

El Adoui Laifa,^a Nouredine
Benali-Cherif^{a*} et Fadila Berrah^b

^aLaboratoire de Chimie Moléculaire, du
Contrôle de l'Environnement et des Mesures
Physico-Chimiques, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Mentouri de
Constantine, 25000 Constantine, Algeria, and
^bInstitut des Sciences Exactes, Département de
Chimie, Centre Universitaire Larbi Ben M'Hidi,
Oum El Bouaghi 04000, Algeria

Correspondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.007 \text{ \AA}$
R factor = 0.038
wR factor = 0.055
Data-to-parameter ratio = 13.9

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

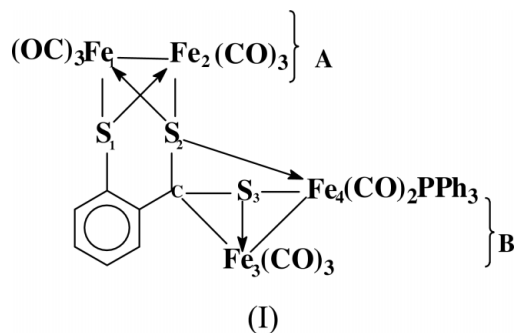
Undecacarbonyl(μ_4 -2-thiodithiobenzoato- $\kappa^4\text{C},\text{S},\text{S}',\text{S}''$)(triphenylphosphine)tetrafer

The structure of the title compound, $[\text{Fe}_4(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})(\text{CO})_{11}]$, obtained by heating the tetranuclear complex $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{19}\text{O}_{12}\text{H}_4$ with an excess of triphenylphosphine in acetone at 328 K, shows that PPh_3 has replaced one carbonyl on the less hindered Fe atom.

Reçu le 6 janvier 2003
Accepté le 17 janvier 2003
Internet 31 janvier 2003

Commentaire

L'intérêt des complexes organométalliques se situe surtout dans la synthèse organique (Alper, 1976–1978), de la synthèse bioinorganique (Jaouen *et al.*, 1993), et dans des processus catalytiques (Tolman, 1972). Le remplacement du carbonyle par d'autres ligands isoélectroniques L [$L = \text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , $^t\text{BuNC}$, *etc.*] dans les complexes des métaux de transition constitue l'une des réactions fondamentales de la chimie organométallique. Les réactions de remplacement du monoxyde de carbone, catalysés par transfert d'électrons dans des complexes polynucléaires du fer à ligands soufrés, ont déjà été étudiées (Darchen *et al.*, 1982). Dans la plupart des cas, la substitution induite à l'électrode conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus par voie thermique (Darchen *et al.*, 1983), toutefois pour certains substrats on observe une activation différente des carbonyles suivant la voie de synthèse utilisée. Dans le complexe non symétrique (μ -ROCS)(μ -MeS)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (Patin *et al.*, 1980, 1981) le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ introduit par voie thermique occupe la position située dans le prolongement de la liaison Fe–Fe. Afin d'étudier la stéréospécificité et la régiosélectivité du remplacement des carbonyles par d'autres ligands plus donneurs L [$L = \text{P}(\text{Ph})_3$ ou $\text{P}(\text{OMe})_3$], une étude par diffraction des rayons X sur le complexe monosubstitué ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19}$), (I), est réalisée.



Le complexe TN (Bird *et al.*, 1981) contient deux motifs binucléaires A et B différents et trois sites métalliques non équivalents qui font de ce complexe un substrat de choix pour l'étude de la régiosélectivité et la stéréosélectivité du remplacement de carbonyles. Les deux motifs binucléaires

sont analogues à ceux observés dans les complexes $(\mu\text{-ROCS})(\mu\text{-MeS})(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$ où la régiosélectivité de la substitution de carbonyles semble être dépendante du mode d'activation (Jaharani, 1994). Le complexe $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19})$ contient deux motifs binucléaires *A* et *B* différents, liés entre eux par le ligand C_6SCS_2 . Le motif *A* est pseudosymétrique et le squelette $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ est doublement ponté par les deux atomes de soufre S1 et S2 du ligand. Le motif *B* est asymétrique, seul l'atome S3 du ligand ponté les deux atomes de fer alors que S2 qui ponté le motif *A* est uniquement lié à l'atome Fe4 du motif *B*. Cette structure montre que la substitution du carbonyle par la triphenylphosphine a lieu spécifiquement sur le motif *B* asymétrique, le moins encombré, ponté par CS_2 en position équatoriale par rapport à la liaison Fe3–Fe4 [Fe3–Fe4–P = 99,86 (3)°]. L'allongement de la liaison métallique Fe3–Fe4 de 0,057 Å par rapport au complexe non substitué TN est certainement lié à l'effet σ donneur du ligand PPh_3 .

Partie expérimentale

Le complexe tétranucléaire $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19})$ est préparé sous activation thermique du TN, où un carbonyle est substitué par le ligand triphenylphosphine, $6,64 \times 10^{-4}$ moles de TN et $1,2 \times 10^{-3}$ moles de PPh_3 sont dissouts dans l'acétone et chauffés à 328 K pendant 8 h sous azote et à l'abri de la lumière. Le solvant est distillé et le résidu est séparé par chromatographie préparative sur plaque (éluant: éther de pétrole/éther éthylique 9:1). Le complexe mono-substitué $(\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{36}\text{O}_{11}\text{PH}_{19})$ est récupéré après lavage du gel de silice à l'acétone, puis recristallisé dans un mélange éther/hexane 1:1, on obtient des cristaux rouges prismatiques.

Données cristallines

$[\text{Fe}_4\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3](\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})(\text{CO})_{11}$	$D_x = 1,644 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 978,09$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinique, $P2_1/n$	Paramètres de la maille à l'aide
$a = 9,725 (5) \text{ \AA}$	de 28 122 réflexions
$b = 17,954 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 5,8\text{--}25,0^\circ$
$c = 22,885 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 1,70 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 98,488 (5)^\circ$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$V = 3952 (2) \text{ \AA}^3$	Prisme, rouge
$Z = 4$	$0,3 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractionmètre Nonius KappaCCD	6888 réflexions indépendantes
Balayage φ	3440 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
Correction d'absorption: affinement à partir de ΔF (DIFABS; Walker & Stuart, 1983)	$R_{\text{int}} = 0,090$
$T_{\text{min}} = 0,618$, $T_{\text{max}} = 0,887$	$\theta_{\text{max}} = 25,0^\circ$
28 122 réflexions mesurées	$h = -11 \rightarrow 11$
	$k = -21 \rightarrow 20$
	$l = -27 \rightarrow 27$

Affinement

Affinement à partir des F^2	Affinement des atomes d'hydrogène: avec contraintes
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,038$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0114P)^2]$
$wR(F^2) = 0,055$	où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0,80$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$
6888 réflexions	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,27 \text{ e \AA}^{-3}$
496 paramètres	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,34 \text{ e \AA}^{-3}$

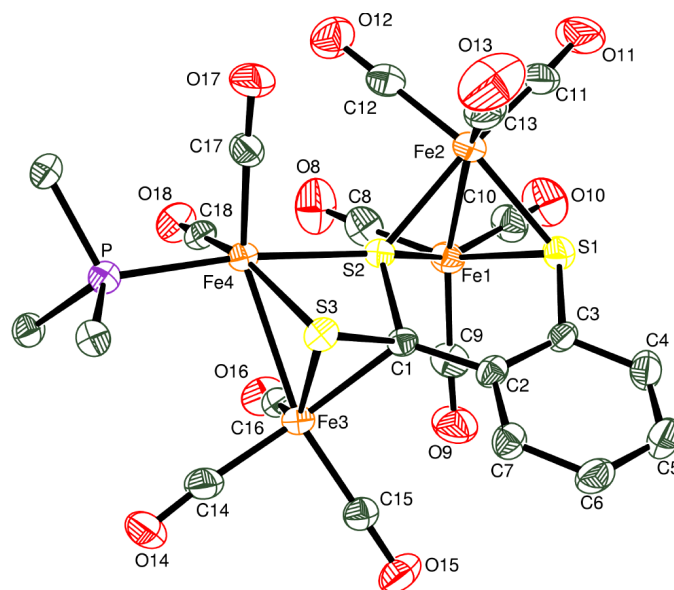


Figure 1

Dessin ORTEP-3 (Farrugia, 1997) de la molécule. Pour la clarté du dessin, les atomes de carbone des groupes phényles ont été omis à l'exception des carbones directement attachés à l'atome de phosphore. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

Fe4–P	2,2645 (11)	Fe2–S2	2,2185 (10)
Fe4–S3	2,2901 (11)	Fe2–S1	2,2619 (12)
Fe4–S2	2,2946 (11)	Fe3–C1	2,065 (3)
Fe4–Fe3	2,6890 (10)	Fe3–S3	2,1816 (14)
Fe1–S2	2,2385 (13)	S1–C3	1,783 (4)
Fe1–S1	2,2592 (11)	C1–C2	1,467 (4)
Fe1–Fe2	2,5443 (14)		
P–Fe4–S3	98,77 (4)	P–Fe4–Fe3	99,85 (3)
P–Fe4–S2	172,98 (4)	S3–Fe4–Fe3	51,21 (3)
S3–Fe4–S2	75,68 (4)	S2–Fe4–Fe3	73,36 (3)
P–Fe4–Fe3–C15	–165,0 (5)	P–Fe4–Fe3–C1	–146,83 (10)
P–Fe4–Fe3–C16	103,23 (11)	P–Fe4–Fe3–S3	–93,39 (5)
P–Fe4–Fe3–C14	6,18 (14)		

Collection des données: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); affinement des paramètres de la maille: *DENZO* et *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); réduction des données: *DENZO* et *SCALEPACK*; programme(s) pour la solution de la structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1998); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Nous remercions les Professeurs B. Raveau directeur du CRISMAT (Caen) et A. Darchen de l'ENSC (Rennes), France, pour leurs aides précieuses. Ces travaux de recherche sont financés par l'Université Mentouri-Constantine.

Références

Alper, H. (1976–1978). *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vols. 1 et 2. New York: Academic Press.

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bird, P. H., Siriwardene, V., Shaver, A., Lopez, O. & Harpp, D. N. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 513–514.
- Darchen, A., Lhadi, E. & Patin, H. (1983). *J. Organomet. Chem.* **259**, 189–206.
- Darchen, A., Mahé, C. & Patin, H. (1982). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 243–245.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Jahrani, R. E. (1994). Thèse, Université de Rennes, France.
- Jaouen, G., Vessieres, A. & Butler, I. S. (1993). *Acc. Chem. Res.* **26**, 361.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edité par C. W. Carter Jr et R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Patin, H., Mignani, G., Mahé, C., Le Marouille, J. Y., Benoit, A. & Grandjean, D. (1981). *J. Organomet. Chem.* **210**, C1–C4.
- Patin, H., Mignani, G., Mahé, C., Le Marouille, J. Y., Southern, T. G., Benoit, A. & Grandjean, D. (1980). *J. Organomet. Chem.* **197**, 315–325.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Version 97-2. Université de Gottingen, Allemagne.
- Tolman, C. A. (1972). *Chem. Soc. Rev.* **1**, 337.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.