

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

XV *. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU DICHLORURE DE NIOBIOCENE

A. FAKHR, Y. MUGNIER, R. BROUSSIER, B. GAUTHERON et E. LAVIRON

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33),
 Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Received May 26th, 1986)

Summary

The one electron reduction of Cp_2NbCl_2 at low temperature (-30°C) yields the anionic dimer $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$. At room temperature the electro-reduction gives Cp_2NbCIL (L = trimethylphosphite or triphenylphosphine) or $(\text{Cp}_2\text{NbCl})_2$. Only the latter compound can be reduced to niobocene " Cp_2Nb ".

Résumé

La réduction électrochimique de Cp_2NbCl_2 à basse température conduit au dimère anionique $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$. A température ambiante, en présence de ligands phosphorés (L) on accède au complexe Cp_2NbCIL ; dans le THF pur, on obtient $(\text{Cp}_2\text{NbCl})_2$, qui est réductible en niobiocène " Cp_2Nb ". La stabilité chimique des diverses espèces est étudiée.

Les complexes organométalliques du niobium dans lesquels l'atome métallique se trouve à un bas degré d'oxydation sont susceptibles de présenter des propriétés chimiques intéressantes, notamment en ce qui concerne l'activation de petites molécules [1]. Au départ du dichlorure de niobiocène, Cp_2NbCl_2 (1), la réduction chimique (Na/Hg ou NpNa) conduit, en présence de ligands L (phosphine ou phosphite), à Cp_2NbCIL [2]. En l'absence de ligand, selon les conditions opératoires, on obtient Cp_2NbCl [3], Cp_2Nb [4] ou $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ [5]. Seul le composé dimère a été obtenu à l'état cristallisé.

Malgré des avantages potentiels, dus en particulier à la sélectivité, la voie électrochimique n'avait pas encore été envisagée. Nous avons publié récemment la

* Partie XIV voir réf. 12.

réduction électrochimique de **1** à -30°C [6]. Nous rappellerons brièvement les résultats de cette étude et nous développerons le comportement électrochimique de **1** à température ambiante dans le THF pur ou en présence de divers ligands.

Résultats expérimentaux

1. Réduction électrochimique de Cp_2NbCl_2 (**1**) dans le tétrahydrofurane

A. Etude voltammétrique

Si on effectue une voltammétrie sur électrode tournante de platine, on n'observe qu'une seule vague de réduction (Fig. 1a) et ceci quelles que soient les conditions de température et de concentration.

Sur électrode fixe des différences apparaissent dans la morphologie des courbes en fonction de la température: à basse température on obtient le seul pic de réduction A à -1.25 V (Fig. 1b); à température ambiante, un nouveau pic de réduction B à -1.62 V apparaît. Le pic B est d'autant mieux défini que la concentration en Cp_2NbCl_2 est grande (Fig. 1c).

L'étude par voltammétrie cyclique montre des différences très importantes dans la morphologie des courbes intensité-potentiel relevées à -30°C et à température ambiante. A -30°C le voltammogramme de Cp_2NbCl_2 montre un système réversible [6] A/A' . A température ambiante on observe cette fois deux systèmes: A/A' et à des potentiels moins cathodiques A_1/A'_1 (Fig. 2). Le pic de réduction A_1 n'apparaît qu'au second balayage après oxydation en A'_1 .

Ces résultats préliminaires laissent supposer que, à température ambiante, des réactions chimiques se produisent après la fixation de l'électron. Ces transformations ne semblent pas exister à basse température, tout au moins à l'échelle de temps de la voltammétrie, puisque le pic B et le système A_1/A'_1 n'apparaissent pas à -30°C .

B. Electrolyse

L'électrolyse dans les conditions de basse température [6] conduit à l'espèce anionique $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$ (**2'**). Cette espèce n'est pas réductible avant -3 V

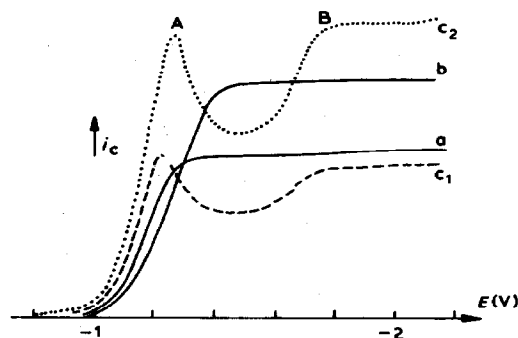


Fig. 1. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF. a: sur électrode tournante de platine à température ambiante; b: sur électrode fixe de platine à basse température ($T = -40^{\circ}\text{C}$); c: sur électrode fixe de platine à température ambiante (c_1 : à faible concentration; c_2 : à plus grande concentration).

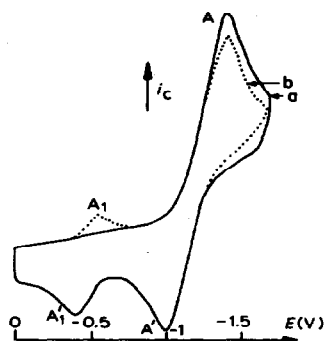


Fig. 2. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF à température ambiante. Potentiel initial 0 V, vitesse de balayage 1 Vs^{-1} . a: premier balayage; b: second balayage.

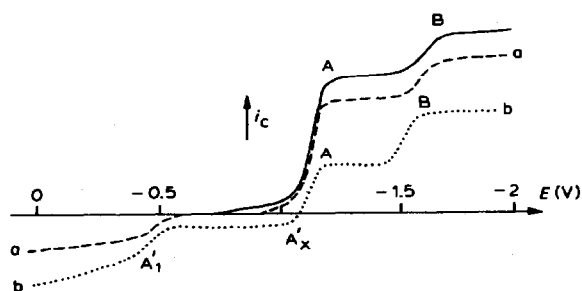


Fig. 3. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF à température ambiante. a: après réduction partielle ($n = 0.2 e^-$) à -1.2 V ; b: après réduction à $-1,2 \text{ V}$ ($n = 0.8 e^-$).

et le voltammogramme montre uniquement une vague d'oxydation * A'_x (située sensiblement au même potentiel ** que A').

A température ambiante, selon la valeur du potentiel appliqué, des modifications intéressantes apparaissent dans la morphologie des courbes intensité-potential.

(a) *Electrolyse au potentiel de la vague A (à -1.2 V).* Après consommation d'une faible quantité d'électricité la voltammétrie de la solution obtenue montre à côté des vagues de réduction A et B une vague d'oxydation A'_1 (-0.48 V) (Fig. 3a). Lorsque la quantité d'électricité consommée correspond à $0.8 e^-$, la solution est marron et le voltammogramme comporte deux vagues d'oxydation A'_1 et A'_x (Fig. 3b).

Nous n'avons pas été en mesure d'achever complètement l'électrolyse au potentiel de la vague A et la quantité d'électricité consommée est alors supérieure à 1 F mole^{-1} . Ainsi quand le nombre d'électrons consommés est égal à 1.2 la voltammétrie

* A'_x correspond à l'oxydation de $(Cp_2NbClCl_2NbCp_2)^-$: voir paragraphe II.

** Cette situation particulière constitue un élément de complexité inattendu. Néanmoins la différenciation entre les espèces et l'attribution du sigle A ou A_x (A' ou A'_x) peut se faire a priori sans ambiguïté si on tient compte de l'échelle de temps de l'expérimentation. En effet, dès les études voltamétriques, on remarque l'instabilité de l'espèce provenant de la fixation de l'électron sur 1. Il en résulte donc que le système d'oxydoréduction présent au même potentiel après plusieurs heures d'électrolyse ne peut correspondre aux mêmes espèces.

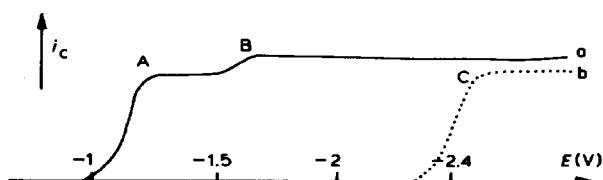


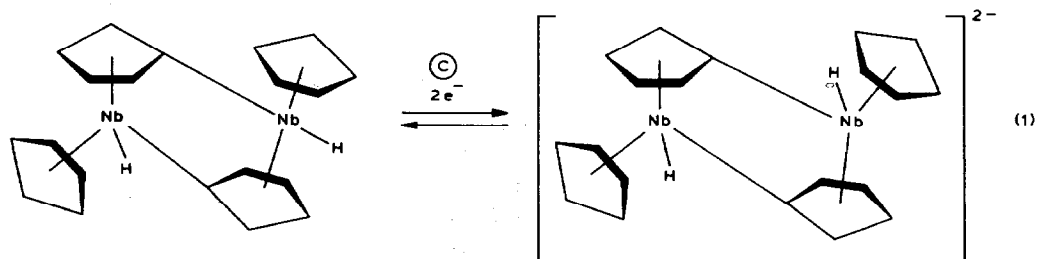
Fig. 4. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF à température ambiante. a: avant réduction; b: après réduction à -1.9 V ($n = 2\text{ e}^-$).

fait apparaître une vague de réduction * A_x . A ce stade si l'on abandonne la solution marron d'électrolyse elle devient progressivement violette **. Par voltammétrie, on observe des modifications très nettes: augmentation de A_x , disparition de A'_x , diminution importante de A'_1 et apparition d'une nouvelle vague C à -2.4 V . Ces résultats mettent à nouveau en évidence la complexité des transformations qui se produisent, à température ambiante, simultanément au processus d'électroréduction. Ils montrent également que les espèces obtenues au cours de l'électrolyse dans le THF sont susceptibles de se transformer et que la nature du mélange initial évolue avec le temps. La proportion relative des espèces obtenues tout de suite après l'électrolyse est modifiée et il apparaît après une heure une nouvelle espèce réductible en C (voir plus loin).

(b) *Electrolyse à -1.9 V .* Si l'on effectue une électrolyse de **1** au potentiel du pic B, on obtient, après consommation de 2 F, une solution marron dont le voltammogramme comporte uniquement, dans le domaine cathodique, la vague de réduction C à -2.4 V (Fig. 4).

Le produit obtenu dans ces conditions est stable et nous avons pu l'identifier au dihydruure $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}_2\text{H}_2$ (**4**) [7,8,9]. Ce composé se forme également par l'évolution lente des produits obtenus par réduction de **1** à -1.2 V .

Ce dihydruure peut être préparé par réduction chimique [7] de **1**. Dans le THF, il donne bien la vague de réduction C. L'électrolyse du dihydruure, au potentiel de C, conduit, selon un processus biélectronique, au dianion correspondant qui s'oxyde à



* La vague A_x située au même potentiel que la vague A correspond à la réduction de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$: voir paragraphe II.

** Nous avons vérifié que l'évolution observée ne correspondait pas à l'action de l'oxygène éventuellement présent en solution. La réactivité des complexes électrogénérés vis à vis du dioxygène se traduit par la formation de l'oxo complexe $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}$ [3] dont les caractéristiques électrochimiques sont différentes de celles observées au cours de l'évolution de la solution d'électrolyse.

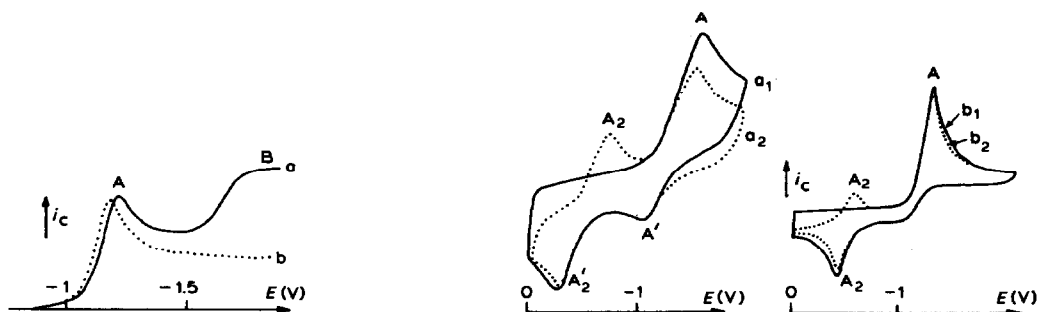


Fig. 5. a: Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF à température ambiante; b: en présence de TPP.

Fig. 6. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 dans le THF en présence de TPP à température ambiante. Potentiel initial 0 V. a: 2 balayages successifs a_1 et a_2 : vitesse de balayage 10 Vs^{-1} ; b: 2 balayages successifs b_1 et b_2 : vitesse de balayage 0.200 Vs^{-1} .

– 1.74 V. Ce dérivé anionique est également accessible par voie chimique [7] (éq. 1).

(c) *Etude électrochimique en présence de triphénylphosphine (TPP)*. Par rapport aux observations effectuées dans le THF pur, on constate, en présence de TPP la disparition complète du pic B (Fig. 5). Les complexes du niobium(III) qui se forment sont donc différents.

En voltammétrie cyclique la morphologie des courbes intensité-potential dépend de la vitesse de balayage: à 10 V s^{-1} on décèle deux systèmes A/A' et A_2/A'_2 (Fig. 6a), à vitesse de balayage plus faible (200 mV s^{-1}) A' n'apparaît plus (Fig. 6b).

L'électrolyse de **1** en présence d'un excès de TPP, au potentiel de la vague A (-1.2 V), s'effectue selon un processus monoélectronique ($n = 1.03 \text{ e}$) et conduit à une solution brune. L'analyse voltammétrique du milieu d'électrolyse montre également les vagues d'oxydation A'_x et A'_2 (Fig. 7, Fig. 8).

Ce milieu se modifie également quand on abandonne la solution: après 14 h la solution est violette, A'_x et A'_2 sont absents du voltammogramme et les vagues de réduction A_x et C sont apparues.

(d) *Etude électrochimique en présence de triméthylphosphine (TMP)*. On n'observe, comme précédemment, qu'un seul pic de réduction A. Par contre, en voltammétrie cyclique, dès le premier balayage n'apparaît qu'un système irréversible constitué des pics A and A'_2 . Après électrolyse au potentiel de la vague A et réduction monoélectronique, le milieu électrolytique apparaît nettement moins compliqué. En particulier, il n'existe qu'une seule vague A'_2 ($E_{1/2} -0.44 \text{ V}$) et l'espèce du niobium(III) qui lui correspond est, ici, beaucoup plus stable qu'en

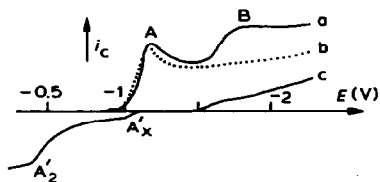


Fig. 7. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 à température ambiante. a: dans le THF; b: en présence de TPP; c: après réduction à -1.5 V .

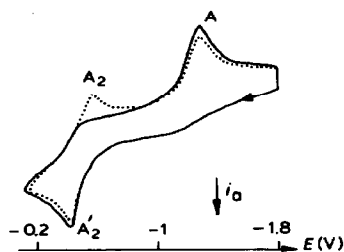


Fig. 8. Voltammogramme du produit d'électroréduction de Cp_2NbCl_2 dans le THF en présence de TPP à température ambiante. Potentiel initial -1.8 V; vitesse de balayage 1 Vs^{-1} .

présence de TPP (la modification du voltammogramme après 14 h est très faible) (Fig. 9).

Le composé $\text{Cp}_2\text{NbCl}(\text{TMP})$ préparé chimiquement [2], s'oxyde en A'_2 .

II. Etude électrochimique de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ (2)

Ce composé est préparé par réduction chimique [5] de 1. Par voltammétrie cyclique, à -30°C , on observe un système réversible A_x/A'_x . Le potentiel du pic A_x est égal au potentiel du pic A observé avec 1 (Fig. 10).

Une électrolyse à -30°C du dimère 2 à -1.4 V (plateau de la vague A_x) consomme 1 F (0.5 F par atome de niobium). La solution initiale violette devient brune. Le voltammogramme montre une vague A'_x dont la hauteur est la même que celle de la vague initiale (Fig. 11).

Cette étude confirme l'existence et la stabilité à -30°C du dimère anionique $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$ ($2'$) qui a été mis en évidence dans la réduction de Cp_2NbCl_2 (1) à basse température [6].

A température ambiante par contre, l'espèce $2'$ ($\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$)⁻ évolue: on observe tout d'abord une diminution de A'_x , l'apparition des vagues B, A'_1 , A_x et C et un changement de la coloration du brun au violet. Après plus de 10 h d'évolution on conserve uniquement A_x et C.

On observe également une transformation du dimère anionique 2 si l'on additionne à -30°C du triméthylphosphite (TMP) sur la solution de $2'$: la vague A'_x

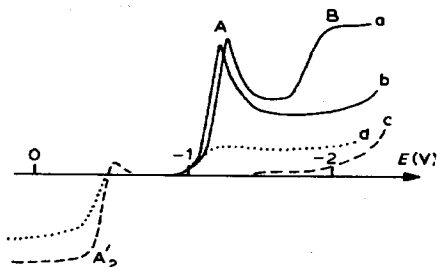


Fig. 9. Voltammogramme de Cp_2NbCl_2 à température ambiante. a: dans le THF; b: en présence de TMP; c: après réduction à -1.2 V; d: après évolution de la solution d'électrolyse.

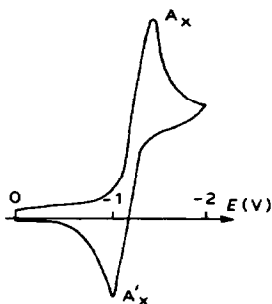


Fig. 10. Voltammogramme de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ dans le THF à -30°C . Potentiel initial 0 V; vitesse de balayage 100 mVs^{-1} .

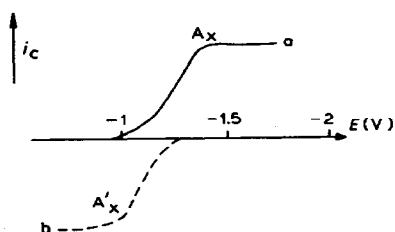


Fig. 11. Voltammogramme de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ à -30°C . Sur électrode tournante. a: dans le THF. b: après réduction à -1.2 V .

qui disparaît est remplacée par une vague A'_1 (-0.44 V) dont la hauteur est environ deux fois plus grande que celle de A'_x .

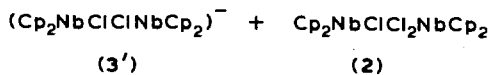
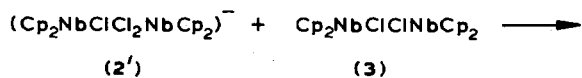
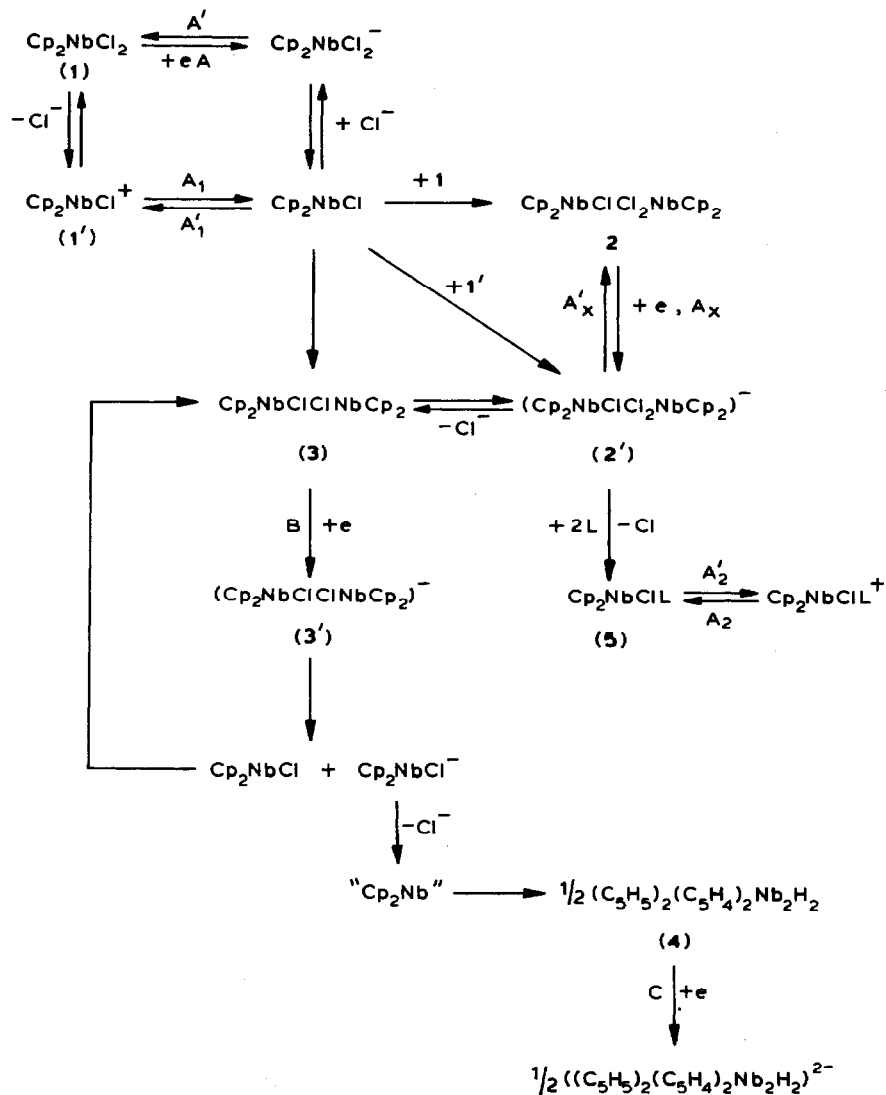
Discussion

L'ensemble des résultats précédents peut être interprété par le mécanisme général (Schéma 1).

Les études de voltammétrie montrent que la nature de l'espèce du niobium(III) que l'on met en évidence après réduction de Cp_2NbCl_2 [1] ne correspond pas à la simple fixation d'un électron. Elle dépend directement du solvant, du ligand et de la température. A température ambiante dans le THF pur on obtient une espèce réductible au potentiel du pic B (-1.62 V). En présence de ligand ou à basse température le complexe du niobium(III) n'est plus électroréductible.

Dans le dernier cas, à basse température, nous avons montré récemment que la réduction au potentiel de A conduisait à l'espèce anionique $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$ ($2'$). Plusieurs mécanismes ont été proposés [6]. Nous rappellerons simplement l'hypothèse la plus probable qui envisage un mécanisme ECC (éq. 2).

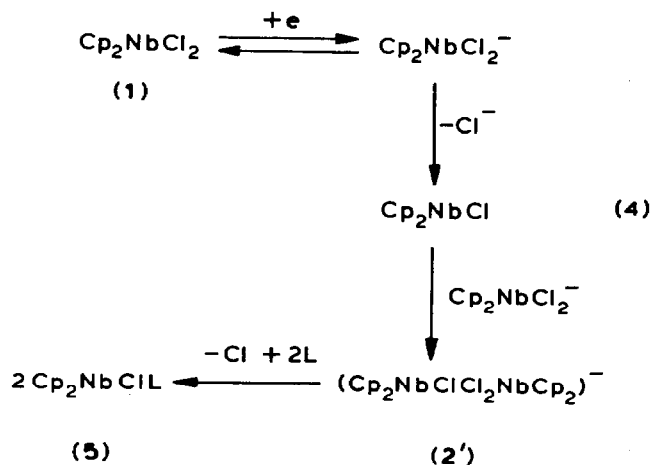
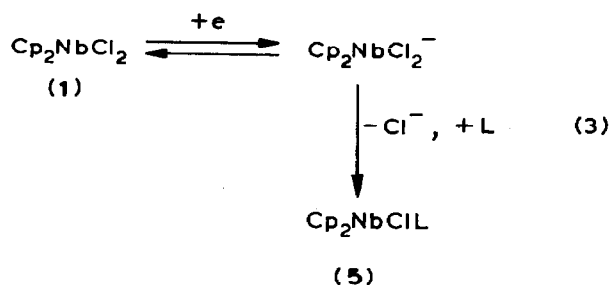
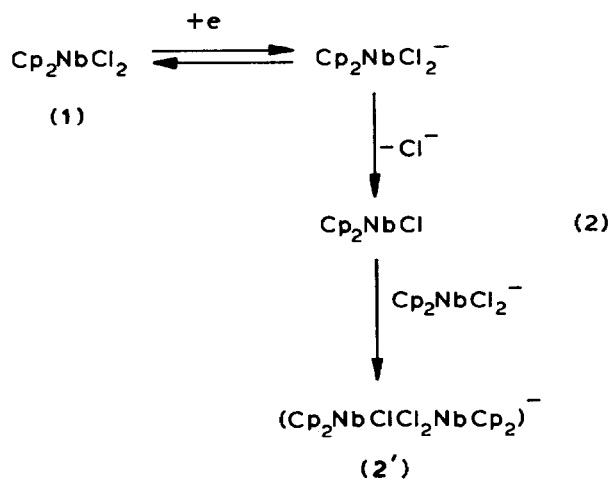
A température ambiante et en présence de ligands ($L = \text{phosphine}$ ou phosphite) la réduction conduit finalement au complexe du niobium(III) Cp_2NbCIL (5). Cependant la stabilité relative des différentes espèces impliquées dans les processus chimiques qui suivent l'étape de réduction dépend du ligand: ainsi en voltammétrie cyclique, en présence de TPP, on distingue nettement deux systèmes A/A' et A_2/A'_2 mais en présence de TMP il n'apparaît qu'un système irréversible. Cela conduit à envisager deux voies différentes pour aboutir à 5 .



SCHEMA 1. Mécanisme général de l'électro-réduction de Cp_2NbCl_2 .

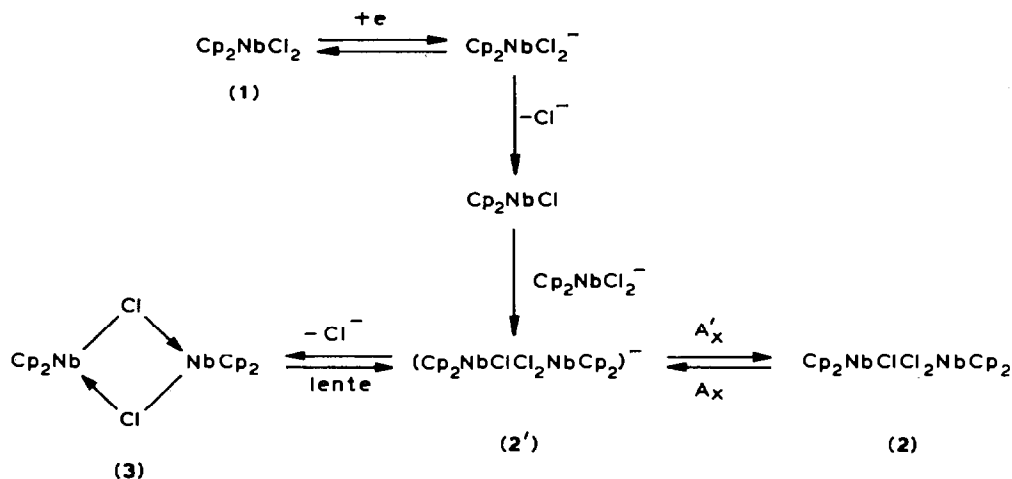
La première envisage la substitution directe de l'ion chlorure de $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^-$ par le ligand L (éq. 3).

La seconde correspond à une réaction de substitution à partir du dimère anionique 2' (éq. 4).



Cette dernière hypothèse est en accord avec la réactivité du dimère anionique 2' vis à vis du triméthylphosphite (voir résultats, paragraphe II).

A température ambiante, dans le THF seul, il faut tout d'abord justifier la nature de l'espèce qui se réduit ultérieurement en B. L'instabilité à cette température des



SCHEMA 2

espèces anioniques et la difficulté à réduire les espèces Cp_2NbCl nous amènent à les exclure et à envisager plutôt la formation du dimère neutre $\text{Cp}_2\text{NbClCINbCp}_2$ (3). Dans ce complexe l'atome de chlore porté par un atome de niobium joue le rôle de ligand L vis à vis de l'autre atome de niobium et l'environnement électronique de chaque métal est globalement égal à 18 électrons. On peut considérer que la densité électronique est moins importante que dans le cas des complexes Cp_2NbCl (L = phosphine, phosphite, THF) et ainsi justifier la réduction de 3 au potentiel du pic B.

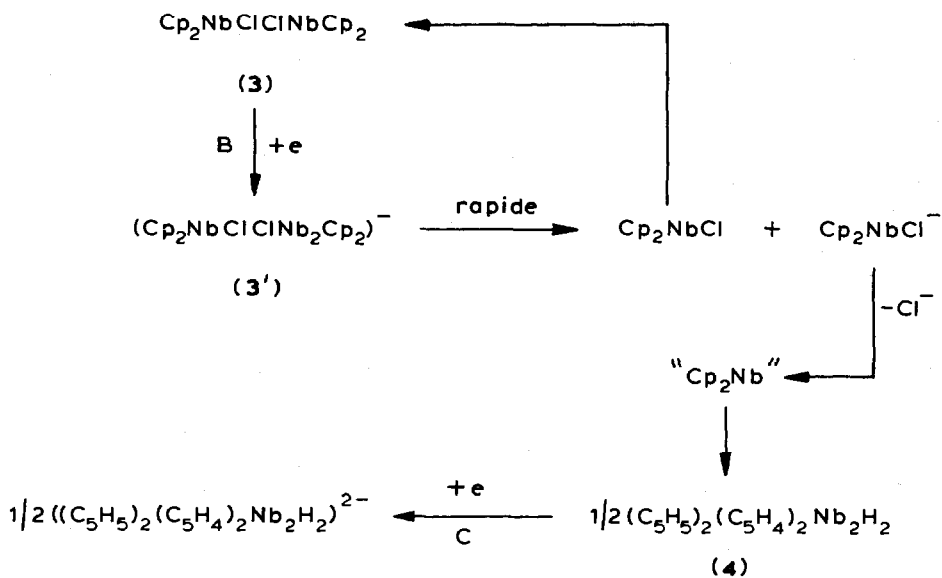
La genèse du dimère 3 doit être explicitée en tenant compte pour l'essentiel de deux facteurs: la présence, après électrolyse, des vagues A'_x et A'_1 et la possibilité d'obtenir les mêmes espèces à partir de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2^-$ (2') (Schéma 2).

La réduction ultérieure au potentiel de la vague B conduit au dihydrure $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}_2\text{H}_2$ (4). Il est raisonnable de penser que le niobocène " Cp_2Nb " est un intermédiaire entre 1 et 4. En effet la réduction chimique [7] de 1 à basse température conduit à " Cp_2Nb " qui se réarrange ensuite en 4. La formation du niobocène au départ du dimère $\text{Cp}_2\text{NbClCINbCp}_2$ (3) nécessite un processus biélectronique (1e par atome de niobium). Il est difficile d'envisager la fixation simultanée de deux électrons, un processus ECC semble plus probable (Schéma 3).

Les différents mécanismes d'électroréduction de Cp_2NbCl_2 (1) et $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ (2) que nous venons de préciser ont été établis en supposant que les produits formés $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$ (2'), $\text{Cp}_2\text{NbClCINbCp}_2$ (3) et Cp_2NbCl (5) ne se transformaient pas dans les conditions opératoires des électrolyses.

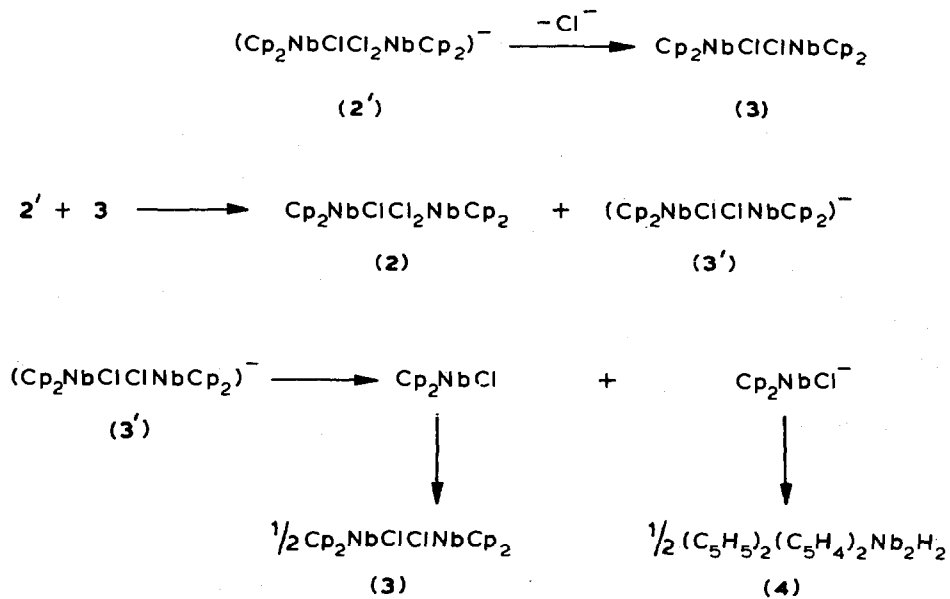
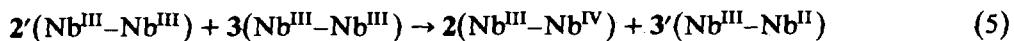
Nous avons néanmoins signalé que, à l'issue de chacune des électrolyses on observe une évolution plus ou moins rapide quand on abandonne la solution d'électrolyse.

(i) L'espèce $(\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2)^-$ (2'), stable à -30°C , évolue à température ambiante. On remarque la présence de $\text{Cp}_2\text{NbClCINbCp}_2$ (3) (vagues B et A'_1), la formation de $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ (2) (vague A_x) et également celle du dihydrure 4 (vague C). La formation de 2 ($\text{Nb}^{\text{III}}-\text{Nb}^{\text{IV}}$) à partir de 2' ($\text{Nb}^{\text{III}}-\text{Nb}^{\text{III}}$) indique qu'une réaction d'oxydation s'est produite. On peut envisager une réaction de



SCHEMA 3

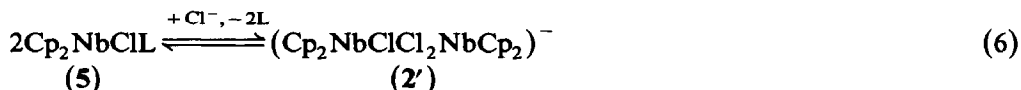
transfert électronique entre 2' et 3 (la réduction de 3 est irréversible et la différence de potentiels de réduction des deux espèces est d'environ 0.4 V). On obtient conjointement à 2 une espèce dimérique 3' ($\text{Nb}^{\text{III}}\text{-Nb}^{\text{II}}$) (éq. 5).



SCHEMA 4

Il est alors raisonnable d'envisager la formation, à partir de 3', de niobiocène préalablement au réarrangement en dihydrure 4 (Schéma 4).

(ii) En présence de TPP, l'évolution de la solution d'électrolyse s'accompagne également de la formation de 2. Le mécanisme précédent reste encore valable dès lors que 2' existe également en solution (vague A'x); l'équilibre entre 5 et 2' est d'ailleurs mis en évidence par l'addition d'ions chlorure dans la solution d'électrolyse qui évolue alors rapidement vers la formation de 2 (éq. 6).



(iii) On constate également une modification dans le milieu après électrolyse de Cp_2NbCl_2 (1) à température ambiante au potentiel de la vague A (-1.2 V). Le mécanisme proposé ci-dessus reste valable dès lors que 2' et 3 sont présents en solution. Il est clair que la réaction de transfert électronique entre 2' et 3 se produit dès le début de l'électrolyse. Elle conduit à $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ (2) qui se trouve être réductible dans les conditions de l'électrolyse alors que 3 ne l'est pas. L'apparition, en cours d'électrolyse, de 2 explique que le processus dépasse 1 F.

Nous étudions actuellement la réactivité des divers complexes de niobium(III) dans le domaine de l'activation de petites molécules. Ainsi, en présence de dioxyde de carbone, on observe une modification importante des courbes intensité-potentiel [10].

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte. Les solvants sont purifiés de la manière habituelle et conservés sous azote.

Cp_2NbCl_2 [11], $\text{Cp}_2\text{NbClCl}_2\text{NbCp}_2$ [5], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}_2\text{H}_2$ [7], $\text{Cp}_2\text{NbCl-TMP}$ [2] sont préparés selon les données de la littérature.

L'électrolyte support (Fluka) hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (0.2 M) est recristallisé trois fois dans l'éthanol puis séché sous vide à + 80°C pendant 24 h.

Les polarogrammes ont été enregistrés sur un polarographe à trois électrodes Tacussel-Tipol. Les courbes intensité-potentiel pour les études en voltammétrie cyclique ont été obtenues sur un oscilloscope Tectronix avec un potentiostat Tacussel PRT 30-0-1 et une unité polarographique UAP4.

Les électrolyses ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Amel 552 et la quantité d'électricité a été mesurée par un intégrateur Tacussel IG4. Les potentiels ont été déterminés par rapport à une électrode au calomel saturé aqueuse (ECS). Elle est séparée de la solution à analyser par une allonge frittée préalablement purgée puis remplie sous argon.

Les spectres IR ont été relevés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 580B en solution dans le tétrahydrofurane.

References

- 1 J.A. Labinger, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallics Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, Vol. 3, p. 559.
- 2 R. Serrano et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 33.

- 3 D.A. Lemenovskii, T.V. Baukova et V.P. Fedin, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) C14.
- 4 D.A. Lemenovskii et V.P. Fedin, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) C11.
- 5 A. Antinolo, M. Fajardo, A. Otero et P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 309.
- 6 A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 53.
- 7 D.A. Lemenovskii, V.P. Fedin, A.V. Aleksandrov, Yu L. Slovohtov et Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 257.
- 8 F.N. Tebbe et G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3793.
- 9 A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, V.P. Fedin et D.A. Lemenovskii, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 245 (1979) 609.
- 10 A. Fakhr et Y. Mugnier en préparation.
- 11 R. Broussier, H. Normant et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 337.
- 12 L. Koch, A. Fakhr, Y. Mugnier, L. Roullier, C. Moïse et E. Laviron, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, sous presse.