

Journal of Organometallic Chemistry, 218 (1981) 201–209
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES DE LA FERROTÉTAPHÉNYLPORPHYRINE AVEC DES HALOGENOALKYLCARBENES: $\text{Fe}[\text{TPP}][\text{C}(\text{X})\text{R}]$

PHILIPPE GUERIN, JEAN-PAUL BATTIONI, JEAN-CLAUDE CHOTTARD et
DANIEL MANSUY *

*Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au C.N.R.S., 24, rue Lhomond,
75 231 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 6 mars 1981)

Summary

Stable carbeneiron(II) complexes with halocarbenes having an alkyl group (CH_3 or $\text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$) have been isolated and their structures established by ^1H and ^{13}C NMR, IR and mass spectroscopy. Their ability to coordinate ligands such as alcohols or pyridine in the *trans* position to the carbene group is very much smaller than those of other ferroporphyrin carbene complexes. ^{13}C NMR signals of their carbenic carbons appear at very low field (≈ 310 ppm). These differences can be interpreted by taking into account the more electrophilic nature of the carbenic carbon.

Résumé

Des complexes carbéniques stables de la ferrotétraphénylporphyrine, $\text{Fe}(\text{TPP})$, avec un halogénocarbène portant un substituant alkyle CH_3 ou $\text{C}(\text{OH})\text{R}'\text{R}''$ ont été isolés et caractérisés en spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , IR et de masse. Ils présentent une capacité de fixer des ligands comme les alcools ou la pyridine, en position *trans* du carbène, considérablement plus faible que les complexes carbéniques de ferroporphyrines précédemment décrits. Les valeurs des déplacements chimiques en RMN ^{13}C des carbones carbéniques sont, par contre, beaucoup plus élevées (≈ 310 ppm). Ces différences ont été interprétées en tenant compte du caractère plus électrophile de leur carbone carbénique.

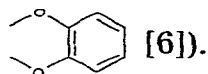
Introduction

La réduction de composés polyhalogénés par les ferroporphyrines, en présence d'un réducteur en excès, conduit à divers complexes carbéniques de ces ferroporphyrines [1]. La stœchiométrie de cette réaction correspond à l'équation 1.



(P = porphyrine, X = halogène)

Cette méthode a permis l'isolement de complexes du fer(II) ayant comme ligand axial des dihalogénocarbènes (R = R' = Cl [2] ou Br; R = F, R' = Cl ou Br [1]), des halogénocarbènes porteurs d'un groupement électroattracteur (R = Cl, R' = CN ou COOC₂H₅ [3]) ou électrodonneur (R = Cl, R' = SR'' [4] ou R' = SeR'' [5]), et des carbènes liés à deux groupes électrodonneurs (R, R' =



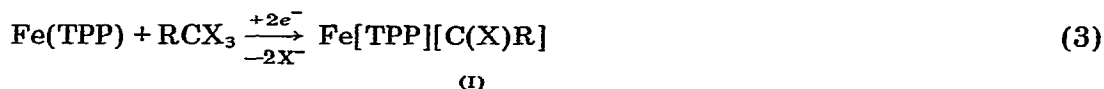
Un seul complexe d'un métal de transition porteur d'un ligand carbénique avec R = halogène, R' = alkyle ou aryle a été décrit, très récemment, dans la littérature: Os[Cl]₂[CO][P(C₆H₅)₃]₂[C(Cl)-*p*-CH₃C₆H₄] [7]. Un tel complexe se forme vraisemblablement, mais seulement de façon intermédiaire, dans la réaction du bis(*p*-chlorophényl)-1,1 trichloro-2,2,2 éthane (DDT) avec les ferroporphyrines, l'élimination d'acide chlorhydrique conduisant rapidement à un complexe vinyldène carbénique très stable [8] (éq. 2).



Dans cet article, nous décrivons la préparation de complexes carbéniques du type Fe[porphyrine][C(X)R] avec X = Cl ou Br et R = CH₃ ou C(OH)R¹R² et comparons certaines propriétés de la liaison fer-carbène de ces complexes avec celles des complexes carbéniques de ferroporphyrines précédemment décrits.

Résultats et discussion

Les différents complexes carbéniques ont été obtenus par réaction, en l'absence stricte d'oxygène, d'un composé polyhalogéné (RCX₃) avec la ferrotétraphénylporphyrine, Fe(TPP), en solution dans le benzène, en présence d'une solution aqueuse de dithionite de sodium utilisé comme agent réducteur en excès.



(Ia: X = Cl, R = CH₃; Ib: X = Cl, R = CH₂OH; Ic: X = Br, R = CH₂OH; Id = X = Cl, R = CH(OH)CH₃; Ie: X = Cl, R = CH(OH)C₆H₅; If: X = Cl, R = C(OH)(CH₃)₂)

L'avancement de la réaction est suivie en spectroscopie visible après prélèvement d'un échantillon qui est dilué dans du benzène désoxygéné. Les composés I, isolés à l'état solide par précipitation ou lyophilisation en l'absence d'oxygène, sont des complexes du fer(II) à spin faible (*S* = 0), comme l'indiquent l'allure et les déplacements chimiques des signaux des protons et des carbones de la porphyrine en RMN ¹H et ¹³C (voir partie expérimentale); ces déplacements chimiques sont très proches de ceux des complexes carbéniques de ferroporphyrines déjà décrits [1–5]. La réaction est totale à 20°C après environ 1 h et les com-

plexes cristallisés I sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 70%, à l'exception du complexe If qui n'a pu être isolé qu'avec des faibles rendements (~15%).

Les données caractéristiques des complexes carbéniques ainsi obtenus sont rassemblées dans le Tableau 1; elles permettent d'établir la structure de ces produits. Les analyses élémentaires des complexes sont en accord avec leur formule brute $\text{Fe}[\text{TPP}][\text{C}(\text{X})\text{R}]$. Le spectre de masse (70 eV, 250°C) du complexe Ib présente le pic moléculaire attendu sous forme d'un massif isotopique correspondant à la présence d'un chlore, $m/e = 746$ (pour ^{35}Cl). Il présente de plus les pics correspondant à $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{Cl})]^+$, $m/e = 703$ et $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$, $m/e = 668$. Dans la plupart des cas (complexes Ia, Id, Ie et If), la liaison fer-carbène est instable dans les conditions de l'étude (70 eV, 250°C), et l'on observe uniquement les pics des produits de décomposition à $m/e = 703$ et 668 ($m/e = 747$ pour le complexe Ic correspondant à $[\text{Fe}(\text{TPP})(\text{Br})]^+$).

La structure des complexes Ia-If, que l'on peut attendre d'après l'éq. 3, et en particulier celle de leur ligand carbénique, se déduit aussi de la présence en RMN ^1H et ^{13}C des signaux spécifiques à ces ligands. Dans le Tableau 1, sont comparés les déplacements chimiques des protons ou des carbones des ligands $\text{C}(\text{X})\text{R}$ et de leur précurseur RCX_3 . Dans tous les cas, de forts blindages sont observés pour les déplacements chimiques des protons du ligand $\text{C}(\text{X})\text{R}$; ceci s'explique par le fait que ces protons sont à proximité du plan de la porphyrine qui présente un fort courant de cycle. Ainsi pour le complexe Ie, la variation $\Delta\delta$ entre les déplacements chimiques des protons du ligand $\text{C}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ et de ceux de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ est de 4.0 ppm pour OH, 4.2 ppm pour CH, 3.5 ppm pour les hydrogènes *ortho* et 0.5 ppm pour les hydrogènes *mé*ta et *para* du substituant phényle. Les variations correspondantes des $\Delta\delta$ de ^{13}C sont beaucoup plus faibles, sauf pour le carbone carbénique qui présente des valeurs de déplacements chimiques, par rapport au TMS, très élevées: $\delta = 312, 303$ et 302 ppm, respectivement pour les complexes Ib, Id et Ie.

La stabilité des complexes I vis-à-vis de l'oxygène, dépend de la nature des substituants du carbone carbénique: en solution benzénique aérée, les complexes Ib, Ic et If sont immédiatement oxydés de façon irréversible en un mélange de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Br})$ et de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})]_2\text{O}$. Le temps de demi-réaction de ces complexes avec l'oxygène est inférieur à 2 min. Le complexe Ia est légèrement plus stable puisque son temps de demi-réaction avec l'oxygène est voisin de 10 min; lorsque le ligand porte une fonction alcool secondaire (complexes Id et Ie), la stabilité est beaucoup plus importante; le temps de demi-réaction de ces complexes avec l'oxygène dans le benzène aéré est de l'ordre de 2 h.

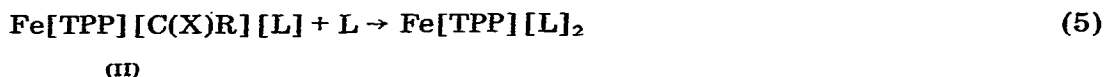
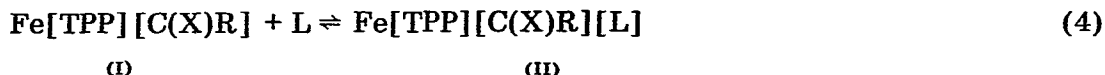
Lorsqu'on ajoute aux complexes carbéniques pentacoordinés du type $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$, en solution, un composé L capable de se coordonner au fer, on observe en spectroscopie électronique l'établissement immédiat d'un équilibre de formation des complexes hexacoordinés correspondants (eq. 4). Les spectres visibles des complexes carbéniques hexacoordinés du type II présentent en effet des bandes très déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux complexes pentacoordinés I [1]. Dans le cas d'un ligand L nucléophile comme la pyridine, la coordination de L en position *trans* du ligand carbénique est suivie d'une réaction irréversible de déplacement de celui-ci avec formation du complexe $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{L})_2$ (eq. 5).

TABLEAU 1
CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES CARBENIQUES: $\text{Fe}[\text{TPP}][\text{C}(\text{X})\text{R}]$

	Masse m/e	RMN ^1H δ ^b	RMN ^{13}C δ ^b	UV-Visible $\lambda(\epsilon)$ ^c	$t_{1/2}(\text{O}_2)$ ^d	Analyse élémentaire (trouvée (calculée)(%))			
						C	H	N	Cl
Ia	703 668	-2.03 (s, 3 H)	^e	411 (1.7×10^5) 522 (1.3×10^4)	10	75.35 (75.56)	4.32 (4.24)	7.64 (7.66)	4.47 (4.86)
CH ₃ CCl ₃		+2.70 (s, 3 H)							
Ib	748 746 703 668	+0.05 (d, 7 Hz, 1 H) -1.28 (d, 7 Hz, 2 H)	302.7 C(Cl)R	412 (1.6×10^5) 522 (1.4×10^4) 545 (ep)	2	75.06 (74.87)	4.47 (4.32)	7.19 (7.13)	4.47 (4.52) f, g
CCl ₃ CH ₂ OH		+3.96 (s, 1 H) +4.13 (s, 2 H)							
Ic	749 747 668	+1.36 (m, 1 H) -1.33 (d, 2 H)	^e	410 (1.4×10^5) 521 (1.2×10^4) 546 (ep)	2	70.99 (71.39)	4.00 (4.19)	7.08 (6.55)	f, h
CB ₃ CH ₂ OH		+3.50 (t, 9 Hz, 1 H) +4.26 (d, 9 Hz, 2 H)							
Id	703 668	-0.13 (d, 9 Hz, 3 H) -1.00 (d, 9 Hz, 3 H) -0.41 (m, 1 H)	312.0 C(Cl)R 80.9 CH(OH) 12.7 CH ₃	410 (1.8×10^5) 523 (1.3×10^4)	120	73.95 (74.21)	4.45 (4.34)	7.32 (7.36)	4.58 (4.67)

$\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_3$		+3.15 (d, J 9 Hz, 1 H) +4.35 (m, 1 H) +1.66 (d, J 9 Hz, 3 H)	104.1 CCl_3 79.3 CH(OH) 17.9 CH_3			
Ie	703 668	-0.85 (d, J 7 Hz, 1 H) +0.85 (d, J 7 Hz, 1 H) +4.80 (m, 2 H) +6.50 (m, 3 H)	303.0 C(Cl)R 83.3 CH(OH) 123.8; 126.2 132.1; 141.3	410 (1.7×10^5) 524 (1.4×10^4) 545 (ep)	120	75.53 (75.91) 4.49 (4.26) 6.68 (6.81) 4.15 (4.32)
$\text{CCl}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_5$		+3.41 (d, J 7 Hz, 1 H) +5.00 (d, J 7 Hz, 1 H) +7.33 (m, 2 H) +7.10 (m, 2 H)	102.8 CCl_3 84.2 CH(OH) 127.5; 128.9 129.2; 134.5 C_6H_5			
If	703 668	-3.03 (s, 1 H) -1.10 (s, 6 H)	e	412 (1.7×10^5) 523 (1.4×10^4) 546 (ep)	2	e
$\text{CCl}_3\text{COH(CH}_3)_2$		+2.5 (s, 1 H) +1.6 (s, 6 H)				

a 70 eV, 250°C. b En solution dans DCCl_3 , 25°C, δ (ppm/TMS). c En solution benzénique, λ en nm. d En solution benzénique, temps de demi-réaction à l'oxygène exprimé en minute. e Produit trop instable pour effectuer la mesure. f Le benzène n'a pas pu être éliminé complètement même après 24 h sous 10^{-2} mmHg. g Avec 0.5 C_6H_6 . h Avec 0.8 C_6H_6 .



L'addition de ligands faibles comme les alcools et le diméthylformamide aux complexes I ne conduit qu'à l'établissement de l'équilibre 4, la constante de formation des complexes II étant faible (entre 0.1 et 0.5 l mol⁻¹). L'addition d'un grand excès de pyridine aux complexes I conduit dans tous les cas à la formation de Fe(TPP)(pyridine)₂. Par contre, l'addition de 1 à 10 équivalents de pyridine aux complexes Id et Ie (10⁻⁵ mol l⁻¹ dans le benzène) ne conduit à aucune variation du spectre électronique, indiquant l'absence de coordination de la pyridine avec l'atome de fer de ces complexes, dans ces conditions. De même, l'addition d'un équivalent de pyridine aux complexes Ib, Ic et If ne se traduit par aucune complexation de ce ligand. Les additions ultérieures de pyridine à ces complexes conduisent le plus souvent à leur oxydation irréversible en Fe^{III}(TPP)(Cl) ou Fe^{III}(TPP)(Br): ceci est dû à la très grande réactivité de ces complexes vis-à-vis de l'oxygène (vide supra) vraisemblablement introduit même en très petites quantités lors des additions de pyridine.

Le complexe Ia ne conduit lui non plus à aucune formation de complexe hexacoordiné II en présence de quelques équivalents de pyridine. Dans ce cas, on observe en spectroscopie électronique la formation d'une nouvelle entité présentant trois maxima à 434, 538 et 573 nm. Cette entité évolue lentement par la suite (1 h) pour donner l'hémochrome Fe(TPP)(pyridine)₂. Ce résultat est à rapprocher de la mise en évidence d'une espèce intermédiaire présentant des caractéristiques spectrales analogues (λ_{max} 440, 543 et 576 nm) lors de la transformation du complexe vinylidène carbénique Fe[TPP][C=C(*p*-ClC₆H₄)₂] en solution dans la pyridine, en hémochrome Fe(TPP)(pyridine)₂ [9].

Les complexes carbéniques I présentent globalement des caractéristiques spectrales et un comportement chimique analogues aux complexes carbéniques de ferroporphyrines précédemment décrits [1-5]. Deux différences quantitatives importantes apparaissent toutefois entre les complexes I d'une part et les complexes du type Fe(TPP)(CXR) avec X = Cl et R = Cl, Br, F, CN ou COOC₂H₅ d'autre part. La première concerne le déplacement chimique en RMN ¹³C du carbone carbénique: pour les complexes Ib, Id, Ie, ces déplacements chimiques se situent entre 302 et 312 ppm, soit une variation vers les champs faibles d'environ 100 ppm par rapport aux valeurs observées pour les complexes du type Fe(TPP)(CCl₂) (Tableau 2). Ceci pourrait s'interpréter en admettant une liaison en retour du fer vers le ligand carbénique plus forte dans le cas des carbènes portant des substituants électroattracteurs (cas où R = Cl, CN ou COOEt). Dans le cas où R = alkyle, la liaison en retour serait plus faible, le groupement alkyle étant susceptible de stabiliser un cation en α et de favoriser la forme mésomère c.

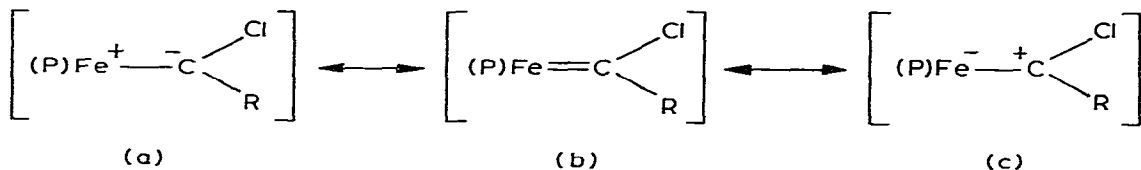


TABLEAU 2

VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES CARBONES CARBÉNIQUES DES COMPLEXES $\text{Fe}[\text{TPP}][\text{C}(\text{Cl})\text{R}]$ (δ , ppm par rapport au TMS)

R	δ
CN	210.0
Cl	224.7
COOC_2H_5	234.0
CH_2OH	302.7
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOH}$	303.0
$(\text{CH}_3)\text{CHOH}$	312.0

La charge effective portée par le carbone carbénique n'est pas le seul facteur déterminant le déplacement chimique du ^{13}C . Toutefois, les complexes dont les $\delta(^{13}\text{C})$ du carbone carbénique sont comparés (Tableau 2), sont tous des complexes diamagnétiques du fer qui ne diffèrent que par la nature d'un substituant du carbone carbénique. En l'absence de données pour une étude détaillée de ces déplacements chimiques, on peut remarquer que la forte augmentation du $\delta(^{13}\text{C})$ du carbone carbénique des complexes I (100 ppm par rapport aux complexes de type $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$) irait dans le sens d'une liaison en retour plus faible et d'une importance accrue de la forme mésomère *c*. Cette représentation très simplifiée de la liaison fer-carbone permet d'interpréter aussi la très grande différence d'affinité, vis-à-vis des ligands, des complexes I d'une part, et des complexes du type $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ d'autre part. Ainsi, les constantes d'affinité des premiers pour les alcools ($K_4 = 0.1\text{--}0.5 \text{ l mol}^{-1}$) sont déjà environ dix fois plus faibles que celles des seconds ($K_4 = 1\text{--}10 \text{ l mol}^{-1}$) [1-5]. La différence d'affinité pour la pyridine est beaucoup plus marquée puisque l'addition de 5 équivalents de pyridine aux complexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$, $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CFCl})$ et $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CBr}_2)$, $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ dans le benzène, conduit à la formation complète des complexes hexacoordinés correspondants ($K_4 = 3500, 14\,000$ et 1600 l mol^{-1}), alors qu'elle ne conduit à aucune formation appréciable de complexes hexacoordinés dans le cas des complexes I.

Il est en effet logique que les complexes du type $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$, s'ils possèdent un fer plus appauvri en électrons que les complexes I, du fait d'une importante liaison en retour vers le ligand carbénique, présentent une affinité plus forte pour des ligands principalement σ -donneurs comme les alcools ou la pyridine.

La méthode de préparation de complexes carbéniques de ferroporphyrines, schématisée par l'éq. 1, permet donc d'accéder à des complexes stables comportant un halogénoalkylcarbène. Un seul complexe de ce type est décrit dans la littérature: il a été récemment préparé par réaction du chlore sur le complexe carbynique $\text{Os}[\text{Cl}][\text{CO}][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{C-}p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4]$. La méthode décrite dans le présent article est une voie d'accès simple, générale et à rendements le plus souvent élevés des complexes de carbènes $\text{C}(\text{X})\text{R}$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br et des groupes R alkyle très divers. Ces complexes se différencient des complexes carbéniques de ferroporphyrines déjà décrits par un caractère électropositif plus marqué du carbone carbénique et une affinité beaucoup plus faible du fer pour divers ligands.

Partie expérimentale

A. Préparation et étude des complexes

La chloroferri-tétraphénylporphyrine est préparée selon les méthodes décrites dans la littérature [10,11]. CCl_3CH_3 , $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_3$, $\text{CCl}_3\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sont des produits commerciaux (Aldrich et Prolabo). $\text{CCl}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_5$ est préparé à partir du chloral anhydre dissous dans le benzène en présence de AlCl_3 selon la méthode décrite par Dinesmann [12]. Tous les solvants sont longuement dégazés sous argon avant leur utilisation.

Le complexe Ia, par exemple, est préparé en milieu anaérobie de la façon suivante: 50 ml de benzène contenant 350 mg de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ (5.0×10^{-4} mole) sont vigoureusement agités avec une solution aqueuse de dithionite de sodium (2 g dans 25 ml). Lorsque la réduction est totale, on introduit, en 1 h, 2 ml d'une solution de trichloro-1,1,1-éthane (1.5×10^{-3} mole) dans le benzène. En fin de réaction (30 min après la dernière addition), la solution benzénique est transférée dans un autre appareil en pyrex après filtration sur fritté et rinçage avec de l'eau distillée. Ensuite le benzène est évaporé sous un fort courant d'argon et le complexe Ia, précipité par addition de pentane, est recueilli sur une plaque frittée, toujours sous argon, puis séché. Le complexe, très peu soluble, est redissous dans le chloroforme, la solution est filtrée et le composé Ia est récupéré par précipitation dans le pentane. Les autres complexes I sont préparés de façon analogue. Le complexe Ie étant très soluble, même dans des solvants tels que le pentane ou le cyclohexane, sa solution benzénique est lyophilisée.

L'introduction des composés polyhalogénés peut se faire en une seule fois dans le cas de la préparation des complexes Ib, Ic, Id, Ie et If. Tous les produits cristallisés sont séchés sous vide à 40°C (10^{-2} mmHg) pendant 5 h. Les coefficients d'extinction molaire des spectres électroniques des complexes carbéniques ont été mesurés après transformation, par la pyridine en large excès, en complexe dipyridine hémochrome, $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{Pyridine})_2$.

B. Résonance magnétique nucléaire ^{13}C et ^1H

La RMN ^1H et ^{13}C des complexes I est effectuée en tubes scellés sous vide. Le solvant est toujours CDCl_3 (λ en ppm par rapport au TMS). Les spectres RMN ^{13}C du complexe Ic ont été enregistrés avec une largeur spectrale de 9000 Hz, un nombre d'accumulations de 9200 et un temps d'accumulation de 5 sec, sur un appareil Bruker FT 80. Le spectre a été refait, pour confirmation, avec une largeur spectrale de 6000 Hz, un nombre d'accumulations de 95 000 et un temps d'accumulation de 0.2 sec sur un appareil Bruker FT 90; nous avons ajouté à la solution de l'acétylacétonate de chrome (III) 0.05 mol l^{-1} afin de diminuer le temps de relaxation T_1 des différents carbones. Pour lever toute ambiguïté quant au déplacement chimique du carbone carbénique, deux enregistrements ont été réalisés en modifiant la fréquence initiale de balayage; dans les deux cas on retrouve δ 312 ppm.

Les spectres RMN ^{13}C des complexes Ib et Ie ont été enregistrés, avec addition d'acétylacétonate de chrome (III), dans les mêmes conditions que pour le complexe Ic.

Les déplacements chimiques des différents carbones de la porphyrine sont les suivants:

Complexe Ib:	120.2, 125.5, 126.9, 131.0, 132.1, 140.1, 144.4
Complexe Ic:	126.1, 130.8, 131.9, 139.9, 140.8, 144.2, 150.5
Complexe Id:	120.2, 125.5, 126.3, 131.2, 132.1, 140.1, (144.4 et 144.6)
Complexe Ie:	120.7, 125.7, 126.7, 131.6, 132.4, 140.4, 144.8

En RMN ^1H les signaux des protons de la porphyrine correspondent aux déplacements chimiques suivants:

	δ (pyrrole) (8 H) (s)	δ (o-phényl) (8 H) (m)	δ (m- et p-phényl) (12 H) (m)
Complexe Ia	8.60	8.05	7.78
Complexe Ib	8.72	8.08	7.73
Complexe Ic	8.66	8.06	7.66
Complexe Id	8.68	8.05	7.72
Complexe Ie	8.72	8.05	7.72
Complexe If	8.73	8.01	7.66

Remerciements

Nous remercions le Docteur Maryvonne Brigodiot (Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour ses conseils et son assistance technique quant à la réalisation des spectres de RMN ^{13}C des complexes carbéniques.

References

- 1 D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.*, **52** (1980) 681.
- 2 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, Ph. Guerin, P. Morliere, D. Brault et M. Rougée, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 648.
- 3 D. Mansuy, Ph. Guerin et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 195.
- 4 D. Mansuy, J.P. Battioni et J.C. Chottard, *Communication orale au XXIème congrès international de chimie de coordination Juillet 1980 Toulouse (France)*.
- 5 J.P. Battioni, D. Mansuy and J.C. Chottard, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 791.
- 6 D. Mansuy, J.P. Battioni, J.C. Chottard et V. Ullrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3973.
- 7 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper et L.J. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6571.
- 8 D. Mansuy, M. Lange et J.C. Chottard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3213.
- 9 M. Lange, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1978.
- 10 G.H. Barnett, M.F. Hudson et K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1975) 1401.
- 11 E.H. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava et A. Chatterjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3162
- 12 A. Dinesmann, C.R. Acad. Sci. Paris, **161** (1905) 201.