

Decacarbonyl( $\mu_4$ -2-thiodithiobenzoato- $\kappa^4$ C,S,S',S'')bis(trimethyl phosphite)tetrafer

El Adoui Laifa et Nourredine Benali-Cherif\*

Laboratoire 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, Algérie

Correspondence e-mail: benalicherif@hotmail.com

## Key indicators

Single-crystal X-ray study

T = 293 K

Mean  $\sigma$ (C–C) = 0.005 Å

R factor = 0.029

wR factor = 0.076

Data-to-parameter ratio = 15.6

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

The title disubstituted tetranuclear cluster,  $[\text{Fe}_4(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3)(\text{CO})_{10}]$ , was obtained by heating the tetranuclear complex TN ( $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{19}\text{O}_{12}\text{H}_4$ ) with an excess of trimethyl phosphite in acetone at 328 K. The structure shows that, of the two  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ligands, one has replaced a carbonyl on an Fe atom in the symmetric part of the tetranuclear cluster, whereas the second one has replaced a carbonyl on an Fe atom in the asymmetric part of the cluster.

Reçu le 14 avril 2003

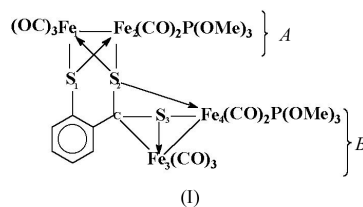
Accepté le 16 avril 2003

Internet 30 avril 2003

## Commentaire

La chimie organométallique occupe une place importante dans la chimie moderne, due en particulier aux différentes applications qui en découlent: synthèse organique (Alper, 1976–1978), synthèse bioinorganique (Jaouen *et al.*, 1993) et 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 à l'électrode 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 tétranucléaire undecacarbonyl( $\mu_4$ -2-thiodithiobenzoato- $\kappa^4$ C,S,S',S'')(triphenylphosphine)tetrafer (Laifa, Benali-Cherif & Berrah, 2003) le ligand  $\text{PPh}_3$  occupe une position équatoriale, alors que dans le complexe undecacarbonyl ( $\mu_4$ -2-thiodithiobenzoato- $\kappa^4$ C,S,S',S'')(triméthylphosphite)tetrafer (Laifa, Benali-Cherif & Merazig, 2003) le ligand  $\text{P}(\text{OMe})_3$  occupe une position axiale.



Le complexe TN ( $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{19}\text{O}_{12}\text{H}_4$ ) (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. Partant de ce complexe et en poursuivant nos investigations sur la substitution des carbonyles par des ligands phosphines, nous avons réalisé une réaction de double substitution avec le triméthyl phosphite  $\text{P}(\text{OMe})_3$ .

Le complexe disubstitué obtenu ( $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}_{23}\text{O}_{16}\text{P}_2\text{H}_{22}$ ), (I), 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  $Fe_2(CO)_6$  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 première substitution du carbonyle par la triméthyl phosphite a lieu spécifiquement sur le motif A symétrique, ponté par S2 en position équatoriale par rapport à la liaison Fe1—Fe2 [Fe1—Fe2—P1 = 113,92 (3)°] et la deuxième substitution sur le motif B asymétrique est aussi en position équatoriale par rapport à la liaison Fe3—Fe4 [Fe3—Fe4—P2 = 94,48 (3)°]. Ce résultat est en accord avec la règle d'une substitution par site métallique dans les complexes polynucléaires (El Kbir *et al.*, 1983).

### Partie expérimentale

Le complexe tétranucléaire disubstitué ( $Fe_4S_3C_{23}O_{16}P_2H_{22}$ ) est préparé sous activation thermique du TN, où un carbonyle du motif A symétrique et un carbonyle du motif B asymétrique sont substitués par le ligand triméthyl phosphite;  $5,9 \times 10^{-4}$  moles de TN et  $1,2 \times 10^{-3}$  moles de  $P(OMe)_3$  sont dissouts dans l'acétone et chauffés à reflux pendant 10 heures sous azote et à l'abri de la lumière. La réaction conduit en premier temps au monosubstitué qui réagit à son tour avec l'excès du  $P(OMe)_3$  pour conduire au complexe disubstitué. Le solvant est distillé et le résidu est séparé par chromatographie préparative sur plaque (éluant: éther de pétrole/éther éthylique 8:1). Le complexe disubstitué ( $Fe_4S_3C_{23}O_{16}PH_{18}$ ) est récupéré après lavage du gel de silice à l'acétone puis recristallisé dans l'éther/hexane 1:1), obtenannt des cristaux rouges prismatiques.

#### Données cristallines

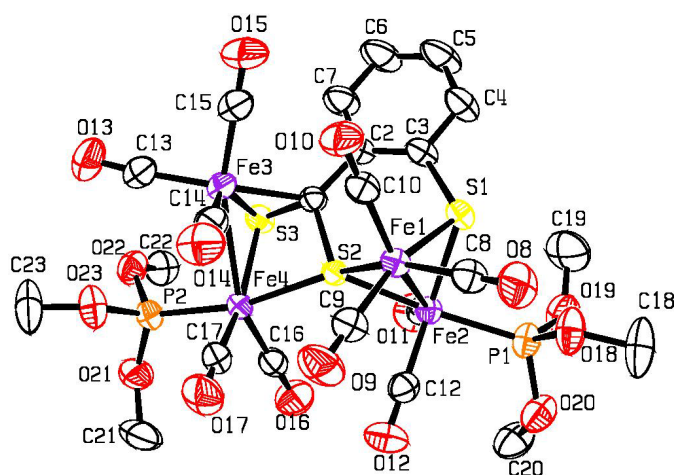
$[Fe_4(C_3H_9O_3P)_2(C_7H_4S_3)(CO)_{10}]$   
 $M_r = 935,96$   
 Monoclinique,  $P2_1/c$   
 $a = 16,4390$  (2) Å  
 $b = 8,9990$  (3) Å  
 $c = 23,9750$  (2) Å  
 $\beta = 96,529$  (3)°  
 $V = 3523,73$  (13) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 $D_x = 1,764$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions  
 $\theta = 10-15^\circ$   
 $\mu = 1,95$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  (2) K  
 Prisme, rouge  
 $0,10 \times 0,10 \times 0,05$  mm

#### Collection des données

Enraf-Nonius CAD-4  
 Balayages  $\omega$  sans profils  
 Correction d'absorption: affinement à partir  $\Delta F$  (Walker & Stuart, 1983)  
 $T_{min} = 0,818$ ,  $T_{max} = 0,907$   
 7804 réflexions mesurées  
 6840 réflexions indépendantes  
 5439 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{int} = 0,006$   
 $\theta_{max} = 26,0^\circ$   
 $h = 0 \rightarrow 20$   
 $k = -11 \rightarrow 0$   
 $l = -29 \rightarrow 29$   
 3 réflexions de référence  
 fréquence: 120 min  
 variation d'intensité: 3%

#### Affinement

Affinement à partir des  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,029$   
 $wR(F^2) = 0,076$   
 $S = 1,05$   
 6840 réflexions  
 439 paramètres  
 Les atomes d'hydrogène ne sont pas affinés  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0302P)^2 + 2,4041P]$  ou  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$   
 $\Delta\rho_{max} = 0,88$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{min} = -0,27$  e Å<sup>-3</sup>



**Figure 1**  
 Dessin ORTEP-3 (Farrugia, 1997) de la molécule. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

**Tableau 1**

Paramètres géométriques (Å, °).

Fe4—P2	2,1695 (8)	Fe3—C1	2,052 (3)
Fe4—S3	2,2697 (8)	Fe3—S3	2,1813 (9)
Fe4—S2	2,2920 (7)	S2—C1	1,773 (3)
Fe4—Fe3	2,6798 (6)	S1—C3	1,781 (3)
Fe2—P1	2,1776 (8)	C3—C4	1,388 (4)
Fe2—S2	2,1986 (7)	C3—C2	1,399 (4)
Fe2—Fe1	2,5679 (5)	C2—C7	1,402 (4)
Fe1—S2	2,2201 (8)	C2—C1	1,483 (4)
Fe1—S1	2,2522 (8)	C1—S3	1,773 (3)
P2—Fe4—S3	92,89 (3)	Fe1—S2—Fe4	142,92 (3)
P2—Fe4—S2	167,17 (3)	C3—S1—Fe2	113,33 (10)
S3—Fe4—S2	75,89 (3)	C3—S1—Fe1	112,88 (10)
P2—Fe4—Fe3	94,49 (3)	Fe2—S1—Fe1	69,60 (2)
S3—Fe4—Fe3	51,49 (2)	C4—C3—C2	119,9 (3)
S2—Fe4—Fe3	73,74 (2)	C4—C3—S1	113,6 (2)
P1—Fe2—S2	168,73 (3)	C2—C3—S1	126,5 (2)
P1—Fe2—S1	90,15 (3)	C3—C2—C7	117,6 (3)
S2—Fe2—S1	82,10 (3)	C3—C2—C1	123,7 (3)
P1—Fe2—Fe1	113,92 (3)	C7—C2—C1	118,6 (3)
S2—Fe2—Fe1	54,86 (2)	C5—C4—C3	121,0 (3)
S1—Fe2—Fe1	55,29 (2)	C6—C5—C4	119,8 (3)
S2—Fe1—S1	81,52 (3)	C7—C6—C5	120,1 (3)
S2—Fe1—Fe2	54,08 (2)	C2—C1—S3	119,4 (2)
S1—Fe1—Fe2	55,11 (2)	C2—C1—S2	121,5 (2)
C1—Fe3—Fe4	70,56 (8)	S3—C1—S2	104,57 (14)
S3—Fe3—Fe4	54,51 (2)	C2—C1—Fe3	126,8 (2)
C1—S2—Fe2	119,56 (9)	S3—C1—Fe3	69,10 (9)
C1—S2—Fe1	112,28 (10)	S2—C1—Fe3	103,02 (13)
Fe2—S2—Fe1	71,06 (2)	C1—S3—Fe3	61,50 (9)
C1—S2—Fe4	85,30 (9)	C1—S3—Fe4	85,99 (9)
Fe2—S2—Fe4	129,66 (3)	Fe3—S3—Fe4	74,01 (3)

Les positions des atomes d'hydrogène 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: SIR2002 (Burla *et al.*, 2003); 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. LEA 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 et 2. New York: Academic Press.
- Bird, P. H., Siriwardene, V., Shaver, A., Lopez, O. & Harpp, D. N. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 513–514.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* En preparation.
- 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.
- El Kbir, L., Patin, H., Benoit, A. & LeMarouille, J. Y. (1983). *J. Organomet. Chem.* **259**, 321–335.
- 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.
- 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.
- Laifa, E. L., Benali-Cherif, N. & Merazig, H. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m108–m110.
- 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.