de transfert de charge des complexes " Fe_4S_4 " située à 480 nm dans l'acétonitrile.

(b) *En présence de III (Complexe I ou II + complexe III + PQ^{2+})*. Une cinétique du type précédent appliquée au complexe III seul montre que celui-ci est photosensible mais que l'état stationnaire est atteint plus lentement et que la

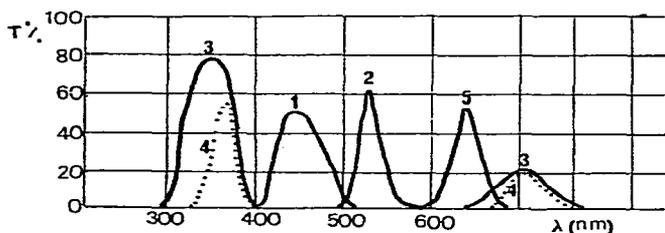
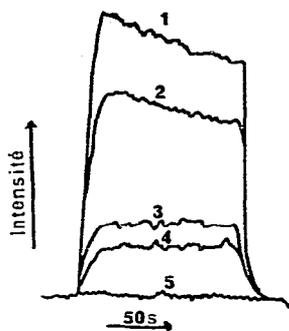


Fig. 2. Influence de la longueur d'onde sur la réduction du paraquat (II + PQ^{2+} ; CH_3CN /tampon pH = 9.6) (la transmittance des différents filtres utilisés est représentée).

réversibilité est encore plus lente par rapport au complexe de Holm. L'association du complexe I ou II ($2.5 \times 10^{-3} M$) + complexe III ($1 \times 10^{-3} M$) + PQ^{2+} ($5 \times 10^{-3} M$) dans CH_3CN /tampon borate pH = 9.6 conduit aux mêmes cinétiques que précédemment avec des intensités comparables. En effet une mesure de densité de spin donne une concentration de 20% de PQ^{+} à l'état stationnaire dans les conditions citées ci-dessus. Ce transfert a été confirmé par spectroscopie UV-visible (Fig. 3) en suivant l'absorption du PQ^{+} à 390 et 605 nm qui sont des bandes caractéristiques du radical PQ^{+} [16], en effet dans les mêmes conditions et en l'absence de PQ^{2+} nous n'observons pas de modification sensible de l'allure du spectre UV-visible des systèmes étudiés; les concentrations étant plus élevées que pour la RPE les temps d'irradiation sont plus longs et l'inertie du système est plus grande.

(c) *Ordre de réaction.* A pH 9.6, l'état stationnaire est atteint en 40 secondes; à pH 12.45, la quantité de paraquat réduit est identique mais l'équilibre est atteint plus lentement en 80 secondes. Sur une cinétique enregistrée à partir d'une solution à pH 12.45, on a essayé d'évaluer les ordres apparents de réaction pour l'apparition et la disparition du signal du paraquat réduit.

Comme dans le cas du complexe du ruthénium, la réaction d'apparition et de disparition du paraquat réduit est une réaction complexe comportant plusieurs étapes réversibles. Si l'on note " Fe_4S_4 " le cluster de Holm, on pourra ainsi

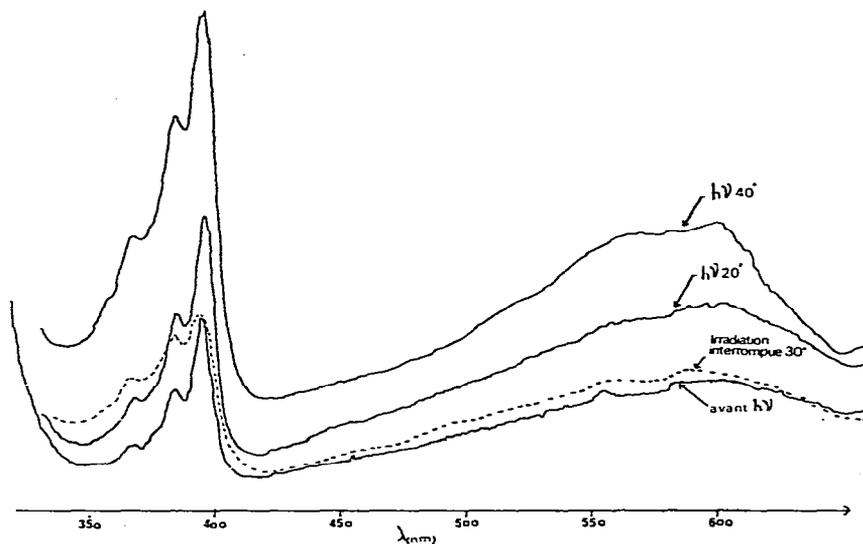
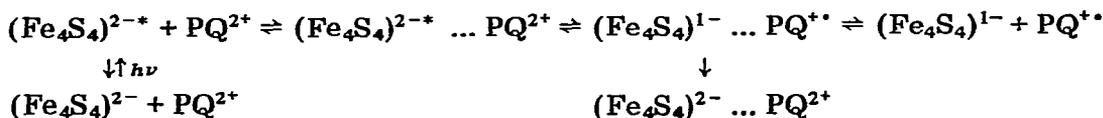


Fig. 3. Spectre UV-visible du paraquat réduit (PQ^{2+}). Irradiation de I + III + PQ^{2+} (CH_3CN /tampon pH = 9.6).

avoir:



Dans la cinétique de disparition du paraquat réduit, nous avons relevé les amplitudes A , à différents instants, que nous avons reportées sur la courbe $\log A_0/A = f(t)$, A_0 étant l'amplitude initiale. Nous avons le Tableau 1. La courbe est une droite passant par l'origine nous pouvons donc conclure à un ordre 1 apparent. Cela est confirmé par l'égalité des temps de demi-réaction ($t_{1/2}$ 26.6 s).

Par contre, les temps successifs de demi-réaction sont croissants dans la cinétique d'apparition du signal; nous pouvons donc conclure à un ordre supérieur à 1.

Nous avons déjà observé qu'il existe un transfert thermique résiduel entre

TABLEAU 1

CINETIQUE DE DISPARITION DE PQ^{2+}

(A: amplitude du signal; $A_0 = 22.6$ cm; t: temps)

t (s)	A (cm)	A_0/A	$\log A_0/A$
8.3	18.1	1.248	0.096
16.6	14.8	1.527	0.183
24.9	12.0	1.883	0.274
33.3	9.7	2.329	0.367
41.7	7.9	2.860	0.456
49.9	6.3	3.587	0.554
58.2	5.2	4.346	0.638

le cluster I et PQ^{2+} ; mais la quantité de paraquat ainsi réduit peut être tenue pour faible (0.1%) devant la quantité réduite lors du transfert photoinduit (22%). La cinétique de disparition de PQ^{+} est donc une réaction non réversible, ce qui explique l'ordre apparent de 1; par contre, dans la cinétique d'apparition du signal, nous avons simultanément le transfert des molécules non excitées de cluster; d'où un ordre différent de 1 dans ce dernier cas.

Aucune modification n'a été apportée dans les cinétiques décrites par l'addition de donneurs d'électrons tels que la triéthanolamine (pK 9.5), la lutidine (diméthyle-2,6 pyridine; pK 6.5) ou l'acide éthylènediamine tétracétique; cependant des bases plus fortes, comme la triéthylamine ou la triphénylamine, ou encore l'hyposulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) qui réduisent spontanément le paraquat, ne pouvaient être employées.

(2) Transfert sur l'acénaphthène quinone et le tétracyanoéthylène

Les quinones constituent des accepteurs d'électrons utilisés dans plusieurs travaux [17,18]; elles sont utilisées en particulier, dans des réactions de transfert d'électron comportant des métalloènes [19], le transfert d'électron est fortement dépendant des valeurs relatives des potentiels rédox, celui de l'acénaphthènequinone est de +0.780 [18]. L'acénaphthènequinone se réduit de façon analogue au paraquat pour donner le même type de cinétique. On observe une réduction réversible dans le système cluster I ou II $2.5 \times 10^{-3} M$ complexe III ($1 \times 10^{-3} M$) quinone ($5 \times 10^{-3} M$). Une mesure de densité de spin effectuée à l'état stationnaire montre que 25% de l'acénaphthènequinone est réduite. Comme pour le paraquat, les complexes I, II et III donnent chacun séparément en milieu basique un transfert sur la quinone mais celui-ci n'est pas réversible lors de l'arrêt de l'irradiation; il faut faire figurer le système complet pour que la réversibilité ait lieu.

Le tétracyanoéthylène ($0.5 \times 10^{-2} M$) donne un spectre RPE bien résolu et caractéristique par réaction thermique, sa densité de spin est de 45%, il disparaît rapidement sous irradiation en lumière visible.

(3) Irradiation de $Fe_4S_4(SC_6H_4NO_2)_4$

L'irradiation du complexe $Fe_4S_4(SC_6H_4NO_2)_4$ (II) ($3 \times 10^{-3} M$) dans le milieu CH_3CN /tampon borate à pH 9.6 conduit à un signal RPE comportant un triplet de neuf lignes (Fig. 4). Ce signal obtenu en l'absence de tout autre accepteur d'électrons permet de réaliser la même cinétique que dans le cas du paraquat. Un dosage de la densité de spin montre que ce radical se trouve à la concentration de 10% à l'état stationnaire. Le signal obtenu est celui d'un radical anion correspondant à la terminaison ($SC_6H_4NO_2^-$) il n'est pas formé par fixation d'un atome d'hydrogène sur le groupe NO_2 car nous n'avons pas la structure fine qui pourrait être due au couplage avec cet atome d'hydrogène (la constante de couplage serait de l'ordre de 0.38 G [20]. En effet, la création de radi-

caux $PhN-\overset{\cdot}{O}$ par photolyse du nitrobenzène dans le THF ou en milieu alcalin a déjà été observée [20-22]; l'état stationnaire dans ce cas est obtenu après 20 min d'irradiation en UV, tandis que dans notre cas, le signal de la Fig. 3 est obtenu par irradiation avec de la lumière visible ($\lambda > 420$ nm) et l'équilibre est atteint en 40 secondes. En outre, l'irradiation du thiol seul: $HSC_6H_4NO_2$ (uti-

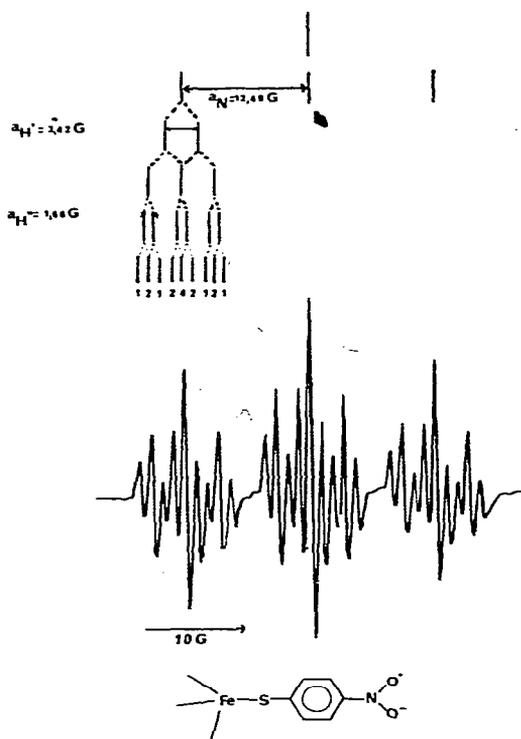


Fig. 4. Spectre RPE obtenu après irradiation dans le visible de $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{-H}_7)_4]^+[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, II).

lisé dans la synthèse de II ne donne pas naissance à ce radical libre en milieu basique.

La possibilité de la formation du radical anion par une rupture homolytique de la liaison fer—soufre n'a pas été retenue car aucun signal organique ou métallique n'a été piégé par les différents pièges à radicaux utilisés. De plus, les cinétiques réversibles sont toujours observées au bout de deux heures d'irradiation sans diminution sensible de leur intensité et l'étude par spectrophotométrie de la solution après photolyse permet de constater que l'on retrouve le composé de départ dans la proportion initiale, ce qui ne va pas dans le sens de la destruction du complexe II par rupture des liaisons métal—ligand.

Le signal enregistré possède une valeur de g de 2.0046 ± 0.0002 . Cette valeur est compatible avec la présence d'un électron fixé sur un ligand d'un métal [23—25].

Discussion

L'étude en fonction de la longueur d'onde montre que c'est la bande de transfert de charge qui est activée et non pas la bande d'absorption à ϵ intense vers 380—400 nm. Ces clusters présentent donc le double avantage d'être photoactivés dans le visible et plus particulièrement dans un domaine où le paraquat n'absorbe pas.

Des dérivés du nitrobenzène ont d'ailleurs été utilisés comme agent de désactivation des états triplets photochimiquement excités du $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ [26]. En présence du paraquat ou de l'acénaphthène quinone, le signal du nitrobenzène n'apparaît pas. Les accepteurs se révèlent donc être des désactivants plus efficaces que le ligand nitré et le transfert est alors intermoléculaire.

Comme dans le cas des états excités du $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, on peut postuler, pour le cluster de Holm, une variation de son potentiel rédox par irradiation. Le cluster étant oxydé, c'est le couple $2^-/1^-$ qui est mis en jeu; nous devons donc avoir: $E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-) > E(A/A^-) > E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-)^*$ où A/A^- est l'accepteur et $(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-)^*$ est l'état excité du cluster.

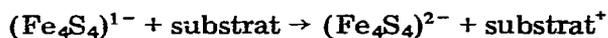
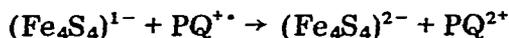
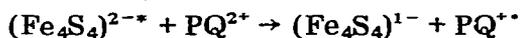
Nous rappelons la valeur des potentiels rédox de quelques accepteurs: Acénaphthènequinone [18], +0.78 V; TCNE/TCNE $^{--}$ +0.15 V; $\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ou $n\text{-C}_3\text{H}_7$) -0.20 V; TCNE $^-$ /TCNE $^{2-}$ -0.56 V.

Pour rendre compte de la réversibilité de la réduction du paraquat, on peut écrire: $E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-) > E(\text{PQ}^{2+}/\text{PQ}^+) > E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-)^*$.

Dans le cas du TCNE, le signal présent avant irradiation disparaît lors de celle-ci et ne réapparaît pas après extinction de la lumière; on peut donc avoir une oxydation de TCNE $^{--}$ par irradiation; c'est alors le couple $2^-/3^-$ qui interviendrait: $E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^{3-})^* > E(\text{TCNE}/\text{TCNE}^{--}) > E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^{3-})$ mais, cela ne rend pas compte de la non réversibilité du processus. On peut alors comprendre la disparition du signal non pas comme le passage de TCNE $^{--}$ à TCNE, mais comme le passage au dianion TCNE $^{2-}$, qui serait stable en milieu basique et dû à l'augmentation photochimique du pouvoir réducteur du cluster puisque $E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-) > E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-)^*$ dans le cadre de notre hypothèse. Nous aurons: $E(\text{acénaphthènequinone}) > E(\text{TCNE}/\text{TCNE}^{--}) > E(\text{TCNE}^{--}/\text{TCNE}^{2-}) > E(\text{Fe}_4\text{S}_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4^-)^*$.

Cette échelle de potentiel est compatible avec l'acénaphthènequinone dont le signal apparaît déjà avant irradiation puis, croît avec celle-ci. On peut toutefois remarquer que le potentiel rédox de l'acénaphthènequinone est légèrement inférieur à la valeur standard 0.78 V en milieu basique.

La réduction photoactivée du paraquat par le cluster en présence de pièges à radicaux tels que le pyridile-4 *N*-oxyde *N*-*t*-butyle-nitrone, le phényle *t*-butyle-nitrone, le nitrosodurène ou le diméthyle-5,5' pyroline *N*-oxyde ne donne lieu à aucun signal caractéristique de ces pièges; aucun radical H^\bullet , OH^\bullet ou $^\bullet\text{CH}_2\text{CN}$ n'a pu être détecté. Comme dans le cas de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, le problème est d'empêcher la réaction de retour pour avoir une accumulation de paraquat réduit:



La lutidine, la triéthanolamine ou l'EDTA ne constituent pas le donneur adéquat pour empêcher la réaction de retour puisqu'ils ne modifient pas les cinétiques.

Partie expérimentale

Les spectres UV visibles ont été mesurés sur des appareils Cary 14 et Jobin Yvon Duospac 203. Les manipulations sous atmosphère inerte ont été effectuées à l'aide d'une rampe à vide.

Pour les études RPE les solutions des différents complexes (concentration $\approx 10^{-3}$ M) étaient soigneusement dégazées et introduites soit dans des tubes en quartz suprasil de 4 mm. de diamètre, soit dans une microcellule BER 400X-FZ T.

Les échantillons étaient ensuite placés dans la cavité EF 400X-RL d'un spectromètre Bruker ER 420 équipé des accessoires: B-MN 12 et B-16 respectivement pour la mesure du champ magnétique et de la fréquence. L'irradiation dans la cavité de l'appareil a été faite grâce à un arc au xénon-mercure de 1000 W. Hanovia 977B-0090 placé dans une enceinte métallique LH 15 1H Schoeffel. Le faisceau lumineux était filtré par un circuit d'eau de 15 cm et un filtre Corning 3.73 ($\lambda > 420$ nm) sauf dans les cas précisés dans le texte où les filtres MTO A 441C, DA 532 C, A 340 b, A 365 b et DA 650 d', ont été utilisés.

Les pièges à radicaux [27] ou les accepteurs ont été utilisés à la concentration de 5×10^{-3} M. Les échantillons photosensibles ont été préparés dans l'obscurité. Il a été vérifié qu'en l'absence des complexes étudiés, les solutions ne présentaient pas de transfert d'électron.

Les complexes cubiques de Holm et coll. I et II et le complexe III ont été synthétisés comme décrit dans la littérature [10,13,15].

Les déterminations de densité de spin ont été effectuées en comparant le signal à l'intégration de la courbe de surface des échantillons étudiés à celle obtenue avec une concentration connue de diphenyl α, α' -pierylhydrazyl- β (DPPH).

Bibliographie

- 1 R.J.P. Williams, *La Recherche*, (1973) 35.
- 2 G.H. Schrauzer, *Bioinorg. Chem.*, 1 (1970) 100.
- 3 D.C. Yoch, R.P. Caritheers et D.J. Arnon, *J. Biol. Chem.*, 252 (1977) 7453.
- 4 W. Lovenberg, *Iron sulfur proteins Academic Press, New-York, Vol. 1, 1973, Chp. 3 et 5.*
- 5 J.B. Bibler et A. Wojcicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4862.
- 6 R.A. Schunn, C.J. Fritchie et C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 892.
- 7 E. Samuel et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C17.
- 8 C. Giannotti et G. Merle, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 45.
- 9 C. Giannotti, C. Fontaine, B. Septe et D. Doué, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C74.
- 10 B.A. Averill, T. Herskovitz, R.H. Holm et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3523.
- 11 R.B. Frankel, T. Herskovitz, B.A. Averill, R.H. Holm, P.J. Krusic et W.D. Phillips, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 58 (1974) 974.
- 12 B.V. Depamphills, B.A. Averill, T. Herskovitz, L. Que et R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4159.
- 13 W. Lovenberg, *Iron Sulfur proteins, Academic Press, New-York, Vol. III, 1973, Chp. 7, p. 249.*
- 14 G.N. Schrauzer, G.W. Kiefer, K. Tano et P.A. Doemeny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 641.
- 15 A. Kay et P.C.H. Mitchell, *Nature*, 219 (1968) 267.
- 16 E.M. Kosower et J.L. Cotter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5524.
- 17 B.J. Hales et J.R. Bolton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3314.
- 18 Y. Ogata et M. Yamashita, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3423.
- 19 R.L. Brandon, J.H. Osiecki et A. Ottenberg, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1214.
- 20 R.L. Ward, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2588.
- 21 P.B. Ayscough, F.P. Sargent et R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 5 (1963) 5418.

- 22 P.B. Ayscough et F.P. Sargent, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 94.
23 A. Hudson, M.F. Lappert, P.W. Lednor et B.K. Nicholson, *Chem. Commun.*, 23 (1974) 966.
24 P.J. Delaive, T.K. Foreman, C. Giannotti et D.G. Whitten, soumis pour publication.
25 J. Topich et J. Halpern, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1339.
26 C.R. Bock, T.J. Meyer et D.G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2909.
27 P. Maillard, J.C. Massot et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 219.