

Journal of Organometallic Chemistry, 150 (1978) 27–38
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MECANISME DE L'HYDROLYSE DES CHLOROSILANES, CATALYSEE PAR UN NUCLEOPHILE: ETUDE CINETIQUE ET MISE EN EVIDENCE D'UN INTERMEDIAIRE HEXACOORDONNE

R.J.P. CORRIU ^{*}, G. DABOSI et M. MARTINEAU

Laboratoire des organométalliques (équipe de recherche associée au C.N.R.S., No. 554) et Laboratoire d'électrochimie organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier, Cédex (France)

(Reçu le 24 novembre 1977)

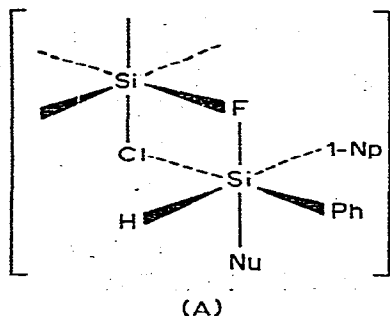
Summary

Kinetic measurements on the hydrolysis of some chlorosilanes have been performed in weak polar solvents, with a very low concentration of water ($1-8 \times 10^{-3} M$), in the presence of nucleophilic agents: HMPT, DMSO, DMF. It is possible to show that the hydrolysis is promoted through a nucleophilic assistance localized on the silicon atom. This reaction is analogous to the racemisation of chlorosilanes. It is controlled by entropy of activation.

Résumé

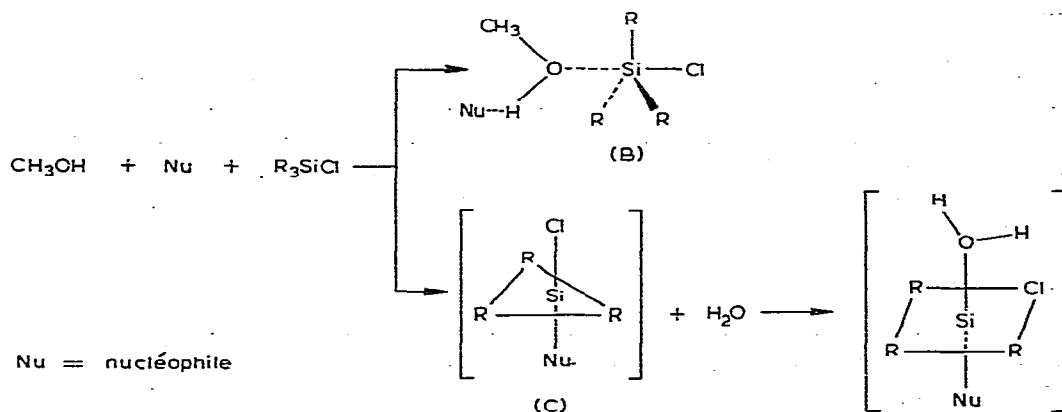
L'étude cinétique de l'hydrolyse de chlorosilanes est effectuée en milieu peu polaire, faiblement aqueux ($1-8 \times 10^{-3} M$) en présence d'agents nucléophiles: HMPT, DMSO, DMF. Il est possible de montrer que c'est l'assistance nucléophile au niveau de l'atome de silicium qui permet l'hydrolyse. Cette réaction est comparable à la racémisation du chlorosilane. Il s'agit d'un processus régi par l'entropie d'activation.

Les réactions de racémisation d'halogénosilanes, germanes et stannanes par des nucléophiles ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1–5]. Les résultats cinétiques obtenus [5,6] s'interprètent bien par une extension de la coordination de l'atome de silicium. Il est en effet connu que des nucléophiles peuvent se coordonner sur les éléments du Groupe IV. C'est le cas par exemple des complexes chélates du type acétyl-acétonates de structure octaédrique dans lesquels les deux atomes d'oxygène sont coordonnés à l'atome de silicium [7]; c'est le cas de l'ion $[\text{PhSiF}_5]^{2-}$ mis en évidence par Janzen [15]. De même que l'échange d'halogènes entre le phényl-1-naphtylfluorosilane et un chlorosilane catalysé par les nucléophiles du type HMPT ou triéthylamine [8] s'explique par



l'hypothèse d'un transfert concerté des atomes de chlore et de fluor (A) (plutôt que par rupture de la liaison Si—F), l'équation de vitesse et les paramètres d'activation de la réaction de racémisation des chlorosilanes s'interprètent bien par la formation d'un complexe hexacoordonné au cours du stade lent. Par ailleurs, les cinétiques d'hydrolyse et d'alcoolyse de dérivés organosiliciés fluorés ou chlorés ont été étudiées par diverses techniques [9—13]. Là aussi, l'existence d'une activation de la réaction par le nucléophile additionnel a été mise en évidence. Cependant, l'action de ce dernier au niveau des deux réactifs en présence: l'halogénosilane d'une part et l'eau (ou alcool) d'autre part n'a pas été clairement établie. Deux explications ont été proposées pour rendre compte de cette activation: la première proposée par Allen et Modena [11], Chipperfield et Prince [10] correspond à une augmentation de la nucléophilie de l'alcool (Schéma 1B). La seconde explication propose l'addition du nucléophile sur l'atome de silicium conduisant par extension de valence à des intermédiaires pentacoordonnés (Schéma 1C) et hexacoordonnés [8,14].

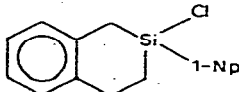
SCHEMA 1



Il nous a donc paru intéressant d'examiner le comportement cinétique des chlorosilanes dont nous avons précédemment étudié la racémisation [6], dans la réaction d'hydrolyse catalysée par un réactif nucléophile. Ce réactif est choisi en fonction de son activité dans la racémisation ce qui démontre son aptitude à se coordonner sur l'atome de silicium.

TABLEAU 1

RESULTATS CINETIQUES (solvant anisole)^a

Exp. No.	Chlorosilane	Nucléophile	k_3 ($l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$) à 20°C
1	Triphénylchlorosilane	HMPT	1400 ± 300
2	Triphénylchlorosilane	DMSO	3 ± 1
3	Triphénylchlorosilane	DMF	0.8 ± 0.4
4	Ph ₃ SiCl	HMPT	1200 ± 100
5	Ph ₃ SiCl	DMSO	50 ± 10
6	Ph ₃ SiCl	DMF	6 ± 1
7	(<i>p</i> -MeOPh)Ph ₂ SiCl	HMPT	1100 ± 100
8	(<i>p</i> -MeOPh)Ph ₂ SiCl	DMSO	60 ± 20
9	MePh-1-NpSiCl	HMPT	3500 ± 400
10	MePh-1-NpSiCl	DMSO	180 ± 20
11	MePh-1-NpSiCl	DMF	40 ± 5
12	Ph-1-NpHSiCl	DMSO	900 ± 100
13	Ph-1-NpHSiCl	DMF	240 ± 50
14	(<i>p</i> -CF ₃ Ph)-1-NpHSiCl	DMSO	1600 ± 300
15	(<i>m</i> -CF ₃ Ph)-1-NpHSiCl	DMSO	1800 ± 300
16	(<i>m</i> -CF ₃ Ph)-1-NpHSiCl	DMF	300 ± 50
17	MenthoxyPh-1-NpSiCl	HMPT	220 ± 20
18	MenthoxyPh-1-NpSiCl	DMSO	15 ± 3
19	Menthoxy(<i>p</i> -CF ₃ Ph)-1-NpSiCl	HMPT	540 ± 50
20	Menthoxy(<i>p</i> -CF ₃ Ph)-1-NpSiCl	DMSO	20 ± 3
21	Menthoxy(<i>p</i> -MeOPh)-1-NpSiCl	HMPT	240 ± 15
22	Menthoxy(<i>p</i> -MeOPh)-1-NpSiCl	DMSO	18 ± 2
23	MenthoxyPh ₂ SiCl	HMPT	560 ± 40
24	MenthoxyPh ₂ SiCl	DMSO	46 ± 4
25	Vinyl-1-NpPhSiCl	HMPT	2200 ± 100
26	Vinyl-1-NpPhSiCl	DMSO	90 ± 10
27	MePh ₂ SiCl	HMPT	2000 ± 200
28	MePh ₂ SiCl	DMSO	360 ± 50
29	MePh ₂ SiCl	DMF	80 ± 10
30		HMPT	3600 ± 300

^aExp. no. 1–3: solvant THF. Compte tenu des résultats médiocres obtenus dans le THF avec le DMSO et le DMF, nous avons surtout travaillé dans l'anisole.

Résultats expérimentaux

Les cinétiques d'hydrolyse des chlorosilanes ont été effectuées à faible concentration en eau ($1-8 \times 10^{-3} M$) dans deux solvants: THF et anisole.

En l'absence de composé nucléophile, la réaction d'hydrolyse (éq. 1) du chlorosilane



par l'eau contenue dans le solvant n'a pas lieu dans les conditions de l'expérience. Mais quand on ajoute le réactif nucléophile: hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), diméthylsulfoxyde (DMSO) ou diméthylformamide (DMF) en molarité

TABLEAU 2

COMPARAISON DES PARAMETRES CINETIQUES DES REACTIONS DE RACEMISATION ET D'HYDROLYSE DE QUELQUES CHLOROSILANES

	k_3 (mol ⁻² s ⁻¹ l ²)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Racémisation du [6]^a</i>			
(25°C)			
i-PrPh-1-NpSiCl (HMPT/CCl ₄)	2.3 × 10 ⁻²	3.15	-55
EtPh-1-NpSiCl (HMPT/CCl ₄)	1.2	0.39	-57
EtPh-1-npSiCl (DMF/CCl ₄)	0.46 × 10 ⁻²	0	-70
<i>Hydrolyse du^b</i>			
(20°C)			
Ph ₃ SiCl (HMPT/anisole)	1200	-3.4	-56
MePh-1-NpSiCl (DMSO/anisole)	180	1.4	-43
MePh-1-NpSiCl (DMF/anisole)	40	2.6	-40
Ph-1-NpOMentSiCl (HMPT/anisole)	220	-2.9	-46

^a Loi de cinétique $v = k_3[R_3SiCl][Nu]^2$. ^b Loi de cinétique $v = k_3[R_3SiCl][Nu][H_2O]$.

équivalente à celle de l'halogénosilane, la réaction se poursuit avec dégagement de HCl qui peut être dosé par mesure du courant de diffusion correspondant. En effet, en polarographie HCl et Ph₃SiCl présentent deux vagues de réduction distinctes, respectivement à $E_{1/2} -2.1$ V et $E_{1/2} -3.25$ V (vs. Ag/Ag⁺) dans l'anisole (0.2 M en perchlorate de tétrabutylammonium).

L'étude cinétique a été effectuée de manière très détaillée pour le triphénylchlorosilane, dans les deux solvants: THF et anisole. L'ordre par rapport à chacun des réactifs a pu être déterminé (cf. partie expérimentale). Cet ordre est égal à un par rapport à chacun des réactifs utilisés: chlorosilanes, nucléophile, eau.

La vitesse d'hydrolyse $v = k_3([H_2O][Ph_3SiCl][nucleophile])$ les valeurs de k_3 ont pu être évaluées à partir du traitement des données expérimentales à l'aide de l'équation de vitesse intégrée (cf. Tableau 1).

Nous avons ensuite mesuré pour différentes températures les vitesses d'hydrolyse de différents chlorosilanes dans le but de déterminer quelques paramètres d'activation en solvant anisole.

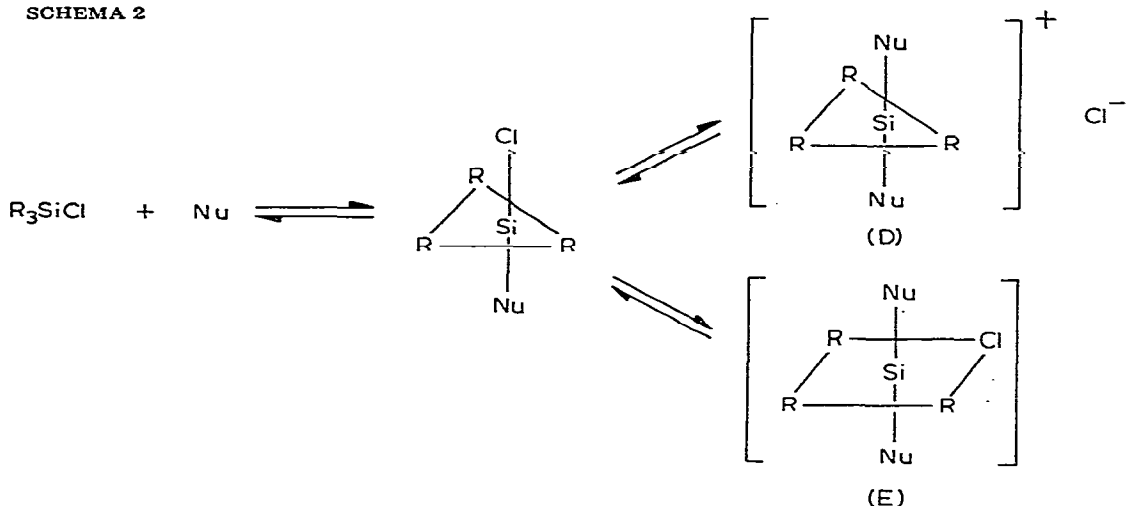
Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2. Enfin, une série de phénylchlorosilanes *para* ou *mé*ta substitués (exp. 7, 8, 14-16, 19-22) ont été préparés en vue d'étudier les effets électroniques sur la vitesse d'hydrolyse (cf. Tableau 1).

Discussion

L'étude cinétique de la racémisation des chloro et bromosilanes a montré que cette réaction faisait intervenir la coordination de deux molécules de nucléophile sur l'atome de silicium et que l'on observait toujours une enthalpie d'activation très faible avec une entropie d'activation fortement négative ΔS^\ddagger 55 ue [6]. Le

mécanisme proposé fait intervenir la formation d'un intermédiaire pentacoordonné au cours d'une première étape suivie par l'attaque d'une seconde molécule de nucléophile au cours de l'étape lente. Actuellement, il n'est pas possible de savoir si cette étape correspond à la formation d'un ion siliconium pentacoordonné (D) ou à celle d'un intermédiaire octaédrique symétrique (E) (Schéma 2).

SCHEMA 2



Il est remarquable de constater que la racémisation et l'hydrolyse des chlorosilanes assistés par les mêmes nucléophiles obéissent à des lois cinétiques identiques (Tableau 2).

On voit que: (1) L'équation de vitesse est du même type: la vitesse de racémisation est $v = k_3[R_5SiCl][HMPT]^2$; la vitesse d'hydrolyse s'écrit $v = k'_3[R_3SiCl][HMPT][H_2O]$, ce qui implique que l'étape lente est la réaction d'une seconde molécule de nucléophile (HMPT pour la racémisation, H_2O pour l'hydrolyse). (2) Les énergies d'activation, dans les deux cas sont très faibles. Elles peuvent être nulles ou négatives. (On observe dans certains cas une diminution de la vitesse de la réaction lorsqu'on augmente la température.) (3) Les entropies d'activation, enfin, sont dans tous les cas fortement négatives ($-56 < \Delta S^\ddagger < -40$). Ceci reflète la grande importance des contraintes d'ordre stérique d'une part et l'organisation des réactifs dans l'état de transition d'autre part.

La similitude des résultats cinétiques implique le passage par un même intermédiaire qui doit rendre compte à la fois de la racémisation et de l'hydrolyse, toutes deux activées par un nucléophile. Ceci est en total désaccord avec l'hypothèse avancée par Allen et Modena, à savoir la combinaison entre une molécule d'attaquant et le nucléophile additionnel rendant l'attaquant plus actif, puisque l'intermédiaire doit pouvoir conduire aussi bien à l'hydrolyse qu'à la racémisation.

Ces analogies de comportement constituent un puissant argument en faveur du processus faisant intervenir la coordination des deux molécules de nucléophile sur l'atome de silicium conduisant à un intermédiaire ou à un état de transition hexacoordonné. Il est important de rappeler que l'hexacoordination est

un processus possible puisque Janzen a mis en évidence l'ion $(\text{PhSiF}_3)_2^{2-}$ [15].

L'effet électronique des substituants fixés sur le noyau phényle est plus difficile à discuter. En effet nous observons que le groupement *para*-méthoxy (exp. 7 et 21) a une très faible influence aussi bien sur la réaction de racémisation que sur la réaction d'hydrolyse. Par contre l'effet du groupement trifluorométhyl est très différent: le *para*-trifluorométhyl bloque la racémisation [18] alors que l'hydrolyse est accélérée dans un rapport voisin de 2 par l'existence des groupements *para*-trifluorométhyl (exp. 14 et 19) ou *mé*ta-trifluorométhyl (exp. 15).

Nous avons déjà signalé la difficulté n'interpréter les effets électroniques observées dans le cas des réactions de racémisation. En particulier les résultats obtenus n'avaient pas permis de trancher entre les deux mécanismes possibles: passage par un ion siliconium ou formation d'un intermédiaire hexacoordonné.

Dans le cas présent, l'effet des groupements CF_3 montre que les deux réactions (hydrolyse et racémisation) passent au cours du stade lent par des états de transition qui possèdent des caractéristiques quelque peu différentes. Ainsi, puisque l'hydrolyse implique à un certain moment la coupure hétérolytique de la liaison Si—Cl on pourrait peut être considérer que la réaction passe par la formation d'un intermédiaire hexacoordonné sans coupure de liaison Si—Cl (Schéma 2E). L'effet électronique de groupements CF_3 destabiliserait l'intermédiaire hexacoordonné en diminuant la polarisabilité de la liaison Si—Cl. Par contre l'hydrolyse correspondrait à l'attaque nucléophile de la molécule d'eau sur le chlorosilane pentacoordonné avec rupture simultanée de la liaison Si—Cl. Toutefois, dans l'état actuel, il n'est pas possible de préciser davantage la nature exacte de intermédiaires réactionnels.

Dans le but de parfaire la connaissance des réactions de substitutions assistées par des nucléophiles nous nous proposons d'étudier la stéréochimie des réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse d'halogénosilanes actifs, en solvant neutre comme l'anisole, assistée par des nucléophiles.

Partie expérimentale

Préparation et purification

Le THF est un produit Baker, pour analyse. Il est chauffé à reflux 10 h sur AlLiH_4 , puis distillé sous atmosphère d'azote. La concentration en eau mesurée par la méthode Fisher est de l'ordre de 80 mg l^{-1} ($\sim 4 \times 10^{-3} \text{ M}$).

L'anisole est chauffé à reflux durant 4 h sur sodium puis distillé sous pression réduite et sous atmosphère d'azote. Après purification aucune impureté notable n'est décelée par chromatographie en phase gazeuse. La concentration en eau (dosée par le RKF) est de l'ordre de 30 mg l^{-1} ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ M}$). L'anisole est conservée sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants.

Le HMPT est soumis successivement à un passage sur colonne de tamis 13 X une distillation sur sodium et une distillation sur hydrure de calcium (Eb. $55\text{--}60^\circ\text{C}/0.1 \text{ mmHg}$).

Le DMF (Baker—Instra Analysed G.C. spectrophotometric quality) a été utilisé directement sans traitement préalable.

Le DMSO après séjour sur tamis 4 Å est recristallisé plusieurs fois et distillé sous pression réduite.

Les solvants sont conservés sous azote, à l'abri de la lumière, et prélevés à la seringue.

Les différents chlorosilanes ont été préparés suivant des méthodes déjà décrites dans la littérature: [17—19].

Appareillage

(1) *Voltampérométrie*. Le montage classique à trois électrodes a été utilisé. Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par un potentiostat Solea—Tacussel PRT 10—0.5 L piloté par un U.A.P. 3. La vitesse de polarisation choisie est de 100 mV min^{-1} .

Les courbes sont enregistrées sur un E.P.L. 2 du même fabricant.

Un millivoltmètre électronique, de la même société, type S6N permet de suivre le potentiel de l'électrode de travail.

(2) *Electrode de référence*. Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution 0.2 M de perchlorate de tétrabutylammonium saturée en nitrate d'argent. La jonction avec la cellule de titrage est assurée par un pont liquide (solution de perchlorate de tétrabutylammonium 0.2 M) compris entre deux disques de verres frittés no. 4.

(3) *Electrode indicatrice*. L'électrode à gouttes de mercure se compose d'un capillaire Tacussel type CMT 5/24 sur lequel vient battre un marteau toutes les 0.7 sec. La hauteur de la colonne de mercure est de 37 cm.

Mesures cinétiques

Les mesures sont effectuées dans la cellule du polarographe en boîte à gants. L'azote est préalablement desséché dans deux pièges à azote liquide. Le chlorosilane pesé, est dissous dans 20 ml d'anisole contenant le perchlorate de tétrabutylammonium. Le nucléophile catalyseur (HMPT, DMSO ou DMF) est introduit à l'aide d'une seringue au temps zéro. Une étude polarographique préalable [16] montre que dans ce solvant l'acide chlorhydrique et le chlorosilane se réduisent respectivement à -2.1 V et à -3.25 V (vs. Ag/Ag^+). En se plaçant au potentiel fixe -2.5 V , on peut enregistrer directement le courant de diffusion de l'acide chlorhydrique formé par l'hydrolyse du chlorosilane selon la réaction 2.



On a vérifié par ailleurs que le courant de diffusion I_D est bien proportionnel à la concentration en HCl: la courbe d'étalonnage obtenue en portant le courant de diffusion I_D en fonction de la concentration en HCl dissout dans l'anisole est linéaire.

Méthode cinétique utilisée

La détermination de la loi cinétique a été effectuée dans le cas de l'hydrolyse du triphénylchlorosilane en solvant tétrahydrofurane puis en solvant anisole.

Nous avons tout d'abord contrôlé que la réaction est effectivement d'ordre 1 en chlorosilane. Les concentrations des autres réactifs étant maintenues constantes, nous avons mesuré la vitesse initiale V_0 pour différentes valeurs de la concentration en chlorosilane. Les droites tracées dans la Fig. 1 représentent la variation du $\log V_0 = f(\log C_0)$. La pente de ces droites correspond à l'ordre

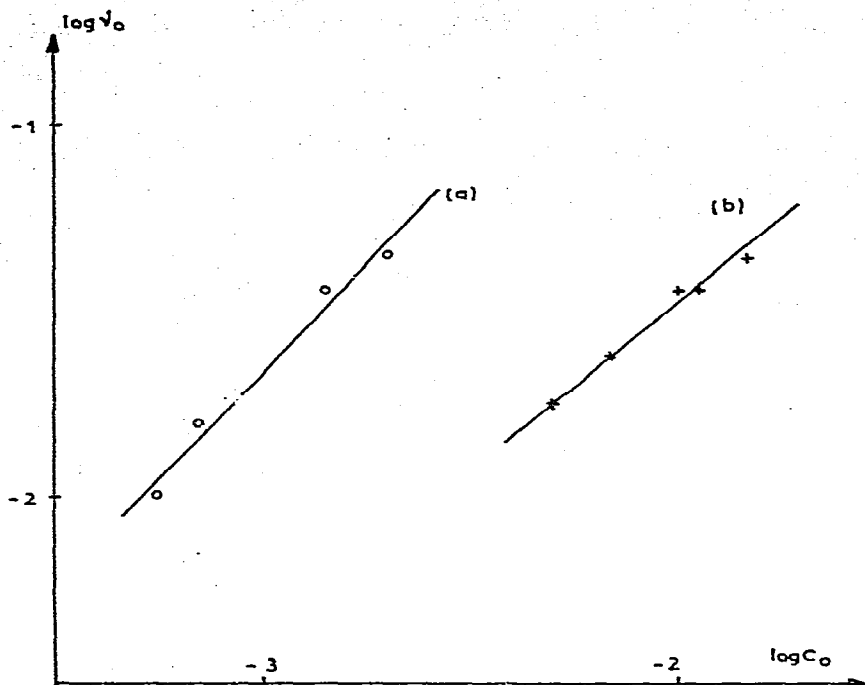


Fig. 1. Détermination des ordres partiels dans le THF; (a) par rapport au Ph_3SiCl ($5\text{--}15 \times 10^{-3} M$) avec HMPT ($1 \times 10^{-3} M$); (b) par rapport au HMPT ($0.5\text{--}2 \times 10^{-3} M$), avec Ph_2SiCl ($5 \times 10^{-3} M$).

partiel n par rapport au chlorosilane ($\log V_0 = n \log C_0 + C^{\text{ste}}$). La valeur de n obtenue est $0.8 < n < 1.2$.

Avec des concentrations en chlorosilane et en eau constantes, nous avons alors fait varier les concentrations en nucléophile. En appliquant la même technique que précédemment, nous avons pu déterminer l'ordre partiel m par rapport au réactif nucléophile. Les valeurs de m , obtenues sont toujours très voisines de 1.

En ce qui concerne l'eau, les cinétiques ont été réalisées en présence d'un excès des autres réactifs. La loi de vitesse trouvée est aussi du pseudo premier ordre par rapport à l'eau présente dans le milieu. En portant $\log I_\infty / (I_\infty - I_t)$ en fonction du temps (éq. 3), les courbes obtenues sont des droites dont la pente permet de

$$\log \frac{a}{a-x} = \log \frac{(\text{H}_2\text{O})_0}{(\text{H}_2\text{O})_0 - (\text{H}^+)_t} = \log \frac{I_\infty}{I_\infty - I_t} \quad (3)$$

déterminer le k_{exp} . Le courant de diffusion I_t correspondant à la réduction de H^+ au temps t est proportionnel à la concentration en HCl libéré par l'hydrolyse.

$-I_\infty$ est le courant de diffusion obtenu en fin de cinétique. Il correspond à la quantité maximum de HCl formé donc à la quantité initiale d'eau présente dans le milieu.

Les variations des concentrations en réactifs utilisés dans le THF sont données dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

LES VARIATIONS DES CONCENTRATIONS EN REACTIFS UTILISES DANS LE THF

[Ph ₃ SiCl] (× 10 ³ M)	[H ₂ O] (× 10 ³ M)	[Nucléophile] (× 10 ³ M)	k ₃ (mol ⁻² s ⁻¹) ² à 20°C
5-35	1-5	HMPT 0.5-2	1400 ± 300
5-7	1-8	DMSO 7-28	3 ± 1
3-5	1-5	DMF 3-120	0.8 ± 0.4

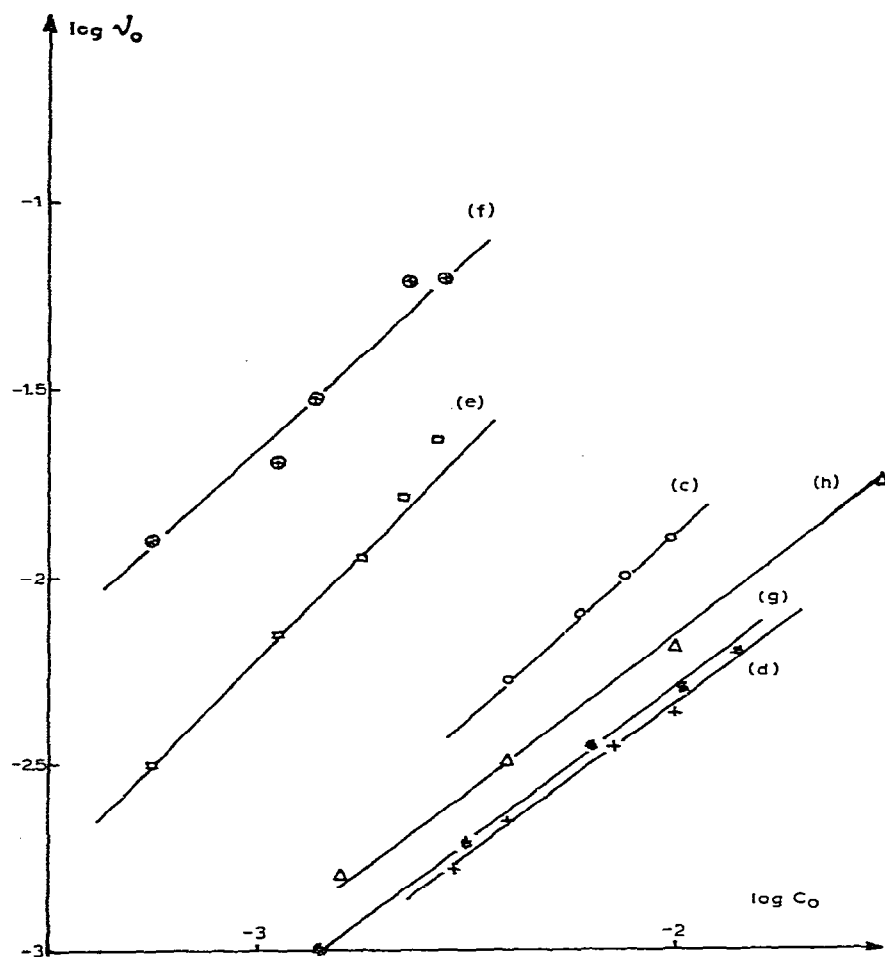


Fig. 2. Détermination des ordres partiels dans l'anisole; (c) par rapport au Ph₃SiCl ($4-9 \times 10^{-3}$ M) avec HMPT (1.1×10^{-3} M) à 20°C; (d) par rapport au Ph₃SiCl ($4-9 \times 10^{-3}$ M) avec DMSO (7×10^{-3} M) à 20°C; (e) par rapport au HMPT ($0.5-3 \times 10^{-3}$ M) avec Ph₃SiCl (9×10^{-3} M) à 20°C; (f) par rapport au HMPT ($0.5-3 \times 10^{-3}$ M) avec Ph₃SiCl (7.4×10^{-3}) à 20°C; (g) par rapport au DMSO ($3-14 \times 10^{-3}$ M) avec Ph₃SiCl (3.3×10^{-3} M) à 20°C; (h) par rapport au DMF ($3-30 \times 10^{-3}$ M) avec Ph-1-NpMeSiCl (6×10^{-3} M) à 50°C.

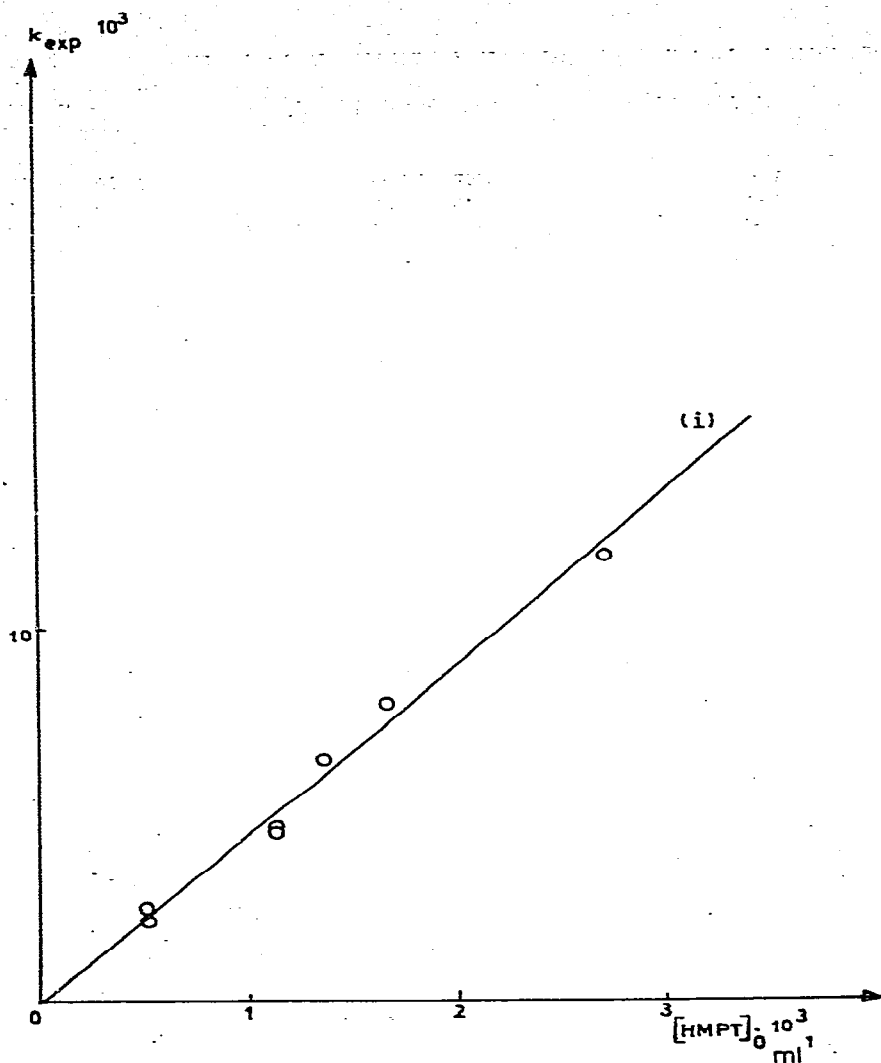


Fig. 3. Détermination de l'ordre par rapport au nucléophile; (i) variation de $k_{exp} = f[HMPT]$ pour $[Ph_3SiCl] = 4.4 \times 10^{-3} M$.

Compte tenu des résultats médiocres obtenus dans le THF avec des nucléophiles comme le DMSO et surtout le DMF, nous avons été amenés à tester d'autres solvants contenant peu d'eau, faciles à purifier et ayant des propriétés électrochimiques adéquates. L'anisole a été choisi parmi d'autres (1,2-diméthoxyéthane, oxyde de butyl, dioxanne, etc.).

La détermination des ordres partiels par rapport à Ph_3SiCl , HMPT et H_2O a été reprise dans l'anisole. Les résultats obtenus sont plus satisfaisants. La valeur des pentes des droites obtenues est aussi très voisine de 1 (Fig. 2).

Par ailleurs la constante expérimentale ainsi trouvée k_{exp} varie bien linéairement avec la concentration initiale en HMPT (pour des concentrations constan-

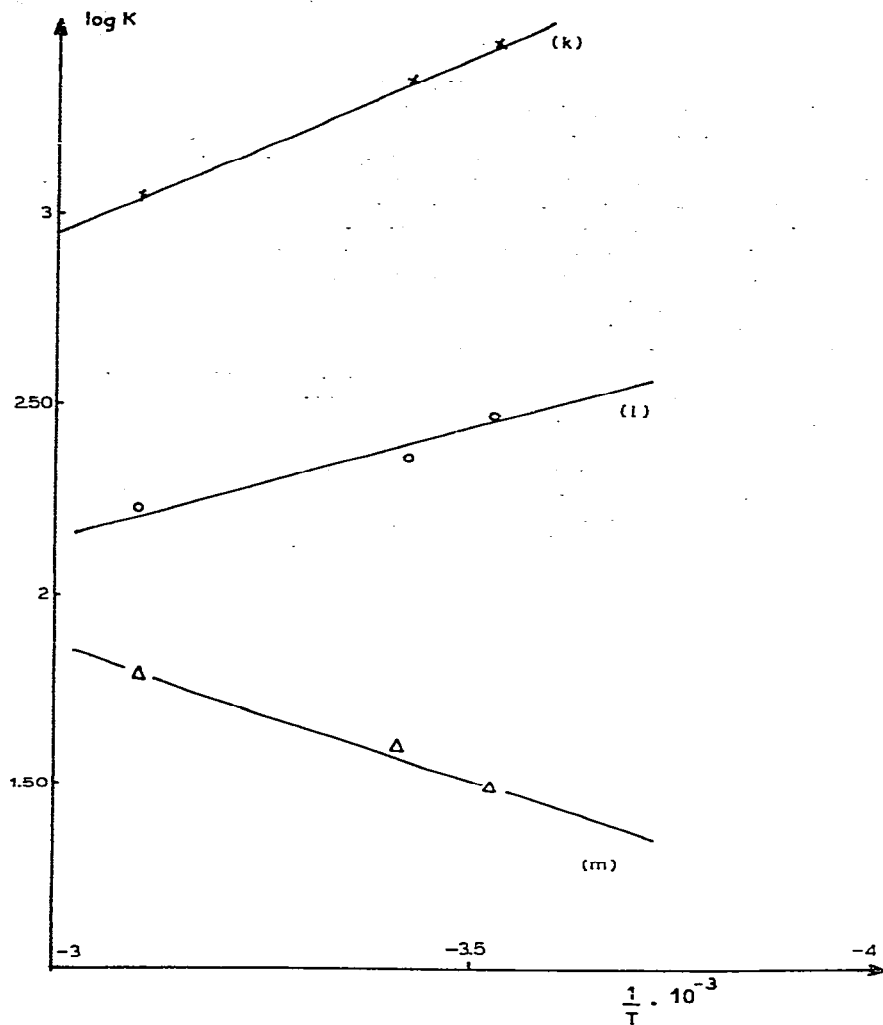


Fig. 4. Variation de la constante k_3 en fonction de la température; (k) cas du triphénylchlorosilane activé par HMPT; (l) cas du phényl-1-naphtylmethoxychlorosilane activé par HMPT; (m) cas du phényl-1-naphtylchlorosilane activé par le DMF.

tes en Ph_3SiCl) (Fig. 3). Ce qui confirme bien l'ordre 1 par rapport au HMPT trouvé par la méthode précédente.

Ceci montre bien que dans l'anisole aussi l'équation de vitesse globale peut aussi se mettre sous la forme:

$$v = k_3[\text{Ph}_3\text{SiCl}][\text{H}_2\text{O}][\text{HMPT}]_0$$

En utilisant la même méthode cinétique, nous avons vérifié dans le cas du phényl-1-naphtylméthylchlorosilane que cette loi était toujours valable. Nous l'avons ensuite appliquée aux autres chlorosilanes étudiés et nous avons ainsi obtenu les différentes valeurs de k_3 reportées dans le Tableau 1.

Bibliographie

- 1 R. Corriu, M. Leard et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2555.
- 2 F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 3 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 4 F.K. Cartledge, B.G. McKinnie et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 7.
- 5 M. Gielen et H. Mokhtar-Jamai, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 325.
- 6 R. Corriu et M. Henner Leard, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 351.
- 7 S.K. Dhar, V. Doron et S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 753.
- 8 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 299.
- 9 J.A. Gibson et A.F. Janzen, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3087, et références citées.
- 10 J.R. Chipperfield et R.H. Prince, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3567.
- 11 A.D. Allen et G. Modena, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3671.
- 12 G. Scott, H. Kelling et R. Schild, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 291.
- 13 C.G. Swain, K.R. Pörsche, Washi Ahmed et R.L. Schowen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4700.
- 14 R.E. Vasylyshchen, G.S. Birdi and A.F. Janzen, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3054.
- 15 R.K. Marat et A.F. Janzen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 671.
- 16 G. Dabosi, M. Martineau et G. Durand, sous presse.
- 17 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 18 R. Corriu et M. Henner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1447.
- 19 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1971) 2771.