

Les complexes de l'uranium : de nouveaux agents de synthèse organique

Michel Ephritikhine* directeur de recherche

Summary : *The uranium complexes : new auxiliaries in organic synthesis*

Following a period of relative stagnation, the coordination chemistry of uranium is undergoing a new impulse today. Coordinatively and sterically unsaturated complexes, in the less usual oxidation states (III and V) could be prepared by using the proper ligands. These compounds are useful auxiliaries in organic synthesis and catalysis.

Mots clés : *Uranium, coordination, insaturation stérique, degrés d'oxydation, catalyse.*

Key-words : *Uranium, coordination, steric unsaturation, oxidation states, catalysis.*

Il y a une vingtaine d'années, la chimie de coordination de l'uranium pouvait encore paraître pauvre et sans grand avenir. A l'exception de quelques complexes au degré d'oxydation VI, en particulier les dérivés de l'uranyle $[\text{UO}_2]^{2+}$, presque tous les composés connus se trouvent alors au degré d'oxydation IV. Leur stabilité semble liée à la présence d'un nombre important de ligands, parfois volumineux, assurant la saturation stérique de la sphère de coordination. Ce phénomène, que l'on remarque également en chimie des lanthanides, est expliqué par la nature de la liaison métal-ligand qui, même si elle n'est pas parfaitement définie, est considérée comme ayant un caractère ionique très prononcé, résultant de la faible extension radiale des orbitales f.

La structure et la stabilité des complexes des éléments f paraissent déterminées essentiellement par les forces électrostatiques et les effets stériques, les interactions orbitales entre le métal et les ligands ne jouant pas un rôle important. En accord avec cette description, aucun composé carbonyle, arénique ou oléfinique n'a été observé. Les complexes des éléments f ont été par conséquent plus souvent comparés à ceux des métaux alcalins ou alcalino-terreux qu'à ceux des métaux de transition et c'est en partie pour cette raison que leur chimie, jugée limitée, fut relativement négligée pendant des années. La saturation stérique des complexes, la difficulté de modifier leur degré d'oxydation, leur inertie présumée vis-à-vis de molécules telles que l'oxyde de carbone, les hydrocarbures insaturés ou les phosphines n'étaient certes pas encourageants pour leur utilisation en synthèse organique ou en catalyse. L'autre obstacle au développement de cette chimie fut sans doute l'extrême sensibilité des

complexes organométalliques à toute trace d'eau et d'oxygène, obligeant l'emploi de techniques expérimentales particulières (et coûteuses). Les premiers composés stables présentant des liaisons uranium-carbone - les dérivés cyclopentadiényliques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{U}]$, obtenus respectivement en 1956 et 1962 [1], puis l'uranocène $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$, isolé en 1968 [2] (figure 1) - sont, ici encore, des complexes au degré d'oxydation IV, stériquement saturés, dont le caractère ionique a été souligné.

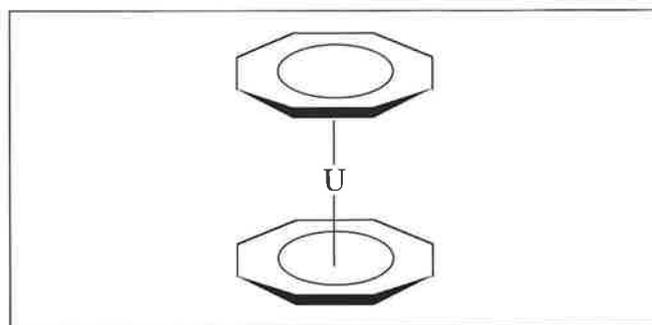


Figure 1 - Représentation de la structure de l'uranocène.

* CEA/Saclay, DRECAM/SCM/URA, bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 01.69.08.64.36. Fax : 01.69.08.66.40. E-mail : ephri@nanga.saclay.cea.fr

Cette vision de la chimie des éléments f semble lointaine et dépassée. Le formidable essor qu'elle connaît aujourd'hui dévoile une richesse et une variété insoupçonnées, et montre que les obstacles initiaux étaient surtout le reflet de conditions hostiles (indisponibilité de précurseurs et de ligands, mauvaises techniques expérimentales) et d'idées préconçues erronées. De nouvelles classes de composés présentant une structure et/ou une réactivité originales ont été découvertes. Certaines propriétés des complexes, jugées défavorables, se sont en fait révélées intéressantes. Par exemple, le caractère ionique et électropositif des complexes, qui rend leur manipulation délicate, est mis à profit dans les attaques électrophiles et oxophiles. L'absence d'interactions orbitales peut, en facilitant le réarrangement des ligands et la fluxionalité des complexes, accélérer les vitesses des réactions. Des complexes des éléments f figurent parmi les meilleurs catalyseurs homogènes d'hydrogénation ou de polymérisation des oléfines et sont particulièrement efficaces dans l'activation de la liaison C-H ou la réduction du monoxyde de carbone [3]. Les complexes du thorium et de l'uranium ont été relativement moins étudiés que ceux des lanthanides ; il est vrai que ces derniers ne sont pas radioactifs et que le choix entre les 14 terres rares permet de modifier avec précision la sélectivité des réactions. La chimie des complexes de l'uranium n'a pas pour autant été négligée ; la plus forte participation des orbitales 5f dans la liaison métal-ligand, le plus grand nombre de degrés d'oxydation accessibles, les propriétés magnétiques du centre métallique qui facilitent l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) donnent à ces composés des atouts uniques et importants. C'est dans ce cadre que se situent nos recherches. Nous présentons, ici, une partie de nos résultats sur la synthèse de complexes stériquement insaturés et de composés à un degré d'oxydation non usuel ; nous montrons également l'utilité des complexes de l'uranium en synthèse organique et en catalyse.

A la recherche de l'insaturation stérique

Il était généralement admis que les complexes des éléments f ne pouvaient être stables que si leur sphère de coordination était suffisamment remplie ; beaucoup d'entre eux possèdent en effet comme ligands des molécules du solvant dans lequel ils ont été préparés. Le réarrangement ou la

décomposition de certains dérivés étaient attribués à leur insaturation stérique. Cette hypothèse n'était pas satisfaisante car elle ne permettait pas de comprendre pourquoi tel complexe stériquement insaturé ne conduisait pas, par coordination d'un ligand supplémentaire - une molécule de solvant par exemple - à un produit d'addition plus stable. Afin de préciser les facteurs, stériques et électroniques, qui déterminent la structure et la stabilité des complexes de l'uranium, nous avons examiné les propriétés de composés portant des ligands de même taille mais distincts du point de vue électronique [4]. Les espèces de l'uranium (IV) $[(C_5H_5)UCl_3]$, $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ et $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$ répondent à ces critères : les ligands C_5H_5 et Bu^t_3CO ont le même encombrement, ainsi que les groupes BH_4 et Cl , mais C_5H_5 et BH_4 sont respectivement plus électrodonneurs que Bu^t_3CO et Cl . La structure et la stabilité de leur adduit avec le tétrahydrofurane (THF) sont différentes et ne sont manifestement pas déterminées par les facteurs stériques (*figure 2*). Le seul composé stable qui soit stériquement saturé est $[(C_5H_5)UCl_3(THF)_2]$. En revanche, $[(C_5H_5)U(BH_4)_3(THF)_2]$, qui a pu être observé à basse température dans le THF, se réarrange très rapidement en un mélange équimolaire de $[(C_5H_5)_3U(BH_4)]$ et $[U(BH_4)_4(THF)_2]$ tandis que dans les solvants non coordinants, le complexe $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$, stériquement insaturé, présente une stabilité remarquable. Cette différence de comportement entre $[(C_5H_5)UCl_3]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ s'explique par le pouvoir électrodonneur plus important du ligand borohydrure. L'entité chlorure $[(C_5H_5)UCl_3]$, relativement pauvre en électrons, ne peut être isolée que sous la forme d'adduits avec des ligands π -donneurs L alors que les adduits $[(C_5H_5)U(BH_4)_3L_2]$ sont instables à cause de leur densité électronique trop élevée. L'espèce $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$, moins riche en électrons que $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$, donne un adduit avec le THF ; le complexe $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3(THF)]$, qui n'a aucune tendance à coordonner ou dissocier une molécule de THF, semble posséder la densité électronique idéale.

Un autre exemple est fourni par les complexes cyclooctatétraényliques $[(\eta^8-C_8H_8)UX_2]_2$. L'échec des premiers essais de synthèse des dérivés alcoxydes ($X = OR$) fut attribué à leur instabilité, provoquée par leur insaturation stérique. Nous avons réussi à isoler ces composés qui existent, en solution et à l'état solide, sous forme de dimères très stables ; les deux atomes d'uranium sont reliés par deux ponts alcoxyde (*figure 3*). Les complexes thiolato analogues

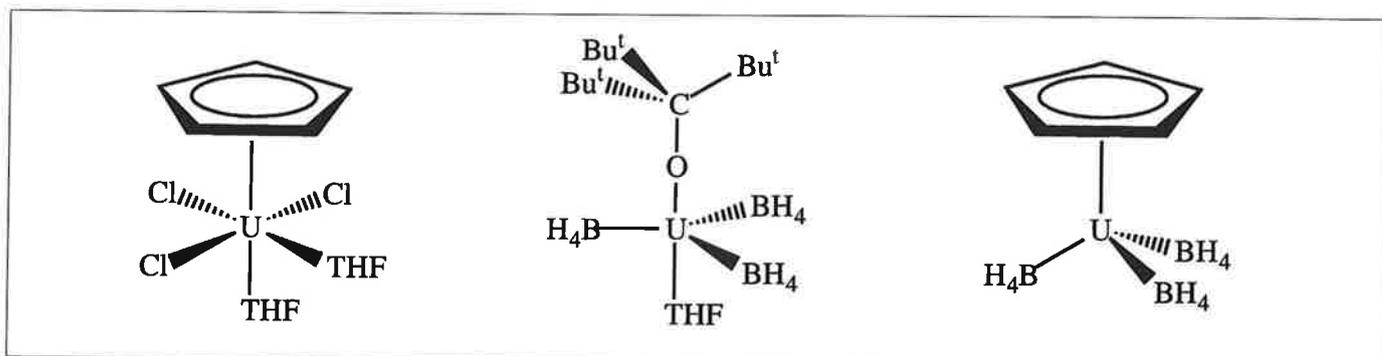


Figure 2 - Représentation de la structure des complexes $[(C_5H_5)UCl_3(THF)_2]$, $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3(THF)]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$; les entités $[(C_5H_5)UCl_3]$, $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ sont isomères mais leur richesse électronique croissante permet d'obtenir des complexes coordinativement et stériquement moins saturés.

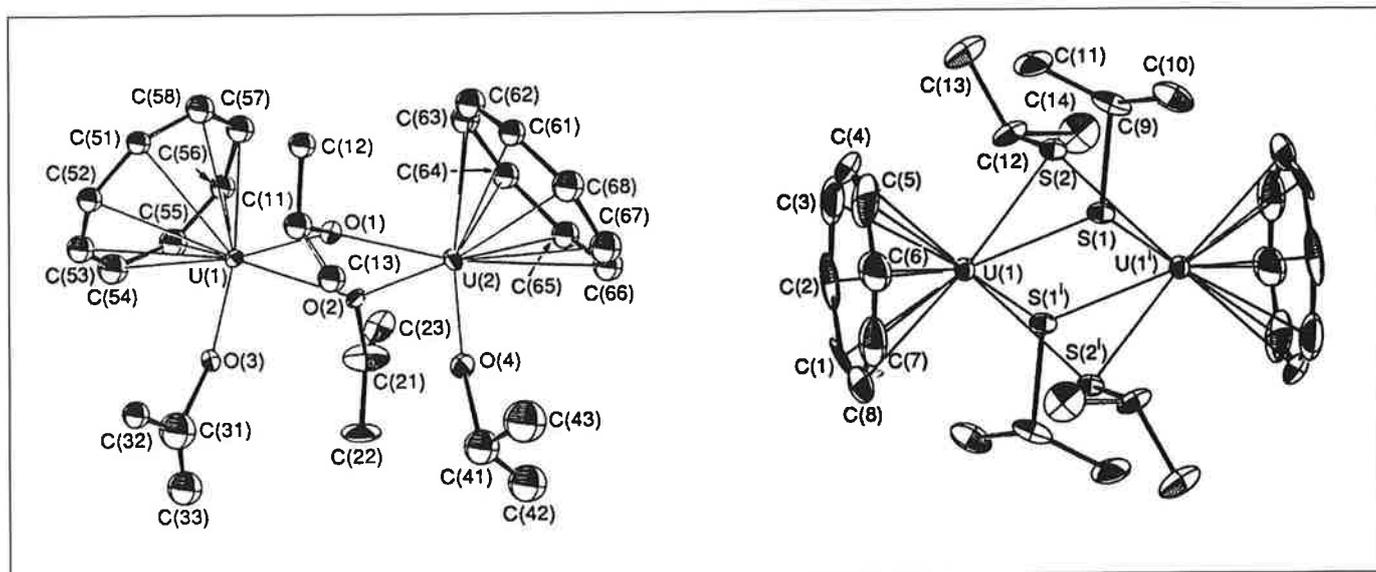


Figure 3 - Structures cristallines des complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{EPR})_2]_2$ ($\text{E} = \text{O}$ ou S).

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{SR})_2]_2$ adoptent également une structure de dimère qui, dans ce cas, est assurée par quatre ponts thiolato.

Cette différence spectaculaire, qui va à l'encontre des effets stériques car le groupe OR est moins volumineux que le groupe SR, s'explique par les propriétés électroniques distinctes des deux ligands ; en effet, OR est plus électrodonneur que SR [5]. Il faut souligner que de tels complexes thiolato de l'uranium étaient très rares et n'avaient pratiquement pas attiré l'attention, sans doute parce que la liaison U-S entre un métal « dur » et un atome « mou » était réputée instable. Nous avons montré que cette affirmation est fautive. En particulier, le tétrachlorure d'uranium UCl_4 réagit avec les thiolates NaSR pour donner les anions $[\text{U}(\text{SR})_6]^{2-}$ alors que la même réaction avec NaOR livre les alcoxydes neutres $\text{U}(\text{OR})_4$; ici encore, cette différence s'explique par le caractère plus électrodonneur du ligand OR [6].

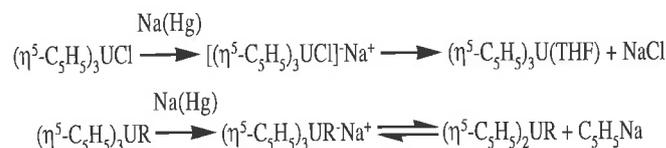
En conclusion, nous pouvons affirmer que les paramètres stériques ne sont pas les seuls facteurs à considérer pour expliquer et prévoir la structure et la stabilité des complexes de l'uranium. Il est clair que la densité électronique du centre métallique joue un rôle déterminant et ne doit pas dépasser une valeur limite. Une conséquence importante de ce résultat est que la synthèse de complexes stériquement insaturés sera favorisée dans les solvants non coordinants.

Les complexes aux degrés d'oxydation non usuels

Les complexes au degré d'oxydation III

L'essor de la chimie de l'uranium trivalent était entravé par plusieurs obstacles : la grande réactivité des complexes vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, le contrôle délicat du passage $\text{U}(\text{IV}) \rightarrow \text{U}(\text{III})$ et le manque de précurseurs bien définis à ce degré d'oxydation. En particulier, le trichlorure d'uranium UCl_3 , préparé difficilement à partir de UCl_4 , n'est pas obtenu pur et ne peut être conservé longtemps.

Nous avons trouvé que de nombreux complexes de l'uranium (IV) pouvaient être réduits simplement au moyen de l'amalgame de sodium ; ce réducteur relativement doux ne provoque pas la dégradation des produits formés. Les complexes obtenus sont souvent des dérivés anioniques qui peuvent être transformés en composés neutres après précipitation de sel ; cette élimination de sel sera facilitée par la richesse électronique de l'anion. Des exemples sont donnés ci-dessous avec la préparation de complexes triscyclopentadiényles.



Le complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U(THF)}]$ et ses dérivés substitués ont permis d'étudier les réactions de transfert mono-électronique de l'uranium (III) vers des molécules organiques et inorganiques [7]. Les orbitales 5f de l'uranium trivalent participent davantage à la liaison métal-ligand que celles de l'uranium (IV) ; récemment, le premier complexe carbonylé d'un élément f, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U(CO)}]$ a été isolé et caractérisé [8]. Il est intéressant de noter que l'anion alkyle $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]^-$ catalyse l'hydrogénation des oléfines terminales dans les conditions normales alors que le complexe neutre correspondant $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]$ est inerte, même aux températures et pressions élevées. La différence de réactivité entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]^-$ s'explique par la dissociation de ce dernier en l'entité stériquement insaturée $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UR}]$ qui réagit avec l'hydrogène pour donner l'hydrure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UH}]$, l'espèce active dans le cycle catalytique [9]. Ce résultat montre qu'un composé peu réactif à cause de son encombrement stérique peut être transformé par réduction en l'anion correspondant qui, étant plus riche en électrons, est susceptible de dissocier un ligand pour donner une espèce insaturée très réactive.

D'autres réactifs, tels que les alkyl-lithiens et les hydrures ont aussi été employés pour réduire les complexes de l'ura-

nium (IV). Ainsi, le traitement de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UCl}]$ par NaH conduit à la formation de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UH}]^-$; ce dernier, premier hydruure anionique de l'uranium (III), est oxydé par TIBPh_4 en le dérivé neutre correspondant, exemple unique d'un hydruure stable de l'uranium (IV) [10].

Un pas décisif pour le développement de la chimie de l'uranium trivalent a été franchi grâce à la synthèse du complexe $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3]$, obtenu par coordination d'une molécule d'hexaméthylbenzène sur le triborohydruure d'uranium, lui-même formé par réduction thermique du tétraborohydruure. Ce complexe stériquement insaturé, dont la structure est présentée sur la figure 4, est un exemple unique d'un dérivé arénique de l'uranium, soluble et stable dans les solvants non coordinants [11].

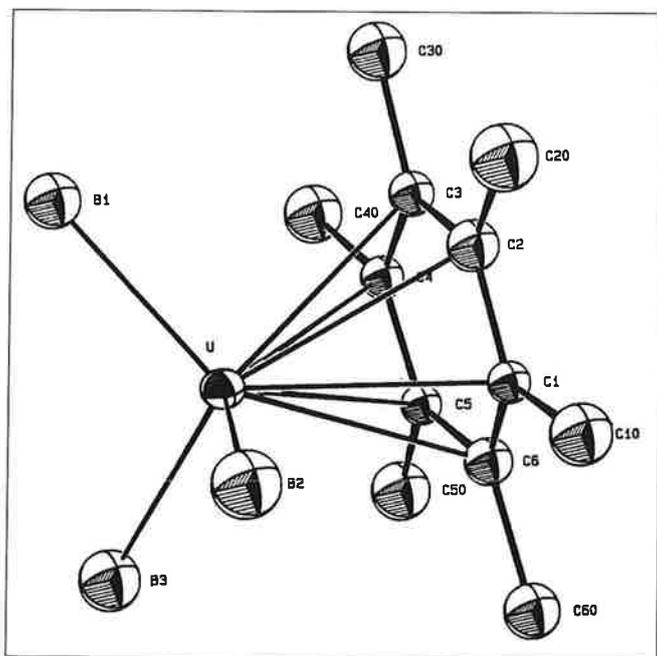


Figure 4 - Structure cristalline de $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3]$.

La substitution des groupes BH_4 par différents ligands a permis de préparer plusieurs familles de composés. Parmi celles-ci, nous signalerons les premiers complexes de l'uranium possédant des ligands pentadiényle, cyclohexadiényle ou phospholyle [12]. Récemment, les chercheurs du centre de Los Alamos ont mis au point la synthèse de $\text{U}(\text{I}_3)(\text{THF})_3$, qui est également un bon précurseur pour la préparation de complexes de l'uranium trivalent [13].

Les complexes au degré d'oxydation V

La synthèse de complexes stables aux degrés d'oxydation élevés pose encore des problèmes; en particulier, les dérivés de l'uranium (V) subissent facilement des réactions de réduction ou de dismutation. Les rares complexes organométalliques de l'uranium (V), décrits depuis 1985 [14], et le seul de l'uranium (VI), isolé en 1993 [15], sont des composés amidure ou oxo, obtenus respectivement en oxydant des précurseurs trivalents ou tétravalents par un azoture organique ou un oxyde de pyridine.

Nous avons trouvé que le ligand dialkylamidure NR_2 était capable de stabiliser le degré d'oxydation V de l'uranium [16]. L'oxydation de précurseurs anioniques ou neutres de l'uranium (IV) au moyen de sels de thallium ou d'argent conduit à la formation des dérivés de l'uranium (V) correspondants, neutres ou cationiques, selon les équations :



Ainsi ont été préparés le penta-amidure $\text{U}(\text{NEt}_2)_5$ et une famille de complexes organométalliques comportant les ligands η^5 -cyclopentadiényle et η^8 -cyclooctatétrayényle. De la même façon, l'hexa-amidure $\text{U}(\text{NMe}_2)_6$ a été obtenu à partir de $[\text{U}(\text{NMe}_2)_6]^-$. Nous nous intéressons actuellement à la réactivité de ces complexes; les réactions classiques des composés amidure (insertion de molécules insaturées dans la liaison métal-azote ou substitution du ligand NR_2 par des substrats acides) devraient permettre d'accéder à de nouveaux dérivés.

Utilisation en synthèse organique et en catalyse

Même s'ils présentent des performances remarquables en synthèse organique et en catalyse, les complexes de l'uranium ne semblent pas aujourd'hui promis à une utilisation courante, surtout dans l'industrie. En plus des difficultés expérimentales déjà soulignées, leur emploi se heurte aux réticences à manipuler des substances radioactives (même très faiblement), soumises à une réglementation de plus en plus pointilleuse. Nous pensons cependant que les complexes de l'uranium doivent être considérés pour leur intérêt majeur dans la détermination des mécanismes réactionnels. Grâce à leurs propriétés magnétiques qui donnent lieu à des signaux fins et déplacés, il est possible de suivre par spectroscopie RMN leur évolution au cours de la réaction. L'examen des spectres, souvent interprétables au premier ordre, permet de distinguer les processus qui se déroulent autour du métal, sans qu'ils soient masqués par les molécules de solvant et de réactifs. D'autre part, les complexes de l'uranium, qui cristallisent souvent facilement, ont plus de chances d'être isolés et caractérisés.

Nos premières études ont porté sur la réduction des cétones par le tétraborohydruure d'uranium $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ou par le borohydruure de lithium en présence de UCl_4 . Le mécanisme de cette réaction, assez compliqué, peut être décrit par six étapes élémentaires en compétition; chacune d'elles a été mise en évidence et examinée de façon indépendante. Nous avons également trouvé que les différentes espèces actives réagissent selon leur propre stéréosélectivité [17].

L'étude des complexes de l'uranium peut apporter des renseignements sur la chimie des composés des éléments des groupes 4 et 5 avec lesquels ils présentent de nombreuses analogies. Le caractère oxophile de ces métaux est mis à profit dans des réactions de désoxygénation. Le couplage réducteur des cétones en oléfines est une transformation classique et très utile en synthèse organique. Cette réac-

tion, communément appelée réaction de McMurry, s'effectue très souvent à l'aide de complexes du titane aux bas degrés d'oxydation ; l'intervention d'intermédiaires métallo-pinacoliques était généralement admise, mais non vérifiée. Nous avons trouvé que le système constitué par le tétrachlorure d'uranium et l'amalgame de sodium ou de lithium est très efficace pour coupler les cétones aromatiques et aliphatiques [18].

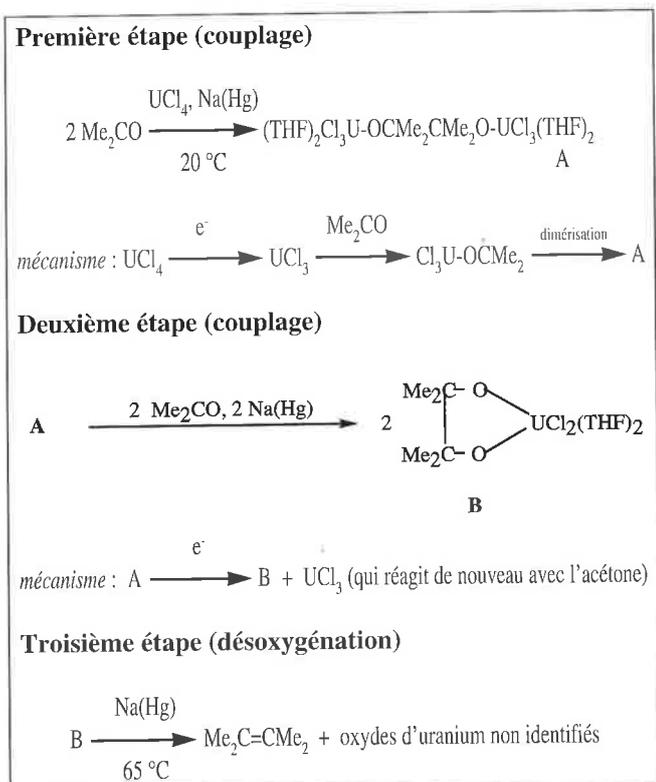


Schéma 1 - Les différentes étapes du couplage réducteur de l'acétone au moyen du système $\text{UCl}_4\text{-Na(Hg)}$; la réaction se déroule dans le THF.

Les complexes A et B (schéma 1), qui se forment successivement au cours de la réaction de l'acétone, ont été isolés et caractérisés. Le composé binucléaire A résulte vraisemblablement du couplage de deux radicaux « cétyle », formés par réduction de la cétone par le chlorure de l'uranium (III). Le second intermédiaire pinacolique B, mononucléaire, est produit par réduction de A, avec libération de UCl_3 qui réagira à nouveau avec l'acétone. Ce métallopinacol B est le vrai précurseur de l'oléfine, le tétraméthyléthylène, obtenue par action d'un excès de réducteur. La transformation acétone \rightarrow tétraméthyléthylène se déroule donc en plusieurs étapes : le couplage proprement dit qui conduit aux métallopinacols A et B (et au pinacol après hydrolyse), étape suivie par celle de désoxygénation. Cette dernière étape nécessite des conditions plus sévères, la réduction de l'intermédiaire B étant plus difficile. Ces conditions expérimentales différentes sont très favorables à l'orientation de la sélectivité qui peut être dirigée soit vers la formation du pinacol, si on opère à la température ambiante, soit vers la formation de l'oléfine, si on utilise un excès de réducteur dans le solvant (THF) au reflux.

Remerciements

Je remercie chaleureusement tous mes collègues qui ont activement participé à ce travail, dans le Laboratoire de chimie de l'uranium et le Laboratoire de cristallographie (CEA Saclay, Service de chimie moléculaire, CNRS URA 331).

Références

- [1] Reynolds L.T., Wilkinson G., *Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, p. 246 ; Fischer E.O., Hristidu Y., *Z. Naturforsch.*, **1962**, B17, p. 275 ; Fischer E.O., Triebner A., *Z. Naturforsch.*, **1962**, B17, p. 276.
- [2] Streitwieser A., Müller-Westerhoff U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 7364.
- [3] Ephritikhine M., *New J. Chem.*, **1992**, 16, p. 451 ; Edelman F.T., dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, édité par Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W., Pergamon, Oxford, **1995**, volume 4, p. 11.
- [4] Baudin C., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Navaza A., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 415, p. 59.
- [5] Leverd P.C., Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 501 ; Arliguie T., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1019.
- [6] Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, p. 2251 ; Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 3563.
- [7] Brennan J.G., Andersen R.A., Zalkin A., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 1756 ; Stults S.D., Andersen R.A., Zalkin A., *Organometallics*, **1990**, 9, p. 1623 ; Villiers C., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 393, p. 339 ; Adam R., Villiers C., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, p. 99.
- [8] Parry J., Carmona E., Coles S., Hursthouse M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 2649.
- [9] Foyentin M., Folcher G., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 335, p. 201.
- [10] Berthet J.C., Villiers C., Le Maréchal J.F., Delavaux-Nicot B., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 440, p. 53 ; Berthet J.C., Le Maréchal J.F., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1573.
- [11] Baudry D., Bulot E., Charpin P., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 371, p. 155.
- [12] Baudry D., Bulot E., Charpin P., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 371, p. 163 ; Baudry D., Bulot E., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 397, p. 169 ; Gradoz P., Baudry D., Ephritikhine M., Nief F., Mathey F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 3047.
- [13] Clark D. L., Sattelberger A. P., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, p. 1771 ; Avens L. R., Bott S. G., Clark D. L., Sattelberger A. P., Watkin J. G., Zwick B. D., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 2248.
- [14] Brennan J. G., Andersen R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 514 ; Blake P. C., Lappert M.F., Taylor R.G., Atwood J.L., Zhang H., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, p. 13 ; Rosen R.K., Andersen R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 514.
- [15] Arney D.S.J., Burns C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 984.
- [16] Berthet J.C., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, p. 1566 ; Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, p. 543 ; Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Vigner J., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, p. 947.
- [17] Adam R., Villiers C., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *New J. Chem.*, **1993**, 17, p. 455.
- [18] Villiers C., Adam R., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, p. 1144 ; Maury O., Villiers C., Ephritikhine M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 1129.