

SYNTHESE ET CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DE GALLIOPORPHYRINES A LIAISON σ METAL-CARBONE

A. COUTSOLELOS et R. GUILARD*

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse organométallique associé au C.N.R.S. (LA 33), Faculté des Sciences "Gabriel", 6, Bd Gabriel, 21100 Dijon (France)

(Reçu le 1er avril 1983)

Summary

Novel gallium(III) porphyrins containing a metal-carbon bond have been prepared by the reaction of chlorogallium(III) porphyrins with organolithium derivatives or Grignard reagents. The products obtained are characterized on the basis of mass spectrometry, and ^1H NMR and UV spectra.

Résumé

De nouveaux complexes gallioporphyriques à liaison métal-carbone ont été préparés par action de dérivés organolithiens ou de réactifs de Grignard sur des chlorogallium(III) porphyrines. Les produits obtenus sont totalement caractérisés par leur données de spectrométrie de masse, de RMN ^1H et UV.

Introduction

La synthèse de dérivés métalloporphyriques à liaison σ métal-carbone a suscité un nombre considérable de travaux car certains de ces complexes constituent de remarquables modèles pour comprendre la fonction de macromolécules biologiques. Ainsi on a déjà décrit la préparation de complexes à liaison Fe-C [1–8], Co-C [1,9–11], Rh-C [12–17], Ir-C [18], Ge-C [19], Sn-C [19], In-C [20–23], Al-C [24–25] et Zn-C [26]. Il a été de plus montré [7, 20–23] que la liaison σ de ces complexes métalliques peut être extrêmement labile. En particulier dans la série des ferriporphyrines [7] la coupure de cette liaison selon un processus radicalaire permet l'accès à des dérivés métalloporphyriques de bas degré d'oxydation et à des carbures d'hydrogène résultant de la dimérisation des radicaux organiques formés. Dans le cadre de travaux portant sur la synthèse de matériaux porphyriques polymériques à chaînes linéaires nous nous sommes intéressés à la préparation d'une série de gallioporphyriques à liaison σ métal-carbone. La rupture photolytique d'une telle liaison devrait en effet conduire à des entités métalloporphyriques extrême-

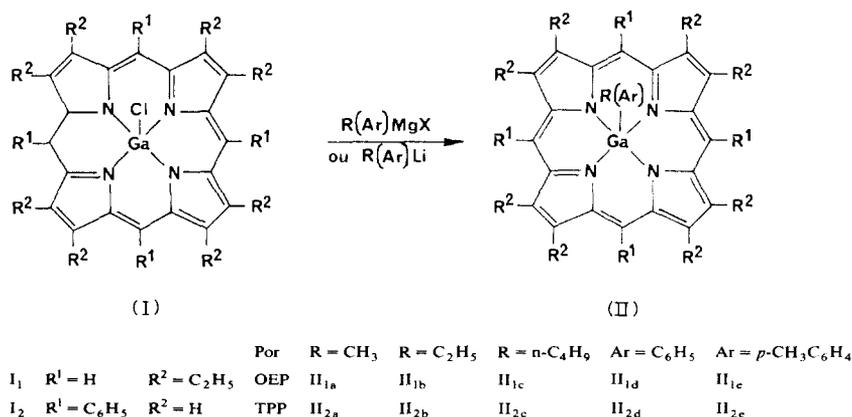
ment réactives et capables de s'autopolymériser. Les critères pour obtenir un cristal moléculaire électriquement conducteur seraient satisfaits: une architecture moléculaire convenable constituée de molécules planes empilées les unes au dessus des autres et le métal présent dans la chaîne polymérique doit pouvoir atteindre un état d'oxydation non formel par dopage.

Peu de recherches ont été consacrées à la série des porphyrines du gallium. Seules les chloro- [27], hydroxy- [27,28] et phénoxy- [29,30] gallioporphyrines ont été décrites et dans un travail récent Bonnet et al. [31] ont démontré la présence des chlorogallioporphyrines dans certains gisements de charbon. Nous décrivons dans ce mémoire la synthèse d'alkyl(aryl)[porphyrinato]gallium(III) et quelques caractéristiques physicochimiques des composés obtenus.

Résultats expérimentaux

Synthèse

La synthèse des produits recherchés a été réalisée en opposant les chlorogallioporphyrines Ga(Por)(Cl) à divers dérivés organomagnésiens ou organolithiens et les transformations effectuées peuvent être représentées selon le schéma réactionnel suivant:



La préparation de ces complexes métalloporphyriniques est conduite en utilisant le benzène anhydre comme solvant réactionnel et le rendement de la réaction est bon (60 à 90%). L'extraction et l'isolement des gallioporphyrines sont effectués sous atmosphère strictement inerte. Si une purification chromatographique est nécessaire, elle est réalisée sur colonne d'alumine basique, conditionnée sous argon et en l'absence rigoureuse de lumière. Les caractéristiques des réactions et des dérivés isolés sont rassemblées dans le Tableau 3.

Etablissement des structures

Les résultats analytiques, conduisent à attribuer aux complexes II la formule moléculaire Ga(Por)[R(Ar)]; la structure des composés préparés est proposée sur la base des données spectrales de masse et de RMN ¹H. Nous décrivons par ailleurs les caractéristiques spectroscopiques UV-visible de cette nouvelle famille de composés.

Spectrométrie de masse

Les spectres des alkyl(aryl)gallioporphyrines confirment totalement la formule moléculaire proposée à partir des résultats de l'analyse élémentaire. Pour tous les composés le pic moléculaire apparaît mais son abondance relative est faible (abondance de M^+ comprise entre 0.5 et 16%); le pic de base correspond soit à l'ion $[M - R(Ar)]^+$ (cas de II_{1b} , II_{1c} , II_{2a}) soit à $[M - R(Ar) - H]^+$ (cas de II_{1a} , II_{2b} , II_{2c}) ou aux ions de recombinaison $[M - R(Ar) + H]^+$ (II_{1e} , II_{2e}) et $[M - R(Ar) + 2H]^+$ (II_{1d} et II_{2d}). Ce type de fragmentation, déjà observé en série alkyl(aryl)indio-porphyrinique [21], conduit à proposer que le reste alkyle ou aryle introduit est lié au coeur métallique puisque la faible intensité des pics moléculaires est imputable au caractère extrêmement labile de la liaison σ métal-carbone. Les autres fragments observés sur le spectre de masse sont spécifiques des ligands prophyriniques et n'apportent pas d'indications structurales significatives.

Spectroscopie RMN 1H

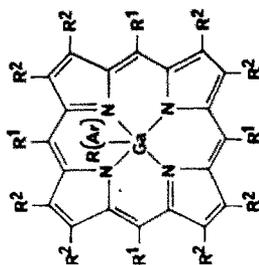
Il est bien établi que pour les porphyrines des types $M^{III}(Por)[R(Ar)]$ [10,21] ou $M^{IV}(Por)(R)_2$ [19] présentant une ou deux liaisons métal-carbone, les protons des restes R ou Ar résonnent à des champs très élevés; ce blindage intense est attribué à l'effet du courant de cycle du substrat porphyrinique, voire à l'influence directe du métal [32].

Les caractéristiques RMN des alkyl(aryl)gallioporphyrines ainsi que celles de leurs précurseurs $Ga(Por)(Cl)$ sont rassemblées dans le Tableau 1.

L'examen des données RMN figurant sur le Tableau 1 montre que pour les deux séries de composés I et II la position et la morphologie des signaux de résonance des protons des macrocycles porphyriniques sont très proches. A l'inverse, et quel que soit le reste hydrocarboné introduit, les protons du groupe R ou Ar sont très nettement blindés. Les protons méthyliques du complexe II_{1a} résonnent à -6.71 ppm alors que les protons méthyléniques en position α , β , γ du reste n-butyl du dérivé II_{1c} résonnent respectivement à -6.15 , -3.79 et -1.79 ppm; les protons méthyliques (en position δ) du reste hydrocarboné apparaissent à -0.80 ppm. Pour un même groupe hydrocarboné R ou Ar les signaux de résonance de ce groupe sont plus blindés dans le cas des complexes octaéthylporphyriniques que dans celui des dérivés tétraphénylporphyriniques (pour $R = CH_3$, les protons méthyléniques résonnent à -6.71 ppm si $Por = OEP$ et à -6.22 ppm si $Por = TPP$). Ces résultats s'expliquent aisément si l'on sait que les tétraphénylporphyrines possèdent un courant de cycle plus faible que les octaéthylporphyrines.

Si, comme nous l'avons signalé plus haut, les données de RMN des protons macrocycliques des séries I et II sont proches, une analyse fine relative à la morphologie et à la position de ces signaux permet de faire quelques observations intéressantes. Pour la série des octaéthylporphyrines les protons méthyniques apparaissent sous forme d'un singulet entre 10.16 et 10.20 ppm (10.32 ppm pour $Ga(OEP)(Cl)$) et comme en série indio-porphyrinique [21] il convient de remarquer que le signal de ces protons méthyniques apparaît aux valeurs de champs les plus faibles lorsque le ligand lié au métal est un ligand électroattracteur (10.32 ppm pour $Ga(OEP)(Cl)$ et 10.20 ppm pour $Ga(OEP)(C_6H_5)$). Dans la série des tétraphénylporphyrines on observe à la fois pour les précurseurs I et les complexes II la coalescence des signaux des deux protons situés en *ortho* de la liaison $C_{més0} - C_{phényle}$. Ce résultat n'est pas surprenant si on se réfère aux travaux de Eaton et al. [27]

TABLEAU 1
 CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPLEXES Ga(Por)[R(Ar)] (II)



Composés	R ¹	R ²	R(Ar)	Protons de R ¹		Protons de R ²		Protons de R(Ar)	
				m/i	δ(ppm)	m/i	δ(ppm)	m/i	δ(ppm)
I ₁ Ga(OEP)(Cl)	H	C ₂ H ₅		s/4	10.32	t/24 q/16	1.96 4.15		
II _{1a} Ga(OEP)(CH ₃)	H	C ₁ H ₃	CH ₃	s/4	10.17	t/24 q/16	1.93 4.14	s/3	-6.71
II _{1b} Ga(OEP)(CH ₂ CH ₃)	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₃	s/4	10.17	t/24 q/16	1.92 4.15	t/3 q/2	-3.74 -6.15
II _{1c} Ga(OEP)((CH ₂) ₃ CH ₃)	H	C ₃ H ₅	(CH ₂) ₃ CH ₃	s/4	10.16	t/24 q/16	1.92 4.15	α-CH ₂ m/2 β-CH ₂ m/2 γ-CH ₂ m/2 δ-CH ₃ t/3	-6.15 -3.79 -1.79 -0.80

II _{1d}	Ga(OEP)(C ₆ H ₅)	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	s/4	10.20	t/24 q/16	1.92 4.14	o-H m-H	m/2 m/2	1.61 5.17	
II _{1e}	Ga(OEP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	H	C ₂ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	s/4	10.19	t/24 q/16	1.92 4.13	o-H m-H <i>p</i> -CH ₃	m/1 d/2 s/3	5.60 1.55 5.01 1.50	
I ₂ Ga(TPP)(Cl)	C ₆ H ₅	H										
II _{2a}	Ga(TPP)(CH ₃)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	<i>o</i> -H <i>m, p</i> -H	m/8 m/12	8.20 7.76	s/8	9.07			
II _{2b}	Ga(TPP)(CH ₂ CH ₃)	C ₆ H ₅	H	CH ₂ CH ₃	<i>o</i> -H <i>m, p</i> -H	m/8 m/12	8.20 7.74	s/8	8.98	s/3	-6.22	
II _{2c}	Ga(TPP)[(CH ₂) ₃ CH ₃]	C ₆ H ₅	H	(CH ₂) ₃ CH ₃	<i>o</i> -H <i>m, p</i> -H	m/8 m/12	8.18 7.74	s/8	8.98	t/3 q/2 α-CH ₂ β-CH ₂ γ-CH ₂ δ-CH ₃	-3.34 -5.66 -5.64 -3.34 -1.50 -0.60	
II _{2d}	Ga(TPP)(C ₆ H ₅)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	<i>o</i> -H <i>m, p</i> -H	m/8 m/12	8.17 7.75	s/8	9.01	o-H m-H <i>p</i> -H	m/2 m/2 m/1	1.96 5.41 5.80
II _{2e}	Ga(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	C ₆ H ₅	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>o</i> -H <i>m, p</i> -H	m/8 m/12	8.15 7.71	s/8	8.99	o-H m-H <i>p</i> -CH ₃	d/2 q/2 s/3	1.90 5.24 1.29

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES DANS L'UV ET LE VISIBLE DES PORPHYRINES Ga(POR)(Cl) (I) ET Ga(Por){R(Ar)} (II)

Composés	λ (nm) ϵ (mol ⁻¹ l cm ⁻¹)	Bande I	Bande (0,0) ou II	ϵ (II)/ ϵ (I)	Q(2,0)	Q(1,0)	Q(0,0)	
I ₁ Ga(OEP)(Cl)	λ		377			491	528	567
	$\epsilon \times 10^{-3}$		15.9	397		0.7	4.4	5.9
II _{1a} Ga(OEP)(CH ₃)	λ	349	405e	426	4.45	509	549	586
	$\epsilon \times 10^{-3}$	41.7	60.4	185.7		2.9	15.3	9.4
II _{1b} Ga(OEP)(CH ₂ CH ₃)	λ	358		432	2.35	515	552	587
	$\epsilon \times 10^{-3}$	62.9		148.1		3.2	17.5	8.3
II _{1c} Ga(OEP){[(CH ₂) ₃ CH ₃]}	λ	338	407e	431	2.22	511	551	586
	$\epsilon \times 10^{-3}$	36.7	32.3	81.4		1.7	9.9	4.6
II _{1d} Ga(OEP)(C ₆ H ₅)	λ	348	404e	423	4.79	507	547	587
	$\epsilon \times 10^{-3}$	13.4	15.1	64.2		1.4	4.9	3.6
II _{1e} Ga(OEP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	λ	350	403e	424	5.09	505	546	582
	$\epsilon \times 10^{-3}$	8.5	10.8	43.3		0.6	3.2	2.1
I ₂ Ga(TPP)(Cl)	λ		395	414		548	587	621
	$\epsilon \times 10^{-3}$		4.5	63.3		2.3	0.8	0.3
II _{2a} Ga(TPP)(CH ₃)	λ	337	419e	436	9.16	531	570	612
	$\epsilon \times 10^{-3}$	35.7	56.7	326.9		4.4	4.9	7.3
II _{2b} Ga(TPP)(CH ₂ CH ₃)	λ	346	423e	441	6.66	535	573	618
	$\epsilon \times 10^{-3}$	31.7	46.0	211.0		3.3	9.6	8.3
II _{2c} Ga(TPP){[(CH ₂) ₃ CH ₃]}	λ	347	424e	441	6.22	531	573	617
	$\epsilon \times 10^{-3}$	3.9	6.8	23.0		0.5	1.2	1.0
II _{2d} Ga(TPP)(C ₆ H ₅)	λ	334	416e	436	9.34	524	567	608
	$\epsilon \times 10^{-3}$	3.8	4.2	35.5		0.5	1.5	1.0
II _{2e} Ga(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	λ	336	415e	435	11.43	528	568	610
	$\epsilon \times 10^{-3}$	23.0	32.7	281.1		2.5	10.6	6.9

puisque cet auteur a montré que la plus grande vitesse de rotation des anneaux phényle en série tétraphénylporphyrinique est observée pour la série du gallium. G.R. Eaton attribue cette différence de comportement au fait que l'ion Ga^{3+} est plus petit que des ions tels que Ru^{2+} , In^{3+} ou TiO^{2+} et qu'il peut donc entraîner une plus grande distorsion du macrocycle porphyrinique favorisant la rotation des noyaux phényle.

Spectroscopie UV-visible

Le Tableau 2 rassemble les caractéristiques observées en spectroscopie électronique pour les complexes $\text{Ga}(\text{Por})[\text{R}(\text{Ar})]$ et celles de leurs précurseurs $\text{Ga}(\text{Por})(\text{Cl})$. Les spectres électroniques de la série des porphyrines du gallium présentent des caractéristiques similaires à celles de la série des porphyrines de l'indium [22,23]: (a) par rapport au spectre électronique des précurseurs I on note un déplacement bathochrome de la bande de Soret ($21 < \Delta\lambda < 35$ nm) ainsi que des bandes $Q(2,0)$, $Q(1,0)$ et $Q(0,0)$, (b) on observe de plus l'apparition d'une nouvelle bande entre 334 et 358 nm qui nous conduit à classer les complexes II dans le groupe des hyperporphyrines. Si on évalue le caractère d'hyperporphyrine de ces mêmes complexes en calculant le rapport $\epsilon(\text{II})/\epsilon(\text{I})$ (II correspondant à la bande de Soret et I à la bande supplémentaire) on retrouve deux résultats déjà observés en série indio porphyrinique [23]: (1) les galliooctaéthylporphyrines ont des caractéristiques hyperporphyriniques beaucoup plus marquées que leurs analogues galliotétraphénylporphyriniques, résultat attribuable au fait que le courant de cycle du ligand tétraphénylporphyrinique est plus faible que celui de l'octaéthylporphyrine, et (2) les valeurs du rapport $\epsilon(\text{II})/\epsilon(\text{I})$ des coefficients d'extinction molaire des bandes II et I permettent au sein d'une même série porphyrinique (octaéthyl ou tétraphénylporphyrine) de classer les dérivés selon leur caractère hyper décroissant: $\text{Ga}(\text{Por})[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3] > \text{Ga}(\text{Por})(\text{CH}_2\text{CH}_3) > \text{Ga}(\text{Por})(\text{CH}_3) > \text{Ga}(\text{Por})(\text{C}_6\text{H}_5)$.

On remarque également pour cette série que les restes R ou Ar liés au coeur métallique sont ordonnés selon leur effet inductif décroissant.

Partie expérimentale

Synthèse

Préparation des précurseurs. Les précurseurs $\text{Ga}(\text{OEP})(\text{Cl})$, I_1 , et $\text{Ga}(\text{TPP})(\text{Cl})$, I_2 , ont été préparés selon la méthode générale décrite ci-dessous:

A 4.5 mmol de GaCl_3 dans 50 ml d'acide acétique on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 1.9 mmol de PorH_2 , dissous dans 100 ml d'acide acétique. L'addition terminée, 25 mmol d'acétate de sodium dans 200 ml d'acide acétique sont ajoutés au milieu réactionnel et l'ensemble est maintenu à reflux durant 24 h sous atmosphère inerte. Après retour à la température ambiante le solide précipité est recueilli, séché et recristallisé dans le mélange toluène-heptane.

$\text{Ga}(\text{OEP})(\text{Cl})$ (I_1): Rdt. 75%; Anal. Trouvé: C, 67.9; H, 7.0; N, 9.0; Cl, 5.8; Ga, 10.7. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{ClGa}$ calc.: C, 67.78; H, 6.95; N, 8.78; Cl, 5.57; Ga, 10.93%.

$\text{Ga}(\text{TPP})(\text{Cl})$ (I_2): Rdt. 85%; Anal. Trouvé: C, 73.0; H, 3.9; N, 7.5; Cl, 4.8; Ga, 9.3. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{ClGa}$ calc.: C, 73.62; H, 3.93; N, 7.81; Cl, 4.93; Ga, 9.71%.

Préparation d'alkyl(aryl)porphinatogallium(III). Toutes les opérations ont été conduites sous atmosphère strictement anaérobie en utilisant la technique des tubes de Schlenk. Les solvants ont été purifiés et désoxygénés juste avant utilisation par

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES DES RÉACTIONS DONNANT NAISSANCE AUX COMPLEXES Ga(Por)[R(Ar)], ET RÉSULTATS ANALYTIQUES RELATIFS AUX PRODUITS OBTENUS

Composés	Solvant de recristallisation ^a		Rendement (%)	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé(calculé)(%))			
					C	N	H	Ga
II _{1a} Ga(OEP)(CH ₃)	A/C	1/2	72	C ₃₇ H ₄₇ N ₄ Ga	70.4 (71.96)	7.5 (7.67)	8.6 (9.07)	10.3 (11.29)
II _{1b} Ga(OEP)(CH ₂ CH ₃)	B/D	1/1	69	C ₃₈ H ₄₉ N ₄ Ga	72.9 (72.26)	7.5 (7.83)	8.9 (8.87)	10.1 (11.04)
II _{1c} Ga(OEP)((CH ₂) ₃ CH ₃)	B/D	1/2	68	C ₄₀ H ₅₃ N ₄ Ga	71.9 (72.84)	8.1 (8.10)	8.5 (8.49)	10.1 (10.57)
II _{1d} Ga(OEP)(C ₆ H ₅)	A/C	1/2	75	C ₄₂ H ₄₉ N ₄ Ga	74.5 (74.23)	7.3 (7.26)	8.1 (8.25)	10.2 (10.26)
II _{1e} Ga(OEP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	A/C	1/2	83	C ₄₃ H ₅₁ N ₄ Ga	73.6 (74.46)	7.1 (7.41)	7.9 (8.08)	9.0 (10.05)
II _{2a} Ga(TPP)(CH ₃)	B/C	1/1	60	C ₄₅ H ₅₁ N ₄ Ga	77.4 (77.49)	4.5 (4.48)	7.9 (8.03)	9.7 (10.00)
II _{2b} Ga(TPP)(CH ₂ CH ₃)	A/C	1/5	78	C ₄₆ H ₅₃ N ₄ Ga	77.7 (77.65)	4.7 (4.68)	7.4 (7.87)	8.7 (9.80)
II _{2c} Ga(TPP)((CH ₂) ₃ CH ₃)	B/C	1/3	81	C ₄₈ H ₅₇ N ₄ Ga	76.9 (77.95)	5.0 (5.05)	7.3 (7.58)	9.0 (9.42)
II _{2d} Ga(TPP)(C ₆ H ₅)	B/C	1/1	75	C ₅₀ H ₅₃ N ₄ Ga	77.8 (79.07)	4.6 (4.38)	7.2 (7.37)	8.6 (9.18)
II _{2e} Ga(TPP)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	A/C	1/5	85	C ₅₁ H ₅₅ N ₄ Ga	78.6 (79.18)	4.6 (4.56)	7.2 (7.25)	8.9 (9.01)

^a A, toluène; B, benzène; C, heptane; D, pentane.

distillation sur le complexe benzophénone-sodium.

A une solution toluénique ou benzénique de Ga(Por)(Cl) (4 mmol), maintenue à 0°C, on ajoute goutte à goutte et sous agitation le dérivé organomagnésien ou organolithien (5 mmol) en solution dans le même solvant. Quelques minutes après la fin de l'addition on hydrolyse rapidement l'excès de dérivé organomagnésien ou organolithien par l'eau distillée et après séparation lave deux fois à l'eau la phase organique. On sèche la solution sur MgSO₄ et évapore le solvant. Si nécessaire le brut résiduel est chromatographié sur colonne d'alumine basique à l'abri de la lumière puis le solide est recristallisé.

Les caractéristiques des réactions et les résultats analytiques relatifs aux produits obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus par bombardement électronique sur un appareil FINNIGAN 3300: tension d'accélération, 70 à 30 eV; courant d'ionisation, 0.4 mA; température de source, 250 à 400°C.

Spectroscopie RMN ¹H

Les spectres ont été relevés sur un appareil JEOL FX 100. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 10 mg dissous dans 0.5 cm³ de CDCl₃ contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

Spectroscopie dans le visible et l'ultraviolet

Les spectres ont été relevés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 559 à partir de solutions benzéniques (concentration: 5×10^{-3} mol l⁻¹). Seuls les spectres électroniques des précurseurs Ga(Por)(Cl) ont été relevés à partir de solutions méthanoliques.

Bibliographie

- 1 D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson et H.A. Pinnock, J. Chem. Soc. C, (1968) 881.
- 2 C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartalian et G. Lang, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2948.
- 3 D. Lexa, J. Mispelter et J.M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6806.
- 4 D. Lexa et J.M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 3503.
- 5 P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze et A. Augusto, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 3545.
- 6 P. Cocolios, E. Laviron et R. Guillard, J. Organomet. Chem., 228 (1982) C39.
- 7 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, H. Kobayashi, H. Sakai et Y. Maeda, J. Organomet. Chem., 234 (1982) 185.
- 8 D. Mansuy et J.P. Battioni, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 638.
- 9 M. Mometeau, M. Fournier et M. Rougee, J. Chim. Phys., 67 (1970) 926.
- 10 M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly et J. Devynck, J. Organomet. Chem., 120 (1976) 439.
- 11 H.J. Callot et E. Schaeffer, J. Organomet. Chem., 145 (1978) 91.
- 12 H.J. Callot et E. Schaeffer, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 311.
- 13 H. Ogoshi, J. Setsune, T. Omura et Z. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6461.
- 14 R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw et V. Viswanatha, Tetrahedron Lett., 4 (1976) 289.
- 15 A.M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw et V. Viswanatha, J. Chem. Soc., Perkin I, (1977) 1395.
- 16 H. Ogoshi, J. Setsune, Y. Nanbo et Z. Yoshida, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 329.
- 17 J. Setsune, Z. Yoshida et H. Ogoshi, J. Chem. Soc., Perkin Trans I (1982) 983.
- 18 H. Ogoshi, J. Setsune et Z. Yoshida, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 317.

- 19 C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 157.
- 20 R. Guillard, P. Cocolios et P. Fournari, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) C11.
- 21 P. Cocolios, R. Guillard et P. Fournari, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 311.
- 22 C. Lecomte, J. Protas, P. Cocolios et R. Guillard, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 2769.
- 23 P. Cocolios, Doctorat d'Etat, Dijon (France), 1982.
- 24 S. Inoue et N. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 50 (1977) 984.
- 25 N. Takeda et S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 51 (1978) 3564.
- 26 S. Inoue, N. Murayama, N. Takeda et Y. Ohkatsu, *Chem. Lett.*, (1982) 317.
- 27 S.S. Eaton, D.M. Fishwild et G.R. Eaton, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1542.
- 28 J.H. Fuhrhop, K.M. Kadish et D.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5140.
- 29 L. Puppe, 1972, Thesis Technische Hochschule, Aachen, Federal Republic of Germany.
- 30 J.W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock et H.H. Schneehage, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2710.
- 31 R. Bonnett et F. Czechowski, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, 300 (1981) 51.
- 32 J.E. Maskasky et M.E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1443.