

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

XV *. ETUDE STRUCTURALE D'UN COMPLEXE DIMETALLIQUE DU TUNGSTENE PORTANT A LA FOIS UN GROUPEMENT μ -ALKYLIDENE ET UNE DOUBLE LIAISON COORDINÉE A UN DES CENTRES METALLIQUES

J. LEVISALLES, H. RUDLER,

Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie, ERA 127, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

F. DAHAN et Y. JEANNIN

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

(Reçu le 29 juillet 1979)

Summary

The μ -alkylidene complex $\text{CHCHCMe}_2[\text{W}(\text{CO})_4]_2$ gives, upon standing in solution at room temperature, a new complex $\text{CHCHCMe}_2[\text{W}_2(\text{CO})_9]$ in which the double bond is coordinated to one of the metal centers. The possible participation of such complexes in olefin metathesis reactions is discussed.

Résumé

Le complexe μ -alkylidène $[\text{W}(\text{CO})_4]_2\text{CHCH}=\text{CMe}_2$ (I) dans lequel la double liaison n'est pas coordonnée au tungstène, se transforme, en solution, avec gain d'un CO, en un nouveau complexe $\text{W}_2(\text{CO})_9\text{CHCH}=\text{CMe}_2$ (II) dans lequel la double liaison est coordonnée à un des centres métalliques. L'intervention possible de tels complexes dans la réaction de métathèse des oléfines est discutée.

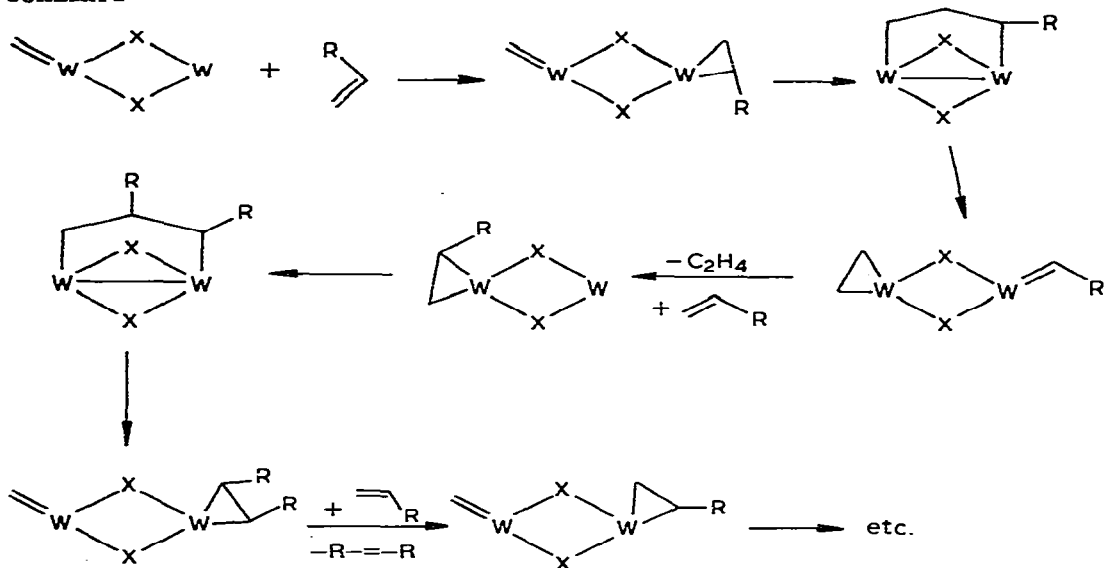
Il est généralement admis que la réaction de métathèse des oléfines fait intervenir des complexes du tungstène portant à la fois un groupement carbénique et une double liaison [2]. Cependant, de tels complexes du tungstène n'ont pas été mis en évidence jusqu'à présent.

Par ailleurs, il n'a pas été démontré, de façon sûre, que les deux fonctions se

* Pour partie XIV voir réf. 1.

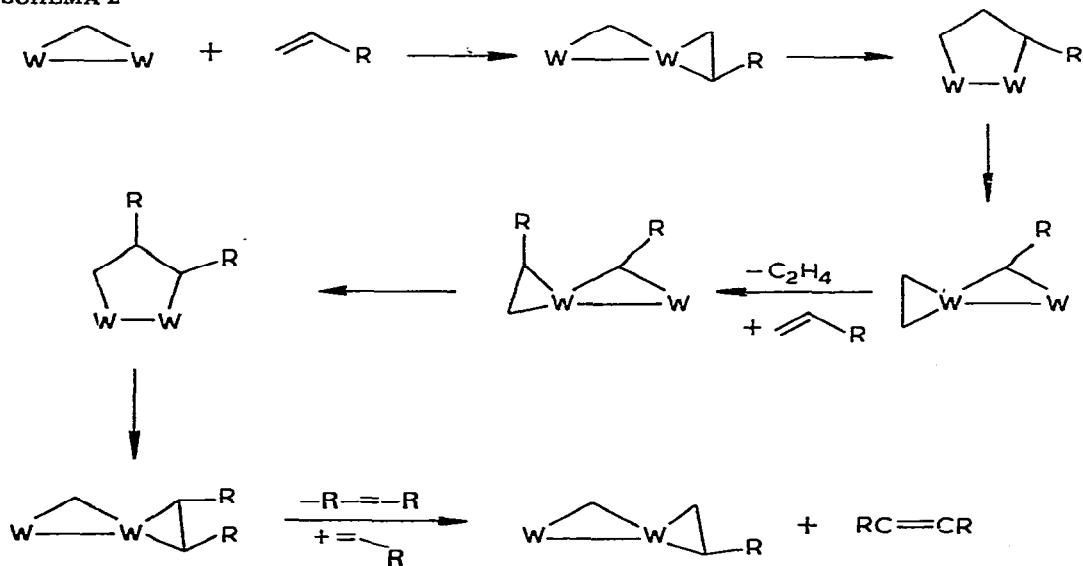
trouvent sur le même centre métallique et que le groupement carbénique soit fixé par une double liaison carbone—métal. Récemment, il a été postulé par deux groupes différents [2,3], que la réaction de métathèse pourrait également se faire par l'intermédiaire: (a) de complexes dimétalliques du tungstène dans lesquels un atome métallique porterait la fonction carbénique et l'autre atome métallique, l'oléfine (Schéma 1); et (b) de complexes dimétalliques dans lesquels

SCHEMA 1



une fonction carbénique porterait les deux centres métalliques, l'oléfine étant toujours complexée par un des centres métalliques (Schéma 2). Dans cette hypothèse, la réaction de métathèse des oléfines se déroule comme montrée dans les Schémas 1 et 2.

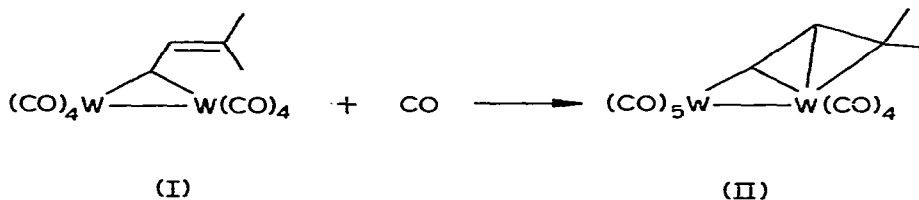
SCHEMA 2



Le présent mémoire est consacré à la synthèse et à la détermination de la structure d'un complexe dimétallique du tungstène (II), dont la structure et le comportement chimique présentent de grandes analogies avec le Schéma 2.

Résultats

Lorsqu'on abandonne, en solution dans le pentane, à température ordinaire, pendant 24 h, le complexe I décrit dans un mémoire antérieur [1] on obtient un complexe II (cristaux rouge-noir, F. 91°C). La transformation I → II est compliquée et non quantitative; néanmoins, le complexe II est facilement purifiable (voir partie expérimentale) et sa formule brute indique l'acquisition d'une molécule de CO supplémentaire.



Les détails de l'étude cristallographique de II sont indiqués dans la partie expérimentale. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1

TABLEAU 1

COORDONNEES ATOMIQUES ($\times 10^4$) AVEC LEURS ECARTS-TYPES ($\times 10^4$) ENTRE PARENTHESES SUIVIES DES FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE EQUIVALENTS (\AA^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	B_{eq}
W(1)	8390.4(0.4)	6032.6(0.2)	3593.4(0.4)	2.76
W(2)	8789.8(0.4)	7653.8(0.3)	3524.2(0.5)	3.32
C(11)	9655(10)	5841(7)	4363(11)	3.7
O(11)	10426(7)	5729(6)	4720(8)	4.9
C(12)	8044(9)	5068(7)	3735(11)	3.8
O(12)	7762(10)	4500(5)	3767(8)	6.2
C(13)	9110(11)	5807(7)	2365(10)	4.0
O(13)	9562(9)	5635(6)	1708(10)	7.0
C(14)	7169(10)	6192(8)	2707(9)	3.1
O(14)	6511(9)	6214(7)	2230(9)	6.8
C(21)	10061(8)	7443(5)	4249(8)	2.0
O(21)	10791(8)	7294(6)	4639(8)	5.2
C(22)	9414(14)	8548(8)	3069(12)	3.6
O(22)	9683(11)	9082(5)	2779(11)	5.9
C(23)	9423(9)	7291(6)	2285(9)	2.7
O(23)	9833(9)	7138(5)	1557(9)	6.4
C(24)	7526(11)	7836(9)	2775(12)	5.0
O(24)	6845(9)	7955(8)	2287(12)	7.5
C(25)	8294(12)	8236(7)	4728(12)	3.8
O(25)	8041(10)	8550(6)	5358(10)	7.3
C(1)	7820(15)	6945(9)	4343(12)	5.4
C(2)	7915(21)	6548(11)	5045(16)	5.9
C(3)	7402(14)	5910(8)	5240(10)	4.4
C(4)	6300(12)	5771(11)	4981(14)	6.2
C(5)	7839(11)	5472(7)	5989(9)	3.4

TABLEAU 2
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) AVEC LEURS ECARTS-TYPES ENTRE PARENTHESES

W(1)—W(2)	3.189(1)	W(1)—C(2)	2.31(2)
W(1)—C(1)	2.18(2)	W(2)—C(2)	3.21(2)
W(2)—C(1)	2.20(2)	W(1)—C(3)	2.63(1)
C(1)—C(2)	1.24(3)	C(2)—C(3)	1.44(3)
C(3)—C(4)	1.55(2)	C(3)—C(5)	1.46(2)
W(1)—C(11)	2.04(1)	C(11)—O(11)	1.17(2)
W(1)—C(12)	1.94(1)	C(12)—O(12)	1.17(2)
W(1)—C(13)	1.99(1)	C(13)—O(13)	1.14(2)
W(1)—C(14)	2.07(1)	C(14)—O(14)	1.10(2)
W(2)—C(21)	2.02(1)	C(21)—O(21)	1.16(2)
W(2)—C(22)	2.02(2)	C(22)—O(22)	1.17(2)
W(2)—C(23)	2.02(1)	C(23)—O(23)	1.18(2)
W(2)—C(24)	2.02(2)	C(24)—O(24)	1.16(2)
W(2)—C(25)	2.11(2)	C(25)—O(25)	1.11(2)

et les distances interatomiques et les angles de valence dans les Tableaux 2 et 3, respectivement. La structure est représentée sur la Fig. 1. Les données spectroscopiques (Tableaux 4 et 5) sont en accord avec la structure II: le spectre de RMN ^1H de II est analogue à celui de I, et ne s'en distingue que par le blindage de tous

TABLEAU 3
ANGLES DE VALENCE ($^\circ$) AVEC LEURS ECARTS-TYPES ENTRE PARENTHESES

C(1)—C(2)—C(3)	128.9(21)	W(1)—C(1)—C(2)	79.9(14)
C(2)—C(3)—C(4)	124.5(16)	W(2)—C(1)—C(2)	136.2(17)
C(2)—C(3)—C(5)	115.9(15)	W(1)—C(2)—C(1)	68.4(13)
C(4)—C(3)—C(5)	116.5(13)	W(1)—C(2)—C(3)	85.5(13)
		W(1)—C(1)—W(2)	93.3(7)
W(1)—C(11)—O(11)	173.6(12)	W(2)—C(21)—O(21)	176.8(10)
W(1)—C(12)—O(12)	173.8(12)	W(2)—C(22)—O(22)	173.5(14)
W(1)—C(13)—O(13)	174.0(13)	W(2)—C(23)—O(23)	173.9(11)
W(1)—C(14)—O(14)	173.7(13)	W(2)—C(24)—O(24)	174.9(14)
		W(2)—C(25)—O(25)	179.0(14)
C(1)—W(1)—W(2)	43.6(5)	C(1)—W(2)—W(1)	43.1(5)
C(1)—W(1)—C(2)	31.8(8)	C(1)—W(2)—C(21)	97.4(6)
C(1)—W(1)—C(11)	101.5(6)	C(1)—W(2)—C(22)	159.6(7)
C(1)—W(1)—C(12)	130.5(6)	C(1)—W(2)—C(23)	117.4(6)
C(1)—W(1)—C(13)	138.3(6)	C(1)—W(2)—C(24)	82.3(7)
C(1)—W(1)—C(14)	82.8(6)	C(1)—W(2)—C(25)	75.4(6)
C(2)—W(1)—W(2)	69.3(6)	C(21)—W(2)—W(1)	86.0(3)
C(2)—W(1)—C(11)	82.4(7)	C(21)—W(2)—C(22)	88.4(6)
C(2)—W(1)—C(12)	105.3(7)	C(21)—W(2)—C(23)	89.0(5)
C(2)—W(1)—C(13)	162.8(7)	C(21)—W(2)—C(24)	178.2(6)
C(2)—W(1)—C(14)	102.6(7)	C(21)—W(2)—C(25)	89.7(5)
C(11)—W(1)—W(2)	93.1(4)	C(22)—W(2)—W(1)	157.3(5)
C(11)—W(1)—C(12)	88.6(6)	C(22)—W(2)—C(23)	82.2(6)
C(11)—W(1)—C(13)	89.3(6)	C(22)—W(2)—C(24)	92.6(7)
C(11)—W(1)—C(14)	175.0(5)	C(22)—W(2)—C(25)	85.1(6)
C(12)—W(1)—W(2)	174.1(4)	C(23)—W(2)—W(1)	75.7(3)
C(12)—W(1)—C(13)	89.4(6)	C(23)—W(2)—C(24)	89.6(6)
C(12)—W(1)—C(14)	90.6(6)	C(23)—W(2)—C(25)	167.2(5)
C(13)—W(1)—W(2)	96.3(4)	C(24)—W(2)—W(1)	92.6(5)
C(13)—W(1)—C(14)	85.8(6)	C(24)—W(2)—C(25)	92.0(6)
C(14)—W(1)—W(2)	88.3(4)	C(25)—W(2)—W(1)	116.8(4)

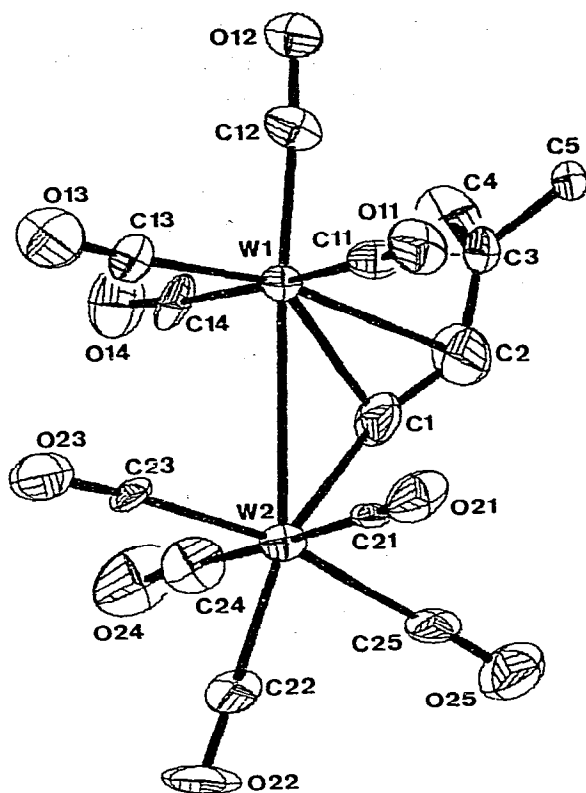


Fig. 1.

TABLEAU 4

PARAMETRES DE RMN ^1H DES COMPLEXES I ET IIs: singulet; d: doublet, solvant CDCl_3 JEOL HA60

Composé	$\delta(\text{C}(1)\text{-H})$	$\delta(\text{C}(2)\text{-H})$	$\delta(\text{C}(4)\text{-H})$	$\delta(\text{C}(5)\text{-H})$
I	10.16(d, J 14)	6.58(d, J 14)	2.13(s)	2.00(s)
II	8.97(d, J 10.5)	4.68(d, J 10.5)	2.00(s)	1.77(s)

TABLEAU 5

PARAMETRES DE RMN ^{13}C DES COMPLEXES I ET IId de d: doublet de doublet; solvant CDCl_3 . JEOL FX-60.

Composé	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$\delta(\text{CO})$
I	145.1	148.6	129.8	25.4	18.2	196.3
II	162 d de d J 45 et 15.6 Hz	101.8	103.4	27.2	24.0	214.3–208.1 205.3–198.3 197.8–196.6

les protons (Tableau 4). le spectre de RMN ^{13}C de II est également analogue à celui de I (voir Tableau 5). La différence la plus notable est la complexité des signaux dûs aux groupements carbonyles, le blindage du carbone C(2) et surtout le couplage supplémentaire de C(1) avec W(2).

Particularités structurales

La géométrie générale fait apparaître les caractéristiques suivantes: le complexe II consiste en la réunion de deux polyèdres de coordination possédant en commun le sommet occupé par le carbone C(1). Le premier polyèdre, centré sur W(1), comprend les ligands suivants: quatre groupements CO, la double liaison C(2)—C(3), le tungstène W(2), et le carbone C(1). W(1) s'écarte du plan formé par C(13), C(14), C(11) et le milieu de la liaison C(2)—C(3) d'une distance de 0.0284(4) Å; W(2), W(1) et C(12) sont pratiquement alignés (angle de 174.1°). La liaison C(2)—C(3) n'est pas orthogonale au plan C(13), C(14), C(11): elle fait un angle de 74.2° avec ce dernier, au lieu de 90° , à cause de la contrainte stérique imposée par C(1) qui ponté les deux atomes de tungstène.

Le deuxième polyèdre centré sur W(2) a ses sommets occupés par 5 ligands CO et les atomes W(1) et C(1). La liaison W(2)—C(22) fait un angle de 91.3° avec le plan C(21), C(23), C(24), C(25). W(2) s'écarte de ce plan d'une distance de 0.107 Å. La longueur de la liaison W(1)—W(2), 3.189(1) Å est caractéristique d'une liaison simple W—W [1,4,5].

Les longueurs des liaisons W—C des groupements carbonyles coordonnés ne dévient pas de la moyenne 2.03 Å sauf W(1)—C(12), 1.94(1) Å, *trans* par rapport à W(2), qui est plus courte, et W(2)—C(25), 2.11(2) Å, qui est nettement plus longue que la moyenne.

Les liaisons C(1)—W(1) et C(1)—W(2), 2.18(2) et 2.20(2) Å, sont plus courtes que les liaisons correspondantes observées dans I. Néanmoins, leur longueur peut être comparée aux distances W—C du complexe dimétallique du tungstène et de l'acétylène $\text{W}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_2$ [6].

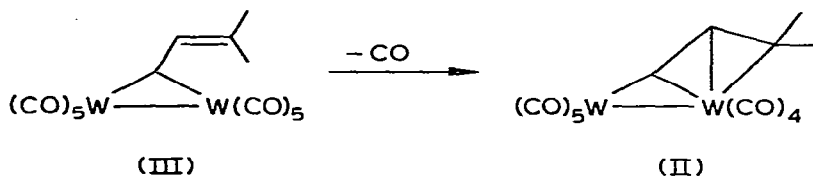
Il faut noter que l'angle W(1)—C(1)—W(2), 93.3° , est également voisin de la valeur observée dans le complexe de l'acétylène (87.9°). La liaison C(1)—C(2), 1.24(3) Å, qui possédait déjà un caractère de double liaison dans le complexe I, est nettement plus courte dans II. Inversement, la liaison C(2)—C(3), 1.44(3) Å voit son caractère de double liaison fortement diminué par rapport au complexe I (1.33 Å). Il est cependant à noter que le carbone C(3) possède toujours une hybridation sp^2 . On pourrait en conclure que le nuage π s'est étendu de C(3)—C(2) vers C(2)—C(1). L'interaction entre la "double liaison" C(2)—C(3) et W(1) doit être faible car la distance W(1)—C(3), 2.63 Å, est nettement plus grande que la longueur des liaisons W—C données dans la littérature [1]. Par contre W(1)—C(2), 2.31(2) Å, a une valeur comparable aux valeurs des liaisons W—C.

Par ailleurs, il n'existe pas d'interaction entre C(2) et W(2), les deux atomes étant distants de 3.21 Å, ni de liaisons ou pseudo-liaisons intermoléculaires.

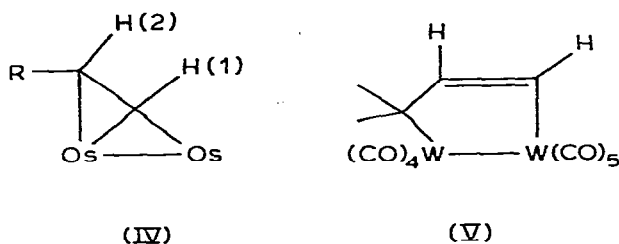
Discussion

Afin de déterminer la nature des liaisons existant entre la chaîne carbonée et les deux centres métalliques, il faut tenir compte de toutes les données expérimentales.

Il résulte théoriquement du remplacement d'un groupement CO d'un complexe non isolé (III) par la double liaison avec formation d'un complexe π -allyli-



que d'un type particulier. Il faut en effet s'attendre à ce que la double liaison complexée subisse des interactions très importantes du fait de la présence du groupement μ -alkylidène: on note un déplacement électronique π du carbone C(3) vers les carbones C(2) et C(1) avec allongement de la liaison C(2)—C(3) et raccourcissement de la liaison C(1)—C(2). Le complexe II présente de ce fait de grandes analogies avec des complexes de l'osmium, de type IV [7–9]. H(1) est



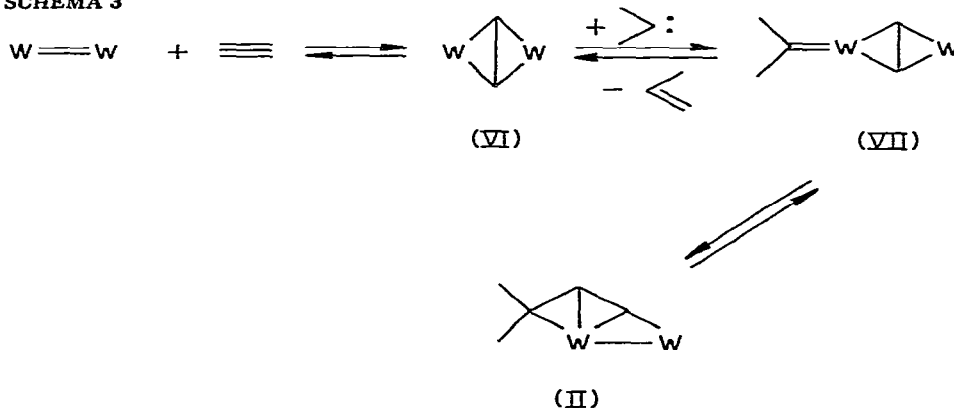
fortement déblindé dans II (8.97 ppm) comme dans IV (7.59 ppm); H(2) résonne à 4.68 ppm dans II et à 5 ppm dans IV [7]. La constante de couplage $J(\text{H}(1)\text{—H}(2))$ est de 10.5 Hz dans II et de 9.6 Hz dans IV.

Les différences entre les longueurs des liaisons W(1)—C(1) et W(1)—C(2) sont du même ordre de grandeur que les différences observées dans les complexes vinyliques de l'osmium [8,9].

Il s'ensuit qu'une des formes limites de II qui est le plus en accord avec les propriétés spectroscopiques, est V. Ceci est aussi en accord avec les résultats cristallographiques puisque C(1)—C(2) (1.24 Å) est nettement plus court que C(2)—C(3) (1.44 Å).

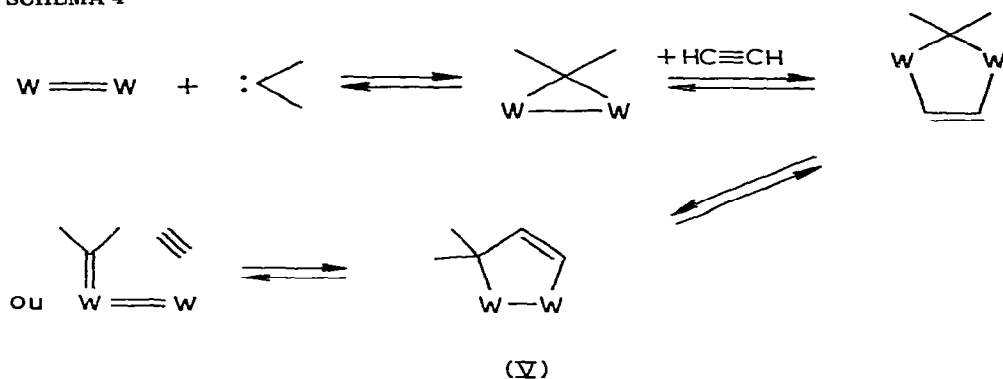
D'un point de vue formel, II résulte de l'interaction (réversible) d'un complexe dimétallique de l'acétylène VI avec le diméthylcarbone, selon le Schéma 3,

SCHEMA 3



ou de l'interaction (réversible) d'un complexe μ -alkylidène bimétallique avec une molécule d'acétylène selon le Schéma 4.

SCHEMA 4



Il est cependant à noter que ce formalisme est en partie vérifié: en effet, la décomposition thermique de II fournit du propène à côté des hydrocarbures en C(5) attendus.

Conclusion

Il résulte de l'étude de ce complexe II que la complexation d'une double liaison à proximité d'un groupement μ -alkylidène provoque une réorganisation électronique avec formation de liaison carbone-carbone.

Le passage de I à II, puis à V correspond de ce fait à un modèle de réarrangement tel que l'on peut l'imaginer dans la réaction de métathèse des oléfines selon le Schéma 2.

Des travaux sont en cours afin de déterminer le mécanisme du passage de I à II et d'étudier la réactivité chimique des deux complexes I et II.

Partie expérimentale

Préparation de $[W_2(CO)_9]CHCHCMe_2$

On laisse reposer une solution du complexe I (300 mg), dans de l'hexane (30 ml) pendant 12 h, puis une chromatographie sur gel de silice est réalisée. On élue à l'éther de pétrole le produit I (73 mg) qui n'a pas réagi et au mélange éther de pétrole/éther (90/10), le complexe II (180 mg). On le recristallise dans le mélange pentane/chlorure de méthylène. F. 91°C. IR (CCl₄): 1980 (très forte) 2010 (faible) 2020 (faible) 2040 (très faible) 2045 (très faible) cm⁻¹. Spectre de masse: m/e 688. Analyse: Trouvé: C, 24.39; H, 1.14; W, 53.84. C₁₄H₈O₉W₂ calc.: C, 24.42; H, 1.16; W, 53.51%.

Données cristallographiques

Enregistrement et traitement des données

L'examen préliminaire des clichés de diffraction révèle un réseau de symétrie orthorhombique. Les cristaux ont la forme de plaquettes constituées de feuillets

superposés. Un fragment monocristallin de dimensions $0.165 \times 0.08 \times 0.125$ mm a été utilisé pour l'étude structurale. Les extinctions systématiques $0kl$ si $k = 2n + 1$, $h0l$ si $l = 2n + 1$ et $hk0$ si $h = 2n + 1$, correspondent au groupe spatial $Pbca$.

Le cristal a été alors transféré sur un diffractomètre automatique CAD-3 Nonius avec l'axe \vec{c} 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 13.484(3), b 19.381(4), c 13.674(2) Å, V 3573.2 Å³. La densité calculée d_c 2.557 g cm⁻³ avec huit unités formulaires C₁₄H₈O₉W₂ dans la maille est en bon accord avec la densité mesurée d_m 2.58 par pycnométrie dans l'eau. Utilisant la radiation Mo- K_α (0.71069 Å), la raie K_β étant éliminée par un filtre au zirconium, les intensités de 3163 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 24°C par balayage $\theta-2\theta$ jusqu'à un angle θ de 25°. La largeur angulaire était $0.80 + 0.34 \text{ tg}\theta$ 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 du balayage. Trois réflexions de référence, 400, 060 et 006, ont été mesurées alternativement après chaque série de 50 réflexions. Leurs intensités n'ont montré aucune variation appréciable avec le temps.

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 1540 réflexions pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$ 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 [10], avec $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 132 cm⁻¹; les facteurs de transmission maximum et minimum sont 0.37 et 0.13.

Solution et affinement de la structure

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer et Mann [11]. Les composantes réelles et imaginaires de la dispersion anormale du tungstène [12] ont été prises en compte. La fonction minimisée au cours de l'affinement par moindres carrés était $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$. Les facteurs d'accord sont définis par:

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \text{ et } R_w = \left[\frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$$

Les atomes de tungstène ont été localisés à partir d'une fonction de Patterson ($R = 0.16$). Un calcul de série-différence a fait apparaître tous les atomes d'oxygène et de carbone. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope a convergé à un facteur R de 0.124. A ce stade les données corrigées de l'absorption ont été utilisées ($R = 0.072$). L'introduction de l'anisotropie des paramètres thermiques pour tous les atomes a conduit à valeur $R = 0.050$.

Le schéma de pondération terminal était le suivant: $w = (0.827|F_0| + 14.82)^{-1}$ pour $|F_0| < 54.0$ et $w = (0.00218|F_0|^2 - 0.5156|F_0| + 72.70)^{-1}$ pour $|F_0| \geq 54.0$.

Au cours du dernier cycle d'affinement, la plus forte variation des paramètres était inférieure à 3/100 de l'écart type correspondant. Les facteurs d'accord avaient les valeurs finales suivantes: $R = 0.050$ et $R_w = 0.060$. La déviation standard d'une observation de poids 1 $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2}$ était de 1.02 pour le nombre d'observations $m = 1540$ et le nombre total de variables $n = 225$.

La fonction $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ ne montrait aucune dépendance appréciable en $|F_o|$ ou en $\sin \theta/\lambda$.

La Fig. 1 est une projection ORTEP [13] où les ellipsoïdes d'agitation thermiques sont représentés avec une probabilité de 35%.

La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur demande aux auteurs.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier vivement Monsieur G. Cahiez (Laboratoire des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie, Paris) pour l'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C et pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan et Y. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, **187** (1980) 233.
- 2 Pour revues récentes voir: (a) J.J. Rooney et M. Stewart, *Catalysis*, **1** (1978) 277; (b) R.H. Grubbs, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 24, Wiley and Sons, New York, 1978, p. 1.
- 3 F. Garnier, P. Krausz et J.E. Dubois, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) 195.
- 4 M.J. Bennett et K.A. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 7156.
- 5 R.D. Adams, D.M. Collins et F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1086.
- 6 D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, B. Fischer, D.L. Tipton et R. Bau, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) 41.
- 7 J.B. Keister et J.R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) C29.
- 8 J.J. Guy, B.E. Reichert et G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B*, **32** (1976) 3319.
- 9 A.G. Orpen, D. Pippard et G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B*, **34** (1978) 2466.
- 10 D.J. Wehe, W.R. Busing et H.A. Levy, Programme Orabs, Oak-Ridge National Laboratory, ORNL-TM-229, 1962.
- 11 D.T. Cromer et J.B. Mahn, *Acta Crystallogr. A*, **24** (1968) 321.
- 12 *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press, 1974, p. 149.
- 13 C.K. Johnson, Programme ORTEP, Oak-Ridge National Laboratory Report, ORNL-3794, 1965.