

APORTACIÓ DE LA QUÍMICA ORGÀNICA A L'ESTUDI  
DELS COMPOSTOS INORGÀNICS:  
INTRODUCCIÓ DE LLIGANDS GERMANILATS  
EN COMPLEXOS DE METALLS DE TRANSICIÓ\*

per

*ERNEST COLOMER*

Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique  
Laboratoire des Organométalliques.  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
34060-Montpellier-Cédex (França).

1. INTRODUCCIÓ

L'estudi de la química molecular dels metalls de transició ha estat, tradicionalment i majoritària, efectuat per químics inorgànics. A l'estat francès, però, la mateixa tradició ha volgut que els químics inorgànics s'interessin sobretot en l'estat sòlid i el buit deixat l'han ocupat químics orgànics de formació. Aquest estat de fet és probablement la causa de l'originalitat d'aquesta escola francesa de química de coordinació: un químic orgànic no aborda els problemes de la mateixa manera que un inorgànic.

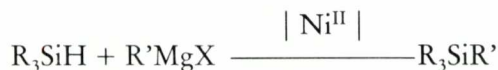
El químic orgànic, o el seu entorn, disposa, per exemple, de lligands orgànics de síntesi difícil que no estan a l'abast de l'inorgànic. Per altra banda, certs conceptes, són més corrents en química orgànica com l'activitat òptica, o polaritzen més al químic orgànic, com la reactivitat dels complexos o llur aplicació a la síntesi en tant que catalitzadors.

Això explica per què, en moltes ocasions, els orgànics i els inorgànics han estat en competició aparent sobre el mateix tema, però de fet s'han complementat perfectament, cadascú abordant el problema des del seu propi punt de vista.

El treball que es descriu en aquest seminari té l'origen següent: quan vaig arribar al Laboratoire des Organométalliques a Montpellier (dirigit pel

\* Aquest article correspon a la conferència organitzada per la Secció de Química de la SCCFQM el dia 26 d'abril de 1984.

Professor Robert Corriu) vaig encarregar-me d'estudiar el mecanisme de la substitució de triorganosilans per reactius de Grignard catalitzada per complexos de  $Ni^{II}$ <sup>1,2</sup>:



R = radical orgànic, R' = CH<sub>3</sub>, Ph, PhCH<sub>2</sub>

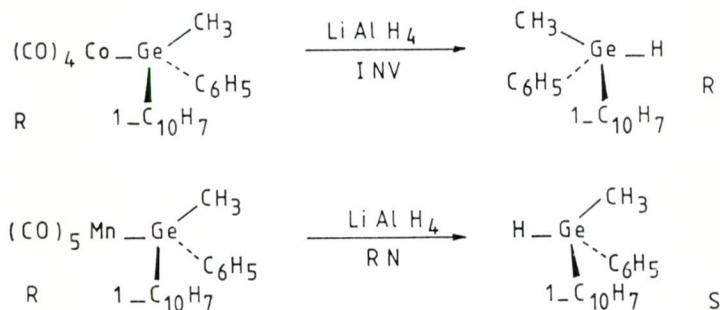
(els magnesiàns son inactius sense catalitzador respecte a l'enllaç Si-H).

La nostra primera idea fou que l'entitat reactiva era un complex amb enllaç sigma Ni-R' o Ni-Si, i preparàrem una sèrie de complexos d'aquest tipus. Si bé aquests complexos estan implicats en el cicle catalític<sup>3</sup>, no són les entitats veritablement reactives.

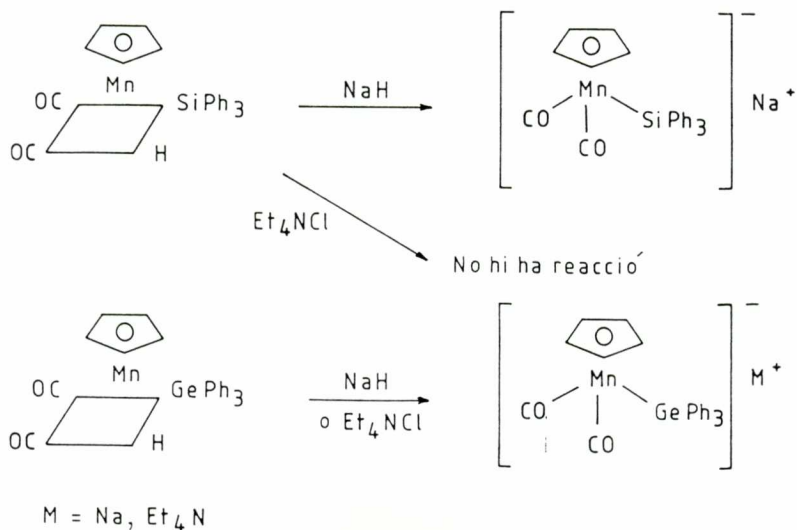
En aquest punt ens trobàrem que havíem adquirit un *savoir faire* que ens dolia oblidar per a tornar a fer química purament orgànica i com teníem a les nostres mans una sèrie de complexos amb enllaços sigma Ni-Si començàrem a estudiar-los amb dos objectius: 1<sup>er</sup>) com un metall de transició modifica la reactivitat dels compostos del silici (i en general d'un metall del grup IV<sub>B</sub>), 2<sup>on</sup>) l'efecte invers, és a dir, com un lligand amb un metall del grup IV<sub>B</sub> altera el comportament d'un complex de metall de transició. Aquests objectius estan il·lustrats per dos exemples (esquemes 1 i 2). L'explicació dels fets esmentats ha estat ja publicada<sup>4-5</sup>.

Aquest programa va demanar un estudi ampli del mètodes de formació d'enllaços sigma entre metalls de transició i del grup IV<sub>B</sub>.

### ESQUEMA 1



## ESQUEMA 2



## 2. MÈTODES PREPARATIUS

Moltes han estat les reaccions utilitzades amb èxit per a la síntesi de compostos amb enllaços sigma entre metalls de transició i del grup IV<sub>B</sub>. Cap d'elles, però, és d'aplicabilitat general i el problema és encara més complex en el cas de compostos òpticament actius, ja que:

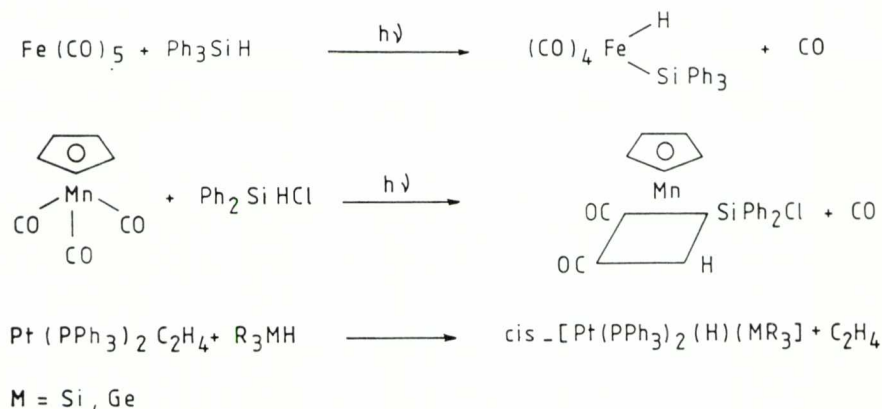
- no totes les funcions es poden abastar fàcilment, en particular Si-Br i Ge-Br.
- alguns compostos es racemitzen en solució.
- en el transcurs de la reacció pot haver-hi racemització.

2.1. Reaccions amb hidrurs de metalls IV<sub>B</sub>

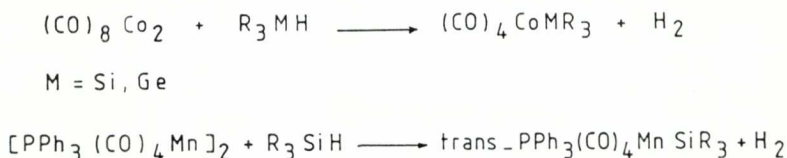
Aquestes reaccions s'han estudiat àmpliament amb hidrogenosilans i metalls de la primera transició<sup>7, 8</sup>. L'esquema 3 mostra uns exemples que impliquen l'addició oxidant de l'enllaç Si-H a un metall de transició amb eliminació d'un lligand neutre.

Un altre tipus de reacció, emparentat amb aquest darrer, és l'addició oxidant d'un enllaç M<sub>IV<sub>B</sub></sub>-H seguida d'eliminació d'una molècula neutra (H<sub>2</sub>) (esquema 4)<sup>6, 9, 10</sup>.

## ESQUEMA 3



## ESQUEMA 4



En el cas de compostos òpticament actius de silici o germani, ambdós processos tenen lloc amb retenció de configuració, tal com s'ha mostrat en diversos exemples<sup>4, 1</sup>.

2.2. *Substitucions nucleofíliques*

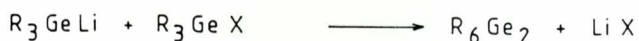
Els anions dels metalls de transició s'han utilitzat àmpliament en la síntesi de complexos amb enllaços sigma metall de transició-metall IV<sub>B</sub> (esquema 5). Tanmateix, en la preparació de complexos òpticament actius, dues importants limitacions en fan un mètode poc útil ja que fan sols l'anió  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]^-$  pot substituir els clorosilans, i els clorogermans òpticament actius es racemitzen en solució<sup>12, 13, 14</sup>.

La reacció inversa i complementària de l'anterior és el desplaçament d'un halogenur de metall de transició per un anió del grup IV (esquema 6). Aquesta reacció queda limitada d'una part als complexos de níquel i en el cas

## ESQUEMA 5



## ESQUEMA 6

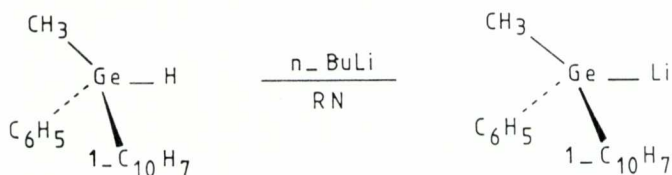
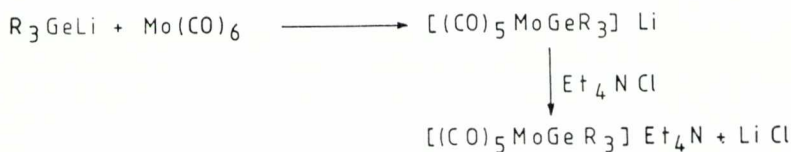


de compostos òpticament actius, al germani<sup>15, 16</sup>. En efecte, l'intercanvi halogen-metall és preponderant en la majoria de cassos i sols els anions òpticament actius del germani són d'un abast fàcil<sup>17</sup>.

### 2.3. Desplaçament de lligands carbonils per anions de metalls del grup IV<sub>B</sub>

Si bé la reacció anterior sembla obrir poques perspectives, els anions del grup IV (especialment el germani) són molt eficaços per a desplaçar lligands carbonils en complexos de metalls de transició. A l'esquema 7 es pot veure l'acció d'un triorganogermil·liti que desplaça un lligand CO donant

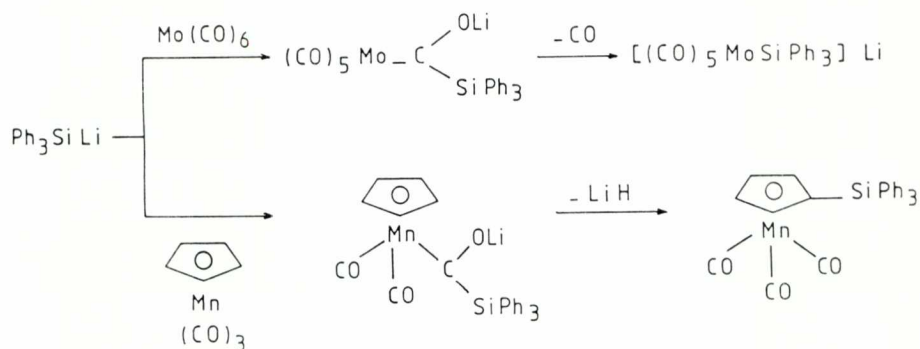
## ESQUEMA 7



una sal de liti. El catió s'intercanvia fàcilment per un altre de més voluminós; així es poden aïllar fàcilment les sals de tetraetilamoni<sup>16</sup>.

L'esquema 8 mostra el mecanisme proposat per a aquest tipus de substitució; es tracta d'un atac nucleòfil sobre un lligand carbonil, seguit d'una eliminació de CO i migració del metall IV<sub>B</sub> cap al metall de transició. En efecte, treballant a baixa temperatura, Fischer i col. han aconseguit aïllar el complex carbènic intermediari.<sup>18</sup> Cal remarcar, tanmateix, que el complex carbènic no evoluciona sempre de la mateixa manera, així l'anió del silici sobre el ciclopentadieniltricarbonilmanganès (cimantrè) condueix a una migració sobre el cycle amb eliminació de LiH.

## ESQUEMA 8

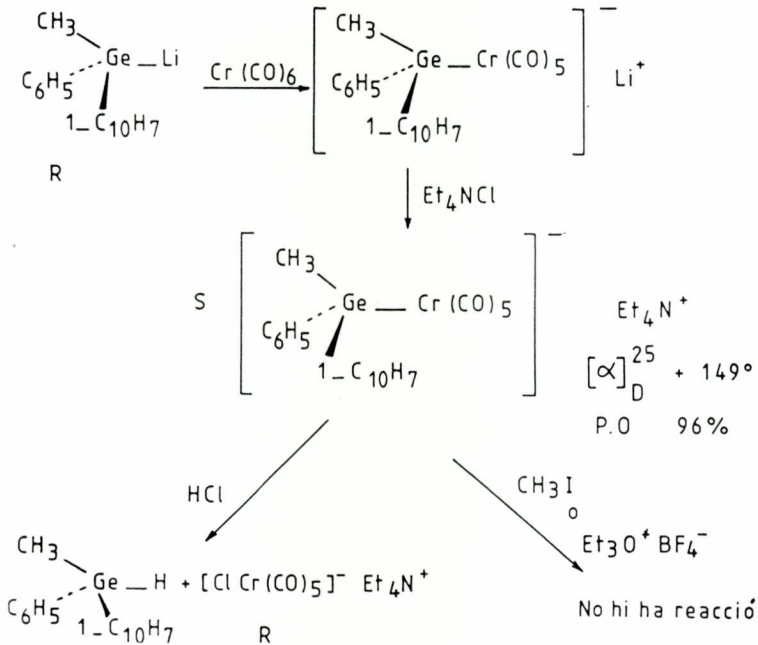


Altres exemples d'utilitzacions del germil·liti òpticament actiu venen il·lustrades als esquemes 9 i 10. Així veiem l'acció sobre el crom carbonil que condueix amb una sola cristal·lització a un complex de puresa òptica del 96% (determinat pel mètode calorimètric de Fouquey i Jacques<sup>19</sup>).

La reactivitat d'aquests complexos és força decepcionant, en efecte la alcoïlació no és possible i la reacció amb clorur d'hidrogen anhidre provoca el tallament de l'enllaç sigma Ge-Cr. Aquesta reacció condueix a l'hidrogenogermà de configuració absoluta R, és a dir, la mateixa que el de partida, la suposició més raonable és que l'atac del litjà i el tallament procedeixen ambdues amb retenció (RN) de configuració, més aviat que amb dos inversions (INV).<sup>16</sup> Això queda confirmat per l'estudi cristal·logràfic del complex carbonilic que mostra la retenció de configuració al nivell de l'àtom de germani i l'estructura cis del complex octaèdric del manganès.

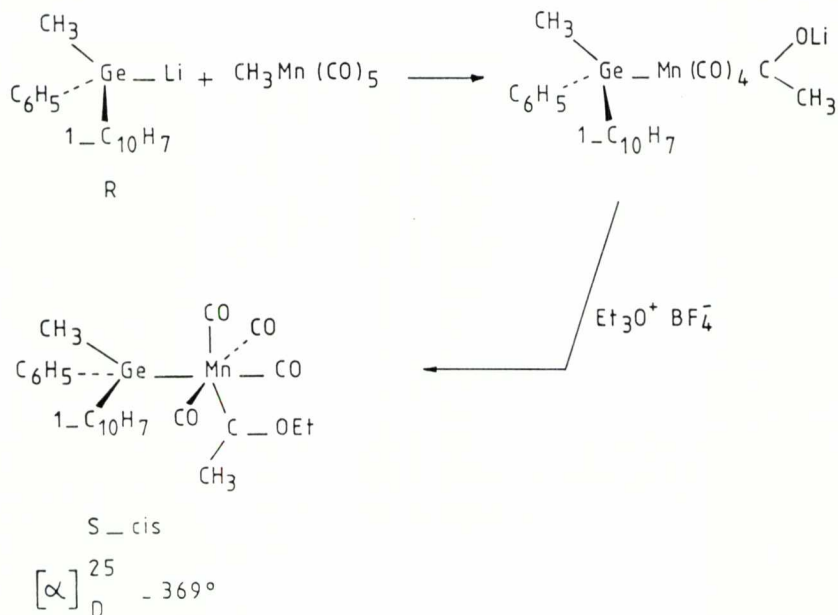
Els enllaços Si-H i Ge-H, encara que semblants en certs aspectes, no presenten la mateixa reactivitat i, en particular, l'addició oxidant de  $M_{IVB}-H$  sobre els metalls de transició és més difícil en el cas del germani. La introducció del lligand germanilat aniónic, seguida d'una protonació, condueix a

## ESQUEMA 9



[Butll. Soc. Cat. Cièn.], Vol. VI, Núm. 2, 1985

## ESQUEMA 10



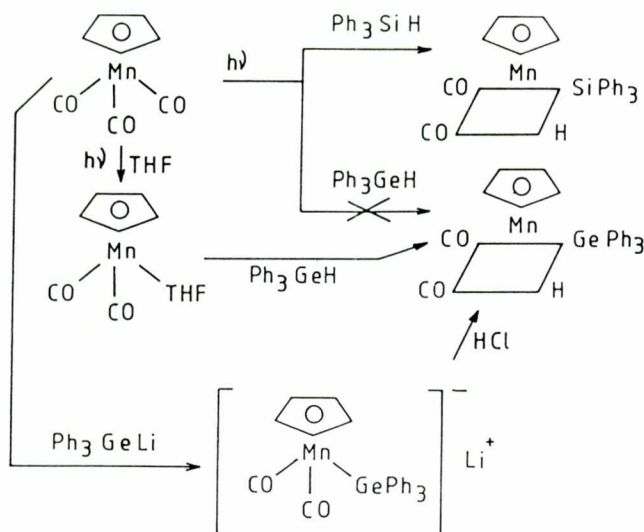
l'addició virtual de Ge-H<sup>16</sup> com es pot veure als esquemes 11 i 12. Cal remarcar que aquest mètode ha estat ja utilitzat en un anió trinuclear del ferro.<sup>20</sup>

#### 2.4. Introducció de lligands germanilats en complexos proquirals de metalls de transició

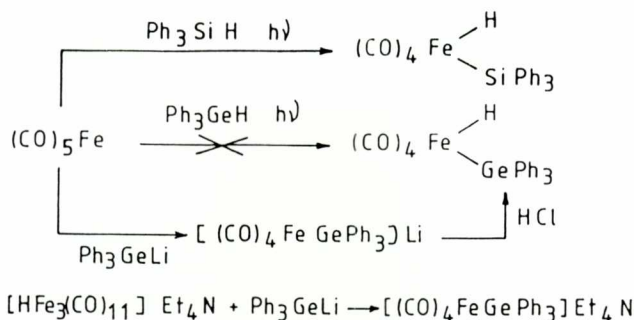
El tractament del ( $\eta^5$ -ciclopentadienil) (dicarbonil) (nitrosilmolibdè) per trifenilgermil-liti a temperatura ambient, seguit d'un intercanvi de Li per Et<sub>4</sub>N, condueix a la formació d'una sal (esquema 13) que és fàcilment al·lojada a temperatura ambient pel iodometà. El complex neutre obtingut està rodejat per cinc lligands, un dels quals és un ciclopentadienil. És ben sabut<sup>21</sup> que aquests complexos són sempre piràmides de base quadrada amb el lligand ciclopentadienil en el cim, per tant aquests complexos poden presentar isomeria geomètrica i òptica i caldria esperar la formació de tres parells enantiomèrics.<sup>22</sup> S'obté un sol isòmer, amb els lligands carbonil i nitrosil en trans.



## ESQUEMA 11



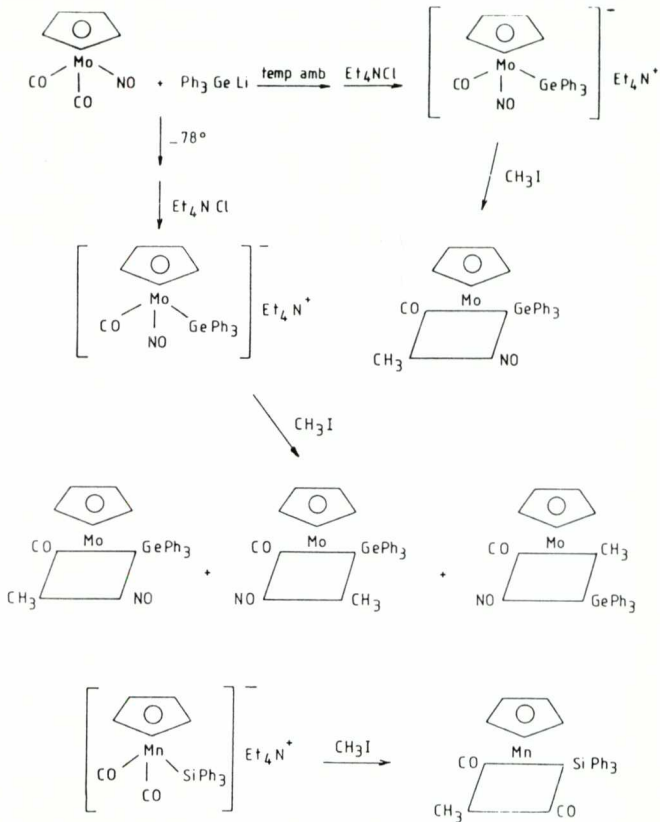
## ESQUEMA 12



Per una altra banda, si el lligand germanilat és introduït a baixa temperatura ( $-78^\circ\text{C}$ ), s'obté una sal que és aparentment idèntica a l'anterior, però l'alcoïlació de la qual condueix a una mescla dels tres isòmers.<sup>23, 24</sup>

Un cop la sal del liti formada a temperatura ambient, el refredament a  $-78^\circ\text{C}$  no té cap influència en el producte d'alcoïlació; inversament, si la sal formada a  $-78^\circ\text{C}$  és portada a ebullició de THF, l'alcoïlació dóna la matei-

## ESQUEMA 13



xa mescla dels tres isòmers i en la mateixa proporció (14, 19 i 66%), essent aquest darrer l'isòmer trans.

La temperatura d'intercanvi de catió i la d'alcoïlació no tenen cap influència en la distribució dels isòmers.

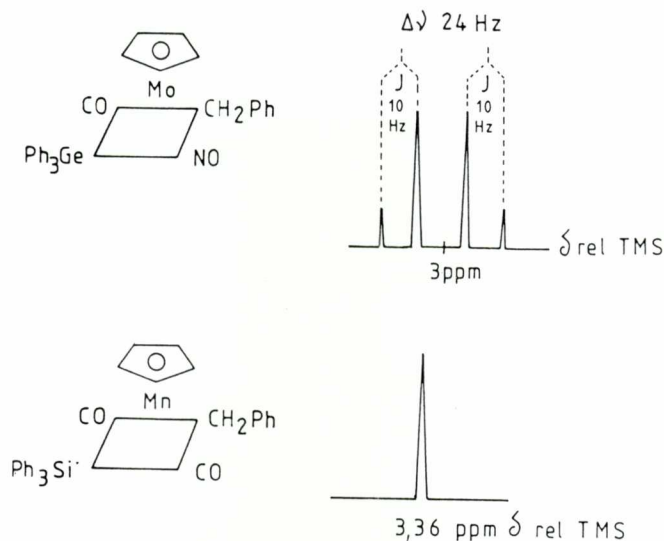
Les sals es comporten com si tinguessin *memòria* de com han estat preparades. L'aplicació de conceptes de producte cinètic i termodinàmic no porten cap ajuda en la comprensió d'aquests fenòmens.

Cal recordar que els complexos del manganès donen sempre l'isòmer trans per alcoïlació de l'aníó, independentment de com aquest darrer ha estat preparat.<sup>25</sup>

Tal com acabem de veure, aquests complexos neutres del molibdè han

de presentar isomeria òptica. Per tal d'estudiar com es reflexa aquesta isomeria en el comportament físico-químic estudiarem l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del derivat benzílic trans (esquema 14), i es veu, en efecte, que els protons benzílics són diastereotòpics degut a la quiralitat de l'àtom de molibdè. Lògicament, en el complex del manganès, els protons benzílics són equivalents, puix que el manganès és inactiu.

ESQUEMA 14



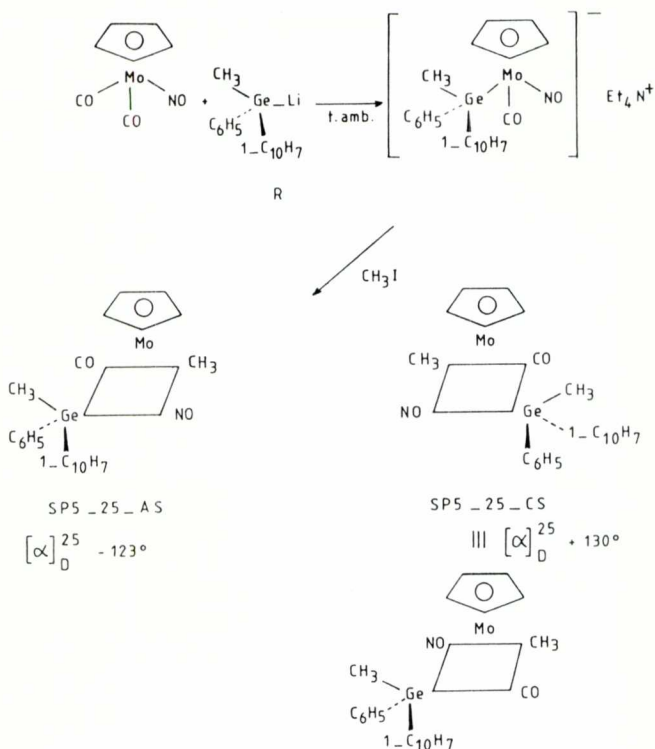
La posta en evidència de l'activitat òptica al nivell de l'àtom de molibdè obre la possibilitat de desdoblar-lo mitjançant un germani òpticament actiu. En efecte, la introducció d'un altre centre de quiralitat conduirà a la formació de dos diastereoisòmers, és a dir, de dos compostos químicament diferents i per tant separables per mètodes físics (destil·lació, cristal·lització, cromatografia, etc.).

La introducció del germil·liti òpticament actiu es fa a temperatura ambient a fi d'obtenir un sol isòmer geomètric; la sal d'amoni no cristal·litz i es tracta directament per  $\text{CH}_3\text{I}$ . Una cromatografia sobre gel de sílice, seguida de repetides cristal·litzacions fraccionades, dona els dos diastereoisòmers, respectivament SP5-25-AS i SP5-25-CS (SP5 es refereix a la geometria piramidal de base quadrada del complex, 2 indica el lligand en el cim de la pirà-

mide, 5 el lligand oposat al més prioritari a la base, A i C són les atribucions de configuració del metall de transició i R i S són les configuracions del germani). Aquesta nomenclatura és discutida a la referència<sup>26</sup> i basada en suggeriments anteriors.<sup>27-29</sup> Les atribucions de configuració al nivell del germani i del tungstè són el fruit d'un estudi cristal·logràfic.<sup>26</sup>

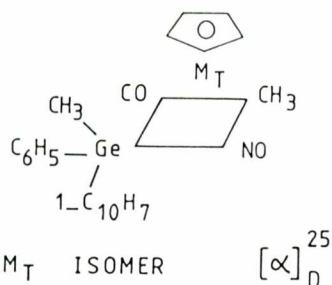
Aquest tipus de síntesi s'ha efectuat a partir dels hidrogenogermans R i S i amb els complexos de molibdè i de tungstè. A partir de l'isòmer R s'obtenen dos diasteroisòmers que són enantiòmers dels que s'obtenen a partir de l'isòmer S. Així, l'isòmer SP5-25-CS és l'enantiòmer de SP5-25-AR (esquema 16); la sola propietat física que els diferencia és l'angle de desviació de la llum polaritzada que ha d'ésser de mateix valor absolut però de signe diferent. Es pot veure que si els signes són oposats, el valor absolut no és el mateix en el cas del molibdè. Pel que fa al tungstè, la diferència és més reduïda.

## ESQUEMA 15



## ESQUEMA 16

Poders rotatoris de



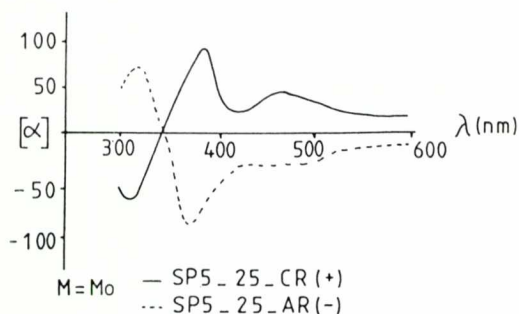
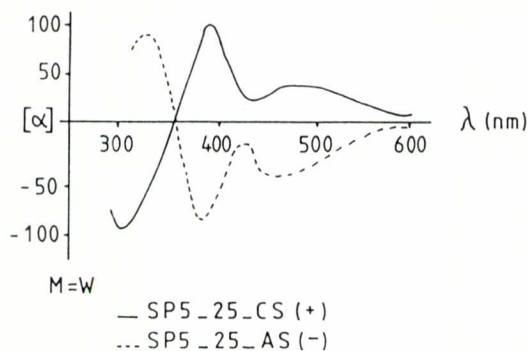
enant.	{	Mo	SP5_25_CS	+107°	}	F = 115_116°
		Mo	SP5_25_AR	-130°		
		} diast.				
enant.	{	Mo	SP5_25_AS	-83°	}	F = 78_80°
		Mo	SP5_25_CR	+123°		
		} diast.				
enant.	{	W	SP5_25_CS	+164°	}	F = 140_141°
		W	SP5_25_AR	-155°		
		} diast.				
enant.	{	W	SP5_25_AS	-144°	}	F = 118_120°
		W	SP5_25_CR	+150°		

Aquest fet és degut a les dificultats en cristal·litzar els complexos del molibdè i a les petites quantitats amb que es treballa.

Les corbes de dispersió òptica rotatòria dels complexos diastereoisomèrics (esquema 17) són molt semblants a les de complexos enantiomèrics (en general els complexos diastereoisomèrics tenen corbes totalment diferents ja que són compostos químicament diferents). Aquesta observació, ja assenyalada anteriorment per a diastereoisòmers, on un dels centres de quiralitat és un metall de transició,<sup>30</sup> significa que la contribució a l'activitat òptica és deguda principalment al metall de transició. Això permet de fer, raonablement, l'anticipació que si l'àtom de germani fos inactiu, les corbes de DOR serien molt semblants a les observades (l'únic centre d'asimetria essent el metall de transició).

## ESQUEMA 17

Corbes de DOR de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MePh}_1\text{-NpGe})(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)_2$

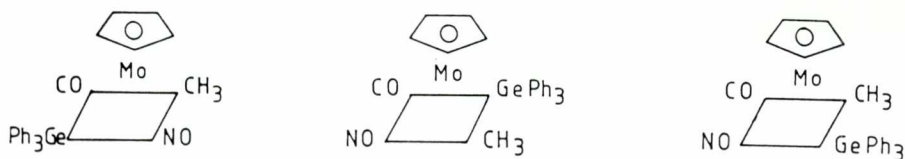


### 3. ESTABILITAT ISOMÈRICA I ÒPTICA DELS COMPLEXOS DEL MOLIBDÈ AMB CINC LLI-GANDS DIFERENTS I INDEPENDENTS

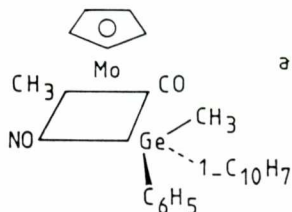
Aquests complexos són remarcablement estables. Així, quan una mescla de complexos *cis* i *trans* (amb germani inactiu), o l'isòmer *trans* pur, és estudiada en  $^1\text{H}$  RMN a temperatura variable, s'observa que són estables fins a  $100^\circ\text{C}$ ; més enllà hi ha descomposició però sense interconversió dels isòmers (esquema 18).

Els complexos òpticament actius són també estables en solució a temperatura ambient i cal escalfar a  $50^\circ\text{C}$  per a observar una epimerització relativament lenta (és a dir, una inversió d'un dels centres de quiralitat). Els organogermans tetrasubstituits necessiten temperatures més elevades per a ésser racemitzats i es pot suposar que el centre que s'inverteix és el metall de transició.

## ESQUEMA 18



Estable a  $100^\circ$   
descomposa a  $120^\circ$



$\alpha_D + 0.119^\circ$   
al cap de 12h a  $\theta$  amb  $\alpha_D + 0.118^\circ$   
" 30 min a  $50^\circ$   $\alpha_D + 0.101^\circ$   
" 1h30 a  $50^\circ$   $\alpha_D + 0.071^\circ$

SP5 - 25 - CS

$[\alpha]_D^{25} + 130^\circ$

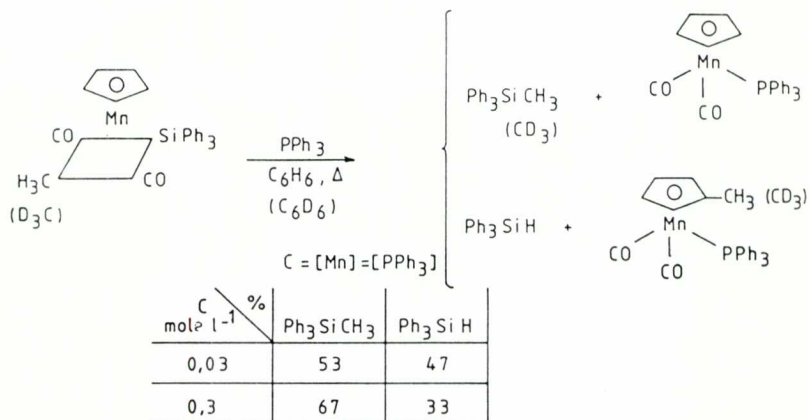
20 mg / 20 ml benzè

#### 4. REACTIVITAT DELS COMPLEXOS PIRAMIDALS DE BASE QUADRADA AMB ENLLAÇ METALL DE TRANSICIÓ-METALL IV B

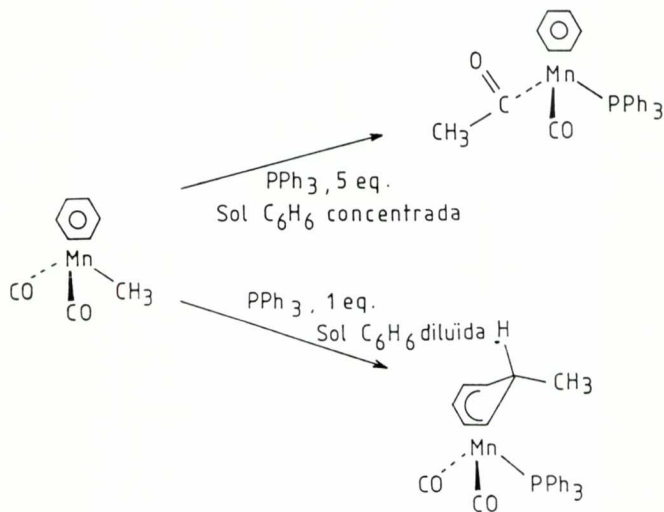
Aquesta gran estabilitat va, malauradament, associada a una manca de reactivitat. La majoria de reactius no produeixen cap canvi o bé fan descomposar els complexos. Tanmateix aquests darrers presenten una reactivitat molt particular.

El complex metilat del manganès, tèrmicament i en presència de fosfina, dona una mescla de metilsilà i d'hidrogenosilà, d'una banda, i de cimantre i metilcimantre (substituïts per la fosfina) d'una altra. Els estudis fets en solvent deuterat i amb deuterometil mostren que l'àtom de H del silà prové de l'anell ciclopentadienil (esquema 19).<sup>31</sup> Un fet curiós és que la dilució afaforeix la formació d'hidrogenosilà. Aquesta observació es pot apropar als resultats de Brookhart i coll.<sup>32</sup> (esquema 20), que són explicats per la competició entre dos processos, un del segon ordre que condueix a la migració del metil sobre un lligand carbonil, i un altre del primer ordre amb migració del metil sobre el cicle.

## ESQUEMA 19



## ESQUEMA 20

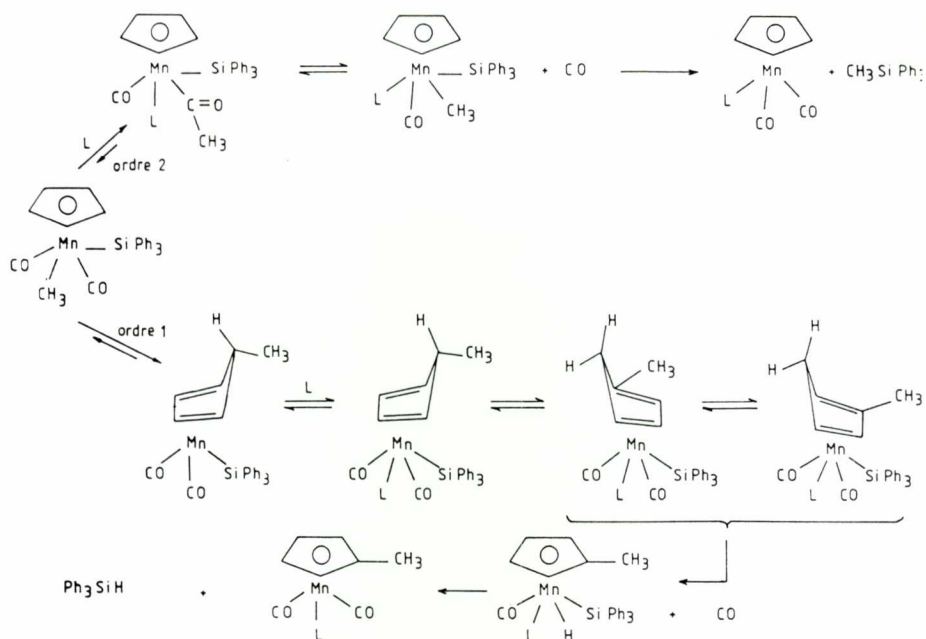


Un mecanisme molt semblant dóna compte dels resultats observats (esquema 21). El mecanisme del segon ordre condueix a l'acilmanganès, el qual dóna el metilmanganès amb el metil i el silici en cis (geometria favorable per a l'eliminació reductiva de metilsilà); el del primer ordre produeix una mi-



gració metall-cicle, seguida d'una prototropia per a tal de tenir un àtom d'hidrogen endo que migrarà cap al metall, donant un complex conegut per la seva fàcil eliminació reductiva en presència de fosfina.<sup>33</sup>

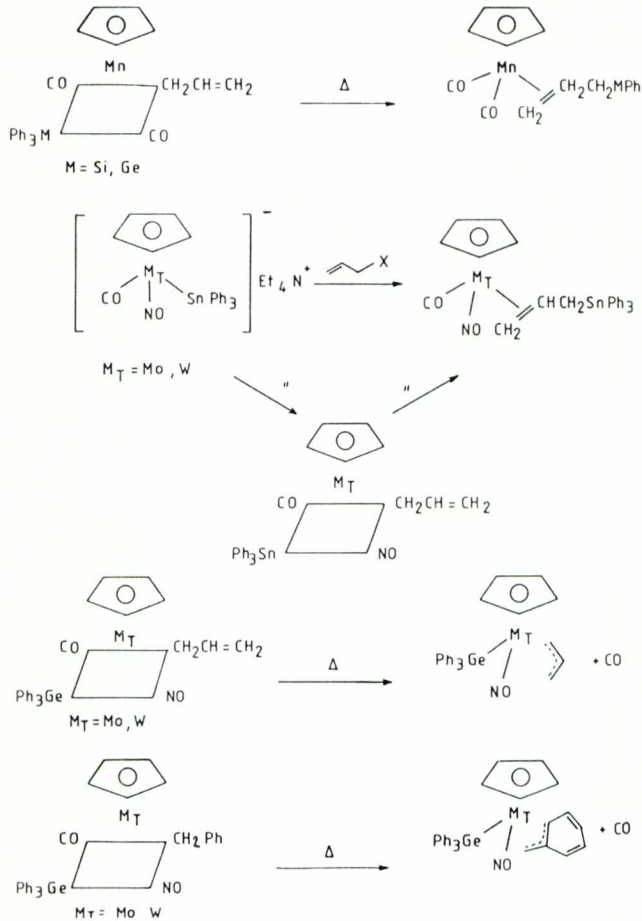
## ESQUEMA 21



Tota la sèrie d'anions amb lligands del grup IV B i ciclopentadienil reaccionen amb bromur o iodur d'al·lil. Els complexos obtinguts no són del mateix tipus en tots els casos, però. Els anions de manganès i els de molibdè i de tungstè que contenen germani donen els complexos neutres  $\eta^1$ -al·lilics. En canvi els que contenen estany, fins i tot a baixa temperatura, produeixen els complexos  $\eta^2$ -al·lilics (amb formació de  $R_3Sn$ -al·lil) (esquema 22).<sup>34</sup>

Els complexos  $\eta^1$ -al·lilics del manganès, quan són escalfats en solució en THF, ràpidament esdevenen  $\eta^2$  (amb una estructura anàloga als anteriors). D'una altra banda els complexos  $\eta^1$ -al·lilics amb Mo o W i germani, en les mateixes condicions perden un lligand CO i donen el complex  $\eta^3$ -al·lilic (cal remarcar que el complex  $\eta^1$ -benzilic és també transformat en  $\eta^3$ ).

## ESQUEMA 22



Aquest conjunt de reaccions es pot interpretar de la manera següent:

1<sup>er</sup>) En tots els casos hi ha formació del complex  $\eta^1$ -al·lílic.

2<sup>on</sup>) El complex  $\eta^1$ , tèrmicament, experimenta una dissociació de monòxid de carboni i esdevé  $\eta^3$ .

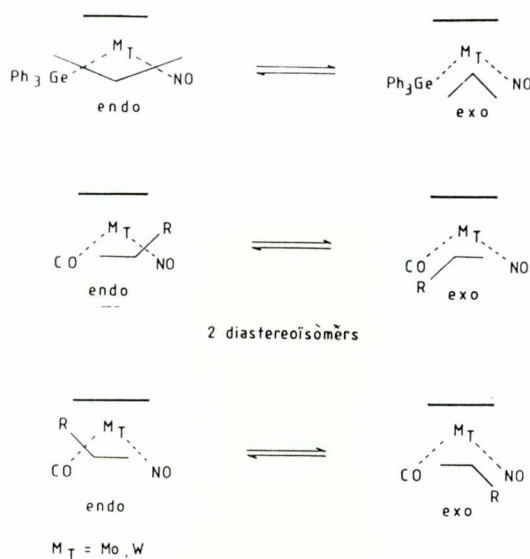
3<sup>er</sup>) El complex  $\eta^3$ -al·lílic presenta doncs el metall IV B i el radical al·lil en posició favorable a una eliminació reductiva de  $\text{R}_3\text{M}_{\text{IVB}}$ -al·lil, donant un complex  $\eta^2$ , que es torna a associar al monòxid de carboni que roman en solució.

La manca d'estabilitat dels complexos  $\eta^1$ -al·lílics que contenen estany es pot associar a la manca de reactivitat dels anions estannilats respecte als halogenurs orgànics (excepte el iodometà). Aquest fet pot ésser racionalitzat en termes d'impediment estèric degut a l'estany.<sup>24</sup>

En canvi, és més difícil explicar per què en uns casos la reacció tèrmica s'atura al complex  $\eta^3$ -al·lílic i en altres evoluciona fins al complex  $\eta^2$ .

En el cas dels complexos  $\eta^3$ -al·lílics hi ha la possibilitat d'isomeria exo-endo (esquema 23).<sup>35, 36</sup> En efecte, els espectres de  $^1\text{H}$  RMN són complicats per a la part al·lílica i presenten dos singulets que corresponen als protons  $\text{C}_5$   $\text{H}_5$ , la relació dels quals depèn de la temperatura (1.2 a + 55°C i 1.9 a + 110°C en toluè d<sup>6</sup>).

## ESQUEMA 23

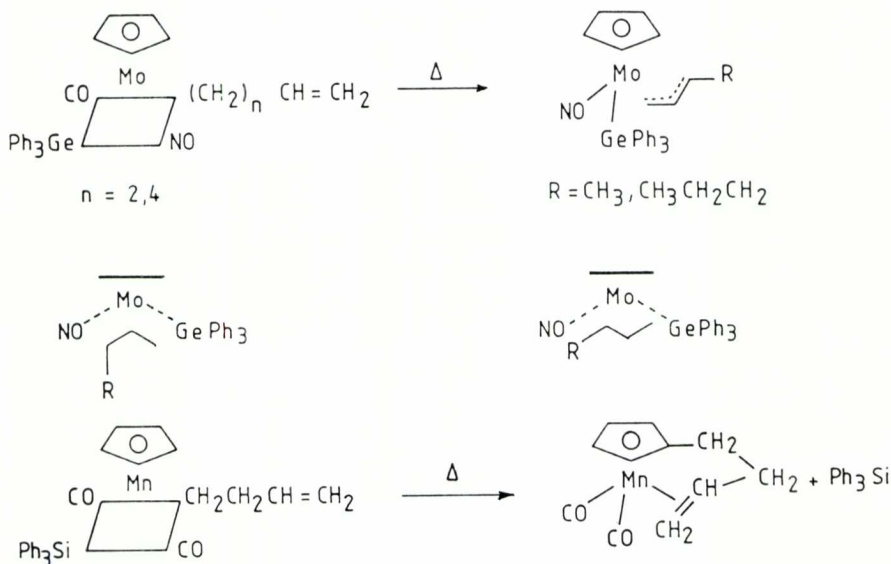


Els complexos  $\eta^2$  poden presentar també isomeria rotacional. En el cas del manganès són possibles dos enantiòmers (cadascú presentant dos rotàmers). Els de molibdè i tungstè poden existir com diastereoïsomers (i cadascú tindrà enantiòmers i rotàmers).<sup>37</sup>

Els espectres de  $^1\text{H}$  RMN són molt complicats en aquest cas i, versemblablement han de correspondre a una mescla racèmica dels dos diastereoïsomers exo (que són els més favorables estèricament).

Els anions amb silici i germani reaccionen també amb iodurs  $\omega$ -insaturats (iodurs de butenil o d'hexenil) i donen els respectius complexos  $\eta^1$ . Llur reactivitat, però, no és idèntica. En el cas del molibdè, la reacció tèrmica, condueix a l'eliminació de CO i formació del complex  $\eta^3$ -al·lilic (per formació del complex  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  i posterior isomerització via addició oxidant-eliminació reductiva d'enllaços C-H (38) (esquema 24).

## ESQUEMA 24



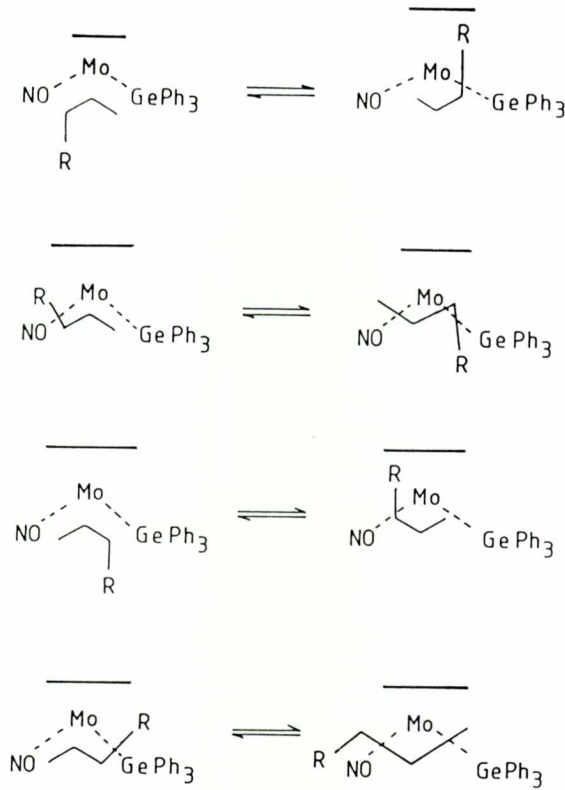
Un estudi cristal·logràfic del complex  $\eta^3$ -hexenil mostra l'existència de dos tipus de molècules amb una cadena cisoid exo i R del costat de NO i l'altra amb cadena transoid, endo i R del costat de NO.<sup>34</sup>

Els complexos del manganès experimenten una reacció molt semblant a la del complex metilat. En aquest cas el lligand butenil migra sobre el cicle i la insaturació juga el paper de la fosfina en aquell cas. L'únic compost silitat és  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ .<sup>31</sup>

En el cas del molibdè la possibilitat d'isomeria prové de la cadena (cisoid o transoid), de la seva posició (exo o endo) i del veïnatge de R (NO o  $\text{Ph}_3\text{Ge}$ ). Això dona quatre isòmers (amb quatre possibilitats de rotàmers) i cadascú amb possibilitat d'isomeria òptica. Cal remarcar que, en solució,

només s'observen dos isòmers (espectrometria  $^1\text{H}$  RMN) que raonablement han d'ésser els mateixos que han estat observats a l'estat sòlid (en l'esquema 25 es pot veure que aquests són els més favorables des del punt de vista estèric).

ESQUEMA 25



També 4 isòmers òptics

## CONCLUSIÓ

En aquest treball hem vist una nova manera d'introduir lligands germanil·lats i estannil·lats en complexos de metalls de transició. Aquest mètode

ens ha permès de preparar uns anions que tenen *memòria* de com han estat sintetitzats i que per alcoilació conduïxen als primers complexos amb cinc lligands independents i diferents. Aquests complexos presenten una remarkable estabilitat isomèrica.

La síntesi dels primers complexos diastereoisomèrics dels metalls de transició amb cinc lligands independents i diferents, on el metall de transició és centre d'activitat òptica, ha estat possible per aquest mètode.

Finalment hem descrit la reactivitat dels complexos piramidals amb lligands del grup IV<sub>B</sub> i proposat mecanismes per a explicar-la.

No voldria acabar aquesta memòria sense agrair llur col·laboració als col·legues que han fet possible aquest treball:

Dr. Francis Carré (estudi cristal·logràfic dels complexos carbènic i  $\eta^3$ -hexenil).

Prof. Eugene R. Corey (estudi cristal·logràfic de SP5-25-CS ( $\eta^3$ -ciclo-pentadienil) (metilfenil-1-naftilgermil) (nitrosil) (carbonil) (metil) tungstè, que ha permès les atribucions inequívocues de configuració).

Drs. Geneviève Cerveau i André Vioux que han efectuat llurs Tesis Doctorals en aquest tema i que han fet l'essencial del treball experimental.

Dr. Claude Marzin (Laboratoire des Hétérocycles Azotés, U.S.T.L., Montpellier) per la seva ajuda preciosa en els estudis de Resonància Magnètica Nuclear.

El Professor Robert Corriu, director del laboratori, ha seguit sempre aquest treball amb interès i assiduitat. Els seus suggeriments i el seu dinamisme han estat elements determinants en la realització d'aquesta recerca.

## BIBLIOGRAFIA

1. R. J. P. CORRIU i J. P. MASSÉ. Chem. Comm. (1970) 213.
2. R. J. P. CORRIU, J. P. MASSÉ i B. MEUNIER. J. Organomet. Chem. 55 (1973) 73.
3. E. COLOMER, R. CORRIU i B. MEUNIER. J. Organomet. Chem. 71 (1974) 197.
4. F. CARRÉ, E. COLOMER, R. J. P. CORRIU i A. VIoux. Organometallics, 3 (1984) 1272.
5. G. CERVEAU, E. COLOMER i R. J. P. CORRIU. Organometallics 1 (1982) 867.
6. G. CERVEAU, E. COLOMER i R. J. P. CORRIU. J. Organomet. Chem. 236 (1982) 33.

7. W. JETZ i W. A. G. GRAHAM. *Inorg. Chem.* 10 (1971) 4.
8. E. COLOMER, R. J. P. CORRIU i A. VIOUX. *Inorg. Chem.* 18 (1979) 695.
9. L. H. SOMMER, J. E. LYONS i H. FUJIMOTO. *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7051.
10. E. COLOMER i R. J. P. CORRIU. *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 159.
11. F. DAHAN i Y. JEANNIN. *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 251.
12. R. J. P. CORRIU i W. E. DOUGLAS. *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) C3.
13. G. CERVEAU, E. COLOMER, R. CORRIU i W. E. DOUGLAS. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1975) 410.
14. G. CERVEAU, E. COLOMER, R. CORRIU i W. E. DOUGLAS. *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 373.
15. E. COLOMER i R. J. P. CORRIU. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1978) 435.
16. F. CARRÉ, G. CERVEAU, E. COLOMER i R. J. P. CORRIU. *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 257.
17. A. G. BROOK i G. J. D. PEDDLE. *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2338.
18. E. O. FISCHER, H. HOLLFELDER, P. FRIEDRICH, F. R. KREISSL i G. HUTTNER. *Chem. Ber.* 110 (1977) 3467.
19. C. FOUQUEY i J. JACQUES. *Tetrahedron* 23 (1967) 4009.
20. E. E. ISAACS i W. A. G. GRAHAM. *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 237.
21. K. W. BARNETT i D. W. SLOCUM. *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 1.
22. H. BRUNNER. *Chem. Unserer Zeit* 1 (1977) 157.
23. E. COLOMER, R. J. P. CORRIU i A. VIOUX. *Ang. Chem.* 93 (1981) 488.
24. E. COLOMER, R. J. P. CORRIU, i A. VIOUX. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1984) 247
25. E. COLOMER, R. J. P. CORRIU, C. MARZIN i A. VIOUX. *Inorg. Chem.* 21 (1982) 368.
26. G. CERVEAU, E. COLOMER, E. R. COREY, R. J. P. CORRIU i A. VIOUX. *Organometallics*, sotmès.
27. M. F. BROWN, B. R. COOK i T. E. SLOAN. *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1273.
28. P. REICH-ROHRWIG i A. WOJCICKI. *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2457.
29. K. STANLEY, D. GROVES i M. C. BAIRD. *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 6599.
30. H. BRUNNER. *Adr. Organomet. Chem.* 18 (1980) 251 i ref. cit.
31. E. COLOMER, R. J. P. CORRIU i A. VIOUX. *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 107.
32. M. BROOKHART, A. R. PINHAS i A. LUKACS. *Organometallics* 1 (1982) 1730.
33. E. COLOMER, R. CORRIU i A. VIOUX. *J. Chem. Res.* (1977) S 168, M 1939.
34. F. CARRÉ, E. COLOMER, R. J. P. CORRIU i A. VIOUX. *Organometallics*, 3 (1984) 970.
35. J. W. FALLER i A. M. ROSAN. *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 3388.

36. B. E. R. SCHILLING, R. HOFFMANN i J. W. FALLER. *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 592.
37. R. D. ADAMS, D. F. CHODOSH, J. W. FALLER i A. M. ROSAN. *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 2570.
38. M. L. H. GREEN i M. J. SMITH. *J. Chem. Soc. A* (1971) 3220.