

*Journal of Organometallic Chemistry*, 105 (1976) 169–178  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COUPURE DE LIAISONS SILICIUM—CARBONE PAR DES COMPLEXES DU PLATINE(II)

### I. COUPURE DES ALKYL- ET ARYLSILANES; NATURE DES COMPLEXES REACTIFS

D. MANSUY \*, J. PUSSET et J.C. CHOTTARD

*Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie associé au CNRS, No. 32, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 25 juillet 1975)

#### Summary

The reactivity of a series of monomer and dimer complexes of platinum(II) towards cleavage of the silicon—carbon bond of alkyl- and aryl-silanes has been studied. The only active complexes are those of the type  $[Pt_2Cl_4(olefin)_2]$ . An explanation is proposed, based on the nature of the reactive entity.

#### Résumé

La réactivité d'une série de complexes monomères et dimères du platine(II) à l'égard de la coupure de la liaison silicium—carbone d'alkyl- et arylsilanes est étudiée. Seuls les complexes du type  $[Pt_2Cl_4(oléfine)_2]$  sont efficaces. Une interprétation est proposée, à partir de la nature de l'entité réactive.

#### Introduction

Les liaisons Si—C, à cause de leur polarité, sont susceptibles d'être coupées par des acides de Lewis [1] ou par des acides protoniques forts pour les liaisons Si—aryle [2]. Les sels mercuriques donnent cette réaction avec formation d'un alkyl—mercure selon:

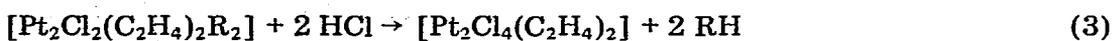
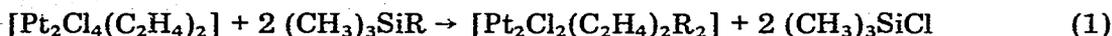


Des coupures de liaisons Si—C peuvent aussi être obtenues avec des complexes des métaux de transition comme le platine et le palladium. Il s'agit: d'une

\* A qui adresser toute correspondance.

part, des réactions d'échange de substituants entre deux silanes ou dérivés: alkyle/Cl [5], alkyle/H [6,7], Me/Me<sub>3</sub>SiO [8], catalysées le plus souvent par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> à des températures comprises entre 100 et 250°C et des réactions de coupure de liaison Si—Me de l'hexaméthylidisiloxane catalysées par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub> et les métaux eux-mêmes, entre 100 et 200°C [9] et, d'autre part des réactions de coupure des liaisons Si—C très réactives de vinylsilanes [10-12], d'allylsilanes [11,13] et d'alkynylsilanes [11] par des complexes du palladium(II) et du platine(II) à température ambiante.

Cependant les phényl- et benzyltriméthylsilanes ne subissent aucune coupure par le sel de Zeise, [PtCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]K, après 96 h à reflux de l'éthanol [11]. Récemment nous avons montré que la coupure de liaisons Si—C non activées, en particulier d'une liaison Si—Me du tétraméthylsilane, peut-être obtenue à température ambiante dans le chloroforme, soit avec le complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(éthylène)(collidine)] en présence d'acide trifluoroacétique [14] soit avec le complexe dimère [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(éthylène)<sub>2</sub>], (I) [15]. Pour ces deux réactions nous avons mis en évidence la formation stoéchiométrique d'un complexe σ du platine(II). Dans le second cas, la réaction devient catalytique en I, en présence d'eau, le complexe σ redonnant le complexe de départ après les réactions (2) et (3):



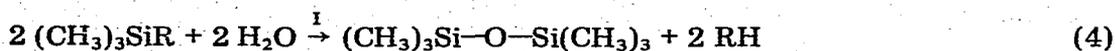
Récemment il a aussi été montré que PdCl<sub>2</sub> ou Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> permettent la coupure de liaisons Si—C de tétra alkylsilanes à 60–120°C dans des solvants comme l'acétonitrile, le tétrahydrofurane ou le méthanol (par ordre d'efficacité décroissante). Dans ce cas la formation d'un complexe intermédiaire du palladium(II) a été mise en évidence par la réaction classique de ce type de complexes avec les éthyléniques [9].

Les conditions particulièrement douces des réactions de coupure de liaisons Si—C non activées que nous avons obtenues avec des complexes du platine(II) nous ont incités: à les appliquer à divers types de silanes, à corrélérer l'aptitude des complexes du platine(II) à effectuer ces coupures avec leur structure et la nature de leurs ligands, et à préciser la nature du complexe intermédiaire responsable de la réaction de coupure.

## Résultats et discussion

### 1. Comparaison des réactivités de divers silanes Me<sub>3</sub>SiR vis-à-vis du complexe [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (I)

Toutes les réactions du type 4 ont été réalisées dans le chloroforme, à température ambiante.



La réaction de coupure est plus rapide sur les silanes ayant une liaison Si—R activée (R = vinyle, allyle, phényle). Elle est fortement dépendante de

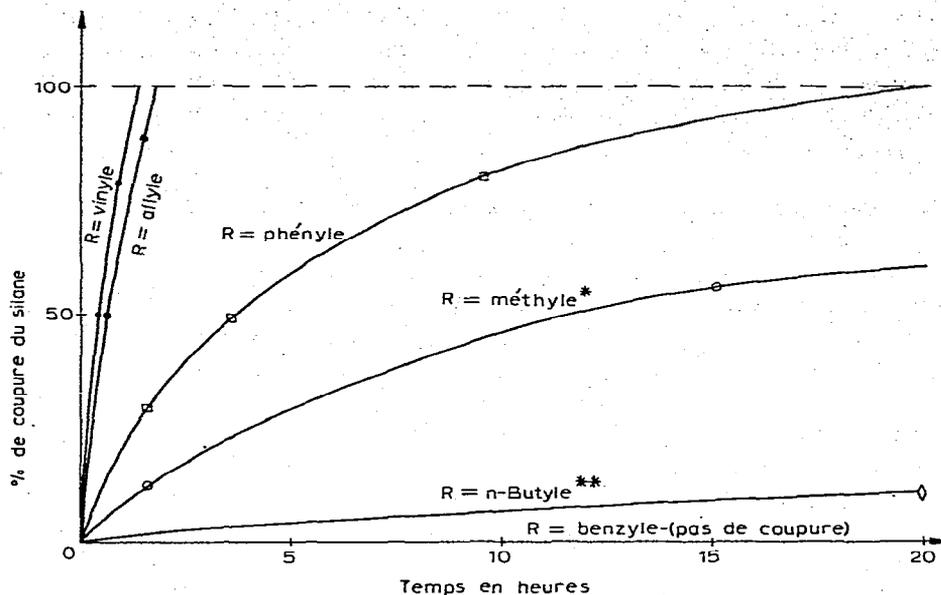


Fig. 1. Réaction 4: taux de coupure du silane (%) en fonction du temps (h); rapports molaires:  $\text{Me}_3\text{SiR} : \text{I} : \text{H}_2\text{O} : 2 : 1 : 1$ . L'avancement de la réaction 4 est suivi par RMN grâce à la disparition du signal des méthyles du silane de départ et à l'apparition du signal du siloxane formé. \* 100% de coupure en 90 h. \*\* dans ce cas on observe la formation de plusieurs siloxanes.

TABEAU 1

REACTION DE  $\text{PhSiMe}_3$  AVEC DIVERS COMPLEXES DU PLATINE(II)

Complexes	L	L'	Taux de coupure du silane (%) après 24 h
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIa)	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIb)	PPhEt <sub>2</sub>	PPhEt <sub>2</sub>	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIc)	P-n-Bu <sub>3</sub>	P-n-Bu <sub>3</sub>	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IId)	S-n-Bu <sub>2</sub>	S-n-Bu <sub>2</sub>	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIe)	pyridine	pyridine	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIf)	diméthyl-2,4 pyridine	diméthyl-2,4 pyridine	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIg)	biallyle	biallyle	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIh)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub>	0
<i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIi)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	P-n-Bu <sub>3</sub>	0
<i>trans</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIIa)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pyridine	0
<i>trans</i> -[PtCl <sub>2</sub> LL'] (IIIb)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	collidine	0
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (IVa)	PPh <sub>3</sub>		0
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (IVb)	PPhEt <sub>2</sub>		0
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (IVc)	P-n-Bu <sub>3</sub>		0
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (IVd)	collidine		0
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (IVe)	S-n-Bu <sub>2</sub>		<5 <sup>a</sup>
dimère [Pt <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ] (Ia)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		100 <sup>b</sup>
PtCl <sub>2</sub>			<5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 41% de coupure après 21 jours. <sup>b</sup> 100% de coupure après 20 h. <sup>c</sup> 16% de coupure après 21 jours.

l'encombrement stérique pour les alkylsilanes. Dans le cas des silanes éthyléniques la réaction commence par leur coordination au platine par échange avec l'éthylène du complexe I. Il en résulte pour les vinyl- et les allylsilanes un mécanisme particulier de la coupure des liaisons Si—C correspondantes que nous décrivons par ailleurs [16].

## 2. Comparaison des réactivités de divers complexes du platine(II) vis-à-vis du phényltriméthylsilane

**2.1 Influence de la structure du complexe.** Les réactions ont été réalisées entre le phényltriméthylsilane et divers complexes monomères  $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  et  $[\text{PtCl}_2\text{LL}']$ , *cis* ou *trans*, ou dimères  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$ , dans le chloroforme à température ambiante, avec les proportions molaires suivantes:  $\text{PhSiMe}_3 : \text{Pt} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 0.5$ .

Nous avons déjà constaté que le complexe IIIb ne permettait pas la coupure du phényltriméthylsilane [14,15]; il en est de même pour tous les complexes monomères essayés, *cis* ou *trans*, porteurs de ligands L aussi différents que des phosphines, des thiols, des amines, des éthyléniques.

En ce qui concerne les complexes dimères étudiés il est remarquable que seul le complexe I conduise à une coupure efficace du phényltriméthylsilane. Parmi les autres dimères, seul celui qui comporte deux ligands sulfures présente une réactivité, toutefois très faible. Il faut noter que le dimère IVe pourrait avoir une structure dans laquelle les ligands sulfures sont les ponts entre les deux atomes métalliques, analogue à celle qui a été établie dans le cas des dimères  $[\text{Pt}_2\text{X}_4(\text{Et}_2\text{S})_2]$  X = Cl ou Br [17,18].

**2.2. Influence de la nature du ligand éthylénique dans les complexes dimères  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{oléfine})_2]$ .** Les réactions de coupure du phényltriméthylsilane

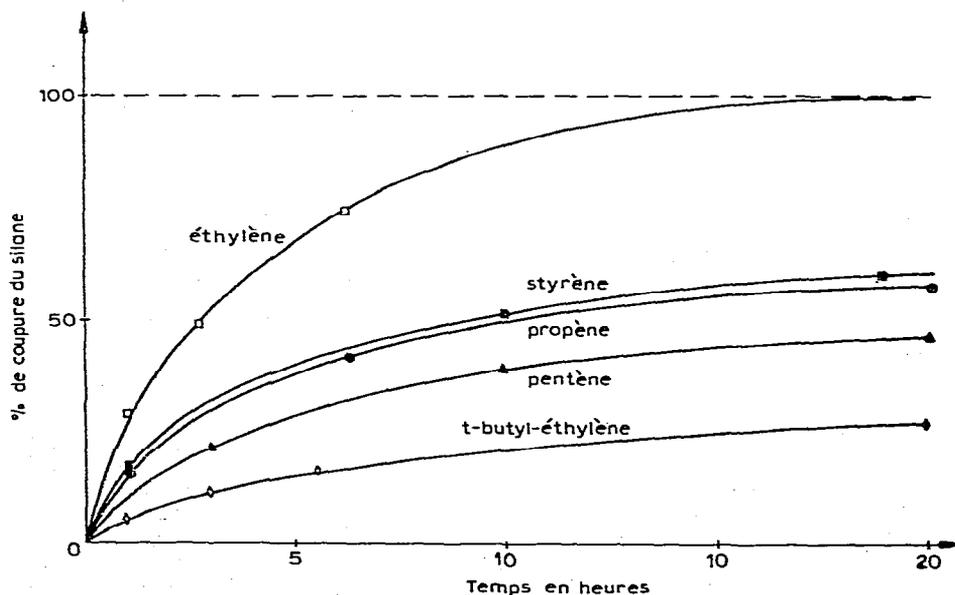


Fig. 2. Réactions 4 en présence de divers complexes  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{oléfine})_2]$ . Taux de coupure du silane (%) en fonction du temps (h); rapports molaires  $\text{PhSiMe}_3 : \text{complexe dimère} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ .

TABLEAU 2

TAUX DE COUPURE DE LA LIAISON Si—R DU SILANE DE DEPART (%) APRES 20 h, SUIVANT LA REACTION 4; RAPPORTS MOLAIRES:  $\text{Me}_3\text{SiR} : \text{I} : \text{H}_2\text{O} : 2 : 1 : 1$  (5 mg de complexe I dans 0.5 ml de solvant)

Silanes	Solvants			
	Chloroforme	Benzène	Acétone	Méthanol
$\text{Me}_3\text{Si—R}$				
R = $\text{CH}_3$	55	15	1	0
R = $\text{C}_6\text{H}_5$	100	60	10	2

par divers dimères  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{oléfine})_2]$  (Ia-Ie), ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'au paragraphe 2.1.

Tous les dimères éthyléniques du platine(II) essayés permettent la coupure du phényltriméthylsilane. La vitesse de la réaction décroît avec la taille du substituant porté par la double liaison coordonnée (vitesses:  $\text{H} > \text{Me} > \text{n-Pr} > \text{t-Bu}$ ). Ceci paraît lié à la diminution correspondante de l'accessibilité du métal due à la libre rotation du ligand éthylénique dans ces complexes [19,20].

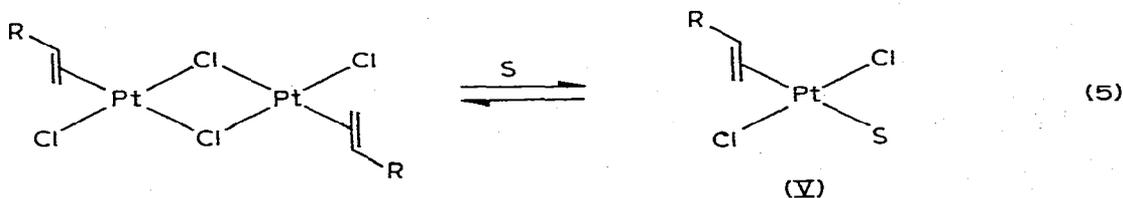
### 3. Influence du solvant sur la coupure Si—R par le dimère $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (I) (Tableau 2)

Nous avons précédemment signalé cette influence remarquable de la nature du solvant sur la vitesse de la réaction 4 [15].

L'ensemble des résultats précédents peut se résumer ainsi: les complexes ne comportant pas de ligand éthylénique, qu'ils soient monomères, *cis*, *trans*, ou dimères, ne donnent pas de coupure efficace de la liaison Si—C et parmi les complexes éthyléniques, seuls les dimères conduisent à cette coupure.

Aussi nous avons montré précédemment que le sel de Zeise, dans l'acétone, conduit à une faible coupure de la liaison Si—Ph du phényltriméthylsilane mais à aucune coupure décelable du tétraméthylsilane [15].

La labilité particulière des ligands chlore en position *trans* par rapport au ligand éthylénique dans les complexes dimères  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{oléfine})_2]$  [21,22] nous conduit à suggérer l'intervention du complexe intermédiaire tri-coordiné du platine(II) V comme entité réactive (réaction 5). Cet intermédiaire serait d'autant plus réactif que la solvation serait moins importante, ce qui est en accord avec l'ordre croissant des vitesses de coupure Si—C lorsqu'on passe du méthanol au chloroforme: méthanol  $\ll$  acétone  $<$  benzène  $<$  chloroforme. L'intermédiaire analogue formé à partir des dimères IV porteurs de ligands non éthyléniques [23] serait inactif vis-à-vis de la réaction de coupure Si—C.



(S = solvant)

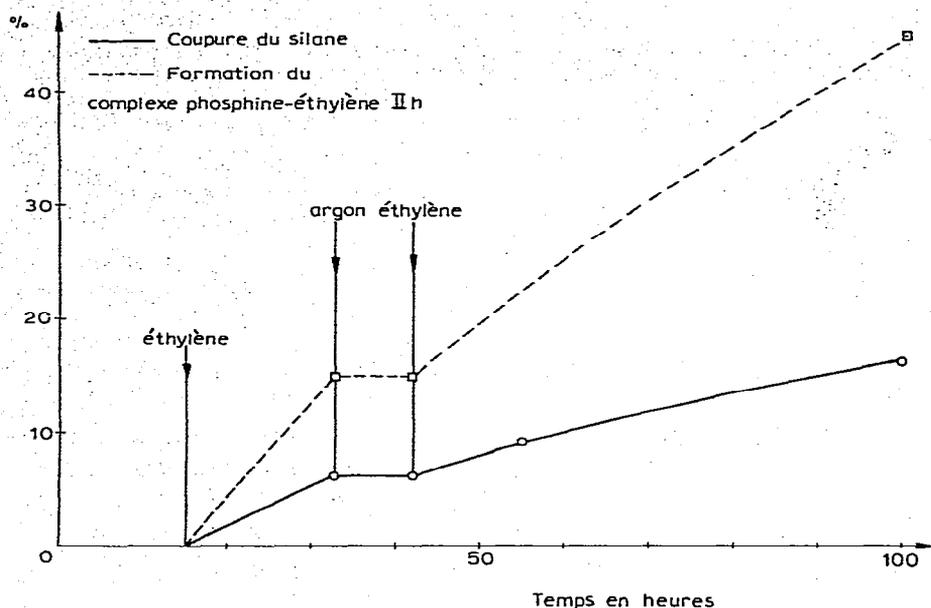


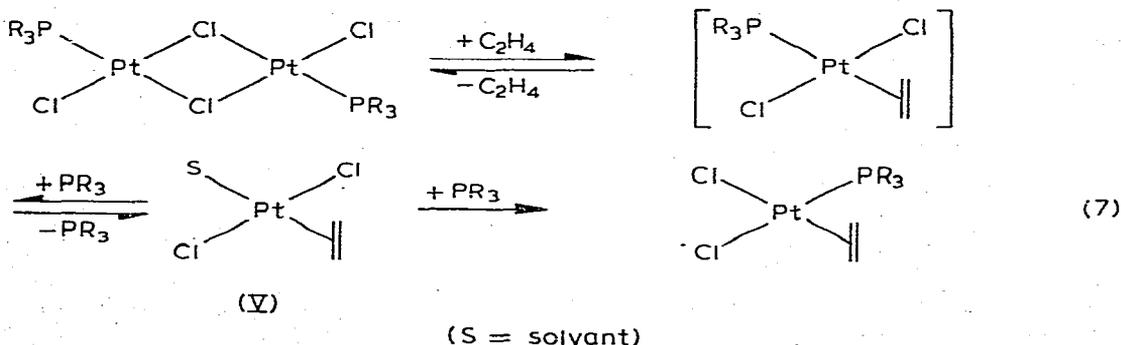
Fig. 3. Réaction 6 en présence de  $\text{PhSiMe}_3$ , rapports molaires  $\text{PhSiMe}_3$  : complexe dimère IVa :  $\text{H}_2\text{O}$  2 : 1 : 1.

Suivant cette hypothèse, toute réaction pouvant conduire à la formation de l'intermédiaire V, ou aux complexes en équilibre avec lui (réaction 5), à partir d'un complexe du platine(II) inactif vis-à-vis de la coupure Si—C, devrait alors permettre cette coupure. Ceci est en accord avec les deux observations suivantes:

(a) la réaction 6 est une voie d'accès aux complexes monomères *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{phosphine})(\text{éthylène})]$  [24]. Nous l'avons réalisée en présence de phényltriméthylsilane dans le chloroforme à température ambiante, avec les dimères IVa et IVc.

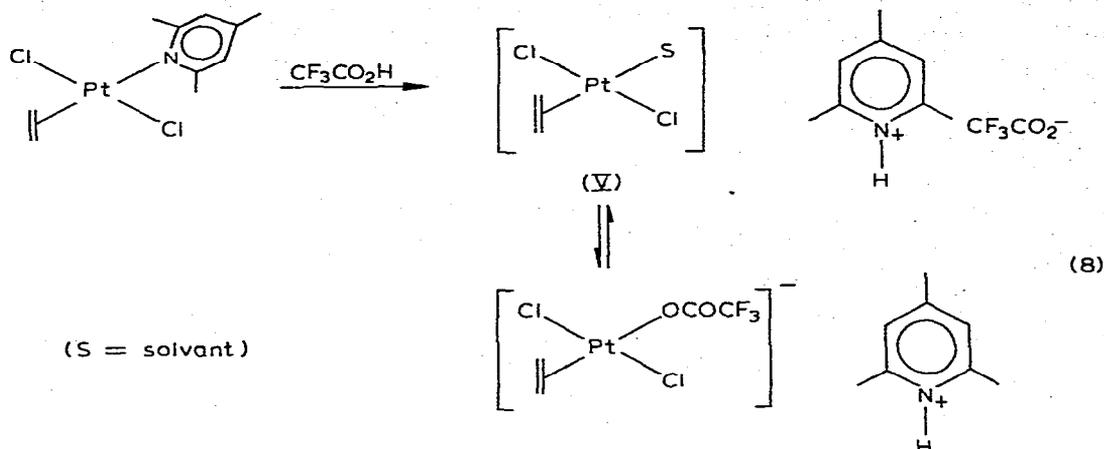


En l'absence d'éthylène les dimères IVa et IVc sont inertes vis-à-vis du silane (cf. 2.1). La saturation du milieu par l'éthylène conduit à la coupure de la liaison Si—Ph; parallèlement on observe la formation des complexes monomères IIIh et IIIi tous deux inertes vis-à-vis du silane (cf. 2.1). Le remplacement de l'éthylène par de l'argon arrête pratiquement la réaction de coupure; une nouvelle saturation par l'éthylène la renouvelle. Il est raisonnable de penser que lors de



la réaction 6 il y aurait intervention du complexe intermédiaire V selon la réaction 7 [25].

(b) Nous avons déjà montré qu'il est possible de réaliser la coupure de liaisons Si—C de tétraalkylsilanes en traitant par l'acide trifluoroacétique le complexe inactif IIIb dans le chloroforme [14]. Là encore la protonation du ligand collidine, que nous avons observée, peut conduire à l'intermédiaire V ou à un complexe équivalent selon la réaction 8. Il est à noter que la réaction effectuée

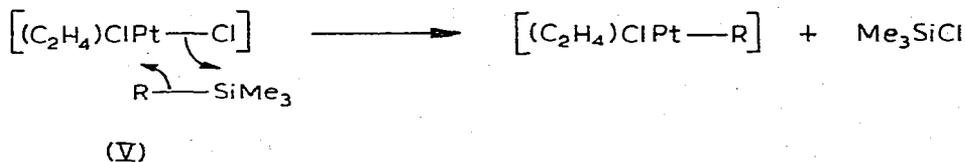


dans les mêmes conditions sur les complexes IIe et II f ne conduit pas à la coupure du tétraméthylsilane mais nous n'avons pas pu mettre en évidence par RMN, dans ces deux cas, la formation des pyridines protonées.

### Conclusion

La coupure des liaisons Si—C d'alkyl- et arylsilanes est réalisable, dans des conditions douces, avec les complexes du platine(II) qui peuvent conduire à la formation in situ d'un complexe intermédiaire du type V (ou du complexe dimère en équilibre avec lui). Cette réaction de coupure qui fait intervenir la formation d'un complexe  $\sigma$  du platine(II) (réaction 1) devient catalytique en métal en présence d'eau (réactions 1—3).

Pour le mécanisme de cette réaction, on peut envisager une coupure du silane analogue à celles réalisées par certains acides de Lewis et à celle proposée dans le cas de  $\text{PdCl}_2$  [9].



La réactivité particulière des complexes du type V s'explique par l'accroissement du caractère électrophile du platine dû à la présence d'un ligand accepteur  $\pi$  [26,27] et à la sous-coordination du métal d'autant plus effective que l'on passe du méthanol au chloroforme comme solvants. Ce caractère électrophile

du platine(II) dans le complexe V (ou le dimère en équilibre avec lui) paraît peu favorable à l'hypothèse d'une addition oxydante de la liaison Si—R sur le métal, suivie de l'élimination réductrice de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [28,29].

La présence d'un ligand éthylénique sur le platine dans un intermédiaire du type V lui confère une réactivité d'acide mou particulièrement marquée [30], analogue à celle de  $\text{Hg}^{2+}$  [4], qui en fait un réactif de choix vis-à-vis des alkyl- et arylsilanes qui se comportent comme des bases molles. Ceci permet de comprendre la supériorité de ces complexes du platine par rapport aux acides durs, protoniques et acides de Lewis habituels [30], pour la réalisation de coupures de liaisons Si—C de tétraalkylsilanes dans des conditions douces.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A60 (les déplacements chimiques sont indiqués par rapport au TMS); les spectres de masse sur un appareil Varian CH7 en introduction directe. Les analyses en CPV ont été effectuées sur un appareil Intersmat IGC 120. Les silanes  $\text{R—Si}(\text{Me})_3$  avec R = vinyle, allyle, phényle, n-butyle et benzyle ont été préparés suivant des méthodes décrites [2,31-34].

### Préparation des complexes du platine

Le dimère Ia a été préparé selon la méthode de Chatt [35]. Les autres dimères éthyléniques Ib—Ie ont été obtenus d'après la méthode d'échange décrite par Orchin [36,19]: le dimère Ia dans  $\text{CHCl}_3$  est traité par un excès d'oléfine jusqu'à conversion totale constatée en CCM. Il est dans certains cas nécessaire d'évaporer le solvant sous vide et de réitérer la réaction d'échange. Les monomères *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$  ont été préparés par réaction de deux équivalents du ligand L sur  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  dans l'eau [37]. Les caractéristiques obtenues pour IIa, IIc, IId, IIe et IIg sont en bon accord avec celles de la littérature [37-41].

*Caractéristiques de I Ib et I If:* I Ib: Recristallisé dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  1 : 10, F 215°C. RMN: Phényle: multiplet (5H) à 7.35 ppm; éthyles: multiplet (4H) à 2.02 ppm, multiplet (6H) à 0.95 ppm; masse: *m/e* 598 ( $M^+$ ).

I If: Recristallisé dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  1 : 1, F 228°C (dec.). RMN: proton *ortho*: multiplet à 8.96 ppm, protons *méta*: multiplet à 7.15 ppm, méthyles *ortho*: triplet à 3.21 ppm (*J* 10 Hz), méthyle *para*: singulet à 2.30 ppm, masse: *m/e* 480 ( $M^+$ ).

Les complexes monomères IIIh et IIIi ont été préparés par action de l'éthylène sur les dimères IVa et IVc [24,42] et les complexes monomères *trans* IIIa et IIIb par action de la pyridine ou de la collidine sur le sel de Zeise [36]. Les dimères IVa, IVb, IVc et IVe ont été obtenus par chauffage d'un mélange du complexe monomère correspondant (IIa, IIb, IIc, et IId) (1 mol) et de  $\text{PtCl}_2$  (1.05 mol) sans solvant dans le cas de IVe [43] et dans le naphthalène pour les trois autres [44].

*Caractéristiques du complexe IVb:* IVb: Recristallisé dans l'éther: F 163°C. RMN: multiplet (5H) à 7.55 ppm, multiplet (4H) à 2.30 ppm, multiplet (6H) à 2.20 ppm; masse: *m/e* 864 ( $M^+$ ).

Le dimère IVd a été préparé par photolyse du complexe IIIb [45].

### Mode opératoire type d'étude de la coupure d'un silane par les complexes du platine II

Dans un tube RMN, on ajoute  $1.7 \times 10^{-5}$  mol d'eau à une solution de  $3.4 \times 10^{-5}$  mol de phényltriméthylsilane (6.1 mg),  $3.4 \times 10^{-5}$  mol de tétrachloroéthane (étalon interne) dans 0.5 ml de  $\text{CDCl}_3$ . Après addition de  $1.7 \times 10^{-5}$  mol de dimère Ia (10 mg) on suit l'avancement de la réaction par RMN. Il se traduit par l'apparition des signaux des méthyles de l'hexaméthylidisiloxane (singulet à 0.06 ppm) et du benzène (singulet à 7.38 ppm) et la disparition de ceux des méthyles (singulet à 0.19 ppm) et des protons aromatiques (multiplet à 7.31 ppm) du silane.

Après disparition totale de ces derniers, une analyse par CPV confirme la formation quantitative de l'hexaméthylidisiloxane et du benzène.

### Réaction du silane $\text{Me}_3\text{SiPh}$ avec le complexe dimère IVa en présence d'éthylène

On vérifie qu'un mélange de  $1.7 \times 10^{-5}$  mol de dimère IVa,  $3.4 \times 10^{-5}$  mol de phényltriméthylsilane dans 0.5 ml de  $\text{CDCl}_3$ ,  $1.7 \times 10^{-5}$  mol d' $\text{H}_2\text{O}$  et  $3.4 \times 10^{-5}$  mol de tétrachloroéthane (étalon interne) reste inchangé après 15 h. Après saturation du mélange avec de l'éthylène, l'apparition du signal à 0.06 ppm (hexaméthylidisiloxane) et la diminution d'intensité de celui des méthyles du silane à 0.19 ppm sont suivies par RMN. Parallèlement, on constate l'apparition des trois pics (3.98 ppm,  $J$  62 Hz) correspondant à l'éthylène coordonné au platine du complexe IIh. Un barbotage extensif d'argon dans cette solution (jusqu'à disparition du signal de l'éthylène libre à 5.41 ppm) entraîne un arrêt de la réaction de coupure. Après 8 heures, une nouvelle saturation par l'éthylène la fait repartir (voir Fig. 3).

### Remerciements

Nous remercions la Société Engelhard Industries (France) pour un don de sel de platine.

### Bibliographie

- 1 D.H. O'Brien et T.J. Hairston, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 95.
- 2 H. Gilman et F.J. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2066.
- 3 Z. Manulkin, *Zh. Obshch. Khim.*, 16 (1946) 235; *Chem. Abstr.*, 41 (1947) 90.
- 4 R.E. De Simone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 780.
- 5 K.R. Beck et R.A. Benkeser, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P35.
- 6 C.G. Pitt et K.R. Skillern, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 525.
- 7 D.R. Weyenberg et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2618.
- 8 M.R. Stober, M.C. Musolf et J.L. Speier, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1651.
- 9 J.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, E.I. Mysov et M.E. Vol'pin, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 163.
- 10 W.P. Weber, R.A. Felix, A.K. Willard et K.E. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4701.
- 11 J.E. Poist et C.S. Kraihanzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 607.
- 12 E.M. Haschke et J.W. Fitch, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C93.
- 13 J.M. Kliegman, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 73.
- 14 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C32.
- 15 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) C49.
- 16 D. Mansuy, J. Pusset et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 17 R.J. Goodfellow, P.L. Goggin et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1817.
- 18 P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, D.L. Sales, J. Stokes et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 31.
- 19 A.R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2661.

- 20 J. Ashley-Smith, Z. Douck, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 128 et réf. citées.
- 21 U. Belluco, M. Nicolini, D.S. Martin et D.G. McMane, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2809.
- 22 C. Masters et P.A. Kramer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 25.
- 23 R.G. Pearson et M.M. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2163.
- 24 J. Chatt, N.P. Johnson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1662.
- 25 J. Chatt et R.G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2622.
- 26 F.R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973, p. 296 et 311.
- 27 U. Belluco, *Organometallic and coordination chemistry of Platinum*, Academic Press, New York, 1974, p. 48.
- 28 J.P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 136.
- 29 R.J. Puddephatt et C.E.E. Upton, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C17.
- 30 R.G. Pearson, *Hard and Soft acids and bases*; Dowden, Hutchinson et Ross Inc., Stroudsburg, PA, 1973.
- 31 R. Nagel et H.W. Post, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1379.
- 32 L.H. Sommer, D.L. Bailey et F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2869.
- 33 H. Gilman, R.H. Ingham et A.G. Smith, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1743.
- 34 F.C. Whitmore, L.H. Sommer, P.A. Digiorgio, W.A. Strong, R.E. Van Strien, D.L. Bailey, H.K. Hall, E.W. Pietruza et G.T. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 475.
- 35 J. Chatt et M.L. Searle, *Inorg. Syntheses*, 5 (1957) 210.
- 36 A.R. Brause, *University of Cincinnati, Ph.D. Thesis*, 1967.
- 37 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1936) 229.
- 38 L. Malatesta et C. Cariello, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2323.
- 39 G.B. Kauffman et L.A. Teter, *Inorg. Syntheses*, 7 ( 958) 245.
- 40 G.B. Kauffman, *Inorg. Syntheses*, 7 (1958) 249.
- 41 K.A. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 868.
- 42 A. De Renzi, G. Paiaro et A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 102 (1972) 413.
- 43 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2787.
- 44 R.J. Goodfellow et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7533.
- 45 P. Courtot, A. Peron, R. Rumin, J.C. Chottard et D. Mansuy, *J. Organometal. Chem.*, soumis pour publication.