

Synthèse et caractérisation des complexes phosphorylés de Zn(II) et Cd(II) par RMN

M. A. M. Khouna^a, M. T. Ben Dhia^a, M. M. Chaabouni^b, A. Baklouti^b, M. R. Khaddar^{a*}

^a *Laboratoire de Chimie de Coordination, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

^b *Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 28 Mars 2002, accepté le 27 Janvier 2003)

RÉSUMÉ : Deux nouveaux complexes $\text{Cd}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ ont été synthétisés et caractérisés par RMN multinucléaire (^{31}P , ^{19}F et ^{113}Cd). Les résultats obtenus montrent une corrélation entre la nature des substituants sur l'atome de phosphore et la réactivité des sites (P=E) vis-à-vis du zinc et du cadmium pour (E = O) et (E = S).

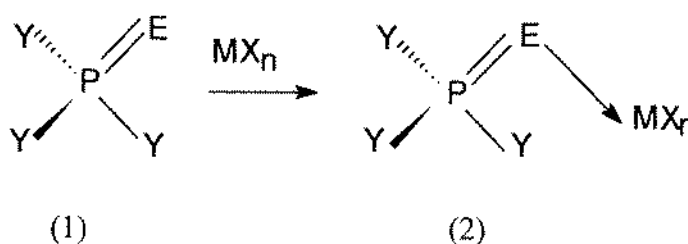
Mots clés : Oxyde de diéthylaminodifluorophosphine / Cations métalliques / Chimie de coordination / RMN.

ABSTRACT : Two new complexes $\text{Cd}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ have been synthesized and characterized by multinuclear NMR (^{31}P , ^{19}F and ^{113}Cd). The results obtained showed a correlation between the nature of the substituents around the P atom and the reactivity of the P=X sites towards cadmium and zinc for E = O and E = S.

Key words : Diethylaminodifluorophosphine oxide / Metallic cations / Coordination chemistry / NMR.

INTRODUCTION

La chimie de l'unité chalcogénophosphoryle (1) (E = O, S, Se Y = R, NR₂, OR ; X = ClO₄⁻, Cl⁻) a été largement étudiée [1-3]. Le plus souvent, la réactivité de ces composés est assurée par le centre (E) en tant que base de Lewis selon (2).



La RMN permet l'étude des équilibres de solvation autour d'un cation par mesure de l'intensité des signaux des diverses espèces. De cette étude, inaccessible à d'autres méthodes, on peut :

- mesurer le nombre de solvation n_s d'un ion dans le solvant pur: deux signaux distincts sont observés l'un pour les molécules de solvant de la couche de première solvation S_1 , l'autre pour le reste de la solution S_0 ;
- déterminer la cinétique d'échange inter et intramoléculaire de molécules de solvant lorsque leur vitesse d'échange n'est pas trop grande par rapport à l'échelle des temps RMN;
- obtenir des informations sur la structure de la première couche de solvation.

* correspondant



Dans le cas de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPA, E = O), le centre (E) de caractère basique est très réactif vis-à-vis de certains cations métalliques tels que Al^{3+} et Be^{2+} mais il l'est beaucoup moins quand il s'agit des cations tels que Cd^{2+} , et Zn^{2+} [4-6]. Ce comportement vis-à-vis de ces deux catégories de cations s'inverse quand le site P=O est remplacé par P=S. Une telle étude nous a amené à tenir compte de caractère dur et mou des ligands et cations envisagés. En effet, au cours de ces travaux, Pearson [6] a classé les cations (acides de Lewis) en deux catégories : classe (a) relative aux cations à caractère dur, classe (b) relative à ceux à caractère mou. De cette classification, il en résulte que les acides durs ont tendance à s'associer avec les bases dures, alors que les acides mous présentent une affinité plus grande envers les bases à caractère mou.

Dans le présent travail, nous poursuivons l'étude de la réaction du site P=E vis-à-vis des cations métalliques en modifiant la nature de substituants NR_2 . C'est ainsi que nous avons synthétisé de nouveaux complexes de cations diamagnétiques (Cd^{2+} et Zn^{2+}) avec les ligands de type $\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{F}_2$ au sein desquels deux groupements amines ont été remplacés par deux atomes de fluor. Les complexes de coordination sont formés par l'établissement de la liaison (E-M). La variation de la densité de charge est à la base de la variation du déplacement chimique des noyaux étudiés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I- Produits chimiques et appareillage

A-Produits chimiques

La présence des ions PERCHLORATES en milieu anhydre pourrait donner lieu à des accidents graves (réactions explosives). Il est indispensable de prendre toutes les mesures de précautions nécessaires.

Les composés Et_2NH , $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$, NaF , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont des produits commercialisés et ont été purifiés selon les méthodes usuelles [7-9]. Les composés $\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{Cl}_2$ [10] et $\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{F}_2$ [11,12] ont été préparés par les méthodes décrites dans la littérature et caractérisés par RMN. Toutes les préparations ont été effectuées sous une atmosphère d'azote.

B-Appareillage

La RMN du ^{31}P , ^{19}F et ^{113}Cd a été effectuée sur un appareil BRUKER AC-300 à 121,490 MHz ; 282,231 MHz et 66,548 MHz respectivement. Ce dernier est équipé d'une unité de température variable B-VT-2000 et de deux sondes, la première à quatre noyaux observables à fréquence préréglée appelée QNP. La deuxième à fréquence accordable entre ^{103}Rh (9,448 Hz) et ^{31}P (121,490 Hz), appelée BBO. Les spectres RMN du ^{31}P et ^{19}F sont enregistrés en utilisant la sonde QNP avec des tubes de 5 mm od. Par contre, les spectres du ^{113}Cd sont enregistrés en utilisant la sonde BBO avec des tubes de 10 mm od. Les références externes utilisées sont (H_3PO_4 85 % - D_2O), (CFCl_3) et ($\text{CdCl}_2 - \text{D}_2\text{O}$) pour ^{31}P , ^{19}F et ^{113}Cd respectivement.

II- Synthèse des ligands

Préparation de diéthylaminodifluorooxo ou thiophosphine ($\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{F}_2$)

Nous avons repris la synthèse de ces composés selon les méthodes décrites dans la littérature [11,12].

A une suspension de 0,17 mol (7,14 g) de NaF dans 13 mL de TMSO ($\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$) est ajouté lentement 0,055 mol (E = O : 10,45 g ; E = S : 11,33 g) de $\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{Cl}_2$. Le mélange réactionnel est

chauffé à 150 °C pendant deux heures, puis refroidi à la température ordinaire et filtré sous vide. Le solide obtenu ($\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$) est lavé à l'éther alors que $\text{Et}_2\text{NP}(\text{E})\text{F}_2$ est obtenu après distillation du filtrat (E = O : 3,45 g (40 %), E_b . 45 °C/15 mmHg), IR : 1321 cm^{-1} (P=O), 700 cm^{-1} (P-F); (E = S : 4,28 g (45 %), E_b . 62 °C/15 mmHg).

III- Synthèse des complexes

Les solvates sont préparés suivant une méthode décrite par Van Leeuwen et Col. [13], les composés sont identifiés par RMN du ^{31}P -[^1H] et du ^{19}F dont les signaux se trouvent déplacés vers les champs forts par rapport à ceux des ligands libres.

1-Préparation de $\text{Cd}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$

Le milieu anhydre est obtenu par addition d'orthoformiate d'éthyle aux solutions de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) dans l'éthanol. L'addition d'un léger excès du ligand $[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]$ à la solution anhydre obtenue précédemment provoque, après quelques heures, la formation d'une huile. Celle-ci est lavée à l'éther anhydre plusieurs fois pour donner un précipité blanc. Ce dernier est séché sous vide pendant plusieurs heures.

2-Préparation de $\text{Zn}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$

Ce complexe est préparé de la même manière que dans le cas du cadmium. Cependant, dans ce cas un précipité blanc apparaît immédiatement dès que l'addition du ligand $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$ a eu lieu.

3-L'addition du ligand $\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$ à la solution anhydre de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'éthanol, obtenue comme précédemment, ne provoque la formation ni d'un précipité, ni d'une huile, même après un temps dépassant deux semaines. Le spectre RMN du ^{31}P ne laisse apparaître que les signaux relatifs au ligand libre, ce qui prouve la non formation des complexes. Nous avons aussi constaté la non formation des complexes entre les cations Al^{3+} et Be^{2+} , d'une part et le ligand $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$, d'autre part.

RÉSULTATS

Description de spectres RMN de ligands purs et de solutions de complexes

1-Description de spectres RMN du ligand pur $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$ dans CDCl_3

RMN ^{31}P : Le spectre RMN du ^{31}P non découplé du proton de la même solution présente un triplet à - 4 ppm dû à l'interaction de ce dernier avec les deux atomes fluorés. Chaque raie du triplet apparaît sous forme d'un quintuplet dû au couplage de ce dernier avec les protons méthyléniques (figure 1). Dans le but de déterminer avec plus de précision la constante de couplage $^1J_{\text{P-F}}$, nous avons enregistré le spectre RMN du ^{31}P en découplage total du proton. Le signal obtenu se réduit à un triplet de constante de couplage $^1J_{\text{P-F}} = 1002$ Hz.

RMN ^{19}F : Le spectre RMN du ^{19}F en découplage total du proton présente à 83,5 ppm un doublet dû au couplage avec ^{31}P avec $^1J_{\text{P-F}} = 1002$ Hz.

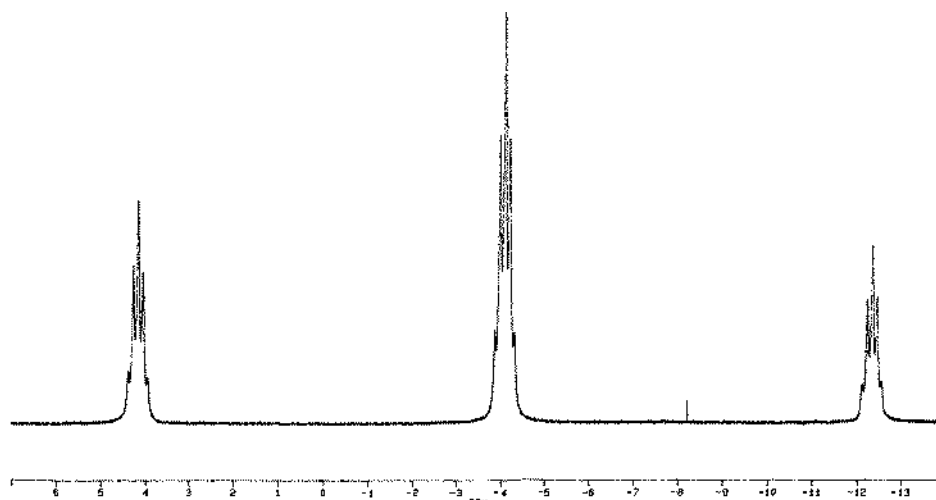


Figure 1 : Spectre RMN du ^{31}P à 121,490 MHz de $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$.

II- Description de spectres RMN du ligand pur $\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$ dans CDCl_3

RMN ^{31}P : Le spectre RMN du ^{31}P découplé du proton de la même solution présente un triplet à 67 ppm dû à l'interaction de ce dernier avec les deux atomes fluors de constante de couplage $^1J_{\text{P-F}} = 1083$ Hz.

RMN ^{19}F : Le spectre RMN du ^{19}F en découplage total du proton de la même solution présente à 113 ppm un doublet dû à l'interaction entre les atomes de fluor et l'atome de phosphore avec la même constante de couplage.

III-Description de spectres RMN de solution de solvate dans CD_3NO_2

1-Solution de solvate de $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$ à 25 °C

RMN ^{31}P : Le spectre RMN du ^{31}P en découplage total du proton de la solution de solvate de cadmium a la même allure que celui du ligand libre et présente à - 17,2 ppm un triplet de constante de couplage $^1J_{\text{P-F}} = 961$ Hz.

RMN ^{19}F : Le spectre RMN du ^{19}F en découplage total du proton de la même solution a la même allure que celui du ligand libre et présente à 79,5 ppm un doublet de constante de couplage $^1J_{\text{P-F}} = 961$ Hz.

RMN ^{113}Cd : Le spectre RMN du ^{113}Cd présente une raie large vers -139 ppm due probablement au couplage de ce dernier avec le phosphore et les deux atomes fluors de chacun des ligands de la première couche de solvation. Bien que le spin du ^{113}Cd soit égal à $\frac{1}{2}$, la raie est large; ce qui prouve que l'échange chimique inter et intramoléculaire de molécules de ligands est très rapide vis-à-vis de l'échelle de temps RMN. Dans le but de ralentir et éventuellement bloquer l'échange chimique du ligand dans la première couche de solvation du cadmium et déduire ainsi le couplage $^2J_{\text{P-Cd}}$, nous avons procédé à l'étude des solutions de ce complexe par RMN à basse température.

2-Solution de solvate de $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$ à - 94 °C

RMN ^{31}P à - 94 °C : A basse température, l'échange chimique intermoléculaire du ligand de la première couche de solvation et du ligand libre se ralentit. A - 94 °C, le spectre RMN du ^{31}P - $[\text{H}]$ de la solution de solvate de cadmium dans le dichlorométhane deutéré montre un triplet centré à

-17,2 ppm et de constante de couplage $^1J_{P-F} = 961$ Hz, le même spectre laisse apparaître pour chaque signal du triplet deux raies satellites larges et mal résolues. Car à cette température, l'échange chimique n'est pas encore arrêté. Malheureusement, le spectre n'a pu être enregistré à température plus basse, à cause de la précipitation du complexe. Ces raies satellites représentent l'interaction entre le phosphore et les deux isotopes du cadmium ^{113}Cd et ^{111}Cd d'abondance naturelle 12,26 % et 12,75 % respectivement donnant lieu à un couplage scalaire moyen de 27 Hz. Cet échange chimique non arrêté donnant un spectre mal résolu, nous a empêché de présenter ce dernier. Cependant, les spectres bien résolus en RMN du ^{31}P montrant ce type de couplage $^2J_{Cd-P}$ dans le complexe $\text{Cd}(\text{Thio.HMPA})_4(\text{ClO}_4)_2$ ont été publiés dans nos précédents travaux [3].

RMN ^{113}Cd à -94 °C : Le spectre RMN du ^{113}Cd -[^1H] à -94 °C montre que le signal est encore large. Ceci prouve que les échanges chimiques inter et intramoléculaire n'ont pu être arrêtés. Des problèmes de solubilité nous ont empêchés d'abaisser davantage la température.

3-Solution de solvate de $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3NO_2 à 25 °C

RMN ^{31}P : Le spectre RMN du ^{31}P en découplage total du proton de la solution de solvate de zinc a la même allure que celui du ligand libre et montre à -17,7 ppm un triplet de constante de couplage $^1J_{P-F} = 960$ Hz.

RMN ^{19}F : Le spectre RMN du ^{19}F en découplage total du proton a la même allure que celui du ligand libre et montre à 79 ppm un doublet de constante de couplage $^1J_{P-F} = 960$ Hz, dû à l'interaction des atomes de fluor avec le phosphore. Les résultats ($\delta_{31\text{P}}$, $\delta_{19\text{F}}$, $\delta_{113\text{Cd}}$) sont consignés dans le tableau I.

Tableau I : Déplacements chimiques ($\delta_{31\text{P}}$, $\delta_{19\text{F}}$, δ_{M}) des différents ligands et complexes correspondants.

Composé	$\delta_{31\text{P}}$ ($\Delta\delta_{31\text{P}}$)	$\delta_{19\text{F}}$ ($\Delta\delta_{19\text{F}}$)	δ_{M}
$\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$	-4	83,5	-
$\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$	67	113	-
$\text{Cd}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$	-17,2 (13,2)	79,5 (4)	-139
$\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2]_4(\text{ClO}_4)_2$	-17,7 (13,7)	79 (3,7)	-

DISCUSSION

La caractérisation de chacun de deux complexes a été effectuée par RMN multinucléaire (^{31}P , ^{19}F et ^{113}Cd) à température variable. La RMN du ^{31}P -[^1H] des solutions de chacun de deux solvates synthétisés montre un triplet. Ces signaux se trouvent déplacés vers les champs forts par rapport à ceux correspondant au ligand libre, comme le montre la figure 2 relative à la solution du solvate en présence du ligand libre. Ceci est confirmé en RMN du ^{19}F dont le spectre montre un doublet pour chacun de deux composés préparés. Ce doublet est légèrement déplacé vers les champs forts par rapport à celui du ligand libre. Ces résultats confirment la formation de complexes de coordination par établissement de la liaison (E-M) [14]. Le déplacement vers les champs forts est probablement le résultat de la participation du doublet de l'azote pour donner la forme (II) qui sera prédominante, phénomène déjà observé par N. Burford et Col [4,5].

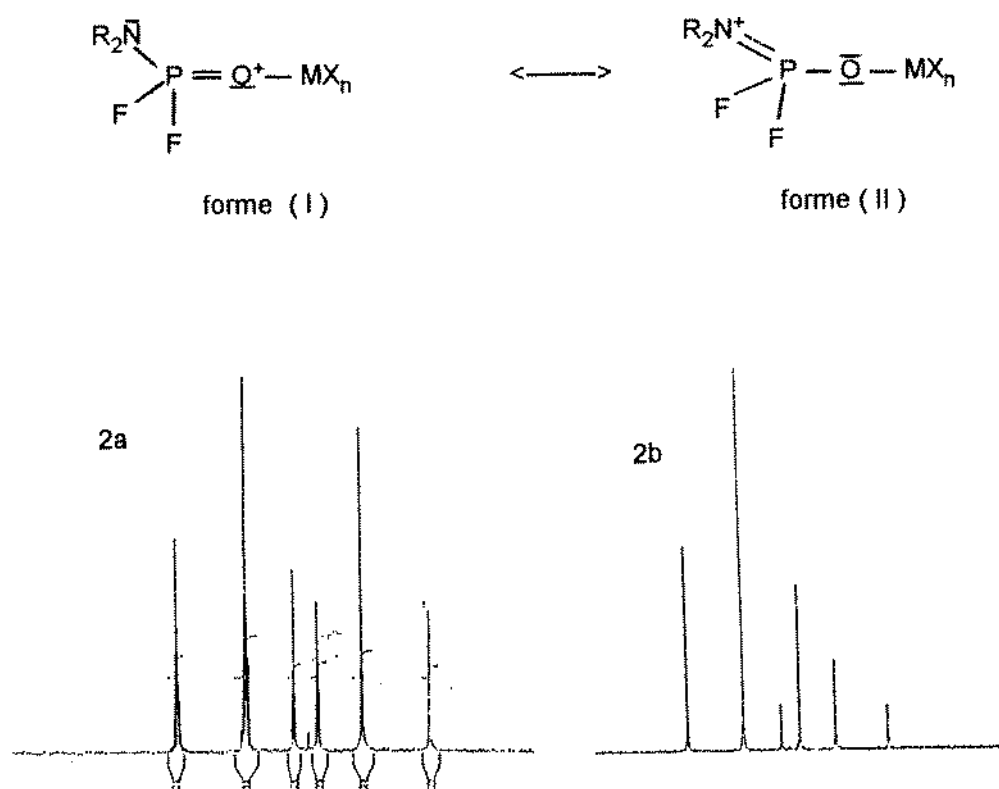


Figure 2 : Spectre RMN du ^{31}P découplé du proton à 121,490 MHz du mélange de solvate $\text{CdA}_4(\text{ClO}_4)_2$ et du ligand libre à 25 °C.
2a : (50 % - 50 %) et **2b :** (30 % - 70 %) respectivement.

Les constantes de couplage $^2J_{\text{P-M}}$ ont pu être mesurées à partir du spectre RMN du $^{31}\text{P}\text{-}[^1\text{H}]$ dans le cas des complexes du cadmium. À basse température, ces spectres font apparaître des raies satellites. C'est ainsi qu'on a pu déterminer la constante de couplage $^2J_{\text{P-Cd}} = 27$ Hz. Cette valeur est très proche de celle que nous avons déjà trouvée avec le thio-HMPA [3]. Enfin, une variation de la constante de couplage $^1J_{\text{P-F}}$ a été observée avec $^1J_{(\text{P-F})\text{libre}} > ^1J_{(\text{P-F})\text{lié}}$. Ce résultat montre que la complexation influe sur l'interaction entre le phosphore et les fluors du ligand de la première couche de solvation. Les valeurs des différentes constantes de couplage $^1J_{\text{P-F}}$ et $^2J_{\text{P-M}}$ sont regroupées dans le tableau II.

Tableau II : Différentes constantes de couplage $^1J_{\text{P-F}}$ et $^2J_{\text{P-M}}$ relatives aux deux complexes synthétisés.

Complexes	$^1J_{\text{P-F}}$ (Hz)		$\Delta^1J_{\text{P-F}}$ (Hz)	$^2J_{\text{P-M}}$ (Hz)
	L_f	L_b		
$\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$	1002	961	41	27
$\text{Zn}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$	1002	960	42	-
$\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2)_4(\text{ClO}_4)_2$	1083	-	-	-

L_f : Ligand libre

L_b : Ligand lié

Pour la structure de la première couche de solvation de deux complexes préparés, nous nous sommes basés sur les résultats des travaux antérieurs [1,3], en considérant que les solvates du cadmium et de zinc avec les ligands organofluorophosphorylés sont des complexes tétracoordinés. Des travaux effectués dans notre laboratoire [1,3] ainsi que ceux de la littérature [1-6] ont montré

que, contrairement aux ions chlorure et nitrate, les ions perchlorate n'interviennent pas dans la première couche de solvation. Ceci est confirmé en IR par les fortes fréquences de vibration de perchlorate à 1090 et 625 cm^{-1} qui ne montrent aucun couplage de ces ions qui retiennent leur symétrie Td et sont ainsi supposés non coordonnés [15].

Dans le tableau III, nous comparons les résultats du présent travail à ceux obtenus dans notre laboratoire ainsi qu'à ceux publiés dans la littérature. La comparaison entre les lignes (1) et (3) du tableau III montre que le HMPA (E = O) ne complexe que Be^{2+} et Al^{3+} , alors que son homologue soufré (E = S) hexaméthylthiophosphoramide (thio.HMPA) ne complexe que Cd^{2+} et Zn^{2+} .

Tableau III : Différents complexes synthétisés avec HMPA[1], Thio.HMPA[3], $\text{R}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$ [11,12] et $\text{R}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$ [11,12].

Ligne	M	Al^{3+}	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
1: $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}(\text{O})$		$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_3$ [1]	$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_2$ [1]	-	-
2: $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$		-	-	$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_2$ [a]	$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_2$ [b]
3: $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}(\text{S})$		-	-	$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_2$ [3]	$(\text{ML}_4)(\text{ClO}_4)_2$ [3]
4: $\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$		-	-	-	-

[a] et [b] : notre propre travail. (M : métal)

La comparaison entre les lignes (1) et (2) montre que la substitution de deux groupements Et_2N par des atomes de fluor affaiblit le caractère donneur du site P=O de telle façon que le ligand $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$, homologue difluoré du HMPA ne forme de complexes qu'avec Cd^{2+} et Zn^{2+} . De même, l'observation des lignes (3) et (4) montre que l'effet de la substitution a tellement affaibli le caractère donneur du site P=S que le ligand $\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$, homologue difluoré du thio.HMPA, ne forme de complexes même avec les acides les plus mous, tel que Cd^{2+} .

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé deux nouveaux complexes de Cd^{2+} et Zn^{2+} avec la diéthylaminodifluorooxophosphine, $\text{Et}_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$ et confirmé leur formation par spectroscopie RMN du ^{31}P , ^{19}F et ^{113}Cd . Par contre, pour l'homologue thiophosphorylé $\text{Et}_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de complexes avec ces mêmes cations probablement à cause de l'affaiblissement du pouvoir complexant du site P(S) dû à la présence de deux fluors sur l'atome de phosphore.

Les résultats obtenus pour les deux complexes objet de ce travail montrent que la présence des atomes de fluor influe sur le caractère donneur du site P=S.

RÉFÉRENCES

- [1] a) Voir par exemple : N. Burford, R. E. V. H. Spence et R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3611 et les références incluses. b) J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy et P. R. Rubini, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3373.
- [2] L. Rodehüser, P. R. Rubini et J. J. Delpuech, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2837.
- [3] K. Alouani, M. R. Khaddar, L. Rodehüser, P. R. Rubini et J. J. Delpuech, *Polyhedron*, **1985**, 4, 643.



- [4] N. Burford, B. W. Royan, R. E. V. H. Spence, T. S. Cameron, A. Linden et R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1521 et les références incluses.
- [5] N. Burford, B. W. Royan, R. E. V. H. Spence and R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 211 et les références incluses.
- [6] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [7] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith et A. R. Tatchell, "*Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*", Longman, London, **1978**.
- [8] S. Sudgen, *J. Chem. Soc.* **1933**, 768.
- [9] D. Christov, *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **1963**, 2, 117.
- [10] A. B. Burg et P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1107 – C. Stuebe et H.P. Lanhelma, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 976.
- [11] R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 415.
- [12] E. A. Robinson et D. S. Lavery, *Spectrochim. Acta*, **1972**, 28A, 1099 et les références incluses.
- [13] P. W. N. M. Van Leeuwen et W. L. Groenlend, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1967**, 3, 145.
- [14] a) Y. Lin, P. G. Jones R. Schmutzler et G. M. Sheldrick, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.* **1992**, 29, 887. b) T. A. Albright, W. J. Freeman et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3437 et les références incluses.
- [15] S. F. Pavkovic and D. W. Meck, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1091 et les références incluses.