

Hydrures, hydrogène et coordination de liaisons σ

Bruno Chaudret* *directeur de recherche*

Hydrides, hydrogen and σ bond coordination

Transition metal chemistry has been enriched in the past ten years by the discovery of σ bond coordination (H-H, Si-H, C-H). The present brief review describes the state of the art in the fields of characterization, bonding mode and reactivity of σ bond complexes using examples from our own laboratory. In addition, recent topics are presented such as quantum mechanical exchange couplings in some polyhydrides and hydrogen bonding to transition metal hydrides.

Hydruure, dihydrogène, liaisons σ , métaux de transition, RMN.

Hydrides, dihydrogen, σ -bonds, transition metals, RMN.

La chimie des complexes hydrures est presque aussi ancienne que la chimie organométallique puisqu'elle a débuté avec la préparation de $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ par Hieber en 1931. A cette époque, l'existence d'une liaison directe entre métal de transition et atome d'hydrogène est apparue si étonnante que des structures alternatives ont été proposées faisant intervenir deux liaisons C-H plutôt que deux liaisons Fe-H [1]. Le premier complexe non carbonylé d'un métal de transition, $\text{Cp}_2\text{Re-H}$ a été synthétisé par Wilkinson en 1955 [2]. Une caractéristique étrange de ce complexe qui a permis son identification a été l'observation par RMN, alors à ses débuts, d'une résonance « à champ fort » ($\delta < 0$) hors de la gamme usuelle de déplacement chimique pour la chimie organique ($\delta 0 - 10$ ppm). Ceci montre la forte connexion entre chimie des hydrures et analyse RMN qui est apparue dès le tout début de cette chimie.

La chimie des polyhydrures s'est alors développée d'une manière considérable, spécialement après la démonstration du rôle catalytique de ces espèces dans de nombreuses réactions telles que l'hydrogénation, l'hydroformylation, l'hydrosilylation, etc. [1,2]. De plus, il est apparu que le ligand hydrure, grâce à sa petite taille, permettait l'accès à des nombres de coordination très élevés et à des structures inusuelles [3]. Il est hors du propos de cet article de développer toute la chimie des complexes polyhydrures. Quelques exemples sont cependant intéressants à signaler tels que :

- ReH_7L_2 ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$) ; ce complexe de nombre de coordination 9, a donné lieu à une chimie de coordination riche [3], en particulier pour la synthèse d'espèces hétérométalliques de

structures originales (Re-Cu de forme *radeau* par exemple). Il présente également une réactivité riche, le meilleur exemple étant sans doute l'activation des alcanes réalisée dans les années 1980 par M. Ephritikhine et D. Baudry à l'aide de ce complexe [4]. Enfin, un regain d'intérêt récent est apparu quand Howard, Spencer et coll. [5] ont démontré par diffraction des neutrons l'existence d'une distance H-H (1,357 Å) intermédiaire entre ce qui était attendu pour un complexe dihydrogène (0,8 - 1 Å) et ce qui était attendu pour un complexe polyhydrure ($\geq 1,6$ Å) ;

- $\text{Re}_2\text{H}_8\text{L}_4$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$) ; ce complexe dont la structure déterminée par diffraction des neutrons fait apparaître 4 hydrures en pont entre 2 atomes de rhénium a tout d'abord été isolé par Chatt et dénommé *agnohydrure* en raison de la difficulté à caractériser de manière précise le nombre de ligands hydrures et la géométrie de ce complexe et des dérivés hydrures en général [3].

Au début des années 1980, après l'observation de quelques exemples en particulier de Cotton [6], il est apparu qu'un hydrogène pouvait interagir avec un métal de transition tout en restant lié à un atome de carbone. Cette structure dans laquelle un atome d'hydrogène est situé en pont entre carbone et métal (liaison 2 électrons / 3 centres) a été dénommée *agostique* par Brookhart et Green. L'importance de ces structures intermédiaires en réactivité est rapidement apparue, en particulier pour l'oligomérisation ou la polymérisation d'alcènes [7].

A la même époque, Kubas a publié dans le journal *Chemical Communications* un article décrivant un dihydrure de molybdène d'apparence banale $\text{MoH}_2(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$ mais dans lequel il indique que la structure de l'hydrogène coordonné « may be novel » [8]. Cela lui prendra plusieurs années à convaincre la communauté scientifique de l'originalité de

* Laboratoire de chimie de coordination CNRS,
205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.
Tél. : 05.61.33.31.81. Fax : 05.61.55.30.03.
E-mail : Chaudret@lcc-toulouse.fr

sa découverte et en 1984 il publiera la première caractérisation d'un complexe contenant le ligand dihydrogène [9]. Egalement à la même époque Graham puis Schubert ont mis en évidence la coordination de silanes à certains métaux de transition [10].

Dans la suite de cet article, je vais m'attacher à montrer la spécificité de la coordination de liaisons σ , le mode de caractérisation et la réactivité de telles entités. Je présenterai également quelques effets spectroscopiques inusuels (échange quantique) et enfin présenterai quelques résultats récents de chimie supramoléculaire impliquant des hydrures.

Coordination de l'hydrogène

Mode de coordination

Pour citer Crabtree qui a beaucoup contribué au développement de ce domaine, la découverte de la coordination de liaisons σ a complété la chimie de coordination [11]. En effet, après les démonstrations de la coordination de doublets électroniques (NH_3), de liaisons multiples (C_2H_4) et la formation de liaisons par échange électronique (H , Cl , CH_3) les liaisons σ représentent la dernière classe de ligands accessible. La coordination du dihydrogène sur un métal de transition présente une grande analogie avec la coordination de l'éthylène telle que l'explique le modèle de Chatt, Dewar et Duncanson (cf. *figure 1*) [1] ; il y a donation de 2 électrons de la liaison σ H-H au centre métallique et rétrodonation des orbitales d_π occupées du métal vers l'orbitale σ^* antiliante de l'hydrogène. La grande différence (évidente) avec le cas de l'éthylène est la présence d'une seule liaison entre les deux atomes d'hydrogène. La population des orbitales antiliantes du dihydrogène par une trop bonne rétrocoordination pourra donc conduire à la cassure de la liaison H-H. Cependant, ce modèle simple recouvre une réalité complexe, en effet les propriétés chimiques, physiques et spectroscopiques de l'hydrogène coordonné peuvent varier énormément en fonction de l'efficacité du transfert électronique $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}$ et $\text{M} \rightarrow \text{H}_2$. Ainsi, si ces 2 processus sont *efficaces*, on observera l'addition oxydante de H_2 sur le centre métallique alors que s'ils sont *inefficaces* on observera la coordination de H_2 sur le centre métallique mais la molécule de dihydrogène sera relativement peu liée et peu affectée dans ses propriétés chimiques et physiques (dihydrogène non étiré, *unstretched*, comme dans le complexe de Kubas). Un des 2 processus peut être prédominant ; dans le cas $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}$, il y aura déplétion d'électrons de la liaison H-H, la molécule de dihydrogène pourra donc adopter un caractère acide voire super-acide comme dans $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]^+$; dans le cas $\text{M} \rightarrow \text{H}_2$, on observera l'élongation de la liaison H-H ainsi que, paradoxalement, sa désactivation. Ce mode de liaison et ces remarques concernant les transferts électroniques peuvent être étendus aux différentes liaisons σ E-H susceptibles de se coordonner à un métal de transition avec les réserves concernant l'influence stérique de E et de ses substituants ainsi que le niveau de ses orbitales.

Liaison Métal - Dihydrogène

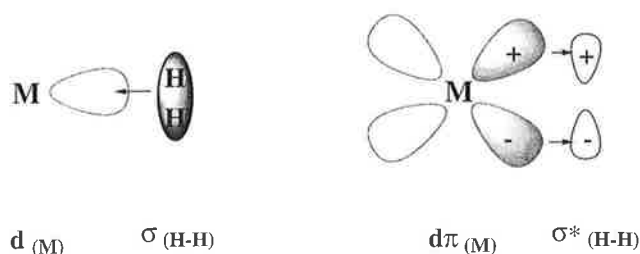


Figure 1 - Orbitales moléculaires mises en jeu pour la coordination de H_2 à un centre métallique.

Caractérisation

S'il existe aujourd'hui de nombreuses données structurales établies à l'état solide de complexes contenant le ligand dihydrogène, la méthode de choix pour caractériser la présence de tels complexes est la RMN.

a) Diffraction des neutrons et des rayons X

La diffraction des neutrons permet de caractériser sans ambiguïté la coordination de dihydrogène mais sous-estime néanmoins la distance H-H (*figure 2*) [8].

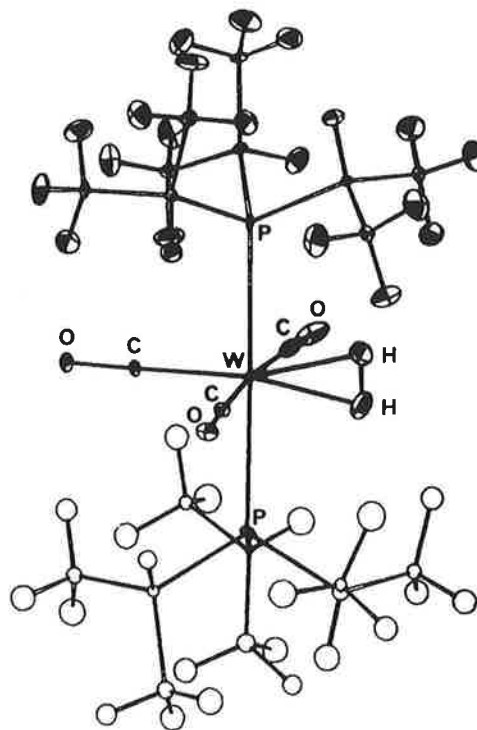


Figure 2 - Structure par diffraction des neutrons de $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$.

La diffraction des rayons X *peut* permettre dans certains cas favorables de caractériser la présence de liaisons H-H. Les données doivent être enregistrées à basse température. La méthode sous-estime la distance M-H (*figure 3*) [12].

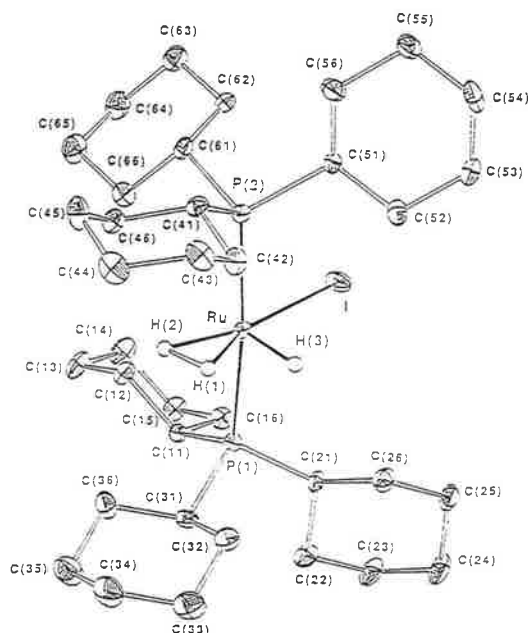


Figure 3 - Structure par diffraction des rayons X à basse température de $\text{RuH}_2(\text{l})(\text{PCy}_3)_2$.

b) Spectroscopie infrarouge

De nombreux modes sont actifs en infrarouge. La vibration $\nu\text{H-H}$ est rarement observée. La figure 4 présente le cas de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$ dans lequel par deutération on a pu caractériser les extensions H-H, D-D, Ru-H, Ru-H₂, Ru-HD, Ru-D et Ru-D₂. Les modes de déformation n'ont pas été attribués [13].

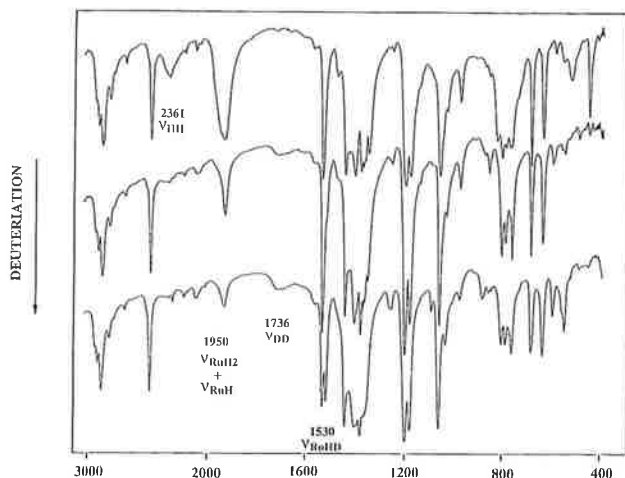


Figure 4 - Spectres infrarouge de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$ à l'état solide en fonction du degré de deutération.

c) Diffusion inélastique des neutrons (DIN)

Le principe est d'observer la transition entre niveaux rotationnels du dihydrogène qui ne sont pas accessibles par d'autres méthodes telles que spectroscopie optique à cause des règles de sélection inhérentes à ces dernières. Il est ainsi possible d'observer la transition *para*-H₂ - *ortho*-H₂ qui dépend de la barrière de rotation de l'hydrogène. Juergen Eckert a ainsi développé le calcul de la barrière de rotation du dihydrogène coordonné à un métal de transition à partir de la mesure de cette transition appelée éclatement tunnel (*tunnel splitting*) [14]. Cependant la limitation de la méthode est de ne pouvoir mettre en évidence que des

barrières de rotation inférieures à environ 3,5 kcal.mol⁻¹. Un effet pervers de cette détermination a été l'idée communément admise que la barrière de rotation de l'hydrogène devait *obligatoirement* être faible. La figure 5 présente le spectre obtenu pour $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ à température variable. Dans ce cas la barrière de rotation de H₂ a été calculée de 2,4 kcal.mol⁻¹ alors que dans le cas de $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ elle est de 1 kcal.mol⁻¹ [15].

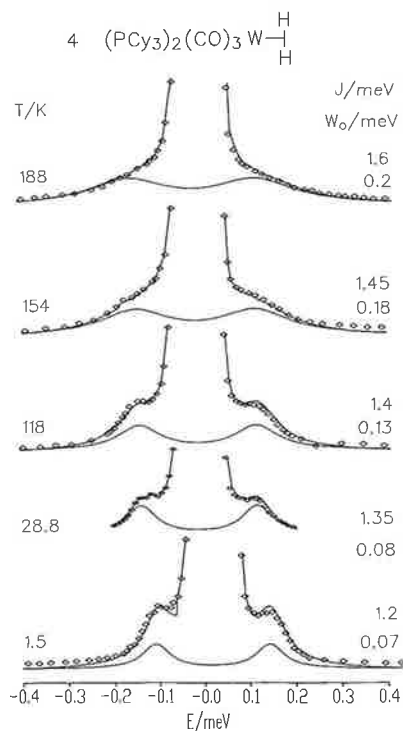


Figure 5 - Spectre de diffusion inélastique des neutrons de $\text{W}(\text{H}_2)(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ à température variable.

d) RMN

La molécule de dihydrogène coordonnée présente généralement un signal large observé à champ fort ($\delta < 0$) et non couplé aux autres spins présents dans le complexe. Ceci a conduit à rechercher des méthodes de mise en évidence spécifique de la coordination de H₂.

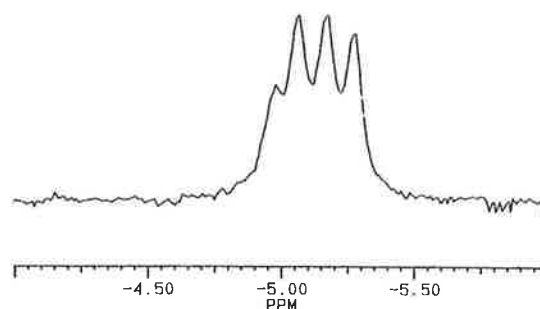


Figure 6 - Spectre de RMN du proton de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H-D})(\text{CO})]^+$ montrant le triplet 1:1:1 dû au couplage H/D ($J_{\text{HD}} = 26,5$ Hz).

Constante de couplage $J_{\text{H-D}}$

Le couplage magnétique direct dans la molécule H-D est d'environ 42 Hz alors qu'un couplage H...D à travers un métal ne dépasse pas 3 Hz. L'observation d'une grande constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ est donc diagnostique de la présence d'une liaison directe H-D⁸ (figure 6) [16]. Morris a proposé une équation

tion empirique reliant la valeur de la constante de couplage J_{H-D} à la longueur de la liaison H-D [17] :

$$d_{H-H} \cong -0,017 (J_{H-D}) + 1,42$$

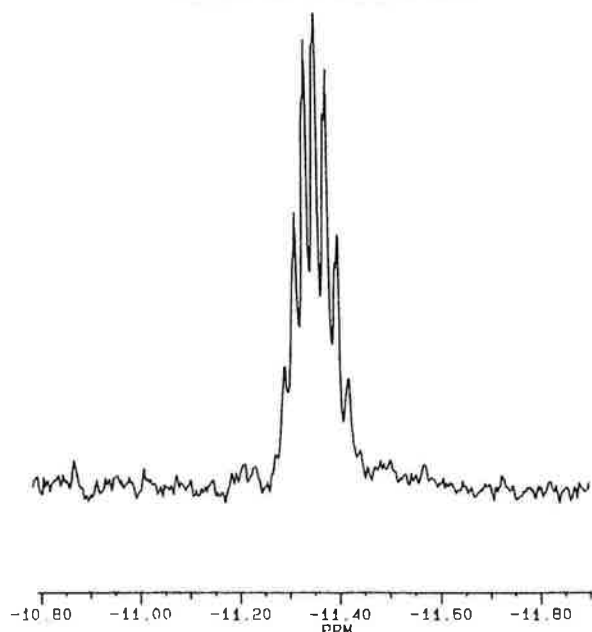


Figure 7 - Spectre de RMN du proton de Tp^*RuHD_4 montrant le nonuplet dû au couplage de l'hydruure avec 4 deutérium équivalents.

Dans le cas où coexistent des ligands hydruure et dihydrogène sur le même complexe, il n'est pas toujours possible d'observer les couplages J_{H-D} . Cependant, dans certains cas favorables, il est possible d'observer une constante de couplage moyennée et de retrouver grâce à un calcul statistique le J_{H-D} de la molécule d'H-D coordonnée (figure 7) [13].

Temps de relaxation

Le mécanisme préférentiel de relaxation du spin d'un proton est la relaxation dipolaire induite par la présence d'un autre proton. Ce mécanisme dépend de la distance r à un autre proton selon une loi en r^{-6} . La relaxation de 2 atomes d'hydrogène liés l'un à l'autre doit donc être très efficace [18]. Typiquement des valeurs du temps de relaxation T_1 comprises entre 3 et 40 ms sont observées pour des ligands dihydrogène alors que des valeurs supérieures à 100 ms et généralement de l'ordre de 500 ms sont observées pour les ligands hydruures. En admettant que le mécanisme de relaxation dipolaire est le seul efficace on peut dériver des équations une distance H-H dans deux cas [19] :

- si la rotation de H_2 est rapide devant la rotation de l'ensemble de la molécule (ce que l'on a longtemps pensé être le cas général) :

$$r_{H-H} = 4,611 \sqrt[6]{\frac{T_1(s)}{B(MHz)}}$$

- si la rotation de H_2 est lente devant la rotation de l'ensemble de la molécule :

$$r_{H-H} = 5,815 \sqrt[6]{\frac{T_1(s)}{B(MHz)}}$$

Le problème dans ce cas est d'accéder à la relaxation intrinsèque de la molécule H_2 . Ceci sera décrit dans quelques exemples (cf. figure 8).

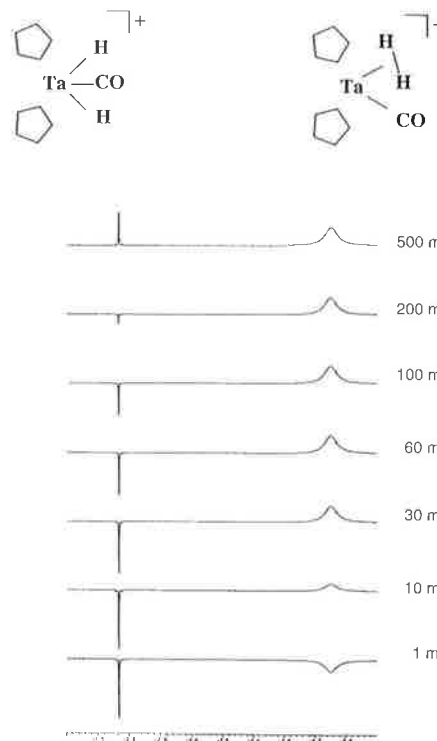


Figure 8 - Mesure par RMN du temps de relaxation du mélange $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+ / [Cp_2Ta(H)(H)(CO)]^+$.

Barrière de rotation

La barrière de rotation de H_2 a été essentiellement mesurée par diffusion inélastique des neutrons, pour des valeurs comprises entre 0,7 et 3 kcal.mol⁻¹ [14]. Les valeurs supérieures semblaient inaccessibles à la RMN jusqu'à ce que dans les premiers complexes dihydrogène du groupe 5, $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+$ [16b] et $[Cp_2Nb(H_2)(L)]^+$ ($L = P(OMe)_3$, PMe_2Ph) [20] nous mettions en évidence pour les isotopomères HD des valeurs de 9,6 et 11,6 kcal.mol⁻¹ respectivement (figure 9). Ces valeurs sont très élevées mais les barrières ne sont pas observables pour les isotopomères H_2 et D_2 à cause de la présence d'échanges quantiques (voir ci-dessous).

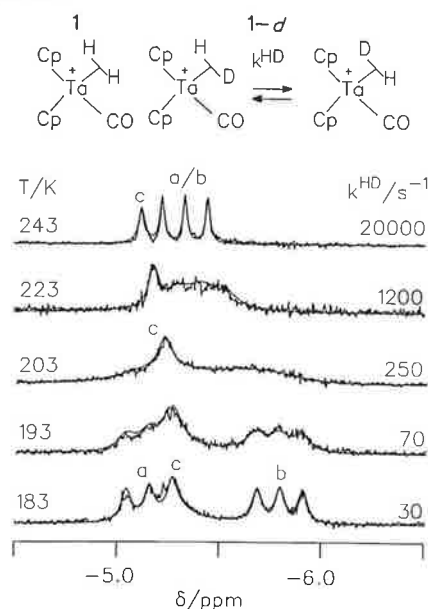


Figure 9 - Spectre RMN à température variable de $[Cp_2Ta(H-D)(CO)]^+$.

Complexes contenant un ligand dihydrogène non étiré (unstretched)

Le prototype de ce type de complexe est $M(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$ ($M = Mo, W$; $R = Cy, iPr$) [8,9]. La chimie de ce type de dérivés est largement basée sur des réactions de substitution. Dans notre équipe, nous avons synthétisé le complexe $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (**1**), le premier complexe bis dihydrogène qui possède ce type de liaison [21]. La chimie de ce dérivé est beaucoup plus riche que celle des complexes de Kubas en raison de la présence de deux molécules de dihydrogène et des deux hydrures (schéma 1) [22].

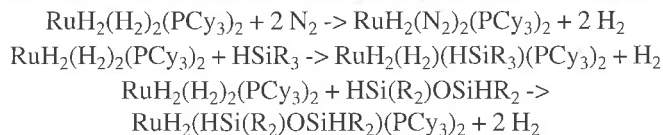
Equilibres dihydrure/dihydrogène, fluxionalité

L'existence de couples de complexes tautomères $M(H_2) / M(H)_2$ résultant de la rupture homolytique de la liaison H-H est fréquente et indépendante de la nature « étirée » ou « non étirée » de cette liaison. Le meilleur exemple est sans doute le complexe de Kubas $Mo(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$ dans lequel la différence d'énergie entre les deux formes a été estimée à 0,8 kcal.mol⁻¹ en faveur de l'état dihydrogène. La barrière d'énergie de l'échange a été, quant à elle, estimée à 16,0 kcal.mol⁻¹ [8]. Dans certains cas, un changement de la géométrie du système accompagne la rupture homolytique de la liaison H-H. C'est le cas dans $[CpRu(H_2)(PPh_3)]^+$ qui se transforme en *trans*- $[CpRu(H)_2(PPh_3)_2]^+$ et pour $[Cp_2Ta(H_2)(CO)]^+$ qui se transforme en *trans*- $[Cp_2Ta(H)_2(CO)]^+$ [16].

Les complexes contenant à la fois des ligands hydrures et dihydrogène présentent une grande fluxionalité dans le cas où hydrures et dihydrogène sont en position *cis*- l'un par rapport à l'autre. Il n'existe qu'un cas dans la littérature où la décoalescence des signaux hydrures et dihydrogène soit observée ; il s'agit d'un complexe de l'iridium (*cis*- $IrH(H_2)(bq)(PPh_3)_2$) pour lequel la liaison Ir-H est particulièrement forte [18]. Dans le cas où hydrures et dihydrogène sont en position *trans*-, les barrières d'activation de l'échange dépendent des autres ligands présents dans la sphère de coordination.

Réactions de substitution

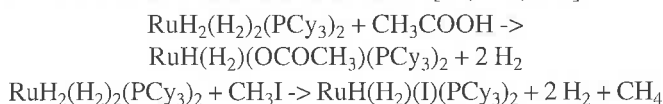
Le fait de pouvoir substituer facilement H_2 et de pouvoir éliminer facilement ce gaz permet de réaliser des réactions de substitutions avec des molécules *a priori* peu réactives [22c, 23] :



Dans les deuxième et troisième cas, on a un remplacement de la coordination d'une ou deux liaisons σ H-H par une ou deux liaisons σ Si-H. Kubas a également substitué H_2 par SiH_4 dans $Mo(H_2)(CO)(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2$ [24].

Réactions de substitution/addition

La substitution d'une molécule de H_2 peut être suivie par une réaction de la molécule coordonnée [12, 22b, 22d] :



Dans le deuxième cas, le complexe obtenu est le premier complexe dihydrogène insaturé (à 16 électrons ; figure 3).

Réactions de transfert d'hydrogène

Si la réactivité des complexes tels que ceux de Kubas se limite essentiellement aux réactions de substitution, les complexes tels que $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ (**1**) possédant à la fois un hydrures et une molécule d'hydrogène sont très actifs pour le transfert d'hydrogène intra- et intermoléculaire. Ceci peut faire intervenir des réactions d'activation C-H [22g] :

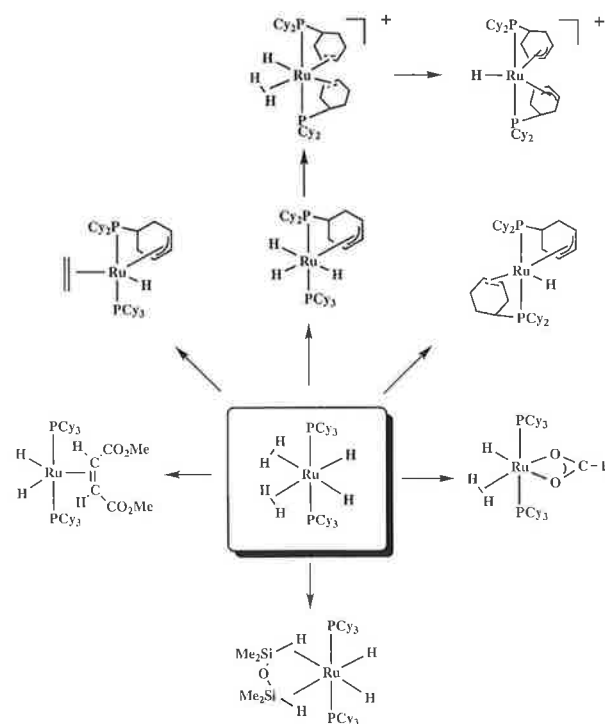
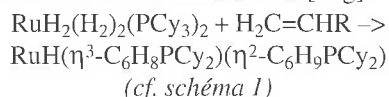
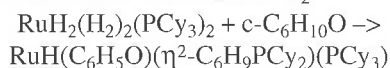
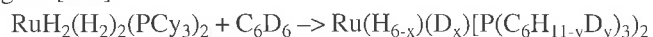


Schéma 1 - Quelques réactions de substitution et de transfert d'hydrogène de $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$.

Dans ce cas l'oléfine est hydrogénée et le ligand PCy_3 déshydrogéné. Le complexe $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$ s'est comporté comme un réservoir de 5 molécules de H_2 .



La cyclohexanone est déshydrogénée sans accepteur d'hydrogène [22h].



Ces transferts d'hydrogène sont importants en catalyse. Un exemple sera donné ci-après [25].

Complexes contenant un ligand dihydrogène étiré (stretched)

Quand le dihydrogène est coordonné sur un complexe riche en électrons et possédant des groupements fortement σ -donneurs et peu π -accepteurs, on peut observer l'allongement de la liaison H-H sans toutefois conduire à la rupture de cette liaison. Le meilleur exemple est sans doute la série de complexes de l'osmium synthétisée par Taube : *trans*- $[OsX(H_2)(NH_3)_4]^+$ dans lequel la liaison H-H peut varier entre 1,07 Å ($X = Cl$) et 1,30 Å ($X = OCOCH_3$) [26].

Nous avons, pour notre part, préparé de telles espèces par addition de ligands fortement σ -donneurs sur $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$,

ceci dans le but de rechercher la réactivité spécifique de telles espèces. Ainsi une série de complexes de type $\text{RuH}(\text{H}_2)_2(\text{L-X})(\text{PCy}_3)_2$ a été préparée ($\text{L} = \text{py}$, quin ; $\text{X} = \text{O}$, S, NH ; cf. schéma 2). Par mesure de T_1 et mesure de $J_{\text{H-D}}$, la distance H-H dans ces complexes a été calculée voisine de 1,30 Å.

Ce type de composés est remarquablement peu réactif. Par exemple, la substitution de H_2 par CO est possible mais pas facile. Une réaction inusuelle de formation de groupement vinylidène est néanmoins observée avec certaines oléfines [22j] :

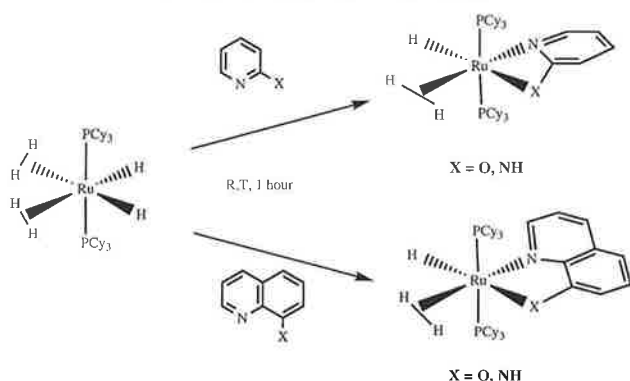
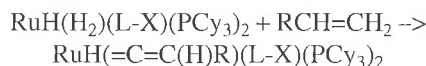
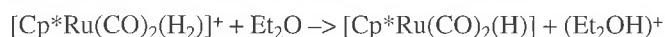


Schéma 2 - Réactions de $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ avec des ligands pyridine substitués.

Le mécanisme de cette réaction est différent du mécanisme usuel de formation de vinylidène et fait intervenir l'activation de deux liaisons C-H vinyliques par un fragment insaturé riche en électrons.

Complexes contenant un ligand dihydrogène électrophile

Quand la rétrodonation du centre métallique vers le ligand H_2 est inefficace, le ligand H_2 devient acide. Dans le cas de $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{H}_2)]^+$ et de $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H}_2)]^+$, un pK_a inférieur à -2 a pu être estimé [27]. Dans la plupart des cas, le caractère acide du ligand H_2 a été relié à la charge portée par le centre métallique. La réactivité principale de ce type de complexe est le transfert de proton ; les deux complexes précédemment cités peuvent être déprotonés même par l'éther éthylique :



Cependant, en utilisant le ligand hydruotris(pyrazolyl)borate et certains de ses dérivés, une nouvelle série de complexes dihydrogène électrophiles neutres a été synthétisée, parmi lesquels $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$, (**2**) [13], le deuxième complexe bis(dihydrogène) d'un métal de transition (cf. schéma 3). La présence des 2 ligands dihydrogène a été établie grâce aux mesures de temps de relaxation et à la deutération partielle de ce complexe. Le complexe **2** est également un exemple rare de complexe dihydrogène dans lequel la vibration $\nu_{\text{H-H}}$ a pu être caractérisée sans ambiguïté ($\approx 2320 \text{ cm}^{-1}$). La synthèse d'une série de complexes dérivés du type $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)\text{L}$, et $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{L})_2$, ($\text{L} = \text{PCy}_3$, pyridine, diéthylamine, tétrahydrothiophène) nous a permis de calculer les distances H-H dans les molécules de dihydrogène coordonné. Des valeurs proches de 0,9 Å ont été trouvées dans tous les cas démontrant ainsi que dans cette famille de composés contenant des ligands azotés, la donation σ est prépondérante vis-à-vis de la rétrodonation dans l'orbitale σ^* de l'hydrogène. Le caractère électrophile des ligands

dihydrogène résultant de cet effet électronique a pu être démontré par l'étude de la réactivité de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$. Par exemple, **2** ne réagit pas avec CH_3I et CF_3COOH , même à chaud. Seul $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ peut protoner **2** et conduit au nouveau fragment insaturé « Tp^*Ru^+ ». Le complexe **2** est cependant actif à température ambiante pour des réactions d'activation C-H catalytiques telles que l'échange H-D avec C_6D_6 et le transfert d'hydrogène entre cyclooctane et norbornène pour donner cyclooctène et norbornane. Ce complexe catalyse également la réduction de cétones par l'hydrogène moléculaire [28].

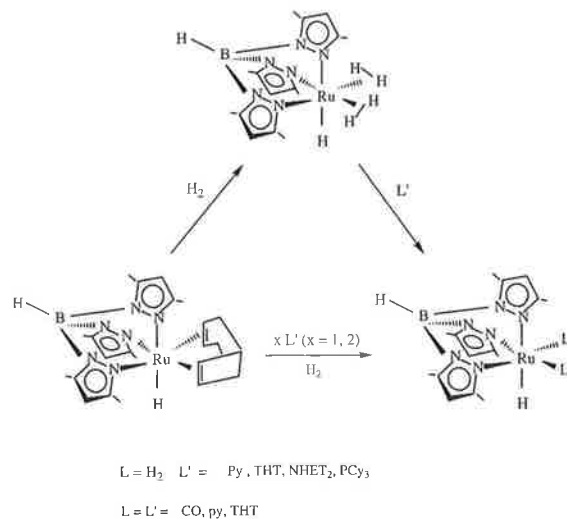
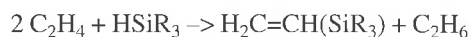


Schéma 3 - Synthèse et réactivité de $\text{Tp}^*\text{RuH}(\text{H}_2)_2$.

Complexes de dihydrogène en catalyse

Il n'existe pas à l'heure actuelle de démonstration d'un rôle spécifique de complexes dihydrogène en catalyse. La présence d'intermédiaires dihydrogène a été évoquée en hydrogénation pour le transfert par paire de 2 atomes d'hydrogène à une molécule insaturée. De même, un intermédiaire dihydrogène a été invoqué pour la déshydrogénation d'alcools [27b].

Les complexes aptes à stabiliser la coordination du dihydrogène présentent une réactivité intéressante pour le transfert d'hydrogène et peuvent donc être utilisés comme précurseurs dans des réactions catalytiques. Par exemple le complexe $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ est un précurseur extrêmement actif et sélectif pour la silylation déshydrogénante de l'éthylène [25].



Activité catalytique : substrat / catalyseur : 100 : 1, température ordinaire, 1 bar C_2H_4 , conversion totale en 5 minutes, sélectivité en $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiR}_3)$, 99 % ; substrat / catalyseur : 1000 : 1, 13 °C, 20 bar C_2H_4 , conversion totale en 10 minutes, sélectivité en $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiR}_3)$, 94 %. Le mécanisme fait intervenir la déshydrogénation d'un ligand PCy_3 et un transfert rapide d'hydrogène entre un groupement alkylsilyl et l'excès d'éthylène.

Coordination de liaisons E-H

Coordination de liaisons Si-H

Un certain nombre de complexes de type $\text{CpMn}(\text{H-SiR}_3)(\text{CO})_2$ a été synthétisé, en particulier par Schubert et coll [10]. Ces

complexes sont stables et contiennent une liaison Si-H coordonnée de type « étiré » et donc très peu réactive. Des complexes analogues du fer et du chrome ont également été décrits.

Crabtree a préparé en solution le complexe $[\text{IrH}_2(\text{HSiR}_3)_2(\text{PR}_3)_2]^+$ et étudié la réactivité de ce complexe, en particulier dans la réaction d'alcoolyse des silanes [11] :



La présence de cette réaction démontre le caractère électrophile du silane coordonné et donc la présence d'une liaison Si-H non étirée. Kubas a pu préparer le complexe $\text{Mo}(\text{SiH}_4)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ par substitution de H_2 et montrer qu'une seule liaison Si-H est coordonnée au molybdène.

Nous avons quant à nous utilisé l'effet chélate de la présence de groupements Si-H dans un disiloxane ou un disilane pour stabiliser le complexe formé. Nous avons ainsi pu caractériser le complexe $\text{RuH}_2(\text{HSi}(\text{R}_2)\text{OSiHR}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (cf. schéma 1) et calculer la barrière de l'échange entre hydrures liés uniquement au ruthénium et hydrures liés au ruthénium et au silicium : 11,6 kcal.mol⁻¹ [23].

Coordination de liaisons C-H

Il existe un nombre considérable de complexes présentant une interaction *agostique*, c'est-à-dire dans lesquels une liaison C-H, par ailleurs portée par un ligand, est coordonnée au métal [7, 11]. Par contre la coordination directe de liaisons C-H non supportée n'est attestée que dans un nombre très limité de cas. La plupart des observations concernent des complexes isolés en matrice comme $\text{M}(\text{CO})_5(\text{CH}_4)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Quelques complexes ont été caractérisés en phase gazeuse comme $\text{M}(\text{CH}_4)_x^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, x = 1-4$; $\text{M} = \text{Co}, x = 1$) [11].

En ce qui concerne les complexes en solution, la caractérisation de complexes σ -alcanes repose uniquement sur des résultats cinétiques et l'observation de pré-équilibres conduisant à des échanges H/D. Une autre méthode peut devenir prometteuse. Caulton a obtenu des complexes de l'osmium insaturés $(\text{OsH}_3\text{X}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2)$ présentant des couplages d'échange quantiques (voir ci-dessous). La valeur de ces couplages est très affectée par le ligand pouvant occuper le dernier site de coordination vacant. Un effet important a été observé avec certains alcanes. Ceci démontre au moins la présence d'une interaction faible entre site métallique et alcanes.

Hydrures et échange quantique

Présentation du problème

Après la mise en évidence par Kubas de la coordination de dihydrogène sur un centre métallique, un autre phénomène, spectroscopique celui-là, a intéressé le domaine de la chimie des complexes hydrures. Nous avons les premiers décrit ce phénomène en 1987. Il s'agit de l'observation en RMN du proton de constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ entre hydrures qui atteignent des valeurs très élevées et supérieures, voire très supérieures (10 000 Hz) à la constante de couplage magnétique $J_{\text{H-H}}$

dans H_2 libre (278 Hz). Le terme *quantique* associé à ces couplages est sans doute malheureux puisque tout couplage est quantique par essence, il vaudrait mieux parler comme en DIN d'éclatement tunnel. Cependant comme ce terme employé d'abord par Zilm et Heinekey [29] est communément utilisé, nous l'emploierons. L'origine de ces couplages a donné lieu à un débat qui n'est pas tout à fait terminé dans la communauté scientifique. Cependant, la nécessité d'un chemin réactionnel conduisant à l'échange par rotation des deux hydrures est communément admis [30]. On peut résumer le phénomène à un phénomène d'échange similaire aux couplages d'échange électroniques, et identique à l'éclatement tunnel observé en diffusion inélastique des neutrons mais pour une gamme d'énergie différente :

- l'hydrogène moléculaire existe à l'état gazeux sous 2 formes, *para* et *ortho* hydrogène. Le *para* hydrogène est l'état rotationnel fondamental ($J = 0$) alors que l'*ortho* hydrogène est le premier excité ($J = 1$). Viennent ensuite des états rotationnels de plus haute énergie dans lesquels on observe une alternance de symétrie. La valeur de la différence d'énergie entre les états fondamentaux *para* et *ortho* (ou couplage d'échange ou fréquence de rotation) est d'environ 10^{12} Hz. La présence d'une barrière de rotation pour l'hydrogène réduit l'écart *para/ortho* (ou couplage) comme cela a été démontré en diffusion inélastique des neutrons [14].

- Quand 2 atomes d'hydrogène viennent à proximité l'un de l'autre, 2 types de couplage sont présents :

- un couplage magnétique qui dépend de la distance H / H et de l'organisation des spins électroniques et nucléaires dans les orbitales reliant ces protons ;

- un couplage d'échange (quantique) qui dépend de la barrière d'énergie liée à l'échange des 2 atomes d'hydrogène.

En général en RMN le couplage magnétique est celui observé, 2 exemples :

- pour 2 protons aromatiques en position *cis* l'un par rapport à l'autre et dans un environnement dissymétrique la barrière d'échange est très grande car il n'y a pas de processus simple permettant leur échange. Par contre à travers l'orbitale π du benzène le couplage magnétique pourra se développer. On obtiendra donc un couplage magnétique de quelques Hz invariant avec la température ;

- pour un complexe dihydrogène on aura une barrière de rotation faible, le couplage d'échange (ou fréquence de rotation) dans la molécule de dihydrogène sera grand et observable soit par DIN [14] soit par RMN selon la barrière de rotation. Nous avons par exemple démontré pour la première fois qu'un complexe dihydrogène pouvait présenter une très grande barrière de rotation [16, 20] et que ce complexe présentait également des couplages d'échange très importants ($> 10^6$ Hz).

Il est donc probable mais non encore démontré que *tout* complexe dihydrogène présente en RMN de grands couplages d'échange. Un point non résolu concerne la nécessité ou non de peupler un état dihydrogène thermiquement accessible pour rendre compte de la dépendance de la température des couplages observés dans les complexes polyhydrures.

Typiquement, les valeurs qui ont permis de détecter ces couplages de type nouveau varient entre 50 et quelques milliers d'Hz.

Complexes présentant des couplages d'échange quantique

Les premiers complexes présentant des couplages *anormaux* décrits dans la littérature ont été les complexes $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{iPr}, \text{Ph}, \text{Me}$) en 1987 [29]. En 1988, Heinekey a décrit un phénomène semblable dans $[\text{Cp}^*\text{IrH}_3(\text{PR}_3)]^+$ [31] et nous-mêmes dans $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$) [32]. Par échange isotopique avec du deutérium puis du tritium Heinekey et Zilm ont démontré la nature quantique (tunnelling) du phénomène [31]. Par addition d'acides de Lewis du type Cu^+, Ag^+ et Au^+ sur $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PR}_3)$ et $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ nous avons démontré en 1991 que l'échange quantique n'avait lieu qu'entre 2 hydrures et que l'on pouvait obtenir des couplages très importants ou très réduits selon le type d'acide de Lewis [33].

En 1992, en collaboration avec C. Moise (Dijon), nous avons décrit les premiers complexes dihydrures présentant un couplage d'échange [34]. Ainsi les complexes $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{PR}_3)]^+$ présentent des couplages $J_{\text{H-H}}$ apparents variant entre 11 et 76 Hz ($\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3$) et entre 4 et 15 Hz ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$). Ces complexes nous ont permis d'avoir accès aux couplages magnétiques, toujours présents en sus des couplages quantiques et donc de pouvoir affiner nos propositions théoriques. L'observation précédente nous a conduits également à nous intéresser à la chimie des dihydrures cationiques du groupe 5 et à la synthèse en 1994 de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$, le premier complexe dihydrogène du groupe 5 [16a]. La présence de l'isomère *trans* dihydrure *trans*- $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{CO})]^+$ dans les solutions étudiées en RMN ont permis le calcul de la longueur de la liaison H-H coordonnée. La valeur trouvée, 1,1 Å indique un allongement important de la liaison H-H en accord avec une forte rétrodonation du métal vers l'hydrogène ce qui est étonnant pour un complexe d^2 cationique. Par deutération nous avons pu obtenir l'isotopomère $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{HD})(\text{CO})]^+$ dans lequel la constante de couplage $J_{\text{H-D}}$ (26 Hz) confirme la coordination d'hydrogène ou de HD non dissocié. Si à basse température nous n'observons pas de décoalescence du signal « hydrure » de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$, on observe par contre la décoalescence du signal de $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{HD})(\text{CO})]^+$ vers 230 K. On a pu ainsi, pour la première fois mesurer la barrière de rotation de H-D coordonnée en utilisant la technique de la RMN. La valeur trouvée pour cette barrière est très élevée (9,6 kcal.mol⁻¹). Le résultat le plus important est cependant qu'aucune décoalescence n'est observée pour $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)(\text{CO})]^+$ même à 130 K dans des fréons. Ceci pouvait être dû, soit à un effet isotopique cinétique gigantesque soit à l'existence de couplages quantiques importants dans ce complexe. Pour distinguer entre ces 2 phénomènes, l'isotopomère $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{D}_2)(\text{CO})]^+$ a été synthétisé. Dans ce cas non plus, nous n'avons pas pu mettre en évidence de décoalescence du signal des « deutérures ». Ceci exclut l'hypothèse d'un effet isotopique cinétique et permet de démontrer d'une part la présence de couplages très importants (> 10⁶ Hz) et d'autre part que l'origine des couplages quantiques dans ces complexes est la rotation empêchée du ligand dihydrogène [16b].

Enfin, en 1994, Caulton a décrit des complexes de l'osmium dénué de ligands cyclopentadiényles ($\text{OsH}_3\text{X}(\text{PiPr}_3)_2$) présentant des couplages d'échange [35]. Comme indiqué ci-dessus,

la nature insaturée des complexes peut permettre de mettre en évidence la coordination de ligands très faiblement liés.

Hydrures et liaisons hydrogène

Crabtree a décrit en 1994 un nouveau type de liaison hydrogène faisant intervenir des ligands hydrures [36]. Par rapport aux liaisons hydrogène classiques, la nouveauté réside dans le fait que le donneur et l'accepteur de liaisons hydrogène sont des atomes d'hydrogène. Ces interactions étaient en fait présentes dans des complexes amine/borane mais n'avaient pas été reconnues. Crabtree d'une part et Morris d'autre part [37] ont pu mettre en évidence la présence de telles liaisons hydrogène intramoléculaires. Ils ont proposé que l'échange observé entre proton donneur de liaison hydrogène et hydrure accepteur fasse intervenir un complexe dihydrogène sans que celui-ci ne soit observé. La présence de telles liaisons hydrogène intermoléculaires a été mise en évidence à l'état solide par diffraction des neutrons dans l'adduit $(\text{PPh}_3)_2\text{ReH}_5\cdot\text{indole}$ [38] et en solution entre un complexe hydrure du tungstène et l'hexafluoroisopropanol (HFP) [39].

La force de ces liaisons hydrogène a été calculée selon les cas entre 1,3 pour les plus faibles et 6,3 kcal.mol⁻¹ pour les plus fortes. Ce sont donc des énergies non négligeables susceptibles par exemple d'orienter la sélectivité de réactions catalytiques [36].

Puisque de très faibles variations de la densité électronique sur le métal peuvent conduire à des variations importantes des couplages d'échange, nous avons étudié l'interaction de $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PCy}_3)$ avec différents donneurs de liaisons hydrogène [40]. Il y a augmentation de la constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ d'autant plus importante que la liaison hydrogène est plus forte. Ceci est en accord avec la réduction de la densité électronique sur le métal induite par la présence de la liaison hydrogène (cf. figure 10).

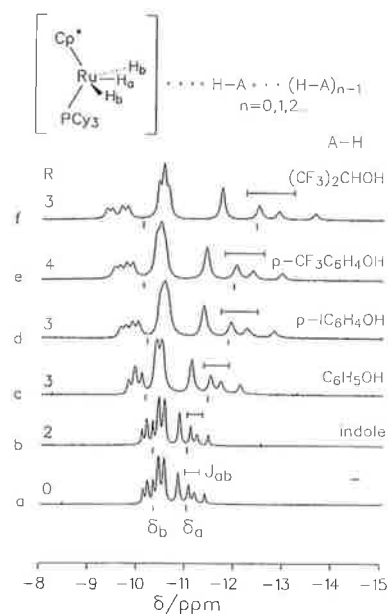


Figure 10 - Influence de l'établissement de liaisons hydrogène sur la valeur des couplages d'échange de $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PCy}_3)$ à 193 K.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de ces liaisons sur la réactivité des complexes hydrures. En considérant

le complexe $\text{RuH}_2(\text{dppm})_2$ qui existe sous forme d'un mélange des isomères *cis* et *trans* en équilibre, nous avons pu démontrer l'établissement préférentiel d'une liaison hydrogène avec l'isomère *trans* et observer pour la première fois la présence d'un équilibre dynamique entre *trans*- $\text{RuH}_2(\text{dppm})_2\cdot\text{ROH}$ et le complexe dihydrogène *trans*- $[(\text{dppm})_2\text{HRu}(\text{H}_2)]^+(\text{OR})^-$ [41]. Les paramètres thermodynamiques de l'échange ont pu être calculés ($\Delta H = 17,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta S = 75,8 \text{ e.u.}$) et l'entropie très positive de la réaction démontre la forte organisation du solvant autour du complexe. L'importance de l'établissement de telles interactions pour la réactivité des complexes hydrures organométalliques est à l'heure actuelle à l'étude.

Conclusion, perspectives

La chimie des complexes « polyhydrures » a beaucoup évolué dans la dernière décennie. La coordination d'une liaison σ telle que l'hydrogène n'apparaît plus exotique mais est invoquée dans le fonctionnement d'enzymes telles que la nitrogénase. Les propriétés spectroscopiques du dihydrogène coordonné démontrent l'appartenance de cette molécule au monde quantique même quand elle est coordonnée à un métal de transition. La présence de très grands couplages d'échange dans le dihydrogène coordonné n'a pas encore été démontrée par RMN dans le cas de la libre rotation de ce ligand mais résulte d'observations en diffusion inélastique des neutrons. La caractérisation de barrière de rotation intermédiaires entre celles observées par DIN ($< 3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et celles accessibles par RMN en solution ($8\text{-}20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) devrait permettre de mieux comprendre non seulement la réactivité mais aussi la structure électronique des complexes de coordination considérés. Cette caractérisation s'ajoutera à celles déjà disponibles qui concerne les distances H-H et M-H ainsi que dans certains cas l'énergie de dissociation M-H₂. Le ligand dihydrogène peut donc se comporter comme une sonde de la densité électronique et du niveau des orbitales frontières pour un complexe considéré.

La sensibilité des couplages d'échange à la température et la reproductibilité des mesures en font des sondes idéales alors que leur sensibilité aux interactions faibles peut permettre de mettre en évidence des complexations faibles ou des liaisons hydrogène.

La complexation d'alcanes pour l'activation sélective de liaisons C-H est un problème qui reste non résolu. Ce problème est très important si l'on considère en particulier l'abondance des réserves de méthane. L'analogie entre coordination de différentes liaisons σ (H-H, C-H, Si-H) pourrait être importante dans ce cas.

Enfin, nous avons montré la présence de liaisons hydrogène en solution et leur importance pour la protonation sélective d'un dérivé *trans*-dihydrures en présence de son isomère *cis*. L'importance de liaisons hydrogène et plus généralement de la seconde sphère de coordination dans les processus catalytiques sera sans doute largement étudiée dans les années à venir.

Remerciements

Je remercie les collaborateurs ayant participé à ce travail, en premier lieu Sylviane Sabo-Etienne ainsi que les étudiants en thèse Thérèse Arliguie, Lorraine Christ, Gwendolina Chung, Fabien Delpech, Yannick Guari, Beatriz Moreno, les stagiaires

post-doctoraux José A. Ayllon-Esteve, Felix Jalon. Ce travail a bénéficié de nombreuses collaborations notamment H.-H. Limbach (FU Berlin, Allemagne), J.P. Daudey et J.C. Barthelat (IRSAMC, UPS-CNRS Toulouse), J. Eckert (LANSCE, Los Alamos, USA), F. Jalon (Univ. Castilla La Mancha, Ciudad Real, Espagne). Je remercie également le CNRS, la société Shell et la Communauté Européenne à travers le réseau Capital Humain et Mobilité « Localization and dynamics of hydrogen » pour le soutien de cette recherche.

Références

- [1] Crabtree R.H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2nd Ed. Wiley, New York, **1994**.
- [2] Elschenbroich Ch., Salzer A., *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [3] Hlatky G.G., Crabtree R.H., **1985**, 65, p. 1.
- [4] Baudry D., Ephritikhine M., Felkin H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1983**, p. 788.
- [5] Brammer L., Howard J.A.K., Johnson O., Koetzle T.F., Spencer J.L., Stringer A.M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1991**, p. 241.
- [6] Cotton F.A., La Cour T., Stanislawski A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, p. 754.
- [7] Brookhart M., Green M.L.H., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, p. 395.
- [8] Kubas G.J., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, p. 120.
- [9] Kubas G.J., Ryan R.R., Swanson B.I., Vergamini P.J., Wasserman H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 100, p. 451.
- [10] Schubert U., *Advances in Organometallic Chemistry*, A.P., New York, **1990**, Vol. 30, p. 151.
- [11] a) Crabtree R.H., Hamilton D.G., *Advances in Organometallic Chemistry*, A.P., New York, **1988**, Vol. 28, p. 298.
b) Crabtree R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 789.
- [12] Chaudret B., Chung G., Eisenstein O., Jackson S.A., Lahoz F.J., Lopez J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 2314.
- [13] a) Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Rodriguez A., Jalon F., Trofimenko S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 2635.
b) Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Rodriguez A., Jalon F., Trofimenko S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 7441.
- [14] a) Eckert J., Kubas G.J., Dianoux A.J., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, p. 466.
b) Eckert J., *Spectrochim. Acta*, **1992**, 48A, p. 363.
- [15] Rodriguez V., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Thoburn J., Ulrich S., Limbach H.-H., Eckert J., *Inorg. Chim. Acta*, submitted.
- [16] a) Sabo-Etienne S., Chaudret B., Abou El Makarim H., Barthelat J.C., Daudey J.P., Moise C., Leblanc J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9335.
b) Sabo-Etienne S., Chaudret B., Abou El Makarim H., Barthelat J.C., Daudey J.P., Ulrich S., Limbach H.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 11602.
- [17] Maltby P.A., Schlaf M., Steinbeck M., Lough A.J., Morris R.H., Klooster W.T., Koetzle T.F., Srivastava R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 5396.

- [18] Crabtree R.H., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p. 95.
- [19] Earl K. A., Jia G., Maltby P.A., Morris R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 3027.
- [20] Jalon F.A., Manzano B., Otero A., Villasenor E., Chaudret B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10123.
- [21] a) Chaudret B., Poilblanc R., *Organometallics*, **1985**, *4*, p. 1722.
b) Arliguie T., Chaudret B., Morris R.H., Sella A., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, p. 598.
- [22] a) Arliguie T., Chaudret B., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, p. 155.
b) Chung G., Arliguie T., Chaudret B., *New J. Chem.*, **1992**, *16*, p. 369.
c) Sabo-Etienne S., Hernandez M., Chung G., Chaudret B., Castel A., *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 175.
d) Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1994**, *10*, p. 3800.
e) Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chung G., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5316.
f) Burrow T., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 2470.
g) Borowski A. F., Sabo-Etienne S., Christ M.L., Donna-dieu B., Chaudret B., *Organometallics*, **1996**, *15*, p. 1427.
h) Rodriguez A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Anales de Quimica*, **1996**, *92*, p. 131.
i) Chaudret B., Dagnac P., Labroue D., Sabo-Etienne S., *New J. Chem.*, **1996**, in press.
j) Guari Y., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1996**, in press.
- [23] Delpech F., Sabo-Etienne S., Chaudret B., soumis.
- [24] Luo X.-L., Kubas G.J., Burns C.J., Bryan J.C., Unkefer C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 1159.
- [25] Christ M. L., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *Organometallics*, **1995**, *14*, p. 1082.
- [26] Li Z.W., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 8946.
- [27] a) Heinekey D.M., Oldham W.J. Jr., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, p. 913.
b) Jessop P.G., Morris R.H., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *121*, p. 155.
- [28] Vicente C., Shul'pin G.B., Moreno B., Sabo-Etienne S., Chaudret B., *J. Mol. Catal.*, **1995**, *98*, L5.
- [29] a) Arliguie T., Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1987**, *305-II*, p. 1523.
b) Arliguie T., Border C., Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R., *Organometallics*, **1989**, *8*, p. 1308.
- [30] a) Barthelat J.C., Chaudret B., Daudey J. P., de Loth Ph., Poilblanc R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 9896.
b) Limbach H.-H., Scherer G., Maurer M., Chaudret B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, p. 1369.
c) Camanyes S., Maseras F., Moreno M., Lledos A., Lluch J.M., Bertr  n J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4617.
c) Clot E., Leforestier C., Eisenstein O., P  lissier M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 1797.
- [31] a) Zilm K.W., Heinekey D.M., Millar J. M., Payne N.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 3088.
b) Zilm K.W., Heinekey D.M., Millar J. M., Payne N.G., Neshyba S.P., Duchamp J.C., Szcyrba J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 920.
- [32] Antinolo A., Chaudret B., Commenges G., Fajardo M., Jalon F., Morris R.H., Otero A., Schweitzer C.T., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, p. 211.
- [33] a) Arliguie T., Chaudret B., Jalon F., Otero A., Lopez J.A., Lahoz F.J., *Organometallics*, **1991**, *10*, p. 1888.
b) Antinolo A., Carrillo F., Fernández-Baeza J., Otero A., Fajardo M., Chaudret B., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, p. 5156.
c) Antinolo A., Carrillo F., Chaudret B., Fernández-Baeza J., Lafranchi M., Limbach H.-H., Maurer M., Otero A., Pellinghelli M.A., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 5163.
- [34] Chaudret B., Limbach H.H., Moise C., *C.R. Acad. Sci. Paris, S  r. II*, **1992**, *315*, p. 533.
- [35] Gusev D.G., Kuhlman R., Sini G., Eisenstein O., Caulton K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 2685.
- [36] a) Lee J.C., Peris E., Rheingold A.L., Crabtree R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 11014.
b) Peris E., Lee J.C. Jr., Rambo J.R., Eisenstein O., Crabtree R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 3845.
c) Peris E., Wessel J., Patel B.P., Crabtree R.H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, p. 2175.
d) Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., Eisenstein O., Rheingold A.L., Koetzle T.F., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, p. 348.
- [37] Lough A.J., Park S., Ramachandran R., Morris R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 8356.
(b) Park S., Ramachandran R., Lough A.J., Morris R.H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, p. 2201.
- [38] Wessel J., Lee J.C. Jr., Peris E., Yap G.P.A., Fortin J.B., Ricci J.S., Sini G., Albinati A., Koetzle T.F., Eisenstein O., Rheingold A.L., Crabtree R.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2507.
- [39] Shubina E.S., Belkova N.V., Krylov A.N., Vorontsov E.V., Epstein L.M., Gusev D.G., Niedermann M., Berke H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1105.
- [40] Ayllon J.A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Ulrich S., Limbach H.-H., soumis.
- [41] Ayllon J.A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., soumis.