

**COORDINATION DE LA PHOSPHINE ORGANO-FER
[CpFe^{II}C₆Me₅CH₂PPh₂]⁺ AU RH^I ET PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES,
ELECTROCHIMIQUES ET CATALYTIQUES DES COMPLEXES
HETEROBINUCLEAIRES Fe^{II}-Rh^I**

ENRIQUE ROMAN E., VERONICA CASTRO W. et MARGARITA CAMUS O.

Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química, Casilla 6177, Santiago, (Chile)

(Reçu le 18 mars 1985)

Summary

The reactions between the phosphine-organoiron [CpFe^{II}-η⁶-C₆Me₅CH₂PPh₂]⁺ PF₆⁻ (**1**) and [RhCl(η⁴-diolefin)(μ-Cl)]₂ in CH₂Cl₂ at reflux give the new heterobinuclear air-stable crystalline complexes [CpFe^{II}-η⁶-C₆Me₅CH₂P(Ph)₂Rh(η⁴-diene)Cl]PF₆, (η⁴-diene = cyclooctadiene (COD): 65%, **2**; trimethylfluorobenzobicyclo[2.2.2]octadiene (Me₃TFB): 48%, **3**). Complexes **2** and **3** have been studied by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy and they are carbonylated (CO, 1 atm). Cyclic voltammetry experiments with addition of MeOH show electron transfer Fe^IRh^I → Fe^{II}Rh⁰, the presence of a catalytic wave Fe^I/Fe^{II} and the possible formation of Rh hydrides. Under normal conditions **2** is a catalyst for hydrogenation of cyclohexene, but it is less efficient than the known mononuclear Rh^I analogues.

Résumé

Les réactions entre la phosphine organo-fer [CpFe^{II}-η⁶-C₆Me₅CH₂PPh₂]⁺ PF₆⁻, **1**, et [RhCl(η⁴-diene)(μ-Cl)]₂ dans CH₂Cl₂ à reflux donnent les nouveaux complexes hétérobinucléaires cristallins [CpFe-η⁶-C₆Me₅CH₂PPh₂Rh(η⁴-diene)Cl]⁺ PF₆⁻, (η⁴-diene = cyclooctadiene (COD): 65%, **2**; triméthylfluorobenzobicyclo[2.2.2]octadiene (Me₃TFB): 48%, **3**). Les composés **2** et **3** ont été étudiés par RMN ¹H, ¹³C, et ³¹P et ils ont été carbonylés (CO, 1 atm). L'étude par voltampétrie cyclique met en évidence le transfert d'électron Fe^IRh^I → Fe^{II}Rh⁰, l'apparition d'une vague catalytique Fe^I/Fe^{II} en présence de méthanol et l'apparition possible d'hydrures de rhodium. **2** catalyse l'hydrogénation du cyclohexène, avec une efficacité inférieure à celles des analogues mononucléaires connus du Rh^I.

Les triarylpshosphines sont des ligands indispensables pour le fonctionnement de la plupart des catalyseurs homogénéisés à base de métaux de transition [1]. Les

ferrocenylphosphines ont conduit récemment à l'élaboration de systèmes chiraux actifs pour la catalyse asymétrique. Nous reportons ici la synthèse et les propriétés spectroscopiques, électrochimiques et catalytiques de complexes du rhodium(I) avec une phosphine organométallique dans laquelle le phosphore est lié au résidu $\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2$ par l'intermédiaire d'un fragment pentaméthylbenzyl coordonné au greffon CpFe^+ . Cette phosphine [2] possède les particularités suivantes: (1) elle est liée à un résidu sandwich comportant deux cycles très différents; (2) elle est monocationique; (3) elle possède un système redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ réversible dont les propriétés de catalyseur redox sont connues [3].

Nous avons coordonné cette phosphine à Rh^{I} par réaction avec deux complexes de Rh^{I} dimères $[\text{Rh}(\eta^4\text{-dioléfine})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ connus; (dioléfine = cyclooctadiène (COD) et triméthylfluorobenzobicyclo[2.2.2]octadiène (ou Me_3TfB). Les systèmes hétéro-bimétalliques formés possèdent des propriétés spectroscopiques et électrochimiques dont la connaissance permet d'expliquer en partie le comportement catalytique et pourrait conduire à la mise au point de systèmes plus efficaces que ceux reportés présentement.

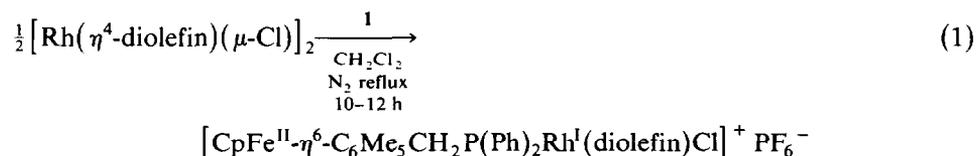
En particulier l'effet *trans* des oléfines, dont dépend la stabilité cinétique de ces complexes peut être estimé par la mesure des constantes de couplage $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ tandis que le comportement électrochimique nous renseigne sur les transferts d'électron intra- ou intermoléculaires, sur les potentiels de catalyse redox (électrogénération de H_2 à partir de MeOH et Fe^{I} et addition oxydante $\text{Rh}^{\text{I}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}\text{H}_2$).

Résultats et discussions

Synthèses et carbonylation des complexes $\text{Rh}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$

La phosphine $[\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2\text{PPh}_2]^+ \text{PF}_6^-$ est facilement accessible par réaction de $\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2$ (obtenu à partir de $\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5$ et O_2) (Schéma 1) sur PPh_2Cl [2].

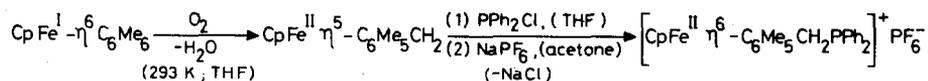
1 est coordonné à Rh^{I} selon l'équation 1 suivant le processus établi par Schrock et Osborn avec PPh_3 [5].



(2: dioléfine = COD

3: dioléfine = Me_3TfB)

Les réactions peuvent être suivies par chromatographie analytique sur gel de silice, ce qui permet d'optimiser le temps de réaction. Après chromatographie



1

SCHÉMA 1

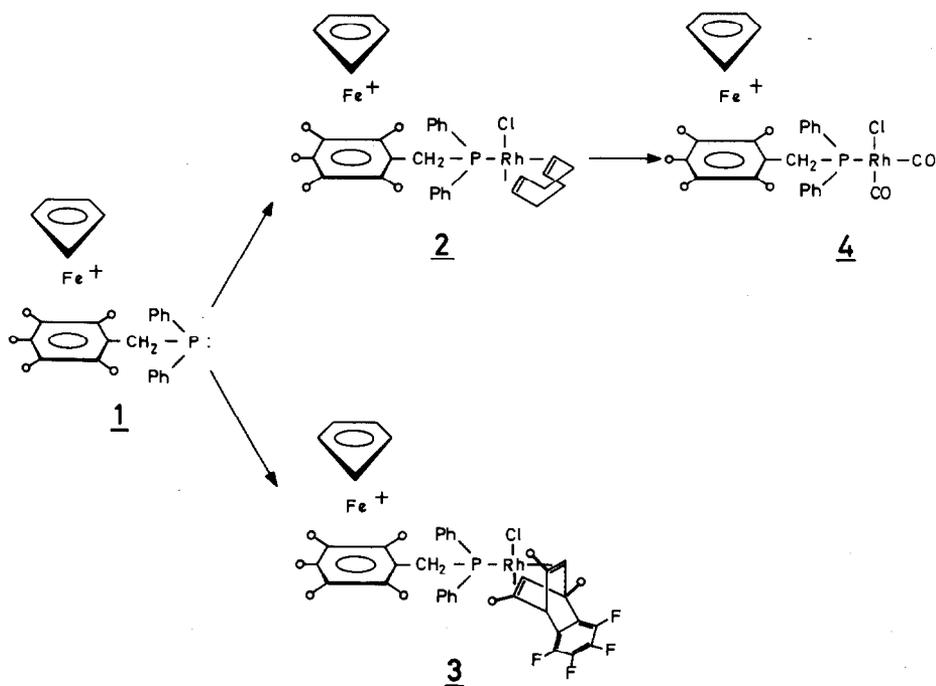


SCHÉMA 2

préparative, les complexes sont obtenus par recristallisation dans CH_2Cl_2 sous forme de cristaux jaune-orangés stables à l'air avec des rendements de 65% en **2** et 48% en **3**. Le comportement de ces deux complexes vis-à-vis de la réaction avec CO est variable suivant la nature de la dioléfine. **2** réagit avec 1 atm CO dans CH_2Cl_2 à température ambiante pour conduire à **3b** résultant du remplacement du ligand dioléfine par deux ligands CO (Schéma 2). Cette réaction suit un cours identique à celle connue avec le ligand PPh_3 [6] au lieu de **1**. La réaction, suivie par spectrométrie infra-rouge, est totale en 110 min. **3**, au contraire réagit dans les mêmes conditions pour conduire au déplacement de la phosphine en même temps que celui de la dioléfine (phénomène non observé avec PPh_3 [6] au lieu de **1**). La réaction est complexe et conduit à un mélange de composés de Rh^I contenant les ligands Cl et CO qui n'a pas été élucidé (6 bandes infra-rouge). La labilité de la phosphine, supérieure dans **3**, s'explique par un mécanisme dissociatif en considérant les effets *trans* respectifs de Me_3TFB et de COD [7]. Dans les complexes **3** de Me_3TFB , la constante de couplage $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 175 Hz (comme pour **4**), est de 30 Hz supérieure à celle trouvée dans **2**, le complexe de COD: $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 154.3 Hz. Selon Tolman, une plus grande constante de couplage traduit un effet *trans* supérieur et une liaison Rh-P plus faible, ce que nous observons effectivement [7].

Electrochimie

L'étude par voltammétrie cyclique comparée des complexes $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_3\text{TFB})\text{Cl}]$, **5**, **2** et **3** a été conduite dans CH_3CN anhydre comme solvant sur

TABLEAU 1

POTENTIELS REDOX DETERMINES PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE DES COMPLEXES 1, 2, 3, ET 5

(Electrode de carbone vitreux (vs. ecs); CH₃CN; ΔV en mV; 20 μA/cm; 100 mV/s; Et₄N⁺ ClO₄⁻ 0.1 M. E_{pc}: potentiel du pic cathodique; E_{pa}: potentiel du pic anodique.)

Complexe	Fe			Rh		
	E _{pc}	E _{pa}	ΔV	E _{pc}	E _{pa}	ΔV
[CpFeC ₆ Me ₆] ⁺	-1.62	-1.55	70	-	-	-
1	-1.54	-1.51	30	-	-	-
2	-1.48	-1.51	30	-	-	-
3	-1.57	-1.49	80	-2.01	-1.92	90
5	-	-	-	-1.70	-1.92	-

électrode de carbone vitreux, le perchlorate de tetraethylammonium comme sel de fond, à des vitesses de 100 à 200 mV par seconde (Tableau 1). La phosphine organométallique présente, comme les cations [CpFe-η⁶-Arene]⁺, une vague de réduction réversible Fe^{II}/Fe^I à -1.54 V/ecs (réoxydation à -1.51 V/ecs). Le complexe [Rh(PPh₃)(Me₃TFB)Cl] (**5**) présente deux vagues irréversibles en réduction à -1.7 et -1.92 V/ecs, résultat analogue à ceux de la littérature [8]. Le complexe hétérobinucléaire **2** présente la vague caractéristique de l'électroréduction réversible Fe^{II} ⇌ Fe^I à -1.48 V/ecs. La réoxydation est observée à -1.51 V/ecs, soit 30 mV plus bas, indiquant un processus parfaitement réversible. Cette vague est la seule observée et l'on n'observe pas la vague Rh^I → Rh⁰ présente habituellement pour les complexes de Rh^I (Fig. 1). Le processus connu pour cette vague étant irréversible, cette absence doit s'expliquer par un transfert d'électron intra- ou intermoléculaire rapide Fe^I + Rh⁺ → Fe^{II} + Rh⁰ décomposition. Bien que l'équilibre redox soit défavorable à la réduction Rh^I → Rh⁰ la réaction de transfert est rapide à cause de la décomposition de l'entité de Rh⁰ comme pour les monomères. Si l'électroréduction est effectuée sur cathode de platine, on observe la déposition de Rh métallique sur Pt.

Au contraire, le complexe **3** présente a la fois la vague réversible Fe^{II}/Fe^I et celle partiellement irréversible Rh^I → Rh⁰ à -2 V/ecs (Fig. 1) La réversibilité partielle du fragment Rh^I/Rh⁰ varie notablement entre les vitesses 100 et 200 mV/s, cette observation étant caractéristique de la durée de vie du Rh⁰.

Le nombre d'électron (n = 1) pour le processus de réduction de Rh⁰, dans le cas où l'électroréduction est la plus réversible (200 mV/s) est estimé par comparaison avec l'intensité de la vague Fe^{II}/Fe^I bien connue. Il est à remarquer que les exemples connus dans la littérature pour l'électroréduction de Rh^I conduisent toujours à Rh^{-I}, puis à Rh^IH après protonation par le solvant ou le sel de fond. Il est possible que le ligand dioléfine stabilise le Rh⁰ par délocalisation électronique (orbitale π du ligand) et repousse la vague Rh⁰-Rh^{-I} vers des potentiels plus négatifs que -2.3 V/ecs (limite de l'électroactivité). L'influence de la nature de la dioléfine sur la présence ou l'absence de la vague Rh^I → Rh⁰ est donc cruciale. Elle est certainement liée à la vitesse de décomposition de l'espèce Rh⁰ paramagnétique, suivant le transfert d'électron Fe^I + Rh^I → Fe^{II} + Rh⁰. Notons que l'ordre de décom-

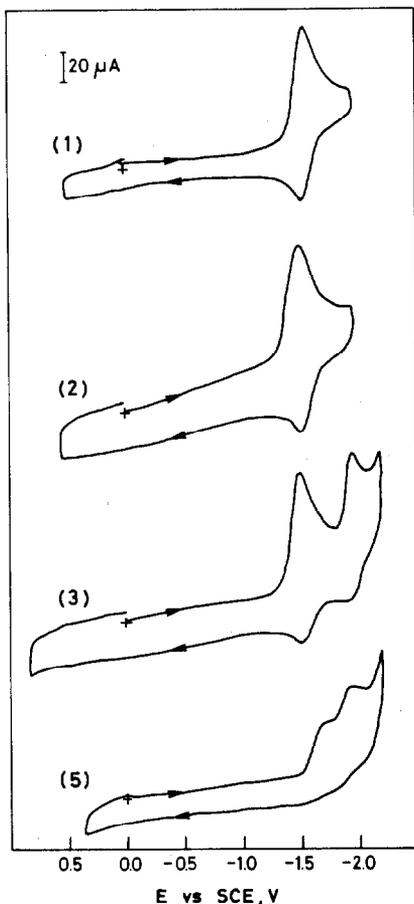


Fig. 1. Voltammétrie cyclique des composés **1**, **2**, **3** et **5** (CH_3CN , 200 mV/s).

position de ces espèces de Rh^0 est compatible avec l'effet *trans*, noté plus haut d'après les constantes de couplage Rh-P, comme lors des carbonylations. L'addition de méthanol à la solution de **3** dans CH_3CN provoque l'augmentation de l'intensité de la vague $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ (Fig. 2) due au phénomène de catalyse redox de réduction du méthanol déjà étudié pour ce type de système [9] (l'augmentation est beaucoup moins intense pour le complexe mononucléaire de Rh^{I} **5**, Fig. 2 et Fig. 3).



Ce qui est remarquable, c'est l'apparition, dans ces conditions, d'une nouvelle vague, cathodique, à des potentiels nettement moins négatifs. Bien que cette vague soit réversible, elle possède une forme élargie qui pourrait correspondre à un mélange de produits. Les hypothèses les plus probables nous semblent être la formation d'hydrures dus à l'apport de méthanol. Cette nouvelle vague étant consécutive à la vague catalytique $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{I}}$, on peut envisager les réactions du Schéma 3 en solution:

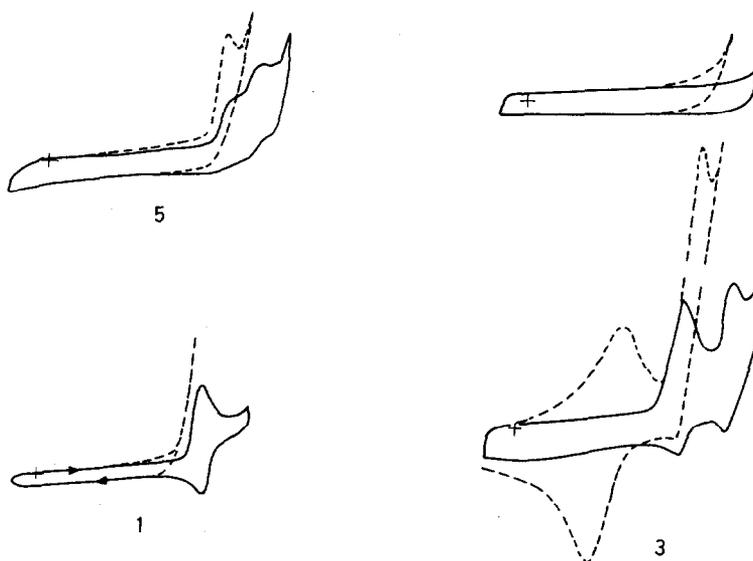


Fig. 2. Voltammétrie cyclique du solvant (S), de 1, 3 et 5 auxquels on a ajouté MeOH (4.8 ml pour chaque solution) 200 mV/s (trait en pointillé). Trait continu: sans MeOH.



SCHÉMA 3

Parmi ces possibilités, la réaction (b) qui ferait suite à la formation de H_2 suivant la réaction 2 nous paraît la plus probable. Si tel était le cas, la formation électrochimique d'hydrures de rhodium à partir d'un solvant protique pourrait permettre d'envisager de remplacer H_2 dans la catalyse de l'hydrogénation des oléfines. La formation d'hydrures de Rh par électroréduction est déjà connue à partir de complexes mononucléaires de Rh^{I} .

Essais catalytiques

L'efficacité du complexe 2 a été testée pour l'hydrogénation du cyclohexène sous 1 et 5 atm de H_2 à température ambiante suivant les conditions utilisées par Schrock et Osborn [10] avec $\text{CODRh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)$ et $(\text{CODRhPPh}_3)^+$. La conversion obtenue est de 32%, résultat nettement inférieur à celui obtenu par les auteurs ci-dessus. Les raisons nous semblent être les suivantes: (1) Le complexe catalyseur n'est pas extrêmement soluble dans le milieu réactionnel. (2) La phosphine organométallique peut provoquer un empêchement stérique dans la sphère de coordination du métal.

Cependant le présent résultat est supérieur à celui obtenu quand le catalyseur est greffé sur le polystyrène (conversion de 16%); le catalyseur greffé est dans ce dernier cas totalement insoluble [11]. Les essais préliminaires et ces considérations nous

amèneront à poursuivre les essais catalytiques en modifiant le catalyseur et les conditions de réaction.

Conclusion

La coordination de la phosphine organo-fer [1] au rhodium(I) montre que des complexes hétérobinucléaires sont facilement accessibles suivant cette stratégie qui sera étendue à d'autres métaux, en particulier au ruthénium et au palladium. Le comportement électrochimique indique la sensibilité des divers ligands dans les espèces paramagnétiques générées, l'importance des transferts d'électron entre les deux centres métalliques et le potentiel qu'offre la catalyse redox dans les systèmes catalytiques d'hydrogénation. Dans les conditions classiques, le catalyseur hétérobimétallique **2** est moins actif que les catalyseurs mononucléaires du Rh^I pour l'hydrogénation du cyclohexène, ce qui conduira à des modifications adéquates.

Partie expérimentale

L'acétonitrile utilisé est de pureté spectroscopique "Gold Label" Aldrich. Le pentane, l'éther et le THF sont purifiés par distillation sur benzophénone-sodium; le

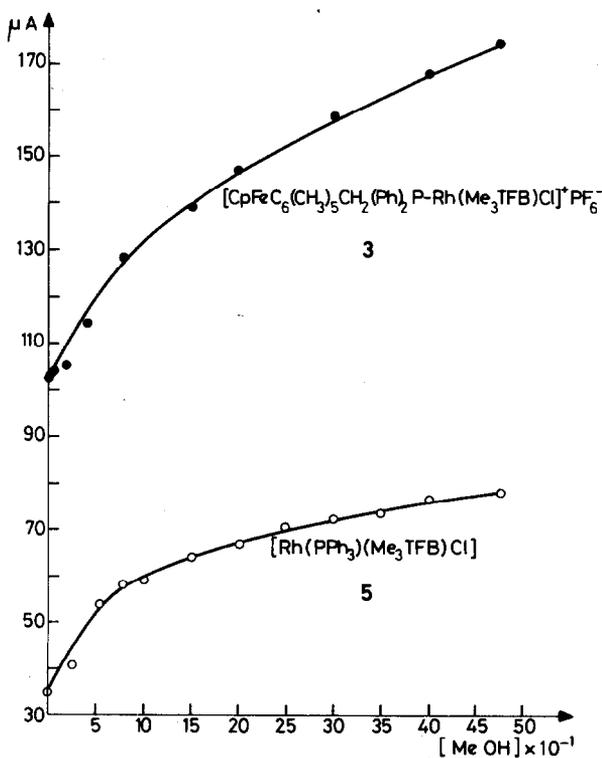


Fig. 3. Graphe des intensités de courant des pics cathodiques en $\mu\text{A} = f(\text{concentration en MeOH})$ pour **3** et **5** (voltammétrie cyclique 200 mV/s).

chlorure de méthylène est distillé sur chlorure de calcium. Le méthanol est distillé sur magnésium. Les spectres RMN ^1H sont enregistrés à l'aide d'un appareil Varian XL100; les déplacements chimiques sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane, pris comme référence interne.

Les spectres RMN ^{31}P sont enregistrés au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest à Rennes par S. Sinbandhit; H_3PO_4 est pris comme référence externe. Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 567 et de cellules de KBr de 1 mm. Les microanalyses sont effectuées au Centre CNRS de Lyon-Villeurbanne. La phosphine organo-fer **1** est préparée suivant la réf. 2b. RMN ^1H : δ dans CD_2Cl_2 Cp 4.4 (s,5); CH_3 2.3 (m, 15); CH_2 3.6 (s,2); Ph 7.3(s,10).

La dioléfine Me_3TFB ainsi que le complexe $\text{Me}_3\text{TFBRh}^1\text{CIPPh}_3$ sont synthétisés suivant la méthode de Oro [12]. La synthèse des complexes hétérobinucléaires, leurs réactions avec CO, et les essais catalytiques sont effectués suivant des modes opératoires proches de ceux décrits dans les réf. 5 et 10.

Préparation de $[\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_5\text{P}(\text{Ph})_2\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]^+ \text{PF}_6^-$ (2)

On chauffe à reflux pendant 10 h sous azote une solution de 50 ml de chlorure de méthylène contenant 2.6 g de phosphine organo-fer **1** (4.25 mmol) et 1.05 g de $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{Cl}]_2$ (2.13 mmol). La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice. Après évaporation du solvant sous vide, le mélange brut de la réaction est chromatographié sur colonne de gel de silice BDH (60–120 mesh) avec comme solvant un mélange de dichlorométhane et d'éther dans les proportions 1/3. Après passage de $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{Cl}]_2$ n'ayant pas réagi, le produit désiré **2** est obtenu pur sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 65% (2.37 g) après recristallisation dans le dichlorométhane.

Indice de rétention frontale (R_f) en CCM. **1**: 0.12; $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{Cl}]_2 = 1.0$; **2** = 0.47. RMN ^1H δ dans (CD_2Cl_2) (ppm): Cp 4.44 (s,5); CH_3 2.48 (s,3); 2.36 (s,6); 2.26 (s,6); Ph 7.41 (m,10); COD 2.1 (m,4); 2.9 (m,4); 5.5 (m,4). RMN ^{31}P δ 22.53 ppm; $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 154.3 Hz. Anal. Trouvé: C, 51.36; H, 5.39; P, 6.86; Fe, 5.85; Rh, 11.63. $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{P}_2\text{ClFeRh}$ calc.: C, 51.70; H, 5.13; P, 7.22; Fe, 6.51; Rh, 11.99%.

Préparation de $[\text{CpFe}^{\text{II}}-\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{Rh}^1(\text{Me}_3\text{TFB})\text{Cl}]^+ \text{PF}_6^-$ (3)

On utilise le même mode opératoire que pour la synthèse de **2** avec 2 g de **1** (3.27 mmol) et 0.66 g de $[\text{Rh}(\text{Me}_3\text{TFB})\text{Cl}]_2$ (0.1634 mmol); ceci conduit à un rendement de 48% de **3** obtenu sous la forme de cristaux jaunes. R_f (CCM) pour **3**: 0.50. RMN ^1H δ dans (CD_2Cl_2) (ppm): Ph 7.4 (m,10); Cp 4.4 (s,5); CH_3 2.3 (m,15); Me_3TFB 4.9 (s,1); 1.2 (m,2); CH_2 1.9–1.7–0.6 (s,9). RMN ^{31}P δ 28.65 ppm; $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 75$ Hz. Anal. Trouvé: C, 51.51; H, 4.39; P, 5.95. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{ClFeRh}$ calc.: C, 52.01; H, 4.33; P, 6.10%.

Carbonylation de 2 et 3

On fait barboter de l'oxyde de carbone CO dans une solution de CH_2Cl_2 contenant **2** ou **3** à température ambiante et on suit la réaction par spectrométrie infra-rouge (intervalles de 10 min), jusqu'à ce que le spectre reste constant. Une fois la réaction terminée, on ajoute de l'éther pour précipiter le solide issue de la réaction.

Pour **2**, la carbonylation est terminée en 110 min; le complexe carbonylé **4** est isolé par décantation, lavage à l'éther et recristallisation dans le dichlorométhane.

Avant cristallisation, le rendement est quantitatif; les cristaux jaunes de **4** sont obtenus avec un rendement de 75%. RMN ^1H δ dans (CD_2Cl_2) (ppm); Cp 4.6 (s,5); Ph 7.5 (m,10); CH_2 4.2 (s,2); CH_3 2.5–2.4 (m,15); RMN ^{31}P δ 23.03 ppm; $J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 175 Hz. Anal. Trouvé: C, 45.69; H, 4.15; P, 6.63. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{ClFeRh}$ calc.: C, 46.14; H, 3.97; P, 7.68%. Infra-rouge (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$ 1970–1960 cm^{-1} .

La carbonylation du complexe **3** est effectuée dans les mêmes conditions et conduit à la perte quantitative de la phosphine **1** et de Me_3TfB . Les bandes infra-rouge pour le mélange final son $\nu(\text{CO})$ 1965(d)–2010–2100 cm^{-1} .

Voltammétrie cyclique

On utilise un potentiostat "Bioanalytical Systems" I.N.C. CV-1A et un enregistreur Hewlett-Packard X-Y modèle 7004 B; la cellule Metrohm EA 875–20 (capacité: 25 ml) est munie du couvercle EA874 supportant les électrodes: électrode de travail en carbone vitreux (Princeton Applied Research), auxiliaire (spirale de platine), de référence (Ag/AgCl , solution aqueuse saturée de $\text{Me}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$) dans un capillaire de Luggin. Les voltammogrammes sont enregistrés avec des solutions 10^{-3} M contenant l'électrolyte support à 0.1 M.

Remerciement

Nous remercions la "Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Chile" pour son aide financière (DIUC No. 10/82) et le Professeur D. Astruc (Université de Bordeaux I) pour d'utiles discussions.

Références

- (a) G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1980. (b) G.N. Schrauzer, *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, M. Dekker, 1977; (c) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1711.
- (a) J.R. Hamon, D. Astruc, E. Román, P. Batail et J.J. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2431; (b) D. Astruc, J.R. Hamon, E. Román et P. Michaud, *ibid.*, 103 (1981) 7502.
- (a) D. Astruc, J.R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret et D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5545; (b) E. Román, R. Dabard, C. Moinet et D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 1433; (c) C. Moinet, E. Román et D. Astruc, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 241.
- D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon, et P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2240
- P.P. Schrock et J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- Ref. 5 p. 2401 and 2405.
- (a) C. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313; (b) M. Baird, *Inorg. Chem.*, 11 (1979) 3125 et *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 71
- (a) G. Pilloni, S. Valcher et M. Martelli, *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) 63; (b) G. Pilloni, G. Zotti et M. Martelli, *ibid.*, 63 (1975) 424; (c) G. Pilloni et M. Martelli, *ibid.*, 47 (1973) 89; (d) S. Zecchin, G. Schiavon, G. Pilloni et M. Martelli, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) C45; (e) G. Zotti, S. Zecchin et G. Pilloni, *ibid.*, 246 (1983) 61; (f) G. Schiavon, S. Zecchin et G. Pilloni, *ibid.*, 121 (1976) 261; (g) C. Pilloni, G. Zotti et M. Martelli, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1283; (h) M. Martelli, G. Schiavon, S. Zecchin et G. Pilloni, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 217.
- A. Buet, A. Darchen et C. Moinet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 447.
- R.P. Schrock et J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2134.
- E. Román, G. Valenzuela, R. Latorre et J.E. Sheats, *Synthesis and Physical Chemistry properties of Supported Cationic Cyclopentadienyl Iron II Moiety in Polystyrene Beads in: Metal Containing Polymeric Systems* Plenum, New York, 1985, 149–164.
- R. Usón, L. Oro, R. Sariago, M. Valderrama et C. Rebullida, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 87.