

**1,1'-Bis-diphénylphosphinoctaméthylferrocène (dppomf) :
couplage P-P en RMN ^{13}C , complexation avec les métaux carbonyle
et structure moléculaire du $\text{dppomfW}(\text{CO})_4$,
transformation $\text{P(III)} \Rightarrow \text{P(V)}$
et utilisation de l'oxyde en catalyse par transfert de phase**

Serge Ninoreille, Roland Broussier*, Régine Amardeil, Marek M Kubicki, Bernard Gautheron

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 1685),
6, boulevard Gabriel, BP 134, 21000 Dijon Cedex*

(reçu le 16 juillet 1994, accepté le 12 décembre 1994)

Summary – 1,1'-Bis-diphenylphosphinoctamethylferrocene (dppomf) : metal complexation, oxide, sulfide and selenide derivatives and ^{13}C NMR spectra investigation of P-P coupling. X-ray structure of $\text{dppomfW}(\text{CO})_4$ and use of its oxide as a phase-transfer catalyst. 1,1'-Bis-diphenylphosphinoctamethylferrocene (dppomf) reacts with $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) to give [3]-ferrocenophanes. The structure of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2)_2\text{W}(\text{CO})_4, 1.25\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ has been established by X-ray analysis. The crystal is monoclinic with space group $P2_1/c$ and the cell constants are $a = 12.540$ (3) Å, $b = 18.586$ (4) Å, $c = 19.643$ (9) Å, $\beta = 92.58$ (3)°, $V = 4573.8$ Å³ and $Z = 4$. The reaction with $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ shows the diverse properties of dppomf, which behaves as a monodentate, bridging or chelating bidentate ligand; this leads to the formation of three heterometallic complexes. The dppomf derivatives with one or two P(V)=E bonds ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) have been isolated, except for the instable monoselenium species. They have been distinguished by ^{31}P , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectroscopy and the various coordination modes and oxidation states have been easily assigned to the different compounds. The morphology of $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ spectra of dppomf and [3]-ferrocenophanes is explained in terms of an ABX ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$; $\text{X} = ^{13}\text{C}$) spin system. This observation implies the existence of a conformation of dppomf in solution that allows a through-space interaction between the two phosphorus atoms. Preliminary investigations on the use of these complexes have shown that the dppomf dioxide is an excellent catalyst in biphasic systems for nucleophilic substitution reactions (alkyl halides with potassium iodide or thiocyanate).

ferrocene / phosphine / ferrocenophane / carbonyl metal / phosphine oxide / biphasic catalyst

Introduction

Depuis 1972 plusieurs dizaines de publications ont traité des complexes du 1,1'-diphénylphosphinoferrocène (dppf) avec les métaux de transition. Ces complexes présentent un intérêt potentiel ou déjà démontré dans des applications qui vont de la catalyse [1-3] à l'activité antitumorale [4].

Une partie de ces travaux s'est développée autour de la versatilité du ligand dppf qui peut se comporter comme un ligand unidentate ou bidentate pontant ou non [5, 6].

Quelques auteurs se sont intéressés à la modification des ligands portés par les atomes de phosphore pour établir l'influence de la basicité et de l'encombrement sur les réactions possibles [1, 7].

D'autres ont étudié des ferrocènes substitués avec des ligands supplémentaires aux deux groupements phosphino pour donner à la partie ferrocénique une dimension stéréochimique nouvelle [2, 8].

Nous avons entrepris l'étude d'un nouvel exemple de dppf modifié sur le squelette ferrocénique : le dppf perméthylé. Cette modification peut affecter les modes de coordination, la réactivité et la stabilité des complexes et ce ligand constitue, en RMN, une sonde intéressante pour observer et mesurer les implications stéréochimique et électronique des complexations.

Nous présentons la synthèse du dppomf 1, sa réactivité vis-à-vis des éléments de la colonne 16, les diverses possibilités de complexation de cette diphosphine avec les métaux des colonnes 6 et 7 et les premiers résultats que nous avons obtenus dans l'utilisation de l'oxyde de phosphine en catalyse biphasique.

Discussion et résultats

Le complexe 1 a été synthétisé par réaction du chlorure ferreux avec $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Li}$ dans le THF.

* Correspondance et tirés à part

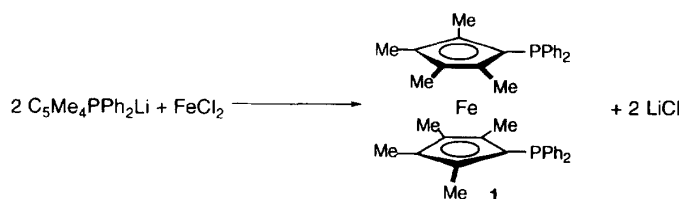


Fig 1

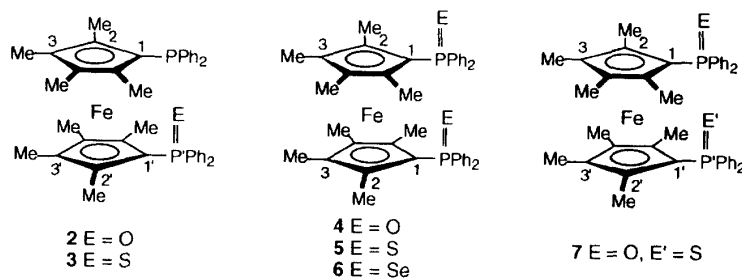


Fig 2

Le sel de lithium précurseur a été préparé en combinant les trois approches différentes du tétraméthylcyclopentadiène décrites dans la littérature [9] (voir partie expérimentale).

La structure cristalline de **1** [10] montre une molécule centrosymétrique. Les caractéristiques en RMN ^1H et ^{31}P sont conformes à ce que l'on attend d'un ferrocène 1,1'-disubstitué. La RMN ^{13}C (voir plus loin) traduit vraisemblablement l'existence, en solution, d'une interaction phosphore-phosphore.

Transformation $P(\text{III}) \rightarrow P(\text{V})$

L'un des intérêts potentiels d'une diphosphine est la possibilité d'utiliser ou de transformer l'un des sites sans affecter l'autre. Nous avons testé cette possibilité en étudiant le comportement du dppomf vis-à-vis des éléments de la colonne 16 (O, S, Se). Il est possible d'identifier tous les représentants des familles mono ou dioxydées et même de former des espèces mixtes, par exemple monosoufrée et monooxygénée **7** (fig 2). Ces résultats sont intéressants car, en général, les oxydations ou sulfurations sélectives de diphosphines ne sont possibles que si les atomes de phosphore diffèrent dans leur basicité.

La sulfuration est la réaction la plus simple à contrôler : on observe l'existence concomitante des deux composés **3** et **5** attendus, les proportions relatives de chacun d'entre eux varient avec la température de la réaction et ces produits sont séparables par chromatographie sur colonne de silice.

L'oxydation par les peroxydes est très facile mais elle ne peut être contrôlée et conduit directement au dioxyde **4** [11]. Pour obtenir la diphosphine monoxyde **2** nous avons utilisé le système tétrachlorure de carbone-benzophénone [12].

Au cours de la séléniation, pour des proportions P/Se inférieures à 1, on constate l'existence en solution des deux espèces. Néanmoins il n'est pas possible d'isoler l'espèce monosélénée. On assiste au processus classique

de redistribution rapide du sélénium. La diphosphine monosélénée n'existe qu'en solution et en mélange avec la diphosphine libre et la diphosphine disélénée **6** [13]. Cette dernière s'obtient en opposant à **1** un excès de sélénium.

Complexes hétérométalliques

La synthèse des bi ou polyhétérométalliques incluant une diphosphine utilise essentiellement des métaux carbonylés. La condensation se fait en réalisant une décarbonylation thermique, photochimique ou initiée par des radicaux libres [6].

Nous avons préparé, par voie thermique, des [3]-ferrocénophanes à pont P-M-P dans lesquels M est un métal de la colonne 6. Nous avons utilisé la photolyse quand la voie thermique est inopérante mais alors la sélectivité disparaît. C'est le cas du couplage du dppomf avec $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (fig 3).

Après 18 heures de chauffage à reflux d'un mélange de dppomf **1** et de $\text{M}(\text{CO})_6$, M = Cr, Mo, W, dans le xylène, le seul produit formé est le [3]-ferrocénophane **8a-c**. La structure chélate est établie sans ambiguïté en utilisant les techniques classiques d'analyse. Par contre l'approche de la conformation du pont P-M-P n'est pas aussi facile que dans le cas des [3]-ferrocénophanes constitués avec des éléments de la colonne 16 [14]. Elle a nécessité l'établissement de la structure moléculaire du [3]-ferrocénophane P-W-P **8c**.

La réaction du dppomf **1** avec $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, initiée par photolyse n'est pas simple mais elle est intéressante car elle conduit au mélange des trois complexes possibles **9**, **10** et **11**. Dans les mêmes conditions, le dppf et $(\text{CpCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$, ne conduisent qu'aux espèces de stoechiométrie : Fe/Mn = 1/1 équivalentes à **9** et **11** (Onaka *et al* [6]).

Dans notre cas, quelles que soient les proportions entre réactifs et quel que soit le temps d'irradiation on obtient toujours un mélange mais dans des proportions

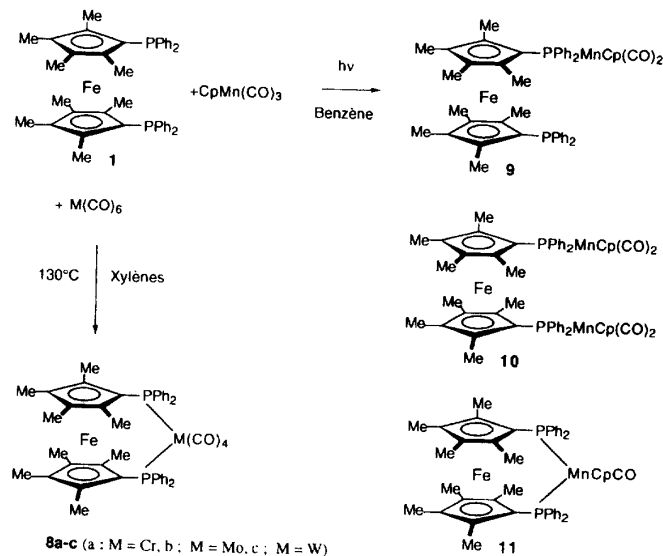


Fig 3

Tableau I. Données de RMN des complexes à P(V).

RMN ^a	2	3	4	5	6	7
¹³ C						
C1	73,5 (d, 11,9) ^b	73,6 (d, 11,9)	71,7 (d, 114,4)	73,8 (d, 92,5)	72,7 (d, 82,6)	73,9 (d, 92,7)
C1'	71,2 (d, 115,5)	73,3 (d, 93,7)				71,8 (d, 114,4)
C2	85,3 (d, 2,0)	85,2 (d, 2,0)	86,7 (d, 9,7)	86,7 (d, 9,4)	87,5 (d, 9,1)	86,8 (d, 9,5)
C2'	84,8 (d, 10,6)	84,9 (d, 9,7)				86,6 (d, 10,1)
C3	84,1 (d, 7,6)	84,2 (d, 7,8)	84,8 (d, 12,8)	85,2 (d, 11,6)	86,1 (d, 11,2)	85,1 (d, 11,5)
C3'	83,6 (d, 11,2)	83,8 (d, 11,7)				84,8 (d, 12,2)
méthyles						
	10,2	10,3	10,4	10,5	10,7	10,3
	10,6	10,9				10,7
	12,1	12,2	12,7	12,8	12,9	12,4
	12,4	12,4				12,9
Cl ^c	137,8 (d, 11,9)	137,7 (d, 11,9)	135,8 (d, 102,2)	135,2 (d, 84,2)	134,8 (d, 76,7)	135,2 (d, 84,1)
Cl'	136,1 (d, 104,9)	135,6 (d, 83,6)				135,7 (d, 102,8)
Co	134,9 (d, 22,8)	134,9 (d, 20,8)	131,8 (d, 9,5)	132,4 (d, 10,4)	133,8 (d, 10,8)	132,4 (d, 10,4)
Co'	131,9 (d, 9,2)	132,5 (d, 10,4)				131,8 (d, 9,5)
Cm	128,0 (d, 5,5)	128,0 (d, 8,3)	128,2 (d, 11,7)	128,2 (d, 12,2)	129,0 (d, 12,2)	128,1 (d, 12,0)
Cm'	128,3 (d, 12,2)	128,0 (d, 11,1)				128,1 (d, 11,6)
Cp	127,9	128,5	131,0		131,8	130,9 (d, 3,0)
Cp'	130,8	130,8		130,9		131,0 (d, 2,7)
¹ H						
méthyles	1,63 (12H)	1,63 (6H)	1,74 (12H)	1,81 (12H)	1,87 (12H)	1,74 (6H)
	1,86 (6H)	1,66 (6H)				1,75 (6H)
	2,13 (6H)	1,84 (6H)	2,14 (12H)	1,99 (12H)	2,00 (12H)	2,04 (12H)
		2,12 (6H)				
phényles	7,00 (m, 12H)	6,98 (m, 12H)	7,00 (m, 12H)	6,95 (m, 12H)	6,94 (m, 12H)	6,98 (m, 12H)
	7,52 (m, 4H)	7,48 (m, 4H)	7,74 (m, 8H)	7,71 (m, 8H)	7,70 (m, 8H)	7,72 (m, 8H)
	7,77 (m, 4H)	7,82 (m, 4H)				
³¹ P						
P	-24,3	-24,9	25,3	40,0	31,4 ^d	40,0
P'	25,6	40,3				25,8

^a Le repérage des atomes est indiqué sur la figure 2. δ en ppm par rapport au TMS; RMN ¹³C : solvant = CDCl₃, RMN ¹H et ³¹P : solvant = C₆D₆, référence externe : H₃PO₄.

^b Les données entre parenthèses précisent, s'il n'est pas singulet, la multiplicité du signal (d = doublet, m = massif), la valeur de la constante de couplage ¹³C-³¹P exprimée en Hertz et pour la RMN ¹H, l'intensité du signal.

^c Les abréviations *i*, *o*, *m*, *p*, symbolisent respectivement les atomes de carbone *ipso*, *ortho*, *méta* et *para* (par rapport à l'atome de phosphore) des noyaux benzéniques.

^d La valeur de la constante de couplage ⁷⁷Se-³¹P est de 680 Hz.

très différentes. Les essais que nous avons effectués nous permettent d'indiquer les conditions optimales pour l'obtention de **9**, **10** et **11**. Ainsi il convient de partir d'un mélange 1/CpMn(CO)₃ dans le rapport 1/1 pour obtenir **9** et d'un mélange dans le rapport 1/2 pour obtenir essentiellement **10** et **11**, la séparation de ces deux complexes mettant en jeu leur grande différence de solubilité.

Analyses en RMN ¹H, ¹³C et ³¹P

L'examen des données de RMN (tableaux I, II, III) fait ressortir les quatre ensembles dans lesquels on peut ranger les complexes **1** à **11** : ferrocènes symétriquement ou dissymétriquement substitués, ouverts ou pontés. En RMN ¹H, pour tous les complexes symétriquement substitués **1**, **4** à **6**, **8a-c** et **10** on observe deux signaux singulets pour les groupements méthyle des cycles cyclopentadiényle. L'attribution des signaux aux protons concernés a été faite par comparaison avec le spectre de C₅HMe₃(PPh₂)₂ et de ses dérivés [15].

Le signal le plus blindé correspond aux groupements portés par les atomes de carbone en α du groupement phosphino. Ceci peut être comparé à l'attribution faite dans les dérivés du dppf (Hor *et al* [5]) où le signal le plus blindé est attribuable aux atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone α.

Les composés à phosphore (V) montrent un déblindage des protons directement proportionnel à l'électronégativité de l'élément de la colonne 16. A l'inverse, la complexation avec un métal de transition conduit à un blindage de ces mêmes protons méthyle.

Les spectres des ferrocènes dissymétriquement substitués **2**, **3**, **7** et **9** sont plus compliqués. A cause de l'inéquivalence des cycles cyclopentadiényle, on observe quatre singulets pour les méthyles et ces spectres ne résultent pas de la simple superposition des spectres des espèces symétriques correspondantes comme c'est souvent le cas en chimie du ferrocène. Dans tous ces composés on assiste également à l'éclatement de la partie du spectre qui traduit la présence des protons benzéniques (tableaux I et II).

La morphologie des spectres de RMN ¹H des [3]-ferrocénophanes **8** et **11** et la modification de cette morphologie en fonction de la température doit donner des informations sur la conformation du pont. L'observation à température ambiante de deux singulets pour les méthyles de **8a-c** et la persistance pour **11** de quatre singulets jusqu'à +80°C suggère l'existence en solution d'un échange rapide entre conformations limites. Il n'est pas possible de préciser s'il s'agit, pour le pont, de conformation de type pseudochaîse ou croisée. L'abaissement de la température jusqu'à -80°C n'apporte aucune modification au spectre. On n'observe donc aucune limitation à l'échange de conformations et cette observation rejoint celle faite par Butler *et al* [7] pour Fe(C₅H₄PPh₂)₂Mo(CO)₄.

Les données de RMN ¹³C-{¹H} que nous avons obtenues permettent de confirmer sans ambiguïté les structures proposées. Les spectres des complexes dissymétriques sont à peu près, dans ce cas, la superposition de ceux des symétriques correspondants (**2** = **1** + **4**; **3** = **1** + **5**; **9** = **1** + **10**; **7** = **4** + **5**) et le passage d'un P(III) à un P(V) amène un accroissement considérable (facteur

Tableau II. Données de RMN des complexes Fe-Mn **9**, **10** et **11**.

RMN ^a	9	10	11 ^c
¹³ C			
C1	non observé	non observé	
C1'	73,4 (d, 12,9)	—	
C2	84,0 à 84,9 (m)	85,3 (d, 7,6)	
C2'		—	
C3		81,8 (d, 11,8)	
C3'	82,2 (d, 12,3)	—	
méthyles	10,3	10,9	
	10,7	—	
	12,7	13,8	
	13,7	—	
Cl	138,3 (d, 12,3)	138,6 (d, 40,0)	
Cl'	140,0 (d, 40,9)	—	
Co	135,6 (d, 20,8)	134,1 (d, 12,6)	
Co'	135,1 (d, 11,3)	—	
Cm	128,9 (d, 7,4)	127,8 (d, 9,6)	
Cm'	128,4 (d, 9,5)	—	
Cp	129,3	129,5	
Cp'	130,0	—	
CO _{cis}	235,0 (d, 24,0)	233,2 (d, 24,2)	
CO _{trans}	non observé	239,2	
Cp ^b	82,8	82,3	
¹ H			
méthyles	1,46 (6H)	1,44 (12H)	1,25 (6H)
	1,52 (6H)	—	1,26 (6H)
	1,54 (6H)	1,47 (12H)	1,30 (6H)
	1,57 (6H)	—	1,60 (6H)
Cp	4,07 (5H)	4,02 (5H)	4,21 (5H)
phényles	7,03 (m, 6H)	7,06 (m, 12H)	7,02 (m, 6H)
	7,21 (m, 6H)	—	7,09 (m, 6H)
	7,50 (m, 4H)	8,22 (m, 8H)	8,00 (m, 4H)
	8,27 (m, 4H)	—	8,20 (m, 4H)
³¹ P			
P	49,4	47,0	53,9
P'	-27,6	—	—

^a Les abréviations et conventions sont similaires à celles utilisées pour le tableau I.

^b La notation Cp symbolise le cycle cyclopentadiényle coordonné à l'atome de manganèse.

^c La faible solubilité de **11** et son instabilité en solution ne nous ont pas permis d'obtenir son spectre de RMN ¹³C.

10) des constantes de couplage ¹J_{P-C}. Les complexes pontés **8a-c** sont, parmi les diphosphines du ferrocène, les échantillons les plus intéressants qui aient été étudiés en RMN ¹³C-{¹H} à ce jour. Le spectre de ces composés, plus particulièrement la partie qui concerne les motifs PPh₂, illustre de façon parfaite tous les systèmes de spin de type ABX (A, B = ³¹P; X = ¹³C) que l'on rencontre pour toutes les combinaisons de J_{AX} comprises entre ¹J et ³J avec des J_{BX} variant de ³J à ⁵J (tableau III). Nous reportons sur la figure 4 la simulation du spectre de **8b** en même temps que le spectre expérimental observé. Nous indiquons dans le tableau III la valeur [J_{AX} + J_{BX}] qui est mesurée sur le spectre et la valeur ²J_{P-P} qui est obtenue à partir de la simulation du signal du carbone *ipso* des cycles benzéniques (*cf* Partie expérimentale) [16], (Brown *et al*, [8]).

Le spectre de RMN ¹³C-{¹H} qui présente, à notre avis, le plus grand intérêt est celui du dppomf **1**. Il est

Tableau III. Données de RMN des complexes à interaction P-P **1** et **8**.

RMN ^a	1	8a	8b	8c
² J _{PP}	4	33	26	26
¹³ C				
C1 (¹⁺³ J _{P-C}) ^b	72,7 (pt, 12,8) ^c	78,8 (pt, 28,2)	77,7 (pt, 31,0)	77,7 (pt, 37,1)
C2 (²⁺⁴ J _{P-C})	83,2 (pt, 6,0)	84,8 (pt, 6,2)	84,7 (pt, 6,0)	84,8 (pt, 6,6)
C3 (³⁺⁵ J _{P-C})	83,2 (pt, 6,0)	83,3 (pt, 4,0)	83,6 (pt, 4,0)	83,8 (pt, 4,4)
methyles (J _{P-C})	10,2 (pt, 2,6)	9,0 (pt, 4,8)	9,0 (pt, 4,7)	8,9 (pt, 4,9)
	11,8 (pt, 3,4)	12,8 (pt, 4,2)	12,8 (pt, 4,2)	12,8 (pt, 4,5)
Ci (¹⁺³ J _{P-C})	138,3 (pt, 13,0)	137,4 (ps, 30,4)	136,9 (ps, 30,0)	136,9 (ps, 36,5)
Co (²⁺⁴ J _{P-C})	134,9 (pt, 21,5)	134,6 (pt, 11,3)	134,7 (pt, 13,0)	134,9 ^d
Cm (³⁺⁵ J _{P-C})	127,9 (pt, 7,1)	128,0 (pt, 8,4)	128,1 (pt, 9,0)	128,1 (pt, 9,2)
Cp	128,3	129,3	129,4	129,6
CO _{cis} (¹ J _{P-C})		207,2 (t, 8,6)	212,3 (t, 8,5)	206,0 (t, 7,0)
CO _{trans} (¹ J _{P-C})		211,3 (pt, 27,3)	216,6 (pt, 12,2)	206,7 (pt, 19,2)
¹ H				
methyles (12H)	1,55	1,39	1,42	1,41
(12H)	1,77	1,55	1,55	1,54
phényles (m, 12H)	7,02	7,09	7,00	7,04
(m, 8H)	7,65	8,02	7,94	7,94
³¹ P	-22,6	45,6	29,6	17,2 ^e

^a Les abréviations et les remarques générales sont les mêmes que pour les tableaux I et II.

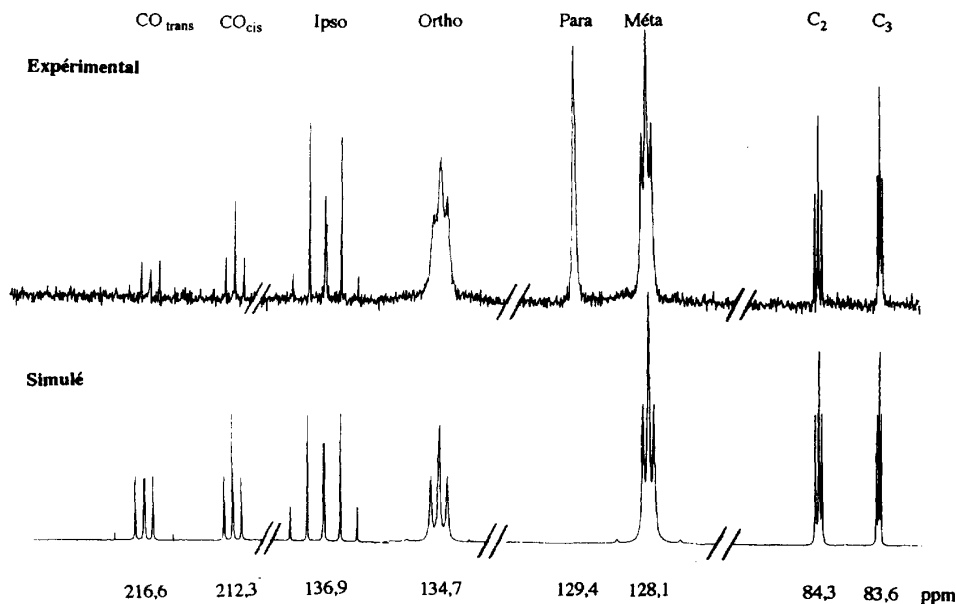
^b Les valeurs entre parenthèses représentent la valeur absolue de la somme des constantes de couplage

ⁿJ_{P-C} et ⁿ⁺²J_{P-C} avec n = 1, 2, 3 c'est-à-dire |J_{AX} + J_{BX}| pour un système ABX.

^c Les abréviations pt, t, et ps signifient respectivement pseudo-triplet, triplet et pseudo-sextuplet.

^d Pseudo-triplet mal résolu.

^e La valeur de la constante de couplage ¹⁸³W-³¹P est 248 Hz.

**Fig 4.** Spectres de RMN ¹³C du complexe **8b** (expérimental et simulé).

tout à fait original (tableau III et fig 5). Il est possible de simuler le spectre expérimental en supposant un système de spins ABX (A, B = ³¹P; X = ¹³C) avec une constante phosphore A-phosphore B de 4 hertz.

Il existe donc en solution une interaction phosphore-phosphore qui est responsable de ces couplages à longue distance. Cette interaction est absente dans le spectre du dppf, elle existe dans celui du 1,1'-bis-(diphényl-

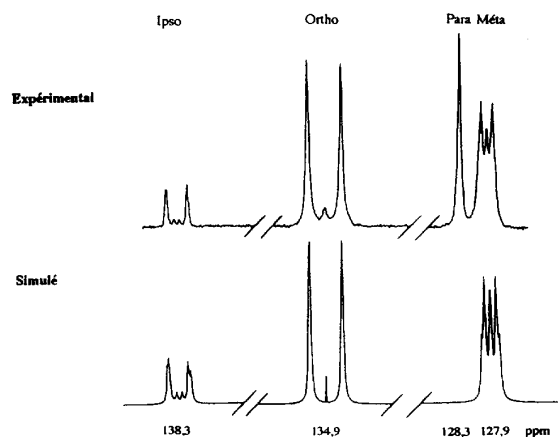


Fig 5. Spectres de RMN ^{13}C du complexe 1 (expérimental et simulé).

phosphino)-3,3'-bis(triméthylsilyl)ferrocène, (Brown *et al.*, [8]). Dans ces derniers cas, on admet que la conformation en solution est semblable à celle qui existe à l'état solide. Dans le solide la disposition (par rapport à l'atome de fer) des groupements phosphino est en effet transoïde dans le dppf alors qu'elle est cisoïde pour le composé silylé.

La structure du dppomf 1 est centrosymétrique [10] et les atomes de phosphore se trouvent le plus éloigné possible l'un de l'autre. La conformation en solution est donc ici différente de celle qui existe dans le solide, la molécule doit adopter une conformation qui présente une disposition cisoïde des groupements PPh_2 pour permettre l'interaction mise en évidence en RMN ^{13}C .

Analyse structurale du tétracarbonyl[1,1'-bis-(diphénylphosphino)octaméthylferrocène-P,P]-tungstène (0) 8c

La maille élémentaire de 8c contient quatre molécules organométalliques, quatre molécules de dichlorométhane en positions générales et une molécule de dichlorométhane occupant un ensemble de positions spéciales. Elle est désordonnée autour des centres de symétrie de coordonnées : $1/2, 0, 0$ et $1/2, 1/2, 1/2$. La structure de la molécule organométallique est présentée sur la figure 6. Les deux métaux présentent leur géométrie habituelle : type ferrocène pour le fer et octaèdre déformé pour le tungstène. Une sélection de distances et d'angles représentatifs est donnée dans le tableau IV. La longue distance Fe-W (4,622 (2) Å) semble indiquer l'absence d'interaction métal-métal.

La conformation des cycles cyclopentadiényle est décalée : l'angle dièdre (C11/CP1/Fe/CP2)/(CP1/Fe/CP2/C21) est égal à $34,9^\circ$. L'atome de tungstène du fragment $\text{W}(\text{CO})_4$ est placé de façon symétrique entre les plans définis par P1, C11, CP1, CP2 d'une part et P2, C21, CP2, CP1 d'autre part. La conformation du pont est donc du type croisée.

Les distances W-P sont quasi identiques (tableau IV) mais plus longues que les distances observées dans des complexes bimétalliques neutres à pont phosphuro $(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PR}_2)\text{M}'\text{Ln}$ (2,474-2,536 Å) [18]. Par contre, la valeur moyenne des distances W-P dans 8c est

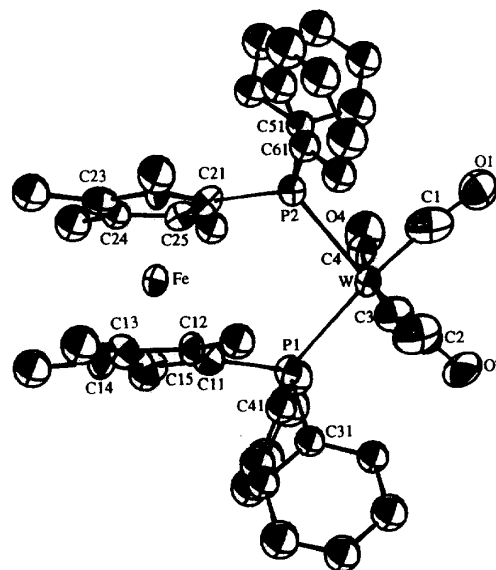


Fig 6. Représentation ORTEP du composé 8c. Pour plus de clarté, la numérotation des substituants méthyle des cycles cyclopentadiényle ainsi que des atomes de carbone non *ipso* des cycles phényle a été omise.

la même que celle trouvée pour l'anion $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{W}(\text{CO})_4]^{2-}$ (2,610 et 2,588 Å) [19]. Ceci peut indiquer un caractère riche en électrons du fragment $\text{P}_2\text{W}(\text{CO})_4$. Effectivement on observe en IR (*Partie expérimentale*) pour 8c une diminution des nombres d'onde $\nu(\text{CO})$ de l'ordre de 10 cm^{-1} par rapport au complexe neutre, riche en électrons, *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})_2$ [20]. L'effet donneur des ligands $\text{PPh}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ sur le fragment accepteur $\text{W}(\text{CO})_4$ se manifeste également par l'observation des distances W-C *trans* (C1, C2) plus courtes que les distances W-C *cis* (C3, C4) des carbonyles (tableau IV).

Tableau IV. Distances (Å) et angles (deg) sélectionnés pour 8c.

Distance		Angle	
W-Fe	4,622 (2)	P1-W-P2	97,9 (2)
W-P1	2,599 (3)	C1-W-C2	89,0 (6)
W-P2	2,605 (3)	C3-W-C4	168,2 (6)
W-C1	1,94 (2)	W-P1-C11	120,6 (4)
W-C2	1,98 (1)	W-P1-C31	112,9 (4)
W-C3	2,03 (1)	W-P1-C41	117,5 (5)
W-C4	2,02 (1)	W-P2-C21	121,1 (4)
Fe-CP1	1,65	W-P2-C51	113,2 (4)
Fe-CP2	1,64	W-P2-C61	116,7 (4)

CP : barycentres des cycles C11-C15 (CP1) et C21-C25 (CP2).

Dppomf dioxyde, catalyseur de transfert de phase

Récemment Kondo *et al* ont montré que l'oxyde de triphénylphosphine supporté par un polystyrène modifié pouvait être utilisé comme catalyseur de transfert de phase dans des réactions où l'oxyde de triphénylphosphine seul se révèle inopérant [21]. Il s'agit de réactions

Tableau V. Substitutions nucléophiles en milieu biphasique. Catalyseur = dppomfO₂ (**4**).

Substrat ^a	Réactif ^b	Catalyseur ^c	Température (°C)	Durée (h)	Rendement (%)	Produit
<i>n</i> C ₄ H ₉ Cl	NaBr	aucun	100	22	10	<i>n</i> C ₄ H ₉ Br
<i>n</i> C ₄ H ₉ Cl	NaBr	4	100	7	25	<i>n</i> C ₄ H ₉ Br
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	aucun	25	18	0	
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	4	25	18	0	
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	aucun	100	15	80	<i>n</i> C ₄ H ₉ I
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	4	100	1	32	<i>n</i> C ₄ H ₉ I
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	4	100	4	83	<i>n</i> C ₄ H ₉ I
<i>n</i> C ₄ H ₉ Br	KI	4	100	15	100	<i>n</i> C ₄ H ₉ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	aucun	100	7	0	
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	otpp	100	20	12	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	P1	100	20	98	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	dppfO ₂	100	4	44	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	4	100	20	97	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KI	4 ^d	100	20	60	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ I
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	aucun	100	24	0	
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	otpp	100	20	traces	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ SCN
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	4	100	5	80	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ SCN
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	dppfO ₂	100	5	84	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ SCN
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	P1	100	20	98	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ SCN
<i>n</i> C ₈ H ₁₇ Br	KSCN	4	100	10	100	<i>n</i> C ₈ H ₁₇ SCN

^a [*n*C₄H₉Cl] = [*n*C₄H₉Br] = [*n*C₈H₁₇Br] = 0,55 mol/L.

^b [NaBr] = [KI] = 4 mol/L; [KSCN] = 8 mol/L.

^c otpp = oxyde de triphénylphosphine; P1 = oxyde de la diphenylphosphine supporté par un polystyrène [20]; dppfO₂ = dioxyde du diphenylphosphinoferrocène; **4** = dioxyde du dppomf (rapport substrat/catalyseur = 10).

^d Rapport substrat/catalyseur = 100.

de substitution nucléophile dont le modèle est la réaction du bromure d'octyle avec l'iodure de potassium ou le thiocyanate de potassium dans le système biphasique 1,2-dichlorobenzène-eau.

Dans les mêmes conditions opératoires (et même à concentration dix fois plus faible) nous avons observé que le dioxyde du dppomf est un catalyseur aussi efficace que les analogues polymériques de l'oxyde de triphénylphosphine (tableau V). Le dppomfO₂ est stable, il peut être séparé des produits de la réaction, récupéré et réutilisé sans perte d'activité. Ce complexe constitue donc une alternative nouvelle aux éthers couronne [22]. Le dioxyde du dppf catalyse les mêmes transformations mais il est complètement décomposé et les produits de dégradation sont très difficiles à éliminer.

Partie expérimentale

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques des «tubes de Schlenk».

Les solvants ont été séchés et désoxygénés avant distillation sur le complexe sodium-benzophénone.

Les points de fusion ont été mesurés sur un banc Kofler sans correction. Les analyses élémentaires ont été faites par le Service Central d'Analyses du CNRS. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Kratos concept IS en ionisation électronique à 70 eV.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 200 (200 MHz pour les spectres ¹H et 50,3 MHz pour les spectres ¹³C avec le TMS comme référence externe) ou sur un appareil Bruker WM 400 (76,31 MHz pour les spectres de ⁷⁷Se avec comme référence externe le diséléniure de diméthyle). Les spectres ¹³C ont été enregistrés en utilisant le microprogramme Powgate. Les échantillons pour les spectres ¹H et ³¹P ont été solubilisés dans le benzène

deutérioré et dans le deutériochloroforme pour les spectres ¹³C et ⁷⁷Se. Les simulations des spectres de RMN ¹³C ont été réalisées avec le programme Panic (Bruker). Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Nicolet 205 IR à partir d'échantillons en solution dans le tétrachlorure de carbone ou en pastille de CsI.

Les purifications des produits et les séparations des mélanges de produits ont été effectuées par chromatographie rapide sur gel de silice Merck 9385 (0,040-0,063 mm).

Synthèse de **1**

La synthèse de **1** nécessite de nombreuses étapes inspirées de la littérature.

Au départ de la pentan-3-one, on obtient selon Kohl *et al* [9] la tétraméthylcyclopenténone qui est réduite en tétraméthylcyclopentadiène selon Fendrik *et al* [9].

On greffe alors la fonction phosphine sur ce diène de façon classique pour obtenir finalement le 2,3,4,5-tétraméthyl-1-diphénylphosphinocyclopentadiényllithium (Szymoniak *et al* [9]).

A une suspension de 0,57 g (4,44 mmol) de FeCl₂ dans 60 mL de THF, on ajoute une solution de 2,79 g (8,91 mmol) du sel de lithium dans 60 mL de THF. Le mélange est agité pendant 3 h puis hydrolysé par 20 mL d'eau. La phase organique est extraite par 2 fois 40 mL d'éther. Les phases étherées sont réunies, séchées sur CaCl₂ puis filtrées. Après évaporation des solvants, on obtient une poudre orange qui est purifiée par chromatographie sur silice avec un éluant toluène/hexane 1/1. On recueille finalement 1,62 g (2,01 mmol; 46%) d'une poudre orange. F = 220°C.

SM (EI) : 666 (M⁺; 100); 481 (M⁺-PPh₂; 10); 359 (M⁺-C₅Me₄PPh₂; 15).

Anal calc pour C₄₂H₄₄FeP₂ : C 75,68; H 6,65; Fe 8,38; tr C 75,95; H 6,55; Fe 8,44.

Synthèse de 2

A une solution de 0,1 g (0,15 mmol) de **1** dans 20 mL de CCl_4 , on ajoute 0,03 g (0,15 mmol) de benzophénone; le mélange est agité pendant 12 h à température ambiante puis chromatographié sur colonne de silice avec de l'éther comme éluant. La première fraction contient la diphosphine **1** de départ. Après évaporation de la deuxième fraction, on isole 0,03 g (0,045 mmol; 30%) de cristaux jaunes correspondant au produit recherché. $F > 300^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=O}} = 1\,193\text{ cm}^{-1}$.

SM (EI) : 682 (M^+ ; 100); 497 (M^+ -PPh₂; 70); 481 (M^+ -PPh₂O; 10); 377 (M^+ -C₅Me₄PPh₂; 70); 361 (M^+ -C₅Me₄PPh₂O; 30).

Synthèse de 3 et 5

On refroidit à 0°C une solution de **1** (0,5 g; 0,75 mmol) dans 70 mL de toluène. On ajoute alors 24 mg (0,75 mmol) de soufre et on agite pendant 3 h à 0°C . Le soufre qui n'a pas réagi est éliminé par filtration et le filtrat, évaporé sous vide, est chromatographié sur colonne de silice avec un éluant toluène/hexane 1/1.

La première fraction jaune contient le réactif **1** de départ. La deuxième fraction, jaune également, correspond au complexe monosoufré **3**. La fraction orange qui renferme le complexe disoufré **5** est élue avec du toluène. Après évaporation de l'éluant puis recristallisation dans un mélange toluène/hexane, on obtient 0,08 g (0,11 mmol) de composé **3** (13%) sous forme d'aiguilles jaunes et 0,12 g (0,16 mmol) de complexe **5** sous forme de cristaux orange (21%).

Remarque : en utilisant le même mode opératoire, mais en portant le mélange réactionnel à 40°C pendant 30 min, on favorise nettement la formation du complexe disoufré (72%) par rapport au monosoufré (7%).

* Composé monosoufré **3** : $F = 246^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=S}} = 647\text{ cm}^{-1}$.

Anal calc pour $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{FeP}_2\text{S}$: C 72,20; H 6,35; tr : C 71,09; H 6,40.

SM (EI) : 698 (M^+ ; 100); 666 (M^+ -S; 10); 513 (M^+ -PPh₂; 35); 393 (M^+ -C₅Me₄PPh₂; 40).

* Composé disoufré **5** : $F > 300^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=S}} = 648\text{ cm}^{-1}$.

Anal calc pour $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{FeP}_2\text{S}_2$: C 69,03; H 6,07; tr : C 69,07; H 5,99.

SM (EI) : 730 (M^+ ; 100); 698 (M^+ -S; 15); 513 (M^+ -PPh₂S; 10); 393 (M^+ -C₅Me₄PPh₂S; 95); 361 (M^+ -C₅Me₄PPh₂S-S; 10).

Synthèse de 4

A une solution orange de **1** (0,1 g; 0,15 mmol) dans 10 mL de benzène, on ajoute 1,5 mL d'eau oxygénée à 23%. Au bout de 10 min d'agitation, un précipité orange apparaît. Il est dissous dans 40 mL de dichlorométhane et lavé par 2 fois 10 mL d'eau distillée. Après séchage sur CaCl_2 , le solvant est évaporé et on recueille une poudre orange qui est recristallisée dans un mélange toluène/hexane. $F > 300^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=O}} = 1\,193\text{ cm}^{-1}$.

Anal calc pour $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{FeO}_2\text{P}_2$: C 72,21; H 6,35; tr : C 71,74; H 6,33.

SM (EI) : 698 (M^+ ; 100); 497 (M^+ -PPh₂O; 10).

Synthèse de 6

A une solution de **1** (0,3 g; 0,45 mmol) dans 40 mL de toluène, on ajoute 0,1 g (1,35 mmol) de sélénium gris et on

agite à température ambiante pendant 12 h. On filtre ensuite pour éliminer le sélénium en excès. Le filtrat rouge-orangé est évaporé à sec et le solide obtenu est recristallisé dans le toluène. On isole de fins cristaux rouges (0,2 g; 54%). $F > 300^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=Se}} = 576\text{ cm}^{-1}$.

Anal calc pour $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{FeP}_2\text{Se}_2$: C 61,18; H 5,38; tr C 61,4; H 5,4.

SM (EI) : 824 (M^+ ; 25); 746 (M^+ -Se; 40); 666 (M^+ -2Se; 70); 561 (M^+ -PPh₂Se; 40); 482 (M^+ -PPh₂Se-Se; 100); 441 (M^+ -C₅Me₄PPh₂Se; 20); 361 (M^+ -C₅Me₄PPh₂Se-Se; 5).

Synthèse de 7

A une solution de 0,05 g (0,07 mmol) du complexe monosoufré dans le toluène, on ajoute un excès de solution d'eau oxygénée (1 mL à 30%). Après 2 h d'agitation à température ambiante, extraction à l'ampoule et évaporation du solvant, on recueille 0,03 g (0,04 mmol; 57%) d'un solide orange. $F > 300^\circ\text{C}$.

IR (CsI) $\nu_{\text{P=O}} = 1\,188\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P=S}} = 648\text{ cm}^{-1}$.

SM (EI) : 714 (M^+ ; 100); 513 (M^+ -PPh₂O; 15); 393 (M^+ -C₅Me₄PPh₂O; 10).

Synthèse de 8a

Une solution de **1** (0,25 g; 0,375 mmol) et de chrome hexacarbonyl (82,6 mg; 0,375 mmol) dans 15 mL de xylène est portée à reflux pendant 18 h. Après élimination du solvant, le résidu marron est dissous dans 20 mL de dichlorométhane puis filtré sur célite. Le filtrat est ensuite concentré et, par ajout d'hexane, il apparaît un précipité jaune qui est isolé par filtration. On obtient après recristallisation dans un mélange dichlorométhane/hexane (1/4) un solide orange (70 mg; 25%). Le spectre de RMN ¹H montre la présence de dichlorométhane dans le solide. $F = 180^\circ\text{C}$ (décomposition).

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 2 003; 1 909; 1 894; 1 875.

SM (FAB) : 831 [(M + H)⁺; 15]; 803 [(M + H)⁺-CO; 15]; 718 [(M⁺)-4CO; 100]; 666 [(M⁺)-Cr(CO)₄; 20].

Anal calc pour $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{CrFeO}_4\text{P}_2$, 0,5CH₂Cl₂ : C 63,97; H 5,20; Cr 5,96; tr : C 64,17; H 5,25; Cr 5,87.

Synthèse de 8b

A une solution orange de **1** (0,44 g; 0,66 mmol) dans 20 mL de xylène, on ajoute une quantité équimolaire de molybdène hexacarbonyl (0,18 g; 0,66 mmol). Après 18 h à reflux, et refroidissement à température ambiante, on fait précipiter le solide jaune orangé par ajout de 45 mL de pentane. Ce solide est isolé, lavé par 10 mL de pentane et recristallisé dans un mélange toluène/hexane (1/1). On obtient 0,16 g (0,18 mmol; 27%) de cristaux jaune-orangé. $F = 170^\circ\text{C}$ (décomposition).

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 2 017; 1 915; 1 906; 1 881.

SM (EI) : 876 (M^+ ; 5); 848 (M^+ -CO; 15); 820 (M^+ -2CO; 20); 792 (M^+ -3CO; 30); 764 (M^+ -4CO; 45); 666 (M^+ -Mo(CO)₄; 100).

Anal calc pour $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{FeMoO}_4\text{P}_2$: C 63,17; H 5,07; Fe 6,38; Mo 10,97; tr : C 63,20; H 5,29; Fe 6,12; Mo 10,94.

Synthèse du tétracarbonyl [1,1'-bis-(diphénylphosphino)octaméthylferrocène-P,P']-tungstène(0) **8c**

Un mélange de **1** (0,23 g; 0,34 mmol) et de tungstène hexacarbonyl (0,24 g; 0,68 mmol) est dissous dans 20 mL de xylène et porté à reflux pendant 18 h. Le solide marron obtenu après élimination du solvant est dissous dans

du dichlorométhane puis filtré sur célite. On recristallise dans un mélange toluène/hexane (1/10) (ou dichlorométhane/hexane (4/25) afin d'obtenir des cristaux convenables pour l'analyse cristallographique) la poudre orangée obtenue après évaporation à sec du filtrat (0,4 g; rendement voisin de 100%). $F = 168^\circ\text{C}$ (décomposition).

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 2 014; 1 910; 1 896; 1 879.

IR (THF) ν_{CO} en cm^{-1} : 2 012; 1 903; 1 894; 1 869.

SM (FAB) : 962 [(M + H)⁺; 100]; 934 [(M + H)⁺-CO; 20]; 905 [(M⁺)-2CO; 25]; 878 [(M + H)⁺-3CO; 20]; 850 [(M + H)⁺-4CO; 25]; 666 [(M)⁺-W(CO)₄; 40].

Anal calc pour $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{O}_4\text{FeW}$: C 57,40; H 4,61; P 6,44; W 19,10; tr : C 56,91; H 4,58; P 6,54; W 19,12.

Synthèse de 9 (Fe-Mn)

Une solution orange de 1 (0,2 g; 0,3 mmol) et de cyclopentadiénylmanganèse tricarbonyle (0,06 g; 0,3 mmol) dans 20 mL de benzène est irradiée sous argon pendant 4 h. On obtient une solution rouge vif. Après évaporation du solvant, on recueille une huile rouge qui est chromatographiée sur colonne de silice (éluant : toluène/hexane 1/1). La première bande éluée est jaune et contient le réactif 1 qui n'a pas réagi. La deuxième bande orange correspond au produit recherché 9. Une troisième bande de couleur rouge vif qui apparaît ensuite renferme des traces de 10. Après évaporation de l'éluant, on obtient un solide orangé (0,07 g; 28%) qui est recristallisé dans un mélange dichlorométhane/hexane (1/10) pour donner de fins cristaux rouges. $F = 230^\circ\text{C}$.

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 1 935; 1 870.

Anal calc pour $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{FeMnO}_2\text{P}_2$: C 69,84; H 5,86; tr : C 68,85; H 5,85.

SM (FAB) : 843 [(M + H)⁺; 10]; 787 [(M + H)⁺-2CO; 10]; 731 [(M)⁺-Mn(CO)₂; 10]; 666 [(M)⁺-MnCp(CO)₂; 20]; 482 [(M + H)⁺-PPh₂-Mn(CO)₂; 15].

Synthèse de 11 et 10 (Fe-Mn)

On irradie pendant 5 h et sous agitation 20 mL de solution benzénique de 1 (0,2 g; 0,3 mmol) et de cyclopentadiénylmanganèse tricarbonyle (0,12 g; 0,6 mmol). La solution rouge vif obtenue est ensuite concentrée au quart, un solide jaune précipite alors. Après filtration, on lave le précipité par 2 fois 5 mL de benzène et on réunit les eaux de lavage avec le filtrat. Le solide est ensuite séché sous vide et conduit à une fine poudre jaune (0,17 g; 70%) correspondant au complexe ponté 11. $F = 160^\circ\text{C}$ (décomposition).

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 1 837.

SM (FAB) : 815 [(M + H)⁺; 10]; 787 [(M + H)⁺-CO; 70]; 732 [(M + H)⁺-MnCO; 20]; 666 [(M)⁺-MnCpCO; 30].

Anal calc pour $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{FeMnOP}_2$: C 70,77; H 6,06; tr : C 70,27; H 6,04.

Filtrat et eaux de lavage sont chromatographiés sur colonne de silice (éluant : toluène/hexane 1/1). La première fraction incolore contient le cymantène en excès. Une deuxième bande apparaît sous forme d'un fin anneau orange et correspond au dérivé 9. Après élution avec un mélange toluène/hexane 8/2, on récupère une fraction rouge vif qui contient le complexe bicoordiné 10. Après recristallisation dans un mélange dichlorométhane/hexane on isole des cristaux rouge vif. Le spectre de RMN ¹H montre la présence dans les cristaux de dichlorométhane. $F = 168^\circ\text{C}$ (décomposition).

IR (CCl_4) ν_{CO} en cm^{-1} : 1 937; 1 873.

SM (FAB) : 1 019 [(M + H)⁺; 10]; 842 [(M)⁺-MnCp(CO)₂; 10]; 786 [(M)⁺-MnCp(CO)₂-2CO; 30]; 666 [(M)⁺-2(MnCp(CO)₂); 55].

Anal calc pour $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{FeMn}_2\text{O}_4\text{P}_2$, 0,5 CH_2Cl_2 : C 63,95; H 5,22; tr : C 63,87; H 5,79.

Remarque : le complexe ponté 11 ne peut être séparé et purifié par chromatographie car il s'adsorbe irréversiblement sur la silice.

Catalyse par transfert de phase

Toutes les expériences de catalyse ont été réalisées comme suit : dans un ballon de 50 mL équipé d'un réfrigérant on ajoute successivement 0,1 g (0,14 mmol) d'oxyde de phosphine 4, 3 mL d'une solution du substrat dans le 1,2-dichlorobenzène et 5 mL de solution aqueuse du réactif (tableau IV). Le mélange est agité vigoureusement et porté à une température de 100°C . Le taux de conversion est évalué par RMN ¹H en comparant les intensités relatives des triplets des protons des groupements R-CH₂X (X = Cl, Br, I, SCN) du substrat et du produit. A la fin de l'expérience les deux phases sont séparées et le catalyseur est récupéré par précipitation de la phase organique avec 100 mL de pentane.

Analyse structurale de 8c

Un monocristal jaune exploitable pour une analyse radio-cristallographique a été obtenu par recristallisation dans un mélange dichlorométhane/hexane et monté sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD4. Les paramètres cristallins ont été calculés et affinés à partir de 25 réflexions sélectionnées par le programme SEARCH de la bibliothèque SDP. Ces paramètres, ainsi que les conditions d'enregistrement, sont rassemblés dans le tableau VI. Après correction de Lorentz-polarisation, les positions des atomes métalliques (W, Fe) ont été localisées à partir de la fonction de Patterson. D'autres atomes non-hydrogène de la molécule organométallique ont été localisés par les synthèses Fourier-différence successives. Après l'affinement isotrope de la molécule organométallique, la carte de densité électronique a montré la présence de plusieurs maxima dans lesquels nous avons placé d'abord les atomes lourds de la molécule CH_2Cl_2 en position générale. La carte suivante de Fourier-différence a montré deux pics assez importants au voisinage d'un centre de symétrie. La distance entre ces deux pics est égale à 1,20 Å, ce qui nous a suggéré d'y placer les atomes de chlore d'une molécule de CH_2Cl_2 . Les valeurs raisonnables des facteurs thermiques isotropes ont été obtenues pour l'occupation statistique de ces sites égale à 0,25. L'atome de carbone correspondant à cette molécule désordonnée n'a pu être localisé. Nous obtenons ainsi une molécule supplémentaire de CH_2Cl_2 pour quatre molécules organométalliques. Les positions des atomes d'hydrogène des groupements phényle (PPh₂) ont été calculées par le programme HYDRO (SDP) et incluses avec les paramètres thermiques isotropes égaux à $1,3x\text{B}_{\text{iso}}$ des atomes de carbone les portant. Les variations de leurs positions ont été contraintes à suivre celle des mêmes atomes de carbone. Dans les calculs finaux, les atomes de carbone des groupements phényle et méthyle ainsi que les atomes de chlore et de carbone de CH_2Cl_2 ont été affinés avec les paramètres isotropes, tandis que les facteurs anisotropes ont été assignés à tous les autres atomes lourds. La carte finale de Fourier-différence montre encore la présence d'un pic assez important (tableau VI) mais il est localisé au voisinage de l'atome de tungstène. Les coordonnées atomiques sont données dans le tableau VII.

Le matériel supplémentaire [23] comprend les coefficients d'agitation thermique anisotropes, les positions des atomes d'hydrogène, les tableaux des distances et des angles interatomiques, les équations des meilleurs plans et les facteurs de structure observés et calculés.

Tableau VI. Données cristallographiques (complexe 8c).

Formule	WFeP ₂ Cl _{2,5} O ₄ C _{47,25} H _{46,5}
masse molaire, (g mol ⁻¹)	1 068,67
crystal, couleur, mm	jaune : 0,45 × 0,40 × 0,30
système cristallin	monoclinique
groupe d'espace	P2 ₁ /c (No 14)
a, (Å)	12,540 (3)
b, (Å)	18,586 (4)
c (Å)	19,643 (9)
β, (°)	92,58 (3)
V, (Å ³)	4 573,8
Z	4
ρ calc, (g cm ⁻³)	1,574
F (000)	2 136
radiation, MoK _α	λ = 0,71013 Å
μ(MoK _α), (cm ⁻¹)	31,710
température, (K)	296 (1)
type de balayage	ω - 2θ
angle de balayage, (° en ω)	0,8 + 0,34 tan θ
θmax, (°)	25
décomposition linéaire (%)	-24; corrigée
nombre de réflexions mesurées	4 387
nombre de réflexions utilisées	2 962, I > 2σ(I)
nombre de variables	347
R(F)	0,047
R _w (F)	0,051
pondération, w = 1/σ ² (F0)	σ(F0) = (σ ² (I) + 0,04I) ^{1/2}
densité résiduelle, (e/Å ³)	1,01/(-0,22)

Tableau VII. Coordonnées atomiques pour le complexe 8c.

Atome	x	y	z	B(Å ²)
W	0,34707 (4)	0,05884 (3)	0,66571 (3)	2,507 (9)
Fe	0,2336 (1)	0,28999 (9)	0,71012 (9)	2,48 (4)
P1	0,1722 (3)	0,1055 (2)	0,7166 (2)	2,45 (7)
P2	0,4385 (3)	0,1831 (2)	0,6489 (2)	2,54 (7)
C1	0,474 (1)	0,018 (1)	0,6422 (7)	4,9 (4)
C2	0,2801 (9)	-0,0376 (7)	0,6599 (7)	2,9 (3)
C3	0,399 (1)	0,0358 (8)	0,7625 (7)	3,9 (3)
C4	0,3076 (9)	0,0616 (8)	0,5649 (6)	3,2 (3)
O1	0,5599 (8)	-0,0142 (7)	0,6299 (6)	5,7 (3)
O2	0,2437 (8)	-0,0947 (6)	0,6545 (6)	6,1 (3)
O3	0,4291 (7)	0,0152 (7)	0,8142 (5)	5,4 (3)
O4	0,2914 (8)	0,0569 (7)	0,5074 (5)	5,4 (2)
C11	0,1587 (9)	0,1991 (7)	0,7404 (6)	2,6 (3)
C12	0,223 (1)	0,2299 (7)	0,7958 (6)	2,7 (3)
C13	0,1849 (1)	0,2999 (7)	0,8091 (7)	3,1 (3)
C14	0,101 (1)	0,3140 (7)	0,7624 (8)	3,5 (3)
C15	0,0815 (9)	0,2538 (7)	0,7201 (6)	2,7 (3)
C121	0,314 (1)	0,1933 (8)	0,8368 (8)	3,9 (3) ^a
C131	0,226 (1)	0,3506 (9)	0,8653 (8)	4,4(3) ^a
C141	0,031 (1)	0,3827 (1)	0,7593 (9)	4,8 (3) ^a
C151	-0,002 (1)	0,2499 (8)	0,6623 (8)	4,0 (3) ^a
C21	0,3641 (9)	0,2676 (7)	0,6579 (6)	2,5 (2)
C22	0,3854 (8)	0,3282 (6)	0,7003 (6)	2,4 (2)
C23	0,308 (1)	0,3821 (8)	0,6808 (7)	3,4 (3)
C24	0,2433 (9)	0,3555 (6)	0,6261 (7)	2,7 (3)
C25	0,2768 (9)	0,2843 (7)	0,6122 (6)	2,8 (3)
C221	0,467 (1)	0,3411 (9)	0,7584 (8)	4,3 (3) ^a
C231	0,302 (1)	0,4585 (8)	0,7103 (8)	4,3 (3) ^a
C241	0,157 (1)	0,3977 (9)	0,5885 (8)	4,7 (3) ^a
C251	0,227 (1)	0,2389 (8)	0,5563 (8)	3,8 (3) ^a
C31	0,1438 (9)	0,0621 (8)	0,7991 (6)	3,1 (2) ^a
C32	0,176 (1)	-0,0083 (7)	0,8128 (7)	3,2 (3) ^a
C33	0,153 (1)	-0,0389 (8)	0,8737 (8)	4,1 (3) ^a
C34	0,098 (1)	-0,00189 (9)	0,9209 (8)	4,2 (3) ^a
C35	0,064 (1)	0,0657 (9)	0,9086 (8)	4,5 (3) ^a
C36	0,087 (1)	0,0991 (8)	0,8486 (7)	3,5 (3) ^a

C41	0,045 (1)	0,0838 (8)	0,6703 (7)	3,5 (3) ^a
C42	0,045 (1)	0,0715 (9)	0,6021 (9)	5,0 (3) ^a
C43	-0,054 (1)	0,058 (1)	0,566 (1)	7,4 (5) ^a
C44	-0,146 (1)	0,060 (1)	0,5990 (9)	5,7 (4) ^a
C45	-0,146 (1)	0,0730 (9)	0,6650 (9)	5,2 (3) ^a
C46	-0,050 (1)	0,0848 (8)	0,6998 (8)	4,2 (3) ^a
C51	0,4875 (9)	0,1954 (7)	0,5628 (7)	2,8 (2) ^a
C52	0,485 (1)	0,2611 (8)	0,5287 (7)	3,6 (3) ^a
C53	0,529 (1)	0,267 (1)	0,4659 (9)	4,9 (3) ^a
C54	0,574 (1)	0,2101 (9)	0,4359 (9)	5,1 (4) ^a
C55	0,578 (1)	0,146 (1)	0,4668 (9)	5,0 (3) ^a
C56	0,536 (1)	0,138 (1)	0,5323 (9)	4,9 (3) ^a
C61	0,5655 (9)	0,1992 (7)	0,6984 (7)	3,0 (3) ^a
C62	0,634 (1)	0,2510 (8)	0,6788 (8)	4,1 (3) ^a
C63	0,728 (1)	0,2655 (9)	0,7177 (8)	4,5 (3) ^a
C64	0,750 (1)	0,2270 (9)	0,7750 (8)	4,6 (3) ^a
C65	0,686 (1)	0,1746 (9)	0,7948 (9)	5,0 (3) ^a
C66	0,591 (1)	0,1597 (8)	0,7562 (7)	3,7 (3) ^a
C70	0,856 (2)	0,226 (2)	0,474 (1)	9,2 (6) ^a
C11	0,9701 (5)	0,2253 (4)	0,4277 (4)	10,2 (2) ^a
C12	0,8232 (6)	0,3162 (5)	0,4913 (5)	12,3 (2) ^a
C13 ^b	0,409 (2)	0,033 (2)	0,008 (2)	10,9 (8) ^a
C14b	0,390 (2)	-0,028 (2)	0,022 (2)	11,7 (8) ^a
CP1 ^c	0,1499	0,2593	0,7656	
CP2	0,3154	0,3235	0,6555	

^a Affinement isotrope. Pour les autres atomes les coefficients d'agitation thermique équivalents sont donnés selon : $(4/3) \times [a^2 \times B(1,1) + b^2 \times B(2,2) + c^2 \times B(3,3) + ab(\cos \gamma) \times B(1,2) + ac(\cos \beta) \times B(1,3) + bc(\cos \alpha) \times B(2,3)]$.

^b Occupation statistique égale à 0,25.

^c CP : barycentres des cycles C11-C15 (CP1) et C21-C25 (CP2).

Remerciements

Nous remercions Mme Gourier Sylviane pour son assistance technique en synthèse organique.

Références

- Kiso Y, Kumada M, Tamao K, Umeno M, *J Organomet Chem* (1973) 50, 297; Hayashi T, Mise T, Fukushima M, Kagotani M, Nagashima N, Hamada Y, Matsumoto A, Kawakami S, Konishi M, Yamamoto K, Kumada M, *Bull Chem Soc Jpn* (1980) 53, 1138; Cullen WR, Kim TJ, Einstein FWB, Jones T, *Organometallics* (1985) 4, 346; Hayashi T, Konishi M, Yokota K, Kumada M, *J Organomet Chem* (1985) 285, 359; Appleton TG, Cullen WR, Evans SV, Kim TJ, Trotter J, *J Organomet Chem* (1985) 279, 5
- Hayashi T, Mise T, Mitachi S, Yamamoto K, Kumada M, *Tetrahedron Lett* (1976) 1133; Hayashi T, Katsumura A, Konishi M, Kumada M, *Tetrahedron Lett* (1979) 425; Hayashi T, Konishi M, Fukushima M, Mise T, Kagotani M, Tajika M, Kumada M, *J Am Chem Soc* (1982) 104, 180; Ito Y, Sawamura M, Hahashi T, *J Am Chem Soc* (1986) 108, 6405; Cullen WR, Evans SV, Han NF, Trotter J, *Inorg Chem* (1987) 26, 514; Hayashi T, Yamamoto A, Ito Y, Nishioka E, Miura H, Yanagi K, *J Am Chem Soc* (1989) 111, 6301; Hayashi T, Yamamoto A, Hojo M, Ito Y, *J Chem Soc, Chem Commun* (1989) 495; Togni A, Blumer RE, Pregosin PS, *Helv Chim Acta* (1991) 74, 1533; Sawamura M, Nagata H, Sakamoto H, Ito Y, *J Am Chem Soc* (1992) 114, 2586
- Hayashi T, Konishi M, Kumada M, *Tetrahedron Lett* (1979) 1871; Unruh JD, Christenson JR, *J Mol Catal* (1982) 14, 19; Hayashi T, Konishi M, Kobori Y, Kumada M, Higuchi T, Hirotsu K, *J Am Chem Soc* (1984) 106, 158; Tani K, Yamagata T, Akutagawa S, Kumobayashi H, Taketomi T, Takaya H, Miyashita A,

- Noyori R, Otsuka SJ, *J Am Chem Soc* (1984) 106, 5208; Fiandanese V, Miccoli G, Naso F, Ronzini L, *J Organomet Chem* (1986) 312, 343; Kalck P, Randrianalimanana C, Ridmy M, Thorez A, *New J Chem* (1988) 12, 679; Brown JM, Cooley NA, Price DW, *J Chem Soc, Chem Commun* (1989) 458; Miyaura N, Ishiyama T, Sasaki H, Ishikawa M, Sato M, Suzuki A, *J Am Chem Soc* (1989) 111, 314; Brown JM, Cooley NA, *Organometallics* (1990) 9, 353; Kim TJ, Kwon KH, Kwon SC, Baeg JO, Shim SC, Lee DH, *J Organomet Chem* (1990) 389, 205
- 4 Longato B, Pilloni G, Bonora GM, Corain B, *J Chem Soc, Chem Commun* (1986) 1478; Scarcia V, Furlani A, Longato B, Corain B, Pilloni G, *Inorg Chim Acta* (1988) 153, 67; Longato B, Pilloni G, Valle G, Corain B, *Inorg Chem* (1988) 27, 956; Hill DT, Girard GR, McCabe FL, Johnson RK, Stupik PD, Zhang JH, Reiff WM, Eggleston DS, *Inorg Chem* (1989) 28, 3529; Pilloni G, Graziani R, Longato B, Corain B, *Inorg Chim Acta* (1991) 190, 165; Bandoli G, Trovo G, Dolmella A, Longato B, *Inorg Chem* (1992) 31, 45
 - 5 Mann KR, Morisson WH, Hendrickson DN, *Inorg Chem* (1974) 13, 1180; Baker PK, Fraser SG, Harding P, *Inorg Chim Acta* (1986) 116, L5; Onaka S, *Bull Chem Soc Jpn* (1986) 59, 2359; Clemente DA, Pilloni G, Corain B, Longato B, Tiripicchio-Camellini M, *Inorg Chim Acta* (1986) 115, L9; Hor TSA, Phang LT, *J Organomet Chem* (1989) 373, 319; Onaka S, Mizuno A, Takagi S, *Chem Lett* (1989) 2037; Bandini AL, Banditelli G, Cinelli MA, Sanna G, Minghetti G, Demartin F, Manassero M, *Inorg Chem* (1989) 28, 404; Corain B, Longato B, Favero G, Ajo D, Pilloni G, Russo U, Kreissl FR, *Inorg Chim Acta* (1989) 157, 259; Miller TM, Ahmed KJ, Wrighton MS, *Inorg Chem* (1989) 28, 2347; Hor TSA, Phang LT, Liu LK, Wen YS, *J Organomet Chem* (1990) 397, 29; Housecroft CE, Owen SM, Raithby PR, Shaykh BAM, *Organometallics* (1990) 9, 1617; Casellato U, Corain B, Graziani R, Longato B, Pilloni G, *Inorg Chem* (1990) 29, 1193; Chacon ST, Cullen WR, Bruce MI, Shawkataly OB, Einstein FWB, Jones RH, Willis AC, *Can J Chem* (1990) 68, 2001; Longato B, Pilloni G, Graziani R, Casellato U, *J Organomet Chem* (1991) 407, 369; Hor TSA, Neo SP, Tan CS, Mak TCW, Leung KWP, Wang RJ, *Inorg Chem* (1992) 31, 4510; Phang LT, Au-Yeung SCF, Hor TSA, Khoo SB, Zhou ZY, Mak TCW, *J Chem Soc, Dalton Trans* (1993) 165; Sato M, Sekino M, *J Organomet Chem* (1993) 444, 185; Watson WH, Nagl A, Hwang S, Richmond MG, *J Organomet Chem* (1993) 445, 163; Sato M, Shigeta H, Sekino M, Akabori S, *J Organomet Chem* (1993) 458, 199
 - 6 Rudie AW, Lichtenberg DW, Katcher ML, Davison A, *Inorg Chem* (1978) 17, 2859; Hor TSA, Phang LT, *J Organomet Chem* (1990) 381, 121; Hor TSA, Phang LT, *J Organomet Chem* (1990) 390, 345; Kim TJ, Kwon SC, Kim YH, Heo NH, Teeter MM, Yamano A, *J Organomet Chem* (1991) 426, 71; Onaka S, Moriya T, Takagi S, Mizuno A, Furuta H, *Bull Chem Soc Jpn* (1992) 65, 1415
 - 7 Butler IR, Cullen WR, Kim TJ, Rettig SJ, Trotter J, *Organometallics* (1985) 4, 972; Adachi M, Kita M, Kashiwabara K, Fujita J, Iitaka N, Kurachi S, Ohba S, Jin D, *Bull Chem Soc Jpn* (1992) 65, 2037
 - 8 Brown RA, Houlton A, Roberts RMG, Silver J, Frampton CS, *Polyhedron* (1992) 20, 261; Butler IR, Hobson LJ, Macan SME, Williams DJ, *Polyhedron* (1993) 12, 1901; Ahmet MT, Brown RA, Roberts RMG, Miller JR, Silver J, Houlton A, *Acta Crystallogr* (1993) C49, 1616
 - 9 Kohl FX, Jutzi P, *J Organomet Chem* (1983) 243, 119; Fendrick CM, Schertz LD, Day VW, Marks TJ, *Organometallics* (1988) 7, 1828; Szymoniak J, Besançon J, Dormond A, Moïse C, *J Org Chem* (1990) 55, 1429
 - 10 Trouvé G, Broussier R, Gautheron B, Kubicki MM, *Acta Crystallogr* (1991) C47, 1966
 - 11 Bishop JJ, Davison A, Katcher ML, Lichtenberg DW, Merrill RE, Smart JC, *J Organomet Chem* (1971) 27, 241; Pilloni G, Longato B, Corain B, *J Organomet Chem* (1991) 420, 57; Hor TSA, Chan HSO, Tan KL, Phang LT, Yan YK, Liu LK, Wen YS, *Polyhedron* (1991) 10, 2437
 - 12 Rabinowitz R, Marcus R, *J Am Chem Soc* (1962) 84, 1313
 - 13 Brown DH, Cross RJ, Keat R, *J Chem Soc, Dalton Trans* (1980) 871
 - 14 Abel EW, Orrell KG, Osborne AG, Sik V, *J Organomet Chem* (1991) 411, 239
 - 15 par ex $C_5Me_3(PPh_2)_2Li$, RMN 1H , THF d^8 , s, 2H (1,64 ppm); s, 1H (1,96 ppm). Broussier R, Ninoreille S, travail en cours
 - 16 Braterman PS, Milne DW, Randall EW, Rosenberg E, *J Chem Soc Dalton* (1973) 1027; Redfield DA, Cary LW, Nelson JH, *Inorg Chem* (1975) 14, 50; Verstuyft AW, Nelson JH, Cary LW, *Inorg Chem* (1976) 15, 732; Seyferth D, Withers HP, *Organometallics* (1982) 1, 1275; Platzer N, Dardoise F, Bergeret W, Gautier JC, Raynal S, *Phosphorus and Sulfur* (1986) 27, 275; Houlton A, Bishop PT, Roberts RMG, Silver J, Heberhold M, *J Organomet Chem* (1989) 364, 381; Elschenbroich C, Sebbach J, Metz B, Heikenfeld G, *J Organomet Chem* (1992) 426, 173; Peresa SD, Shaw BL, Thorton-Pett M, Vessey JD, *Inorg Chim Acta* (1993) 207, 175
 - 17 Seiler P, Dunitz JD, *Acta Crystallogr* (1979) B35, 1086; Takusagawa F, Koetzle TF, *Acta Crystallogr* (1979) B35, 1074; Struchkov Yut, Andrianov VG, Salnikova TN, Lyatifov IR, Materikova RB, *J Organomet Chem* (1978) 145, 213; Freyberg DP, Robbins JL, Raymond KN, Smart JC, *J Am Chem Soc* (1979) 101, 892; Castellato U, Ajo D, Valle G, Corain B, Longato B, Graziani R, *J Crystallogr Spectrosc Res* (1988) 18, 583
 - 18 Powell J, Couture C, Gregg MR, Sawyer JF, *Inorg Chem* (1989) 28, 3437 et références citées
 - 19 Shyu SG, Calligaris M, Nardin G, Wojcicki A, *J Am Chem Soc* (1987) 109, 3617
 - 20 Targos TS, Rosen RP, Whittle RR, Geoffroy GL, *Inorg Chem* (1985) 24, 1375
 - 21 Kondo S, Furukawa K, Tsuda K, *J Polym Sci, Part A* (1992) 30, 1503
 - 22 Landini D, Montanari F, Pirisi FM, *J Chem Soc, Chem Commun* (1974) 879
 - 23 Le matériel supplémentaire a été déposé à la British Library à Boston Spa, Wetherby, comme matériel supplémentaire n° SUP 90367 (24 pages) et peut être obtenu en faisant la demande au Document Supply Center (ne pas oublier de rappeler le n° SUP correspondant)