

Journal of Organometallic Chemistry, 76 (1974) 53–63
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

NOUVEAUX COMPLEXES π -ALLYLIQUES DE TRIFLUORACETATO-MOLYBDENE OU -TUNGSTENE

F. DAWANS et J. DEWAILLY

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Institut Français du Pétrole, 92502 Rueil-Malmaison (France)

J. MEUNIER-PIRET et P. PIRET

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université Catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

(Reçu le 27 février 1974)

Summary

The synthesis, physico-chemical properties and crystal structure of two new isomorphous π -allyldicarbonyl (molybdenum or tungsten) trifluoroacetates, solvated by 1,2-dimethoxyethane, are reported.

Pseudo-octahedral surrounding of the metal ion is formed by the coordination of two carbonyl ligands, of a bidentate molecule of diether lying in the square plane of the metal atom, and of a symmetrical π -allyl group and a monodentate trifluoroacetate counteranion, both ligands forming the out of plane apices.

Résumé

On décrit la synthèse, les propriétés physico-chimiques et la structure cristalline de deux nouveaux complexes π -allyliques, isomorphes, de trifluoracétato-molybdène ou -tungstène bicarbonyle, solvatés par une molécule de diméthoxy-1,2 éthane.

L'entourage pseudo-octaédrique de l'ion métallique est formé par la coordination de deux groupes carbonyles et d'une molécule bidentée de diéther dans le plan carré du métal ainsi que par celle d'un groupement π -allylique symétrique et d'un anion trifluoracétate monodenté, situés respectivement sur les deux positions en apex.

Parmi les nombreux complexes π -allyliques des métaux de transition signalés dans la littérature, très peu de dérivés comportant un anion trifluoracétique ont été décrits. Il s'agit essentiellement des composés $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)$ [1],

$[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ [2] et $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)$ [3].

Cette publication a pour objet de décrire la synthèse, les propriétés physico-chimiques et la structure cristalline, déterminée par diffraction des rayons X, de deux nouveaux complexes isomorphes, répondant à la formule générale, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{-M}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$, dans laquelle le métal peut être du molybdène ou du tungstène.

Ces complexes peuvent être obtenus par une réaction d'addition oxydante de trifluoracétate d'allyle sur des dérivés hexacarbonyles du molybdène ou du tungstène, en solution dans un éther [4].



(M = Mo ou W et L = $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$)

La réaction est effectuée en irradiant photochimiquement ou en chauffant au reflux, sous atmosphère inerte, des quantités équimoléculaires du métal hexacarbonyle et de trifluoracétate d'allyle dans le diméthoxy-1,2 éthane; la solution réactionnelle se colore progressivement en orange et l'on observe un dégagement d'oxyde de carbone.

Comme le montre la Fig. 1, on peut suivre l'avancement de la réaction au cours du temps soit en mesurant le volume d'oxyde de carbone dégagé, soit en dosant l'ester allylique résiduel par spectrophotométrie infrarouge différentielle [5]. Il apparaît qu'à 80° , la réaction est complète après 30 h et qu'on observe alors le dégagement de 4 molécules de CO par atome de métal mis en jeu.

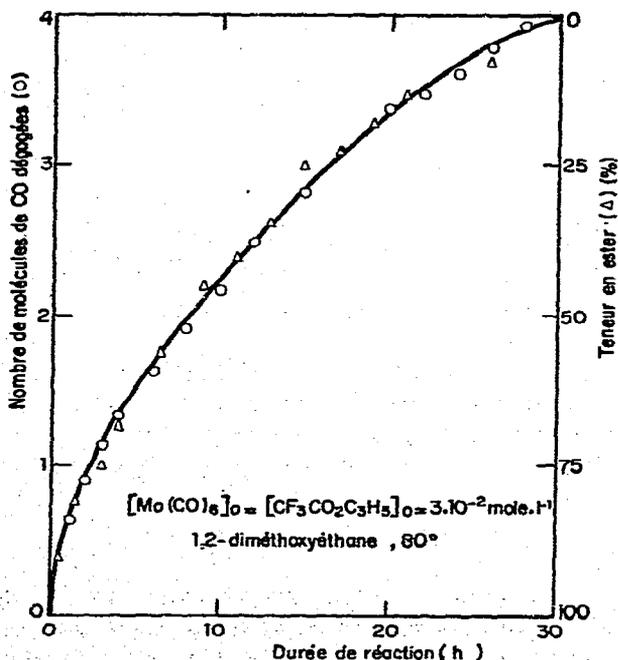


Fig. 1. Evolution au cours du temps de l'oxyde de carbone dégagé et de l'ester.

TABLEAU 1
SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE DES COMPLEXES MoX et WX

Fréquences (cm ⁻¹)		MoX	WX
$\nu(\text{C}=\text{O})$	carbonyle	1945	1985
		1850	1840
	carboxylate	1712	1725
		1397	1400
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	diméthoxyéthane	1090	1090
		1040	1020
	trifluoroacétate		
$\nu(\text{C}-\text{F})$		1200	1205
		1175	1180
		1130	1135
$\nu(\text{C}-\text{C})$		840	845
$\nu_s(\text{CF}_3)$		788	790
$\beta(\text{C}-\text{CO}_2)$		722	725
$\delta_{as}(\text{C}-\text{CF}_3)$		502	515

En refroidissant lentement la solution réactionnelle jusqu'à -30° , on obtient des cristaux, de couleur orange, qui peuvent être isolés par filtration ou décantation et séchés, sous pression réduite à la température ambiante. On peut également isoler les complexes à l'état pur, en les précipitant du mélange réactionnel par addition d'heptane normal anhydre.

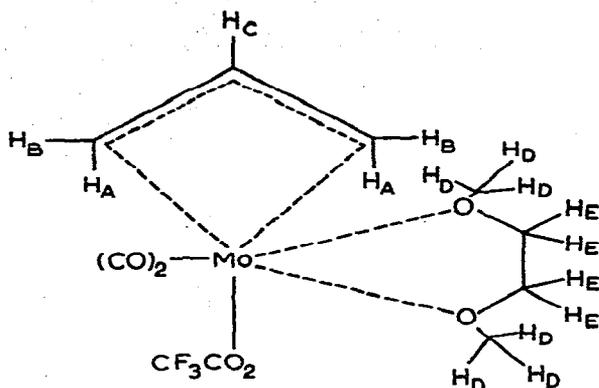
La conversion est voisine de 94% et l'analyse élémentaire des cristaux (effectuée par A. Bernhardt Mikroanalytisches Laboratorium, Elbach über Engelskirchen, RFA) correspond à la composition $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{MoO}_6$. (Trouvé: C, 33.1; H, 4.0; F, 14.2; Mo, 24.3; O, 24.4. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{MoO}_6$ calc.: C, 33.3; H, 3.8; F, 14.4; Mo, 24.2; O, 24.3%. L'oxygène trouvé est calculé par différence.)

Dans la suite de l'exposé, nous désignerons par les notations abrégées MoX et WX les complexes respectifs du molybdène et du tungstène.

Les principales fréquences d'absorption infrarouge des composés MoX et WX à l'état solide, en pastilles dans le bromure de potassium, sont rassemblées dans le Tableau 1. On observe, aux nombres d'onde correspondant aux vibrations d'élongation de groupements carbonyles, deux bandes d'absorption d'intensité approximativement égale, indiquant la présence de deux groupes carbonyles en configuration *cis* [6]. On observe également que l'absorption due à la vibration de déformation asymétrique de la liaison C—O—C, dans la molécule d'éther coordonnée, est déplacée vers les plus petits nombres d'onde (1045 et 1090 cm⁻¹ au lieu d'une bande large à 1110 cm⁻¹ dans le diméthoxyéthane). On peut attribuer 3 bandes d'absorption dans la région de 1110 à 1250 cm⁻¹, aux vibrations d'élongation des liaisons C—F; leur présence suggère l'existence d'une certaine dissymétrie dans le groupement trifluoroacétate; en effet, la symétrie entraîne généralement une dégénérescence des modes de vibration de la liaison C—F et l'apparition, dans ce cas, seulement de deux bandes d'absorption [7].

Enfin, la valeur relativement élevée entre les fréquences d'absorption dues aux vibrations d'élongation respectivement asymétrique et symétrique du groupe carboxylate ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$, de l'ordre de 315 à 325 cm⁻¹) indique que le groupement carboxylique est vraisemblablement coordonné sous forme monodentée [8].

TABLEAU 2
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU COMPLEXE MoX ^a



Déplacement chimique (δ , ppm)	Allure	Intensité relative	Attribution	Constantes de couplage (Hz)
1.16	Doublet	2	A	J_{AC} 9.7
3.22	Singulet	6	D	
3.40	Singulet	6	B et E	J_{BC} non mesurable
3.78	Multiplet	1	C	J_{AB} 0

^a Varian HA 100; solvant $(CD_3)_2CO$; HMDS référence interne.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire, à 100 MHz, des complexes en solution dans l'acétone deutérée, confirme l'existence d'un coordinat de type π -allyle et la présence d'une molécule de diméthoxyéthane coordonnée par groupement π -allyle. Dans le cas du complexe MoX (Tableau 2), la valeur trouvée pour la constante de couplage, $J_{AC} = 9.7$ Hz est assez faible pour des protons *anti* comme cela a déjà été observé, par exemple, dans le complexe $CH_3CO_2Mo-(\pi-C_3H_5)C_6H_6$ [9]. Elle traduit un indice de liaison relativement peu élevé, qui est le reflet du don efficace des électrons du coordinat π -allyle au métal et elle peut être due à la position apicale occupée par ce coordinat. Les valeurs relatives des déplacements chimiques dus aux protons du radical π -allyle sont également différentes de celles observées précédemment, dans des complexes similaires de nickel, dans lesquels le groupement π -allyle est vraisemblablement coordonné dans le plan carré du nickel [10]. Des différences d'interaction (par exemple π -allyle symétrique) doivent être responsables de cette situation et, dans ce cas, la disposition de certaines orbitales *d* peut être la cause du blindage accru des protons *anti* (H_A) et du proton *médian* (H_C).

L'ensemble des données spectrales a été confirmé par une étude structurale, à l'aide de la diffraction aux rayons X, qui a permis de déterminer la configuration spatiale de ces nouveaux complexes.

Les cristaux se décomposant immédiatement en présence de la moindre trace d'oxygène, ont dû être introduits sous atmosphère inerte dans des capillaires en verre de Lindemann. Même dans ces conditions la plupart d'entre eux sont détruits, ou se détruisent au cours du temps. On n'a pu finalement obtenir que trois cristaux pour le composé au tungstène et deux pour celui au molyb-

TABLEAU 3

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR $M^+(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CF}_3\text{COO}^-)(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$
($M = \text{Mo}$ ou W)

	WX	MoX
a	15.84(3)	16.10(2) Å
b	9.76(3)	9.87(2)
c	9.67(4)	9.68(2)
d_o	2.12	1.74 (g/cm ³)
d_c	2.15	1.71
V	1495	1538 Å ³
Orthorhombique, $Pnam$, $Z = 4$		

dène. Par conséquent il n'a pas été possible ni de choisir au mieux l'axe de rotation (pour MoX), ni d'obtenir un spécimen convenant pour une étude au diffractomètre, ni de sélectionner des spécimens de forme suffisamment définie et constante pour pouvoir appliquer les corrections d'absorption. De plus les clichés photographiques ont dû être pris le plus rapidement possible.

Les cristaux étaient montés selon [001] pour WX et [011] pour MoX. Ils ont été étudiés grâce à la raie K_α du cuivre. Les paramètres de la maille (Tableau 3) ont été mesurés sur films de rotation et de Weissenberg pour WX et sur films de précession pour MoX. La symétrie est orthorhombique. Les absences systématiques sont $0kl$ pour $k + l = 2n + 1$ et $h0l$ pour $h = 2n + 1$. Les groupes spatiaux possibles sont donc $Pna2_1$ ou $Pnam$. La détermination de la structure a montré sans ambiguïté que le groupe spatial est $Pnam$. Il y a quatre molécules par maille; la molécule doit donc avoir un plan de symétrie.

Les intensités des rayons diffractés ont été mesurées sur des films de Weissenberg non intégrés par comparaison visuelle avec une échelle de référence. Pour WX, on a recueilli les réflexions des plans réciproques hkl pour l variant de 0 à 6, pour MoX celles des plans $h, k, -k + n$ pour n variant de 0 à 9. On s'est limité à un angle 2θ de 110° pour MoX, un peu plus grand pour WX (limite de séparation de la raie K_α en K_{α_1} et K_{α_2}). Le nombre de réflexions dont l'intensité est supérieure au seuil d'observation est 855 pour MoX et 1016 pour WX. Les intensités des réflexions des différents plans réciproques ont été mises à la même échelle grâce à la statistique de Wilson pour WX et grâce aux réflexions communes à différents plans pour MoX. Elles ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation, mais non pour l'absorption, ce qui entraîne une erreur plus grande pour WX que pour MoX; la dimension maximum des cristaux utilisés était de 0.4 mm. Une correction (approximative) pour la différence d'étalement des taches de diffraction n'a été faite que pour les taches les plus déformées proches de l'axe de rotation.

La structure de WX a été résolue par la méthode de l'atome lourd, celle de MoX, en partant des coordonnées des atomes de WX. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés (matrice complète) en employant le schéma de pondération de Cruickshank [11]: $w = 1/(a + F_o + bF_o^2)$ avec $a = 2F$ minimum et $b = 2/F$ maximum. Seuls les facteurs de température des atomes lourds W et Mo ont été affinés anisotropiquement. La position des atomes d'hydrogène n'a pas été déterminée. A la fin de l'affinement on obtient, pour toutes les réflexions observées, un facteur d'accord R de 0.140 pour WX et 0.118 pour MoX. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 4, les constantes de tempé-

TABLEAU 4

COORDONNEES ATOMIQUES EN DIX-MILLIEMES DES PARAMETRES a , b , et c
Ecart-types entre parenthèses

	X	Y	Z
MoX			
Mo	2381(1)	2311(2)	2500(0)
C2	3129(13)	3156(22)	3745(25)
O3	3623(11)	3721(18)	4493(20)
C4	1174(17)	2146(29)	5254(31)
O5	1325(9)	1564(34)	3932(17)
C6	555(21)	1133(19)	3266(35)
F7	355(11)	5691(32)	3594(22)
F8	851(18)	7299(31)	2500(0)
C9	1606(18)	5266(42)	2500(0)
C10	764(24)	5965(21)	2500(0)
O11	1500(13)	3941(25)	2500(0)
O12	2297(15)	5865(32)	2500(0)
C13	2723(19)	194(25)	2500(0)
C14	3115(15)	676(22)	3754(28)
WX			
W	2381(1)	2355(2)	2500(0)
C2	3150(15)	3181(22)	3664(32)
O3	3656(12)	3735(19)	4510(24)
C4	1209(28)	2227(31)	5251(54)
O5	1336(10)	1636(15)	3906(19)
C6	546(19)	1144(32)	3223(42)
F7	302(13)	5645(22)	3555(29)
F8	851(24)	7311(23)	2500(0)
C9	1618(16)	5311(25)	2500(0)
C10	776(15)	6115(23)	2500(0)
O11	1510(10)	3960(16)	2500(0)
O12	2292(18)	6062(37)	2500(0)
C13	2775(16)	337(27)	2500(0)
C14	3106(14)	729(21)	3731(31)

TABLEAU 5

PARAMETRES THERMIQUES. CONSTANTES DE TEMPERATURES 100 β_{ij} POUR Mo ET W, B
(EN Å^2) POUR LES AUTRES ATOMES

Ecart-types entre parenthèses

Les β_{ij} proviennent de l'expression $\exp(-\beta_{11}h^2 + \dots + 2\beta_{12}hk)$

	MoX	WX
β_{11}	0.20(1)	0.28(1)
β_{22}	0.56(3)	1.09(2)
β_{33}	0.97(3)	0.53(27)
β_{12}	0.04(1)	0.04(1)
β_{13}	0.00	0.00
β_{23}	0.00	0.00
C2	4.1(5)	3.6(4)
O3	6.3(9)	5.7(4)
C4	6.4(7)	6.6(8)
O5	4.9(4)	3.5(3)
C6	8.9(9)	8.0(9)
F7	8.9(5)	8.4(5)
F8	9.6(7)	7.0(7)
C9	3.5(6)	3.0(5)
C10	5.5(8)	3.0(4)
O11	3.9(4)	3.0(3)
O12	5.5(6)	7.0(8)
C13	3.8(6)	2.8(4)
C14	4.9(5)	3.5(4)

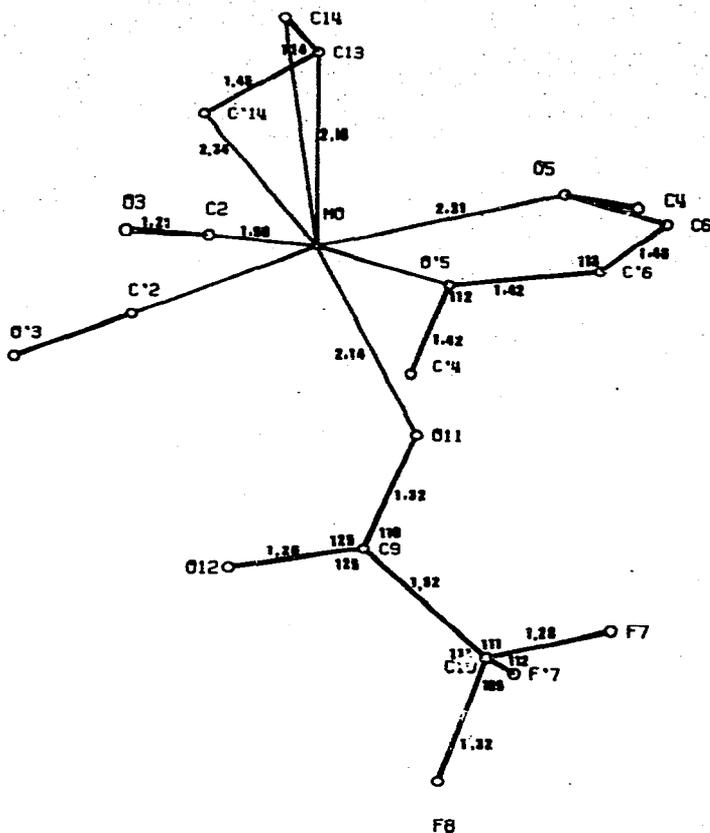


Fig. 2. Numérotation des atomes, longueurs de liaison (en Å) et principaux angles de valence pour Mo—X.

rature dans le Tableau 5. Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus sur simple demande à l'un des auteurs (P.P.).

La Figure 2 donne la numérotation des atomes, les longueurs de liaisons et les principaux angles de valence pour MoX. Les Tableaux 6 et 7 permettent

TABLEAU 6

LONGUEURS DE LIAISONS (Å) AVEC ECARTS-TYPES. M = Mo ou W

	MoX	WX
M—C2	1.90(2)	1.84(3)
M—O5	2.31(2)	2.25(2)
M—O11	2.14(2)	2.09(2)
M—C13	2.16(3)	2.07(3)
M—C14	2.34(2)	2.29(2)
C2—O3	1.21(3)	1.27(3)
C4—O5	1.42(3)	1.43(5)
O5—C6	1.46(4)	1.49(4)
C6—C6'	1.48(7)	1.40(8)
F7—C10	1.28(3)	1.35(3)
F8—C10	1.32(5)	1.17(3)
C9—C10	1.52(5)	1.55(3)
C9—O11	1.32(4)	1.33(3)
C9—O12	1.26(4)	1.25(4)
C13—C14	1.45(3)	1.36(3)

TABLEAU 7

ANGLES DE VALENCE (EN DEGRES) AVEC ECARTS-TYPES

	MoX	WX
C2-M1-C2'	79(1)	75(2)
C2-M1-O5	103(1)	105(1)
C2-M1-O5'	171(1)	172(1)
C2-M1-O11	95(1)	96(1)
C2-M1-C13	105(1)	103(1)
C2-M1-C14	70(1)	70(1)
C2-M1-C14'	108(1)	107(1)
O5-M1-O11	76(1)	75(1)
O5-M1-C13	83(1)	86(1)
O5-M1-C14	81(1)	81(1)
O5-M1-O5'	74(1)	74(1)
O11-M1-C13	153(1)	156(1)
O11-M1-C14	149(1)	148(1)
C13-M1-C14	37(1)	36(1)
M1-C2-O3	177(2)	177(2)
M1-O5-C4	122(1)	122(2)
M1-O5-C6	117(2)	117(2)
C4-O5-C6	112(2)	114(3)
O5-C6-C6'	116(3)	116(3)
C10-C9-O11	110(3)	113(2)
C10-C9-O12	125(3)	115(2)
O11-C9-O12	125(3)	132(3)
F7-C10-F8	105(2)	113(1)
F7-C10-C9	111(2)	108(2)
F7-C10-F7'	112(3)	98(3)
F8-C10-C9	111(3)	115(3)
M1-O11-C9	131(2)	131(1)
M1-C13-C14	78(2)	81(1)
C14-C13-C14'	114(3)	123(3)
M1-C14-C13	65(2)	63(1)

de constater, en examinant les distances et les angles plutôt que les écarts-types que les résultats pour ce composé sont plus précis que pour WX.

La molécule possède un plan de symétrie cristallographique passant par Mo (ou W), O11, C9, C10, F8, C13 et par le milieu de la liaison C6-C6' (voir Fig. 3). L'entourage du métal est pseudo-octaédrique. Le groupe CH₂-CH-CH₂, les deux groupes CO et l'ion CF₃COO⁻ occupent chacun un site, le diméthoxy-

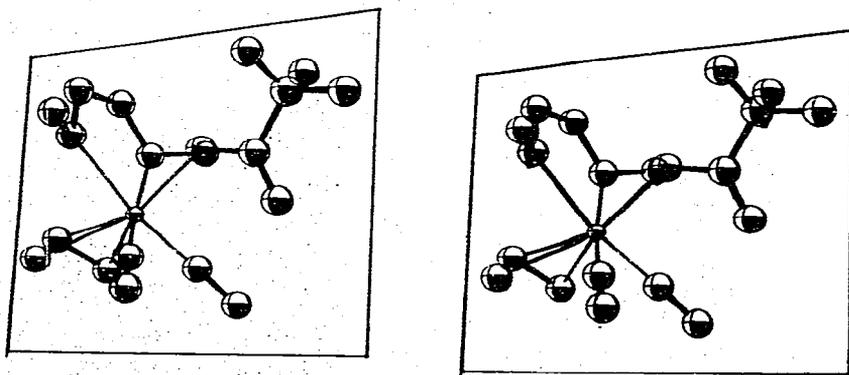


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule.

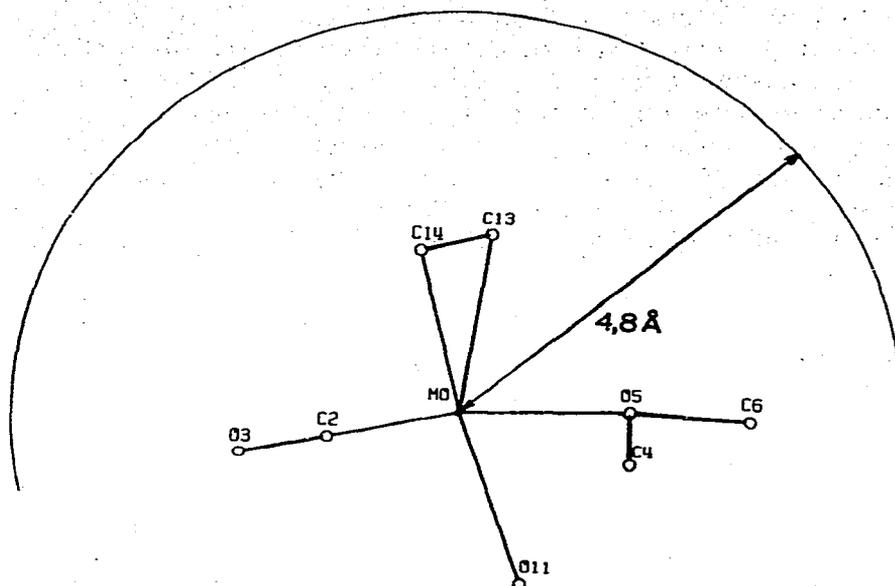


Fig. 4. Espace réservé au groupe allyl.

éthane en occupe deux. La règle du gaz rare est vérifiée: l'ion Mo^+ (ou W^+) reçoit en effet 13 électrons ce qui lui donne la configuration électronique du xénon (du radon, pour W^+). Un espace assez considérable est réservé au groupe allyle (voir Fig. 4). On ne trouve aucun autre atome à moins de 4,8 Å dans la demi-sphère tracée autour de l'ion central. De plus on voit que les carbonyles et le diméthoxyéthane tendent à s'écarter du groupe allyle.

La comparaison des distances montre que le rayon du molybdène est supérieur (d'environ 0,06 Å) à celui du tungstène. Ce fait assez curieux se retrouve dans le complexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SPh})_2\text{M}(\text{CO})_4$ [12] où $\text{M} = \text{Mo}$ ou W . Par contre dans les métaux purs ou dans les sels comme M_2B , MO_2 , MS_2 et MSi_2 le rayon du tungstène est très légèrement supérieur à celui du molybdène [13].

Les constantes de température (Tableau 5) sont assez semblables pour les deux composés. Elles montrent une augmentation régulière de l'agitation thermique au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'ion central. L'écart-type particulièrement élevé pour β_{33} du tungstène s'explique par le fait que les échelles entre les intensités des plans réciproques hkl , pour l allant de 0 à 6, ont été affinées en même temps que les constantes de température.

Les liaisons intermoléculaires sont du type Van der Waals. Aucune d'entre elles n'est particulièrement courte.

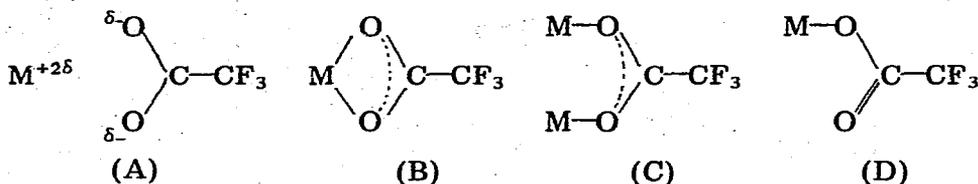
Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul de l'Université de Louvain. Les programmes utilisés sont ceux de la série X-ray 70 ou 72 [14]. Les Figures 2, 3 et 4 ont été réalisées à l'aide du programme ORTEP [15].

En conclusion, les nouveaux complexes du molybdène ou du tungstène obtenus par réaction d'un ester allylique sur les dérivés métalliques hexacarbonyles, en solution étherée, présentent plusieurs caractéristiques intéressantes.

L'entourage pseudo-octaédrique de l'ion métallique, M^+ , est formé par la coordination de deux molécules d'oxyde de carbone, d'un groupement π -allylique, d'un anion trifluoracétate et d'une molécule bidentée de diméthoxyéthane.

Les deux groupements carbonyles, en configuration *cis* comme dans la plupart des composés de formule $M(CO)_2L_4$ et la molécule du diéther sont coordonnées dans le plan carré de l'atome métallique, les deux autres coordinats occupant chacun un site de coordination en position apicale.

On savait déjà que différentes structures sont possibles pour l'anion trifluoracétate:



La structure (A) a été mise en évidence dans divers sels ioniques tels que $CF_3COO Na$ [16]; l'existence des structures (B) et (C) bidentées, et éventuellement pontées, a pu être observée dans plusieurs complexes des métaux de transition tels que, par exemple, les composés $[(CF_3COO)_2V(C_5H_5)]_2$ [17], $(CF_3COO)_4Mo_2$ et $(CF_3COO)_4Mo_2(C_5H_5N)_2$ [18], $(CF_3COOMCl)_4(C_4H_{10}O)_6$ avec $M = Mn$ [19] ou Co [20] et $(CF_3COO)_3Co_3ClSO_4(CH_3OCH_2CH_2OCH_3)_3$ [21].

En outre, la coexistence de deux types de groupements acétates mono- et bi-dentés a également été signalée, par exemple dans le composé tétranucléaire $[(CF_3COO)_3Cu_2OH(quinoléine)]_2$ [22]. Toutefois, c'est la première fois, à notre connaissance, que l'on obtient un complexe d'un métal de transition comportant l'anion trifluoracétate exclusivement sous forme monodentée.

Enfin, il n'est pas exclu de penser que l'espace assez considérable qui est réservé au groupe π -allyle à cause de sa situation et qui a été mis en évidence par les données cristallographiques, confère une plus grande accessibilité à la liaison métal-allyle. Ceci peut constituer une condition favorable pour l'activité catalytique dans un certain nombre de réactions amorcées par l'insertion d'une molécule de réactif dans la liaison formée initialement par le métal et le coordinat allylique. C'est ainsi, par exemple, que ces nouveaux complexes se sont avérés être des catalyseurs très actifs pour la polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3 [23].

Nous remercions le professeur M. Van Meerssche pour les conseils qu'il nous a prodigués, ainsi que Mlle P. Granger et MM. J. Maubert et E. Goldenberg qui ont participé à certaines phases du travail.

Bibliographie

- 1 R.B. King et R.N. Kapoor, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 457.
- 2 F. Dawans, J.C. Marechal et P. Teyssie, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 259.
- 3 S.D. Robinson et B.C. Shaw, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 367.
- 4 Institut Français du Pétrole, Brevet Fr. 2.120.572 (1971).
- 5 J. Dewailly, Thèse Université de Paris VI (en préparation).

- 6 D.M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibration*, Edward Arnold, London, 1967, p. 97.
- 7 C.A. Agambar et K.G. Orrell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 897.
- 8 K. Nakamoto et P.J. McCarthy, *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, Wiley, New York, 1967, p. 268.
- 9 M.L.H. Green, L.C. Mitchard et W.E. Silverthorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1403.
- 10 P. Bourdauducq et F. Dawans, *J. Polym. Sci., Part. A1*, 10 (1972) 2527.
- 11 D.W.J. Cruickshank, dans J.S. Rolett (Ed.), *Computing Methods in Crystallography*, Pergamon Press Oxford, 1965.
- 12 T.S. Cameron, C.K. Prout, G.V. Rees, M.L.H. Green, K.K. Joshi, G.R. Davies, B.T. Kilbourn, P.S. Braterman et V.A. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 14.
- 13 R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures, Vol. I*, Interscience, New York, 1965.
- 14 *The X-ray System*, Technical Report Tr-192 of the Computer Science Center, University of Maryland (1970 ou 1972).
- 15 C.K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL — 3794 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 16 R.E. Robinson et R.C. Taylor, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1093.
- 17 G.M. Larin, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov, Y.T. Struchkov, A.A. Pansskii et N.E. Kolobova, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 53.
- 18 F.A. Cotton et J.G. Norman Jr., *J. Coord. Chem.*, 1 (1972) 161; *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5697;
- 19 J. Estienne, Thèse Université de Strasbourg, 1972.
- 20 J. Otton, Thèse Université de Paris VI, 1973.
- 21 J. Estienne et R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 862.
- 22 R.G. Little, D.B.W. Yawney et R.J. Doedens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 228.
- 23 Institut Français du Pétrole, Brevet Fr. 2.120.573 (1971).