

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE CONSTANTINE  
INSTITUT DE CHIMIE

BEN  
2881

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de MAGISTER

en CHIMIE

option : CRISTALLOGRAPHIE

par

ABDELAZIZ BENNOUNA

THÈME

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE COMPLEXES  
ORGANOMÉTALLIQUES DU TUNGSTENE ET DU RHÉNIUM  
À INTÉRÊT BIOLOGIQUE

soutenue le : / /1996

devant le jury:

Président :	A. GUEHRIA LAIDOUDI	Prof. Univ. USTHB ALGER
RAPPORTEUR :	A. MOUSSER	Prof. Univ. CONSTANTINE
Examinateurs :	A.BENMOUSSA N. BENALI CHERIF H. MERAZIG	M. C. Univ. ANNABA M. C. Univ. CONSTANTINE C. C. Univ. CONSTANTINE

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE CONSTANTINE  
INSTITUT DE CHIMIE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de MAGISTER

en CHIMIE

option : CRISTALLOGRAPHIE

par

ABDELAZIZ BENNOUNA

THÈME

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE COMPLEXES  
ORGANOMÉTALLIQUES DU TUNGSTENE ET DU RHÉNIUM  
À INTÉRÊT BIOLOGIQUE

soutenue le : / /1996

devant le jury:

Président :	A. GUEHRIA LAIDOUDI	Prof. Univ. USTHB ALGER
RAPPORTEUR :	A. MOUSSER	Prof. Univ. CONSTANTINE
Examinateurs :	A.BENMOUSSA N. BENALI CHERIF H. MERAZIG	M. C. Univ. ANNABA M. C. Univ. CONSTANTINE C. C. Univ. CONSTANTINE

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'institut de Chimie de l'Université de Constantine, sous la direction du Professeur A. MOUSSER à qui je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances.

Je tiens à remercier le Professeur G. JAOUEN, mademoiselle M. SALMAIN Chargée de recherche au CNRS et Monsieur A. GORFTI du laboratoire de chimie des organométallique de l'Ecole Natinale Supérieure de Chimie de Paris, pour la fourniture des cristaux et leur bonne collaboration.

Mes remerciements vont également à madame A. GUEHRIA, Professeur à l'USTHB, Alger, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur A. BENMOUSSA, Maître de Conférences à l'Université de Annaba, pour la participation à mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs N. BENALI CHERIF et H. MERAZIG, Maître de conférence à l'Université de Constantine et chargé de cours à l'Université de Constantine qui n'ont pas cessé de m'aider dans mes recherches avec une constante sollicitude, je les remercie d'avoir accepté de juger ce travail et d'être parmi les examinateurs, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de cristallographie et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

En fin j'adresse ici toutes mes amitiés a mes collègues du laboratoire (particulièrement la première promotion de post gradués en chimie des matériaux 1992).

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
PREMIERE PARTIE.	
TRAITEMENT DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES, RESOLUTION ET AFFINEMT DE LA STRUCTURE	
CHAPITRE I TRAITEMENT DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....2	
1- Correction de polarisation.....	2
2- Correction de lorentz.....	4
3- Correction de température.....	5
3-1 Approximation de Deby-Waller.....	5
3-2) Méthode de Wilson.....	6
4- Correction d'absorption.....	7
5- Correction d'extinction.....	8
5-1 extinction primaire.....	9
5-2) extinction secondaire.....	9
6- Application.....	10
CHAPITRE II RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....13	
1- La méthode des moindres carrées.....	13
2- Facteurs de fiabilité.....	14
3- L'estimée de la variance.....	15
DEUXIEME PARTIE	
SYNTHESE ET STRUCTURE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES	
INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I	
ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE .	
( $\eta^5$ -CARBOXYCYCLOPENTADIENYLE)TRICARBONYLMETHYLTUNGSTENE <b>1</b> .....	18
I-INTRODUCTION.....	18
II-SYNTHESE DU COMPLEXE <b>1</b> .....	20
III-MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION.....	21
IV-STRUCTURE DU COMPLEXE <b>1</b> .....	21
V-DISCUSSION.....	22

## CHAPITRE II

### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ - CARBOXYCYCLOPENTADIENYLE)IODOTRICARBONYLTUNGSTENE 2...29

I-INTRODUCTION.....	29
II-SYNTHESE DU COMPLEXE .....	29
III-MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION .DU COMPLEXE ...	29
IV-STRUCTURE DU COMPLEXE <u>2</u> .....	30
V-DISCUSSION.....	30

## CHAPITRE III

### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -N-SUCCINIMIDYL CARBOXYCYCLOPENTADIENYL) TRICARBONYLMETHYL TUNGSTENE 3.....37

I-INTRODUCTION.....	37
II-SYNTHESE DU COMPLEXE <u>3</u> .....	37
III-MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION .DU COMPLEXE <u>3</u> ..	37
IV-STRUCTURE DU COMPLEXE <u>3</u> .....	38
V-DISCUSSION.....	38

## CHAPITRE IV

### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -N-SUCCINIMIDYL CARBOXYCYCLOPENTADIENYL) IODOTRICARBONYLTUNGSTENE 4.....50

I-INTRODUCTION.....	50
II-SYNTHESE DU COMPLEXE <u>4</u> .....	50
III-MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION .DU COMPLEXE <u>4</u> ..	51
IV-STRUCTURE DU COMPLEXE <u>4</u> .....	51
V-DISCUSSION.....	51

## CHPITRE V

### REACTIVITE DES ESTERS ORGANOMETALLIQUES DE N-SUCCINIMIDYLE 5, 6 ET 7.....63

I-INTRODUTION.....	63
II-SYNTHESE DES COMPLEXES <u>5</u> , <u>6</u> et <u>7</u> .....	63
III-MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION.....	64
IV-STRUCTURE DES COMPLEXES <u>5</u> , <u>6</u> et <u>7</u> .....	65
V-DISCUSSION DES STRUCTURES.....	65
V-1 Discussion de la structure du complexe <u>5</u> .....	65
V-2 Discussion de la structure du complexe <u>6</u> .....	72
V-3 Discussion de la structure du complexe <u>7</u> .....	78

### CONCLUSION .....

### BIBLIOGRAPHIE.....86

### ANNEXE.....89

## **INTRODUCTION GENERALE :**

Une des techniques actuellement développée consiste en l'introduction d'espèces organométalliques sur des protéines par couplage covalent au niveau des sites spécifiques [1,2].

La résolution de la structure tridimensionnelle par radio cristallographie de substances biologiques est limitée à cause de la difficulté d'obtention de cristaux diffractants [3]. L'adjonction d'entités organométalliques a pour effet de faciliter leur cristallisation [4], d'où l'intérêt du couplage de telles entités. En outre l'introduction des atomes lourds dans des cristaux de protéines ne crée pas de modification morphologiques [5].

Les marqueurs organométalliques qui constituent après leur couplage la sonde, peuvent être aisément détectés par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) et doser par la CMIA, (carbonyle metalloimmunoassay) [6,7] , avec de très bonnes sensibilités en raison du signaux spécifiques associés aux ligands carbonyles liés au métal dans la région 1800-2200 cm<sup>-1</sup>.

Parmi les marqueurs on trouve les esters organométalliques de N-succinimidyle. Ce type de réactifs est souvent utilisé pour la modification des groupes aminés des protéines et en synthèses peptidiques [9,10].

Ces réactifs sont choisis à cause de leur vitesse rapide, sélectivité par rapport aux amines primaires et leur stabilité et adaptation au méthodes d'analyses [11].

Dans ce but les ester NS à base de W et du Re ont été préparés et leur réactivité avec les amine primaires a été testée.

Le présent travail est consacré à l'étude cristallographique des complexes du tungstène et du Rhénium et comprend 2 parties. Dans la premier partie nous présentons une approche théorique des traitement des données cristallographiques et de la résolution et affinement des structures. Les structures cristallines des complexes étudiés sont présentés dans la deuxième partie.

## **PREMIERE PARTIE**

**traitement des données  
cristallographiques, résolution et  
affinement de la structure**

La détermination d'une structure cristalline aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

## CHAPITRE:I

### TRAITEMENT DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les intensités diffractées sont enregistrées sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS CAD4 en utilisant une radiation MoK $\alpha$ . Le résultat de l'enregistrement [paramètres de la maille, matrice d'orientation et les intensités mesurées pour chaque réflexion (hkl)] sont stockées dans le fichier CAD4.DAT.

Les intensités diffractées constituent la matière brute de laquelle dérive la structure cristalline. En effet elles sont liées aux facteurs de structure observés par la relation :

$$I_{hkl} \propto |F_{obs\ hkl}|^2$$

Au niveau expérimental les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal. La correction de ces intensités est d'une importance capitale dans la détermination des structures cristallines.

#### 1 - Correction de polarisation :

L'intensité d'un rayonnement X diffracté par la matière est inférieure à celle du rayonnement X incident par suite de la polarisation partielle de ce dernier. Soit le rayon X incident qui arrive sur un électron de masse m et de charge e.(figure 1).

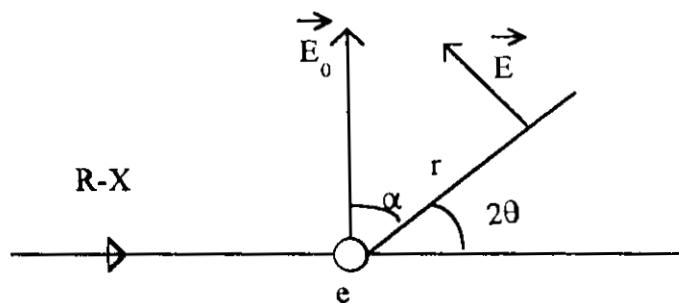


Figure 1

On écrit le module du champ électrique à une distance r et qui a une accélération  $\gamma$  :

$$E = \frac{\gamma \cdot e}{r \cdot c^2} \cdot \sin \alpha \quad (1)$$

C'est la formule de Thomson où :

c : vitesse de la lumière.

d'autre part on a :  $\vec{E}_0 \cdot e = m \cdot \vec{\gamma} \Rightarrow \vec{\gamma} = \frac{\vec{E}_0}{m} \cdot e$

et d'après (1) il vient :  $E = \frac{E_0 \cdot e^2}{m \cdot r \cdot c^2} \cdot \sin \alpha$

où :  $E = E_0 \cdot K_r \cos 2\theta$  avec  $K_r = \frac{e^2}{r \cdot m \cdot c^2}$  et  $\sin \alpha = \cos 2\theta$

Sachant que  $I \propto |E|^2$  donc:  $I = I_0 k^2 \cos^2 2\theta$ . Cette équation est relative à un rayonnement X non polarisé. Dans le cas contraire on doit considérer les deux composantes du champ électrique [14].

$E \perp$  (perpendiculaire au plan de réflexion) et  
 $E_{||}$  (parallèle au plan de réflexion) (figure 2)

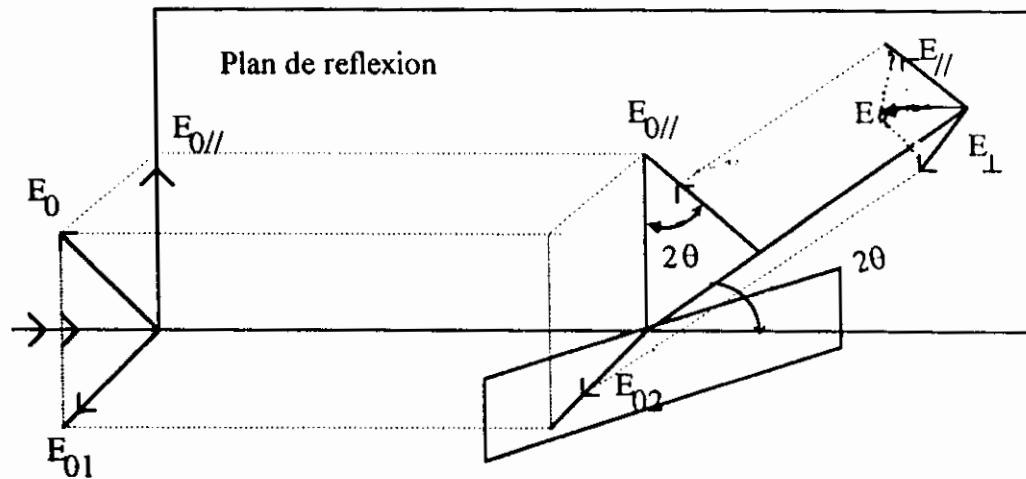


Figure -2-

Le module de  $E_{0//}$  et  $E_{0\perp}$  est le même :

$$E_{0//} = E_{0\perp} = E_0 \sqrt{\frac{1}{2}}$$

donc :  $I = I_0 / 2$

$E_{0\perp}$  est une constante indépendante de  $2\theta$ , alors les équations de  $E_{||}$  et  $E_{\perp}$  seront comme suit:

$$\begin{cases} E_{||} = E_{0//} \cos 2\theta \\ E_{\perp} = E_{0\perp} \cdot kr \end{cases}$$

Et avec les intensités on aura :

$$\begin{cases} I_{||} = E_{0//}^2 kr^2 \cos^2 2\theta \\ I_{\perp} = E_{0\perp}^2 kr^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} I_{||} = I_{0//} kr^2 \cos^2 2\theta \\ I_{\perp} = I_{0\perp} kr^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} I_{||} = (I_0 / 2) kr^2 \cos^2 2\theta \\ I_{\perp} = (I_0 / 2) kr^2 \end{cases}$$

L'intensité totale est :  $I = I_{||} + I_{\perp}$

$$I = kr^2 I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad \text{Où} \quad P = \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

est le facteur de polarisation.

Ainsi et comme le rayonnement diffracté est polarisé, les modules de  $E_{||}$  et  $E_{\perp}$  sont différents. L'intensité mesurée est  $P$  fois l'intensité réelle.

## 2 - Correction de Lorentz :

Le noeud hkl met un certain temps  $t$  pour traverser la sphère d'Ewald. Ce dernier dépend de la position du Noeud par rapport à la sphère.

La correction de Lorentz consiste à amener tous les Noeuds hkl à un même temps de traversée de la sphère d'Ewald..

Le noeud P (figure 3) tourne avec une vitesse angulaire  $\omega$  autour de l'axe Z'Z. On peut décomposer la vitesse en deux composantes l'une suivant CP et l'autre suivant CnP on écrit:

$$\text{La vitesse suivant CnP} = \omega \xi \sin \delta$$

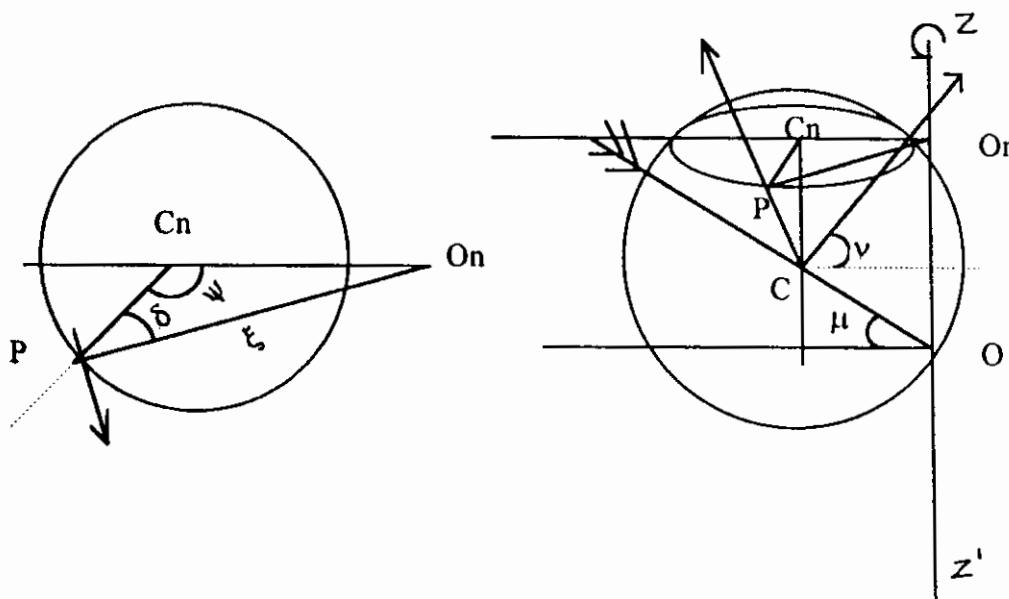
$$\text{La vitesse suivant CP} = V = \omega \xi \sin \delta \cos \nu$$

Dans le triangle OnCnP :  $\xi / \sin \psi = CnOn / \sin \delta = CO \cdot \cos \mu / \sin \delta$   
donc :  $\sin \delta = \cos \mu \sin \psi / \xi$

On aura donc :  $V = \omega \cos \mu \cos \nu \sin \psi$  or  $L = \omega / v$

donc  $L^{-1} = \cos \mu \cos \nu \sin \psi$

$L$  est le facteur de Lorentz qui s'écrit sous la forme :  $L = 1 / \sin 2\theta$ . Pour les méthodes équatoriales on a :  $\nu = \mu = 0$  et  $\psi = 2\theta$  :



**Figure 3**

Dans la pratique, on utilise un facteur dit de Lorentz -polarisation ( $L_p$ ) qui a pour expression :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

**Formule (a)**

Si on utilise un monochromateur le faisceau direct va être lui même partiellement polarisé et le facteur de polarisation fait apparaître l'angle de Bragg pour le monochromateur ( $\theta_m$ ) en plus de celle du cristal ( $\theta_c$ ). L'expression de  $L_p$  s'écrira comme suit :

$$L_p = \left[ \text{perf} \times \frac{(\cos^2 \theta_m + \cos^2 \theta_c)}{(1 + \cos^2 2\theta_m)} + (1 - \text{perf}) \times \frac{(\cos 2\theta_m + \cos^2 \theta_c)}{(1 + \cos 2\theta_m)} \right] \times \frac{1}{\sin 2\theta_c}$$

### Formule (b)

### **3 - Correction de température :**

En raison de l'agitation thermique, chaque atome est animé d'un mouvement vibratoire autour de sa position d'équilibre. L'amplitude de la vibration croît avec la température et fait que la répartition des électrons décrivent soit une sphère (milieu isotrope) soit un ellipsoïde (milieu anisotrope) dont les volumes sont supérieurs à celui de l'atome au repos. Ceci se traduit par une variation (diminution) des facteurs de diffusion atomique avec l'angle de diffraction. A fin de prévoir la variation du facteur de diffusion avec la température, deux approximations sont envisagées: l'approximation de Debye Waller et la méthode de Wilson.

#### **3-1 Approximation de Debye-Waller :**

On considère que chaque atome occupe une sphère et vibre indépendamment des autres.

Soit  $f_0$  le facteur de diffusion de l'atome au repos et  $B$  le facteur d'agitation thermique isotrope. A une valeur donnée de  $(\sin \theta)/\lambda$  le facteur de diffusion devient :

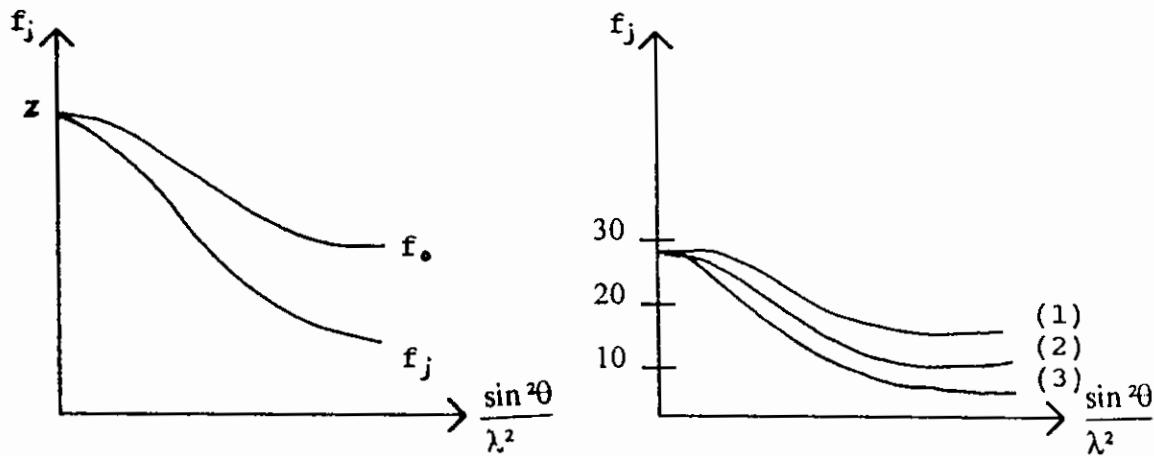
$$f = f_0 \exp(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

Le facteur d'agitation thermique  $B$  est un facteur toujours positif ( $B > 0$ ) et qui peut être exprimé en fonction de l'écart quadratique moyen de l'atome agité suivant une direction normale au plan réflecteur. [13,15]

$$B = 8\pi^2 \bar{\mu}$$

Dans la réalité la densité électronique est répartie dans un volume ellipsoïdal, c'est pourquoi on introduit toujours un facteur d'agitation anisotrope; c'est à dire le facteur d'agitation thermique varie avec l'état de liaison de l'atome.

La figure 4 montre l'effet du facteur température sur  $f_j$ .



exemple pour le cuivre:  
(1):  $B = 0 \text{ \AA}^2$  atome au repos  
(2)  $B = 0.6 \text{ \AA}^2, T = 20^\circ\text{C}$   
(3)  $B = 2.5 \text{ \AA}^2, T = 1000^\circ\text{C}$

**Figure 4**

et en tenant compte de l'anisotropie du milieu on remplace le terme

$$\exp(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$$

Par l'expression :

$$\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^*{}^2 + u_{22}k^2b^*{}^2 + u_{33}l^2c^*{}^2 + 2u_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2u_{23}klb^*c^*\cos\alpha^* + u_{13}hla^*c^*\cos\beta^*)]$$

### 3-2 Méthode de Wilson :

Cette méthode consiste à ramener les intensités observées d'une échelle arbitraire à une échelle absolue et permet de déterminer le facteur d'agitation thermique isotrope B et le facteur d'échelle K.

On a d'une part :

$$|F|^2 = |F_{\text{obs}}|^2 / K$$

Et d'autre part :

$$|F|^2 = F \cdot \bar{F} = \left[ \sum_{r=1}^N f_r \exp 2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right] \times \left[ \sum_{s=1}^N f_s \exp -2\pi i (hx_s + ky_s + lz_s) \right]$$

$$|F|^2 = \sum_{r=1}^N f_r^2 (r=s) + \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N f_r f_s \exp 2\pi i [h(x_r - x_s) + k(y_r - y_s) + l(z_r - z_s)]$$

on a alors  $|F|^2 = A + B$  avec :

$$A = \sum_{r=1}^N f_r^2 \text{ et } B = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N f_r f_s \exp 2\pi i [h(x_r - x_s) + k(y_r - y_s) + l(z_r - z_s)]$$

Si on effectue la moyenne  $\overline{|F_o|^2}$  et comme le terme B (est la somme de termes positifs et négatifs) peut être négligé devant le terme A on aura :

$$|F|^2 = \sum_{r=1}^N f_r^2$$

et en introduisant les Fobs on aura :

$$|F_{\text{obs}}|^2 = K \sum_{r=1}^N f_r^2$$

$$\text{Par suite : } \overline{\sum_{r=1}^N f_r^2} = \overline{\sum_{r=1}^N f_{\text{or}}^2} \exp - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$\Rightarrow \frac{|F_{\text{obs}}|^2}{\sum_{r=1}^N f_{\text{or}}^2} = K \exp - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

L'équation  $\text{Log}\left(\frac{|F_{\text{obs}}|^2}{\sum_{r=1}^N f_{\text{or}}^2}\right) = \text{Log}K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  est une droite de pente

$-2B$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Log}K$  figure 5

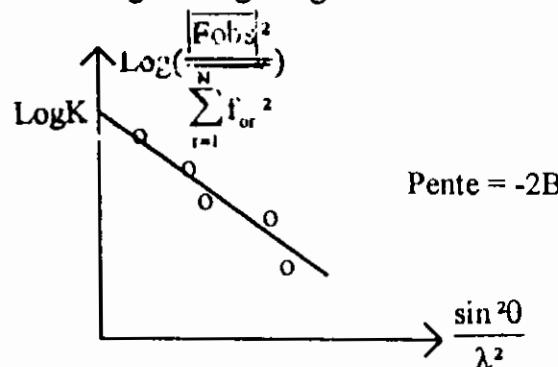


Figure 5

#### 4 - Correction d'absorption :

Quand le rayonnement X traverse un cristal, une partie de ce rayonnement est absorbée et se traduit par une diminution de son intensité. L'intensité diffusée est donnée par la formule de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp - \mu L$$

où  $\mu$  : le coefficient d'absorption linéaire et  $L$  est l'épaisseur traversée par le rayonnement. Le coefficient d'absorption peut être exprimé en fonction de la densité et de la composition.

$$\mu = d \sum p \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\lambda}$$

$d$  = Densité

$p$  = Composition en % pour chaque élément.

$(\mu/\rho)\lambda$  = Coefficient d'absorption massique de chaque élément à la longueur d'onde considérée.

L'épaisseur  $L$  admet deux composantes (figure 6), l'une  $l_1$  avant diffraction par l'élément de volume  $dV$  du cristal et l'autre  $l_2$  après diffraction.

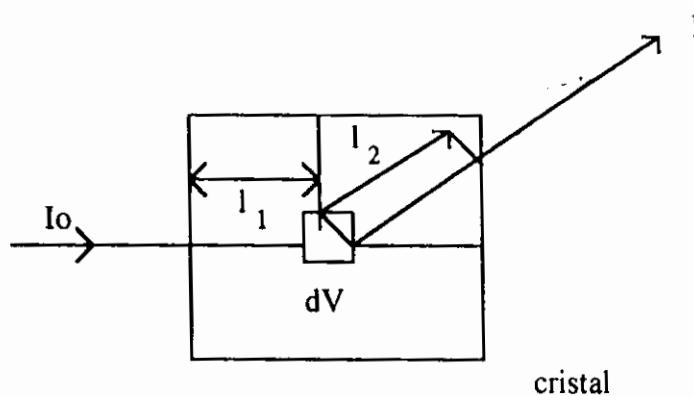


Figure 6

Pour l'ensemble du cristal on intègre sur son volume (qui doit baigner entièrement dans les rayons X). Le rapport des intensités diffractées, avec et sans absorption est:

$$T = \frac{\int_V \alpha I_0 e^{-\mu(l_1+l_2)} dV}{\int_V \alpha I_0 dV} = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(l_1+l_2)} dV$$

est appelé facteur de transmission et tient compte de la fraction d'intensité transmise par le cristal. La correction d'absorption consiste à diviser l'intensité mesurée par  $T$ . En effet l'intensité mesurée dans ce cas est toujours inférieure à l'intensité réelle. Il existe plusieurs méthodes de détermination du facteur  $T$  et cela en fonction de la géométrie du cristal (correction, cylindrique, sphérique, etc.)

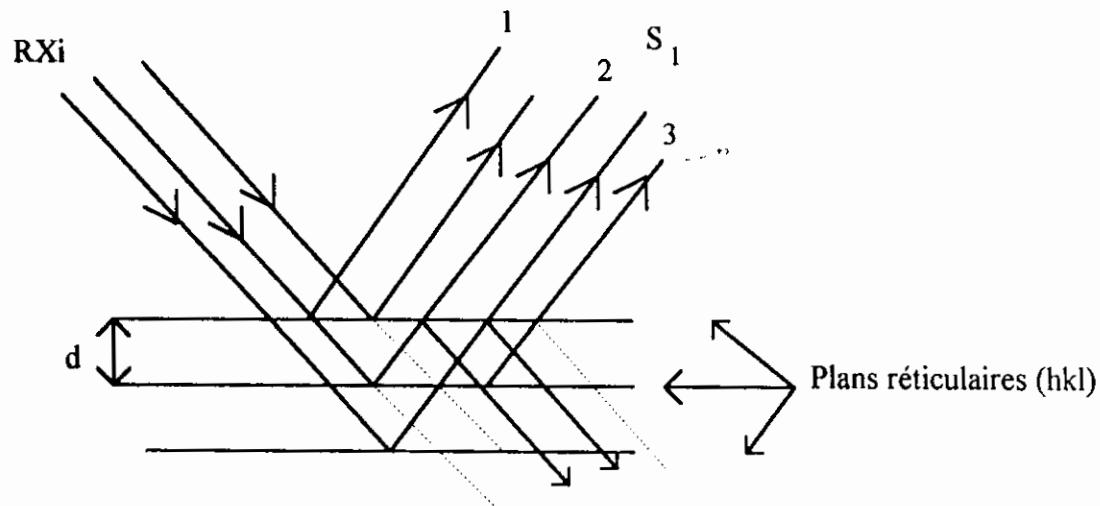
### 5 - Correction d'extinction :

Il existe deux types d'extinction : extinction primaire et extinction secondaire. Leur effet se traduit par une diminution de l'intensité diffractée par le cristal.

### 5 - 1 Extinction primaire :

Les réflexions multiples à travers les différents plans réticulaires d'une même famille (figure 7) font que les rayons 1 et 3 peuvent être en opposition de phase. Ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffractée dans la direction d'observation  $S_1$ .

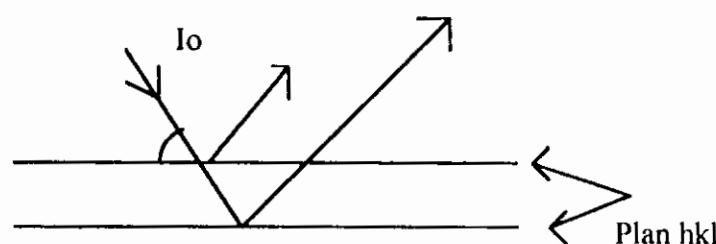
En général la réflexion d'ordre  $n$  se trouve en opposition de phase avec la réflexion d'ordre  $n + 2$ . Ce type d'extinction est souvent négligé.



**Figure 7**

### 5-2 Extinction secondaire :

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de  $(\sin\theta)/\lambda$  où les intensités sont fortes (figure 8).



**Figure 8**

Les premiers plans d'une famille diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs par suite du phénomène d'absorption (déjà vu précédemment) et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire). L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire. L'expression liant l'intensité observée à l'intensité calculée est la suivante :

$$I_o = I_c \exp - 2gI_c$$

$g$  = Coefficient d'extinction secondaire.

En faisant une approximation de la série de Taylor on aura :

$$I_c/I_0 = 1 + 2gI_c$$

Donc  $F_c = F_o (1+gI_c)$

**Remarque :** Ce coefficient n'est considéré qu'en fin de la résolution de la structure.

#### **6- Application :**

Après l'enregistrement des intensités à l'aide d'un diffractomètre automatique. Ces dernières sont stockées dans un fichier appelé CAD4.DAT. Le programme BEGIN utilise ce fichier pour le calcul de l'intensité brute  $I_{raw}$  de chaque réflexion à l'aide de la formule suivante :

$$I_{raw} = \frac{A \cdot (C - R \cdot B)}{NPI}$$

Où A : Coefficient d'atténuation (ATN)

ATN dépend du filtre et est égal à 15.61 pour le Zirconium.

C : Nombre de coup par seconde.

R : Le rapport du temps de balayage (souvent pris égal à 2) .

B : C'est la somme des bruits du fond ( à droite (B1) et à gauche (B2)) .  $B = B_1 + B_2$

NPI : prés scan/scan.

Une fois  $I_{raw}$  est calculée, on peut calculer le facteur de structure observé ( $F_{obs}$ ) par la formule suivante :

$$F_{obs} = \sqrt{\frac{I_{raw}}{L_p}}$$

$L_p$  est le facteur de Lorentz-Polarisation et qui peut être calculer à l'aide des deux formules (a) ou (b) selon la présence ou l'absence du monochromateur. L'écart type sur le facteur de structure observé est calculé par la formule suivante :

$$\sigma F_{obs} = \sqrt{F_{obs}^2 + \sigma I} - F_{obs}$$

où  $\sigma I$  est : L'écart type sur l'intensité est :

$$\sigma I = \frac{A \cdot \sqrt{c^2 + R^2 B}}{NPI \cdot L_p}$$

Le programme Begin crée un fichier appelé REFL.FOA et qui regroupe tous les résultats du calcul de  $F_{obs}$ ,  $L_p$ ,  $S_{NL}$  et  $\sigma F_{obs}$

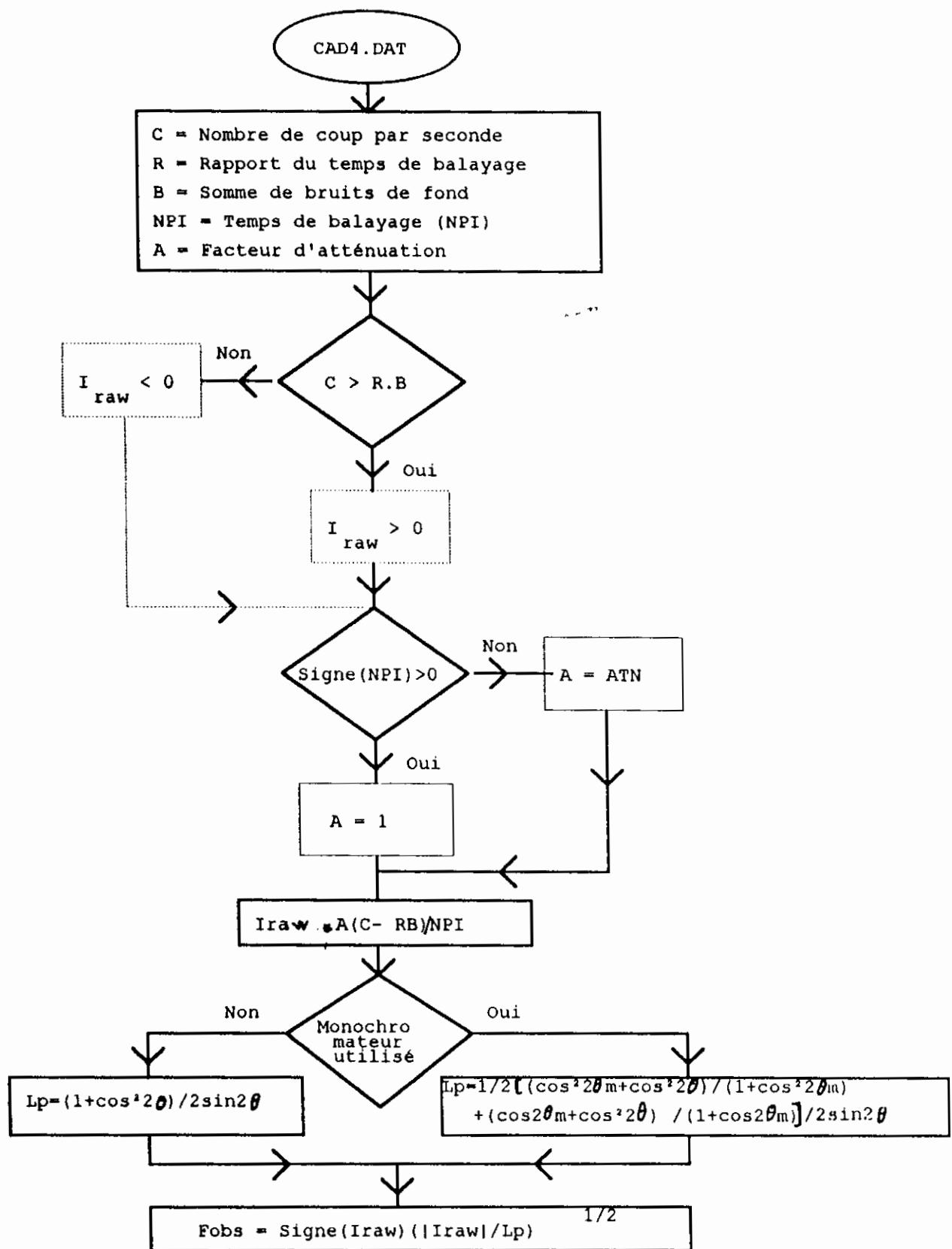
Un exemple de calcul sur le complexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>I 6  
de ces paramètres est donné dans le tableau suivant:

#	h k l	B1	C	B2	NPI	Fobs	$\sigma$ Fobs	Lp
1	-2 7 -1	112	11363	151	15	16.89388 16.891*	0.08662 0.09*	2.53138 2.53*
2	-2 -5 -9	35	11072	83	5	28.51152 28.511*	0.14100 0.14*	2.66598 2.67*
3	4 0 -10	366	12756	310	41	14.07006 14.081*	0.07649 0.08*	1.40501 1.40*
4	1 0 -13	36	123	42	5	-2.35387 -2.36*	0.65321 0.65*	1.19118 1.19*
5	3 0 -12	7	26	8	1	-1.780 -1.78*	1.4626 1.46*	1.26221 1.26*

Les valeurs calculées par le programme BEGIN sont désignées par (\*) et sont très proches de celles calculées manuellement.

Les différentes étapes du traitement des données sont représentées sur l'organigramme de la page 12.

## ORGANIGRAMME DU TRAITEMENT DES DONNEES



## CHAPITRE II

### RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

L'hypothèse de structure peut être faite de plusieurs façons. On peut citer la méthode de Patterson (lorsque le composé contient un ou plusieurs atomes lourds) et les méthodes directes.

La validité de cette hypothèse est vérifiée par des affinements successifs par la méthode des moindres carrés dont nous présentons le principe théorique.

#### 1- La méthode des moindres carrées:

La méthode généralement utilisée pour l'affinement des structures est celle des moindres carrés utilisant la matrice complète et ceci à l'aide du programme Lsfm (least - Squares - full - matrix).

Cette méthode consiste à minimiser la somme des carrés de la différence entre les valeurs calculées et les valeurs observées pour toutes les réflexions. L'expression à minimiser est la suivante:

$$D = \sum_{hkl} \omega (|F_O| - K|F_C|_i)^2$$

Le minimum de D est atteint lorsque la somme des dérivées partielles des différentes variables est nulle

$$\sum_{hkl} w_{hkl} (|F_O| - K|F_C(P_1, \dots, P_n)|) \cdot \frac{\partial |K F_C(P_1, \dots, P_n)|}{\partial P_i} = 0 \quad i = 1, n \quad \text{équation 1}$$

Si on développe  $F_C$  en série de Taylor et on se limite au premier terme on aura :

$$|K F_C(P_1, \dots, P_n)| = |K F_C(a_1, \dots, a_n)| + \frac{\partial |K F_C| \Delta P_1}{\partial P_1} + \dots + \frac{\partial |K F_C| \Delta P_n}{\partial P_n}$$

où  $P_1, \dots, P_n$  sont les différentes variables (les positions atomiques, coefficient d'agitation thermique...etc.) et  $\Delta P_i = a_i - P_i$   
avec  $P_i$  = valeur initiale de la variable i.

$a_i$  = valeur affinée

$\Delta P_i$  = est le déplacement de la variable.

Si on substitut le tout dans l'équation 1 et on passe à la représentation matricielle on aura :

$$a_{11}x_1 + \dots + a_{1n}x_n = v_1$$

.. ..

.. ..

.. ..

.. ..

$$a_{nn}x_1 + \dots + a_{nn}x_n = v_n$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{n1} & \dots & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_n \end{pmatrix}$$

$$\text{où : } a_{ij} = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |F_{cr}|}{\partial P_i} \cdot \frac{\partial |F_{cr}|}{\partial P_j}$$

$$x_j = \Delta P_j$$

$$\text{et } v_i = \sum_{r=1}^m w_r (\Delta F_r) \cdot \frac{\partial |F_{cr}|}{\partial P_i}$$

$F_c$  est considéré comme une fonction linéaire de  $n$  variables ( $x_1, \dots, x_n$ ) et  $n$  paramètres indépendantes et qui sont mesurées  $m$  fois.

L'évaluation de l'affinement est contrôlée par les facteurs de fiabilité et par l'estimée de la variance.

## 2- Facteurs de fiabilité:

Ils représentent en première approximation l'erreur relative sur l'ensemble des intensités mesurées. Deux facteurs sont utilisés: le facteur non pondéré et facteur pondéré :

$$R = \frac{\sum \|F_{obs} - |F_{cal}|\|}{\sum |F_{obs}|}$$

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

w est le poids de la réflexion donné par  $w = \frac{1}{\sigma^2}$  [12].

$\sigma$  est l'écart type de l'observation et est déterminé de plusieurs façons définissant 7 types de schémas de pondération. Le plus utilisé étant le schéma de «Non poisson contribution» pour lequel :

$$\sigma(F^2) = \sqrt{\sigma(I)^2 + (PF^2)^2} \quad \text{et} \quad \sigma(F) = \frac{\sigma(F^2)}{2F}$$

$\sigma(I)$  est la déviation standard de I.

F : le facteur de structure observé.

P: est le facteur d'instabilité  $0.02 \leq P \leq 0.07$

$$\text{donc } w = \frac{1}{\sigma(F)^2} = \frac{4F^2}{\sigma(I)^2 + (PF^2)^2}$$

### 3- L'estimée de la variance (G.O.F) :

Ce facteur est défini par la formule suivante :

$$G.O.F = \left[ \frac{1}{m-n} \sum_{r=1}^m \omega_r (|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2 \right]^{1/2}$$

et contrôle la qualité du fitage en tenant compte du degré de liberté (m-n).

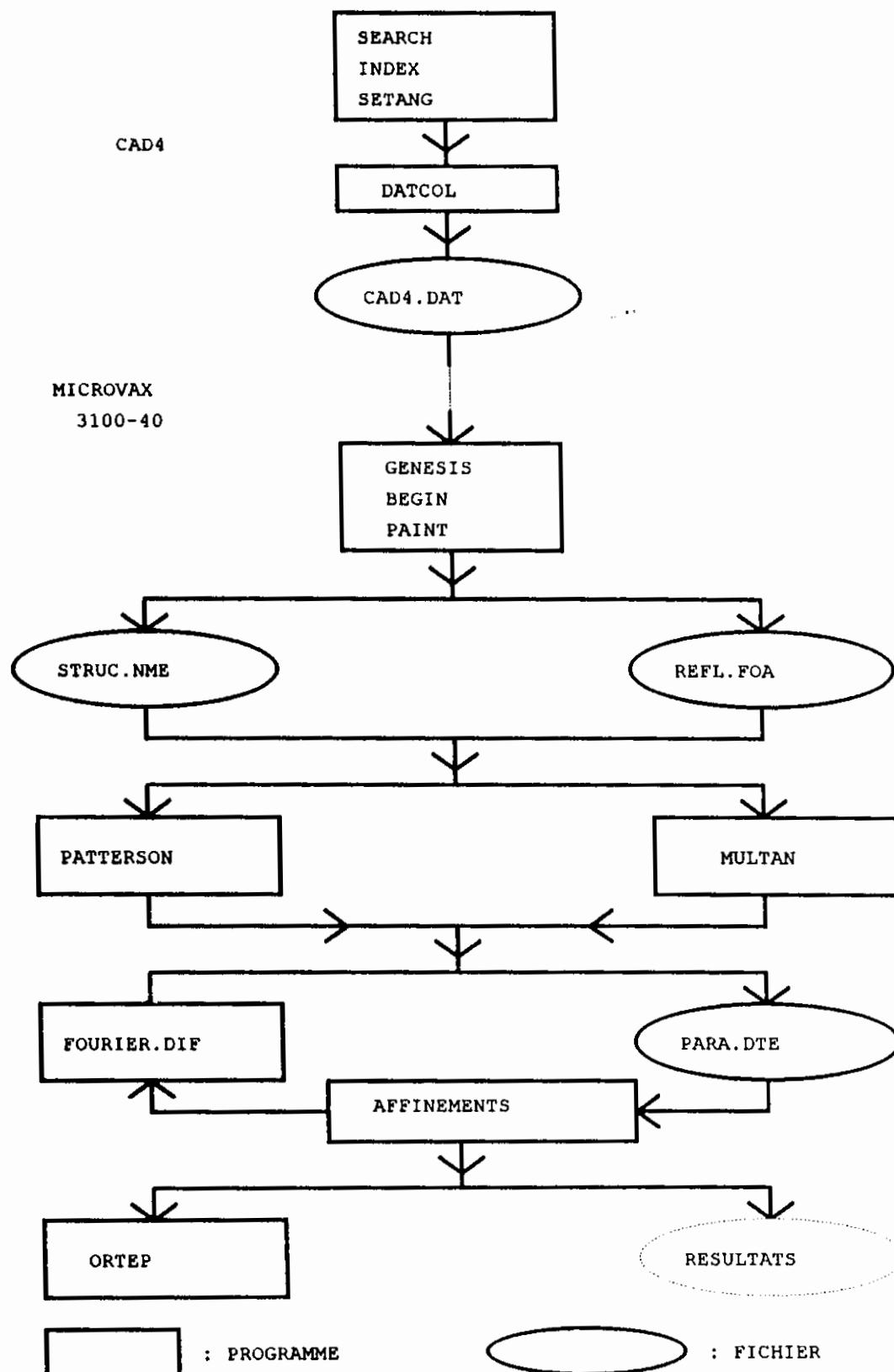
où      m : Le nombre de réflexions considérés.

      n : Le nombre de paramètres affinés.

$\omega_r$  : La pondération de la réflexion r.

Les différentes étapes de la résolution et de l'affinement d'une structure sont représentées sur l'organigramme de la page 16

**ORGANIGRAMME DE RESOLUTION ET D'AFFINEMENT D'UNE STRUCTURE**



## **DEUXIEME PARTIE**

**synthèse et structure des complexes  
organométalliques**

## INTRODUCTION :

Les marqueurs organométalliques (OM) sont constitués de deux fragments. Le premier fragment est une entité organométallique qui constitue la sonde après le couplage. Sa détection pourrait être effectuer par l'une ou l'autre des méthodes suivantes : fluorescence, comptage de radioactivité, absorption atomique et par IR suivant les caractéristiques physicochimique de ce fragment. L'autre fragment constitue le groupement fonctionnel responsable de la réactivité et du type de liaison engagée avec le substrat.

Les esters de N-succinimidyle (NS) sont les plus souvent employés pour la modification des groupes amines des protéines et en synthèse péptidique [9]. Ces esters NS se distinguent des autres marqueurs par les caractéristiques suivantes :

- La vitesse de réaction.
- La grande sélectivité par rapport aux amines primaires.
- la facilité de synthèse organométallique.
- La stabilité et l'adaptation aux méthodes d'analyse.
- Leur hydrolyse est lente en solution aqueuse.

Notre contribution dans ce domaine concerne l'étude structurale aux rayons X des complexes organométalliques à base de tungstène et de rhénium.

Les intensités diffractées ont été mesurées par un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS CAD4 en utilisant la radiation MoK $\alpha$ . Les paramètres de la maille et la matrice d'orientation ont été obtenus par l'affinement des 25 réflexions pour les quelles  $\theta \leq 12^\circ$  en utilisant la méthode des moindres carrés. Les intensités de trois réflexions standards sont mesurées chaque heure, on n'a observé aucune fluctuation significative au cours de tous les enregistrements. Les corrections d'absorption ont été effectués à l'aide du programme Disabs [19]. Tous les calculs ont été effectués sur un microvax 3100-40 en utilisant la bibliothèque des programmes SDP décrit par B.A. Frenz [20]. Les facteurs de diffusion atomique sont pris de Cromer et Waber [21].

Les structures ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme MULTAN [22]. Les meilleures cartes de fourrier (E-map) ont donné les positions des atomes de tungstène, Rhénium et l'iode. Le reste des atomes ont été localisés par des séries de Fourier-différence successives.

L'affinement est fait par la méthode des moindres carrés en utilisant la matrice totale. La représentation des molécules est réalisée à l'aide du programme ORTEP [23] à partir des coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique..

## CHAPITRE I:

### ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -CARBOXYCYCLOPENTADIENYL) TRICARBONYLMETHYLTUNGSTENE 1.

#### I-INTRODUCTION :

La préparation des dérivés OM du rhénium **1a** et **1b** (schéma 1) a été réalisée par M. Gunn (23') en vue de marquage de molécules biologiques. Ce métal possède en effet deux isotopes radioactifs  $^{186}\text{Re}$  et  $^{188}\text{Re}$  susceptibles d'être utilisés en radioimagerie et radiothérapie. Les travaux déjà entrepris consiste à la préparation des dérivés du rhénium à chaîne courte **1c** (schéma 1), car en plus des caractéristiques décrites ci-dessus la stabilité de ces complexes est remarquable. Les travaux actuels sont orientés vers la minimisation de l'encombrement stérique et de la flexibilité de la chaîne latérale. Ceci a pour effet la faciliter de cristallisation et la résolution structurale de petites ou grosses molécules organométalliques

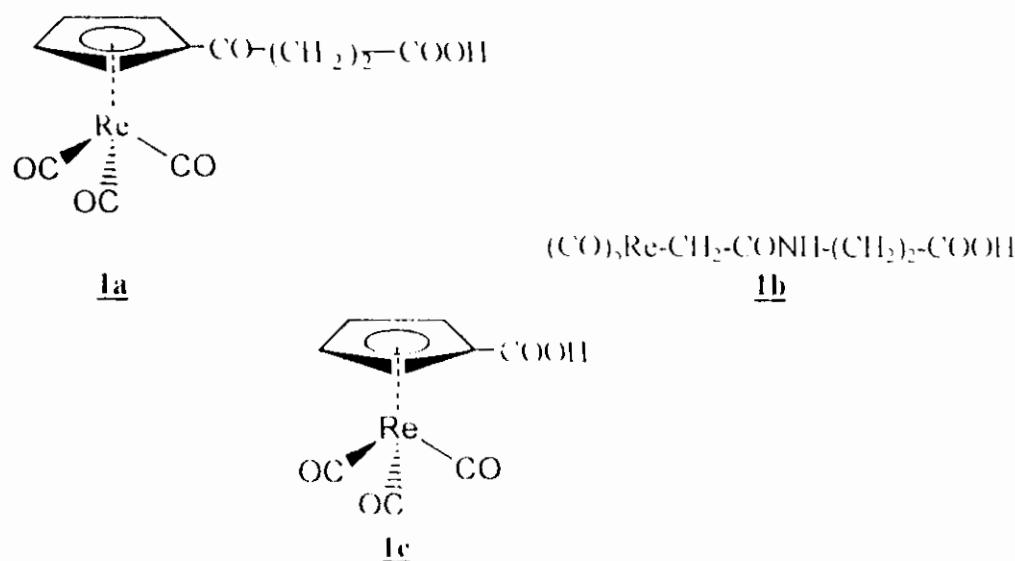


schéma 1

Cependant, le prix relativement élevé du complexe  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  ne permet pas la préparation du complexe **1c** en quantités nécessaire pour faire une étude plus complète.

Ainsi, le composé  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  a été remplacé par son homologue isoélectronique  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  pour préparer le complexe  $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{COOH})](\text{CO})_3\text{CH}_3$ .

Les complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  avec  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$  et  $\text{R} = \text{cétone, aldehyde ou ester}$  ont été synthétisés par une substitution électrophile sur le cyclopentadiénide de sodium suivie d'une complexation du carbonyl de métal correspondant [16]. Les complexes ont été synthétisés à partir du produit de départ  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ . Ce dernier a été préparé selon la méthode décrite par Tate et al [17] et qui consiste à l'activation du tungstène hexacarbonyle par l'acétонitrile en formant  $[\text{W}(\text{CO})_6(\text{acétonitrile})_3]$  que l'on fait réagir avec  $\text{CpNa}$  dans le THF, ensuite on effectue l'alkylation avec  $\text{CH}_3\text{I}$  [18]. (schéma 2)

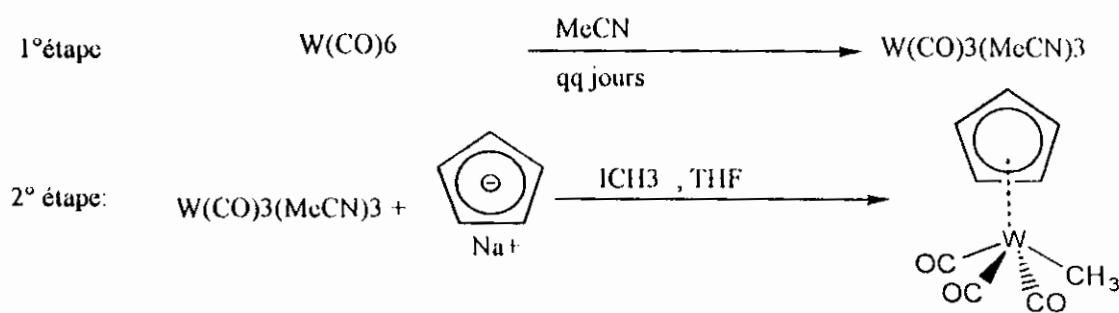


schéma 2

Ce composé a été caractérisé à l'aide des méthodes spectroscopiques. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que les protons du cyclopentadienyle sont tous identiques et présentent un singulett à 5.4 ppm. Le groupement méthyle présente un triplet à 0.44 ppm.

Le spectre IR montre que les groupements carbonyles, de ce composé absorbent entre 2009 et 1912 cm<sup>-1</sup>.

## Données spectroscopiques

RMN  $^1\text{H}$  dans CDCl $_3$  ( $\delta$  en ppm/TMS) 5.4(S, 5H, Cp-H); 0.44(t, 3H;  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.93$ ; W-CH $_3$ )

IR dans KBr vCO = 2009(i), 1912(i)

Le complexe  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  est pris comme produit de départ, à partir duquel on prépare le complexe 1. L'addition de N-hydroxysuccinimide sur le complexe 1 conduit à l'ester 3. L'action de l'iodotriméthylsilane ( $\text{ISi}(\text{CH}_3)_3$ ) sur les composés 1 et 3 donne les composés 2 et 4 respectivement. Les complexes 5, 6 et 7 ont été préparés par action de la  $\beta$ -alanine sur les esters de N-succinimidyle correspondants. Le schéma général de synthèse est présenté sur le schéma 3. Tous les complexes ont été préparés au laboratoire de Chimie des organométallique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris par A. GORFTI et M. SALMAIN sous la direction du Professeur G. JAQUIN.

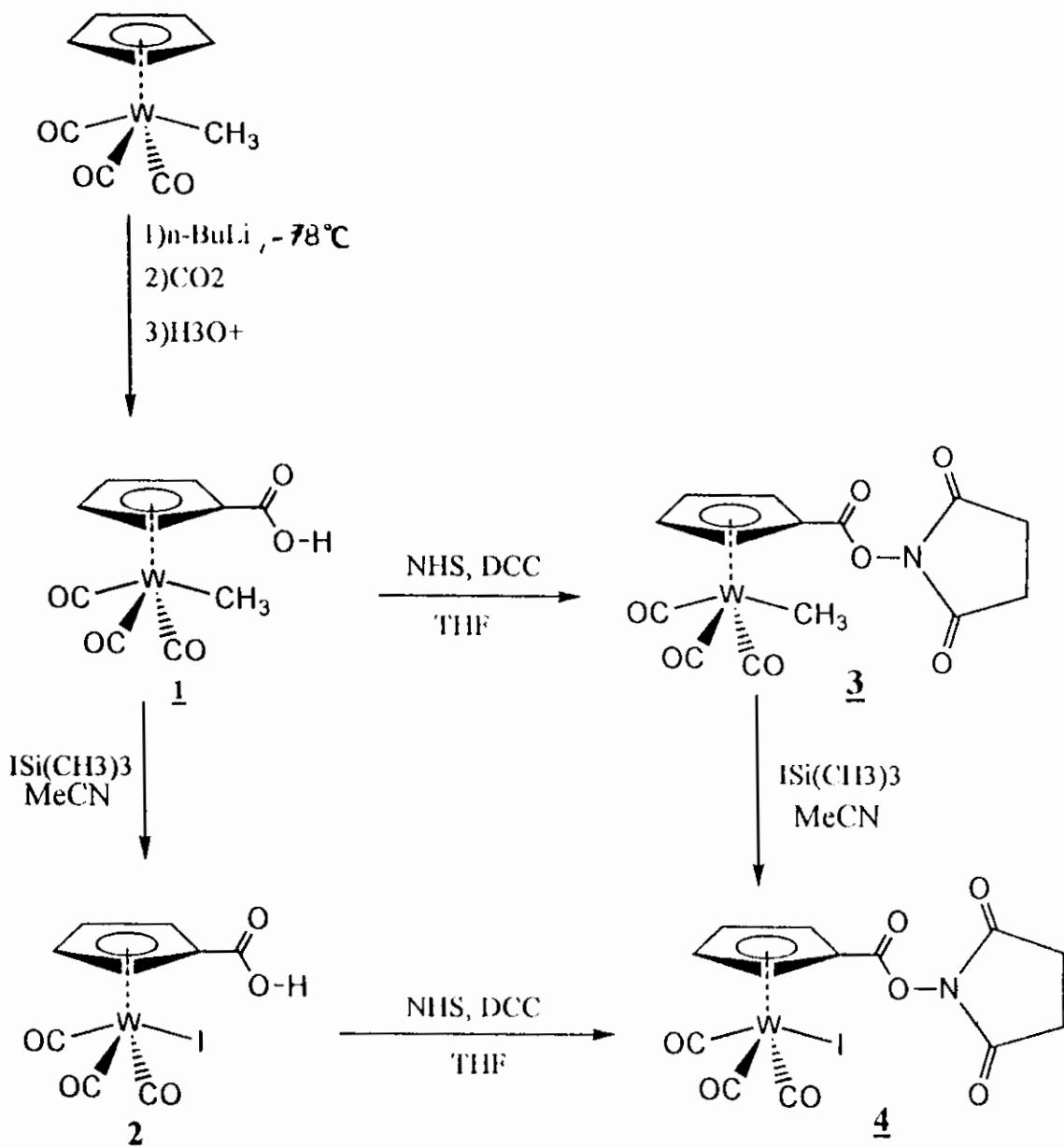


schéma 3

## II- SYNTHESE DU COMPLEXE 1

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction. Le complexe 1 est synthétisé à partir du produit de départ  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Me}$ .

Après la lithiation du composé  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  par  $n\text{-BuLi}$  [20] on ajoute du  $\text{CO}_2$  (solide) à la solution. L'hydrolyse avec un acide fort conduit au complexe 1 (schéma 4)

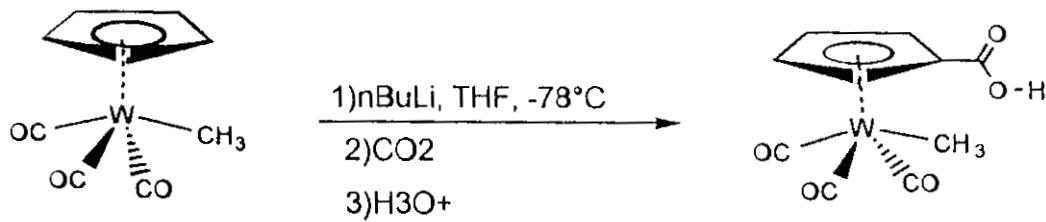


schéma 4

### III- MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION

A une solution 0.5g (1.44 mmol) de  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  dans 20ml de THF sont ajoutés 1.3 ml de n-Buli (2.1 mmol d'une solution de 1.6 M dans l'hexane) à -78°C. Après 45 minutes d'agitation, 2g de  $\text{CO}_2$  solide sont ajoutés à la solution de départ, en maintenant la température à -78°C pendant 10 min. Le mélange alors hydrolysé avec une solution d'HCl à 20%, suivi par une extraction au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution organique est extraite avec une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 20%, la nouvelle phase est acidifiée avec HCl (une solution aqueuse à 20%) jusqu'à pH acide, puis extraite aux  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. On obtient 0.4g d'une poudre jaune (Rendement 71%). Décomposition à 188°C.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que les protons du Cp présentent deux triplets à 5,81 et 5,51 ppm (protons homologues deux à deux). Le groupement méthyle présente un singulet à 0,52 ppm.

Le spectre IR montre que les groupements carbonyles résonnent dans une région des nombres d'onde supérieur à ceux du complexe  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Me}$ . Ceci est probablement dû au caractère attracteur de la fonction acide. Cette dernière résonne à  $1683 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **Données spectroscopiques :**

RMN du  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  en ppm/TMS)

5.81(t,2H, $^3\text{JHH}$  = 2.4 Hz, CpH(2,5)) ; 5.51(t,2H, $^3\text{JHH}$  = 2.4 Hz, CpH(3,4)) ; 0.52(s,3H,CH<sub>3</sub>) .

#### IR dans KBr

$\nu_{\text{CO}} = 2018(\text{m}), 1917(\text{i})\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{COO}} = 1683(\text{i})\text{cm}^{-1}$

### IV- STRUCTURE DU COMPLEXE 1

Le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$  1 cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique. Les paramètres de la maille sont:  $a = 10.4833(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.0144(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.0731(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.147(4)^\circ$  et  $\rho_{\text{calc}} = 2.374\text{g/cm}^3$  pour  $Z = 4$ .

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN en utilisant les 1923 réflexions indépendantes telles que  $I > 3\sigma$  (1). Les atomes d'hydrogène localisés par Fourier-différence ont été introduits dans le calcul du facteur de structure avec des facteurs d'agitation thermique isotrope fixé à  $5 \text{ \AA}^2$  sans être affinés. Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle n'ont pas été placés à cause du désordre de ce dernier.

Les coordonnées fractionnaires, les longueurs de liaison et une sélection des angles de liaison sont présentés dans les tableaux 2, 3 et 4 respectivement.

L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur R = 0.027 et  $R_w = 0.037$ . Les paramètres d'enregistrement ainsi que le résultat de l'affinement final sont regroupés dans le tableau 1.

## V - DISCUSSION :

L'ORIEP de  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{COOH}] \text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ , 1 est représenté sur la figure 1 et 2. Ce complexe a la forme d'un tabouret de piano à 4 pieds [25]. La distance moyenne W-C( $\eta^5$ ) et W-CO sont de 2.34(3) Å et 1.96(2) Å respectivement. Le méthyle est désordonné entre deux positions trans (C(1) et C(10)) relatives à deux isomères. Dans l'un des isomères C(1) est un méthyle et C(10) est un carbonyle. Dans l'autre c'est l'inverse. Les positions C(1) et C(10) sont occupées à 50% par un méthyle et à 50% par un carbonyle. Ainsi les deux atomes d'oxygènes, liés à C(1) et C(10) (O(1) et O(6) respectivement), ont chacun un facteur d'occupation de 0.5. Le même désordre est observé dans le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{COMe})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  [25].

Notons aussi que le méthyle est en position syn par rapport à la fonction acide dans le premier isomère ( $\text{C}(1)\text{-W-C}(8) = 98.5(2)^\circ$ ) et il est en position anti dans le deuxième isomère ( $\text{C}(10)\text{-W-C}(8) = 125.5(2)^\circ$ ).

La valeur moyenne W-Me (C(1) et C(10)) est égale à 2.14(3) Å est inférieure à la distance W-Me (2.14 Å) et supérieure à la distance W-CO. De même les distances C-O (carbonyles) pour (C(1) et C(10)) sont inférieurs à une liaison normale (tableaux 3). Les angles en trans Me-W-CO et CO-W-CO des deux isomères sont égaux à  $130.3(3)^\circ$  et  $107.4(3)^\circ$ . Les angles cis varient entre  $75.0(3)^\circ$  et  $76.7(3)^\circ$ .

La projection de la molécule sur le plan du cyclopentadienyle (figure 2) montre que l'atome C(6) est au dessus du carbone C(3) et que C(7) est presque éclipsé par C(1) mais C(4) et C(8) sont décalés. On trouve donc au niveau des distances W-C( $\eta^5$ ) que la distance la plus courte est attribuée aux carbones les plus décalés (C(4) et C(8)). La deuxième distance est attribuée à C(5) qui est légèrement décalé. La plus longue distance est attribuée à C(6) qui est totalement éclipse.

Les carbonyles W-CO sont pratiquement linéaires, les angles W-C-O varient de  $170.7(9)^\circ$  à  $178.7(6)^\circ$ . Les longueurs des liaisons C-O varient de 1.160(8) à 1.168(8) Å.

En ce qui concerne la fonction COOH on remarque que C(9) et O(5) sont au dessus du plan du cyclopentadienyle de 0.0139 Å et 0.31 Å respectivement. L'atome d'oxygène O(4) se trouve à 0.2 Å du Cp et est orienté vers l'atome de tungstène.

Le calcul des plans moyens du Cp et de la fonction acide COOH montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de 0.006 Å et correspond à l'atome C(4). L'angle entre ces deux plans est de  $14.11^\circ$  (tableau 5).

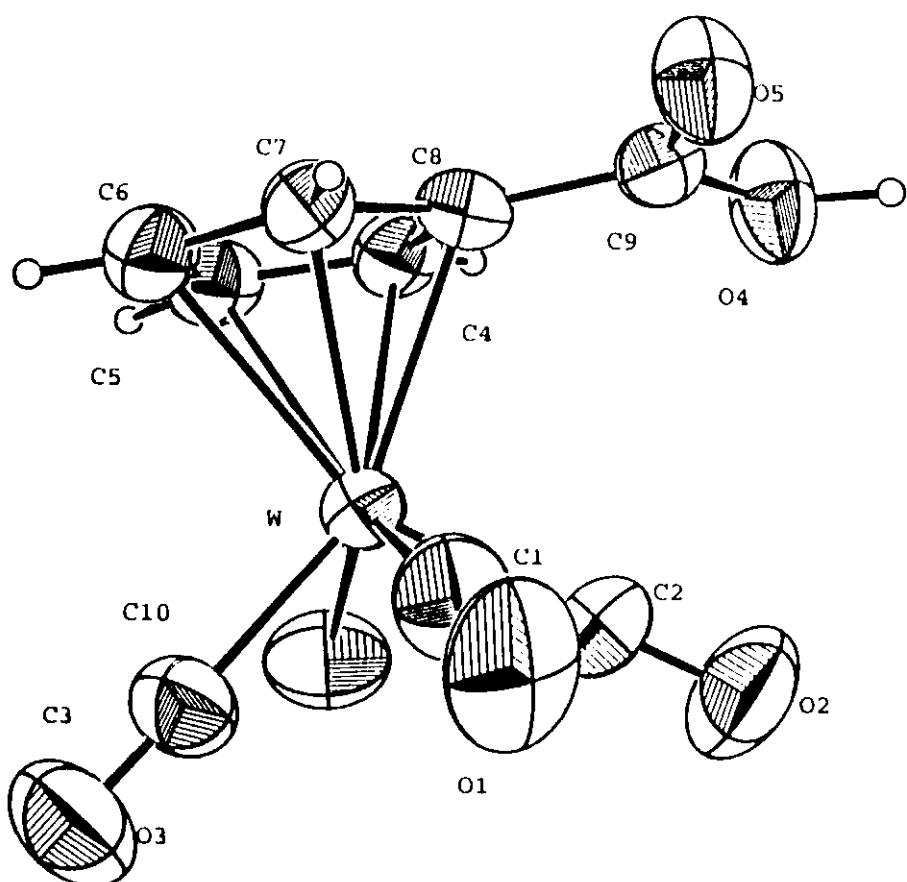
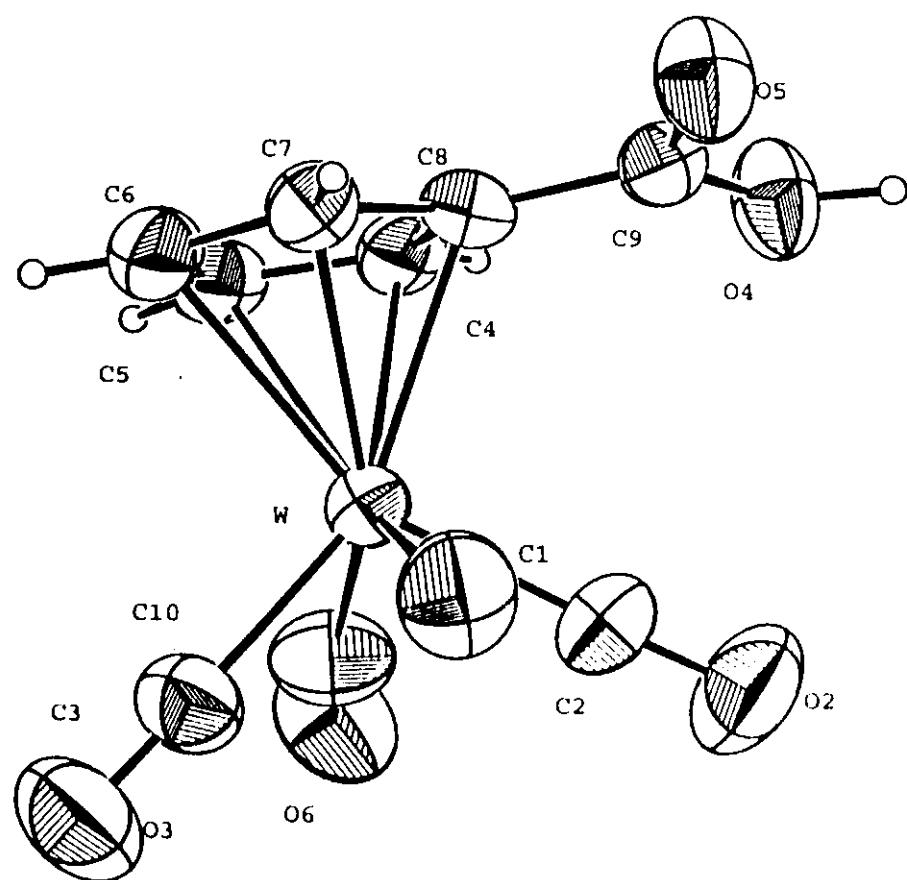


Figure 1 Structure du complexe 1 (isomère 1 et 2 )

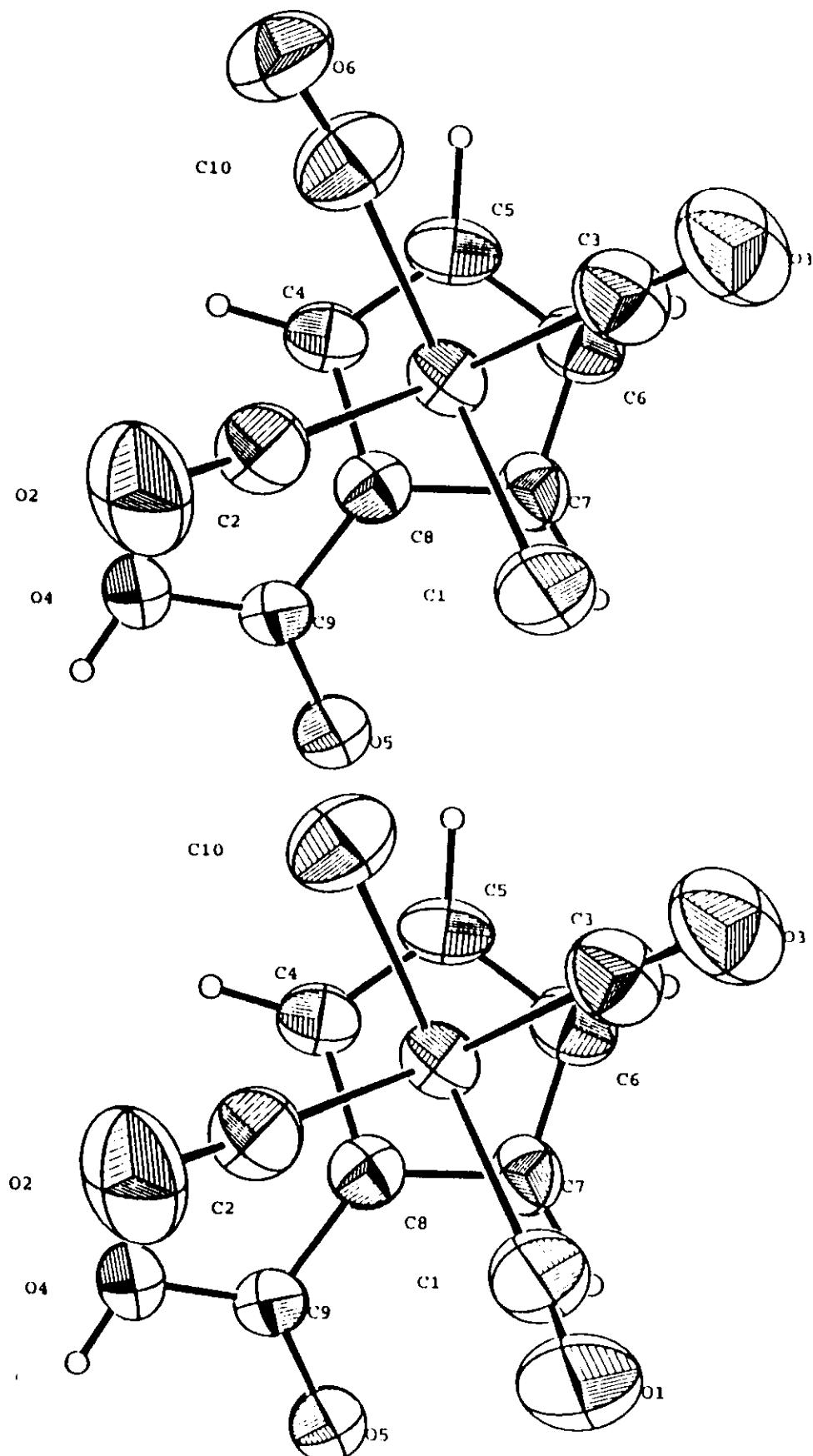


Figure 2 Structure du complexe 1 (projection sur le plan du Cp )

**TABLEAU 1. Résumé des données cristallographiques pour 1.**

---

chem formula	WC <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>
fw	392.02
crystal syst	Monoclinic
space group	P 2 <sub>1</sub> /c
Z	4
a, Å	10.4833(6)
b, Å	8.0144(7)
c, Å	13.0731(6)
β, deg	93.147(4)
V, Å <sup>3</sup>	1096.7 (1)
F( 000 )	728
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.374
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	107.609
cryst size, mm	0.20 x 0.25 x 0.35
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.44 + 0.58tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflctn colld	2487
no. of reflctn used ( I > 3σ ( I ) )	1923
R	0.027
R <sub>w</sub>	0.037
transmission factor ( max, min, aver )	1.0519, 0.9611, 0, 9998
secondary extinction	3.5613 x 10 <sup>-7</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	1.405
no. of least squares params	155
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	0.875

**TABLEAU 2. Coordonnées fractionnaires de 1.**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )	Multiplicité
W	0.21078 (2)	-0.09765 (3)	0.19073 (1)	3.211 (4)	1
O(1)	0.016 (1)	-0.076 (2)	0.3719 (7)	7.8 (3)	0.5
O(2)	0.2704 (6)	-0.4132 (6)	0.3247 (4)	7.5 (2)	1
O(3)	-0.0630 (5)	-0.1370 (8)	0.0845 (4)	7.0 (1)	1
O(4)	0.5055 (5)	-0.0844 (5)	0.3760 (3)	4.73 (9)	1
O(5)	0.4056 (4)	0.1390 (5)	0.4328 (3)	4.79 (9)	1
O(6)	0.248 (1)	-0.398 (1)	0.0394 (8)	6.4 (2)	0.5
C(1)	0.0812 (7)	-0.0689 (9)	0.3121 (5)	5.4 (2)	1
C(2)	0.2450 (6)	-0.2944 (7)	0.2759 (4)	4.3 (1)	1
C(3)	0.0383 (6)	-0.1244 (8)	0.1241 (5)	4.7 (1)	1
C(4)	0.4165 (5)	-0.0087 (7)	0.1676 (4)	3.6 (1)	1
C(5)	0.3407 (6)	0.0547 (7)	0.0849 (4)	4.1 (1)	1
C(6)	0.2540 (6)	0.1713 (8)	0.1233 (4)	4.2 (1)	1
C(7)	0.2745 (5)	0.1799 (6)	0.2300 (4)	3.7 (1)	1
C(8)	0.3759 (5)	0.0660 (6)	0.2582 (4)	3.4 (1)	1
C(9)	0.4297 (5)	0.0375 (6)	0.3638 (4)	3.17 (9)	1
C(10)	0.2288 (7)	-0.2934 (8)	0.0842 (5)	5.5 (1)	1
H(1)	0.4874	-0.0916	0.1666	5.0	1
H(2)	0.3414	0.0229	0.0078	5.0	1
H(3)	0.1936	0.2203	0.0801	5.0	1
H(4)	0.2227	0.2513	0.2916	5.0	1
H(5)	0.5260	-0.1095	0.4412	5.0	1

**TABLEAU 3. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 1.**

W	-	C(1)	2.158 (7)	W	-	C(2)	1.952 (6)
W	-	C(3)	1.975 (6)	W	-	C(4)	2.307 (5)
W	-	C(5)	2.338 (6)	W	-	C(6)	2.382 (6)
W	-	C(7)	2.370 (5)	W	-	C(8)	2.308 (5)
W	-	C(10)	2.114 (7)	W	-	centroid	2.009
O(1)	-	C(1)	1.07 (1)	O(2)	-	C(2)	1.168 (8)
O(3)	-	C(3)	1.160 (8)	O(4)	-	C(9)	1.264 (7)
O(5)	-	C(9)	1.251 (6)	O(6)	-	C(10)	1.05 (1)
C(4)	-	C(5)	1.401 (7)	C(4)	-	C(8)	1.414 (7)
C(5)	-	C(6)	1.414 (9)	C(6)	-	C(7)	1.401 (8)
C(7)	-	C(8)	1.433 (7)	C(8)	-	C(9)	1.481 (7)

**TABLEAU 4. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 1**

C(1)	-	W	-	C(2)	76.7 (3)	C(1)	-	W	-	C(3)	74.8 (3)
C(1)	-	W	-	C(8)	98.5 (2)	C(3)	-	W	-	C(10)	75.0 (3)
C(2)	-	W	-	C(10)	75.9 (2)	C(1)	-	W	-	C(10)	130.3 (3)
C(2)	-	W	-	C(3)	107.4 (3)	C(8)	-	W	-	C(10)	125.5 (2)
C(4)	-	W	-	C(5)	35.1 (2)	C(4)	-	W	-	C(8)	35.7 (2)
C(5)	-	W	-	C(6)	34.9 (2)	C(6)	-	W	-	C(7)	34.3 (2)
C(7)	-	W	-	C(8)	35.6 (2)	W	-	C(1)	-	O(1)	170.7 (9)
W	-	C(2)	-	O(2)	177.0 (6)	W	-	C(3)	-	O(3)	178.7 (6)
O(4)	-	C(9)	-	O(5)	124.2 (5)	W	-	C(10)	-	O(6)	171.3 (8)
O(5)	-	C(9)	-	C(8)	119.4 (5)	O(4)	-	C(9)	-	C(8)	116.2 (4)
cent	-	W	-	C(1)	115.7	cent	-	W	-	C(10)	114.0
cent	-	W	-	C(3)	127.0	cent	-	W	-	C(2)	125.6

N.B.:

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 5 Plans moyens dans le complexe 1**

**Orthonormal Equation of Plane 1**

0.6715 X +	0.7339 Y +	-0.1023 Z -	2.5702 = 0
0.0022	0.0020	0.0030	0.0102

**Crystallographic Equation of Plane**

7.0397 X +	5.8818 Y +	-1.8168 Z -	2.5702 = 0
0.0225	0.0157	0.0510	0.0102

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	4.2456	-0.0696	2.1872	0.0061 +- 0.0054	
C5	3.5104	0.4385	1.1088	-0.0045 +- 0.0060	
C6	2.5738	1.3728	1.6090	0.0011 +- 0.0060	
C7	2.7130	1.4415	3.0019	0.0026 +- 0.0053	
C8	3.7549	0.5289	3.3704	-0.0053 +- 0.0051	
Chi Squared =	3.2				

----- Other Atoms -----

C9	4.2432	0.3004	4.7493	0.0139 +- 0.0051
O4	5.0290	-0.6763	4.9084	-0.1914 +- 0.0042
Q5	3.9413	1.1140	5.6496	0.3162 +- 0.0045
W	2.0728	-0.7826	2.4896	-2.0073 +- 0.0002

**Orthonormal Equation of Plane 2**

0.7721 X +	0.5783 Y +	-0.2636 Z -	2.1978 = 0
0.0043	0.0026	0.0092	0.0648

**Crystallographic Equation of Plane**

8.0940 X +	4.6344 Y +	-3.9952 Z -	2.1978 = 0
0.0450	0.0207	0.1291	0.0648

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C9	4.2432	0.3004	4.7493	0.0000 +- 0.0051	
O4	5.0290	-0.6763	4.9084	0.0000 +- 0.0044	
Q5	3.9413	1.1140	5.6496	0.0000 +- 0.0045	

**Dihedral Angles Between Planes:**

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
-----------	-----------	----------------

1	2	14.11 +- 0.98
---	---	---------------

## CHAPITRE II:

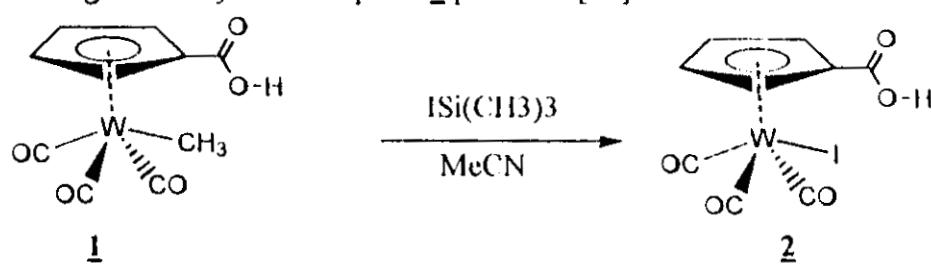
### **ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -CARBOXYCYCLOPENTADIENYL) IODOTRICARBONYLTUNGSTENE 2.**

#### **I- INTRODUCTION :**

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la synthèse et la structure du complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ . Dans ce complexe le groupement méthyle est désordonné entre deux positions trans. Afin d'augmenter le poids moléculaire de ce complexe et de lever le problème du désordre d'une part et d'améliorer la cristallisation des complexes d'autre part, deux méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à remplacer le métal (le tungstène) par un métal plus lourd tel que l'osmium ou l'iridium. toutefois ceux-ci sont des métaux dont la synthèse des dérivés organométalliques est délicate et les rendements sont faibles (Hart et al 1979). La deuxième méthode consiste à substituer le ligand méthyle par un ligand plus lourd. Notre choix s'est porté sur cette dernière méthode en prenant comme ligand de substitution l'iode dont le poids atomique est plus élevé que celui du méthyle. En outre cet élément possède deux isotopes radioactifs  $^{123}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$  ce qui permet l'utilisation de ses complexes (après activation) dans la radioimmunodosage) [26].

#### **II - SYNTHÈSE DU COMPLEXE 2 :**

L'action de l'iodotriméthyle silane sur le complexe **1** conduit au complexe **2** (schéma 5) lequel comporte deux atomes lourds liés. Cette réaction implique la substitution du ligand méthyle du complexe **1** par l'iode [27].



#### **III - MODE OPERATOIRE ET CARACTÉRISATION :**

0.164 ml (1.15 mmol) de  $\text{ISi}(\text{CH}_3)_3$  sont mélangés à une solution de 0.56 mmol (0.226 g) du complexe **1** dans 20 ml d'acétonitrile pendant 1h. L'addition d'eau au mélange réactionnel conduit à un précipité qui est extrait par de l'éther. La phase organique est séchée et évaporée sous vide. 0.22 g d'une poudre rouge sont obtenues (Rendement = 76%) pf = 210°C .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que les hydrogènes du cyclopentadienyle sont équivalents deux à deux et présentent deux triplets à 6.08 et 6.00 ppm. Ils sont légèrement déplacés vers les champs faibles par rapport à ceux du complexe **1**. Ceci est probablement dû à l'électronégativité de l'iode. Pour la même raison, les bandes  $\nu\text{CO}$  (IR) montrent un déplacement de  $30 \text{ cm}^{-1}$  vers les grands nombres d'ondes en passant du complexe méthylé au complexe iodé. Cette même remarque est valable pour la fonction

COO. Ces différences ont été également observées pour les complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COONS)Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COONS)Fe(CO)<sub>2</sub>I [28].

**Données spectroscopiques :**

RMN du <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> (  $\delta$  en ppm /TMS)

6.08(t,2H, J=2.4Hz, CpH(2,5), 5.85 (t,2H, J=2.4Hz, CpH (3.4)

IR dans KBr

vCO = 2034(i) ; 1965(i) , 1920(i) cm<sup>-1</sup>

vCOO = 1691 cm<sup>-1</sup>

#### **IV- STRUCTURE DU COMPLEXE 2 :**

Le complexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>I **2** cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n du système monoclinique. Les paramètres de la maille sont :

a = 7.814(2) Å, b = 13.075( 2) Å, c = 11.097(4) Å,  $\beta$  = 91.75(2)° et  $\rho_{\text{calc}}$  = 2.953g/cm<sup>3</sup> pour Z = 4 .

La structure a été résolue par les méthodes directes a l'aide du programme MULTAN en utilisant 1925 réflexion indépendantes telles que  $I > 3 \sigma (I)$  .

Les atomes d'hydrogène localisés par Fourier-Différence ont été introduits dans le calcul du facteur de structure avec des facteurs d'agitation thermique fixes a 4 Å<sup>2</sup> sans être affinés .

Les coordonnées fractionnaires, les distances interatomiques et une sélection des angles de valences sont présentés dans les tableaux 7, 8 et 9 respectivement.

L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur R = 0.027 et  $R_w$  = 0.047; Les paramètres de l'enregistrement et le résultat de l'affinement final sont regroupés dans le tableau 6 .

#### **V - DISCUSSION :**

L'ORTEP de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>I **2** est représenté sur la figure 3. Comme le complexe **1** . Ce complexe à la forme d'un tabouret de piano à 4 pieds

Les distances moyennes W-C( $\eta^5$ ) et W-CO sont 2.34(3) Å et 2.00(1) Å respectivement. Elles sont pratiquement les mêmes que celles observées dans le complexe **1** .

L'iode est en position syn par rapport à la fonction acide (I-W-C(8) = 95.0(2)°) à une distance de 2.82 4(1) Å du tungstène. S'est donc le deuxième isomère du complexe acide méthylé **1** qui a subit la substitution du groupement méthyle par l'iode. En ce qui concerne l'unité W(CO)<sub>3</sub>I on note que les angles trans I-W-C(2) et C(1)-W-C(3) sont égaux à 134.5(2)° et 107.1(3)° respectivement. Les autres angles cis varient entre 75.5(2)° et 78.7(3)°.

La projection de la molécule sur le plan du cyclopentadienyle (figure 3) montre que : l'atome C(5) est au dessus de C(1); C(4) est un peu éclipsé; C(6); C(7) et C(8) sont décalés. On trouve que les distances W-C( $\eta^5$ ) sont réparties de la manière suivante : La distance la plus longue est attribuée à C(5) qui est totalement éclipsé la dexième distance est attribuée à C(4) qui est un peu éclipsé; la troisième distance est attribuée à C(6) et C(8) qui sont légèrement décalés et la plus courte distance est attribuée à C(7) qui est la plus décalé.

Les carbonyles W-CO sont pratiquement linéaires. Les angles W-C-O varient de 176.8(8)° à 177.8(5)°. Les longueurs de liaison C-O varient de 1.13(1) à 1.15(1) Å .

En ce qui concerne l'unité COOH on remarque que tous les atomes sont orientés vers le côté opposé à l'atome de tungstène avec un léger décalage du plan moyen du cycle Cp. Les distances des atomes par rapport au plan moyen du Cp sont de : 0.1072 Å pour O(4), 0.0984 Å pour O(5) et 0.0539 Å pour C(9).

Le calcul des plans moyens du Cp et de la fonction acide COOH montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de 0.016 Å et correspond à l'atome C(7). L'angle entre les deux plans est de 4.64° (tableau 10).

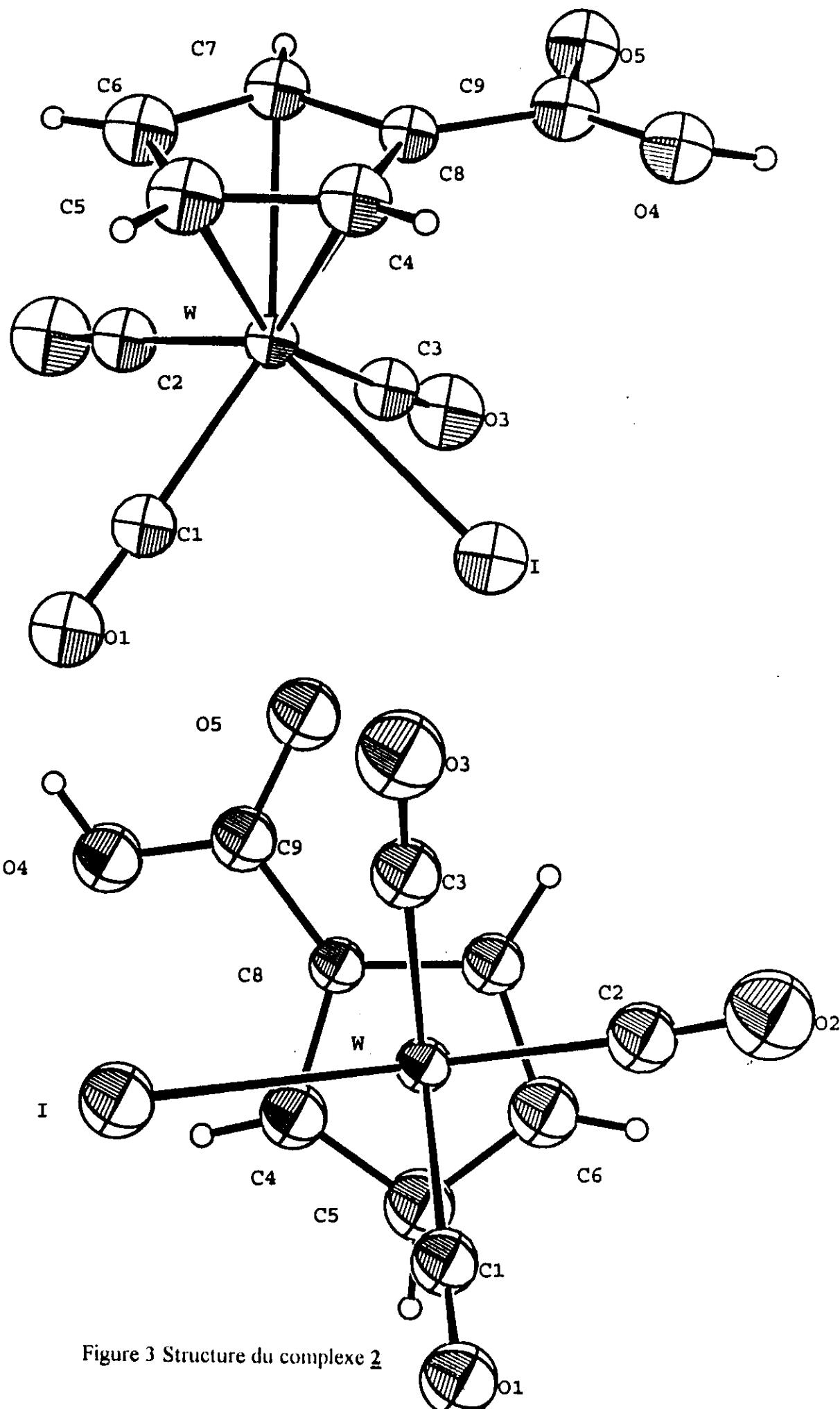


Figure 3 Structure du complexe 2

**TABLEAU 6. Résumé des données cristallographiques pour 2.**

---

chem formula	W <sub>1</sub> O <sub>5</sub> C <sub>9</sub> H <sub>5</sub>
fw	503.89
crystal syst	Monoclinic
space group	P 2 <sub>1</sub> /n
Z	4
a, Å	7.814(2)
b, Å	13.075(4)
c, Å	11.097(4)
β, deg	91.75(2)
V, Å <sup>3</sup>	1133.2
F( 000 )	904
ρ ( calcd ), g cm <sup>-3</sup>	2.953
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	131.117
cryst size, mm	0.20 x 0.25 x 0.40
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.43 + 0.77tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflctn colled	2586
no. of reflctn used ( I > 3σ ( I ) )	1925
R	0.027
R <sub>w</sub>	0.047
transmission factor ( max, min, aver )	0.997959, 0.738807, 0.859528
secondary extinction	2.7339 x 10 <sup>-7</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	1.111
no. of least squares params	146
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	1.213

---

**TABLEAU 7. Coordonnées fractionnaires de 2.**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
W	0.48183 (4)	0.20066 (2)	- 0.28499 (3)	1.783 (6)
I	0.56084 (8)	0.37103 (4)	- 0.42953 (5)	3.11 (1)
O(1)	0.5402 (8)	0.1056 (5)	- 0.5410 (5)	3.2 (1)
O(2)	0.1955 (9)	0.0348 (6)	- 0.2931 (7)	4.5 (2)
O(3)	0.1353 (8)	0.3237 (6)	- 0.2959 (7)	4.2 (1)
O(4)	0.6490 (7)	0.4432 (5)	- 0.0888 (5)	3.1 (1)
O(5)	0.4336 (8)	0.3725 (5)	0.0081 (6)	3.4 (1)
C(1)	0.516 (1)	0.1415 (6)	- 0.4497 (7)	2.4 (2)
C(2)	0.302 (1)	0.0930 (7)	- 0.2923 (7)	2.8 (2)
C(3)	0.264 (1)	0.2800 (7)	- 0.2936 (8)	2.7 (2)
C(4)	0.744 (1)	0.2441 (7)	- 0.1840 (8)	2.9 (2)
C(5)	0.747 (1)	0.1377 (7)	- 0.2035 (7)	3.2 (2)
C(6)	0.609 (1)	0.0926 (7)	- 0.1436 (8)	3.2 (2)
C(7)	0.523 (1)	0.1729 (7)	- 0.0816 (7)	2.5 (2)
C(8)	0.603 (1)	0.2677 (6)	- 0.1095 (6)	2.0 (1)
C(9)	0.559 (1)	0.3669 (7)	- 0.0622 (8)	2.8 (2)
H(1)	0.8174	0.2920	- 0.1984	4.0
H(2)	0.8392	0.1081	- 0.2449	4.0
H(3)	0.5690	0.0313	- 0.1414	4.0
H(4)	0.4250	0.1680	- 0.0325	4.0
H(5)	0.6016	0.5024	- 0.0798	4.0

**TABLEAU 8. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 2.**

W	-	I	2.8241 (7)	W	-	C(2)	1.989 (9)
W	-	C(1)	2.010 (8)	W	-	C(4)	2.372 (8)
W	-	C(3)	1.996 (8)	W	-	C(6)	2.314 (9)
W	-	C(5)	2.383 (9)	W	-	centroid	1.999
W	-	C(7)	2.298 (7)	O(1)	-	C(1)	1.14 (1)
W	-	C(8)	2.313 (7)	O(3)	-	C(3)	1.15 (1)
O(2)	-	C(2)	1.13 (1)	O(5)	-	C(9)	1.27 (1)
O(4)	-	C(9)	1.26 (1)	C(4)	-	C(8)	1.43 (1)
C(4)	-	C(5)	1.41 (1)	C(6)	-	C(7)	1.43 (1)
C(5)	-	C(6)	1.41 (1)	C(8)	-	C(9)	1.45 (1)
C(7)	-	C(8)	1.43 (1)				

**TABLEAU 9. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 2.**

I	-	W	-	C(1)	75.5 (2)	I	-	W	-	C(3)	76.4 (3)
C(1)	-	W	-	C(2)	78.7 (3)	C(2)	-	W	-	C(3)	76.3 (3)
C(1)	-	W	-	C(3)	107.1 (3)	I	-	W	-	C(2)	134.5 (2)
C(4)	-	W	-	C(5)	34.4 (3)	I	-	W	-	C(8)	95.0 (2)
C(5)	-	W	-	C(6)	35.0 (3)	C(4)	-	W	-	C(8)	35.4 (3)
C(7)	-	W	-	C(8)	36.1 (3)	C(6)	-	W	-	C(7)	36.2 (3)
W	-	C(2)	-	O(2)	176.8 (8)	W	-	C(1)	-	O(1)	177.3 (7)
O(4)	-	C(9)	-	O(5)	122.9 (8)	W	-	C(3)	-	O(3)	177.8 (8)
O(5)	-	C(9)	-	C(8)	118.1 (8)	O(4)	-	C(9)	-	C(8)	119.0 (7)
cent	-	W	-	C(1)	124.4	cent	-	W	-	I	112.9
cent	-	W	-	C(3)	128.4	cent	-	W	-	C(2)	112.6

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 10. Plans moyens dans le complexe 2**

**Orthonormal Equation of Plane 1**

$$-0.5752 X + 0.1173 Y + -0.8096 Z - -1.3508 = 0$$

$$0.0034 \quad 0.0043 \quad 0.0024 \quad 0.0248$$

**Crystallographic Equation of Plane**

$$-4.4947 X + 1.5333 Y + -8.7848 Z - -1.3508 = 0$$

$$0.0270 \quad 0.0558 \quad 0.0336 \quad 0.0248$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	5.8745	3.1911	-2.0407	-0.0017	+- 0.0084
C5	5.9076	1.8001	-2.2572	-0.0086	+- 0.0083
C6	4.8092	1.2105	-1.5922	0.0156	+- 0.0091
C7	4.1127	2.2602	-0.9055	-0.0166	+- 0.0077
C8	4.7522	3.4999	-1.2148	0.0114	+- 0.0071

Chi Squared = 11.3

----- Other Atoms -----

C9	4.3910	4.7972	-0.6896	-0.0539	+- 0.0085
O4	5.1018	5.7945	-0.9844	-0.1072	+- 0.0059
O5	3.3859	4.8707	0.0900	-0.0984	+- 0.0061
W	3.8616	2.6234	-3.1608	1.9963	+- 0.0003

**Orthonormal Equation of Plane 2**

$$-0.5928 X + 0.1914 Y + -0.7823 Z - -1.1455 = 0$$

$$0.0047 \quad 0.0140 \quad 0.0064 \quad 0.0582$$

**Crystallographic Equation of Plane**

$$-4.6326 X + 2.5021 Y + -8.4759 Z - -1.1455 = 0$$

$$0.0368 \quad 0.1826 \quad 0.0751 \quad 0.0582$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C9	4.3910	4.7972	-0.6896	0.0000	+- 0.0085
O4	5.1018	5.7945	-0.9844	0.0000	+- 0.0059
O5	3.3859	4.8707	0.0900	0.0000	+- 0.0061

**Dihedral Angles Between Planes:**

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
-----------	-----------	----------------

1	2	4.64 +- 4.66
---	---	--------------

## **CHAPITRE III**

### **ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -CARBOXYN-SUCCINIMIDYL CYCLOPENTADIENYL) METHYLTRICARBONYLTUNGSTENE 3.**

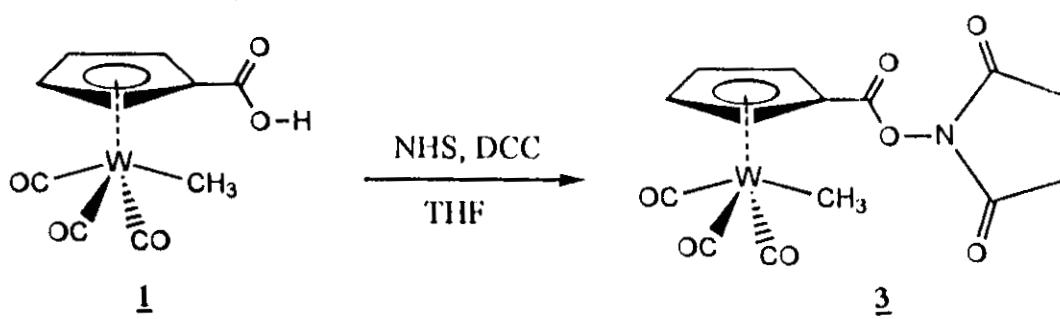
#### **INTRODUCTION :**

Vue la réactivité des esters de N-succinimidyle vis à vis les amines primaire et leur utilisation pour la modification des groupes amines des protéines et en synthèse peptidique, les esters organométalliques de N-succinimidyle à base de rhénium et de tungstène ont été préparés.

Les complexes OM du Re ont été préparés car ils peuvent être utilisés comme marqueurs de protéines [11]. En plus cet élément possède deux isotopes radioactifs  $^{186}\text{Re}$  et  $^{188}\text{Re}$  qui peuvent être utilisés en radioimagerie et radiothérapie [29-31]. Dans ce but plusieurs complexes de l'ester N-succinimidyle ont été synthétisés. Ces derniers sont des précurseurs des complexes de couplage avec les amines et leur détection pouvant se faire uniquement sur la base des ligands carbonyles.

#### **II- SYNTHESE DU COMPLEXE 3 :**

Le complexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ) **3** à été synthétisé de la manière suivante: (schéma 6)



**schéma 6**

Le complexe **1** est traité par un mélange stochiométrique de N-hydroxysuccinimide (NHS) et N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (utilisé comme agent de déshydratation) dans du THF. Cette réaction conduit au complexe **3** avec un rendement de 70%.

#### **III - MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION :**

Le complexe **1** est activé dans 20 ml de THF avec un mélange équimolaire (1,1 m mole) de N-hydroxysuccinimide et N, N'-dicyclohexylcarbodiimide. Après filtration, la cristallisation du complexe **3** est réalisée dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane. Rendement 70%. pf = 136°C. Le spectre RMN de <sup>1</sup>H montre que les protons du cyclopentadienyle sont équivalents deux à deux. Ils présentent deux triplets dans une région supérieure à celle des protons du complexe **1** (5.89 et 5.59 ppm). Ce déplacement (vers les champs faibles) est probablement dû à l'effet attracteur du groupement N succinimidyle.

Les protons du NS sont tous équivalents et présentent un singulett à 2.89 ppm. Le groupement méthyle présente un singulett à 0.59 ppm. Le déplacement de ce dernier vers les champs faibles par rapport à celui du complexe **1** (0.52 ppm) est dû certainement au même effet.

De même dans le spectre IR : l'effet attracteur du NS fait que les groupement CO resonnent dans une région supérieur a celle des CO du complexe 1.

#### Données spectroscopiques :

RMN du  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  (  $\delta$  en ppm / TMS)

5.89(t,2H ,  $^3\text{JHH} = 2.4\text{Hz}$  , Cp - H(2,5)) ; 5.59(t,2H,  $^3\text{JHH} = 2.4\text{Hz}$  , CpH(3,4)) ; 2.89(s,4H ;  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 0.59(S,3H ; W-CH<sub>3</sub>).

#### IR dans KBr

$\nu\text{CO} = 2025(\text{i})$  , 1948(i) , 1925(i)  $\text{cm}^{-1}$

$\nu\text{COO} = 1806 (\text{f}) \text{ cm}^{-1}$

$\nu\text{CON} = 1781(\text{m})$  ; 1742(i)  $\text{cm}^{-1}$ .

### IV - STRUCTURE DU COMPLEXE 3 :

Le complexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2))\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  3 cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique. Les paramètres de la maille sont :  $a = 8.6563(7)\text{\AA}$ ,  $b = 12.746(2) \text{\AA}$ ,  $c = 16.038(2) \text{\AA}$ ,  $\alpha = 111.363(9)^\circ$ ,  $\beta = 93.147(9)^\circ$ ,  $\gamma = 108.509(8)^\circ$  et  $\rho_{\text{calc}} = 2.12\text{g/cm}^3$  pour  $Z = 2$  avec deux molécule par unité asymétrique .

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN en utilisant 4885 réflexions indépendantes telles que  $I > 3 \sigma(I)$  . Les atomes d'hydrogène localisés par Fourier-différence ont été affiné en fixant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope à  $5 \text{\AA}^2$  .

Les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de valence sont présentés dans les tableaux 12, 13 et 14 respectivement. L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit a un facteur  $R = 0.024$  et  $R_w = 0.032$  . Les paramètres de l'enregistrement et le résultat de l'affinement final sont regroupés dans le tableau 11.

### V - DISCUSSION :

L'ORTEP de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2))\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  3 est représenté sur la figure 4. Comme les autres complexes (1 et 2) il à la forme d'un tabouret de piano a 4 pieds. La distance moyenne W-C( $\eta^5$ ) et W-CO sont les même que pour le complexe 1 et sont respectivement égaux à  $2.34(3) \text{\AA}$  et à  $1.98(2) \text{\AA}$  .

On remarque que le méthyle occupe toujours une position syn par rapport à la fonction ester avec un angle C(27)-W(1)-C(5) de  $96.3(2)^\circ$  et une distance W(1)-C(27) de  $2.284(6) \text{\AA}$  dans la première molécule. Les valeurs dans la deuxième molécule sont les suivantes : C(28)-W(2)-C(18) =  $97.5(2)^\circ$  et W(2)-C(28) =  $2.306(6) \text{\AA}$  dans la deuxième molécule. Cette structure montre que là également c'est le deuxième isomère du complexe 1 qui a réagi .

Les angles trans Me-W-CO sont : C(27)-W(1)-C(2) =  $133.4(2)^\circ$  dans la première molécule et C(28)-W(2)-C(14) =  $134.6(2)^\circ$  dans la deuxième molécule. Alors que les angles trans CO-W-CO sont : C(1)-W(1)-C(3) =  $106.7(2)^\circ$  dans la première molécule et C(15)-W(2)-C(16) =  $101.3(2)^\circ$  dans la deuxième molécule. Les autres varient entre  $73.2(2)^\circ$  et  $79.1(2)^\circ$  .

La projection des deux molécules sur les plans des cyclopentadienyle (figure 5) montre que les atomes C(9) et C(22) sont au dessus des groupements méthyles (C(27) et C(28) respectivement). Les atomes C(8) et C(21) sont presque éclipsés par C(3) et C(15) respectivement. Les atomes C(5) et C(18) (carbones substitués) sont légèrement décalés et les atomes C(6), C(7), C(19) et C(20) sont totalement décalés. Au niveau des distance W-Cp on relève 3 types de distances:

Les distance W-Cp courtes - C(5), C(6), C(19) et C(20)

Les distance W-Cp moyennes C(7) et C(18)

Et les distances W-Cp longues C(8), C(9), C(21) et C(22)

Les liaisons W-CO sont pratiquement linéaires; les angles varient entre  $177.0(4)^\circ$  et  $179.2(5)^\circ$ . Ces résultats ne diffèrent pas de ceux trouvés dans le complexe 1. Les longueurs de liaison C-O varient entre  $1.116(7)$  Å et  $1.162(5)$  Å.

En ce qui concerne l'entité COO les distances sont identiques dans les deux molécules mais l'orientation des atomes (de ce groupement) par rapport au plan du cyclopentadienyle n'est pas la même. On trouve dans la première molécule que O(4) penche vers le tungstène avec une distance de  $0.012$  Å du plan du Cp mais C(4) et O(5) penchent vers le côté opposé au W et sont à une distance de  $0.11$  Å et  $0.015$  Å respectivement. Alors que dans la première molécule c'est l'oxygène de la fonction carbonyle (O(4)) qui penche vers le centre métallique, dans la deuxième molécule c'est l'oxygène de la fonction ester (O(5)) qui se trouve vers le tungstène. Ce dernier est à  $0.035$  Å du plan du Cp. Les atomes C(17) et O(11) se trouvent du côté opposé du tungstène par rapport au plan du Cp à une distance de  $0.1$  Å et  $0.3$  Å respectivement.

Le calcul des plans moyens du Cp, la fonction COO et du NS montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de  $0.005$  Å dans la première molécule et  $0.004$  Å dans la deuxième molécule, ils correspondent aux atomes C(5) et C(22) respectivement. L'angle entre le plan du Cp et la fonction COO est de  $4.04^\circ$  dans la première molécule et  $9.23^\circ$  dans la deuxième molécule (Tableau 15).

Par ailleur on note que l'angle Dièdre entre les plans moyens formés par les cycles Cp et N - succinimidyle montre que ces derniers sont pratiquement perpendiculaire [24] et sont de  $82.08^\circ$  dans la première molécule et  $105.18^\circ$  dans la deuxième molécule (tableau 15).

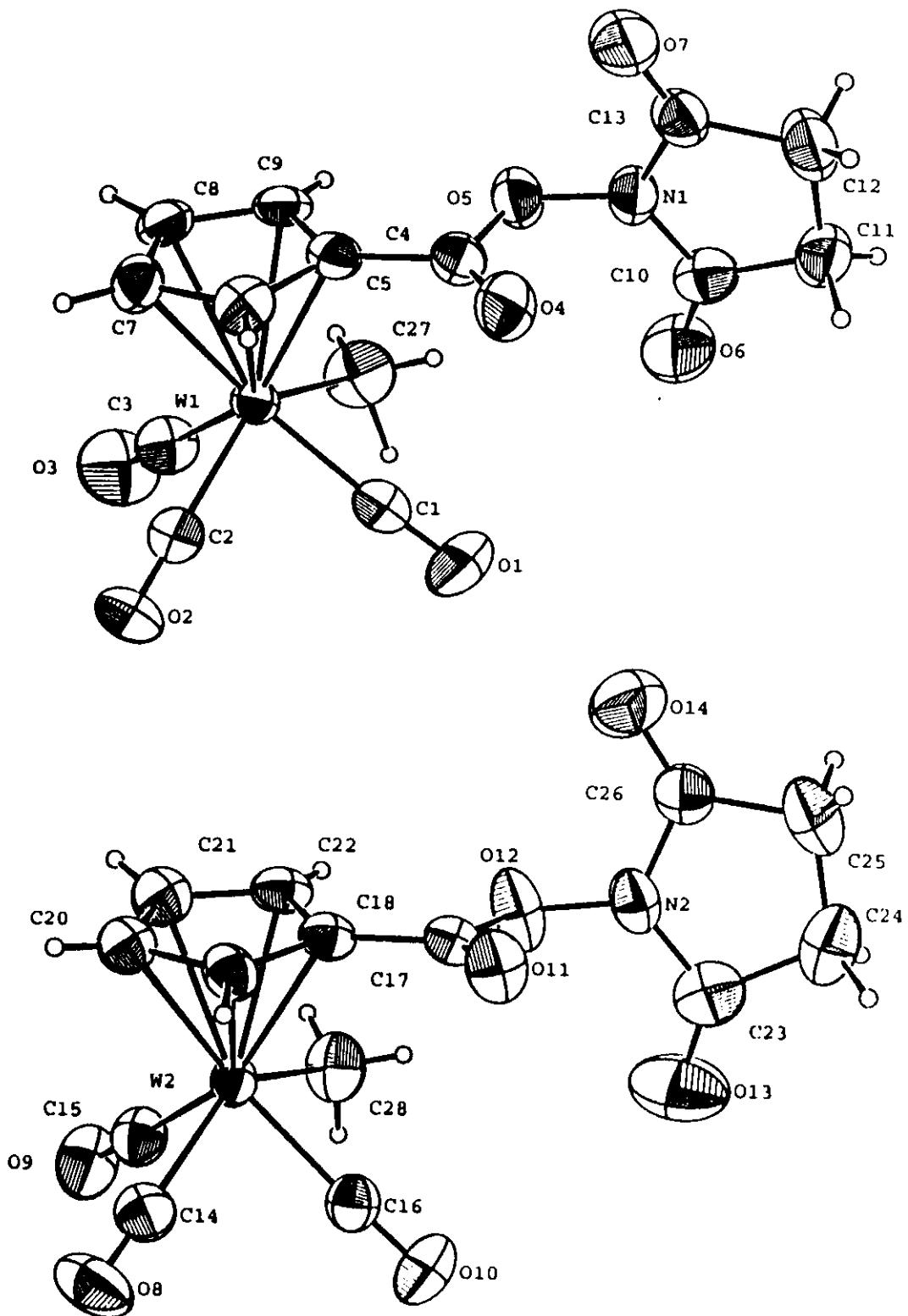


Figure 4 . Structure du complexe 3

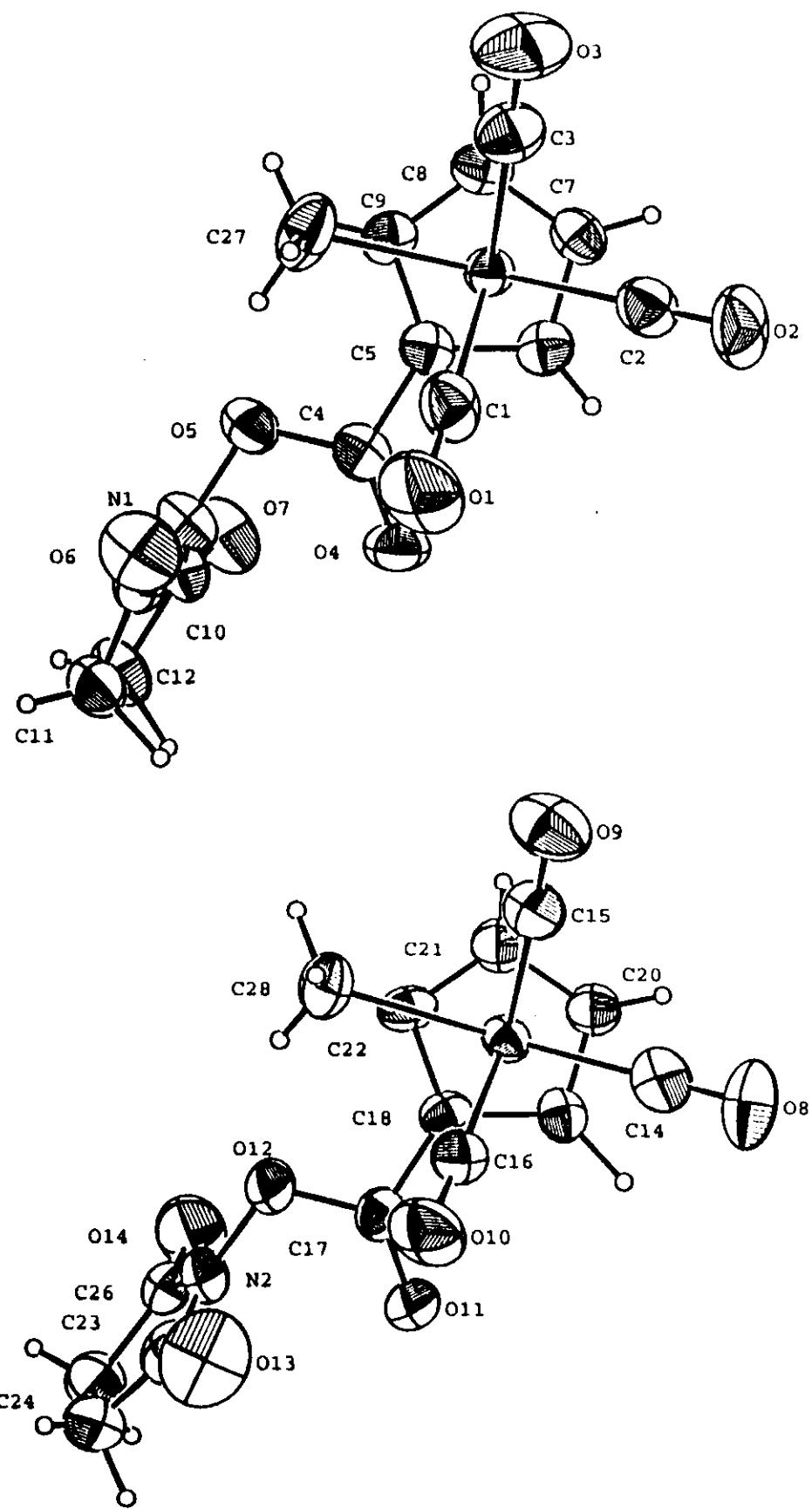


Figure 5 . Structure du complexe 3, projection sur le plan du Cp

**TABLEAU 11. Résumé des données cristallographiques pour 3**

---

chem formula	WC <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N
fw	489.07
crystal syst	triclinique
space group	P1
Z	2
a, Å	8.6563(7)
b, Å	12.746(2)
c, Å	16.038(2)
α, deg	111.363(9)
β, deg	93.147(9)
γ, deg	108.509(8)
V, Å <sup>3</sup>	1533.2
F( 000 )	928
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.119
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	77.298
cryst size, mm	0.17 x 0.25 x 0.30
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.53 + 0.60tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflctn colld	5622
no. of reflctn used ( I > 3σ ( I ) )	4885
R	0.024
R <sub>w</sub>	0.032
transmission factor ( max, min, aver )	1.1388, 0.8549, 1.0017
secondary extinction	2.2426 x 10 <sup>-7</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	0.987
no. of least squares params	482
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	1.028

**TABLEAU 12. Coordonnées fractionnaires de 3.**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
W(1)	- 0.69634 (2)	0.25623 (1)	0.02292 (1)	2.609 (4)
W(2)	- 0.16357 (2)	0.25370 (1)	0.34390 (1)	2.577 (4)
O(1)	- 0.7200 (6)	0.4969 (3)	0.0252 (3)	6.7 (1)
O(2)	- 0.6486 (6)	0.2258 (3)	-0.1754 (2)	5.5 (1)
O(3)	- 1.0274 (5)	0.0464 (4)	-0.0927 (3)	7.0 (1)
O(4)	- 0.3313 (4)	0.5542 (3)	0.1952 (2)	4.31 (9)
O(5)	- 0.5023 (4)	0.4907 (3)	0.2832 (2)	3.83 (8)
O(6)	- 0.6501 (5)	0.6562 (3)	0.2812 (3)	5.8 (1)
O(7)	- 0.2092 (5)	0.6119 (3)	0.4099 (3)	5.5 (1)
O(8)	- 0.0712 (5)	0.4473 (3)	0.2604 (3)	5.6 (1)
O(9)	0.2226 (4)	0.3329 (3)	0.3732 (3)	5.3 (1)
O(10)	- 0.2754 (5)	0.0865 (3)	0.1359 (3)	5.2 (1)
O(11)	- 0.6807 (4)	0.1005 (3)	0.2886 (2)	4.07 (8)
O(12)	- 0.5643 (4)	-0.0111 (3)	0.3321 (3)	4.79 (9)
O(13)	- 0.6493 (6)	-0.1498 (4)	0.1439 (3)	7.9 (1)
O(14)	- 0.8281 (6)	-0.0903 (4)	0.4104 (3)	6.4 (1)
N(1)	- 0.4472 (5)	0.6110 (3)	0.3410 (3)	3.7 (1)
N(2)	- 0.7115 (5)	-0.1074 (3)	0.2853 (3)	3.7 (1)
C(1)	- 0.7128 (7)	0.4059 (4)	0.0218 (3)	4.2 (1)
C(2)	- 0.6635 (6)	0.2373 (4)	-0.1028 (3)	3.8 (1)
C(3)	- 0.9052 (6)	0.1242 (4)	-0.0509 (4)	4.2 (1)
C(4)	- 0.4280 (6)	0.4733 (4)	0.2073 (3)	3.4 (1)
C(5)	- 0.4834 (5)	0.3437 (4)	0.1487 (3)	3.1 (1)
C(6)	- 0.4195 (5)	0.2971 (4)	0.0697 (3)	3.3 (1)
C(7)	- 0.4999 (5)	0.1691 (4)	0.0318 (3)	3.5 (1)
C(8)	- 0.6101 (6)	0.1380 (4)	0.0874 (3)	3.4 (1)
C(9)	- 0.5993 (6)	0.2456 (4)	0.1598 (3)	3.2 (1)
C(10)	- 0.5228 (6)	0.6873 (4)	0.3330 (3)	3.9 (1)
C(11)	- 0.4115 (7)	0.8127 (4)	0.3971 (4)	4.5 (1)
C(12)	- 0.2680 (7)	0.7954 (5)	0.4455 (4)	4.9 (2)
C(13)	- 0.2951 (6)	0.6650 (4)	0.4002 (3)	3.6 (1)
C(14)	- 0.1035 (6)	0.3779 (4)	0.2898 (3)	3.6 (1)
C(15)	- 0.0817 (6)	0.3036 (4)	0.3600 (3)	3.7 (1)
C(16)	- 0.2324 (6)	0.1500 (4)	0.2117 (3)	3.4 (1)
C(17)	- 0.5686 (5)	0.0957 (4)	0.3308 (3)	3.0 (1)
C(18)	- 0.4166 (5)	0.1958 (4)	0.3898 (3)	2.82 (9)
C(19)	- 0.3762 (5)	0.3170 (4)	0.3988 (3)	3.1 (1)
C(20)	- 0.2305 (6)	0.3869 (4)	0.4666 (3)	3.5 (1)
C(21)	- 0.1815 (6)	0.3118 (5)	0.4992 (3)	3.9 (1)
C(22)	- 0.2963 (5)	0.1936 (4)	0.4527 (3)	3.2 (1)
C(23)	- 0.7376 (7)	-0.1743 (4)	0.1922 (4)	4.5 (1)
C(24)	- 0.9026 (7)	-0.2748 (5)	0.1729 (4)	5.3 (1)
C(25)	- 0.9635 (6)	-0.2525 (5)	0.2608 (4)	4.8 (1)
C(26)	- 0.8339 (6)	-0.1430 (4)	0.3303 (3)	3.5 (1)

C(27)	-0.8983 (6)	0.2917 (5)	0.1024 (4)	5.2 (1)
C(28)	-0.1057 (7)	0.0822 (4)	0.3228 (4)	4.6 (1)
H(1)	-0.335 (6)	0.336 (4)	0.050 (3)	5.0
H(2)	-0.474 (6)	0.117 (4)	-0.018 (3)	5.0
H(3)	-0.681 (6)	0.051 (4)	0.079 (3)	5.0
H(4)	-0.664 (6)	0.257 (4)	0.203 (3)	5.0
H(5)	-0.333 (6)	0.859 (4)	0.357 (3)	5.0
H(6)	-0.464 (6)	0.855 (4)	0.432 (3)	5.0
H(7)	-0.271 (6)	0.809 (4)	0.506 (3)	5.0
H(8)	-0.138 (6)	0.858 (4)	0.440 (3)	5.0
H(9)	-0.840 (6)	0.375 (4)	0.152 (3)	5.0
H(10)	-0.995 (6)	0.323 (4)	0.067 (3)	5.0
H(11)	-0.962 (6)	0.236 (4)	0.119 (3)	5.0
H(12)	-0.440 (6)	0.357 (4)	0.366 (3)	5.0
H(13)	-0.198 (6)	0.467 (4)	0.491 (3)	5.0
H(14)	-0.115 (6)	0.339 (4)	0.547 (3)	5.0
H(15)	-0.282 (6)	0.126 (4)	0.457 (3)	5.0
H(16)	-0.964 (6)	0.269 (4)	0.121 (3)	5.0
H(17)	-0.893 (6)	0.328 (4)	0.153 (3)	5.0
H(18)	-0.972 (6)	0.305 (4)	0.290 (3)	5.0
H(19)	-0.068 (6)	0.231 (4)	0.255 (3)	5.0
H(20)	-0.045 (6)	0.083 (4)	0.380 (3)	5.0
H(21)	-0.030 (6)	0.059 (4)	0.275 (3)	5.0
H(22)	-0.199 (6)	0.023 (4)	0.301 (3)	5.0

**TABLEAU 13. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 3.**

W(1)	-	C(27)	2.284 (6)	W(2)	-	C(28)	2.306 (6)
W(1)	-	C(1)	1.964 (6)	W(2)	-	C(15)	1.985 (5)
W(1)	-	C(2)	1.988 (5)	W(2)	-	C(16)	1.980 (4)
W(1)	-	C(3)	1.971 (4)	W(2)	-	C(14)	2.014 (6)
W(1)	-	C(5)	2.315 (4)	W(2)	-	C(18)	2.331 (4)
W(1)	-	C(6)	2.303 (4)	W(2)	-	C(19)	2.327 (5)
W(1)	-	C(7)	2.331 (5)	W(2)	-	C(20)	2.325 (5)
W(1)	-	C(8)	2.379 (6)	W(2)	-	C(21)	2.355 (5)
W(1)	-	C(9)	2.373 (5)	W(2)	-	C(22)	2.363 (5)
O(1)	-	C(1)	1.162 (8)	O(8)	-	C(14)	1.116 (7)
O(2)	-	C(2)	1.140 (7)	O(9)	-	C(15)	1.138 (6)
O(3)	-	C(3)	1.150 (5)	O(10)	-	C(16)	1.146 (5)
O(4)	-	C(4)	1.191 (6)	O(11)	-	C(17)	1.183 (6)
C(10)	-	C(11)	1.501 (5)	C(23)	-	C(24)	1.509 (7)
C(11)	-	C(12)	1.544 (9)	C(24)	-	C(25)	1.494 (9)
C(12)	-	C(13)	1.483 (7)	C(25)	-	C(26)	1.477 (5)
O(5)	-	N(1)	1.374 (4)	O(12)	-	N(2)	1.387 (4)
O(5)	-	C(4)	1.387 (6)	O(12)	-	C(17)	1.381 (6)
O(6)	-	C(10)	1.202 (6)	O(13)	-	C(23)	1.172 (8)
O(7)	-	C(13)	1.191 (8)	O(14)	-	C(26)	1.204 (6)
N(1)	-	C(10)	1.370 (8)	N(2)	-	C(23)	1.386 (6)
N(1)	-	C(13)	1.386 (6)	N(2)	-	C(26)	1.366 (7)
C(4)	-	C(5)	1.469 (5)	C(17)	-	C(18)	1.474 (5)
C(5)	-	C(6)	1.414 (6)	C(18)	-	C(19)	1.421 (7)
C(5)	-	C(9)	1.410 (6)	C(18)	-	C(22)	1.424 (7)
C(6)	-	C(7)	1.423 (6)	C(19)	-	C(20)	1.413 (6)
C(7)	-	C(8)	1.405 (7)	C(20)	-	C(21)	1.402 (9)
C(8)	-	C(9)	1.408 (5)	C(21)	-	C(22)	1.402 (6)
W(1)	-	centroid	2.008	W(2)	-	centroid	2.009

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 14. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 3.**

C(1) - W(1) - C(27)	73.2 (2)	C(15) - W(2) - C(28)	73.8 (2)
C(3) - W(1) - C(27)	74.5 (2)	C(16) - W(2) - C(28)	73.4 (2)
C(1) - W(1) - C(2)	79.1 (2)	C(14) - W(2) - C(15)	77.6 (2)
C(2) - W(1) - C(3)	78.7 (2)	C(14) - W(2) - C(16)	78.5 (2)
C(1) - W(1) - C(3)	106.7 (2)	C(15) - W(2) - C(16)	101.3 (2)
C(2) - W(1) - C(27)	133.4 (2)	C(14) - W(2) - C(28)	134.6 (2)
C(5) - W(1) - C(27)	96.3 (2)	C(18) - W(2) - C(28)	97.5 (2)
C(5) - W(1) - C(6)	35.7 (2)	C(18) - W(2) - C(19)	35.5 (2)
C(6) - W(1) - C(7)	35.8 (1)	C(19) - W(2) - C(20)	35.4 (1)
C(7) - W(1) - C(8)	34.7 (2)	C(20) - W(2) - C(21)	34.9 (2)
C(5) - W(1) - C(9)	35.0 (2)	C(21) - W(2) - C(22)	34.6 (1)
C(8) - W(1) - C(9)	34.5 (1)	C(18) - W(2) - C(22)	35.3 (2)
O(4) - C(4) - C(5)	127.0 (4)	O(11) - C(17) - C(18)	128.2 (4)
O(4) - C(4) - O(5)	122.9 (4)	O(11) - C(17) - O(12)	122.9 (3)
O(5) - C(4) - C(5)	110.0 (4)	O(12) - C(17) - C(18)	108.9 (4)
N(1) - O(5) - C(4)	111.1 (3)	N(2) - O(12) - C(17)	111.9 (4)
O(5) - N(1) - C(10)	122.5 (4)	O(12) - N(2) - C(23)	121.6 (4)
O(5) - N(1) - C(13)	120.4 (4)	O(12) - N(2) - C(26)	121.0 (4)
W(1) - C(1) - O(1)	177.0 (4)	W(2) - C(14) - O(8)	179.2 (5)
W(1) - C(2) - O(2)	178.4 (5)	W(2) - C(15) - O(9)	177.0 (5)
W(1) - C(3) - O(3)	178.7 (6)	W(2) - C(16) - O(10)	177.5 (5)
cent - W(1) - C(27)	110.3	cent - W(2) - C(28)	109.4
cent - W(1) - C(1)	128.0	cent - W(2) - C(14)	116.1
cent - W(1) - C(2)	116.3	cent - W(2) - C(15)	127.8
cent - W(1) - C(3)	124.6	cent - W(2) - C(16)	130.2

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 15. Plans moyens dans le complexe 3**

Orthonormal Equation of Plane 1

$$-0.7741 \text{ X} + 0.3158 \text{ Y} + -0.5487 \text{ Z} - 4.2240 = 0$$

0.0016	0.0024	0.0021	0.0115
--------	--------	--------	--------

Crystallographic Equation of Plane

$$-6.7005 \text{ X} + 6.9486 \text{ Y} + -9.3979 \text{ Z} - 4.2240 = 0$$

0.0136	0.1631	0.3178	0.0115
--------	--------	--------	--------

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C5	-5.7058	3.1941	2.1792	0.0054 +- 0.0047	
C6	-4.8948	3.1404	1.0221	-0.0044 +- 0.0046	
C7	-5.0392	1.8383	0.4656	0.0017 +- 0.0048	
C8	-5.9170	1.1039	1.2812	0.0017 +- 0.0049	
C9	-6.3218	1.9363	2.3423	-0.0044 +- 0.0047	
Chi Squared =	3.4				

----- Other Atoms -----

C4	-5.8027	4.3824	3.0377	-0.0155 +- 0.0049	
O4	-5.2822	5.4388	2.8608	0.0123 +- 0.0037	
O5	-6.5826	4.1027	4.1502	-0.1105 +- 0.0035	
W1	-7.0848	2.9489	0.3359	2.0069 +- 0.0002	

Orthonormal Equation of Plane 2

$$-0.8120 \text{ X} + 0.3182 \text{ Y} + -0.4893 \text{ Z} - 4.6197 = 0$$

0.0016	0.0070	0.0060	0.0576
--------	--------	--------	--------

Crystallographic Equation of Plane

$$-7.0290 \text{ X} + 7.1310 \text{ Y} + -8.5090 \text{ Z} - 4.6197 = 0$$

0.0136	0.1812	0.5472	0.0576
--------	--------	--------	--------

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	-5.8029	4.3823	3.0378	0.0000 +- 0.0049	
O4	-5.2824	5.4387	2.8609	0.0000 +- 0.0038	
O5	-6.5829	4.1027	4.1503	0.0000 +- 0.0035	

Orthonormal Equation of Plane 3

$$0.5195 \text{ X} + 0.4714 \text{ Y} + -0.7126 \text{ Z} - 4.5104 = 0$$

0.0010	0.0020	0.0014	0.0190
--------	--------	--------	--------

**TABLEAU 15 (suite)**

Crystallographic Equation of Plane

$$4.4972 \text{ X} + 3.5958 \text{ Y} + -13.9440 \text{ Z} - -4.5104 = 0$$

$$0.0088 \quad 0.1310 \quad 0.2389 \quad 0.0190$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
O6	-8.5303	6.1164	4.1204	0.0259 +- 0.0042	
O7	-4.6482	4.7496	6.0071	0.0538 +- 0.0040	
N1	-6.6435	5.1837	4.9964	0.0579 +- 0.0041	
C10	-7.6000	6.1579	4.8801	-0.0121 +- 0.0050	
C11	-7.2004	7.2587	5.8197	0.0443 +- 0.0055	
C12	-5.9311	6.7378	6.5288	-0.0472 +- 0.0059	
C13	-5.5976	5.4539	5.8652	-0.0062 +- 0.0049	

Chi Squared = 554.4

Orthonormal Equation of Plane 4

$$0.7001 \text{ X} + 0.1356 \text{ Y} + -0.7010 \text{ Z} - -7.3481 = 0$$

$$0.0017 \quad 0.0024 \quad 0.0017 \quad 0.0057$$

Crystallographic Equation of Plane

$$6.0605 \text{ X} + -1.1942 \text{ Y} + -11.7643 \text{ Z} - -7.3481 = 0$$

$$0.0151 \quad 0.1716 \quad 0.3201 \quad 0.0057$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C18	-4.7420	-0.1496	5.7120	0.0036 +- 0.0043	
C19	-4.8902	1.2571	5.8439	-0.0019 +- 0.0046	
C20	-3.9719	1.6642	6.8376	-0.0005 +- 0.0048	
C21	-3.2727	0.5466	7.3152	0.0027 +- 0.0049	
C22	-3.7465	-0.5824	6.6331	-0.0039 +- 0.0045	

Chi Squared = 1.9

----- Other Atoms -----

C17	-5.6002	-0.9783	4.8469	-0.1032 +- 0.0045
O11	-6.5529	-0.6480	4.2288	-0.2921 +- 0.0035
O12	-5.1324	-2.2773	4.8659	0.0349 +- 0.0037
W2	-2.7454	0.8464	5.0396	2.0082 +- 0.0002

Orthonormal Equation of Plane 5

$$0.5809 \text{ X} + 0.1977 \text{ Y} + -0.7896 \text{ Z} - -7.2740 = 0$$

$$0.0046 \quad 0.0058 \quad 0.0046 \quad 0.0121$$

Crystallographic Equation of Plane

$$5.0286 \text{ X} + 0.0386 \text{ Y} + -13.3588 \text{ Z} - 7.2740 = 0$$

$$0.0396 \quad 0.2823 \quad 0.4992 \quad 0.0121$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C17	-5.6005	-0.9784	4.8471	0.0000 +- 0.0044	
O11	-6.5531	-0.6480	4.2289	0.0000 +- 0.0034	
O12	-5.1327	-2.2773	4.8661	0.0000 +- 0.0037	

**TABLEAU 15 (suite)**

Orthonormal Equation of Plane 6

$$-0.6975 \text{ X} + 0.6911 \text{ Y} + -0.1894 \text{ Z} - 1.2511 = 0$$

$$0.0016 \quad 0.0018 \quad 0.0017 \quad 0.0152$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-6.0379 \text{ X} + 11.1754 \text{ Y} + -6.6219 \text{ Z} - 1.2511 = 0$$

$$0.0137 \quad 0.1625 \quad 0.2785 \quad 0.0152$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
O13	-5.1408	2.7393	2.1081	0.0422 +- 0.0054	
O14	-7.1649	-3.7406	6.0145	0.0223 +- 0.0050	
N2	-5.9757	-3.1396	4.1810	-0.0446 +- 0.0042	
C23	-5.8492	-3.3470	2.8165	-0.0178 +- 0.0058	
C24	-6.8532	-4.4377	2.5332	-0.0176 +- 0.0065	
C25	-7.5483	-4.7353	3.8218	0.0175 +- 0.0059	
C26	-6.9306	-3.8610	4.8401	-0.0020 +- 0.0051	

Chi Squared = 219.1

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	4.04 +- 3.64
1	3	82.08 +- 0.14
4	5	9.23 +- 1.77
4	6	105.18 +- 0.16

## CHAPITRE IV

### **ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ( $\eta^5$ -CARBOXYN-SUCCINIMIDYL CYCLOPENTADIENYL) IODOTRICARBONYLTUNGSTENE 4.**

#### I - INTRODUCTION :

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la synthèse et la structure du complexe 3 issus de l'estérification du complexe 1. Ces complexes sont des précurseurs des complexes de couplage avec les amines et leur détection se fait en général par IR sur la base des ligands carbonyles. Les complexes 3 sont relativement plus stables et donc moins réactifs. Afin d'augmenter leur poids moléculaire d'une part et leur rendre plus réactifs vis à vis des amines d'autre part nous avons entrepris l'étude du complexe iodé 4. Cependant l'iode possède deux isotopes radioactifs  $^{125}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$  et permet l'utilisation de ces complexes dans la radioimmunodosage [28].

#### II - SYNTHÈSE :

Le complexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$ ) 4 peut être préparé de deux façons différentes. La première façon est celle décrite par Anderson et coll. [10] et elle consiste à l'activation du complexe acide 2 par le N-hydroxysuccinimide (NHS) en présence du N,N'-dicyclohexylcarbodimide (DCC) schéma 7

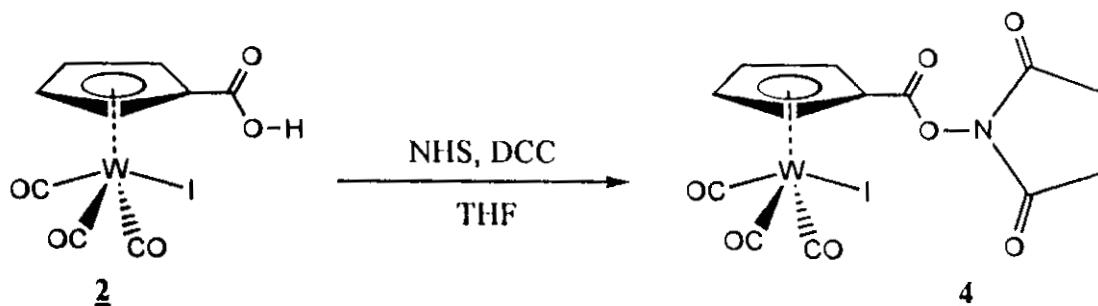
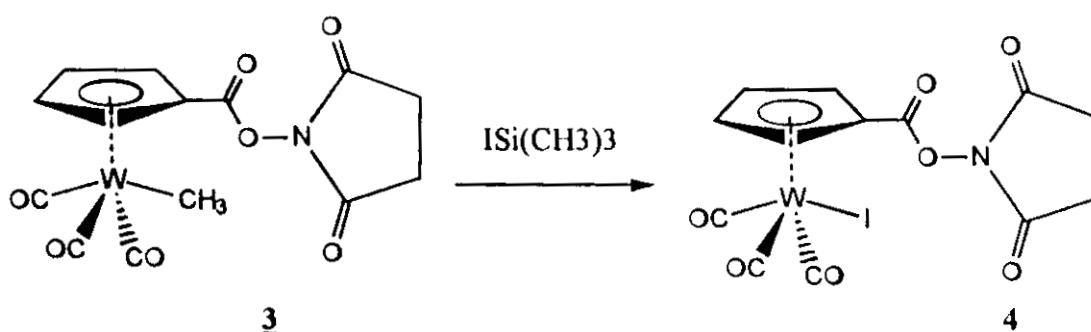


schéma 7

La deuxième voie de synthèse consiste à l'action de l'iodotriméthylsilane (ISi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) sur l'ester ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COONS}\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ). Cette réaction implique la substitution du groupement méthyle par de l'iode schéma 8.



### III - MODE OPERATOIRE ET CARACTERISATION :

La réaction d'activation du complexe 2 par le NHS est finie au bout de 2h, la cristallisation est réalisée dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane. Rendement 98%. pf = 154°C.

Le spectre infrarouge du complexe 4 montre que les effets attracteurs des groupements N-succinimindyle et l'iode déplacent les bandes νCO vers les valeurs supérieures des nombres d'onde. Ces mêmes effets se manifestent sur les spectre RMN <sup>1</sup>H par un déplacement de leurs pics vers les champs faibles.

#### **Données spectroscopiques :**

RMN du <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> ( δ ppm/ TMS)

6.18 (t, 2H , <sup>3</sup>JHH = 2.4Hz , CpH(2,5)); 6.0(t,2H, <sup>3</sup>JHH = 2.4Hz , CpH(3,4)); 2.9(s, 4H , CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

IR dans KBr

νCO = 2042(m) , 1954(i) cm<sup>-1</sup>

νCO O = 1806 (m) cm<sup>-1</sup>

νCON = 1776(m) , 1710(l) cm<sup>-1</sup>

### IV- STRUCTURE DU COMPLEXE 4 :

Le complexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>))W(CO)<sub>3</sub>I 4 cristallise dans le groupe d'espace P1 du système triclinique. Les paramètres de la maille sont : a = 11,549(6) Å, b = 12,421(2) Å, c = 12,763(9) Å, α = 96,47(4)°, β = 111,10(6)°, γ = 105,99(2)° et ρcalc = 2.5 g/cm<sup>3</sup> pour Z = 2 avec deux molécules par unité asymétrique .

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN en utilisant 4039 réflexions indépendantes telles que I > 3σ(I). Les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de valence sont présentés dans les tableaux 17,18 et 19 respectivement. L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit à un facteur R = 0.036 et Rw = 0.050. Les atomes d'hydrogène placés à l'aide du programme HYDRO (en supposant un arrangement trigonal et des longueurs de liaison de 0.95 Å) ont été introduits dans le calcul du facteur de structure sans être affinés. Les paramètres de l'enregistrement et le résultat de l'affinement final sont regroupés dans le tableau 16.

### V - DISCUSSION :

L'ORTEP de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>))W(CO)<sub>3</sub>I 4 est représenté sur la figure 6. Comme les autres complexes le composé 4 a la forme d'un tabouret de piano à 4 pieds. Les distances moyennes (W-C( $\eta$ 5) = 2.33(5) Å et W-CO = 1.99(2) Å) sont pratiquement identiques à celles trouvées dans les complexes 1, 2 et 3.

L'iode est en position syn par rapport à la fonction ester dans la molécule 1 [ I(1)-W(1)-C(5) = 96,43(3)°] avec une distance W(1)-I(1) = 2.827(1) Å et il est en position Anti dans la deuxième molécule [ I(2)-W(2)-C(18) = 135,9(3)°] avec une distance W(2)-I(2) = 2.841(1) Å.

Les angles trans I-W-CO sont : I(1)-W(1)-C(3) = 134,1(4) $^{\circ}$  dans la première molécule et I(2)-W(2)-C(14) = 132,8(4) $^{\circ}$  dans la deuxième molécule. Alors que les angles trans C(1)-W(1)-C(2) dans la première molécule et C(15)-W(2)-C(16) dans la deuxième molécule possèdent des valeurs normales [106,0(5) $^{\circ}$  et 109,6(5) $^{\circ}$  respectivement], les angles cis sont nettement plus petits et varient entre 74,8(4) $^{\circ}$  et 79,2(5) $^{\circ}$ . Ces différences semblent être directement liées à la taille de l'iode.

La projection des deux molécules sur les plans des cyclopentadienyle (figure 7) montre que les atomes C(5) et C(18) (carbones substitués) sont positionnés de telle façon qu'ils sont situés directement au dessus du milieu des angles I(1)-W(1)-C(2) et C(14)-W(2)-C(15) respectivement. Donnant ainsi un décalage maximal.

Les atomes C(8) et C(9) sont décalés et les atomes C(19), C(22) sont légèrement décalés. On relève donc trois types de distances W-C( $\eta^5$ ). Les distances W-Cp longues et qui sont attribuées à C(6), C(7) dans la première molécule et C(20), C(21) dans la deuxième molécule. Les distances W-CP moyennes sont attribuées à C(8) et C(9) dans la première molécule et à C(19) et C(22) dans la deuxième molécule. La distance W-Cp la plus courte est attribuée à C(5) dans la première molécule et à C(18) dans la deuxième molécule.

On remarque que la distance W-CP (carbone substitué) est la plus courte dans les deux molécules, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans le complexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)W(CO)<sub>3</sub>Me [25].

Les liaisons W-CO sont pratiquement linéaires, les angles varient entre 172(1) $^{\circ}$  et 179(1) $^{\circ}$ . Les longueurs de liaison CO varient entre 1.12(1) Å et 1.16(2) Å.

En ce qui concerne l'unité COO la différence entre les deux molécules se situe au niveau des distances ainsi que dans l'orientation de ce groupement par rapport au plan du moyen du cyclopentadienyle. On trouve dans la première molécule que tous les atomes O(4), C(4) et O(5) sont orientés vers le côté opposé au tungstène en se décalant légèrement du plan du Cp avec des distances de 0.011 Å, 0.032 Å et 0.095 Å respectivement. Dans la deuxième molécule O(12), C(17) orienté toujours vers le haut avec une distance de 0.26 Å et 0.053 Å respectivement mais O(11) penche cette fois vers le même côté du tungstène avec une distance de 0.11 Å du plan du Cp.

Le calcul des plans moyens du Cp, la fonction COO et du NS montre que le Cp est pratiquement plan. L'écart maximum est de 0.021 Å dans la première molécule et 0.012 Å dans la deuxième molécule, ils correspondent aux atomes C(5) et C(21) respectivement. L'angle entre le plan du Cp et la fonction COO est de 2.56 $^{\circ}$  dans la première molécule et 9.53 $^{\circ}$  dans la deuxième molécule (tableau 20).

On note aussi que l'angle Dièdre entre les plans moyens formés par les cycles Cp et N-succinimidyle montrent que ces derniers sont pratiquement perpendiculaires et sont de 88.70 $^{\circ}$  dans la première molécule et 102.43 $^{\circ}$  dans la deuxième molécule.

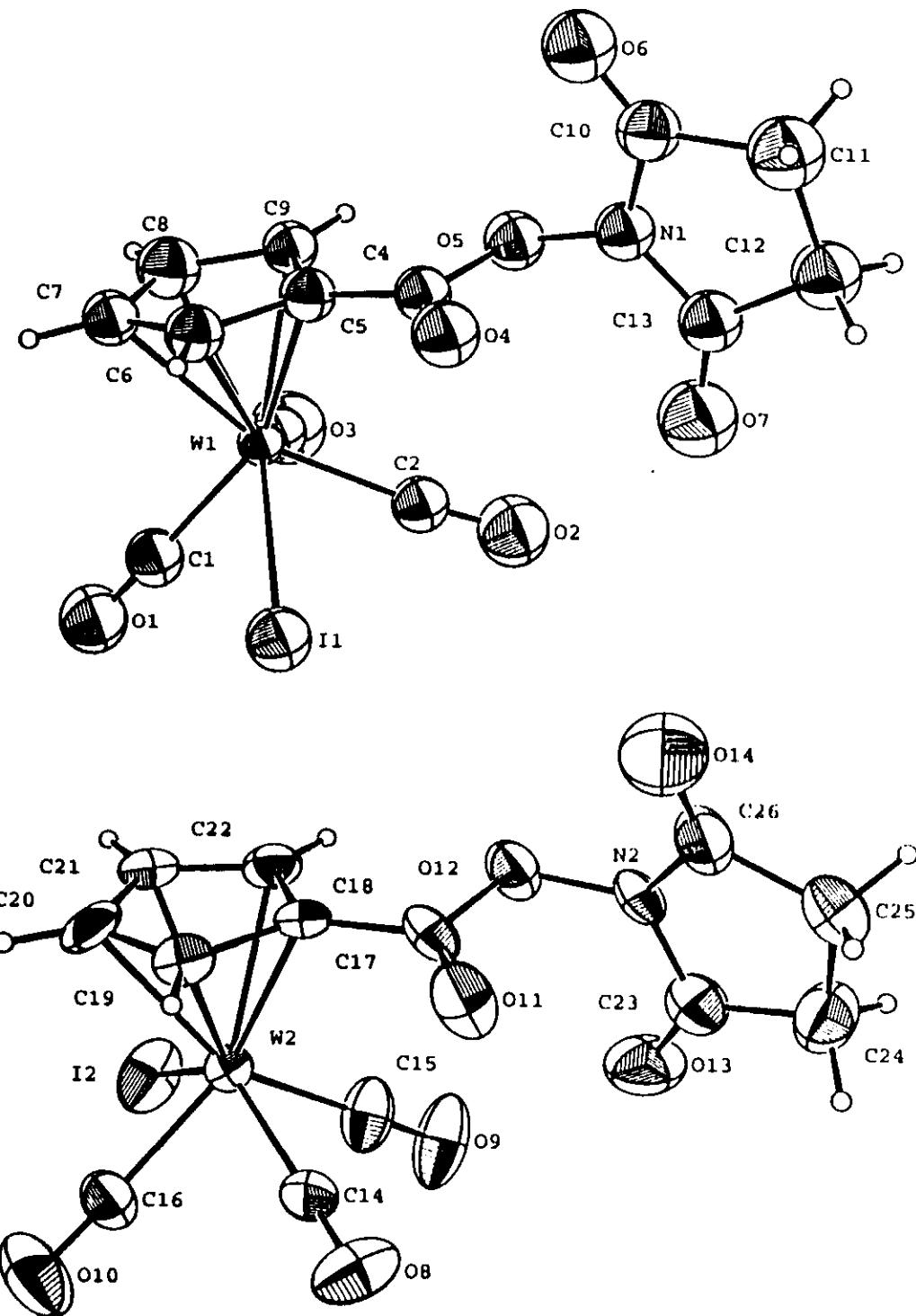


Figure 6. Structure du complexe 4

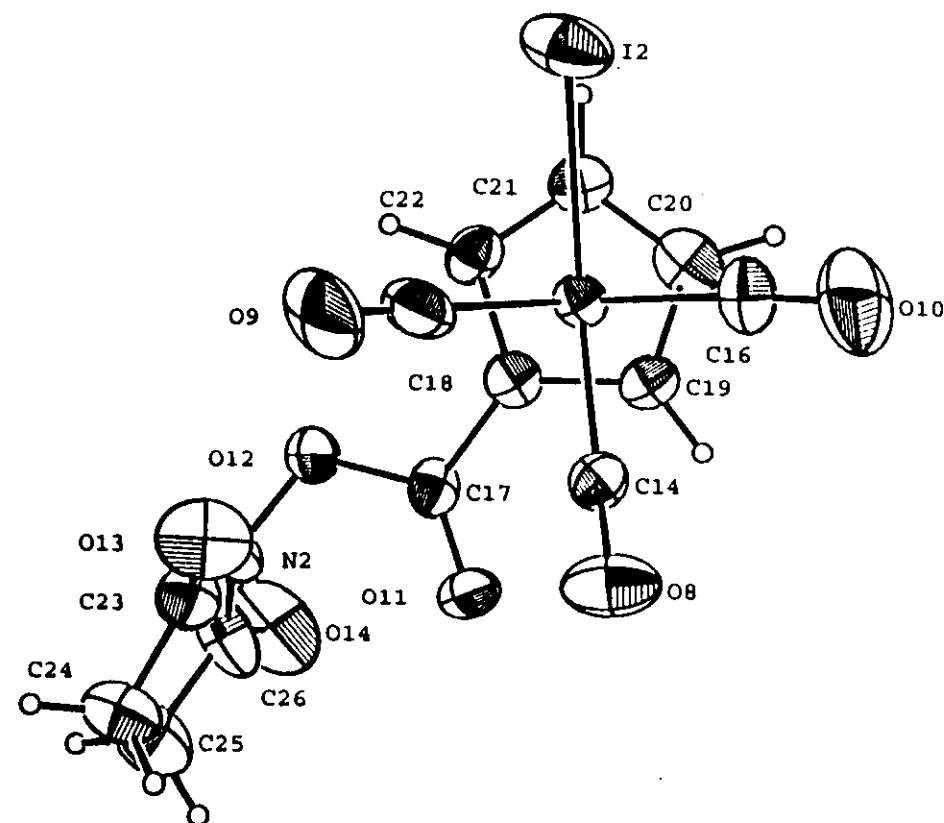
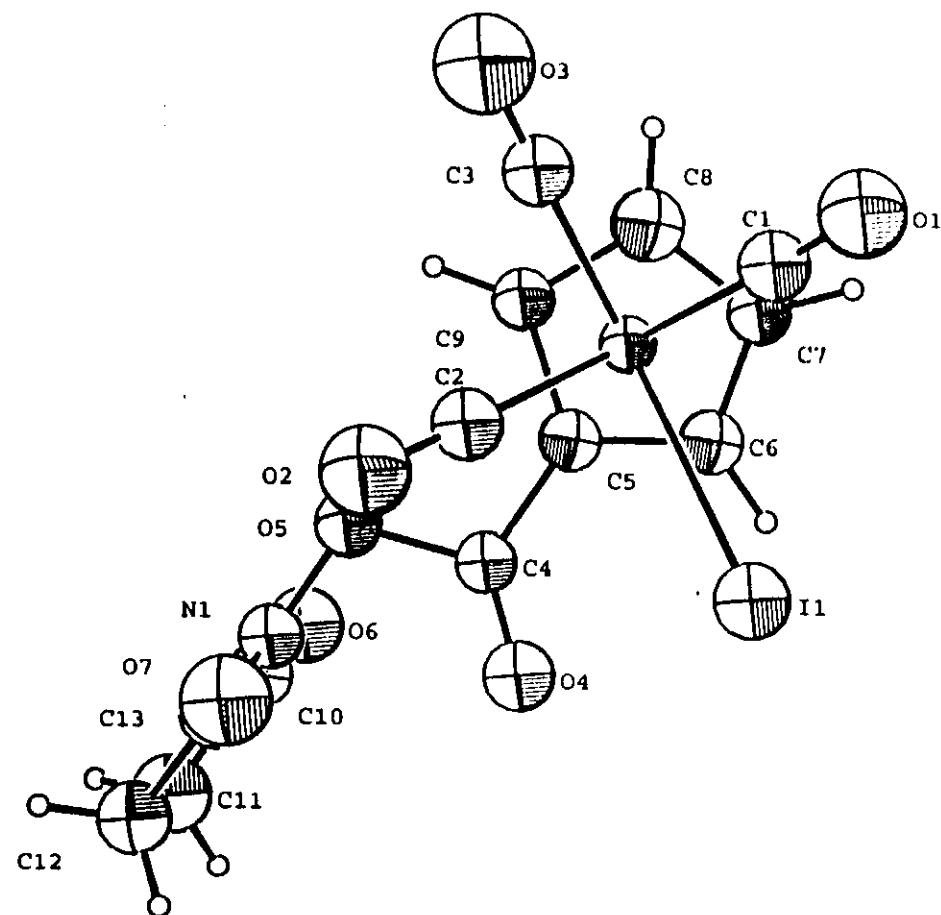


Figure 7. Structure du complexe 4. Projection sur le plan du Cp

**TABLEAU 16. Résumé des données cristallographiques pour 4**

---

chem formula	WIC <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N
fw	598.95
crystal syst	triclinic (P1)
Z	2
a, Å	11.549(6)
b, Å	12.421(2)
c, Å	12.763(9)
α, deg	96.47(4)
β, deg	111.10(6)
γ, deg	105.99(2)
V, Å <sup>3</sup>	1595.4
F( 000 )	1096.00
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.5
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	93.699
cryst size, mm	0.30 x 0.35 x 0.60
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	No
radiation; λ, Å	Mo Kα; 0.71073
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.57 + 0.73 tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflctn colld	6780
no. of reflctn used [ I > 3σ ( I ) ]	4039
R	0.036
R <sub>w</sub>	0.050
transmission factor ( max., min., aver )	1.2769, 0.8139, 1.0022
secondary extinction	1.3053 x 10 <sup>-7</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F.	1.305
no. of least-squares params	416
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	0.962

**TABLEAU 17. Coordonnées fractionnaires de 4.**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
W(1)	0.13110 (4)	0.02454 (4)	0.25858 (3)	2.245 (9)
W(2)	0.75994 (4)	0.46239 (4)	0.19286 (4)	2.38 (1)
I(1)	0.07953 (8)	0.21524 (7)	0.17486 (7)	3.94 (2)
I(2)	0.90120 (9)	0.60381 (8)	0.08750 (7)	4.87 (2)
O(1)	-0.1517 (8)	-0.0915 (8)	0.0578 (7)	5.0 (3)
O(2)	0.1072 (8)	0.1649 (8)	0.4646 (7)	5.4 (2)
O(3)	-0.022 (1)	-0.1684 (8)	0.3440 (7)	6.8 (3)
O(4)	0.4640 (8)	0.3050 (7)	0.3907 (7)	4.0 (2)
O(5)	0.4718 (7)	0.1997 (6)	0.5240 (6)	3.5 (2)
O(6)	0.7426 (8)	0.2915 (7)	0.5990 (8)	4.9 (3)
O(7)	0.3850 (8)	0.3617 (8)	0.6149 (9)	6.0 (3)
O(8)	0.4668 (8)	0.3031 (8)	0.1068 (7)	5.0 (3)
O(9)	0.732 (1)	0.2947 (8)	-0.0252 (7)	6.4 (3)
O(10)	0.596 (1)	0.6263 (8)	0.1223 (8)	6.5 (3)
O(11)	0.6317 (7)	0.1996 (6)	0.3043 (7)	4.1 (2)
O(12)	0.8203 (7)	0.1860 (6)	0.2982 (6)	3.3 (2)
O(13)	0.6651 (9)	0.0743 (8)	0.0705 (7)	5.2 (3)
O(14)	0.768 (1)	0.0315 (9)	0.4349 (8)	6.8 (3)
N(1)	0.5525 (8)	0.3052 (8)	0.6021 (8)	3.3 (2)
N(2)	0.7502 (8)	0.0683 (7)	0.2579 (7)	2.8 (2)
C(1)	-0.049 (1)	-0.046 (1)	0.1308 (9)	3.4 (3)
C(2)	0.110 (1)	0.114 (1)	0.3864 (9)	3.5 (3)
C(3)	0.037 (1)	-0.0974 (9)	0.3132 (9)	3.5 (3)
C(4)	0.435 (1)	0.2138 (9)	0.4089 (9)	2.9 (3)
C(5)	0.3572 (9)	0.1007 (9)	0.327 (1)	3.0 (3)
C(6)	0.314 (1)	0.0828 (9)	0.2073 (9)	3.3 (3)
C(7)	0.249 (1)	-0.0322 (9)	0.1552 (9)	3.1 (3)
C(8)	0.252 (1)	-0.092 (1)	0.243 (1)	4.1 (3)
C(9)	0.324 (1)	-0.0118 (9)	0.3543 (9)	3.0 (3)
C(10)	0.685 (1)	0.3414 (9)	0.632 (1)	3.5 (3)
C(11)	0.736 (1)	0.456 (1)	0.716 (1)	4.9 (4)
C(12)	0.620 (1)	0.476 (1)	0.727 (1)	4.2 (3)
C(13)	0.503 (1)	0.3767 (9)	0.642 (1)	3.7 (3)
C(14)	0.572 (1)	0.3598 (9)	0.1362 (9)	3.0 (3)
C(15)	0.743 (1)	0.355 (1)	0.054 (1)	4.1 (3)
C(16)	0.659 (1)	0.567 (1)	0.142 (1)	3.7 (3)
C(17)	0.743 (1)	0.2451 (8)	0.3131 (8)	2.7 (2)
C(18)	0.811 (1)	0.3698 (9)	0.3366 (9)	2.6 (3)
C(19)	0.766 (1)	0.4585 (9)	0.3737 (9)	2.8 (3)
C(20)	0.859 (1)	0.563 (1)	0.3894 (9)	3.4 (3)
C(21)	0.962 (1)	0.5422 (9)	0.3649 (9)	2.9 (3)
C(22)	0.932 (1)	0.4257 (9)	0.3302 (9)	2.9 (3)
C(23)	0.667 (1)	0.020 (1)	0.1430 (9)	3.5 (3)
C(24)	0.595 (1)	-0.099 (1)	0.133 (1)	4.4 (4)
C(25)	0.630 (1)	-0.111 (1)	0.258 (1)	5.1 (4)

C(26)	0.727 (1)	0.003 (1)	0.334 (1)	4.8 (4)
H(1)	0.3278	0.1420	0.1673	4.0
H(2)	0.2090	-0.0655	0.0743	3.0
H(3)	0.2129	-0.1728	0.2307	5.0
H(4)	0.3449	-0.0282	0.4285	3.0
H(5)	0.7772	0.5157	0.6866	6.0
H(6)	0.7970	0.4552	0.7886	6.0
H(7)	0.6137	0.5468	0.7091	5.0
H(8)	0.6259	0.4768	0.8035	5.0
H(9)	0.6872	0.4469	0.3851	3.0
H(10)	0.8550	0.6370	0.4127	4.0
H(11)	1.0396	0.5998	0.3713	3.0
H(12)	0.9839	0.3890	0.3061	3.0
H(13)	0.6222	-0.1493	0.0928	5.0
H(14)	0.5028	-0.1153	0.0936	5.0
H(15)	0.6688	-0.1692	0.2702	6.0
H(16)	0.5534	-0.1295	0.2731	6.0

**TABLEAU 18. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 4.**

W(1)	-	I(1)	2.827 (1)	W(2)	-	I(2)	2.841 (1)
W(1)	-	C(1)	1.998 (9)	W(2)	-	C(15)	2.00 (1)
W(1)	-	C(2)	2.00 (1)	W(2)	-	C(16)	1.98 (1)
W(1)	-	C(3)	1.96 (1)	W(2)	-	C(14)	2.00 (1)
W(1)	-	C(5)	2.30 (1)	W(2)	-	C(18)	2.26 (1)
W(1)	-	C(6)	2.38 (1)	W(2)	-	C(19)	2.29 (1)
W(1)	-	C(7)	2.38 (1)	W(2)	-	C(20)	2.37 (1)
W(1)	-	C(8)	2.31 (1)	W(2)	-	C(21)	2.405 (8)
W(1)	-	C(9)	2.32 (1)	W(2)	-	C(22)	2.33 (1)
O(1)	-	C(1)	1.14 (1)	O(9)	-	C(15)	1.13 (2)
O(2)	-	C(2)	1.13 (2)	O(10)	-	C(16)	1.16 (2)
O(3)	-	C(3)	1.15 (2)	O(8)	-	C(14)	1.12 (1)
O(4)	-	C(4)	1.16 (1)	O(11)	-	C(17)	1.21 (1)
C(10)	-	C(11)	1.51 (2)	C(25)	-	C(26)	1.49 (1)
C(11)	-	C(12)	1.47 (2)	C(24)	-	C(25)	1.53 (2)
C(12)	-	C(13)	1.50 (1)	C(23)	-	C(24)	1.45 (2)
O(5)	-	N(1)	1.39 (1)	O(12)	-	N(2)	1.39 (1)
O(5)	-	C(4)	1.42 (1)	O(12)	-	C(17)	1.35 (2)
O(6)	-	C(10)	1.17 (2)	O(14)	-	C(26)	1.18 (2)
O(7)	-	C(13)	1.23 (2)	O(13)	-	C(23)	1.20 (2)
N(1)	-	C(10)	1.36 (1)	N(2)	-	C(26)	1.38 (2)
N(1)	-	C(13)	1.33 (2)	N(2)	-	C(23)	1.38 (1)
C(4)	-	C(5)	1.47 (1)	C(17)	-	C(18)	1.47 (1)
C(5)	-	C(6)	1.39 (2)	C(18)	-	C(19)	1.44 (2)
C(5)	-	C(9)	1.46 (2)	C(18)	-	C(22)	1.41 (2)
C(6)	-	C(7)	1.37 (1)	C(19)	-	C(20)	1.38 (1)
C(7)	-	C(8)	1.41 (2)	C(20)	-	C(21)	1.41 (2)
C(8)	-	C(9)	1.44 (1)	C(21)	-	C(22)	1.37 (2)
W(1)	-	centroid	2 005	W(2)	-	centroid	2 000

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 19. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 4**

I(1) -	W(1) -	C(1)	76.8 (4)	I(2) -	W(2) -	C(15)	74.8 (4)
I(1) -	W(1) -	C(2)	76.3 (4)	I(2) -	W(2) -	C(16)	75.8 (4)
C(1) -	W(1) -	C(3)	75.1 (5)	C(14) -	W(2) -	C(15)	79.2 (5)
C(2) -	W(1) -	C(3)	77.6 (5)	C(14) -	W(2) -	C(16)	76.8 (5)
C(1) -	W(1) -	C(2)	106.0 (5)	C(15) -	W(2) -	C(16)	109.6 (5)
I(1) -	W(1) -	C(3)	133.1 (4)	I(2) -	W(2) -	C(14)	132.8 (4)
I(1) -	W(1) -	C(5)	96.4 (3)	I(2) -	W(2) -	C(18)	135.9 (3)
C(5) -	W(1) -	C(6)	34.5 (4)	C(18) -	W(2) -	C(19)	37.0 (5)
C(6) -	W(1) -	C(7)	33.4 (3)	C(19) -	W(2) -	C(20)	34.4 (4)
C(7) -	W(1) -	C(8)	34.8 (5)	C(20) -	W(2) -	C(21)	34.3 (5)
C(8) -	W(1) -	C(9)	36.2 (4)	C(21) -	W(2) -	C(22)	33.6 (4)
C(5) -	W(1) -	C(9)	36.9 (4)	C(18) -	W(2) -	C(22)	35.9 (4)
O(4) -	C(4) -	C(5)	129.0 (1)	O(11) -	C(17) -	C(18)	126.0 (1)
O(4) -	C(4) -	O(5)	120.9 (8)	O(11) -	C(17) -	O(12)	123.6 (9)
O(5) -	C(4) -	C(5)	109.7 (9)	O(12) -	C(17) -	C(18)	110.7 (9)
N(1) -	O(5) -	C(4)	110.0 (8)	N(2) -	O(12) -	C(17)	111.3 (8)
O(5) -	N(1) -	C(13)	121.7 (8)	O(12) -	N(2) -	C(23)	121.6 (9)
O(5) -	N(1) -	C(10)	120.0 (1)	O(12) -	N(2) -	C(26)	120.0 (8)
W(1) -	C(1) -	O(1)	177.0 (1)	W(2) -	C(14) -	O(8)	178.0 (1)
W(1) -	C(2) -	O(2)	174 (1)	W(2) -	C(15) -	O(9)	179.0 (1)
W(1) -	C(3) -	O(3)	178.0 (1)	W(2) -	C(16) -	O(10)	172.0 (1)
cent -	W(1) -	I(1)	112.3	cent -	W(2) -	I(2)	114.3
cent -	W(1) -	C(1)	126.8	cent -	W(2) -	C(14)	112.9
cent -	W(1) -	C(2)	127.2	cent -	W(2) -	C(15)	127.1
cent -	W(1) -	C(3)	113.5	cent -	W(2) -	C(16)	123.3

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiène (Cp)

**TABLEAU 20. Plans moyens dans le complexe 4**

Orthonormal Equation of Plane 1

$$-0.9933 \text{ X} + 0.1063 \text{ Y} + -0.0448 \text{ Z} - -2.4252 = 0 \\ 0.0008 \quad 0.0069 \quad 0.0065 \quad 0.0198$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-11.4570 \text{ X} + 4.6640 \text{ Y} + 3.7292 \text{ Z} - -2.4252 = 0 \\ 0.0091 \quad 0.1266 \quad 0.2774 \quad 0.0198$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C5	2.2797	0.2820	3.7771	0.0213 +- 0.0120	
C6	2.3910	0.4051	2.3959	-0.0142 +- 0.0122	
C7	2.2723	-0.8208	1.7939	0.0004 +- 0.0127	
C8	2.1112	-1.7806	2.8089	0.0129 +- 0.0144	
C9	2.1554	-1.1376	4.0949	-0.0203 +- 0.0126	

Chi Squared = 7.9

----- Other Atoms -----

C4	2.4104	1.4014	4.7263	-0.0322 +- 0.0122	
O4	2.5204	2.5408	4.5153	-0.0109 +- 0.0096	
O5	2.3610	0.9085	6.0565	-0.0951 +- 0.0087	
W1	0.2446	-0.4348	2.9886	2.0020 +- 0.0000	

Orthonormal Equation of Plane 2

$$-0.9954 \text{ X} + 0.0958 \text{ Y} + -0.0014 \text{ Z} - -2.2718 = 0 \\ 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-11.4809 \text{ X} + 4.5466 \text{ Y} + 4.2695 \text{ Z} - -2.2718 = 0 \\ 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	2.4104	1.4014	4.7263	0.0000 +- 0.0000	
O4	2.5204	2.5408	4.5153	0.0000 +- 0.0000	
O5	2.3610	0.9085	6.0565	0.0000 +- 0.0000	

Orthonormal Equation of Plane 3

$$0.0822 \text{ X} + 0.6704 \text{ Y} + -0.7375 \text{ Z} - -3.5349 = 0 \\ 0.0029 \quad 0.0040 \quad 0.0037 \quad 0.0405$$

**TABLEAU 20 (suite)**

Crystallographic Equation of Plane

$$0.9484 \text{ X} + 7.7196 \text{ Y} + -10.7862 \text{ Z} - -3.5349 = 0$$

$$0.0334 \quad 0.1901 \quad 0.3069 \quad 0.0405$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
N1	2.5737	1.9482	6.9591	-0.0796	+- 0.0093
C10	3.8399	2.2968	7.3029	0.0046	+- 0.0115
C11	3.6488	3.4340	8.2713	0.0370	+- 0.0141
C12	2.1956	3.6340	8.4036	-0.0459	+- 0.0125
C13	1.5703	2.6891	7.4193	-0.0048	+- 0.0118
O6	4.8266	1.7935	6.9229	0.0286	+- 0.0089
O7	0.3894	2.5865	7.1064	0.0601	+- 0.0099

Chi Squared = 141.3

Orthonormal Equation of Plane 4

$$-0.1793 \text{ X} + 0.2466 \text{ Y} + -0.9524 \text{ Z} - -4.0191 = 0$$

$$0.0053 \quad 0.0053 \quad 0.0017 \quad 0.0448$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-2.6382 \text{ X} + 3.5561 \text{ Y} + -10.8804 \text{ Z} - -4.0191 = 0$$

$$0.0612 \quad 0.2569 \quad 0.3916 \quad 0.0448$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C18	6.5543	3.4659	3.8901	-0.0064	+- 0.0100
C19	5.5610	4.4210	4.3188	-0.0010	+- 0.0101
C20	6.2035	5.6280	4.5007	0.0081	+- 0.0104
C21	7.5709	5.4443	4.2172	-0.0124	+- 0.0103
C22	7.7873	4.1508	3.8164	0.0117	+- 0.0104

Chi Squared = 3.7

----- Other Atoms -----

$$C17 \quad 6.3028 \quad 2.0443 \quad 3.6185 \quad -0.0531 \quad +- 0.0097$$

$$O11 \quad 5.2105 \quad 1.5260 \quad 3.5171 \quad 0.1115 \quad +- 0.0081$$

$$O12 \quad 7.4604 \quad 1.3810 \quad 3.4464 \quad -0.2604 \quad +- 0.0073$$

$$W2 \quad 6.3017 \quad 4.9758 \quad 2.2289 \quad 1.9933 \quad +- 0.0000$$

Orthonormal Equation of Plane 5

$$-0.0161 \text{ X} + 0.2246 \text{ Y} + -0.9743 \text{ Z} - -3.1680 = 0$$

$$0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-0.1860 \text{ X} + 2.7359 \text{ Y} + -11.8189 \text{ Z} - 3.1680 = 0$$

$$0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000 \quad 0.0000$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C17	6.3028	2.0443	3.6185	0.0000	+- 0.0000
O11	5.2105	1.5260	3.5171	0.0000	+- 0.0000
O12	7.4604	1.3810	3.4464	0.0000	+- 0.0000

**TABLEAU 20 (suite)**

Orthonormal Equation of Plane 6

$$0.9618 \text{ X} + -0.2725 \text{ Y} + -0.0256 \text{ Z} - 6.7085 = 0$$

$$0.0018 \quad 0.0063 \quad 0.0042 \quad 0.0186$$

Crystallographic Equation of Plane

$$11.0935 \text{ X} + -6.5404 \text{ Y} + -3.9315 \text{ Z} - 6.7085 = 0$$

$$0.0211 \quad 0.1642 \quad 0.3005 \quad 0.0186$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
N2	7.2392	0.0895	2.9803	0.1535 +- 0.0102	
C23	6.9699	-0.1632	1.6522	-0.0026 +- 0.0136	
C24	6.5943	-1.5547	1.5381	0.0183 +- 0.0158	
C25	6.4705	-2.0474	2.9772	-0.0034 +- 0.0170	
C26	6.8516	-0.9001	3.8548	0.0281 +- 0.0170	
O13	7.0944	0.6886	0.8143	-0.0935 +- 0.0111	
O14	6.7643	-0.8476	5.0260	-0.1004 +- 0.0136	

Chi Squared = 356.7

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	2.56 +- 0.00
1	3	88.70 +- 0.42
4	5	9.53 +- 0.00
4	6	102.43 +- 0.10

## CHAPITRE V:

### REACTIVITE DES ESTERS ORGANOMETALLIQUES DE N-SUCCINIMIDYLE 5, 6 et 7

#### I - INTRODUCTION :

Comme nous l'avons dit auparavant les esters NS sont utilisés pour la modification des groupes amines des protéines.

Ces complexes organométalliques sont capables de réagir spécifiquement avec des résidus lysine (amine primaires) de protéines selon le schéma ci-dessous (schéma 9)

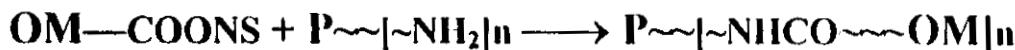


schéma 9

En effet ce type de réactif se couplait avec de bons rendements avec une protéine modèle, comme la Bovin serum albumine (BSA) [32]. C'est pourquoi la  $\beta$ -alanine a été choisie comme molécule cible. Le milieu réactionnel est mixte (50% THF et 50% de tampon carbonate à  $\text{PH} = 9.5$ ) et ceci pour être dans les mêmes conditions que celles du couplage avec les amines.

Après le couplage la concentration de protéine peut être déterminée en effectuant un dosage par l'U-V à 280 nm ou à l'aide d'un dosage calorimétrique selon la méthode de Lowry [33] ou le bleu de coomassie [34]. Les O.M couplés peuvent être dosés par la méthode de spectroscopie d'absorption atomique sans flamme (SAA) [35,36], voltamétrie cyclique [37-40] ou bien par IR-TF [41]. Cette dernière méthode est la plus utilisée. Car les carbonyles portés par le métal de transition vibrent dans la région ( $1800-2200\text{cm}^{-1}$ ). Cette région est censée être transparente pour les autres groupements (NII, OH.....).

Nous présentons dans le présent chapitre les structures cristallines des complexes du Rhénium et du Tungstène [32] déterminer par diffraction des rayons X.

#### II - SYNTHESE DES COMPLEXES 5, 6 et 7 :

Le couplage des esters organométalliques de NS avec la  $\beta$ -alanine se fait par un attaque Nucléophile de cette dernière sur le carbonyle de la fonction ester et conduit aux amides correspondant avec un mélange Amide/Acide (dans le cas des complexes de tungstène à cause de l'hydrolyse de l'ester active). (schéma 10)

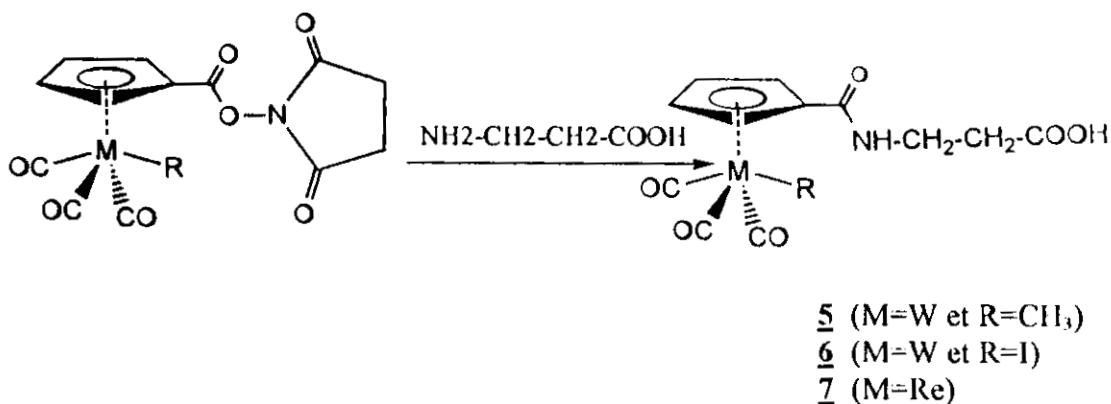


schéma 10

### III - MODE OPERATION ET CARACTERISATION :

A 8 ml d'une solution aqueuse de 15 mg de  $\beta$ -alanine (0.17 mmol) à pH = 9,6 (tampon carbonate, 0.1 M) est additionnée une solution de même volume d'un équivalent d'esterde N-succinimidyle dans du THF. Après 18h de réaction, le mélange est acidifié par HCl, la phase aqueuse est extraite par  $CH_2Cl_2$ . Après évaporation du solvant, le produit brute est précipité dans un mélange  $CH_2Cl_2$ /pentane. L'amide pur est obtenu par lavages successifs du produit brute au  $CHCl_3$  et au  $CH_2Cl_2$ . La poudre obtenue est recristallisée dans un mélange acétone/éther. Les spectres RMN  $^1H$  montrent que les amides 5 et 6 sont mélangés avec les acides 1 et 2 respectivement.

Les protons du cyclopentadienyle apparaissent toujours sous la forme de deux triplets (les protons sont homologues deux à deux). Le déplacement chimique de ces protons dépend du métal et des substituants liés au métal.

Les spectres IR des amides montrent que la fréquence d'absorption est fonction du métal et du substituant lié à ce dernier.

#### **Données spectroscopiques :**

1 Le complexe 5 ; rendement 53 % amide et 6% acide. Pf = 186 °C RMN du  $^1H$  dans  $CD_3COCD_3$  ( $\delta$  en ppm / TMS) 7,6(s, 1H, NH) ; 6,06(t, 2H,  $^3J_{HH} = 2,4$  Hz, Cp-H(2,5)) ; 5,71(t, 2H,  $^3J_{HH} = 2,4$  Hz, Cp H (3,4)) ; 3,51(td, 2H,  $^3J_{HH} = 2,8$  Hz,  $^3J_{HH} = 6,8$  Hz, CH<sub>2</sub>NH )) 2,57 (t, 2H,  $^3J_{HH} = 6,8$  Hz, CH<sub>2</sub>COOH) ; 0,44(s, 3H, W-CH<sub>3</sub>).

#### IR dans KBr

$\nu_{CO} = 2023(i)$ , 1955(i), 1909(i)  $cm^{-1}$

$\nu_{CON1} = 1619(m)$ ;  $\nu_{CON2} = 1557 (m) cm^{-1}$

$\nu_{COOH} = 1710(i) cm^{-1}$

2 Le complexe 6 ; rendement 30 % amide et 19% acide. Pf = 176°C RMN du  $^1H$  dans  $CD_3COCD_3$  ( $\delta$  en ppm / TMS)

7,75(s , 1H, NH) ; 6,38(t,2H,  $^3J_{HH} = 2,4$ Hz , Cp-H(2,5)) ; 6,1(t,2H,  $^3J_{HH} = 2,4$  Hz , Cp H (3,4)) ; 3,55(q, 2H,  $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, CH<sub>2</sub>NH )) 2,57 (t, 2H,  $^3J_{HH} = 6,85$ Hz , CH<sub>2</sub>COOH) .

#### IR dans KBr

$\nu_{CO} = 2036(i)$ , 1971(i), 1934(i)  $cm^{-1}$

$\nu_{CON1} = 1628(m)$ ;  $\nu_{CON2} = 1558 (m) cm^{-1}$

$\nu_{COOH} = 1711(i) cm^{-1}$

3 Le complexe 7 ; rendement 66 % amide et 0% en acide. Pf = 171°C RMN du <sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> (  $\delta$  en ppm / TMS) :

7,65 (s, 1H, NH) ; 6,22(t,2H, <sup>3</sup>JHH = 2,2Hz , Cp-H(2,5)) ; 5,65(t,2H, <sup>3</sup>JHH = 2,2Hz, Cp H (3,4)) ; 3,5(td, 2H, <sup>3</sup>JHH = 1,94Hz , <sup>3</sup>J HH = 6,8Hz , CH<sub>2</sub>NH )) 2,55 (t, 2H, <sup>3</sup>J HH = 6,8Hz , CH<sub>2</sub>COOH) .

IR dans KBr

$\nu$ CO = 2024(i) , 1936(i) , cm<sup>-1</sup>

$\nu$ CON1 = 1619(m) ;  $\nu$ CON2 = 1558 (m) cm<sup>-1</sup>

$\nu$ COOH = 1718(i) cm<sup>-1</sup>

#### IV STRUCTURE DES COMPLEXES : 5, 6 et 7

Les complexes 5, 6 et 7 cristallisent tous dans le système monoclinique. Le complexe 5 cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n avec les paramètres de la maille a = 7,588(2) Å, b = 11,843 (6)Å, c = 12,795(6)Å;  $\beta$  = 105,09(2) $^{\circ}$  et pcalc = 2,071g/cm<sup>3</sup> pour Z = 4 . Le complexe 6 cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec les paramètres de la maille a = 7,1405(9) Å, b = 16,411(2) Å, c = 13,184(2) Å,  $\beta$  = 100,864(8) $^{\circ}$  et pcalc = 2,517g/cm<sup>3</sup> pour Z = 4. Le complexe 7 cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec les paramètres de la maille : a = 8,058(1) Å, b = 14,546(3) Å, c = 12,247(2) Å,  $\beta$  = 95,57(1) $^{\circ}$  et pcalc = 2,094g/cm<sup>3</sup> pour Z= 4. Les structures ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN. Les atomes d'hydrogène (pour les composés 5 et 6) localisés par Fourier-Différence ont été introduit dans le calcul du facteur de structure avec les facteurs d'agitation thermique isotrope fixée à 5 Å<sup>2</sup> et sans être affinés, mais pour le complexe 7 les atomes d'hydrogène ont été affinés en fixant leurs facteur d'agitation thermique à 5 Å<sup>2</sup>.

Les coordonnées fractionnaire, les longueurs de liaison et une sélection d'angle de liaison sont présentés dans les tableaux : de 22 à 24 pour le complexe 5, de 27 à 29 pour le complexe 6 et de 32 à 34 pour le complexe 7 .

L'affinement des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermiques anisotrope est fait par la méthode des moindre carrés et matrice totale.

Les paramètres de l'enregistrement ainsi que les résultats de l'affinement final pour les complexes 5, 6 et 7 sont regroupés dans les tableaux 21, 26 et 31 respectivement .

#### V- DISCUSSION DES STRUCTURES :

##### V-1 Discussion de la structure du complexe 5 :

L'ORTEP de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 5 est représenté sur la figure 8. Le complexe à la forme d'un tabouret de piano à 4 pieds (géométrique relatif à ce type de composé) .

La distance moyenne W-C( $\eta^5$ ) et WCO sont identiques à celles observées dans le complexe 3 et sont respectivement égaux à 2,34(3) Å et 1,98(2) Å.

On remarque que le méthyle occupe toujours une positon syn par rapport à la fonction portée par le cyclopentadienyl (fonction amide dans ce complexe).

L'angle Me-W-Cp (substitué) est : C(13)-W-C(8) = 95,1(4) $^{\circ}$  avec une distance W-Me (C(13)) de 2,1(1) Å .

Les angles trans Me-W-CO et CO-W-CO sont: C(13)-W-C(2) = 133,7(5) $^{\circ}$  et C(1)-W-C(3) = 104,0(4) $^{\circ}$  les autres angles varient entre 71,8(4) $^{\circ}$  et 80,2(4) $^{\circ}$ .

La projection de la molécule sur le plan du cyclopentadienyle (figure 8) montre que l'atome C(4) est au dessus du groupement méthyle (C(13)). L'atome C(8) est légèrement éclipsé. L'atome C(5) est totalement éclipsé, mais les atomes C(6) et C(7) sont décalés. On préleve 3 type de distances W-Cp. Une distance W-Cp courte est attribuée à C(7) qui est le plus décalé. Deux distances W-Cp moyennes sont attribuées à C(8) et C(6) et enfin les distances W-Cp longues sont attribuées à C(4) et C(5). Les liaisons W-CO sont pratiquement linéaires, les angles W-C-O sont égaux à 176(1) $^{\circ}$ . Les longueurs de liaison C-O sont dans la même gamme que celle du complexe 3 et varient entre 1,12(1) $\text{\AA}$  et 1,17(1) $\text{\AA}$ .

En ce qui concerne l'entité CON et son orientation par rapport au plan du cyclopentadienyle on remarque que l'oxygène O(4) est le carbone C(9) sont orientés vers le coté du tungstène et s'écartent du plan avec une distance de 0,25 et 0,04  $\text{\AA}$  respectivement. L'azote penche vers le coté opposé au tungstène avec une distance de 0,146  $\text{\AA}$ .

Le calcul des plans moyens du Cp et de la fonction amide CON montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de 0,089  $\text{\AA}$  et correspond à l'atome C(6). L'angle entre les deux plans est de 10,3 $^{\circ}$  (tableau 25).

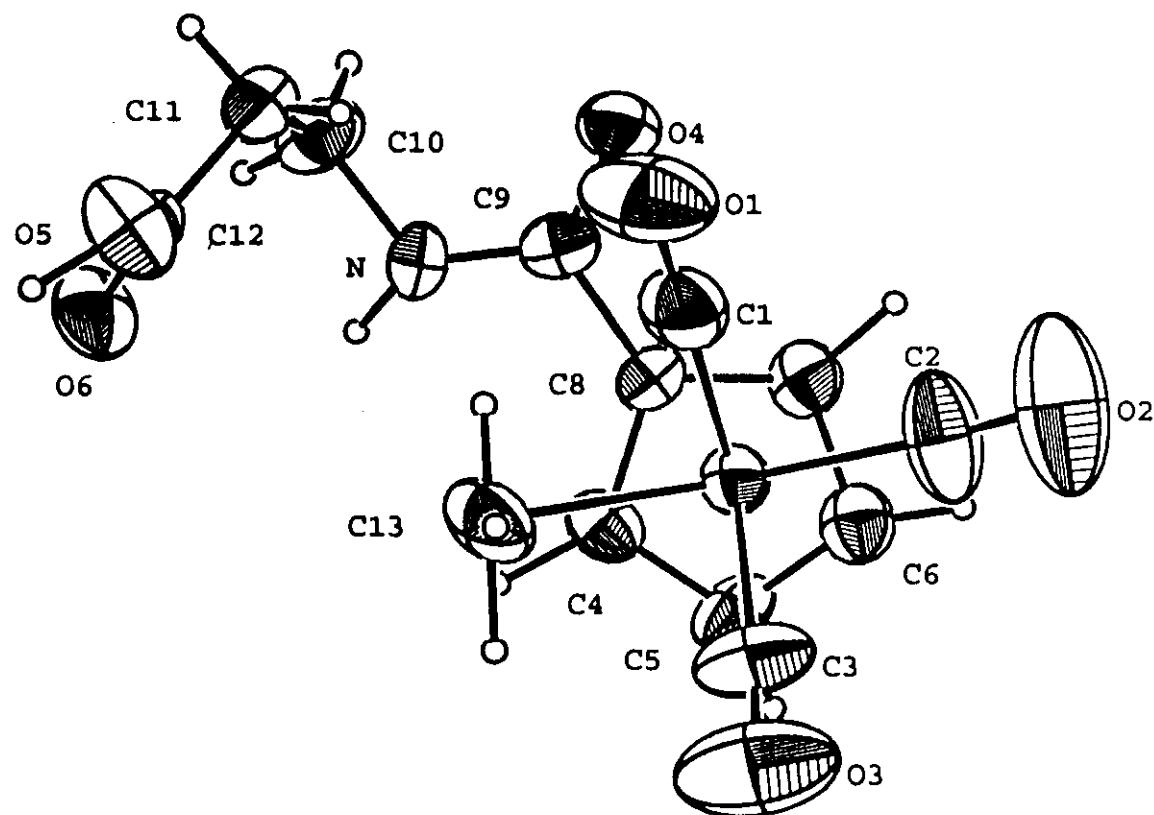
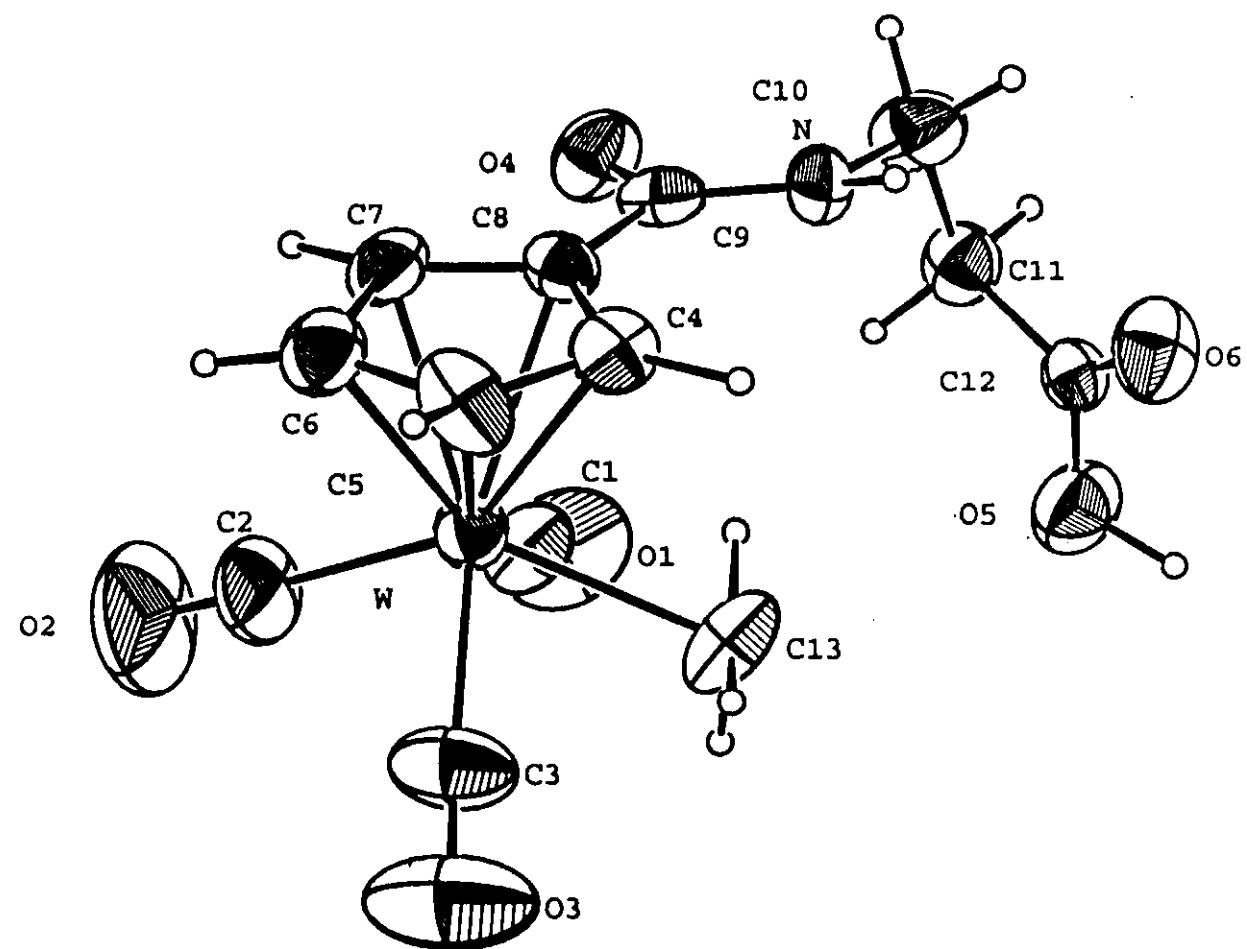


Figure 8 . Structure du complexe 5

**TABLEAU 21. Résumé des données cristallographiques pour §**

---

chem formula	WC <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N
fw	463.10
crystal syst	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /n
Z	4
a, Å	7.588(2)
b, Å	11.843(6)
c, Å	12.795(4)
β, deg	105.09(2)
V, Å <sup>3</sup>	1485.2
F( 000 )	880
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.071
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	79.688
cryst size, mm	0.30 x 0.40 x 0.20
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.84 + 1.17tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflecn colled	3370
no. of reflecn used ( 1 > 3σ ( 1 ) )	1835
R	0.033
R <sub>w</sub>	0.039
transmission factor ( max, min, aver )	1.1249, 0.7612, 0.9962
secondary extinction	1.4973 x 10 <sup>-9</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	1.021
no. of least squares params	191
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	0.3459

**TABLEAU 22. Coordonnées fractionnaires de S.**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
W	0.37998 (4)	0.21545 (2)	0.52933 (3)	2.928 (6)
O(1)	0.404 (1)	0.2283 (6)	0.7765 (6)	7.5 (2)
O(2)	0.651 (1)	0.0698 (7)	0.623 (1)	11.7 (3)
O(3)	0.116 (1)	0.0652 (6)	0.4437 (7)	9.2 (3)
O(4)	0.6069 (7)	0.4113 (5)	0.6807 (5)	4.3 (2)
O(5)	-0.0372 (8)	0.4181 (5)	0.7486 (5)	5.1 (2)
O(6)	-0.0441 (9)	0.5078 (5)	0.6152 (5)	4.9 (2)
N	0.3447 (8)	0.4698 (5)	0.5847 (5)	3.3 (2)
C(1)	0.393 (1)	0.2203 (7)	0.6843 (8)	4.6 (2)
C(2)	0.551 (1)	0.1209 (7)	0.586 (1)	6.4 (3)
C(3)	0.215 (2)	0.1171 (7)	0.4755 (8)	5.6 (3)
C(4)	0.323 (1)	0.3354 (6)	0.4157 (6)	3.4 (2)
C(5)	0.382 (1)	0.2706 (6)	0.3572 (6)	4.0 (2)
C(6)	0.558 (1)	0.2464 (7)	0.4112 (7)	3.9 (2)
C(7)	0.615 (1)	0.2987 (6)	0.5048 (7)	3.6 (2)
C(8)	0.471 (1)	0.3530 (5)	0.5094 (6)	2.8 (2)
C(9)	0.479 (1)	0.4147 (6)	0.5988 (6)	3.0 (2)
C(10)	0.337 (1)	0.5273 (7)	0.6721 (7)	4.5 (2)
C(11)	0.238 (1)	0.4869 (6)	0.7486 (7)	3.8 (2)
C(12)	0.037 (1)	0.4731 (6)	0.6950 (7)	3.2 (2)
C(13)	0.096 (1)	0.2522 (8)	0.5482 (8)	4.9 (2)
H(1)	0.1844	0.3611	0.3806	5.0
H(2)	0.3672	0.2493	0.2775	5.0
H(3)	0.6574	0.2047	0.4276	5.0
H(4)	0.7416	0.2768	0.5594	5.0
H(5)	0.2562	0.4943	0.5234	5.0
H(6)	0.2699	0.5777	0.6239	5.0
H(7)	0.4434	0.5628	0.6932	5.0
H(8)	0.2748	0.4279	0.7660	5.0
H(9)	0.2356	0.5361	0.7908	5.0
H(10)	-0.1712	0.4255	0.7244	5.0
H(11)	0.1867	0.2970	0.6013	5.0
H(12)	0.0216	0.2314	0.4601	5.0
H(13)	0.0542	0.2057	0.5871	5.0

**TABLEAU 23. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 5.**

W	-	C(1)	1.96 (1)	W	-	C(2)	1.99 (1)
W	-	C(3)	2.00 (1)	W	-	C(4)	2.363 (9)
W	-	C(5)	2.373 (9)	W	-	C(6)	2.33 (1)
W	-	C(7)	2.302 (9)	W	-	C(8)	2.320 (8)
W	-	C(13)	2.31 (1)	W	-	centroid	2.005
O(1)	-	C(1)	1.17 (1)	O(2)	-	C(2)	1.13 (1)
O(3)	-	C(3)	1.12 (1)	O(4)	-	C(9)	1.231 (8)
O(5)	-	C(12)	1.32 (1)	O(6)	-	C(12)	1.18 (1)
N	-	C(9)	1.32 (1)	N	-	C(10)	1.46 (1)
C(4)	-	C(5)	1.41 (1)	C(4)	-	C(8)	1.44 (1)
C(5)	-	C(6)	1.39 (1)	C(6)	-	C(7)	1.43 (1)
C(7)	-	C(8)	1.40 (1)	C(8)	-	C(9)	1.49 (1)
C(10)	-	C(11)	1.52 (1)	C(11)	-	C(12)	1.52 (1)

**TABLEAU 24. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 5.**

C(1)	-	W	-	C(2)	78.8 (5)	C(1)	-	W	-	C(13)	71.8 (4)
C(2)	-	W	-	C(3)	80.2 (4)	C(3)	-	W	-	C(13)	73.4 (5)
C(1)	-	W	-	C(3)	104.0 (4)	C(2)	-	W	-	C(13)	133.7 (5)
C(8)	-	W	-	C(13)	95.1 (4)	C(4)	-	W	-	C(5)	34.6 (3)
C(4)	-	W	-	C(8)	35.8 (2)	C(5)	-	W	-	C(6)	34.5 (3)
C(6)	-	W	-	C(7)	35.9 (3)	C(7)	-	W	-	C(8)	35.3 (3)
W	-	C(1)	-	O(1)	176.0 (1)	W	-	C(2)	-	O(2)	176.0 (1)
W	-	C(3)	-	O(3)	176.0 (1)	C(9)	-	N	-	C(10)	119.7 (6)
O(4)	-	C(9)	-	N	123.7 (8)	O4	-	C(9)	-	C(8)	119.3 (7)
N	-	C(9)	-	C(8)	117.0 (6)	N	-	C(10)	-	C(11)	110.9 (8)
C(10)	-	C(11)	-	C(12)	112.1 (7)	O(5)	-	C(12)	-	O(6)	124.0 (7)
O(5)	-	C(12)	-	C(11)	112.0 (7)	O(6)	-	C(12)	-	C(11)	124.0 (8)
cent	-	W	-	C(13)	110.9	cent	-	W	-	C(1)	128.1
cent	-	W	-	C(2)	115.4	cent	-	W	-	C(3)	127.0

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiényle (Cp)

**TABLEAU 25 Plans moyens dans le complexe 5**

Orthogonal Equation of Plane 1

$$0.5127 \text{ X} + 0.6799 \text{ Y} + -0.5243 \text{ Z} - 1.4696 = 0$$

$$0.0041 \quad 0.0034 \quad 0.0039 \quad 0.0347$$

Crystallographic Equation of Plane

$$3.8904 \text{ X} + 10.7717 \text{ Y} + -8.1848 \text{ Z} - 1.4696 = 0$$

$$0.0311 \quad 0.0544 \quad 0.2187 \quad 0.0347$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	1.0686	5.3131	5.1355	-0.0018 +- 0.0087	
C5	1.7069	4.2872	4.4132	0.0066 +- 0.0093	
C6	2.8680	3.9032	5.0803	-0.0089 +- 0.0097	
C7	2.9822	4.7331	6.2364	0.0078 +- 0.0089	
C8	1.8782	5.5928	6.2936	-0.0037 +- 0.0080	

Chi Squared = 2.4

----- Other Atoms -----

O4	2.3380	6.5170	8.4095	-0.2490 +- 0.0064
N	0.6680	7.4434	7.2237	0.1463 +- 0.0069
C9	1.6401	6.5695	7.3973	-0.0405 +- 0.0083
W	1.1203	3.4134	6.5396	-2.0030 +- 0.0003

Orthogonal Equation of Plane 2

$$0.6484 \text{ X} + 0.6390 \text{ Y} + -0.4139 \text{ Z} - 2.1991 = 0$$

$$0.0041 \quad 0.0105 \quad 0.0120 \quad 0.1582$$

Crystallographic Equation of Plane

$$4.9198 \text{ X} + 10.1233 \text{ Y} + -7.2731 \text{ Z} - 2.1991 = 0$$

$$0.0311 \quad 0.1662 \quad 0.2593 \quad 0.1582$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C9	1.6401	6.5695	7.3973	0.0000 +- 0.0083	
O4	2.3380	6.5170	8.4095	0.0000 +- 0.0064	
N	0.6680	7.4434	7.2237	0.0000 +- 0.0068	

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	10.30 +/- 3.35

## V-2 Discussion de la structure du complexe 6 :

L'ORTEP de( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>I **6** est représenté sur la figure 9. Le complexe à la forme d'un tabouret de piano à 4 pieds.

Les distances moyennes W-C( $\eta$ 5) et W-CO sont de 2,34(4) Å et 1,99(2) Å respectivement. Ces distances ne diffèrent pas beaucoup de celles trouvées dans le complexe **4**.

On remarque que l'iode est en position syn par rapport à la fonction amide avec un angle I-W-C(8) (carbone substitué) de 86,7(2)° et une distance W-I de 2,8358(7) Å (elle est du même ordre que celle trouvée dans les complexes **2** et **4**). Les angles trans I-W-C(2) et C(1)-W-C(3) sont de 129,8(3)° et 110,7(5)° respectivement.

La projection de la molécule sur le plan du cyclopentadienyle (figure 9) montre que l'atome C(8) et C(7) sont presque éclipsé par l'iode et C(1) respectivement. Les autres atomes C(4), C(5) et C(6) sont décalés. On prélevé 3 type de distances W-Cp : Deux distances courtes sont attribuées à C(5) et C(6), une distance moyenne attribuée à C(4) et enfin deux distances longues sont attribuées à C(7) et C(8).

Les liaisons W-CO sont proches du linéaires, les angles varient de 175,1(1)° à 177(1). Les longueurs de liaison CO sont dans la même gamme que celle du complexe **4**, ils varient entre 1,13(1) Å et 1,15(1) Å.

En ce qui concerne l'entité CON on remarque que les atomes C(9) et N sont orientés vers le côté opposé au tungstène en s'écartant du plan moyen du cyclopentadienyle avec une distance de 0,0787 Å et 0,5404 Å respectivement. L'atome d'oxygène O(4) penche vers le côté du tungstène avec une distance de 0,2467 Å.

On note que l'oxygène de la fonction amide (O(4)) est orienté de la même façon dans les deux complexes (**5** et **6**) et en s'écartant du plan moyen du cyclopentadienyle avec une même distance.

Le calcul des plans moyens du Cp et de la fonction amide CON montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de 0,002 Å et correspond à l'atome C(8). L'angle entre les deux plans est de 20,99° (tableau 30).

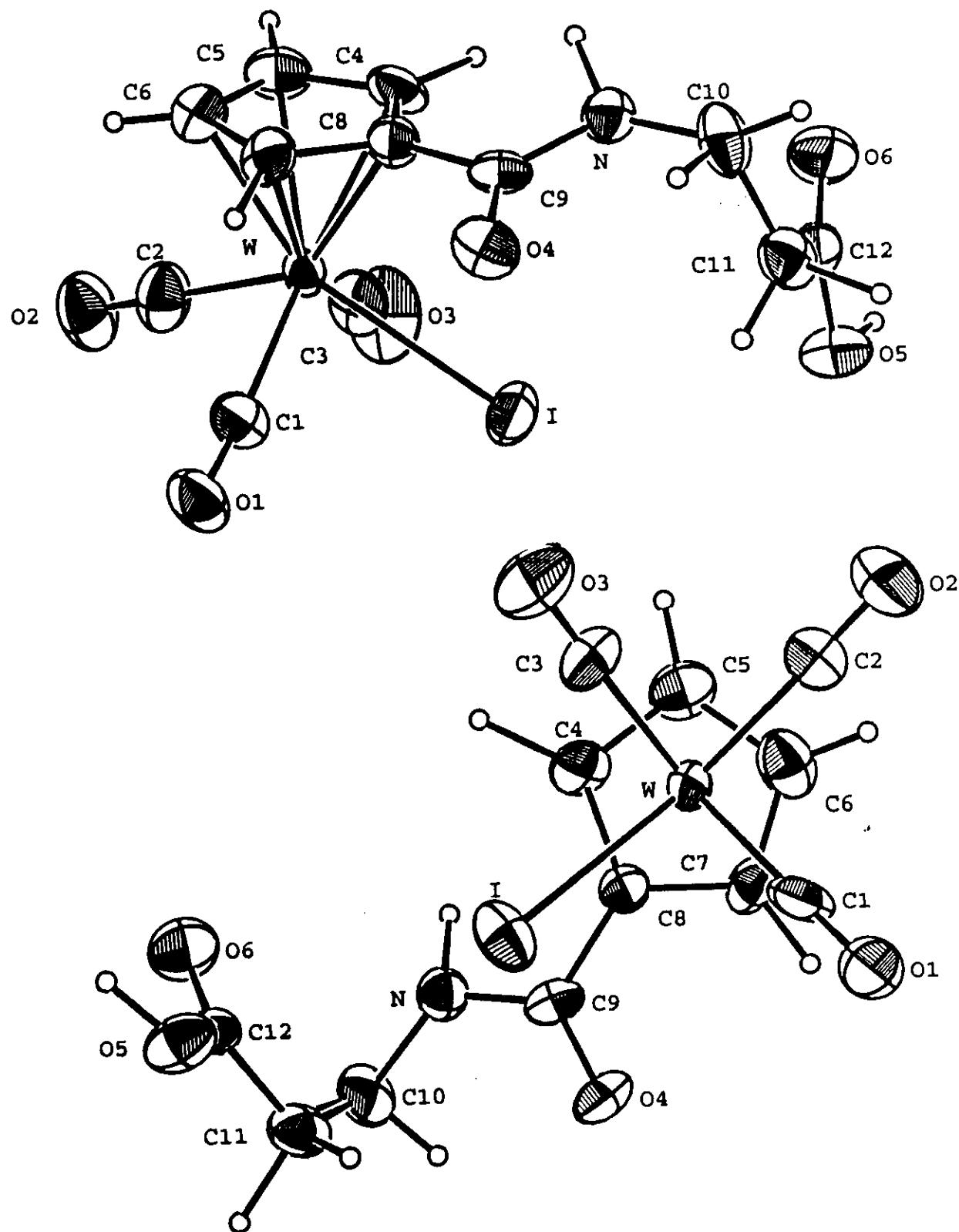


Figure 9. Structure du complexe 6

**TABLEAU 26. Résumé des données cristallographiques pour 6**

---

chem formula	WIC <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N
fw	574.987
crystal syst	Monoclinic ( P2 <sub>1</sub> /c )
Z	4
a, Å	7.1405(9)
b, Å	16.411(2)
c, Å	13.184(2)
α, deg	90
β, deg	100.864 (8)
γ, deg	90
V, Å <sup>3</sup>	1517.3
F( 000 )	1056
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.517
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	98.147
cryst size, mm	0.30 x 0.30 x 0.50
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-2θ
scan range θ, deg	0.77 + 1.17tgθ
2θ range, deg	2≤2θ≤53
no. of reflctn colld	3452
no. of reflctn used ( I > 3σ ( I ))	1957
R	0.031
R <sub>w</sub>	0.034
transmission factor ( max, min, aver )	1.1477, 0.9487, 0.9991
secondary extinction	1.4247 x 10 <sup>-8</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	0.979
no. of least squares params	191
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	1.173

---

**TABLEAU 27. Coordonnées fractionnaires de 6**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
W	- 0.30075 (5)	0.19500 (2)	0.02413 (3)	2.197 (6)
I	- 0.02647 (9)	0.24748 (4)	0.19605 (5)	3.60 (1)
O(1)	- 0.435 (1)	0.1050 (4)	0.2067 (5)	4.4 (2)
O(2)	- 0.368 (1)	0.0219 (5)	- 0.0729 (6)	5.3 (2)
O(3)	0.088 (1)	0.1307 (6)	- 0.0210 (7)	6.6 (2)
O(4)	- 0.4457 (8)	0.3857 (4)	0.1773 (5)	3.2 (1)
O(5)	0.2574 (9)	0.4335 (4)	0.2578 (5)	3.5 (1)
O(6)	0.1488 (9)	0.5002 (4)	0.1112 (5)	4.2 (2)
N	- 0.270 (1)	0.4574 (5)	0.0815 (6)	2.8 (2)
C(1)	- 0.378 (1)	0.1358 (6)	0.1417 (6)	3.3 (2)
C(2)	- 0.347 (1)	0.0855 (7)	- 0.0366 (8)	4.1 (2)
C(3)	- 0.049 (1)	0.1540 (7)	- 0.0014 (7)	4.0 (2)
C(4)	- 0.320 (1)	0.3167 (6)	- 0.0689 (7)	3.2 (2)
C(5)	- 0.421 (1)	0.2548 (7)	- 0.1311 (7)	3.8 (2)
C(6)	- 0.577 (1)	0.2320 (7)	- 0.0870 (8)	3.8 (2)
C(7)	- 0.576 (1)	0.2788 (6)	0.0024 (7)	2.9 (2)
C(8)	- 0.419 (1)	0.3313 (6)	0.0142 (6)	2.7 (2)
C(9)	- 0.378 (1)	0.3939 (5)	0.0982 (6)	2.3 (2)
C(10)	- 0.217 (1)	0.5205 (6)	0.1576 (8)	3.6 (2)
C(11)	- 0.045 (1)	0.4945 (6)	0.2398 (7)	3.2 (2)
C(12)	0.130 (1)	0.4769 (6)	0.1956 (6)	2.8 (2)
H(1)	- 0.1792	0.3463	- 0.0971	5.0
H(2)	- 0.3825	0.2469	- 0.2042	5.0
H(3)	- 0.6556	0.1859	- 0.1099	5.0
H(4)	- 0.6560	0.2659	0.0656	5.0
H(5)	- 0.2928	0.4576	- 0.0016	5.0
H(6)	- 0.3265	0.5063	0.1978	5.0
H(7)	- 0.1641	0.5675	0.1627	5.0
H(8)	- 0.0594	0.4464	0.2847	5.0
H(9)	- 0.0003	0.5392	0.3098	5.0
H(10)	0.3699	0.4430	0.2223	5.0

**TABLEAU 28 Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 6.**

W -	I	2.8358 (7)	W -	C(1)	1.99 (1)
W -	C(2)	1.97 (1)	W -	C(3)	2.00 (1)
W -	C(4)	2.335 (9)	W -	C(5)	2.29 (1)
W -	C(6)	2.30 (1)	W -	C(7)	2.372 (9)
W -	C(8)	2.39 (1)	W -	centroid	2.005
O(1) -	C(1)	1.14 (1)	O(2) -	C(2)	1.15 (1)
O(3) -	C(3)	1.13 (1)	O(4) -	C(9)	1.24 (1)
O(5) -	C(12)	1.31 (1)	O(6) -	C(12)	1.21 (1)
N -	C(9)	1.34 (1)	N -	C(10)	1.44 (1)
C(4) -	C(5)	1.42 (1)	C(4) -	C(8)	1.43 (1)
C(5) -	C(6)	1.40 (1)	C(6) -	C(7)	1.41 (1)
C(7) -	C(8)	1.40 (1)	C(8) -	C(9)	1.50 (1)
C(10) -	C(11)	1.54 (1)	C(11) -	C(12)	1.50 (1)

**TABLEAU 29. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 6.**

I - W - C(1)	77.1 (3)	I - W - C(3)	74.4 (3)
C(1) - W - C(2)	79.7 (4)	C(2) - W - C(3)	73.3 (4)
C(1) - W - C(3)	110.7 (5)	I - W - C(2)	129.8 (3)
I - W - C(8)	86.7 (2)	C(4) - W - C(5)	35.7 (4)
C(4) - W - C(8)	35.3 (3)	C(5) - W - C(6)	35.4 (4)
C(6) - W - C(7)	34.9 (3)	C(7) - W - C(8)	34.2 (3)
W - C(1) - O(1)	175 (1)	W - C(2) - O(2)	177 (1)
W - C(3) - O(3)	176 (1)	C(9) - N - C(10)	122.0 (8)
O(4) - C(9) - N	123.5 (9)	O(4) - C(9) - C(8)	119.6 (8)
N - C(9) - C(8)	116.8 (7)	N - C(10) - C(11)	111.2 (8)
C(10) - C(11) - C(12)	113.0 (8)	O(5) - C(12) - O(6)	124.2 (9)
O(5) - C(12) - C(11)	113.1 (8)	O(6) - C(12) - C(11)	122.8 (9)
cent - W - I	115.9	cent - W - (1)	122.2
cent - W - C(2)	114.2	cent - W - C(3)	127.1

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiényle (Cp)

**TABLEAU 30. Plans moyens dans le complexe 6**

Orthonormal Equation of Plane 1

$$-0.4677 \text{ X} + 0.6937 \text{ Y} + -0.5477 \text{ Z} - 5.0843 = 0$$

$$0.0045 \quad 0.0037 \quad 0.0043 \quad 0.0140$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-3.3394 \text{ X} + 11.3851 \text{ Y} + -5.9299 \text{ Z} - 5.0843 = 0$$

$$0.0320 \quad 0.0609 \quad 0.1753 \quad 0.0140$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	-2.1109	5.1979	-0.8923	-0.0024	+- 0.0093
C5	-2.6831	4.1823	-1.6978	0.0019	+- 0.0105
C6	-3.9026	3.8079	-1.1262	-0.0007	+- 0.0104
C7	-4.1191	4.5752	0.0308	-0.0008	+- 0.0093
C8	-3.0262	5.4366	0.1836	0.0020	+- 0.0089

Chi Squared = 0.2

----- Other Atoms -----					
O4	-3.6231	6.3291	2.2959	-0.2567	+- 0.0060
N	-2.1292	7.5056	1.0554	0.5404	+- 0.0074
C9	-2.9403	6.4638	1.2711	0.0787	+- 0.0082
W	-2.2076	3.1998	0.3123	-2.0029	+- 0.0004

Orthonormal Equation of Plane 2

$$-0.7517 \text{ X} + 0.4950 \text{ Y} + -0.4358 \text{ Z} - 4.8558 = 0$$

$$0.0029 \quad 0.0112 \quad 0.0112 \quad 0.0896$$

Crystallographic Equation of Plane

$$-5.3682 \text{ X} + 8.1231 \text{ Y} + -3.7758 \text{ Z} - 4.8558 = 0$$

$$0.0204 \quad 0.1838 \quad 0.1960 \quad 0.0896$$

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C9	-2.9399	6.4631	1.2702	0.0000	+- 0.0082
O4	-3.6223	6.3285	2.2942	0.0000	+- 0.0059
N	-2.1289	7.5049	1.0546	0.0000	+- 0.0073

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	20.99 +- 1.74

### **V-3 Discussion de la structure du complexe 7 :**

L'ORTEP de  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CONH(CH}_2)_2\text{COOH})\text{Re(CO)}_3$  7 est représenté sur la figure 10. Le complexe à la forme d'un tabouret de piano à 3 pieds.

Les distances moyennes Re-C( $\eta^5$ ) et Re-CO sont de 2,29(1) Å et 1,883(6) Å.

Les liaisons Re-CO sont proches du linéaires, les angles varient entre 176(1) et 177(1)°. Les longueurs de liaison C-O varient entre 1,16(1) et 1,17(1) Å.

En ce qui concerne l'entité CON on remarque que l'oxygène de la fonction amide (O4) est orienté vers le côté opposé au métal (le Re dans ce cas) mais cette fois il s'écarte du plan moyen du cycle cyclopentadienyle avec une distance de 0,1258 Å seulement. L'atome C(9) est orienté lui aussi vers le côté opposé au Re en s'écartant du plan moyen du Cp avec une distance de 0,0106 Å. L'atome d'azote s'écarte de 0,1155 Å du plan du Cp en s'orientant vers le côté du Re.

Le calcul des plans moyens du Cp et de la fonction amide CON montre que le Cp est pratiquement plan, l'écart maximum est de 0,0039 Å et correspond à l'atome C(6). L'angle entre les deux plans est de 6,15° (tableau 35).

#### **Remarque:**

La discussion de la structure du complexe 7 est présentée sous forme d'article soumis pour publication dans le journal "Acta Cryst."

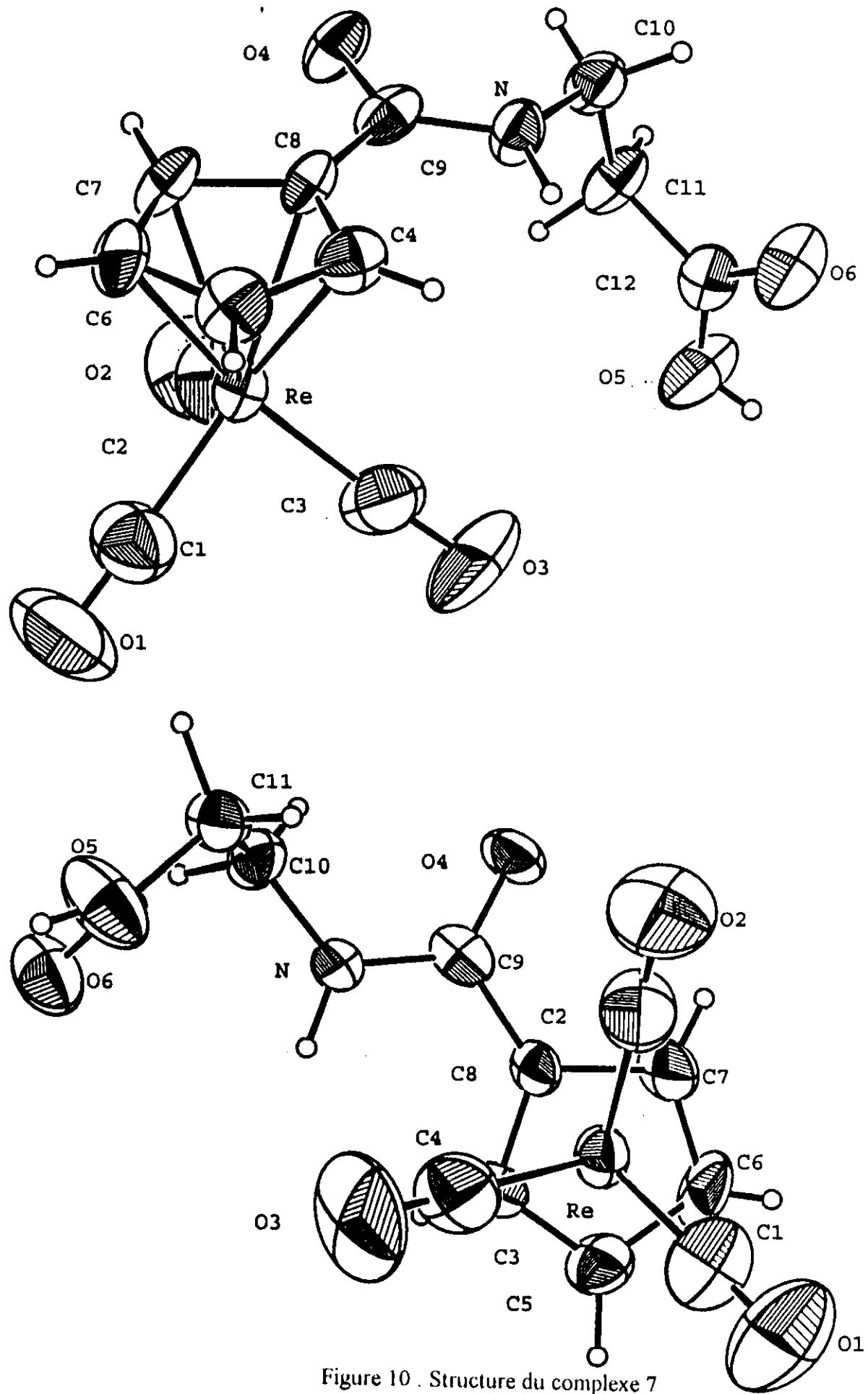


Figure 10 . Structure du complexe 7

**TABLEAU 31. Résumé des données cristallographiques pour 7**

---

chem formula	ReC <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N
fw	450.42
crystal syst	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
Z	4
a, Å	8.058(1)
b, Å	14.546(3)
c, Å	12.247(2)
β, deg	95.57(1)
V, Å <sup>3</sup>	1428.8
F( 000 )	848
ρ ( calcd ), gcm <sup>-3</sup>	2.094
μ( MoKα ), cm <sup>-1</sup>	86.408
cryst size, mm	0.30 x 0.25 x 0.35
diffractometer	Enraf Nonius CAD4
monochromator	graphite
radiation; λ, Å	Mo Kα(λ = 0.71073 )
temp, °C	20
scan type	ω-20
scan range θ, deg	0.94 + 0.57tgθ
2θ range, deg	2 ≤ 2θ ≤ 53
no. of reflctn colld	3230
no. of reflctn used ( I > 3σ ( I ) )	1732
R	0.030
R <sub>w</sub>	0.033
transmission factor ( max, min, aver )	1.1232, 0.8797, 0.9986
secondary extinction	4.5840 x 10 <sup>-9</sup>
weighting scheme	Non poisson contribution
G. O. F	0.972
no. of least squares params	212
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	0.724

**TABLEAU 32. Coordonnées fractionnaires de 7**

Atome	X/a	Y/b	Z/c	B(Å <sup>2</sup> )
Re	0.32137 (4)	0.06375 (2)	- 0.34085 (3)	3.060 (6)
O(1)	0.265 (1)	0.1618 (7)	- 0.5611 (7)	9.4 (3)
O(2)	0.300 (1)	- 0.1263 (6)	- 0.4467 (7)	8.0 (2)
O(3)	- 0.0524 (9)	0.0593 (8)	- 0.3262 (9)	10.5 (3)
O(4)	0.5133 (7)	- 0.1280 (4)	- 0.1315 (5)	3.9 (1)
O(5)	- 0.1701 (7)	- 0.1655 (5)	- 0.1544 (6)	5.7 (2)
O(6)	- 0.0911 (8)	- 0.0954 (5)	0.0015 (6)	5.1 (2)
N	0.2976 (7)	- 0.0622 (5)	- 0.0569 (5)	3.1 (1)
C(1)	0.282 (1)	0.1228 (9)	- 0.4781 (9)	5.9 (3)
C(2)	0.304 (1)	- 0.0523 (8)	- 0.4084 (9)	5.2 (2)
C(3)	0.089 (1)	0.0607 (8)	- 0.3352 (9)	5.4 (2)
C(4)	0.383 (1)	0.1149 (6)	- 0.1648 (7)	3.5 (2)
C(5)	0.457 (1)	0.1762 (6)	- 0.2326 (8)	3.9 (2)
C(6)	0.576 (1)	0.1285 (7)	- 0.2857 (8)	4.6 (2)
C(7)	0.5799 (9)	0.0373 (6)	- 0.2513 (8)	3.7 (2)
C(8)	0.4582 (9)	0.0276 (6)	- 0.1751 (7)	2.8 (2)
C(9)	0.4256 (8)	- 0.0597 (6)	- 0.1196 (6)	3.0 (2)
C(10)	0.244 (1)	- 0.1468 (6)	- 0.0076 (8)	3.7 (2)
C(11)	0.1033 (9)	- 0.1930 (6)	- 0.0783 (8)	3.8 (2)
C(12)	- 0.061 (1)	- 0.1448 (6)	- 0.0731 (7)	3.3 (2)
H(1)	0.29 (1)	0.126 (6)	- 0.134 (7)	5.0
H(2)	0.43 (1)	0.243 (6)	- 0.237 (6)	5.0
H(3)	0.631 (9)	0.139 (6)	- 0.327 (7)	5.0
H(4)	0.65 (1)	- 0.010 (6)	- 0.253 (7)	5.0
H(5)	0.23 (1)	- 0.007 (6)	- 0.057 (7)	5.0
H(6)	0.332 (9)	- 0.177 (6)	0.002 (7)	5.0
H(7)	0.21 (1)	- 0.135 (6)	0.068 (7)	5.0
H(8)	0.09 (1)	- 0.265 (6)	- 0.054 (7)	5.0
H(9)	0.112 (9)	- 0.199 (6)	- 0.163 (6)	5.0
H(10)	- 0.26 (1)	- 0.159 (7)	- 0.147 (7)	6.0

**TABLEAU 33. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans le complexe 7.**

Re	-	C(1)	1.89 (1)	Re	-	C(2)	1.88 (1)
Re	-	C(3)	1.88 (1)	Re	-	C(4)	2.290 (9)
Re	-	C(5)	2.313 (9)	Re	-	C(6)	2.297 (8)
Re	-	C(7)	2.291 (8)	Re	-	C(8)	2.276 (8)
O(1)	-	C(1)	1.16 (1)	O(2)	-	C(2)	1.17 (1)
O(3)	-	C(3)	1.16 (1)	O(4)	-	C(9)	1.24 (1)
O(5)	-	C(12)	1.30 (1)	O(6)	-	C(12)	1.21 (1)
N	-	C(9)	1.34 (1)	N	-	C(10)	1.45 (1)
C(4)	-	C(5)	1.39 (1)	C(4)	-	C(8)	1.42 (1)
C(5)	-	C(6)	1.39 (1)	C(6)	-	C(7)	1.39 (1)
C(7)	-	C(8)	1.43 (1)	C(8)	-	C(9)	1.48 (1)
C(10)	-	C(11)	1.52 (1)	C(11)	-	C(12)	1.51 (1)
Re	-	centroid	1.958				

**TABLEAU 34. Principaux angles de liaison ( $^{\circ}$ ) du complexe 7.**

C(1)	-	Re	-	C(2)	91.0 (5)	C(1)	-	Re	-	C(3)	87.8 (5)
C(1)	-	Re	-	C(8)	157.6 (4)	C(2)	-	Re	-	C(3)	88.0 (5)
C(2)	-	Re	-	C(8)	101.2 (4)	C(3)	-	Re	-	C(8)	111.1 (4)
C(4)	-	Re	-	C(5)	35.1 (3)	C(4)	-	Re	-	C(8)	36.1 (3)
C(5)	-	Re	-	C(6)	35.2 (3)	C(6)	-	Re	-	C(7)	35.3 (3)
C(7)	-	Re	-	C(8)	36.4 (3)	Re	-	C(1)	-	O(1)	176 (1)
Re	-	C(2)	-	O(2)	176.5 (9)	Re	-	C(3)	-	O(3)	177.0 (1)
C(9)	-	N	-	C(10)	122.3 (7)	O(4)	-	C(9)	-	N	121.6 (8)
O(4)	-	C(9)	-	C(8)	120.5 (7)	N	-	C(9)	-	C(8)	117.8 (7)
N	-	C(10)	-	C(11)	111.9 (7)	C(10)	-	C(11)	-	C(12)	112.5 (7)
O(5)	-	C(12)	-	O(6)	123.5 (8)	O(5)	-	C(12)	-	C(11)	113.1 (7)
O(6)	-	C(12)	-	C(11)	123.4 (7)	cent	-	Re	-	C(1)	126.5
cent	-	Re	-	C(2)	124.4	cent	-	Re	-	C(3)	127.1

**N.B :**

centroïde (cent) : centre de gravité du cyclopentadiényle (Cp)

**TABLEAU 35. Plans moyens dans le complexe 7**

Orthonormal Equation of Plane 1

$$-0.6232 \text{ X} + -0.2276 \text{ Y} + -0.7482 \text{ Z} - -0.9267 = 0$$

0.0036	0.0044	0.0031	0.0237
--------	--------	--------	--------

Crystallographic Equation of Plane

$$-5.0223 \text{ X} + -3.3103 \text{ Y} + -8.3794 \text{ Z} - -0.9267 = 0$$

0.0294	0.0644	0.0810	0.0237
--------	--------	--------	--------

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C4	3.2862	1.6723	-2.0092	0.0014 +- 0.0086	
C5	3.9595	2.5637	-2.8349	-0.0033 +- 0.0089	
C6	4.9788	1.8694	-3.4824	0.0039 +- 0.0093	
C7	4.9715	0.5420	-3.0634	-0.0030 +- 0.0089	
C8	3.9006	0.4022	-2.1341	0.0010 +- 0.0078	

Chi Squared = 0.5

----- Other Atoms -----					
O4	4.2925	-1.8615	-1.6027	-0.1258 +- 0.0060	
N	2.4657	-0.9052	-0.6942	0.1155 +- 0.0063	
C9	3.5716	-0.8688	-1.4580	-0.0106 +- 0.0074	
Re	2.9949	0.9274	-4.1548	1.9578 +- 0.0003	

Orthonormal Equation of Plane 2

$$-0.5400 \text{ X} + -0.2763 \text{ Y} + -0.7950 \text{ Z} - -0.5294 = 0$$

0.0045	0.0121	0.0065	0.0159
--------	--------	--------	--------

Crystallographic Equation of Plane

$$-4.3514 \text{ X} + -4.0188 \text{ Y} + -9.0493 \text{ Z} - -0.5294 = 0$$

0.0359	0.1752	0.1119	0.0159
--------	--------	--------	--------

Atom	X	Y	Z	Distance	Esd
C9	3.5716	-0.8688	-1.4580	0.0000 +- 0.0075	
O4	4.2925	-1.8615	-1.6027	0.0000 +- 0.0061	
N	2.4657	-0.9052	-0.6942	0.0000 +- 0.0064	

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	6.15 +- 3.73

## CONCLUSION

Au terme de ce travail, consacré à l'étude structurale des complexes organométalliques du tungstène et du rhénium à intérêt biologique, nous pouvons rappeler les principaux résultats.

nous avons déterminé les structures cristallines par diffraction des rayons X d'une série de complexes organométalliques du tungstène et du rhénium fournie par le laboratoire de chimie des organométalliques de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Les structures des complexes se présentent sous forme d'un tabouret de piano à 4 pieds pour les complexes du tungstène et un tabouret de piano à 3 pieds pour le complexe du rhénium.

Dans l'ensemble des complexes étudiés, la valeur moyenne de l'angle trans L-M-CO (M= W et L= CH<sub>3</sub> ou I) de 133° est supérieure à celle de l'angle l'angle trans OC-M-CO de 106.6°.

La structure du complexe 1 de formule [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COOH]W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> présente un désordre au niveau du groupement méthyle. Ce dernier est désordonné à 50% entre deux positions trans.

Le complexe 2: [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COOH]W(CO)<sub>3</sub>I issu de la substitution du groupement méthyle du complexe 1 par l'iode, ne présente aucun désordre. L'iode occupe une position syn par rapport à la fonction acide.

Dans les structures des complexes esters de N-succinimidyle (NS) 3 et 4 de formules respectives: [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COONS]W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COONS]W(CO)<sub>3</sub>I, l'unité asy-métrique comporte deux molécules différentes. Au niveau du complexe 3, la différence des molécules de l'unité asymétrique réside dans les orientations relatives des plans du cyclopentadiényle (Cp) et du NS. L'angle dièdre est de 82° dans la première molécule et de 105° dans la deuxième molécule. Cette même différence est observée dans le complexe 4; l'angle dièdre est de 88.7° dans la première molécule et de 102.5° dans la deuxième molécule. Outre cette différence l'iode occupe les deux positions syn et anti vis à vis du carbone substitué du Cp dans le complexe 4.

Alors que la différence d'orientation des plans du Cp et du ligand NS semblent être liée à un effet d'empilement des molécules à l'état cristallin, des calculs de modélisations récents n'ont pu établir la stéréochimie de l'iode.

Dans les complexes amides méthylés: ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 5 et iodés: ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)W(CO)<sub>3</sub>I 6, le couplage des esters de NS avec la  $\beta$ -alanine se fait par l'intermédiaire d'une liaison covalente C-N de 1.33 Å et le ligand L (L= CH<sub>3</sub> ou I) occupe une position syn par rapport à la fonction amide portée par le Cp.

La nature des ligands liés au métal (CH<sub>3</sub> ou I) et liés au Cp (acides, esters, amides) n'influe pas sur les distances moyennes M-CO (1.98 Å) et M-C( $\eta^5$ ) (2.34 Å).

Dans le complexe 7 :  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)Re(CO)<sub>3</sub>, les distances moyennes Re-CO et Re-C( $\eta^5$ ) de 1.88 Å et 2.29 Å respectivement sont inférieures à celles observées dans les complexes du tungstène.

Les complexes esters de NS sont utilisés comme sondes organométalliques et leur détection se fait en générale par FT-IR sur la base des ligands carbonyles. La substitution du groupement méthyle par l'iode et l'introduction du ligand NS se traduisent par un déplacement des bandes d'absorption des CO vers les valeurs plus élevées de vCO. Leur domaine étant toujours compris entre 1800 et 2200 cm<sup>-1</sup>.

Au point de vue biologique, les complexes organométalliques de NS sont capables de réagir spécifiquement avec les résidus lysines (amines primaires) de protéines. En effet des tests récents ont montré que ce type de réactif se couple avec de bons rendement avec une protéine modèle comme la bovin sérum alubimine (BSA) et le lysozyme d'œuf de poule.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - G. Jaouen, A. Vessières and I. S. Butler,  
*Acc. Chem. Res.*, (1993), **26**, 361-369.
- [2] - Gorfti, A., Salmain, M.; Jaouen, G. ;  
*J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994), 433 .
- [3] - North, A. C. T.; Phillips, D.C.  
*prog. Biophysic. Mol. Biol.* (1969) , **19** ; 1.
- [4] - Blundell, T.L.; Johnson, L.N. Protéine cristallography ;  
Academic Press : New York, (1976) .
- [5] - A. Varenne, M. Salmain, C. Brisson, G. Jaouen .  
*Bioconjugate Chem.* (1992), **3**, 471 .
- [6]- M. Salmain, A.Vessières, P. Brossière, T. S. Butler and G. Jaouen  
*j. Immunol. Methods*, (1992), **148**, 65
- [7] - Philamin V., Vessières A., Jaouen G .  
*J. immunol. Méthods*, (1994), **171**, 201 .
- [8] - M. Salmain, A. Vessières, G.Jaouen and I. S. Butler.  
*Anal. Chem.*, (1991), **63**, 2323
- [9] - Metzler, D. E. Biochemistry ;  
Academic Press : New York, (1977).
- [10] - Anderson G.W., Zimmerman J.E., Callahan F. M.  
*J.Am. Chem. Soc.* (1964), **86**, 1839 .
- [11] - M. Salmain, M. Gunn, A. Gorfti, S. Top and G. Jaouen  
*Bioconjugate. Chem.* (1993), **4**, 425 .
- [12] - J.-P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides" (1976) Paris.
- [13] R. Ouahes . "Elements de Radiocristallographie",  
Office de Publication Universitaire. (1994).
- [14] - "Methods in X-Ray crystallography" J.W. Jeffery  
academic Press London and New York (1971).
- [15] - "X-Ray structure Determination a practical Guide" .  
George H. Stout, Lyle H. Jensen .  
Macmillan Publishing Co., Inc. New York (1968).  
Voller Macmillan Publishers, London (1968).
- [16] - Hart W.P., Macomber D.W., Rausch M.D.  
*J.Am. Chem.* (1980), **102**, 1195 .
- [17] - Tate D.P., Knipple W.R. Augel. J.M.  
*Inorg. Chem.* (1962), **1**, 433.
- [18] - Piper, T.S., Wilkinson, G.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* (1956), **3**, 104 .
- [19] - Walker, N., Stuart, D.  
*Acta crystallogr.* (1983), **A39**, 159 .
- [20] - Frenz, B.A. The Enraf-Nonius CAD4. Structure determination package. A. real-time system for concurrent X-Ray data collection and crystal structure determination.  
In computing in crystallography (H. Schenk, R. Olthof-Hazikamp, R.Eds) Delft university Press (1978), p.64 .
- [21] - International tables for X-Ray crystallography, Vol 4, Kynoch Press ; Birmingham, (1974).

- [22] - Main, P., Fiske, S.J., Hull, S.E., Lessinger, L., Germain, G., J.P, Declercq and Wolfson, M.M., MULTAN 11/82 , a system of computer programs for the automatic solution of crystal . Structures from X-Ray diffraction data. University of york (England) and Louvin (Belgique), (1982).
- [23] - ORTEP-II. A Fortran Thermal-Ellipsoïd Plot program for crystal structure illustrations. Oak-Ridge National Laboratory, Tennessee 37830, (1976).
- [24] - Orlova T.Yu . Setkina V.N., Sizoi V.F., Kursanov D.N.  
*J.Organomet. Chem.* (1983), **252**, 201 .
- [25] - Robin D.Rogers , Jerry L. Atwood, Marvin D. Rausch and David, W. Macomber  
*J.Cryst. Spec. Res.*, (1990), **20**, 555.
- [26] - Bolton A.E., Hunter W.M.  
*J.Am. Chem. Soc.* (1973), **51**, 579.
- [27] - Macomber, D.W., Rausch M.D. ,  
*J. Organomet. Chem.* (1983), **258**, 331.
- [28]-Bouchra EL Mouatassim, Hani EL Amouri, Jacqueline Vaissermann and Gerard Jaouen. *Organometallics* (1995), **14**, 3296.
- [29] - E. John , M.L. Thakur, J. Defulvio, M.R. McDevitt and I. Damjanov  
*J. Nucl. Medecine.* (1993), **34**, 260.
- [30] - M.H. Goldrosen, W.C. Biddle, J. Pancook, S. Bakshi, J-L. Vanderheyden A.R. Fritzberg, A.C. Morgan, Jr. and K.A. Foon .  
*Cancer Research* (1990), **50**, 7973.
- [31] - G. L. Griffiths, D.M. Goldenberg, Anastasia L. Jones; and Hans J. Hansen  
*Bioconjugate Chem.*., (1992), **3**, 91.
- [32] - Thèse d'état Gorfti. A., Université de PARIS-SUD U.F.R. scientifique d'ORSAY N° d'ordre 3795 (1995) .
- [33] - Lowry O.H., Resebrougle N.J., Farr A.L., Randall R.  
*J. J.Biol. Chem.*(1951), **193**, 265 .
- [34] - Bradford M.M.  
*Anal. Biochem.* (1976), **B72**, 248 .
- [35] - Cais M., Dani S., Eden Y., Gandolfi O., Horn. M., Isoacs E.E., Josephi Y., Sarr Y., Solvin E., Snarsky L.,  
*Nature*, (1977), **270** , 530 .
- [36] - Cais M., Solvin E., Snarsky L.  
*J. Organomet. Chem.*, (1978), **160**, 223 .
- [37] - Eckert H., Koller M.  
*J. Liquid . Chromat.*, (1990), **13**, 3399
- [38] .- Di Gleria K., Allen H., Hill O., and McNeil C.  
*J. Anal. Chem.*, (1986), **58**, 1203 .
- [39] - SuzaWa I., Ikariyama Y., Maswo A.  
*Anal . Chem.*, (1994), **66**, 3889 .
- [40] - Limoges B., Degrand C., Brossier P., Blankepoor R.L.  
*Anal. Chem.*, (1993), **65**, 1054 .
- [41] - Jaouen G., Vessières A., Top S., Ismail A. A., Butler I.S.  
*J. Amer . Chem. Soc.*, (1985), **107**, 4778 .
- [42] - Bueno, C. and Churchill M.R.  
*Inorg. Chem.* (1981), **20**, 2197.
- [43] - Cotton. J.D., Kennard, C.H., Markwell R.D., Smith G. and White A.H.,  
*J. Organomet. Chem.* (1986), **309**, 117 .

- [44] - Ariyaratne J.K.P., Bierrum. A.M., Green M.L.H., Ishaq M., Prout C.K. and Swanwick M.G.  
*J.Chem. Soc.*, 1969, A, 1309
- [45] - Doney J.J., Bergman R.G. and Heathcock C. H.  
*J.Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 3724 .
- [46] - Burkhardt E.R., J. Jeffrey Doney., Bergman R.G. and Heathcock C. H.  
*J. Am. chem. soc* (1987), 109, 2022
- [47] - Werner H., Roll J., Zolk R. Thometzek P., Linse K. and Ziegler M.L.  
*Chem. Ber.*, (1987) , 120, 1553 .
- [48] - Töfke S. and Behrens U.  
*J. Organomet. Chem.* (1987), 331, 229 .

## **ANNEXES**

# Covalent and Selective Labeling of Proteins with Heavy Metals. Synthesis, X-ray Structure, and Reactivity Studies of *N*-succinimidyl and *N*-Sulfosuccinimidyl Ester Organotungsten Complexes

Abdelaziz Gorfti,<sup>†</sup> Michèle Salmain,<sup>†</sup> Gérard Jaouen,<sup>\*,†</sup> Michael J. McGlinchey,<sup>‡</sup>  
Abdelaziz Bennouna,<sup>§</sup> and Abdelhamid Mousser<sup>§</sup>

URA CNRS 403, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France, Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, and Institut de Chimie, Département de Chimie Inorganique, Université de Constantine, Route d'Ain-Bey, Constantine 25000, Algeria

Received August 7, 1995\*

New functionally substituted  $\eta^5$ -cyclopentadienyl and 2-oxaallyl ( $\eta^1$ -enolate) tungsten complexes bearing an *N*-succinimidyl or an *N*-sulfosuccinimidyl ester have been prepared and fully characterized. The molecular structures of  $[\eta^5\text{--}(\text{succinimidooxy})\text{carbonyl}]$ cyclopentadienylmethyltricarbonyltungsten(II) (2) and  $[\eta^5\text{--}(\text{succinimidooxy})\text{carbonyl}]$ cyclopentadienyliodotricarbonyltungsten(II) (5) were solved by X-ray crystallography. The reactivity of these activated esters toward a range of amines and amino acids has been studied. While the *N*-succinimidyl ester enolate was found to be unreactive, *N*-succinimidyl-substituted cyclopentadienyl complexes were quite reactive, leading to the expected stable organometallic amides. Bovine serum albumin (BSA), a 66 kDa molecular mass globular protein, could be labeled with fair yields, and conjugates were characterized by IR spectroscopy of the CO ligands. Organotungsten *N*-succinimidyl esters thus appear as promising reagents for the labeling of proteins with heavy metals.

## Introduction

The labeling of biological systems with heavy metals is a key step in the exploration and resolution of structures by both transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis of crystals.<sup>1</sup> In this area, we have been interested in exploring new tools based on the organometallic chemistry of heavy transition metals for the resolution of three-dimensional crystal structures of proteins. The X-ray analysis of such complex systems is greatly limited by several problems, among them the difficulty of producing crystals of adequate quality<sup>2</sup> as well as the necessity of preparing heavy-metal protein derivatives that are isomorphous with the native protein.<sup>3</sup> With the exception of mercury reagents that react covalently with thiol groups<sup>4</sup> and trimethyllead acetate, which reacts with carboxylic groups,<sup>5</sup> the typical reagents used are inorganic salts that react rather nonspecifically in a noncovalent way with charged side chains of proteins inside the crystal lattice.<sup>3</sup>

We have therefore undertaken the design of organometallic complexes that would be able to react covalently with targeted side chains of proteins, more precisely with primary amino groups of lysine residues. These

amino acid residues are generally abundant and are usually located at the surface of proteins, because of their hydrophilic character.<sup>6</sup> We had previously prepared dicobalt hexacarbonyl<sup>7,8</sup> and cyclopentadienyl-rhenium tricarbonyl *N*-succinimidyl esters<sup>9</sup> and tested their reactivity toward proteins. Starting from this work, we describe here the synthesis of *N*-succinimidyl and *N*-sulfosuccinimidyl esters of tungsten(II), the crystal structures of  $[\eta^5\text{--}(\text{succinimidooxy})\text{carbonyl}]$ cyclopentadienylmethyltricarbonyltungsten(II) and  $[\eta^5\text{--}(\text{succinimidooxy})\text{carbonyl}]$ cyclopentadienyliodotricarbonyltungsten(II) and their reactivity with amines, amino acids, and a model protein. Some of the results reported in this paper have been communicated in preliminary form.<sup>10</sup>

## Results

**Synthesis of Organotungsten Carboxylic Acids.** The preparation of substituted-cyclopentadienyl half-sandwich complexes of group 6 can be achieved in two main ways: (1) electrophilic substitution of sodium cyclopentadienide followed by complexation of the corresponding metal carbonyl<sup>11</sup> or (2) metalation with alkyl lithium as described for the preparation of iodocyanides.<sup>12</sup>

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: jaouen@ext.jussieu.fr.

<sup>†</sup> Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

<sup>‡</sup> McMaster University.

<sup>§</sup> Université de Constantine.

<sup>\*</sup> Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, December 1, 1995.

(1) Blundell, T. L.; Johnson, L. N. *Protein Crystallography*; Academic Press: New York, 1978.

(2) North, A. C. T.; Phillips, D. C. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 1989, 59, 1.

(3) Blake, C. C. F. *Adv. Protein Chem.* 1988, 23, 59.

(4) Petsko, G. A. *Methods Enzymol.* 1985, 114, 147.

(5) Holden, H. M.; Rayment, I. *Arch. Biochem. Biophys.* 1991, 291, 187.

(6) Metzler, D. E. *Biochemistry*; Academic Press: New York, 1977.

(7) Salmain, M.; Vassière, A.; Butler, I. S.; Jaouen, G. *Bioconjugate Chem.* 1991, 2, 13.

(8) Varenne, A.; Salmain, M.; Brisson, C.; Jaouen, G. *Bioconjugate Chem.* 1992, 3, 471.

(9) Salmain, M.; Gunn, M.; Gorfti, A.; Top, S.; Jaouen, G. *Bioconjugate Chem.* 1993, 4, 425.

(10) Gorfti, A.; Salmain, M.; Jaouen, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 433.

(11) Hart, W. P.; Macomber, D. W.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 1196.

Table 1. Summary of Crystallographic Data for 2 and 5

	2	5
chem formula	WC <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N	WCl <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N
fw	489.07	598.95
cryst syst	triclinic ( $P\bar{1}$ )	triclinic ( $P\bar{1}$ )
Z	2	2
a, Å	8.6563(7)	11.549(6)
b, Å	12.746(2)	12.421(2)
c, Å	16.038(2)	12.763(9)
$\alpha$ , deg	111.363(9)	96.47(4)
$\beta$ , deg	93.147(9)	111.10(6)
$\gamma$ , deg	108.509(8)	105.99(2)
V, Å <sup>3</sup>	1533.2	1595.4
F(000)	928	1096.00
$\rho$ (calcd), g cm <sup>-3</sup>	2.12	2.5
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	77.298	93.699
cryst size, mm	0.20 × 0.30 × 0.30	0.30 × 0.35 × 0.60
diffractometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
monochromator	graphite	no
radiation; $\lambda$ , Å	Mo K $\alpha$ ; 0.71073	Mo K $\alpha$ ; 0.71073
temp, °C	20	20
scan type	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$
scan range $\theta$ , deg	0.53 + 0.60 tan $\theta$	0.57 + 0.73 tan $\theta$
2 $\theta$ range, deg	2 ≤ 2 $\theta$ ≤ 53	2 ≤ 2 $\theta$ ≤ 53
no. of reflns colld	6641	8780
no. of reflns used ( $I > 3\sigma(I)$ )	4885	4039
R	0.024	0.036
$R_{w^2}$	0.032	0.050
transmissn factor (max, min, av)	1.1388, 0.8549, 1.6017	1.2769, 0.8139, 1.0022
secondary extinction	2.2428 × 10 <sup>-7</sup>	1.3053 × 10 <sup>-7</sup>
weighting scheme	non-Poisson contribution	non-Poisson contribution
GOF <sup>a</sup>	0.987	1.305
no. of least-squares params	482	416
residual electron density, e Å <sup>-3</sup>	1.028	0.962

<sup>a</sup>  $R_w = [\sum W_i(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2}$ . <sup>b</sup> GOF =  $[\sum W_i(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ ;  $N_o$ , number of observations;  $N_v$ , number of variables.

as an alternative to *N*-succinimidyl esters because of their aqueous solubility and their enhanced hydrophilicity.<sup>20</sup> Hence, *N*-sulfosuccinimidyl esters are useful reagents for the conjugation of proteins with labels in an aqueous medium. Their mode of preparation is similar to that of *N*-succinimidyl esters, with the exception that DMF is used as the solvent for solubility reasons. *N*-Sulfosuccinimidyl esters of tungsten (3 and 6) were prepared accordingly. As expected, these complexes are water soluble but are often isolated as mixtures with some of the starting materials (see below).

Their <sup>1</sup>H NMR spectra show a complex pattern in the 3–4.4 ppm region corresponding to the protons of the *N*-sulfosuccinimidyl ring. The two protons of the CH<sub>2</sub> group are inequivalent because of the neighboring asymmetrical carbon and give rise to two well-resolved doublets of doublets centered at 3.25 and 3.05 ppm. CH(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) appears in the form of a doublet of doublets centered at 4.25 ppm. The spectra also show that the final crude product contains unreacted *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide and *N*-hydroxysulfosuccinimide. In order to avoid hydrolysis, we did not try to purify these compounds any further.

**X-ray Structures of 2 and 5.** Complex 2 was crystallized by slow diffusion of a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution into hexane at room temperature to give yellow single crystals belonging to the triclinic space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 8.6563(7)$  Å,  $b = 12.746(2)$  Å,  $c = 16.038(2)$  Å,  $\alpha = 111.363(9)^\circ$ ,  $\beta = 93.147(9)^\circ$ ,  $\gamma = 108.509(8)^\circ$ , and  $\rho(\text{calc}) = 2.12$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ . Crystal data collection parameters are listed in Table 1. Bond lengths and selected bond angles are listed in Table 2.

(20) Staros, J. V. *Biochemistry* 1982, 21, 3950.

Complex 5 was crystallized by evaporation of a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution containing 10–15% of diethyl ether at room temperature to give red single crystals belonging to the triclinic space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 11.549(6)$  Å,  $b = 12.421(2)$  Å,  $c = 12.763(9)$  Å,  $\alpha = 96.47(4)^\circ$ ,  $\beta = 111.10(6)^\circ$ ,  $\gamma = 105.99(2)^\circ$ , and  $\rho(\text{calc}) = 2.5$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ . Crystal data collection parameters are listed in Table 1. Bond lengths and selected bond angles are listed in Table 3.

Complexes 2 and 5 have the normal “four-legged piano stool” geometry common to this family of complexes.<sup>21</sup> Each asymmetric unit is composed of two molecules, labeled 1 and 2. For complex 5, the iodine ligand is in the *syn* position with respect to the ipso carbon of the Cp ring in molecule 1 (I1–W2–C5 = 96.4–(3)° and W1–I1 = 2.826 Å) and in the *anti* position in molecule 2 (I2–W2–C18 = 135.8(2)° and W2–I2 = 2.841 Å) (Figure 1). In contrast, in complex 2, the methyl group is in the *syn* position in each molecule (Figure 2).

For both complexes, the substituted cyclopentadienyl carbon atoms (C5 and C18) are in maximally staggered positions. The pattern of W–C( $\eta^5$ ) bond distances is as follows: two long (C6, C7 in molecule 1 and C20, C22 in molecule 2), two medium (C8, C9 in molecule 1 and C20, C21 in molecule 2), and one short (C5 in molecule 1 and C18 in molecule 2). The W1–C5 and W2–C18 distances are significantly shorter than the remaining W–C( $\eta^5$ ) bonds and are in agreement with the values reported for the complex [η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe]W(CO)<sub>3</sub>Me.<sup>20a</sup>

(21) (a) Rogers, R. D.; Atwood, J. L.; Rausch, M. D.; Macomber, D. W. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1990, 24, 555. (b) Bueno, C.; Churchill, M. R. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2197. (c) Doney, J. J.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3724. (d) Tofke, S.; Berhens, U. *J. Organomet. Chem.* 1987, 331, 229.

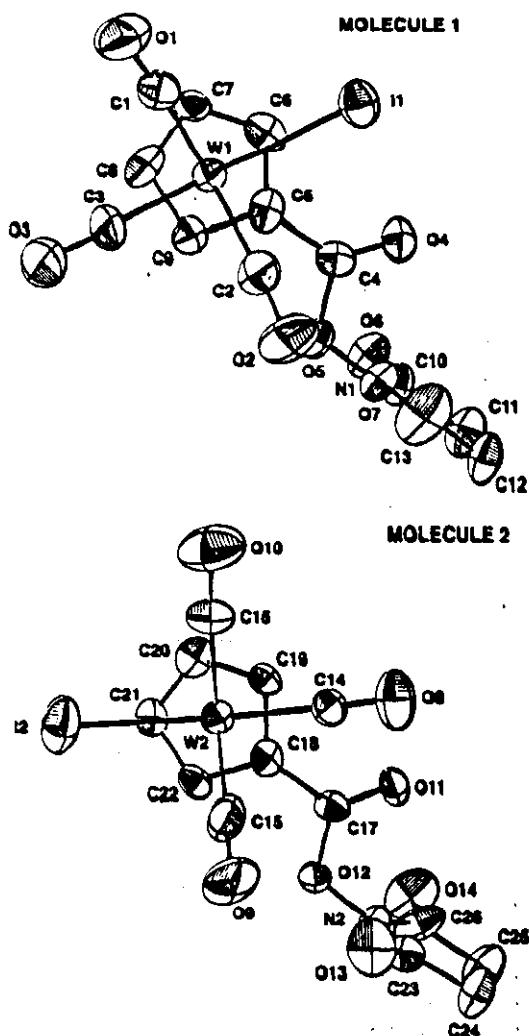


Figure 1. ORTEP drawing of 5 (molecules 1 and 2): projection on the cyclopentadienyl plane.

hand, the crystallographically determined structure reveals that the  $\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$  fragment is not aligned such that the W-I bond is parallel to the potential mirror plane of the molecule but rather at an angle of  $64^\circ$  (see Figure 1). Likewise, in all the other cases which we describe here, the  $\text{ML}_4$  unit adopts a diagonal orientation relative to the  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}$  ring. In the case where  $\text{ML}_4 = \text{W}(\text{CO})_3\text{X}$  ( $\text{X}$  is iodide or methyl), such a rotamer should render all four CH units in the cyclopentadienyl ring different in both the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  regimes. However, it is only at  $-100^\circ\text{C}$  that the cyclopentadienyl protons lose their triplet character and broaden markedly; at this temperature, the *N*-succinimidyl methylene protons are still well-resolved. In contrast, the Cp ring carbons show broadening by  $-70^\circ\text{C}$ , and by  $-100^\circ\text{C}$  they have almost disappeared into the base line; it is not possible to obtain a limiting spectrum at accessible temperatures. Nevertheless, assuming reasonable chemical shift separations, the barrier to tetrapodal rotation must be low, probably less than  $8\text{ kcal mol}^{-1}$ . Clearly, the very large difference between this value and the barrier toward ester rotation demonstrate that these two processes are not correlated. Indeed, such behavior is reminiscent of numerous other cases, e.g.  $(\text{C}_5\text{Et}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>23,24</sup> and  $(\text{C}_6\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{HC}-\text{O})\text{PMes}_3$ ,<sup>25</sup> where spin-

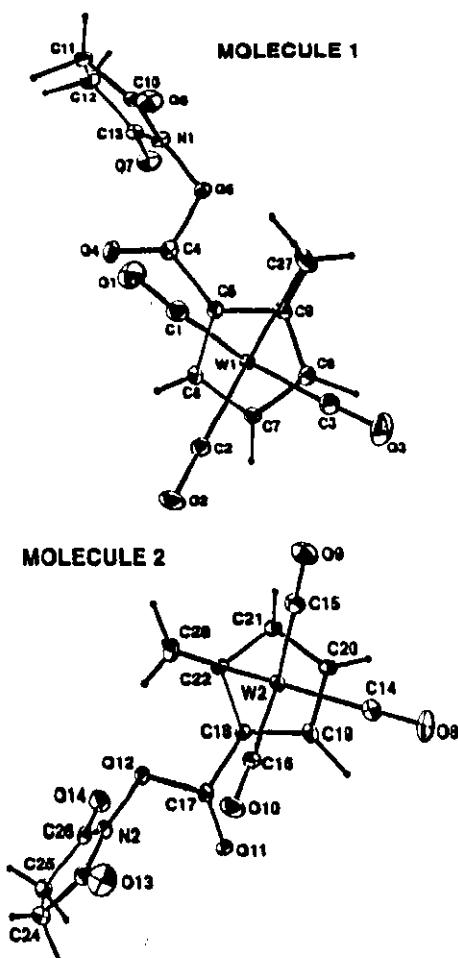


Figure 2. ORTEP drawing of 2 (molecules 1 and 2): projection on the cyclopentadienyl plane.

ning of the tripod is facile and is independent of the rotation of the peripheral groups relative to the central ring to which the metal is attached.

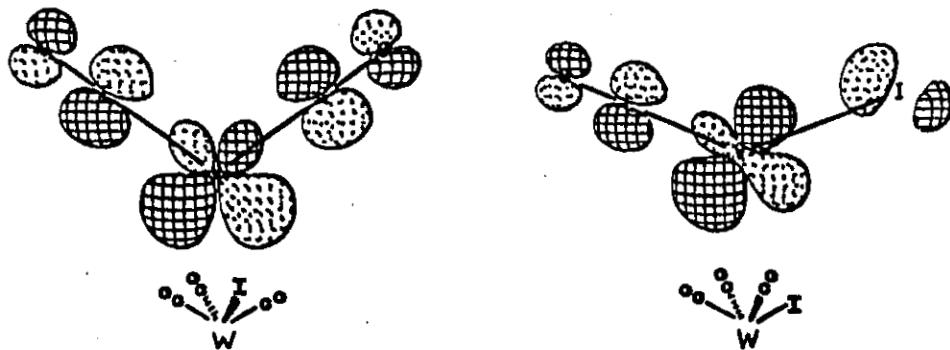
In an attempt to find an electronic rationale for the favored orientation of the  $\text{W}(\text{CO})_3\text{X}$  moiety relative to the cyclopentadienyl ring, we carried out a series of molecular orbital calculations at the extended Hückel level. For simplicity, the system examined initially involved the interaction of a  $[\text{W}(\text{CO})_4]^{2+}$  fragment with a  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}]^-$  ligand. As shown in Figure 4, the vacant frontier orbitals of the  $[\text{W}(\text{CO})_4]^{2+}$  unit have primarily  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  character ( $e$  in  $C_{4v}$ ) and are ideally suited for overlap with the highest occupied orbitals ( $\pi_2$  and  $\pi_3$ ) of the carboxycyclopentadienide ligand.

The overlap of the tungsten  $d_{z^2}$  orbital with the  $\pi_1$  combination of the organic ligand is rather poor, and the interaction between the metal and the five-membered ring essentially involves only two sets of frontier orbitals. The barrier to rotation of the tetrapod is calculated to be approximately  $5\text{ kcal mol}^{-1}$ , somewhat less than the barrier estimated from the NMR data. It is apparent from inspection of  $\pi_2$  of the  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}]^-$  ring that there exists a substantial  $\pi$ -bonding interaction with the ester linkage; this overlap is lost upon rotating the side chain and imposes the barrier to ester

(23) Iverson, D. J.; Hunter, G.; Blount, J. F.; Damewood, J. R., Jr.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5942.

(24) Mailvaganam, B.; Frampton, C. S.; Top, S.; Sayer, B. G.; McGlinchey, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1177.

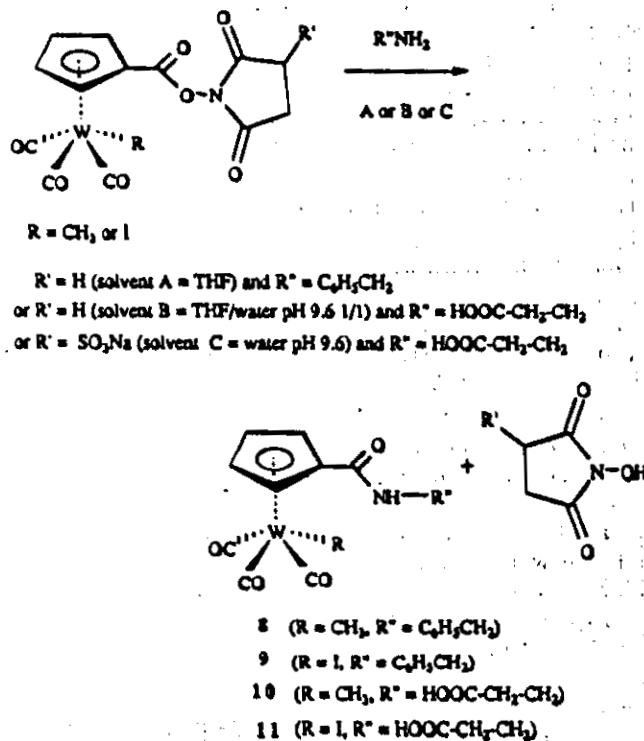
(25) Li, L.; Decken, A.; Sayer, B. G.; McGlinchey, M. J.; Brégaïnt, P.; Thépot, J.-Y.; Toupet, L.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* 1994, 13, 832.

Figure 5. Vacant frontier orbitals of the  $[WCO]_3I^+$  fragment.Table 4. Condensation of Benzylamine and  $\beta$ -Alanine with Esters 2, 3, 5, and 6: Spectroscopic Data

reagent	amide	yield (%)	IR $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$^1\text{H}$ NMR $\delta$ (ppm)	anal.
2	8	60	2006 (s), 1920 (s) ( $\nu_{\text{CO}}$ ); 1641 (m), 1554 (m) ( $\nu_{\text{CONH}}$ )	7.34 (m, 5H, H benzyl), 5.90 (s, 1H, NH), 5.72 (t, 2H, $J = 2.3$ Hz, Cp H(2,5)), 5.44 (t, 2H, $J = 2.3$ Hz, Cp H(3,4)), 4.55 (d, 2H, $J = 5.7$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 0.51 (s, 3H, Me) <sup>b</sup>	calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NW}$ : C, 42.42; H, 3.12; N, 2.91 found: C, 42.46; H, 3.20; N, 2.96
5	9	79	2047 (m), 2028 (m), 1976 (s), 1947 (s) ( $\nu_{\text{CO}}$ ); 1642 (m), 1556 (m) ( $\nu_{\text{CONH}}$ )	7.36 (m, 5H, H benzyl), 6.41 (s, 1H, NH), 6.04 (t, 2H, $J = 2.3$ Hz, Cp H(2,5)), 5.67 (t, 2H, $J = 2.3$ Hz, Cp H(3,4)), 4.58 (d, 2H, $J = 5.7$ Hz, $\text{CH}_2$ ) <sup>b</sup>	calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NIW}$ : C, 32.39; H, 2.02; N, 2.40 found: C, 33.24; H, 2.29; N, 2.40
2/3	10	53/26	2023 (s), 1955 (s), 1909 (s) ( $\nu_{\text{CO}}$ ); 1710 (s), 1619 (m), 1557 (m) ( $\nu_{\text{CONH}}$ )	7.60 (s, 1H, NH), 6.06 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz, Cp H(2,5)), 5.71 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz, Cp H(3,4)), .51 (td, 2H, $J_1 = 2.8$ Hz, $J_2 = 8.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.57 (t, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 0.44 (s, 3H, Me) <sup>b</sup>	calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NW}$ : C, 33.69; H, 2.81; N, 3.02 found: C, 33.78; H, 2.87; N, 3.06
5/6	11	30/30	2036 (s), 1971 (s), 1934 (s) ( $\nu_{\text{CO}}$ ); 1711 (s), 1628 (m), 1558 (m) ( $\nu_{\text{CONH}}$ )	7.75 (s, 1H, NH), 6.38 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz, Cp H(2,5)), 6.10 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz, Cp H(3,4)), 3.55 (q, 2H, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.57 (t, 2H, $J = 8.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{COO}$ ) <sup>b</sup>	calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NIW}$ : C, 25.04; H, 1.74; N, 2.73 found: C, 25.60; H, 1.88; N, 2.50

<sup>a</sup> KBr pellet. <sup>b</sup> In  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> In acetone- $d_6$ .

Scheme 3. Reaction of  
[(Succinimidocyclopentadienyl)- and  
((Sulfosuccinimido)oxy)carbonyl)cyclopentadienyl-  
yl]tungsten Complexes with Primary Amines



tein for reactivity studies of the *N*-succinimidyl esters. Moreover, the X-ray structure of its human homolog has been reported recently.<sup>28</sup> Numerous examples of cova-

Table 5.  $pK_a$  Values of Organotungsten Carboxylic Acids

compd	$pK_a$	ref
1	$4.4 \pm 0.1$	13 <sup>a</sup>
4	$4.3 \pm 0.05$	this work <sup>a</sup>
$[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1\text{-CH}_2\text{COOH})(\text{CO})_3\text{W}]$	$8.35 \pm 0.1$	36 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> In ethanol/water, 1/1. <sup>b</sup> In dioxane/water, 1/1.

lent coupling of haptens have been described in the literature with the intent of producing anti-hapten antibodies.<sup>29</sup> Its primary structure contains 59 lysine residues: i.e., 60 potential sites of conjugation. We carried out a series of coupling experiments with the four reagents 2, 3, 5, and 6 under conditions similar to those previously optimized with the Re(I) derivative.<sup>9</sup> Briefly, the protein was incubated in a basic buffer in the presence of 60 equiv of organometallic reagent in DMF (10% of the total volume of incubation) or buffer in the case of *N*-sulfosuccinimidyl esters. After 24 h, gel filtration chromatography of the mixture was performed, allowing any noncovalently reacted labeling agent to be removed. The conjugates were then characterized by their average coupling ratio ( $\text{CR} = [\text{M}]/[\text{P}]$ ). The coupling yield CY was also measured. [M] and [P] were evaluated by two analytical methods—IR quantitative analysis of the  $\nu_{\text{CO}}$  bands on nitrocellulose membranes for the metal–carbonyl label and the Bradford method for the protein.<sup>30</sup>

As reported in Table 6, the coupling ratios are markedly dependent on the nature of the ester and the ligands coordinated to the metal.

(28) Min He, X.; Carter, D. C. *Nature* 1992, 358, 209.(29) Erlanger, B. F. *Methods Enzymol.* 1980, 70, 85.(30) Bradford, M. M. *Anal. Biochem.* 1976, 72, 248.

monitored every 1 h. These showed no appreciable changes during data collection. Absorption corrections were made with the Difabs program.<sup>33</sup> Computations were performed on a μ-VAX 3100/40 by using programs from Enraf-Nonius SDP described by Frenz.<sup>34</sup> Atomic scattering factors for neutral atoms were taken from ref 35. The structure was solved by direct methods using MULTAN software.<sup>36</sup> The E-map with the highest combined figures of merit yielded the positions of the W and I atoms, and the remaining non-hydrogen atoms were found from subsequent difference maps. Hydrogen atoms of the two molecules were calculated by assuming a trigonal orientation and a 0.95 Å bond length.

Cyclopentadienyl proton NMR resonances were assigned by comparison with data reported in the literature.<sup>11,13</sup> Variable-temperature <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR experiments were performed on a Bruker AM 500 spectrometer operating at 500 MHz for protons and 125.72 MHz for <sup>13</sup>C. Molecular orbital calculations were carried out by using the program CACAO.<sup>37</sup>

( $\eta^5$ -Carboxy)cyclopentadienyl)methyltricarbonyltungsten (1). To a solution of CpW(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (0.5 g; 1.44 mmol) in 20 mL of THF was added 1.3 mL of *n*-BuLi in hexane (2.1 mmol) at -78 °C. After 45 min of stirring, 2 g of CO<sub>2</sub> solid was added while the temperature was kept at -78 °C for 10 min. The temperature was raised to 20 °C, and the mixture was hydrolyzed with 20% HCl, followed by extraction with dichloromethane. The organic layer was extracted with a 20% aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. The new aqueous phase was treated with 20% HCl until total precipitation. The precipitate was dissolved in dichloromethane, the solution dried, and the solvent removed under vacuum. 1 (0.4 g, 71%) as a yellow powder was obtained; mp 176 °C (lit.<sup>13</sup> 187 °C).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 5.81 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(2,5)), 5.51 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(3,4)), 0.52 (s, 3H, Me). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2018 (s), 1917 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1683 cm<sup>-1</sup>. MS (EI): m/z 392 ([M]<sup>+</sup>), 336 ([M - 2CO]<sup>+</sup>), 321 ([M - 2CO - Me]<sup>+</sup>), 308 ([M - 3CO]<sup>+</sup>).

( $\eta^5$ -((Succinimidooxy)carbonyl)cyclopentadienyl)methyltricarbonyltungsten (2). 1 was activated in 20 mL of THF with 1.1 equiv of *N*-hydroxysuccinimide and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide at room temperature for 6 h. After filtration, 2 was purified by preparative TLC (eluent toluene/acetone, 10/3) and recrystallized in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane; yield 70%; mp 136 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 5.89 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(2,5)), 5.59 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(3,4)), 2.89 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2025 (s), 1948 (s), 1925 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1806 (w), 1782 (m), 1742 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NW: C, 34.38; H, 2.25; N, 2.86. Found: C, 34.47; H, 2.30; N, 2.83.

Sodium [ $\eta^5$ -((3-Sulfosuccinimidooxy)carbonyl)cyclopentadienyl)methyltricarbonyltungstate (3). 1 was activated with 1.1 equiv of *N*-hydroxysulfosuccinimide and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide in DMF at room temperature for 24 h. After filtration, the solvent was removed under vacuum to yield a yellow oil which, triturated in ethyl ether, led to a yellow-gray powder.

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 250 MHz): δ 5.93 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(2,5)), 5.67 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(3,4)), 4.34 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, C(H)SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.25 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 18.9 Hz, CH<sup>\*</sup><sub>2</sub>), 3.05 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 18.9 Hz, CH<sup>\*</sup><sub>3</sub>), 0.38 (s,

3H, CH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2024 (m), 1931 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1803 (w), 1778 (m), 1741 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> at 1220 (s), 1045 (s) cm<sup>-1</sup>.

[ $\eta^5$ -Carboxy)cyclopentadienyl]iodotricarbonyltungsten (4). To a solution of 1 (0.58 mmol, 0.23 g) in 20 mL of acetonitrile was added 0.164 mL (1.15 mmol) of Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. After 1 h, water was added to the mixture to precipitate the acid 4, which was extracted with ethyl ether. The organic phase was decanted, dried, and evaporated off. 4 (0.22 g, 76%) was obtained as a red powder; mp 210 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 6.08 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(2,5)), 5.85 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(3,4)). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2034 (s), 1965 (s), 1920 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1691 cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd for C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>IW: C, 21.45; H, 1.00. Found: C, 21.68; H, 0.87.

[ $\eta^5$ -((Succinimidooxy)carbonyl)cyclopentadienyl]iodotricarbonyltungsten (5). 2 was activated within 2 h by the same procedure. Purification and recrystallization were performed as for 2; yield 98%; mp 154 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 6.18 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(2,5)), 6.00 (t, 2H, J = 2.4 Hz, Cp H(3,4)), 2.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2042 (m), 1954 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1806 (w), 1776 (m), 1710 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NIW: C, 25.98; H, 1.34; N, 2.33. Found: C, 26.89; H, 1.38; N, 2.39.

Sodium [ $\eta^5$ -((3-Sulfosuccinimidooxy)carbonyl)cyclopentadienyl]iodotricarbonyltungstate (6). 4 was activated to its *N*-sulfosuccinimidyl ester in the same manner as 1, leading to the production of a red-gray powder.

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, 250 MHz): δ 6.28 (s, Cp H(2,5)), 5.93 (s, Cp H(3,4)), 4.35 (m, C(H)SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 3.25 (m, CH<sup>\*</sup><sub>2</sub>), 3.03 (m, CH<sup>\*</sup><sub>2</sub>). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2041 (s), 1955 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1807 (w), 1780 (m), 1741 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> at 1234 (s), 1045 (s) cm<sup>-1</sup>.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[((succinimidooxy)carbonyl)-methyl]tricarbonyltungsten (7). To a solution of [CpW(CO)<sub>3</sub>] (0.6 mmol, 0.4 g) in 20 mL of THF was added a 5% Na/Hg amalgam (50 mg of Na in 1 g of Hg). The mixture was stirred at room temperature until a yellow color developed. The solution was then transferred to an equimolar solution of *N*-succinimidyl 1-chloroacetate in 30 mL of THF at -20 °C and allowed to react for 16 h. Compound 7 was then purified by preparative TLC (eluent ethyl ether/pentane, 1/2). 7 (0.1 g, 15%) was obtained as a yellow powder; mp 170 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ 5.65 (s, 5H, Cp H), 2.84 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> at 2037 (s), 1957 (s), 1903 (s) cm<sup>-1</sup>; ν<sub>COO</sub> at 1794 (w), 1733 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NW: C, 34.36; H, 2.25; N, 2.86. Found: C, 34.38; H, 2.35; N, 2.90.

**Reaction of 2 with Benzylamine.** A 0.31 mmol amount of 2 in THF was coupled with 0.31 mmol (0.034 mL) of benzylamine at room temperature. After 6 h, the solvent was removed under vacuum and compound 8 was purified by preparative TLC (eluent toluene/acetone, 10/3) and recrystallized in dichloromethane/pentane at -20 °C: mp 182 °C. Spectroscopic data are reported in Table 4.

**Reaction of 5 with Benzylamine.** The same procedure was applied, except that the reaction time was 2 h. Compound 9 was crystallized from dichloromethane/pentane: mp 178 °C dec.

**Reaction of 2 with  $\beta$ -Alanine.**  $\beta$ -Alanine (15 mg, 0.17 mmol) was dissolved in 8 mL of carbonate buffer, and 1 equiv of 2 in the same volume of THF was added. After 18 h at room temperature, the mixture was acidified with concentrated HCl and extracted with dichloromethane. The solvent was removed under vacuum, and compound 10 containing 10% of 1 was precipitated in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane. Compound 10 was further purified by washing of the raw powder with chloroform.

**Reaction of 5 with  $\beta$ -Alanine.** The same procedure was applied. A red powder containing 61% of 11 and 39% of 4 was obtained (percentages evaluated by <sup>1</sup>H NMR). Compound 11 was further purified by washing of the raw powder with chloroform.

(33) Walker, N.; Stuart, D. *Acta Crystallogr.* 1983, A39, 159.

(34) Frenz, B. A. In *Computing in Crystallography*; Schenk, H., Oloth-Hazikamp, R., Eds.; Delft University Press: Delft, The Netherlands, 1978; p 64.

(35) International Tables for X-ray Crystallography; Kynoch Press: Birmingham, U.K., 1974; Vol. 4.

(36) Main, P.; Fiske, S. J.; Hull, S. E.; Lessinger, L.; Germain, G.; Declercq, J. P.; Woolfson, M. M. *Multan 80*, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data; Universities of York (York, England) and Louvain (Louvain, Belgium).

(37) Mealli, C.; Proserpio, D. M. *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 399.

(38) Ariaratne, J. P. K.; Bierrum, A. M.; Green, M. L. H.; Ishaq, M.; Prout, C. K.; Swainwick, M. G. *J. Chem. Soc. A* 1969, 1309.

# Crystal structures of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_3\text{RW}]$ (R = Me, I)

Abdelhamid Mousser<sup>1</sup>, Abdelaziz Bennouna<sup>1</sup>, Abdelaziz Gorsti<sup>2</sup>, Michèle Salmain<sup>2</sup>, Claude Cabestaing<sup>2</sup>, and Gérard Jaouen<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie - Université de Constantine, Route d'Ain-Bey, 25000 Constantine, Algeria

<sup>2</sup> URA CNRS 403, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie F-75231 Paris Cedex 05, France

## Abstract

The crystal structures of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_3\text{RW}]$  (R = Me, I) have been determined. They crystallize in two different monoclinic space groups. R = Me is P2<sub>1</sub>/c, a = 10.4533(6), b = 8.0144(7), c = 13.0731(6) Å, β = 93.147(4)° and D<sub>calc</sub> = 2.374 g cm<sup>-3</sup> for Z = 4. R = I is P2<sub>1</sub>/n, a = 7.814(2), b = 13.075(4), c = 11.097(4) Å, β = 91.75(2)° and D<sub>calc</sub> = 2.953 g cm<sup>-3</sup> for Z = 4. Both possess a "four-legged piano stool" geometry. The methyl ligand in the R = Me complex is disordered between two positions in syn or anti relatively to the substituted carbon of the cyclopentadienyl ligand. The iodo ligand in the R = I complex is, however, exclusively in syn-position.

## Key words

X-ray structure / organotungsten complex / half-sandwich / heavy metal

# **( $\eta^5$ -acide N-propionylamide cyclopentadienyl)tricarbonylrhenium**

ABDELAZIZ BENNOUNA, ABDELHAMID MOUSSER \*

Université de constantine, Institut de Chimie, Département de Chimie Inorganique,  
Route d'Ain El Bey, Constantine 25000, Algérie

ABDELLAZIZ GORFTI, MICHELE SALMAIN AND GERARD JAOUEN

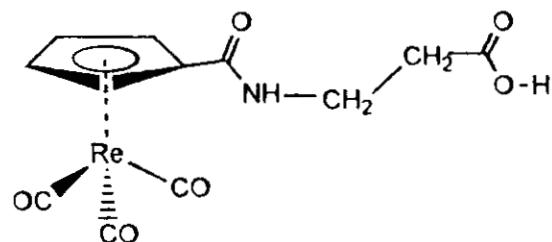
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, URA CNRS 403, 11, rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France, E-mail : jaouen@ext.jussieu.fr

## **Abstract**

The crystal structure of ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)Re(CO)<sub>3</sub> is reported here. The complex have a "three-legged piano stool" geometry. The average bonding parameters are Re-C( $\eta^5$ ) = 2.29(1) Å and Re-CO 1.883(6) Å. The dihedral angle between the mean planes formed by CON (amide fonction) and the cyclopentadienyl ring is 6.15°.

## **Comment**

The labeling of biologic systems with heavy metals is a key step in the exploration and resolution of structures by both transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis of crystals (Blundell et al, 1976).



The reactivity of the esters NS towards amines and their utilisation in the peptidique synthesis have made the object of many publications (Metzler, 1977; Anderson et al, 1964; Salmain et al, 1993; Gorfti et al, 1994; El Mouatassim et al, 1995). The complex [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH]Re(CO)<sub>3</sub> is obtained from the coupage of the  $\beta$ -alanine with the ester ([ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COONS]Re(CO)<sub>3</sub>). In order to determine the type of bond between the complex and the amines (after coupage) we have studied the crystal structure of the title compound. It crystallizes in the space group P2<sub>1</sub>/c with 4 molecules per cell.

The atomic labeling scheme and a projection on the Cp plane of the complex are shown as ORTEP (Johnson, 1978) diagrams 1 and 2, respectively. The complex possess a "three-legged piano stool" geometry. The mean distances Re-C( $\eta^5$ ) and Re-CO of 2.29(1) Å and 1.883(6) Å respectively (they are equal to those found by Oliver Meyer et al 1995). The average C-C bond lengths of the planar ring Cp [1.404 Å, range 1.39(1) to 1.42(1) Å, standard deviation 0.02] and C-C-C bond angles [108°, range 107.1(8)° to 109.4(8), standard deviation 0.93]°

The coulage of the  $\beta$ -alanine is assured by the covalent bond C(9)-N = 1.34(1) $\text{\AA}$ . The dihedral angle between the mean planes formed by the CON fonction and the Cp ring is 6.15°.

The substituted carbon atom C(8) is positioned such that is directly above the middle of the C(2)-Re-C(3) angle giving it the "maximally staggered" position (Fig. 2). C(6) and C(7) are slightly staggered and C(4) is directly over C(3). This reflected in the pattern of Re-C( $\eta$ 5) bond distances: two long (C(5), C(6)), two medium(C(4), C(7)) and one short (C(8)). The Re-C(8) distance of 2.276(8) $\text{\AA}$  is significantly shorter than the remaining Re-C( $\eta$ 5).

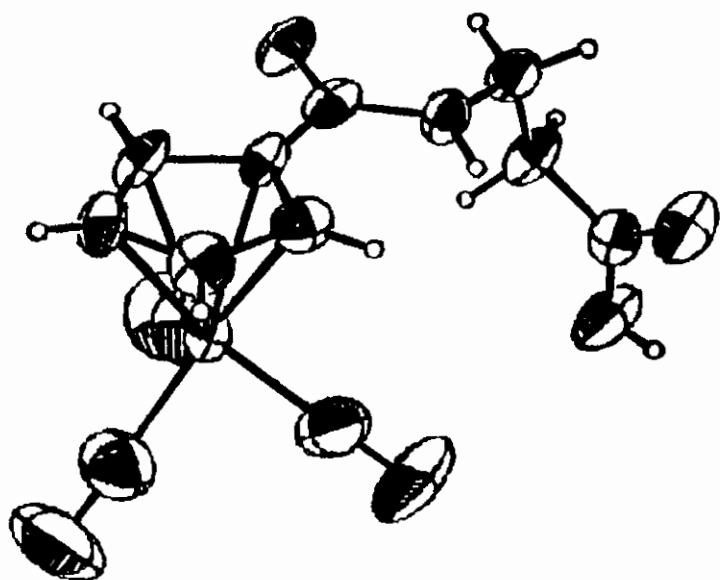


Fig. 1. Molecular configuration and atom-numbring scheme for  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}] \text{Re}(\text{CO})_3$ . Thermal ellipsoids are shown at 50% probability levels and H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

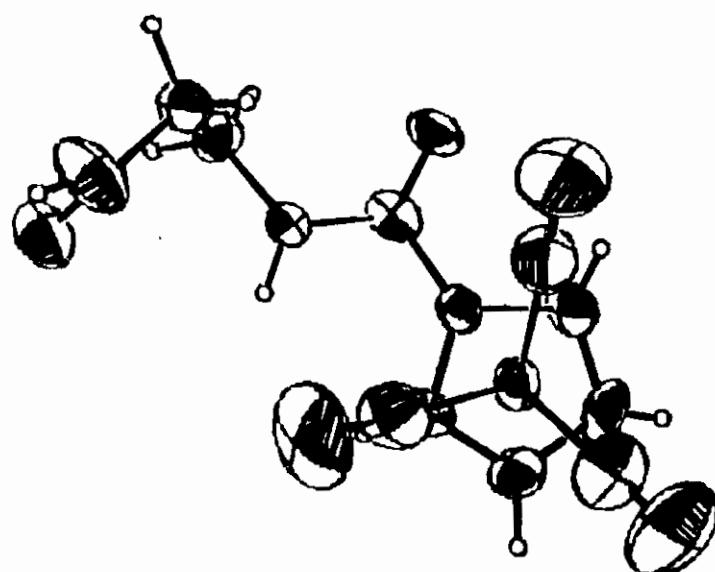


Fig. 2. Projection on the Cyclopentadienyl ring of  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}] \text{Re}(\text{CO})_3$

## Experimental

### Crystal data

( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH)Re(CO)<sub>3</sub>  
Mr=450.42  
Monoclinic  
P2<sub>1</sub>/c  
 $a = 8.058(1)$  Å  
 $b = 14.546(3)$  Å  
 $c = 12.247(2)$  Å  
 $\beta = 95.57(1)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $D_x = 2.094$   
 $V = 1428.8$  Å<sup>3</sup>

MoK $\alpha$  radiation  
 $\lambda = 0.71073$  Å  
Cell parameters from 25 reflections  
 $0 - 8.5-18^\circ$   
 $\mu = 864.8$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
Prism  
0.30 x 0.25 x 0.35 mm  
White

### Data collection

Enraf-Nonius CAD4 diffractometer  
 $\omega$ -2 $\theta$  scans  
Absorption correction:  
empirical (DIFABS)  
Walker & Stuart, 1983  
 $T_{\min} = 0.8797$ ,  $T_{\max} = 1.1232$   
3230 measured reflections  
2888 independent reflections

1732 observed reflections  
( $I > 3\sigma(I)$ )  
 $R_{\text{int}} = 0.049$   
 $\theta_{\max} = 26.32^\circ$   
 $h = -10 \rightarrow 0$   
 $k = 0 \rightarrow 18$   
 $l = -15 \rightarrow 15$   
3 standard reflections every 60 min.

### Refinement

Refinement on F  
 $R = 0.030$   
 $wR = 0.033$   
 $S = 0.972$   
1732 reflections

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.03$   
 $\Delta/\rho_{\max} 0.724$  eÅ<sup>-3</sup>  
Extinction correction : secondary  
Extinction coefficient:  $4.5840 \times 10^{-9}$   
Atomic scattering factors from  
International Tables for X-ray  
Crystallography (1974, Vol. IV)

212 parameters  
H-atom coordinates refined with Bis o  
fixed at 5 Å<sup>2</sup>  
 $w = 4F_0^2/[\sigma^2(I) + (0.04F_0^2)^2]$

Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )  
 $B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)]$

Atom	X	Y	Z	$B_{\text{eq}}$
Re	0.32137 (4)	0.06375 (2)	- 0.34085 (3)	3.060 (6)
O1	0.265 (1)	0.1618 (7)	- 0.5611 (7)	9.4 (3)
O2	0.300 (1)	- 0.1263 (6)	- 0.4467 (7)	8.0 (2)
O3	- 0.0524 (9)	0.0593 (8)	- 0.3262 (9)	10.5 (3)
O4	0.5133 (7)	- 0.1280 (4)	- 0.1315 (5)	3.9 (1)
O5	- 0.1701 (7)	- 0.1655 (5)	- 0.1544 (6)	5.7 (2)
O6	- 0.0911 (8)	- 0.0954 (5)	0.0015 (6)	5.1 (2)
N	0.2976 (7)	- 0.0622 (5)	- 0.0569 (5)	3.1 (1)
C1	0.282 (1)	0.1228 (9)	- 0.4781 (9)	5.9 (3)
C2	0.304 (1)	- 0.0523 (8)	- 0.4084 (9)	5.2 (2)
C3	0.089 (1)	0.0607 (8)	- 0.3352 (9)	5.4 (2)
C4	0.383 (1)	0.1149 (6)	- 0.1648 (7)	3.5 (2)
C5	0.457 (1)	0.1762 (6)	- 0.2326 (8)	3.9 (2)
C6	0.576 (1)	0.1285 (7)	- 0.2857 (8)	4.6 (2)
C7	0.5799 (9)	0.0373 (6)	- 0.2513 (8)	3.7 (2)
C8	0.4582 (9)	0.0276 (6)	- 0.1751 (7)	2.8 (2)
C9	0.4256 (8)	- 0.0597 (6)	- 0.1196 (6)	3.0 (2)
C10	0.244 (1)	- 0.1468 (6)	- 0.0076 (8)	3.7 (2)
C11	0.1033 (9)	- 0.1930 (6)	- 0.0783 (8)	3.8 (2)
C12	- 0.061 (1)	- 0.1448 (6)	- 0.0731 (7)	3.3 (2)

Table 2. Selected bond distances ( $\text{\AA}$ )

Re	-	C1	1.89 (1)	Re	-	C2	1.88 (1)
Re	-	C3	1.88 (1)	Re	-	C4	2.290 (9)
Re	-	C5	2.313 (9)	Re	-	C6	2.297 (8)
Re	-	C7	2.291 (8)	Re	-	C8	2.276 (8)
O1	-	C1	1.16 (1)	O2	-	C2	1.17 (1)
O3	-	C3	1.16 (1)	O4	-	C9	1.24 (1)
O5	-	C12	1.30 (1)	O6	-	C12	1.21 (1)
N	-	C9	1.34 (1)	N	-	C10	1.45 (1)
C4	-	C5	1.39 (1)	C4	-	C8	1.42 (1)
C5	-	C6	1.39 (1)	C6	-	C7	1.39 (1)
C7	-	C8	1.43 (1)	C8	-	C9	1.48 (1)
C10	-	C11	1.52 (1)	C11	-	C12	1.51 (1)
Re	-	centroid	1.958				

Table 3. Selected bond angles (°)

C1	-	Re	-	C2	91.0 (5)	C1	-	Re	-	C3	87.8 (5)
C1	-	Re	-	C8	157.6 (4)	C2	-	Re	-	C3	88.0 (5)
C2	-	Re	-	C8	101.2 (4)	C3	-	Re	-	C8	111.1 (4)
C4	-	Re	-	C5	35.1 (3)	C4	-	Re	-	C8	36.1 (3)
C5	-	Re	-	C6	35.2 (3)	C6	-	Re	-	C7	35.3 (3)
C7	-	Re	-	C8	36.4 (3)	Re	-	C1	-	O1	176 (1)
Re	-	C2	-	O2	176.5 (9)	Re	-	C3	-	O3	177.0 (1)
C9	-	N	-	C10	122.3 (7)	O4	-	C9	-	N	121.6 (8)
O4	-	C9	-	C8	120.5 (7)	N	-	C9	-	C8	117.8 (7)
N	-	C10	-	C11	111.9 (7)	C10	-	C11	-	C12	112.5 (7)
O5	-	C12	-	O6	123.5 (8)	O5	-	C12	-	C11	113.1 (7)
O6	-	C12	-	C11	123.4 (7)	cent	-	Re	-	C1	126.5
cent	-	Re	-	C2	124.4	cent	-	Re	-	C3	127.1

Data collection: CAD4 diffractometer software (Enraf-Nonius, 1977). Programs used: MULTAN 11/82 ( Main, Fisk, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) and SDP( Enraf-Nonius, 1982). The empirical absorption correction was made by DIFABS (Walker & Stuart, 1983) with relative transmission coefficients from 0.8797 to 1.1232 having an average of 0.9986. The scan width was  $(0.94 + 0.57\tan\theta)^\circ$ .

## References

- Anderson G. W., Zimmerman J. E., Callahan F. M. (1964)  
*J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1839
- El Mouatassim B., Elamouri H., Vessermann J. and Jaouen G. (1995)  
*Organometallics*, **14**, 3296-3302
- Johnson, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138.Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Main, P., Fisk, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P & Woolfson, M. M. (1982). MULTAN11/82. A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England
- Gorfti, A., Salmain, M. and Jaouen G. (1994).  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433-434
- Metzler, D. E. Biochemistry; Academic Press New York, 1977
- Meyer Oliver, Atta M. Arif and J. A. Gladysz (1995)  
*Organometallics* **14**, 1844-1849
- Salmain, M., Gunn, M., Gorfti, A., Siden Top and Jaouen, G  
*Bioconjugate Chem.*, **4**, 425-433
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst. A***39**, 158-166