

COMPORTEMENT DE LA LIAISON Co–C DANS UNE SERIE DE COMPLEXES MODELES ALKYLES DU COBALT: MeCo(Chel)·B EN PRESENCE DE MeSnCl₃ OU DE Me₂SnCl₂

M.H. DARBIEU et G. CROS *

Laboratoire de Chimie de Coordination et U.E.R. de Sciences Pharmaceutiques, Toulouse (France)

(Reçu le 5 février 1983)

Summary

The behaviour of systems involving tin derivatives MeSnCl₃ or Me₂SnCl₂ with a series of model vitamin B₁₂ complexes MeCo(Chel)·B (with Chel = DMG, BAE, BAE(CF₃), BAE(CF₃)₂, Salen, AESalen, AEHap, (Do)(Doh), TIM) was investigated through ¹H and ¹³C NMR, EPR, VPC, and polarographic measurements.

Consideration of the reduction potentials $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ shows that the behaviour of the Co–C bond (cleavage, dinuclear adduct formation (Co, Sn), no reaction) is mainly influenced by the electron donor ability of the equatorial ligand and by the nature of the tin centre.

Résumé

L'étude du comportement des systèmes mettant en présence les dérivés de l'étain MeSnCl₃ ou Me₂SnCl₂ avec une série de complexes alkylés du cobalt, MeCo(Chel)·B généralement retenus comme modèles dans les réactions de biométhylation (avec Chel = DMG, BAE, BAE(CF₃), BAE(CF₃)₂, Salen, AESalen, AEHap, (Do)(Doh), TIM) a été réalisée à l'aide des données de RMN ¹H et ¹³C, de RPE, de CPV et de polarographie. L'examen des potentiels de réduction des centres Co^{III} montre que le comportement de la liaison Co–C peut prendre des aspects très différents (absence de réaction, formation d'un produit d'addition, rupture) suivant le caractère donneur du ligand équatorial. La nature du centre à méthyler est également un facteur déterminant de ce comportement.

Introduction

Les problèmes liés à la biométhylation des métaux et métalloïdes ont récemment connu un regain d'intérêt qui s'est traduit par la parution d'un certain nombre

* Pour toute correspondance à adresse: Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse (France).

d'articles consacrés à l'étude des systèmes formés par, d'une part, la méthylcobalamine (coenzyme de la vitamine B₁₂) ou des complexes modèles du type MeCo(Chel) et, d'autre part, des dérivés de l'étain [1-3], du platine [4] et du plomb. Si, dans ce dernier cas, la réalité même d'un transfert de groupements méthyles entre la méthylcobalamine et le plomb reste controversée, elle semble au contraire bien établie pour certains composés de l'étain et du platine. On doit cependant noter que les observations faites par les différents expérimentateurs ne présentent pas toujours une cohérence satisfaisante. C'est ainsi que, d'après Wood, le transfert de méthyles ne peut intervenir que sur l'étain bivalent (Sn^{II}) en présence d'un oxydant alors que les travaux de Thayer semblent indiquer qu'un composé de l'étain tétravalent, Me₃SnAc, a pu être effectivement méthylé. Il est à remarquer que cet auteur n'a pas observé de transfert dans le cas de SnCl₄.

Désirant aborder ce problème de la méthylation de l'étain, nous nous sommes intéressés, dans une première étape, à un certain nombre de systèmes formés par des

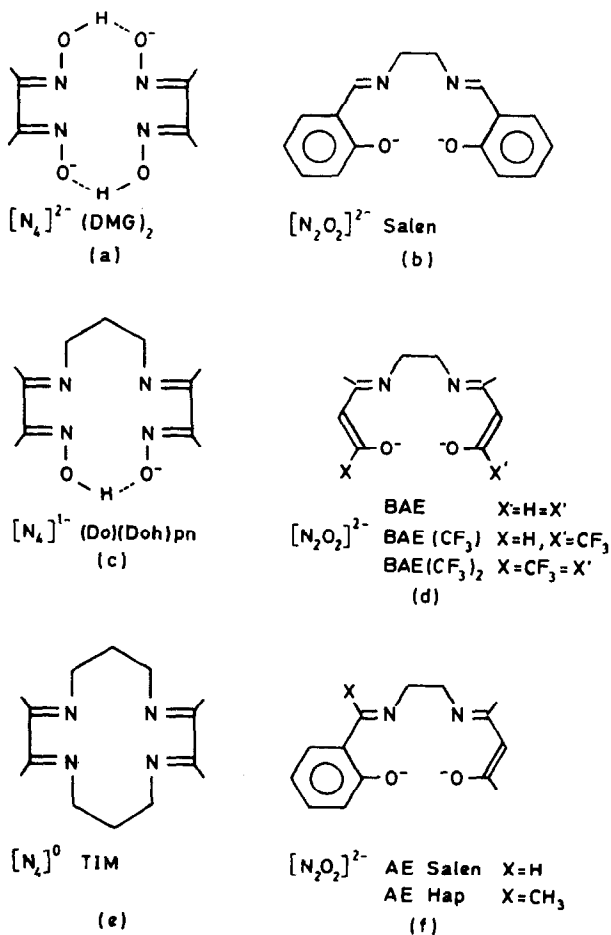


Fig. 1. Ligands: (a) bis(diméthylglyoximate), (b) *N,N'*-éthylène bis(salicylidèneiminato), (c) 1,3-bis(diacétylmonoximeiminato)propane, (d) bis(acétylacétone)(éthylène-diiminato), et (e) 2,3,9,10-tétraméthyl-1,4,8,11-tétrazacyclotétradéca-1,3,8,10-tétraénato.

complexes modèles du type $\text{MeCo}(\text{Chel})$ et deux dérivés de l'étain tétravalent, à savoir MeSnCl_3 et Me_2SnCl_2 . Le recours aux complexes modèles a été souvent utilisé. Il facilite les études spectroscopiques (RMN en particulier) et permet de disposer d'un certain nombre de situations parfaitement déterminées et caractérisables. Dans notre cas, il a présenté, à posteriori, l'avantage de mettre en évidence une diversité de comportements de la liaison $\text{Co}-\text{CH}_3$ qui, rapprochée des particularités structurales propres à chaque type de ligands chélatants, permet d'aborder l'analyse des facteurs susceptibles de modifier le comportement de cette liaison.

Les ligands envisagés sont rassemblés dans la Fig. 1. Il s'agit de ligands intervenant dans les complexes généralement retenus comme modèles de la vitamine B_{12} mais aussi moins usuels tels que la série des molécules dérivant de BAE par substitutions ou les composés non symétriques (AESalen et AEHap).

Résultats expérimentaux

1. Les systèmes $\text{RCo}(\text{DMG})_2 \cdot \text{B} / \text{MeSnCl}_3$

Au cours d'une étude préliminaire [5], la spectroscopie de RMN ^1H nous a permis de constater que, dans le système $\text{MeCo}(\text{DMG})_2\text{SMe}_2/\text{MeSnCl}_3$ maintenu à 50°C

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^1H (en ppm) PAR RAPPORT AU TMS INTERNE POUR LES SOLUTIONS DANS CH_2Cl_2

	$\text{Co}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{SnCl}_3^a$	CH_3C^b
	$\text{Co}-\text{CH}_2\text{CH}_3$		
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	0.93	—	2.15
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	1.51	1.64	2.37
$\Delta\delta$	0.58	-0.14	0.22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	0.27	—	2.18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	0.29	2.02	2.27
$\Delta\delta$	0.02	-0.24	0.09
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.63	—	2.16
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	1.24	1.33	2.17
$\Delta\delta$	0.61	-0.45	0.01
$[\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2]_2$	0.57	—	2.06
$[\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2]_2 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	1.15	1.37	2.20
$\Delta\delta$	0.58	-0.49	0.14
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{Salen})$	2.16	—	
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{Salen}) + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	2.71	1.28	
$\Delta\delta$	0.55	-0.50	
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{BAE})$	2.22	—	2.07-2.02
$\text{CH}_3\text{Co}(\text{BAE})/\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	~ 2.29	~ 1.73	2.38-2.33
	(Massif large)	(massif large)	
$\{\text{CH}_3\text{Co}\{(\text{Do})(\text{Doh})\}\text{H}_2\text{O}\}\text{ClO}_4$	0.66	—	2.29-2.13
$\{\text{CH}_3\text{Co}\{(\text{Do})(\text{Doh})\}\text{H}_2\text{O}\}\text{ClO}_4 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	non observé	~ 1.73	2.38-2.33
		(massif large)	
$\{\text{CH}_3\text{Co}(\text{TIMCl}) \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	1.15	—	2.56
$\{\text{CH}_3\text{Co}(\text{TIMCl}) \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 + \text{CH}_3\text{SnCl}_3$ (1/1)	1.17	1.29	~ 2.86

a $\delta(\text{CH}_3\text{SnCl}_3 \text{ libre})$ 1.78 ppm. b Groupements méthyles du ligand équatorial.

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C (en ppm) PAR RAPPORT AU TMS INTERNE POUR LES SOLUTIONS DANS CH_2Cl_2

Composés	C-CH ₃ ^a	=C-N	SCH ₃	Co-CH ₃ , Co-CH ₂ CH ₃	Co-CH ₂ CH ₃
CH ₃ Co(DMG) ₂ ·S(CH ₃) ₂	11.9	148.9	17.4	16.7	
CH ₃ Co(DMG) ₂ ·S(CH ₃) ₂ + CH ₃ SnCl ₃ (1/1)	12.9	152.1	17.8	18.0	
Δδ	1.0	3.2	0.4	1.3	
C ₂ H ₅ Co(DMG) ₂ ·S(CH ₃) ₂	11.9	149.9	17.4	16.0	31.1
C ₂ H ₅ (DMG) ₂ ·S(CH ₃) ₂ + CH ₃ SnCl ₃ (1/1)	13.0	152.3	17.8	16.9	32.9
Δδ	1.1	2.4	0.4	0.9	1.8

^a Groupements méthyles du ligand équatorial.

pendant cinq jours, aucun transfert de groupements méthyles ne se produisait. Par contre, l'évolution des déplacements des signaux $\text{CH}_3\text{-Co}$ et $\text{CH}_3\text{-Sn}$ en fonction de la composition du système ($R = [\text{Sn}]/[\text{Sn}] + [\text{Co}]$) faisait apparaître une interaction privilégiée pour la composition $R = 0.5$ suggérant la formation d'un complexe 1/1. Ce complexe serait caractérisé (cf. Tableau 1) par un déblindage notable (0.58 ppm) des protons Co-CH_3 , par un blindage (-0.14 ppm) des protons Sn-CH_3 et un déblindage (0.22 ppm) des protons de la base équatoriale. Ces effets ne sont pas sans rappeler ceux qui ont été observés par Wood dans le système méthylcobalamine/ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [4]. Par ailleurs, les constantes de couplage $^2J(^{119}\text{Sn-C-H})$ et $^2J(^{117}\text{Sn-C-H})$ présentent des valeurs fortes (respectivement 115 et 109 Hz) qui ne semblent pas compatibles avec la formation d'une liaison Co-Sn . Dans un tel type d'édifice, on s'attendrait en effet, à des valeurs de l'ordre de 50 Hz [6]. Ces valeurs élevées seraient plutôt cohérentes avec une augmentation de la coordinance de l'étain, comme cela a été observé lors de la complexation de Me_2SnCl_2 par diverses bases de Lewis [7,8]. Pour tenter de mieux cerner la nature de ce complexe 1/1 nous avons effectué une étude en RMN ^{13}C . L'observation du signal Co-CH_3 n'a été possible que sur un échantillon enrichi en ^{13}C au niveau de ce groupement méthylique. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2. L'influence exercée par l'introduction de MeSnCl_3 est relativement limitée: tous les carbones subissent un déblindage à l'exception de Sn-CH_3 qui n'est pas observable. Un phénomène semblable a été déjà relevé lors de la complexation de Me_2SnCl_2 par des bases de Lewis [9]. Au niveau des constantes de couplage, seule la constante $^1J(\text{C-H})$ du groupement Co-CH_3 subit une variation significative (8 Hz).

En ce qui concerne le système EtCo(DMG)_2 . $\text{SMe}_2/\text{MeSnCl}_3$ on remarque que les protons $\text{Co-CH}_2\text{-CH}_3$ (cf. Tableau 1) subissent un déblindage faible; il en est d'ailleurs de même pour les protons méthyliques de la base équatoriale. Le déplacement des protons Co-CH_2 ne peut être estimé car le signal correspondant est masqué par les résonances des protons C-CH_3 de la base équatoriale et des protons S-CH_3 .

En résonance des noyaux ^{13}C , il apparaît (cf. Tableau 2) que tous les noyaux subissent un déblindage et que, en définitive, le comportement observé dans ce cas est très voisin de celui du système précédent.

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA BASICITÉ DU LIGAND AXIAL SUR LES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES GROUPEMENTS MÉTHYLES: CH_3-Co ET CH_3-Sn (solutions dans $CDCl_3$)

		B			
		Piperidine	Methyl-4-pyridine	Pyridine	Cyano-4-pyridine
pK_a		11.2	6.03	5.25	1.90
$\delta(Co-CH_3)$	$CH_3Co(DMG)_2 \cdot B$	0.63	0.79	0.81	0.92
	$CH_3Co(DMG)_2 \cdot B + CH_3SnCl_3$ (1/1)	1.22	1.06	1.06	1.06
	$\Delta\delta$	0.59	0.27	0.25	0.14
$\delta(Sn-CH_3)$	CH_3SnCl_3	1.78	—	—	—
	$CH_3Co(DMG)_2 \cdot B + CH_3SnCl_3$	1.37	1.46	1.48	1.51
	$\Delta\delta$	0.41	0.32	0.30	0.27

Nous avons également envisagé un certain nombre de systèmes $MeCo(DMG)_2 \cdot B/MeSnCl_3$ dans lesquels B représente successivement la pipéridine, la méthyl-4 pyridine, la pyridine et la cyano-4 pyridine. Ces systèmes ont un comportement général très voisin de celui des deux systèmes précédents. On doit cependant remarquer que les déplacements des protons $Co-CH_3$ et $Sn-CH_3$ évoluent en fonction de la basicité du ligand axial (cf. Tableau 3).

L'analogie de comportement s'étend enfin aux systèmes $MeCo(DMG)_2 \cdot H_2O/MeSnCl_3$ et $[MeCo(DMG)_2]_2/MeSnCl_3$ (cf. Tableau 1). Ce dernier système est particulièrement intéressant dans la mesure où il n'y a pas de base axiale fixée sur le cobalt mais intervention de ponts $Co \cdots O$ intermoléculaires.

2. Le système $MeCo(Salen)/MeSnCl_3$

Ce système appelle peu de commentaires. On observe des effets très comparables à ceux qui caractérisent les systèmes précédents et qui conduisent aux mêmes conclusions: absence de transfert de CH_3 , formation d'un produit d'addition dans lequel les protons $Co-CH_3$ subissent un déblindage (0.55 ppm) et les protons $Sn-CH_3$ un blindage (-0.50 ppm).

Différentes hypothèses peuvent être émises à propos de la nature des complexes 1/1 mis en évidence dans les systèmes que nous venons de décrire. Elles seront examinées dans la partie consacrée à la discussion des résultats expérimentaux. Pour compléter ces derniers nous avons évalué les constantes de stabilité de deux de ces complexes par la méthode de Rose et Drago appliquée aux données RMN 1H . Les résultats obtenus, soit: $K = 50 \pm 10 \text{ mol}^{-1}$ pour $MeCo(DMG)_2 \cdot SMe_2/MeSnCl_3$ et $K = 140 \pm 30 \text{ mol}^{-1}$ pour $MeCo(Salen)/MeSnCl_3$ peuvent être comparés à ceux qui ont été obtenus pour des systèmes voisins, soit: $K = 5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}$ pour $CH_2ClCo(DMG)_2 \cdot H_2O/Hg^{2+}$ [10] et $K = 376 \pm 40 \text{ mole}^{-1}$ pour $MeCo(Salen) \cdot H_2O/Hg^{2+}$ [11].

Cette comparaison n'implique pas d'ailleurs que les sites d'interaction soient identiques dans les quatre cas. Les différences enregistrées sembleraient plutôt indiquer que des mécanismes différents doivent être invoqués. Pour le moment nous

retiendrons que les composés d'addition $\text{MeCo(Chel)} \cdot \text{MeSnCl}_3$ sont des complexes imparfaits, fortement dissociés dans les conditions où ils ont été examinés.

Le système MeCo(BAE) / MeSnCl₃

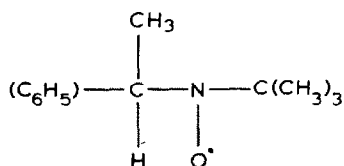
Ce système se distingue très nettement des systèmes précédents. Les spectres de résonance ^1H se caractérisent par un élargissement très prononcé des signaux. Par ailleurs, les mélanges qui, au moment de leur préparation, sont homogènes, laissent déposer progressivement un précipité initialement vert mais évoluant ensuite vers le marron. Une observation très importante concerne la disparition progressive du signal Co-CH_3 dont l'intensité diminue en relation avec la quantité de MeSnCl_3 ajoutée. On observe simultanément l'apparition d'un nouveau signal attribuable à du méthane (δ 0.20 ppm).

Ce comportement suggère l'intervention d'une rupture homolytique de la liaison Co-C analogue à celle qui est généralement observée dans la photolyse des complexes alkylés du cobalt [12], soit:



Cette hypothèse est confirmée par les résultats de deux types d'expériences. L'analyse, par chromatographie en phase vapeur, d'un échantillon gazeux prélevé au dessus d'une solution de MeCo(BAE) et MeSnCl_3 dans CH_2Cl_2 permet de mettre en évidence la présence de méthane et, en beaucoup plus faible quantité (10%), d'éthane. Dans le cas d'un système formé à partir de EtCo(BAE) l'espèce très largement prédominante (> 80%) dans le mélange gazeux est l'éthane. On peut donc conclure que non seulement il y a formation d'alcane, mais aussi que celle-ci résulte de la rupture de la liaison Co-C et non de celle de Sn-C .

Nous avons également tenté de mettre en évidence la formation de radicaux libres en ayant recours à la technique de "spin-trapping" qui a été appliquée récemment à la détection des radicaux CH_3^\cdot formés dans la photolyse des complexes $\text{MeCo(DMG)}_2 \cdot \text{B}$ [13]. Un mélange constitué de MeCo(BAE) ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$), MeSnCl_3 ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$) et de phenyl t-butylnitron (PBN) ($2 \times 10^{-1} \text{ M}$) dans CH_2Cl_2 présente un spectre RPE identique à celui observé dans l'expérience précédente [13] et attribué par les auteurs au radical:



Les aspects les plus significatifs de ce spectre ont trait à l'intervention de couplages hyperfins avec le noyau d'azote (a_{N} 14.73 G) et d'hydrogène (a_{H} 3.73 G) conduisant à l'observation d'un triplet de doublet.

Pour confirmer ce résultat et relier définitivement la formation de radicaux à l'addition de MeSnCl_3 , nous avons examiné un mélange de MeCo(BAE) et de PBN. Ce mélange donne un spectre RPE identique au précédent mais d'intensité beaucoup plus faible. Cette intensité augmente (dans un rapport de 1 à 20) quand on ajoute, le composé de l'étain. Cette expérience confirme la présence d'espèces radicalaires liée à la rupture de la liaison Co-C en présence de MeSnCl_3 . Elle établit également que cette rupture se produit, mais à un degré bien moindre en l'absence de ce réactif.

Cette instabilité du complexe $\text{MeCo}(\text{BAE})$ a été déjà signalée [12]. Nous avons également observé qu'un échantillon de ce complexe fraîchement préparé et manipulé à l'abri de la lumière présentait un spectre RPE identique à celui d'un échantillon de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BAE})$ examiné dans une matrice diamagnétique de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BAE})$ [14].

A ce propos, la rupture homolytique de $\text{Co}-\text{C}$ induite par MeSnCl_3 devrait également conduire, d'après le schéma réactionnel de l'éq. 1 à l'apparition de l'espèce $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BAE})$; or il ne nous a pas été possible de la mettre en évidence ni par spectrographie UV ni par RPE. Ceci nous conduit à admettre que la réaction 1, même complétée par les réactions 2a et 2b, pour rendre compte de la formation



d'alcane ne suffit pas à décrire le système. Il faut admettre [15] l'intervention de réactions secondaires telles que la recombinaison de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BAE})$ avec les radicaux $\text{CH}_3\cdot$. Une telle réaction serait également cohérente avec le fait que la quantité de méthane est très largement inférieure (moins de 80%) à la quantité théorique prévue par la réaction 1. Dans le même ordre d'idées, on pourrait s'interroger sur l'origine des radicaux $\text{H}\cdot$. Ils pourraient provenir soit: de la rupture de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du motif acétylacétonate du ligand (nous avons, en effet, récemment mis en évidence le caractère extrêmement labile de cet hydrogène [16] ou de la rupture du pont éthylénique du ligand BAE [17].

4. Le système $\text{MeCo}(\text{BAE}(\text{CF}_3)_2)/\text{MeSnCl}_3$

Dans les conditions expérimentales utilisées (mélanges réalisés à 25°C) ce système n'est le siège d'aucune réaction décelable par RMN.

5. Les systèmes $\text{MeCo}(\text{Chel})/\text{MeSnCl}_3$ avec $\text{Chel} = \text{BAE}(\text{CF}_3)$, AESalen , AEHap et $(\text{Do})(\text{Doh})$

Pour les trois premiers systèmes, les résultats expérimentaux précédemment rapportés [18] permettent de conclure à une rupture homolytique de la liaison $\text{Co}-\text{C}$. L'analogie de comportement relevée entre ces trois systèmes et le quatrième en $(\text{Do})(\text{DoH})$ permet d'étendre la même conclusion à ce dernier.

6. Le système $[\text{MeCo}(\text{TIM})\text{Cl}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4/\text{MeSnCl}_3$

Dans ce cas on n'observe aucun élargissement des signaux de RMN. Les protons $\text{Co}-\text{CH}_3$ sont peu perturbés pour ce qui est de leur déplacement alors que les protons $\text{Sn}-\text{CH}_3$ subissent un blindage (δ 0.49 ppm). Le fait le plus important est l'apparition d'un signal à 1.25 ppm* qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité des signaux $\text{Co}-\text{CH}_3$ et $\text{Sn}-\text{CH}_3$. On aurait donc, dans ce système (eq. 3),



formation de Me_2SnCl_2 par transfert de méthyles. Il est tout à fait significatif de constater que, dans le mélange réactionnel, les protons des groupements méthyliques du ligand équatorial ont un déplacement (2.86 ppm) extrêmement voisin de celui observé dans le composé $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{TIM}) \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ libre soit (2.83 ppm).

* $\delta(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 1.22 ppm

7. Les systèmes $\text{MeCo}(\text{Chel})/\text{Me}_2\text{SnCl}_2$

Tous les complexes $\text{MeCo}(\text{Chel})$ précédemment envisagés, ont été confrontés au composé Me_2SnCl_2 . Dans les conditions expérimentales utilisées, aucun indice de réaction n'a été relevé.

Examen des résultats, discussion

Les résultats décrits précédemment mettent clairement en évidence l'influence exercée sur le comportement de la liaison $\text{Co}-\text{C}$, dans les systèmes $\text{MeCo}(\text{Chel}) \cdot \text{B}/\text{Me}_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 1$ et $n = 2$) par: l'environnement du cobalt (nature des ligands axiaux et équatoriaux, B et Chel), et l'environnement de l'étain.

Dans les différents systèmes envisagés, on observe, en effet, soit une absence de réaction soit la formation d'un produit d'addition 1/1 soit la rupture de la liaison $\text{Co}-\text{C}$.

Avant de considérer plus en détail l'influence exercée par la nature des ligands liés aux centres métalliques, nous devons nous attarder sur les produits d'addition 1/1 mis en évidence dans certains systèmes et, en particulier, sur la nature des sites intervenant dans cette interaction. L'intérêt de ces complexes réside dans le fait que, comme nous l'avons déjà souligné, de nombreuses études cinétiques des réactions de

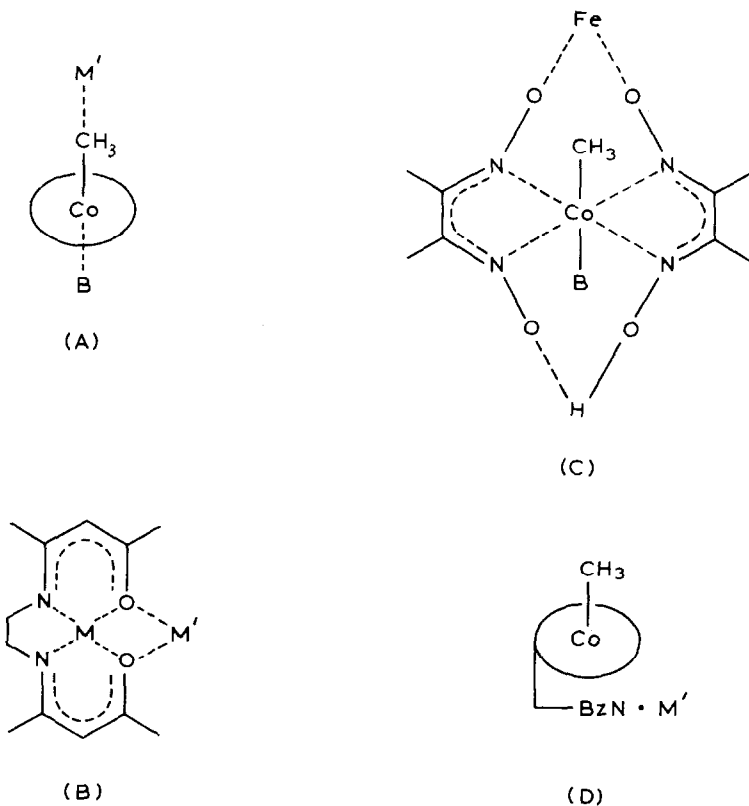


Fig. 2. Différents types d'interactions.

transméthylation, notamment dans les systèmes $\text{RCo(DMG)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}$ [19], $\text{RCo(Salen)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11], $(\text{RCo(Do)(Doh)})\text{ClO}_4/\text{Pb}^{2+}$ [20], $\text{MeB}_{12}^*/\text{Pt}^{2+}$ [4] et $\text{MeB}_{12}/\text{Pd}^{2+}$ [21] font état de la nécessité de prendre en compte des interactions correspondant en fait à la formation d'un composé d'addition 1/1. Dans le même ordre d'idées, Endicott, a montré que ces réactions de transméthylation s'effectuent suivant un processus dit "de sphère interne" impliquant l'intervention d'une forme (schéma A de la Fig. 2) caractérisée par le motif $\text{Co} \cdots \text{Me} \cdots \text{M}'$ (M' étant l'élément à métyler) [22]. D'autres types d'interactions ont été cependant proposés. C'est ainsi que l'intervention de formes B (cf. Fig. 2) a été envisagée pour des complexes faisant intervenir les ligands Salen (avec $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, $\text{M}' = \text{Sn}$ et $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, $\text{M}' = \text{Pt}^{2+}$) [23-25] et BAE (avec $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, $\text{M}' = \text{Pt}^{2+}$) [26,27]. Remarquons immédiatement que ce schéma d'interaction pourrait s'appliquer aux systèmes étudiés ici et dans lesquels interviendraient les ligands équatoriaux BAE et Salen. Dans le cas de complexes comportant le ligand DMG, un troisième type d'interaction a été suggéré par Espenson [28], suivant lequel, dans le système $\text{MeCo(DMG)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{3+}$, l'ion Fe^{3+} s'insérerait dans un des ponts $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ (schéma C de la Fig. 2). On ne saurait enfin oublier les possibilités de complexation offertes par la base axiale qui ont été surtout envisagées dans le cas des systèmes faisant intervenir la méthylcobalamine avec les ions Pt^{2+} [4] Pd^{2+} [21] ou Hg^{2+} [19] et qui sont schématisées en D (Fig. 2).

Les différents systèmes $\text{MeCo(Chel)}/\text{MeSnCl}_3$ présentent, du point de vue de la résonance protonique, des comportements très voisins: déblindage des noyaux $\text{Co}-\text{CH}_3$, blindage des $\text{Sn}-\text{CH}_3$, augmentation des constantes de couplage ${}^nJ(\text{Sn}-\text{H})$, qui semblent localiser l'interaction au voisinage du cobalt et de l'étain. La similitude des effets observés suggère par ailleurs l'intervention d'un schéma d'interaction unique, commun à l'ensemble des exemples examinés. Cette hypothèse tendrait à écarter les schémas B, C et D qui sont limités à certains ligands équatoriaux et qui, par ailleurs, devraient conduire à des complexes présentant des stabilités supérieures à celles que nous avons observées. Le schéma A apparaîtrait ainsi comme le plus convenable; il serait d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus en résonance protonique. Les effets observés en résonance ${}^{13}\text{C}$ pour le complexe formé par $\text{MeCo(DMG)}_2 \cdot \text{SMe}_2$ ne confirment pas de façon décisive la validité du schéma A car les modifications de déplacement sont faibles. On doit cependant noter que la seule constante de couplage ${}^nJ(\text{C}-\text{H})$ qui soit sensiblement modifiée à la complexation est la constante ${}^1J(\text{C}-\text{H})$ de l'entité $\text{Co}-\text{CH}_3$ qui subit un accroissement de 8 Hz.

On doit enfin noter que le schéma A ne permet pas de rendre compte de l'absence de perturbation observée au niveau des protons méthyliques $\text{Co}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ lors de l'addition de MeSnCl_3 à $\text{EtCo(DMG)}_2 \cdot \text{SMe}_2$ bien que, en résonance de ${}^{13}\text{C}$, ce système présente un comportement pratiquement identique à celui du système formé par $\text{MeCo(DMG)}_2 \cdot \text{SMe}_2$. En tenant compte des très faibles valeurs des constantes de formation associées à ces complexes et qui impliquent une très forte dissociation, il n'est pas surprenant de se heurter à des difficultés pour préciser les sites d'interaction. Un certain nombre d'arguments militent en faveur du schéma A mais il ne peut être retenu qu'avec des réserves concernant, en particulier, son extension

* MeB_{12} abbréviation désignant la méthylcobalamine.

TABLEAU 4
VALEURS DES POTENTIELS DE RÉDUCTION DES COUPLES $\text{Co}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}$

Série non méthylée		Série méthylée	
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{Chel})\text{B}(\text{ClO}_4)$	$E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ (V/ESC)	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{Chel})\text{B}$	$E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ (V/ESC)
$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$			
$\text{Co}(\text{BAE}(\text{CF}_3)_2\text{2py})\text{ClO}_4$	-0.27 (dans pyridine à 0°C) [18]	$\text{CH}_3\text{Co}[\text{BAE}(\text{CF}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$	-1.62 (dans DMF à 0°C) [18]
$\text{Co}(\text{Salen})\text{2py}\text{ClO}_4$	-0.39 (dans pyridine à 0°C) [32]	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{Salen})$	-1.57 (dans DMF à 0°C) [33]
$\text{Co}[\text{BAE}(\text{CF}_3)_2\text{2py}]\text{ClO}_4$	-0.40 (dans pyridine à 0°C) [18]	$\text{CH}_3\text{Co}[\text{BAE}(\text{CF}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$	-1.73 (dans DMF à 0°C) [18]
$\text{Co}(\text{AESalen})\text{2py}\text{ClO}_4$	-0.44 (dans pyridine à 0°C) [18]	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{AESalen})$	-1.71 (dans DMF à 0°C) [18]
$\text{Co}(\text{AEHap})\text{2py}\text{ClO}_4$	-0.52 (dans pyridine à 0°C) [18]	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{AEHap})$	-1.88 (dans DMF à 0°C) [18]
$\text{Co}(\text{BAE})\text{2py}\text{ClO}_4$	-0.59 (dans pyridine à 0°C) [32]	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{BAE})$	-1.97 (dans DMF à 0°C) [33]
$[\text{N}_4]^{2-}$			
$\text{Co}(\text{DMG})_2\text{2py}\text{ClO}_4$	-0.34 (dans pyridine à 0°C) [32]	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{DMG})_2\text{H}_2\text{O}$	-1.28 (dans DMSO) [34] -1.46 (dans CH_3CN) [35]
$[\text{N}_2\text{O}_2]^{-}$			
$\text{Co}(\text{Do})(\text{Doh})\text{Bz}^a, \text{CH}_3\text{CN}(\text{PF}_6)_2$	-0.04 (dans CH_3CN à 25°C) [31]	$\{\text{CH}_3\text{Co}(\text{Do})(\text{Doh})\}\text{H}_2\text{O}\}\text{PF}_6$ $(\text{CH}_3\text{Co}(\text{Do})(\text{Doh}))\text{ClO}_4$	-1.06 (dans CH_3CN à 25°C) [31] -0.86 (dans DMF à 0°C) [33]
$[\text{N}_4]^{0-}$			
$\text{Co}(\text{TIM})(\text{Cl})_2\text{ClO}_4$	-1.10 (dans pyridine à 0°C) ^b	$(\text{CH}_3\text{Co}(\text{TIM})\text{Cl})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ $\text{CH}_3\text{B}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$	-1.29 (dans DMF à 0°C) ^b -1.6 (dans DMF + propanol) [36]

^a Bz = benzimidazole. ^b Ce travail.

aux complexes faisant intervenir au niveau du cobalt des groupements autres que méthyliques.

Pour en revenir à la motivation essentielle de ce travail, à savoir l'étude qualitative du comportement des complexes $\text{MeCo}(\text{Chel})\text{B}$ mis en présence de MeSnCl_3 ou de Me_2SnCl_2 , il apparaît qu'au niveau du complexe du cobalt, le facteur déterminant réside dans la nature du ligand équatorial. Nous avons vu, en effet, que dans la série des systèmes $\text{MeCo}(\text{DMG})_2 \cdot \text{B} / \text{MeSnCl}_3$ où B représente successivement le diméthyl sulfure, des pyridines substituées et l'eau, le comportement de la liaison Co-C n'est pas sensiblement modifié dans la mesure où on observe dans tous les cas la formation d'un composé d'addition (Tableau 3). Nous avons noté cependant une évolution des paramètres RMN caractéristiques de ce produit d'addition en fonction de la basicité du ligand axial. Cette évolution est certainement à rapprocher de celle qui a été observée dans une série voisine entre l'énergie de dissociation de la liaison Co-C et cette même basicité [29].

Il apparaît par ailleurs qu'aucune relation simple ne se manifeste entre le comportement de la liaison Co-C et les caractéristiques globales de ces ligands (charge formelle, nature des sites donneurs, stéréochimie, degré d'insaturation, etc.). C'est ainsi que pour un même environnement (N_4), les complexes de $(\text{DMG})_2$, Do(Doh) et TIM confrontés à MeSnCl_3 conduisent respectivement, à la formation d'un composé d'addition, à une rupture homolytique de la liaison Co-C et à un transfert de méthyle. Ces différences pourraient être mises sur le compte de la charge formelle qui évolue de 2^- à 1^- et 0 mais des différences aussi notables sont observées pour les complexes de BAE et de Salen dans lesquels l'environnement du cobalt est identique (N_2O_2) $^{2-}$. En fait la série des complexes de ce type (N_2O_2) $^{2-}$ permet d'esquisser une analyse plus fine fondée sur un rapprochement entre le potentiel d'oxydo-réduction $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ et le comportement de la liaison Co-C.

Les données électrochimiques disponibles sont réunies dans le Tableau 4 où nous avons considéré à la fois les complexes méthylés $\text{MeCo}(\text{Chel}) \cdot \text{B}$ et leurs homologues non méthylés. Il est en effet bien connu que, dans le cas des complexes méthylés, la mesure des potentiels redox peut être rendue difficile par l'intervention de réactions secondaires (clivage de la liaison cobalt-base axiale ou clivage de la liaison cobalt-carbone) qui, dans certains cas, peuvent rendre le processus électrochimique irréversible [30,31]. Dans ces conditions, les complexes non méthylés devraient être plus à même de traduire l'influence exercée par les différents ligands équatoriaux sur le potentiel $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$. En confrontant l'évolution de ce potentiel avec celui du comportement de la liaison Co-C dans les systèmes $\text{MeCo}(\text{Chel}) \cdot \text{B} / \text{MeSnCl}_3$, on note une correspondance au moins pour ce qui est des complexes offrant au métal un environnement (N_2O_2) $^{2-}$. L'augmentation de la réactivité de la liaison Co-C, c'est-à-dire le passage de l'absence de réaction à la formation d'un composé d'addition puis à la rupture homolytique, s'accompagne d'une augmentation du caractère cathodique du potentiel $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ ou, en d'autres termes, d'une augmentation de la charge apportée sur le métal par le ligand équatorial. Dans cette optique, on serait tenté de classer les ligands suivant leur effet donneur: $[\text{BAE}(\text{CF}_3)_2] < (\text{DMG})_2 < \text{Salen} < [\text{BAE}(\text{CF}_3)] < \text{AESalen} < \text{AEHap} < \text{BAE}$. Bien que ce classement recouvre ceux qui ont été proposés par Costa [37] [$\text{Salen} < \text{BAE}$] ou par Brown [38] [$[\text{BAE}(\text{CF}_3)_2] < \text{Salen} < \text{BAE}$], on ne saurait oublier que les variations de $E_{1/2}$ restent très faibles en comparaison, par exemple, de l'évolution du comportement de la liaison Co-C. Il est cependant remarquable que le ligand

(DMG)₂ bien que présentant un environnement de type (N₄)²⁻ s'inscrit convenablement dans la séquence observée. Il n'en est pas de même pour les ligands TIM et surtout (Do)(Doh). C'est ainsi que pour ce dernier, le comportement effectif (rupture homolytique) de la liaison Co-C dans le système MeCo(Chel)·B/MeSnCl₃ laisserait prévoir pour $E_{1/2}$ des valeurs voisines de -0.4 (complexe non méthylé) ou de -1.6 (complexe méthylé) très significativement différentes des valeurs expérimentales (respectivement -0.04 et -1.0 V). Cet état de chose doit être rapproché du fait que les ligands (Do)(Doh) et TIM offrent au métal des environnements, [N₂O₂]⁻ et [N₄]⁰, différents de celui envisagé précédemment, [N₂O₂]²⁻. La charge formelle portée par le ligand serait donc un des facteurs déterminants du comportement électrochimique.

A ce stade de la discussion, on peut également noter que la méthylaquocobalamine (MeB₁₂·H₂O) se caractérise par une valeur (-1.6 V à -30°C) de $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ voisine de celle du complexe modèle MeCo(Salen) (-1.57 V à 0°C). Si le comportement du système MeB₁₂·H₂O/MeSnCl₃ n'est pas complètement élucidé *, il est d'ores et déjà acquis qu'il n'y a pas rupture de la liaison Co-C. Les effets observés en RMN ¹H (déblindage des protons Co-Me) pourraient traduire la formation d'un produit d'addition, dont la nature reste à préciser, et rapprocher, dans une certaine mesure, le système MeB₁₂·H₂O/MeSnCl₃ du système MeCo(Salen)/MeSnCl₃.

Pour conclure, nous relèverons l'importance de l'élément à méthyler en rappelant que, si plusieurs types de comportements ont été observés dans les systèmes MeCo(Chel)/MeSnCl₃, tous les systèmes formés par Me₂SnCl₂ se sont révélés inertes. La valeur du potentiel $E_{1/2}(\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{III}})$ pour MeSnCl₃ est voisine de -0.4 V ** [39] et donc très nettement moins négative que les valeurs (-1.97 à -1.57 V) du potentiel $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}})$ dans les complexes MeCo(Chel), ce qui permet d'envisager une attaque électrophile de MeSnCl₃ sur le centre nucléophile de MeCo(Chel) et, en particulier dans le cadre du schéma A de la Fig. 2, sur les groupements méthyles. Une attaque de ce type serait moins favorisée dans le cas de Me₂SnCl₂ qui présente une valeur (-0.72 V) de $E_{1/2}(\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{III}})$ plus négative. Ces observations rejoignent celles que Thayer [40] a récemment formulées à propos de l'influence exercée sur la cinétique des réactions de biométhylation par la nature des ligands fixés sur l'élément à méthyler.

Partie expérimentale

Les synthèses des composés RCo(DMG)₂·B (B = H₂O, SMe₂, pyridines) et celle du dimère [RCo(DMG)₂]₂ ont été réalisées à partir des méthodes décrites dans la littérature [41-44].

L'échantillon de MeCo(DMG)₂·SMe₂ enrichi utilisé en RMN ¹³C a été obtenu en utilisant de l'iodure de méthyle enrichi à 90% en cet isotope.

Les composés RCo(BAE), {RCo[(Do)(Doh)H₂O]ClO₄} et {RCo(TIM)Cl}·B(C₆H₄)₄ ont été synthétisés à partir des protocoles préconisés respectivement par Schrauzer [12], Costa [45] et Busch [46], MeSnCl₃ a pu être obtenu en mettant en jeu

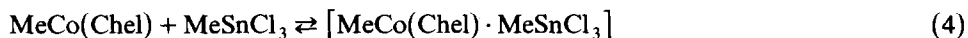
* Travaux en cours.

** Mesure effectuée dans l'acétone.

les réactions de redistribution entre Me_4Sn et SnCl_4 .

Les spectres de RMN ont été réalisés à l'aide des spectrographes Perkin-Elmer R12 (^1H) et Bruker WH90 (^{13}C), les déplacements chimiques étant pris par rapport à Me_4Si interne.

Les constantes relatives aux équilibres 4 ont été calculées à l'aide de la méthode graphique de Rose Drago [47] qui fait appel à la relation 5 avec $\Delta = \delta_{\text{D}} - \delta$ et $\Delta_0 = \delta_{\text{D}} - \delta_{\text{C}_{\text{AD}}}$.



$$K = \frac{\Delta\Delta_0}{(\Delta_0 - \Delta)(\Delta_0 C_{\text{A}} - \Delta C_{\text{D}})} \quad (5)$$

δ_{D} = déplacement chimique de $\text{CH}_3\text{Co}(\text{Chel})$ libre.

δ_{AD} = déplacement chimique de $\text{CH}_3(\text{Chel})$ dans le complexe parfait.

δ = déplacement chimique de $\text{CH}_3\text{Co}(\text{Chel})$ dans les mélanges.

C_{D} = concentration de $\text{CH}_3\text{Co}(\text{Chel})$ maintenue constante (10^{-1} molaire dans CH_2Cl_2).

C_{A} = concentration de MeSnCl_3 variable dans le domaine $5 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-1}$ M (dans CH_2Cl_2).

Cette méthode graphique conduit pour une série de mélanges caractérisés par des valeurs différentes de C_{A} à tracer les courbes:

$$\frac{1}{K} = f(\Delta_0)$$

Les expériences de "spin trapping" ont été réalisées sur des mélanges de $\text{MeCo}(\text{BAE})$ (2×10^{-2} M), MeSnCl_3 (2×10^{-2} M) et du diphenyl t-butyl nitronne (PBN) (2×10^{-1} M), le solvant CH_2Cl_2 étant rigoureusement désaéré par bullage d'argon. Les différents spectres de RPE ont été enregistrés sur un appareil Bruker ER 200D opérant en bande X (9.63 GHz) à 273 K, pour les mélanges ci-dessus et à 120 K pour $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BAE})$ en solution solide amorphe dans $\text{MeCo}(\text{BAE})$.

Les spectres IR et UV visibles ont été obtenus respectivement sur des appareils Perkin-Elmer 577 et Cary 14.

La formation d'alcane dans les mélanges de $\text{MeCo}(\text{BAE})$ et de RSnCl_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dans CH_2Cl_2 a été suivie par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil Intersmat LGC 16 équipé d'une intégrateur Intersmat sur colonne de Porapak Q en ionisation de flamme et avec l'azote comme gaz vecteur. Les temps de rétention observés ont été de 30 s pour le méthane, de 50 s pour l'éthane et de 210 s pour le butane. Les mesures polarographiques ont été effectuées à l'aide de l'appareil Tacussel PRT 20-2X suivant la méthode précédemment décrite [16].

Remerciements

Les auteurs remercient R. Queau et H. Biasini pour leur collaboration respectivement au niveau des expériences de CPV et de RPE ainsi que les Laboratoires P. Fabre pour le don de leur échantillon de méthylcobalamine.

Bibliographie

- 1 L.J. Dizikes, W.P. Ridley et J.M. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1010.
- 2 Y.T. Fanchiang et J.M. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5100.
- 3 J.S. Thayer, *Inorg. Chem.*, 18 (1978) 1171.
- 4 Y.T. Fanchiang, W.P. Ridley et J.M. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1442.
- 5 G. Cros, M.H. Darbieu et J.P. Laurent, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16 (1980) 349.
- 6 R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, Londres, 1972.
- 7 E.V. Van der Berghe et G.P. Van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 479.
- 8 R.J. Bravo et J.P. Laurent, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1980) 184.
- 9 R.J. Bravo, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, 1978.
- 10 A. Adin et J.H. Espenson, *Chem. Comm.*, 13 (1971) 653.
- 11 G. Tazher, R. Dreos, G. Costa et M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 107.
- 12 G.W. Schrauzer, J.W. Sibert et R.J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6681.
- 13 Ph. Maillard, J.C. Massot et C. Gianotti, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 219.
- 14 C. Busetto, F. Cariati, P. Fantucci, D. Calizzioli, F. Morazzoni et V. Valenti, *Gaz. Chim. Ital.*, 102 (1972) 1040.
- 15 C.Y. Mok et J.F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 123.
- 16 M.H. Darbieu, G. Cros, D. de Montauzon et J.P. Laurent, *Trans. Metal. Chem.*, 7 (1982) 149.
- 17 S. Dilli, A.M. Maitra et E. Patsalides, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2832.
- 18 J.P. Costes, G. Cros, M.H. Darbieu et J.P. Laurent, *Trans. Metal. Chem.*, 7 (1982) 219.
- 19 R.E. De Simone, M.W. Penley, L. Charbonneau, S.G. Smith, J.M. Wood, H.A.O. Hill, J.M. Pratt, S. Ridsdale et R.J.P. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 304 (1973) 85.
- 20 M.W. Witman et J.H. Weber, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2375.
- 21 W.M. Scovell, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3451.
- 22 J.F. Endicott, Ch.L. Wong, J.M. Ciskowski, K.P. Balakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2100.
- 23 M.D. Hobday et T.D. Smith, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1453.
- 24 G.R. Tauszik, G. Pellizer et G. Costa, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 717.
- 25 G. Fachinetti, C. Floriani, P.F. Zanazzi et A.R. Zanzari, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3469.
- 26 L.F. Lindoy, W.E. Moody, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5863.
- 27 J.Y. Lee, D.A. Hanna et G.R. Everett Jr., *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2004.
- 28 A. Bakal et J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 242.
- 29 F.T.T. Ng, G.L. Rempel et J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 621.
- 30 R.G. Finke, B.L. Smith, M.W. Droege, C.M. Elliott et E. Hershenhart, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C25.
- 31 C.M. Elliott, E. Hershenhart, R.G. Finke et B.L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5558.
- 32 G. Costa, G. Mestroni, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2870.
- 33 G. Costa, A. Puxeddu et E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1519.
- 34 M.P. Le Hoang, Y. Robin, J. Devynck, C. Bied-Charreton et A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 311-321.
- 35 R.C. Larson, R.T. Iwamoto et R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, 25 (1961) 371.
- 36 D. Lexa, J.M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3220.
- 37 G. Costa, *Pure and Applied Chem.*, 30 (1972) 335.
- 38 D.G. Brown et R.B. Flay, *Inorg. Chim. Acta*, 57 (1982) 63.
- 39 H. Mehner, H. Jehring et H. Kriegsmann, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 97.
- 40 J.S. Thayer, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3573.
- 41 K.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6600.
- 42 G.N. Schrauzer, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 61.
- 43 N. Yamazaki et Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 63.
- 44 T.L. Brown, M.M. Luowick et R.S. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 384.
- 45 G. Costa, G. Mestroni et E. de Savorgnani, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1962) 323.
- 46 S.C. Jackels, K. Flarmery, E.K. Barefield, N.J. Rose et D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2893.
- 47 H.N. Wachter et V. Fried, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 798.