

El Adoui Laifa, Nourredine
Benali-Cherif* et Hocine
MerazigLaboratoire 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, AlgérieCorrespondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 293\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005\text{ \AA}$
Disorder in main residue
 R factor = 0.033
 wR factor = 0.097
Data-to-parameter ratio = 14.5For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Undecacarbonyl(μ_4 -2-thiodithiobenzoato-
 $\kappa^4\text{C},\text{S},\text{S}',\text{S}''$)(trimethylphosphite)tetrafer

The monosubstituted $[\text{Fe}_4\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)(\text{CO})_{11}]$ cluster is obtained by heating, at 328 K, the tetranuclear complex, TN $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)]$, with an excess of trimethylphosphite in acetone. The structure shows that $\text{P}(\text{OMe})_3$ has replaced one carbonyl on the second Fe atom in the symmetric part of this tetranuclear cluster.

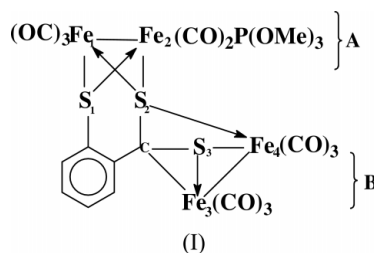
Reçu le 9 décembre 2002
Accepté le 6 février 2003
Internet 21 février 2003

Commentaire

La chimie organométallique occupe une place importante dans la chimie moderne, son champ d'application allant de la synthèse organique (Alper, 1976–1978), à la synthèse bio-inorganique (Jaouen *et al.*, 1993) en passant par de nombreux processus catalytiques (Tolman, 1972).

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 par voie électrochimique conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus par voie thermique (Darchen *et al.*, 1983), toutefois pour certains substrats on observe une orientation différente du remplacement des carbonyles suivant le mode d'activation. Ainsi dans le complexe binucléaire non symétrique $(\mu\text{-ROCS})(\mu\text{-MeS})(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$ (Patin *et al.*, 1980, 1981) le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ occupe une position équatoriale lorsqu'il est introduit par voie thermique, et axiale lorsqu'il est introduit par voie électrochimique (Patin *et al.*, 1989).

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 de la substitution 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 (Jahrani, 1994).



Après avoir montré que le ligand $L = \text{P}(\text{Ph})_3$ substitue un carbonyle en position axiale dans le complexe TN (Laifa *et al.*, 2003), nous avons étudié une phosphine moins basique,

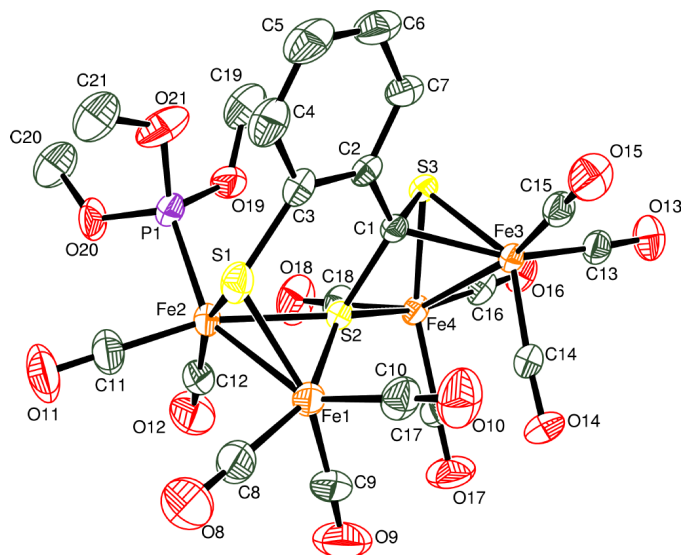


Figure 1
Dessin ORTEP-3 (Farrugia, 1997) de la molécule. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 30%.

$P(\text{OMe})_3$. La structure du complexe monosubstitué obtenu $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]$, (I) (Fig. 1), est isostructurale du complexe tétranucléaire undecacarbonyl- $(\mu_4$ -2-thiodithiobenzoato- $\kappa^4\text{C},\text{S},\text{S}',\text{S}''$)(triphenylphosphine)-tetrafer (Laifa *et al.*, 2003): deux motifs binucléaires A et B différents sont liés entre eux par le ligand $\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3$. 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. La sélectivité est la même que celle observé avec la triméthyl phosphine, la substitution du carbonyle a lieu spécifiquement sur le motif A symétrique, ponté par S2 en position axiale par rapport à la liaison Fe1–Fe2 [$\text{Fe1–Fe2–P} = 148,78(4)^\circ$].

Partie expérimentale

$5,9 \times 10^{-4}$ moles du complexe TN et $1,2 \times 10^{-3}$ moles de triméthylphosphite, $\text{P}(\text{OMe})_3$, sont dissouts dans l'acétone et chauffés à reflux pendant 10 heures sous azote 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 8:1). Le complexe monosubstitué ($\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{21}\text{O}_{14}\text{PH}_{13}$) est récupéré après lavage du gel de silice à l'acétone puis recristallisé dans l'hexane. On obtient des cristaux rouges prismatiques.

Données cristallines

$[\text{Fe}_4(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P})(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)(\text{CO})_{11}]$
 $M_r = 839,89$
 Triclinique, $P\bar{1}$
 $a = 9,263(5) \text{ \AA}$
 $b = 11,588(5) \text{ \AA}$
 $c = 15,784(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 93,971(2)^\circ$
 $\beta = 100,923(5)^\circ$
 $\gamma = 111,959(5)^\circ$
 $V = 1524,5(12) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$
 $D_x = 1,830 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 10\text{--}15^\circ$
 $\mu = 2,19 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 \text{ K}$
 Prisme, rouge
 $0,2 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractionnaire Enraf–Nonius
 CAD-4
 Balayage $\theta/2\theta$
 Correction d'absorption: affinement
 à partir de ΔF (DIFABS; Walker
 & Stuart, 1983)
 $T_{\min} = 0,637$, $T_{\max} = 0,804$
 6499 réflexions mesurées
 6179 réflexions indépendantes

4937 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,019$
 $\theta_{\max} = 26,3^\circ$
 $h = -10 \rightarrow 11$
 $k = -14 \rightarrow 0$
 $l = -19 \rightarrow 19$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,033$
 $wR(F^2) = 0,097$
 $S = 1,06$
 6179 réflexions
 426 paramètres

Affinement des atomes d'hydrogène:
 avec contraintes
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0601P)^2 +$
 $0,2274P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,013$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,47 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,47 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau 1

Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$).

C1–C2	1,472 (4)	S2–Fe1	2,2264 (9)
C1–S2	1,775 (3)	S2–Fe4	2,3112 (9)
C1–S3	1,784 (3)	S3–Fe3	2,1807 (11)
C1–Fe3	2,068 (3)	S3–Fe4	2,2567 (10)
C3–S1	1,779 (3)	Fe1–Fe2	2,5499 (11)
S1–Fe2	2,2540 (16)	Fe3–Fe4	2,6331 (14)
S1–Fe1	2,2575 (13)	Fe2–P1	2,1655 (13)
S2–Fe2	2,2142 (8)		
P1–Fe2–S2	103,33 (4)	P1–Fe2–Fe1	148,78 (4)
P1–Fe2–S1	102,78 (4)	S2–Fe2–Fe1	55,18 (2)
S2–Fe2–S1	81,62 (3)	S1–Fe2–Fe1	55,65 (3)

Le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ présente un désordre sévère qui peut être modélisé en considérant une rotation autour de l'axe Fe2–P. Le modèle affiné en utilisant des contraintes, correspond à une distribution des sites des atomes d'oxygène et de carbone avec une occupation 0,58 (2)/0,42 (2). Les positions des atomes d'hydrogène des groupements méthyles du ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ sont calculées et introduites en position fixe.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Enraf–Nonius, 1994); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: SIR97 (Altomare *et al.*, 1999); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: WinGX (Farrugia, 1999).

Ce travail est financé par l'Université Mentouri-Constantine, Algérie. EAL remercie le Professeur A. Darchen de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, France, pour son aide précieuse.

Références

- Alper, H. (1976–1978). *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vols. 1 (1976) et 2 (1978). 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.

- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Jahrani, R. E. (1994). Thèse d'université, Université de Rennes, France.
- Jaouen, G., Vessieres, A. & Butler, I. S. (1993). *Acc. Chem. Res.* **26**, 361.
- Laifa, E. L., Benali-Cherif, N. & Berrah, F. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m80–m82.
- Patin, H., Darchen, A. & Lhadi, E. K. (1989). *J. Organomet. Chem.* **375**, 91–100.
- 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*. Release 97-2. Université de Göttingen, Allemagne.
- Tolman, C. A. (1972). *Chem. Soc. Rev.* **1**, 337.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.