

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

XIII*. PREPARATION ET DETERMINATION STRUCTURALE D'UN COMPLEXE μ -ALKYLIDENE (OCTACARBONYLE) DITUNGSTENIQUE (W—W)

J. LEVISALLES, H. RUDLER,

Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Tour 44-45, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

F. DAHAN et Y. JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 6 juillet 1979)

Summary

The reaction of MeLi with MeOC(Me)W(CO)₅ (I) gives an unexpected binuclear complex [(CO)₄W]₂HCCH=C(Me)₂ (II), the X-ray structure of which shows a very short HC—CH bond. A mechanism for the formation of II is outlined.

Résumé

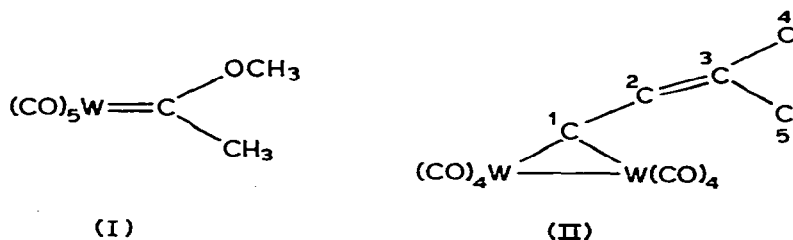
La réaction de MeLi avec MeOC(Me)=W(CO)₅ (I) fournit un complexe binucléaire inattendu [(CO)₄W]₂HCCH=C(Me)₂ (II), dont la structure aux rayons X présente une liaison HC—CH remarquablement courte. Un mécanisme de formation de II est suggéré.

Introduction

Dans le cadre de nos recherches sur le mécanisme de la métathèse des oléfines [1–4], nous nous sommes intéressés à la préparation des complexes de formule générale RR'C=W(CO)₅ inconnus jusqu'à présent lorsque R et R' sont des groupements alkyles. Ces complexes ont été isolés et caractérisés pour R = R' = Ph [5,6] alors que pour R = Ph et R' = Me, H, ils n'ont été observés qu'en solution et à basse température [7,8].

* Pour partie XII voir réf. 34.

La voie d'accès normale à ces dérivés est la réaction d'un organolithien sur un complexe alcoxylié.



Appliquée à MeOC(Me)=W(CO)_5 (I) et MeLi , la réaction fournit, après traitement par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, un mélange qui a été fractionné par chromatographie rapide sur gel de silice en I et en un produit rouge cristallisé (F. 64–65°C) auquel la structure II a été attribuée sur la base de données spectroscopiques et confirmée en résolvant la structure aux rayons X.

Données cristallographiques et spectroscopiques

Les détails de l'étude cristallographique sont indiqués dans la partie expérimentale. Les Tableaux 1, 2 et 3 donnent les coordonnées atomiques et les distances interatomiques. La structure II ainsi obtenue est représentée sur la Fig. 1 et sera discutée à la fin du mémoire.

TABLEAU 1

COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^4$) AVEC LEURS ECARTS-TYPES ($\times 10^4$) ENTRE PARENTHESES SUIVIES DES FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE EQUIVALENTS (Å^2), DEFINIS PAR $4[V^2 \det(\beta_{ij})]^{1/3}$, OU LES β_{ij} SONT LES COEFFICIENTS SANS DIMENSION DU TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE UTILISES DANS L'AFFINEMENT

Atome	x/a	y/b	z/c	Béq
W(1)	3388(1)	2019.9(0.4)	1714.1(0.4)	3.80
W(2)	2432(1)	3360.7(0.4)	3009.7(0.4)	3.97
C(11)	2592(38)	849(12)	1922(11)	5.3
O(11)	2237(32)	198(8)	2026(10)	6.7
C(12)	4299(20)	1439(7)	700(8)	2.5
O(12)	4888(32)	1151(10)	152(10)	7.6
C(13)	839(22)	2269(13)	1201(7)	2.9
O(13)	-620(19)	2269(9)	872(7)	5.2
C(14)	4495(40)	3034(12)	1087(11)	5.2
O(14)	5332(36)	3424(10)	698(8)	6.8
C(21)	1161(26)	3030(13)	4010(8)	3.8
O(21)	286(28)	2795(13)	4583(10)	8.2
C(22)	2292(50)	4389(10)	3636(12)	5.5
O(22)	1852(30)	4992(10)	3936(12)	7.7
C(23)	114(40)	3519(11)	2473(8)	3.9
O(23)	-1436(26)	3669(7)	2124(9)	4.5
C(24)	3677(27)	4174(9)	2189(15)	3.9
O(24)	4196(34)	4681(6)	1827(9)	5.4
C(1)	2088(19)	1943(10)	2973(10)	3.3
C(2)	2874(31)	1467(9)	3583(10)	4.2
C(3)	2130(37)	918(10)	4079(10)	4.7
C(4)	-135(29)	837(22)	4044(18)	5.1
C(5)	3403(40)	428(11)	4672(11)	6.9

TABLEAU 2

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°) AVEC LEURS ECARTS-TYPES ENTRE PARENTHESES

W(1)—W(2)	3.157(1)	W(1)—C(11)	2.04(2)	C(11)—O(11)	1.11(2)
W(1)—C(1)	2.30(2)	W(1)—C(12)	2.05(1)	C(12)—O(12)	1.11(2)
W(2)—C(1)	2.34(2)	W(1)—C(13)	2.05(2)	C(13)—O(13)	1.18(2)
C(1)—C(2)	1.40(2)	W(1)—C(14)	2.12(2)	C(14)—O(14)	1.09(3)
C(2)—C(3)	1.33(2)	W(2)—C(21)	1.97(2)	C(21)—O(21)	1.20(3)
C(3)—C(4)	1.63(3)	W(2)—C(22)	1.99(2)	C(22)—O(22)	1.15(3)
C(3)—C(5)	1.57(3)	W(2)—C(23)	1.90(3)	C(23)—O(23)	1.28(3)
		W(2)—C(24)	2.11(2)	C(24)—O(24)	1.09(2)
W(1)—C(1)—W(2)	85.8(5)	W(1)—C(11)—O(11)	177(2)		
W(1)—C(1)—C(2)	122(1)	W(1)—C(12)—O(12)	176(1)		
W(2)—C(1)—C(2)	120(1)	W(1)—C(13)—O(13)	168(1)		
C(1)—W(1)—W(2)	47.7(4)	W(1)—C(14)—O(14)	164(2)		
C(1)—W(2)—W(1)	46.5(4)	W(2)—C(21)—O(21)	175(2)		
C(1)—C(2)—C(3)	132(2)	W(2)—C(22)—O(22)	166(2)		
C(2)—C(3)—C(4)	115(2)	W(2)—C(23)—O(23)	177(2)		
C(2)—C(3)—C(5)	120(2)	W(2)—C(24)—O(24)	170(2)		
C(4)—C(3)—C(5)	124(2)				
W(2)—W(1)—C(11)	118.8(6)	W(1)—W(2)—C(21)	119.0(5)		
W(2)—W(1)—C(12)	163.3(4)	W(1)—W(2)—C(22)	164.2(7)		
W(2)—W(1)—C(13)	87.3(5)	W(1)—W(2)—C(23)	87.9(6)		
W(2)—W(1)—C(14)	82.5(6)	W(1)—W(2)—C(24)	84.7(6)		
C(1)—W(1)—C(11)	71.3(7)	C(1)—W(2)—C(21)	72.5(6)		
C(1)—W(1)—C(12)	148.9(5)	C(1)—W(2)—C(22)	148.6(8)		
C(1)—W(1)—C(13)	91.8(6)	C(1)—W(2)—C(23)	91.8(8)		
C(1)—W(1)—C(14)	130.1(7)	C(1)—W(2)—C(24)	131.1(7)		
C(11)—W(1)—C(12)	77.8(7)	C(21)—W(2)—C(22)	76.6(9)		
C(11)—W(1)—C(13)	90.6(8)	C(21)—W(2)—C(23)	91.9(8)		
C(11)—W(1)—C(14)	158.6(9)	C(21)—W(2)—C(24)	156.3(8)		
C(12)—W(1)—C(13)	91.8(6)	C(22)—W(2)—C(23)	95.0(9)		
C(12)—W(1)—C(14)	80.9(7)	C(22)—W(2)—C(24)	79.8(9)		
C(13)—W(1)—C(14)	88.3(8)	C(23)—W(2)—C(24)	88.7(9)		

TABLEAU 3

COEFFICIENTS ($\times 10^4$) DU TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE AVEC LEURS ECARTS-TYPES ($\times 10^4$) ENTRE PARENTHESES, DANS LA FORME:
 $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
W(1)	195(2)	35.3(0.2)	32.7(0.2)	-14.1(0.7)	-2.8(0.6)	0.9(0.3)
W(2)	187(2)	37.1(0.2)	37.4(0.3)	-8.6(0.7)	5.1(0.7)	0.5(0.2)
C(11)	399(75)	42(9)	47(9)	-38(24)	-47(26)	4(7)
O(11)	671(74)	35(6)	85(9)	-25(19)	-86(25)	29(6)
C(12)	178(34)	33(6)	29(6)	-17(11)	55(13)	-5(5)
O(12)	586(79)	67(9)	53(8)	22(23)	45(23)	-13(7)
C(13)	113(35)	97(14)	15(5)	2(18)	-12(11)	20(6)
O(13)	195(33)	68(8)	46(5)	17(14)	-5(11)	9(5)
C(14)	400(90)	52(8)	47(8)	34(26)	71(22)	23(8)
O(14)	722(93)	62(10)	34(6)	-62(27)	-33(19)	6(6)
C(21)	211(54)	54(10)	31(6)	-11(21)	47(14)	-4(7)
O(21)	406(58)	95(13)	73(9)	82(24)	20(21)	13(9)
C(22)	865(116)	29(7)	43(9)	-85(26)	60(32)	-7(7)
O(22)	448(75)	50(8)	100(11)	-33(21)	-3(24)	-23(8)
C(23)	194(95)	58(10)	40(5)	10(25)	-38(17)	22(6)
O(23)	307(54)	43(5)	77(7)	-8(16)	122(19)	4(5)
C(24)	130(50)	32(7)	73(15)	21(15)	29(24)	-5(9)
O(24)	842(105)	19(4)	70(9)	-40(17)	107(27)	9(5)
C(1)	118(38)	42(7)	48(7)	-35(12)	-31(12)	11(7)
C(2)	399(72)	30(7)	37(7)	-45(17)	-50(17)	11(6)
C(3)	453(97)	38(8)	48(8)	29(23)	-58(23)	20(7)
C(4)	173(54)	62(28)	78(20)	-54(36)	2(27)	-21(20)
C(5)	603(81)	55(8)	45(8)	-41(24)	-34(25)	5(7)

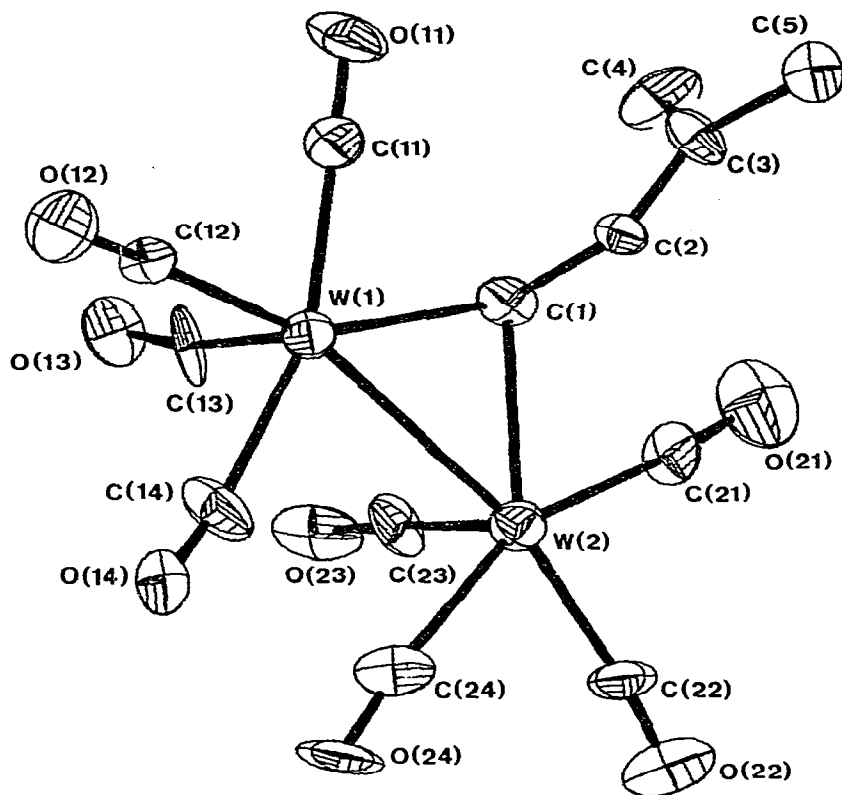


Fig. 1.

Les données spectroscopiques (Tableau 4 et 5) sont en accord avec la structure II. En découplage total le spectre de RMN ^{13}C présente six singulets (Tableau 4). Parmi ceux-ci, le signal à 196 ppm peut être attribué aux groupements CO. Le signal à 145 ppm est accompagné de deux satellites d'intensité beaucoup plus faible qui peuvent être dus à un couplage entre ^{13}C et ^{183}W . Ce signal est donc attribué à C(1) ($J(\text{W}-\text{C})$ 45 Hz) [9]. Les deux signaux à 25.4 et 18.2 ppm peuvent être attribués aux deux groupements méthyles C(4) et C(5).

En découplage partiel, le spectre de RMN ^{13}C fait apparaître deux doublets pour les signaux à 148 et 145 ppm. Ceci confirme que chacun des deux atomes de carbone correspondants porte un atome d'hydrogène, donc que le signal à

TABLEAU 4
PARAMETRES DE RMN ^{13}C DU COMPLEXE II^a

	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$\delta(\text{CO})$
II	145.16	148.6	129.88	25.47	18.28	196.31

^a Bruker WH-9P 22.63 MHz, solvant CDCl_3 , Réf. int. TMS, δ en ppm.

TABLEAU 5
PARAMETRES DE RMN ^1H a DES COMPLEXES II, III ET IV

Composé	$\delta(\text{C}(1)\text{—H})$	$\delta(\text{C}(2)\text{—H})$	$\delta(\text{C}(4)\text{—H})$	$\delta(\text{C}(5)\text{—H})$
II	10.16 (d, J 14)	6.58 (d, J 14)	2.13 (s, 1)	2.00 (s, 1)
IV	10.16 (d, J 14)	6.58 (d, J 14)	2.13 (d, $J_{2,4}$ 1.8)	2.00 (d, J 1.8)
III	—	—	2.13 (s)	2.00 (s)

a s, singulet; d, doublet, 1, large, JEOL HA 60 solvant CDCl_3 . Réf. Int. TMS, δ en ppm.

148 ppm correspond à C(2). Dans ces conditions, le signal à 123 ppm peut être attribué à C(3).

Le spectre de RMN ^1H (Tableau 4) est en accord avec les résultats précédents. On observe notamment 2 protons couplés (J 14 Hz) et fixés chacun sur des atomes de carbone à champ faible également. Par ailleurs les signaux à 2.13 et 2.00 ppm sont caractéristiques de groupements méthyles fixés sur carbone sp^2 .

Ces données spectroscopique sont en accord avec celles qui sont mentionnées pour les complexes μ -alkylidène-bimétalliques récemment décrits [10–14]. Par exemple dans $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{CH}_2$ [11] le signal de l'atome de carbone méthylénique apparaît à 153 ppm et ceux des protons du groupement CH_2 à 8.82 ppm.

Mécanisme de formation du complexe II

Afin d'élucider le mécanisme de la formation de II à partir de I, les expériences suivantes ont été effectuées: (a) le complexe Id, deutérié sur le groupe méthyle a été préparé à partir de $\text{W}(\text{CO})_6$ et CD_3Li . Traité dans les mêmes conditions que I par CH_3Li et CF_3COOH , il fournit un dimère III (RMN, Tableau 5); (b) I traité par CD_3Li puis par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ conduit à IV (RMN, Tableau 5); (c) I traité par BuLi , puis par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, conduit avec un rendement inférieur à 1% à V; et III, IV et V sont isolés sous forme du mélange des deux isomères géométriques possibles.

La suite de ces résultats permet d'écrire un mécanisme vraisemblable pour la formation de II.

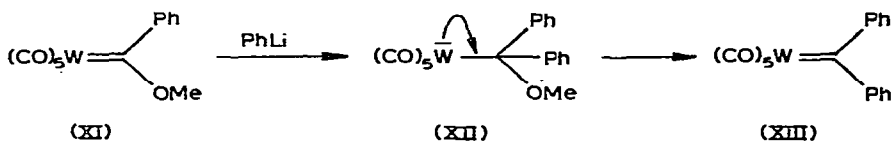
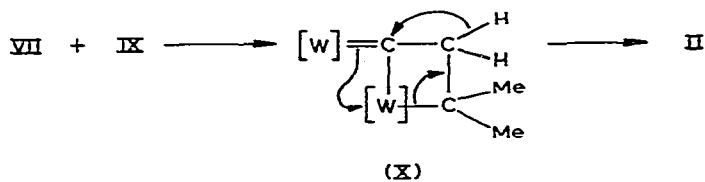
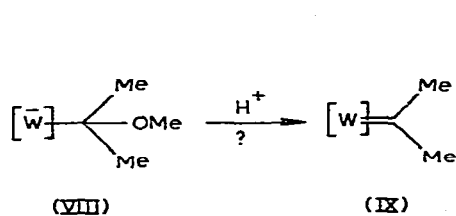
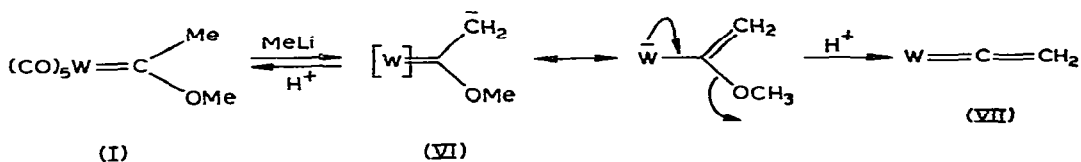
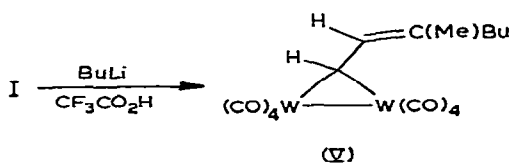
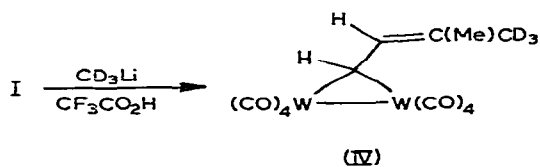
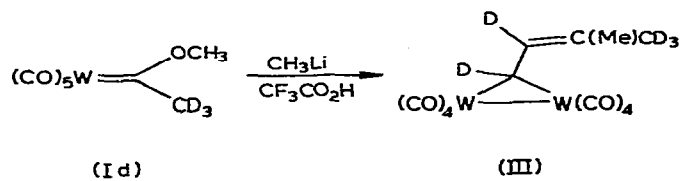
Il est à noter que l'anion VI a été préparé par Casey dans une réaction analogue avec BuLi [15] et que dans le cas du chrome, un analogue de VII a été mis en évidence, de façon indirecte par Fischer [16]. Par ailleurs un intermédiaire de type VIII a été isolé par Casey [6] lors de la préparation de $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$.

L'hypothèse de la présence simultanée de VII et IX, et de leur instabilité, permet donc de rendre compte de la formation de II, stable, par une réaction de cycloaddition suivie d'un réarrangement.

Remarques sur la structure du complexe II

La longueur de liaison W—W , 3.157(1) Å, est comparable aux liaisons simples W—W trouvées dans $\text{W}_2(\text{CO})_8[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [17] 3.183 Å et dans $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ [18], 3.222 Å. Elle est sensiblement plus longue que celles trouvées dans $[\text{Et}_4\text{N}^+]_2[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ [19], 3.0162 Å, où les atomes de tungstène sont pontés par des atomes d'hydrogène, et dans $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_2)$ [20], 2.987 Å.

SCHEMA 1



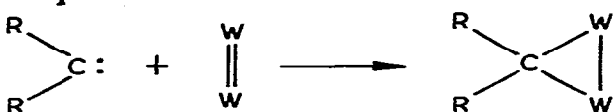
Dans ce dernier complexe, il existe une "semi-liaison" $W-C(O)-W$ de 2.97 Å entraînant le raccourcissement de la liaison métal-métal, ce qui a été constaté par Cotton et al. [21-23] dans des complexes du molybdène. Le complexe représenté par II étant coordinativement insaturé, on aurait pu s'attendre au même phénomène. Or il n'en est rien, la plus courte des distances $W-CO(W)$ étant $W(2)-C(14)$, 3.56 Å.

Les valeurs moyennes des longueurs des liaisons $W-CO(\text{carbonyl})$ et $C-O$ sont égales à 2.03 et 1.15 Å respectivement et la valeur moyenne des angles $W-C-O$ est de 172° . Ces valeurs sont classiques et du même ordre de grandeur que celles trouvées dans $(CO)_5W=C(C_6H_5)_2$ [6], 2.02 et 1.15 Å et 174° . Il faut cependant noter l'écart important aux valeurs moyennes de certaines distances: $W(1)-C(14)$: 2.12 Å, $C(14)-O(14)$: 1.09 Å, $W(2)-C(23)$: 1.90 Å, $C(23)-O(23)$: 1.28 Å. Ces déviations sont explicables par la forte agitation thermique.

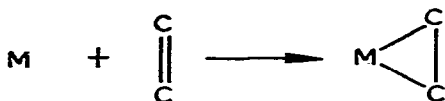
Les liaisons $C(1)-W(1)$, 2.30(2) Å et $C(1)-W(2)$, 2.34(2) Å, ont un caractère de liaisons simples comparables aux liaisons simples $C-W$. Citons 2.34 Å dans $NEt_4^+(CO)_5WCH(OCH_3)C_6H_5$ [24], 2.276 et 2.291 Å dans $(C_5H_5)W[CH_2C_6H_3(CH_3)_2]_2$ [25]. La valeur de l'angle $W(1)-C(1)-W(2)$, $85.8(5)^\circ$, est caractéristique de la nature dimétallo-cyclopropanique du complexe: en effet, Herrmann [13] a constaté qu'une liaison métal-métal existait si la valeur de cet angle variait entre 75 et 90° .

La particularité la plus remarquable dans cette structure, hormis le fait que l'on est en présence du premier carbène lié à deux atomes de tungstène, est la longueur de liaison $C(1)-C(2)$ égale à 1.40(2) Å, intermédiaire entre celle d'une simple et celle d'une double liaison. Elle pourrait être comparée, malgré l'erreur expérimentale élevée, à la longueur de liaison simple 1.44 Å de l'acroléine [26]. Cette analogie se manifeste également dans le déplacement chimique du proton porté par $C(1)$ (10.1 ppm). Par ailleurs on ne peut admettre de liaison entre les atomes de tungstène et l'atome $C(2)$, où les distances sont $W(1)\cdots C(2)$ 3.26 Å et $W(2)\cdots C(2)$ 3.27 Å.

Les données cristallographiques et spectroscopiques permettent donc de conclure que d'un point de vue formel II résulte de l'interaction d'un groupement alkylidène avec une double liaison $W=W$ avec formation d'un système cyclopropanique selon le schéma:



Ceci pourrait être décrit comme l'inverse de la description classique selon Dewar-Chatt-Duncanson [27,28] de l'interaction d'une double liaison $C=C$ avec un métal selon le schéma:



Partie expérimentale

Préparation de $[(CO)_4W]_2CHCH=C(Me)_2$ (II)

A une solution de I (3.68 g, 10^{-2} mol) dans l'éther anhydre (100 ml) à $-40^\circ C$,

on ajoute MeLi (7.5 ml, 10^{-2} mol) et on agité pendant deux minutes. On ajoute rapidement à la solution $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.75 ml, 10^{-2} mol) et on laisse à -40°C pendant cinq minutes.

Après traitement par une solution saturée de NaHCO_3 , la solution étherée est séchée rapidement. L'éther est évaporé à température ordinaire sous vide et le résidu est repris par du pentane et chromatographié sur gel de silice.

On élue successivement II (650 mg) à l'éther de pétrole et on recristallise dans le même solvant à -40°C (F. $64-65^\circ\text{C}$). Analyse: Trouvé: C, 24.82; H, 1.22; W, 53.88. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{W}_2$ calc.: C, 23.63; H, 1.21; W, 55.78%.

La mauvaise analyse élémentaire peut être imputée au fait que ce complexe est instable et se transforme en un autre complexe de formule $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9\text{W}_2$ (Trouvé: C, 24.39; H, 1.14; W, 53.84. Calc.: C, 24.42; H, 1.16; W, 53.51%) dont la structure et le comportement chimique sont décrits dans un article ultérieur.

Les complexes III et IV ont été préparés de la même façon que II, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$ a été préparé selon la réf. 8.

Données cristallographiques

Enregistrement et traitement des données. L'examen préliminaire des clichés de diffraction révèle un réseau de symétrie orthorhombique. Les cristaux ont tous la forme d'aiguilles très fines, ceux de section plus grande étant tous maclés. Les tentatives pour réduire la dimension d'allongement n'ont abouti qu'à briser les cristaux. Finalement, un fragment, paraissant non maclé au microscope polarisant, a été prélevé et s'est révélé être un monocristal. Ses dimensions étaient $(h00) \rightarrow (\bar{h}00) = 0.575$ mm, $(0kl) \rightarrow (0\bar{k}l) = 0.15$ mm, $(0k\bar{l}) \rightarrow (0\bar{k}l) = 0.125$ mm. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont donné les dimensions approximatives de la maille et montré les extinctions systématiques $h00$ si $h = 2n + 1$, $0k0$ si $k = 2n + 1$ et $00l$ si $l = 2n + 1$, correspondant au groupe spatial $P2_12_12_1$.

Le cristal a alors été transféré sur un diffractomètre automatique CAD-3 Nonius avec l'axe \vec{a} parallèle à l'axe φ . Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 14 réflexions réglées manuellement en utilisant la radiation Mo-K_α . Ceux-ci ont pour valeurs: a 7.147(2), b 16.422(5), c 16.649(5) Å. La densité calculée, d_c 2.242 g cm^{-3} avec quatre unités formulaires $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8\text{W}_2$ dans la maille, est en bon accord avec la densité mesurée par pycnométrie dans l'eau, d_m 2.26.

Utilisant la radiation Mo-K_α (0.71069 Å), la raie K_β étant éliminée par un filtre au zirconium, les intensités de 2009 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 22°C par balayage $\theta-2\theta$ jusqu'à un angle θ de 25° . La largeur angulaire était $0.70 + 0.34 \text{tg}\theta$ et la vitesse de balayage $1/6^\circ \text{sec}^{-1}$. Le fond continu a été mesuré en position fixe avant et après la réflexion pendant un temps égal à la moitié de la durée de balayage. Deux réflexions de référence, 080 et 008, ont été mesurées alternativement après chaque série de 50 réflexions. Leurs intensités nettes ont déchu d'environ 20% au cours de l'enregistrement. Une correction de décomposition linéaire dans le temps a été appliquée. A chaque intensité de réflexion a été assigné un écart type $\sigma(I) = \{I + I_G + I_D + [0.01(I - I_G - I_D)]^2\}^{1/2}$. Les 1440 réflexions pour lesquelles $I > 2.5\sigma(I)$ ont été considérées comme observées et seules conservées. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Toutes les intensités ont été corrigées de l'absorption [29], avec $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$

120.5 cm⁻¹; les facteurs de transmission maximum et minimum sont 0.262 et 0.180.

Solution et affinement de la structure. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer et Mann [30]. Les composantes réelles et imaginaires de la dispersion anormale du tungstène [31] ont été prises en compte.

La fonction minimisée au cours de l'affinement par moindres carrés était $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Sauf en fin de résolution, les affinements ont été menés avec des poids unitaires. Les facteurs d'accord sont définis par:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{et} \quad R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2}$$

Les atomes de tungstène ont été localisés à partir d'une fonction de Patterson ($R = 0.13$). Des synthèses de différence-Fourier successives ont fait apparaître les atomes d'oxygène et de carbone. L'affinement de coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope a convergé à un facteur R de 0.089. Un calcul de facteurs de structure a alors été effectué pour les deux configurations possibles. La configuration de départ étant correcte, l'introduction de l'anisotropie des paramètres thermiques des atomes de tungstène a conduit à une valeur $R = 0.069$ et pour tous les atomes à une valeur $R = 0.064$.

A ce stade, les données corrigées de l'absorption ont été utilisées. Le schéma de pondération suivant, calculé d'après la méthode Cruickshank [32], a été introduit: $w = (0.113 |F_o| + 12.422)^{-1}$ pour $|F_o| < 72.0$ et $w = (0.0011 |F_o|^2 + 0.697 |F_o| - 36.888)^{-1}$ pour $|F_o| \geq 72.0$.

L'affinement a été considéré comme terminé quand le déplacement sur l'erreur Δ/σ était inférieur à 0.03 sur n'importe quel paramètre. Les facteurs d'accord avaient les valeurs finales suivantes: $R = 0.058$ et $R_w = 0.076$. La déviation standard d'une observation de poids 1, $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2}$ était de 1.03 pour le nombre d'observations $m = 1340$ et le nombre total de variables $n = 207$. La fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ne montrait aucune dépendance appréciable en $|F_o|$ ou en $(\sin\theta/\lambda)$ indiquant un schéma de pondération raisonnable. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur demande aux auteurs. Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques sont réunis dans les Tableaux 1 et 2.

Les distances interatomiques et les angles de valence, avec leurs écarts-types, sont donnés dans les Tableaux 2 et 3. Une projection ORTEP [33] de la molécule, avec la numérotation des atomes, est montrée sur la Fig. 1.

Bibliographie

- 1 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C7.
- 2 M. Ephritikhine, J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **124** (1977) C1.
- 3 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 259.
- 4 J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J.C. Daran, Y. Jeannin et L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, **155**, (1978) C1.
- 5 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **74** (1974) 651.
- 6 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell et J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2127.
- 7 E.O. Fischer et W. Held, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) C59.
- 8 C.P. Casey, L.D. Albin et T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2533.
- 9 F.H. Köhler, H.J. Kalder et E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) C19.
- 10 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 1077.
- 11 W.A. Herrmann, B. Reiter et H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 245.

- 12 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard et I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 13 W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 800.
- 14 T.V. Ashworth, M. Berry, J.A.K. Howard, M. Laguna et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 43.
- 15 C.P. Casey, R.A. Doggs et R.L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8947.
- 16 K. Weiss, E.O. Fischer et J. Müller, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3548.
- 17 M.J. Bennett et K.A. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7156.
- 18 R.D. Adams, D.M. Collins et F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 19 M.R. Churchill et S.W.Y. Chang, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2413.
- 20 D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, B. Eischer, D.L. Tipton et R. Bau, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 41.
- 21 W.I. Bailey Jr., F.A. Cotton, J.D. Jamerson et J.R. Kolb, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) C23.
- 22 M.H. Chisholm, L.A. Rankel, W.I. Bailey Jr., F.A. Cotton et C.A. Murillo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1261.
- 23 W.I. Bailey Jr., D.M. Collins et F.A. Cotton, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) C53.
- 24 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin et J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 25 R.A. Forder, I.W. Jefferson et K. Prout, *Acta. Crystallogr.*, B, 31 (1975) 618.
- 26 A.J. Gordon et R.A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*, New York, p. 108, 1972.
- 27 J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 28 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France.*, 18, (1951) C79.
- 29 D.J. Wehe, W.R. Busing et H.A. Levy, Programme ORABS, Oak-Ridge National Laboratory Report, ORNL-TM-229, 1962.
- 30 D.T. Cromer et J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 31 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press, 1974, p. 149.
- 32 D.W.J. Cruickshank, *Computing Methods in Crystallography*, Oxford, Pergamon Press, 1965, p. 99.
- 33 C.K. Johnson, Programme ORTEP, Oak-Ridge National Laboratory Report, ORNL-3794, 1965.
- 34 H. Dumas, J. Levisalles et H. Rudler, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 239.