

SUBSTITUTIONS SELECTIVES DE CARBONYLES DANS LES COMPLEXES POLYNUCLEAIRES

VI *. STRUCTURES ET PROPRIETES DES COMPLEXES DITHIOESTER-Fe₂(CO)₅L

ARMELLE LAGADEC, BOGUSLAW MISTERKIEWICZ, HENRI PATIN ***

*Laboratoire de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Campus de Beaulieu,
35000 Rennes (France)*

ABDELHAMID MOUSSER et JEAN-YVES LE MAROUILLE *

*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, LA CNRS No. 254,
Université de Rennes, 35042 Rennes (France)*

(Reçu le 7 avril 1986)

Summary

The binuclear complexes $[R^1C(S)SR^2]Fe_2(CO)_5L$ ($L = CO$) obtained by complexation of dithioesters, react under thermal activation with ligands such as $L = P(OMe)_3$, CNR , $PhPh_2$ to afford exclusively monosubstituted products. A single crystal X-ray structure determination of the complex, $[PhC(S)SMe]Fe_2(CO)_5P(OMe)_3$ shows the regiospecificity of monosubstitution at the metal atom not bonded to the functional carbon atom. ^{13}C and ^{31}P studies show interesting dynamic behaviour for the complexes with $L = P(OMe)_3$.

Résumé

Les complexes binucléaires $[R^1C(S)SR^2]Fe_2(CO)_5L$ ($L = CO$) préparés à partir des dithioesters réagissent sous activation thermique avec des ligands $L = P(OMe)_3$, CNR , Ph_2PH pour donner exclusivement des dérivés monosubstitués. L'étude structurale du complexe $[PhC(S)SMe]Fe_2(CO)_5P(OMe)_3$ permet de préciser la régiospécificité de la substitution qui s'effectue sur l'atome de métal non lié au carbone fonctionnel. Les complexes avec $L = P(OMe)_3$ présentent un comportement dynamique original qui est étudié par RMN ^{13}C et ^{31}P .

* Pour partie V voir réf. 1.

** Associé au CNRS, Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, UA No. 704.

Introduction

La synthèse et la caractérisation des complexes I: $[\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{SR}^2]\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ sont décrites dans le mémoire précédent [1]. La coordination du thiocarbonyle a pour conséquence la formation d'une liaison σ carbone-fer qui transforme ce carbone fonctionnel trigonal en carbone tétraédrique chiral. Nous avons relaté divers essais infructueux de résolution des complexes I en énantiomères, ce qui nous a conduit à envisager l'introduction d'un élément chiral supplémentaire en remplaçant un des six carbonyles de I par un ligand optiquement actif. Pour ce faire il importe de connaître la faisabilité de la réaction en précisant plusieurs paramètres: la basicité du ligand doit préserver la stabilité du complexe, le mode d'activation choisi doit être efficace et garantir un excellent rendement, la réversibilité de l'échange doit être assurée ainsi que le contrôle du nombre de substitution et de la régiospécificité de la monosubstitution. Dans ce mémoire nous décrivons la synthèse et la caractérisation des complexes II: $[\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{SR}^2]\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{L}$ avec $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$. Afin de préciser la régiospécificité de la réaction, la structure du complexe IIa ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) a été établie par diffraction des rayons X. La fluxionnalité des ligands dans les complexes II est étudiée par RMN ^{13}C et ^{31}P .

Résultats et discussion

Synthèse des complexes II et étude structurale de IIa

Nous décrivons exclusivement les résultats relatifs au remplacement de CO par un ligand L réalisé sous activation thermique. Dans ces conditions, les complexes I réagissent avec les phosphines ($\text{L} = \text{PPh}_3$ et $\text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) pour conduire aux complexes $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$; les produits résultant de la décomplexation du ligand organique ne sont pas identifiés. Par contre les phosphites ou les isonitriles, moins basiques, conduisent facilement aux complexes monosubstitués II. La réaction est lente et quelle que soit sa durée et la température choisie on observe toujours un seul remplacement de CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$. Les méthodes spectroscopiques confirment la monosubstitution mais les renseignements fournis sont insuffisants pour préciser la régiosélectivité de l'échange. En RMN ^{13}C le carbone asymétrique donne un singulet quelle que soit la température d'enregistrement. Si le phosphore est coordonné à l'atome de fer lié au carbone asymétrique on attend un doublet (2J), au moins dans le spectre limite de basse température, par analogie avec nos précédentes observations sur des complexes carbéniques [2]. C'est pour lever toute ambiguïté que la structure de IIa a été déterminée par diffraction des rayons X.

La structure moléculaire de IIa ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) est représentée sur la Fig. 1. Les distances interatomiques et les valeurs des principaux angles de liaison sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2. Le triméthylphosphite est donc coordonné à Fe(2) et dans le cristal ce ligand occupe une position axiale à peu près dans le prolongement de la liaison métal-métal. C'est le carbonyle pour lequel la liaison Fe-CO est la plus longue [1], soit en principe le plus labile, qui a subi la substitution. Les complexes II présentent donc une réactivité très différente de celle des complexes carbéniques étudiés précédemment [2]. En effet, le nombre de substitution est limité à un et le site métallique concerné n'est pas lié au carbone du pont C-S. Cependant, la régiosélectivité observée ne correspond pas obligatoirement à la structure du produit primaire de la réaction; le mécanisme de l'échange de

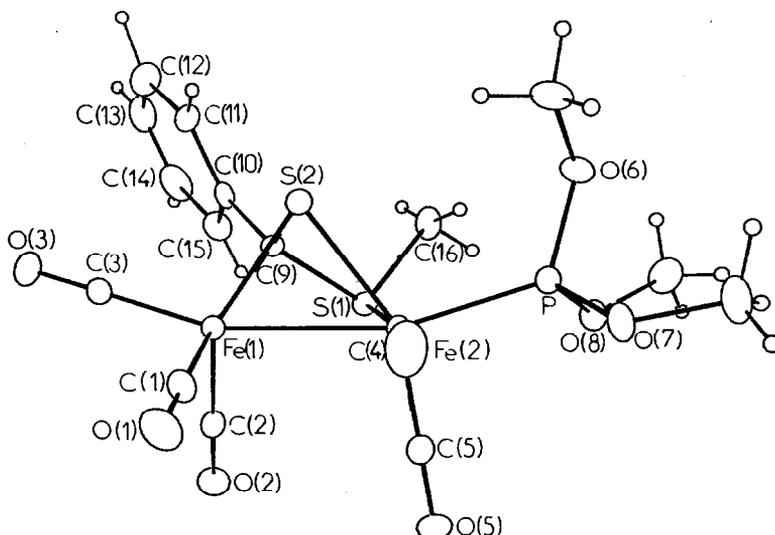


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe IIa.

ligand et le choix du site métallique seront discutés ultérieurement [3]. Par rapport aux complexes I hexacarbonylés on relève seulement des modifications structurales mineures. Presque toutes les distances interatomiques autour de l'axe fer-fer sont légèrement augmentées dans le complexe II. D'autres exemples de dilatation résultant du remplacement de CO par un ligand moins attracteur ont été signalés [4]. Seule la liaison Fe(2)-C(4) correspondant au carbonyle voisin de P(OMe)₃ est plus courte dans IIa que dans I. La connaissance des distances métal-CO pouvait permettre selon Bodner et al. [5,6] et comme dans notre étude précédente [2] de proposer une interprétation des spectres de RMN ¹³C des complexes II.

TABLEAU 1
PRINCIPALES LONGUEURS DE LIAISONS (Å) DANS IIa

Fe(1)-Fe(2)	2.629(1)	Fe(2)-S(1)	2.303(2)
Fe(1)-S(2)	2.202(2)	Fe(2)-S(2)	2.267(2)
Fe(1)-C(1)	1.777(8)	Fe(2)-P	2.177(2)
Fe(1)-C(2)	1.818(8)	Fe(2)-C(4)	1.781(8)
Fe(1)-C(3)	1.784(8)	Fe(2)-C(5)	1.774(9)
Fe(1)-C(9)	2.018(6)	S(1)-C(9)	1.789(6)
S(1)-C(16)	1.824(7)	C(9)-C(10)	1.500(9)
S(2)-C(9)	1.765(6)	C(10)-C(11)	1.380(10)
P-O(6)	1.587(5)	C(11)-C(12)	1.424(12)
P-O(7)	1.595(5)	C(12)-C(13)	1.350(14)
P-O(8)	1.602(5)	C(13)-C(14)	1.350(14)
O(1)-C(1)	1.146(8)	C(14)-C(15)	1.363(11)
O(2)-C(2)	1.128(8)	C(15)-C(10)	1.375(9)
O(3)-C(3)	1.142(8)	O(6)-C(6)	1.421(9)
O(4)-C(4)	1.137(8)	O(7)-C(7)	1.433(9)
O(5)-C(5)	1.134(8)	O(8)-C(8)	1.413(9)

TABLEAU 2
PRINCIPAUX ANGLES DE LIAISONS (°) DANS IIa

Fe(2)-Fe(1)-S(2)	55.10(5)	Fe(1)-Fe(2)-S(1)	74.69(6)
Fe(2)-Fe(1)-C(1)	95.7(2)	Fe(1)-Fe(2)-S(2)	52.84(5)
Fe(2)-Fe(1)-C(2)	94.2(2)	Fe(1)-Fe(2)-P	161.72(7)
Fe(2)-Fe(1)-C(3)	162.3(2)	Fe(1)-Fe(2)-C(4)	99.6(2)
Fe(2)-Fe(1)-C(9)	70.3(2)	Fe(1)-Fe(2)-C(5)	93.4(2)
S(2)-Fe(1)-C(1)	140.8(2)	S(1)-Fe(2)-S(2)	77.43(7)
S(2)-Fe(1)-C(2)	108.5(2)	S(1)-Fe(2)-P	98.05(8)
S(2)-Fe(1)-C(3)	107.4(2)	S(1)-Fe(2)-C(4)	93.0(3)
S(2)-Fe(1)-C(9)	49.2(2)	S(1)-Fe(2)-C(5)	167.2(2)
C(1)-Fe(1)-C(2)	98.2(3)	S(2)-Fe(2)-P	109.56(8)
C(1)-Fe(1)-C(3)	98.5(3)	S(2)-Fe(2)-C(4)	152.2(2)
C(1)-Fe(1)-C(9)	99.6(3)	S(2)-Fe(2)-C(5)	91.6(2)
C(2)-Fe(1)-C(3)	94.1(3)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	72.07(6)
C(2)-Fe(1)-C(9)	157.3(3)	Fe(1)-S(2)-C(9)	59.9(2)
C(3)-Fe(1)-C(9)	96.9(3)	Fe(2)-S(2)-C(9)	83.9(2)
Fe(2)-S(1)-C(9)	82.3(2)	Fe(1)-C(9)-S(1)	104.0(3)
Fe(2)-S(1)-C(16)	112.8(3)	Fe(1)-C(9)-S(2)	70.8(2)
C(9)-S(1)-C(16)	103.2(3)	Fe(1)-C(9)-C(10)	124.5(5)
Fe(2)-P-O(6)	113.4(2)	Fe(2)-P-O(7)	109.6(2)
Fe(2)-P-O(8)	122.6(2)		

Séréochimie dynamique des complexes II

L'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C des complexes II, à différentes températures, met en évidence un processus fluxionnel compliqué. En effet les modifications ne concernent pas seulement la région des carbonyles mais aussi le ligand *S*-méthyle. L'étude de l'évolution des spectres de RMN ^{31}P en fonction de la température permet cependant de cerner une partie du phénomène.

Comme on le voit sur la Fig. 2, le singulet observé à température ambiante pour la résonance de $\text{P}(\text{OMe})_3$ se transforme progressivement, à mesure que le phénomène dynamique ralentit, pour donner à -90°C trois pics fins d'inégales intensités évaluées respectivement à 5% (178 ppm), 70% (175.7 ppm) et 25% (174.2 ppm). Il y a donc trois conformères **a**, **b** et **c** (Fig. 3) parmi lesquels le plus abondant (**b**) correspond vraisemblablement à la position axiale occupée par $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans le cristal. Les énergies d'activation pour l'échange de site des ligands autour de chaque atome métallique deviennent très différentes quand un ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ est présent sur l'un des atomes de fer. On conçoit donc que l'interprétation des spectres de RMN ^{13}C soit délicate surtout à des températures pour lesquelles les deux mouvements fluxionnels s'effectuent à des fréquences différentes. D'autre part, dans le spectre limite de basse température, même si on néglige la contribution du conformère le moins peuplé (**a** ou **c**) on attend des signaux à des champs différents et avec des constantes de couplage 3J et 2J variables en fonction des positions relatives des carbonyles et du phosphore. Effectivement, les spectres enregistrés à -90°C comportent de nombreux signaux qu'il est difficile d'interpréter. Par contre les spectres limites de haute température ($+75^\circ\text{C}$ dans C_6D_6) montrent une paire de doublets centrés à 215.6 et 214.4 ppm et un singulet d'intensité trois à 213.4 ppm. La présence de $\text{P}(\text{OMe})_3$ déplace la résonance des carbonyles vers les champs faibles d'environ 4 ppm [2]. Les constantes de couplage des doublets (8.2 et 9.9 Hz) sont

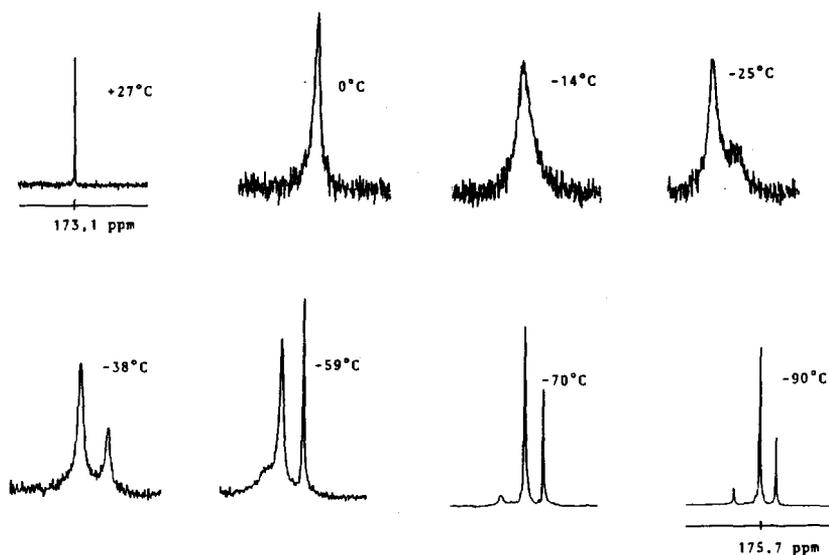


Fig. 2. Évolution des spectres de RMN ^{31}P du complexe IIb en fonction de la température.

compatibles avec des valeurs de 2J [2] pour des carbonyles voisins de $\text{P}(\text{OMe})_3$ qui participent avec lui au phénomène dynamique localisé autour de $\text{Fe}(2)$ et se trouvent en moyenne à 120°C du ligand phosphoré. Les trois carbonyles coordonnés à $\text{Fe}(1)$

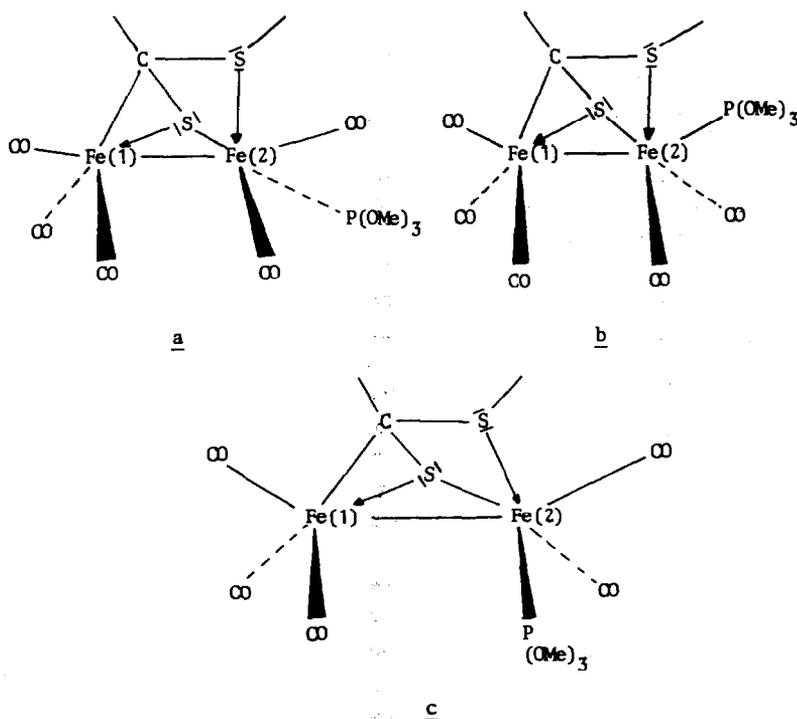


Fig. 3. Conformations des complexes II en solution à basse température.

montrent un seul pic fin jusqu'à 0°C alors que les autres signaux ont commencé leur coalescence depuis +40°C; c'est seulement à partir de -30°C que tous les carbonyles sont confondus. En parallèle avec le processus de fluxionnalité des carbonyles, la résonance du carbone du thiométhyle coordonné à Fe(2) dépend elle aussi de la température. Deux raies à 31.5 et 31.25 ppm sont observées de +75 à 0°C; elle sont confondues en un massif large à -30°C et donnent trois pics principaux (32.4, 30.6 et 30.4 ppm) dans le spectre limite de basse température. Nous interprétons ce phénomène comme un processus lent d'inversion de configuration du soufre S(1) permettant l'observation à température ambiante des deux isomères du S-CH₃. A basse température les deux configurations peuvent coexister, à égalité ou dans des proportions différentes, et comme nous l'avons vu, pour chacune d'elles il y a trois conformations privilégiées de P(OMe)₃. Il n'est donc pas étonnant de constater que la résonance du carbone du thiométhyle donne un massif compliqué, dans le spectre limite de basse température, d'autant que des couplages ³J(P-C) de 3.6 Hz sont mesurables sur certains signaux.

Les complexes I et II présentent donc un comportement dynamique original qui correspond à un changement de site des ligands localisés sur chaque atome de métal. Dans les complexes II la présence de P(OMe)₃ sur Fe(2) augmente considérablement l'énergie nécessaire à la fluxionnalité des ligands; d'autre part en solution la coexistence de plusieurs conformères complique l'analyse des spectres.

Ces résultats et particulièrement la connaissance de la régiospécificité du remplacement de CO par P(OMe)₃ permettent la poursuite de nos recherches sur les échanges de ligands catalysés par transfert d'électrons [7] et sur les réarrangements de squelette dans des complexes binucléaires apparentés [8].

Partie expérimentale

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les spectres de RMN ¹H et les spectres IR sont obtenus respectivement à l'aide d'un appareil Varian EM 360 et d'un spectrophotomètre Unicam SP 1100 (suspensions dans le Nujol). Les spectres de RMN ¹³C sont enregistrés avec un appareil Bruker WP 80 (Dr. S. Sinbandhit) et les spectres de masse sont obtenus avec un appareil Varian MAT 311 (Dr. P. Guénot) au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (δ) par rapport au TMS et dans CDCl₃ comme solvant. Les microanalyses sont effectuées par le CNRS (Vernaison) et des résultats satisfaisants sont obtenus pour tous les composés nouveaux (±0.4% pour les éléments C, H, Fe, S, P). Les chromatographies sont réalisées au moyen de plaques de gel de silice Merck (1 mm). L'éther de pétrole correspond à la fraction 40-60°C redistillée et les mélanges de solvants sont exprimés en rapports volumiques. Les solutions organiques sont séchées sur MgSO₄. Les dithioesters et leurs complexes I sont préparés comme indiqué dans la référence 1.

Préparation des complexes II: [R¹C(S)SR²]Fe₂(CO)₅L

Dans un tricol contenant 1.5×10^{-3} mol de complexe I: [R¹C(S)SR²]Fe₂CO₆ dans 20 ml de THF fraîchement distillé on ajoute 5×10^{-3} mol de ligand phosphoré. Le mélange réactionnel est agité sous N₂ pendant trois jours à 25°C. Après concentration de la solution (5 ml) les produits sont séparés par chromatographie

sur plaques de gel de silice (éluant n-hexane/éther 1/1). Les complexes II sont nettement plus polaires que I; ils sont recristallisés dans le mélange n-hexane/ CH_2Cl_2 . Les rendements en complexes II bruts sont supérieurs à 90%. Au sein du THF ou de l'acétone à reflux les complexes II ne subissent pas une deuxième substitution de carbonyle; par contre ils se dégradent lentement après quelques jours.

Ila: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$, $L = P(OMe)_3$. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_8\text{S}_2\text{PFe}_2$, M^+ (calc.) 543.880, (tr.) 543.881; F 117–118°C; rdt. 85%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1950, 1980, 2040 cm^{-1} ; RMN ^1H : 7.2 (m, 5H); 3.8 (d, J 12 Hz, 9H); 2.1 (s, 3H). RMN ^{13}C : A 75°C (C_6D_6): 215.5 (d, J 8.2 Hz, CO); 214.4 (d, J 9.9 Hz, CO); 213.4 (s, 3CO); 73.4 (s, CS); 52.3 (d, $P(OMe)_3$, J 6.6 Hz); 31.5 et 31.25 (deux pics pour SCH_3). A 0°C (CDCl_3): un pic élargi est visible à 212.9; à -30°C les carbonyles coalescent et on voit un pic large pour SCH_3 à 31.2. A -80°C (CD_2Cl_2): la région des carbonyles est constituée d'un grand nombre de raies; on observe trois pics d'inégales intensités pour SCH_3 à 32.3, 30.2 et 29.6.

Iib: $R^1 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, $R^2 = Me$, $L = P(OMe)_3$. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{S}_3\text{PFe}_2$, M^+ (calc.) 549.836, (tr.) 549.831; F 128–129°C; rdt. 76%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1930 à 2040 cm^{-1} ; RMN ^1H : 6.9 (m, 3H); 3.7 (d, J 12 Hz, 9H); 2.1 (s, 3H). RMN ^{13}C : identique à Iia pour la région des CO, $P(OMe)_3$ et SME en fonction de la température; 65.8 (CS). RMN ^{31}P (H_3PO_4 externe, dans CD_2Cl_2): à 30°C: 173.1 (s); à -90°C : 178.1 (5%), 175.7 (70%) et 174.2 (25%).

Iic: $R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = Me$, $L = P(OMe)_3$. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{S}_2\text{PFe}_2$, M^+ (calc.) 509.895, (tr.) 509.894; F 66–68°C; rdt. 71%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1920 à 2050 cm^{-1} ; RMN ^1H : 3.7 (d, J 12 Hz, 9H); 2.1 (s, 3H); 0.9 (d, J 6 Hz, 3H); 0.8 (d, J 6 Hz, 3H). RMN ^{13}C : 86.5 (CS).

Iid: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$, $L = \text{P}H\text{Ph}_2$. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{S}_2\text{PFe}_2$, M^+ (calc.) 605.903, (tr.) 605.911; F 47–48°C; rdt. 36%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1960 à 2100 cm^{-1} ; RMN ^1H : 7.9–7.2 (m, 15H); 1.9 (s, 3H).

Iie: $R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = Me$, $L = \text{P}Me_2\text{Ph}$. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PFe}_2$; M^+ (Calc) 523.926, (tr.) 523.924; F 63–64°C; rdt. 87%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1950 (large); 1980 et 2030 cm^{-1} ; RMN ^1H : 7.5 (m, 5H); 1.9 (s, 3H et t, J 8 Hz, 6H); 0.9 (d, J 7 Hz, 3H); 0.8 (d, J 7 Hz, 3H).

Iif: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$, $L = \text{CNCH}_2\text{Ph}$. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NS}_2\text{Fe}_2$; M^+ (Calc) 536.922, (tr.) 536.924; F 79–80°C; rdt. 55%; IR ($\nu(\text{CO})$): 1940 à 2060 cm^{-1} et ($\nu(\text{CN})$): 2210 cm^{-1} ; RMN ^1H : 7.56 (s, 5H); 7.10 (s, 5H); 2.13 (s, 3H); 2.0 (s, 2H).

Collection des données RX et affinement de la structure de Iia

Des cristaux convenables de Iia de couleur rouge ont été obtenus par recristallisation dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane; $M = 544.11$, triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ avec 2 molécules par maille: a 11.022(6); b 13.885(8); c 14.996(8) Å; $\alpha = 129.13(5)^\circ$; β 118.16(6)°; γ 101.21 (8)°; $V = 1089.6$ Å³ (aucune extinction); d_{calc} 1.658 g cm^{-3} ; d_{obs} 1.60 g cm^{-3} . Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés en utilisant 18 réflexions, réparties de façon homogène dans l'espace réciproque, centrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD4 à la longueur d'onde Mo-K_α (λ 0.70926 Å). Un cristal cylindrique de dimension 0.10 × 0.25 mm a servi à la mesure de 3804 réflexions qui ont été mesurées par la technique $\omega/2\theta$ avec $-12 \leq h \leq +12$; $-15 \leq k \leq +15$; $0 \leq l \leq 16$ et dans le domaine de $1 \leq \theta \leq 22$. Les corrections d'absorption ont été négligées $\mu(R)$ 16.61

TABLEAU 3

POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE DEFINIS PAR $\Sigma_i \beta_i h_i h_j$, LES ECARTS TYPES ASSOCIES SONT DONNES ENTRE PARENTHESES

Atom	x	y	z	$B_{1,1}$	$B_{2,2}$	$B_{3,3}$	$B_{1,2}$	$B_{1,3}$	$B_{2,3}$
Fe(1)	0.0142(1)	0.28784(8)	0.09811(7)	0.01611(9)	0.01263(6)	0.01442(5)	0.0202(1)	0.02401(9)	0.02252(7)
Fe(2)	0.2555(1)	0.37347(8)	0.10393(7)	0.01610(9)	0.01234(6)	0.01336(5)	0.0183(1)	0.02355(9)	0.02014(7)
Si(1)	0.2766(2)	0.6005(1)	0.2464(1)	0.0192(2)	0.0137(1)	0.01506(9)	0.0213(2)	0.0255(2)	0.0243(1)
Si(2)	0.3345(2)	0.4644(1)	0.3287(1)	0.0182(2)	0.0156(1)	0.01563(9)	0.0250(2)	0.0267(2)	0.0267(1)
P	0.5246(2)	0.5111(2)	0.2021(1)	0.0176(2)	0.0171(1)	0.0162(1)	0.0233(3)	0.0270(2)	0.0270(1)
O(1)	-0.2655(6)	0.2351(5)	-0.1467(4)	0.0255(7)	0.0326(4)	0.0253(3)	0.0431(8)	0.0353(7)	0.0513(5)
O(2)	-0.1900(6)	-0.0861(4)	-0.1822(5)	0.0275(7)	0.0111(4)	0.0245(4)	0.0240(8)	0.0363(8)	0.0244(6)
O(3)	-0.1392(6)	0.2790(5)	0.2101(4)	0.0341(6)	0.0355(5)	0.0313(3)	0.0471(10)	0.0561(6)	0.0572(5)
O(4)	-0.0217(6)	0.1903(6)	-0.2489(4)	0.0251(8)	0.0297(6)	0.0168(4)	0.0279(12)	0.0270(7)	0.0345(6)
O(5)	0.2026(6)	0.0763(5)	-0.0517(5)	0.0501(7)	0.0246(5)	0.0433(5)	0.0579(9)	0.0810(8)	0.0543(7)
O(6)	0.5561(5)	0.6232(4)	0.1969(4)	0.0255(6)	0.0251(4)	0.0267(3)	0.0335(8)	0.0422(5)	0.0456(4)
O(7)	0.5138(5)	0.3678(5)	0.0730(4)	0.0235(5)	0.0199(5)	0.0247(3)	0.0293(8)	0.0416(5)	0.0318(6)
O(8)	0.7413(6)	0.6617(4)	0.4083(4)	0.0171(6)	0.0204(4)	0.0182(3)	0.0198(9)	0.0218(6)	0.0314(4)
C(1)	-0.1582(7)	0.2538(6)	-0.0533(5)	0.0210(7)	0.0155(5)	0.0185(4)	0.0247(10)	0.0317(7)	0.0283(5)
C(2)	-0.1119(7)	0.0572(6)	-0.0737(6)	0.0187(7)	0.0187(5)	0.0202(4)	0.0282(10)	0.0312(8)	0.0315(6)
C(3)	-0.0796(7)	0.2812(6)	0.1660(5)	0.0171(8)	0.0175(5)	0.0166(4)	0.0214(11)	0.0243(8)	0.0283(6)
C(4)	0.0872(8)	0.2638(7)	-0.1105(6)	0.0209(8)	0.0210(6)	0.0181(4)	0.0270(12)	0.0305(8)	0.0304(7)
C(5)	0.2203(7)	0.1907(7)	0.0083(6)	0.0249(8)	0.0177(6)	0.0184(4)	0.0274(12)	0.0366(7)	0.0277(7)
C(6)	0.7384(10)	0.7725(8)	0.3058(6)	0.0360(12)	0.0311(8)	0.0323(5)	0.0364(16)	0.0542(10)	0.0540(7)
C(7)	0.6700(8)	0.4147(9)	0.1030(8)	0.0318(8)	0.0327(10)	0.0374(7)	0.0495(15)	0.0619(10)	0.0535(12)
C(8)	0.7867(10)	0.6191(8)	0.4754(7)	0.0272(12)	0.0375(7)	0.0289(5)	0.0449(15)	0.0376(12)	0.0599(7)
C(9)	0.2440(6)	0.5560(5)	0.3261(5)	0.0162(6)	0.0125(4)	0.0135(3)	0.0209(8)	0.0230(6)	0.0226(4)
C(10)	0.2778(6)	0.6854(6)	0.4753(5)	0.0144(6)	0.0116(5)	0.0161(4)	0.0156(9)	0.0260(6)	0.0200(6)
C(11)	0.2197(8)	0.7657(7)	0.4761(7)	0.0274(9)	0.0222(6)	0.0263(6)	0.0388(12)	0.0431(10)	0.0387(8)
C(12)	0.2475(9)	0.8825(8)	0.6148(9)	0.0357(9)	0.0218(8)	0.0352(8)	0.0453(13)	0.0588(12)	0.0397(12)
C(13)	0.3279(9)	0.9172(9)	0.7443(7)	0.0346(9)	0.0250(11)	0.0275(6)	0.0381(16)	0.0543(9)	0.0338(12)
C(14)	0.3829(9)	0.8357(9)	0.7400(7)	0.0375(10)	0.0260(9)	0.0212(5)	0.0389(17)	0.0496(9)	0.0328(10)
C(15)	0.3613(8)	0.7235(7)	0.6091(6)	0.0239(8)	0.0208(6)	0.0187(4)	0.0288(12)	0.0338(8)	0.0326(6)
C(16)	0.5315(8)	0.8223(6)	0.4556(6)	0.0280(8)	0.0105(5)	0.0230(5)	0.0237(11)	0.0417(8)	0.0250(6)

TABLEAU 4

POSITIONS ATOMIQUES POUR LES ATOMES D'HYDROGENE; LE FACTEUR DE TEMPERATURE A ETE FIXE A 5 \AA^2

Atom	x	y	z
H(11)	0.1665	0.7441	0.3908
H(12)	0.2110	0.9333	0.6173
H(13)	0.3503	0.9962	0.8417
H(14)	0.4596	0.8728	0.8491
H(15)	0.4032	0.6688	0.6089
H(61)	0.7966	0.7454	0.2853
H(62)	0.8283	0.8485	0.4211
H(63)	0.7152	0.7959	0.2616
H(71)	0.6246	0.3193	0.0069
H(72)	0.7794	0.4577	0.2062
H(73)	0.7206	0.5025	0.1346
H(81)	0.9042	0.7082	0.5954
H(82)	0.7773	0.5220	0.3995
H(83)	0.6982	0.5665	0.4631
H(161)	0.5385	0.9035	0.5278
H(162)	0.5512	0.8470	0.4174
H(163)	0.5825	0.7747	0.4429

cm^{-1} . Les facteurs de diffusion atomique sont de Cromer et Waber [10]. La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN en utilisant 1857 réflexions indépendantes telles que $I_0 > 2\sigma(I)$. L'expression minimisée dans les affinements est $\Sigma\omega(|F_0| - K|F_c|)^2$ avec $\omega^{-1} = \frac{1}{4}\{[\sigma^2(I) + (0.04 \times I)^2]/I\}$. L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de positions et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur $R = \Sigma\|F_0| - |F_c|/\Sigma|F_0| = 0.041$ et $R_w = [\Sigma\omega\|F_0| - |F_c|\|^2/\Sigma\omega\|F_0|^2]^{1/2} = 0.043$ avec un écart type d'une observation de poids unitaire (GOF) égale à 1.164 pour 1857 observables et 263 variables. Les atomes d'hydrogène placés selon des considérations géométriques (programme HYDRO [9]) ont été introduits dans le calcul du facteur de structure sans être affinés. Au dernier cycle d'affinement (extinction secondaire incluse $g = 4.2411 \times 10^{-8}$) aucun paramètre ne variait de plus de 0.14 fois l'écart-type et aucun pic significatif n'apparaissait sur les cartes de Fourier-différence. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programme SDP [9]. Les listes des facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenues auprès des auteurs. Les facteurs d'agitation thermique et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans les

TABLEAU 5

EQUATION DES PLANS MOYENS ET DISTANCES DES ATOMES AU PLAN

Equation du plan défini par C(10), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15):
 $-0.6296 x - 0.5007 y - 0.5940 z - 2.7437 = 0$

C(10)	0.005	C(13)	-0.002
C(11)	0.001	C(14)	0.008
C(12)	-0.003	C(15)	-0.010

Tableaux 3 et 4 et les équations des plans moyens dans le Tableau 5, les longueurs de liaison et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

References

- 1 H. Patin, B. Misterkiewicz, J.Y. Le Marouille et A. Mousser, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 2 E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 321.
- 3 H. Patin, A. Darchen et E.K. Lhadi, résultats en cours de publication.
- 4 A.J. Carty, S.A. McLaughlin, N.J. Taylor et E. Sappa, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4437.
- 5 G.M. Bodner et L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1335.
- 6 G.M. Bodner, M.P. May et L.E. Kinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951.
- 7 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 189.
- 8 E.K. Lhadi, H. Patin et A. Darchen, *Organometallics*, 3 (1984) 1128.
- 9 B.A. Frenz, 1978, *Computing in Crystallography*, M. Schenk et R. Othof-Hazekamp (Eds.), Enraf-Nonius CAD4-SDP, A real-time system for concurrent X-ray data collection and crystal structure determination.
- 10 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2, 2B.