

**NOUVELLE PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES ET
 ETUDE STRUCTURALE DES PHOSPHA FERROCENES**
 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4(\text{R}_4)$

ENRIQUE ROMÁN*, ANA MARIA LEIVA, MARÍA A. CASASEMPERE,
Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 6177 (Santiago-Chile)

CLAUDE CHARRIER, FRANÇOIS MATHEY,
Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, B.P. No. 28, 94320 Thiais (France)

MARIA TERESA GARLAND et JEAN-YVES LE MAROUILLE
*Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, Université de Rennes I, Avenue du Général
 Leclerc, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 14 janvier 1986)

Summary

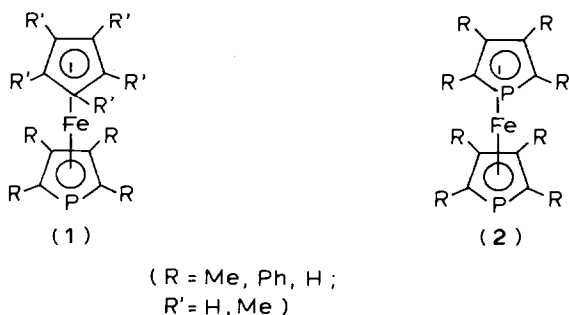
A new synthesis of phosphoferrocenes is described. It involves nucleophilic attack of a phospholyl anion on a metastable cyclopentadienyliron acetylacetonate. The mono-electronic oxidation of the phosphoferrocenes thus obtained has been studied by cyclic voltammetry in various solvents. The X-ray structures of $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ is discussed and compared with the structure of $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]$.

Résumé

Une nouvelle synthèse des phosphoferrocènes est décrite. Elle repose sur la réaction d'un anion phospholye avec un acétylacétonate de cyclopentadiénylfer métastable. Une étude comparative par voltamétrie cyclique de l'oxydation monoélectronique des phosphoferrocènes ainsi obtenus a été conduite dans divers solvants. Enfin, la structure moléculaire de $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ a été étudiée et comparée à celle du $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]$.

De nombreuses études ont été effectuées sur la chimie de coordination du cycle phosphole et des anions phospholyes correspondants [1]. Parmi tous les complexes

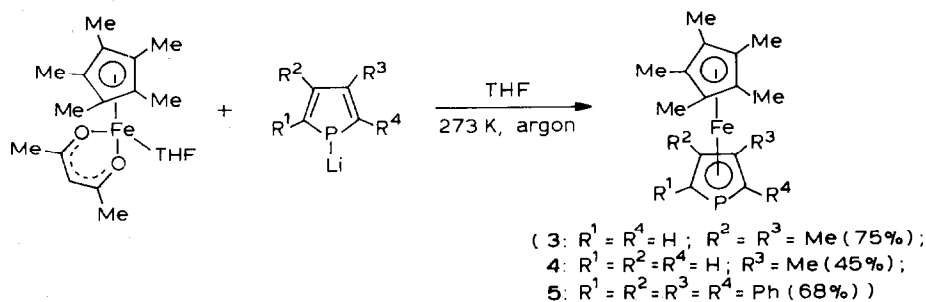
obtenus à cette occasion, les plus remarquables ont été sans conteste les phosphaferrrocènes **1** et les diphospha-1,1'-ferrrocènes **2**.



Si les diphosphaferrrocènes **2** ont fait l'objet d'études assez complètes par suite d'un accès facile [2], il n'en a pas été de même des monophosphaferrrocènes **1** (R' = H). La synthèse de ces espèces telle qu'elle a été initialement décrite [3] suppose en effet la rupture d'une liaison P-phényle dans des conditions assez draconiennes et conduit à la formation de produits secondaires correspondant à des migrations sigmatropiques [1,5] du phényle autour du noyau phosphole [4]. D'autre part, aucun phosphaferrrocène dérivé du pentaméthylcyclopentadiényle (Cp*) n'a été mentionné à ce jour. La mise au point d'une méthode efficace d'accès aux composés **1** (R' = Me) remédie ainsi à ces deux lacunes.

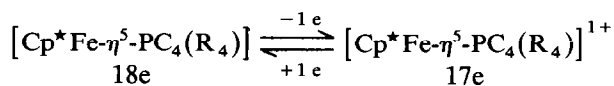
Synthèse et propriétés électrochimiques

La méthode de synthèse utilisée ici fait appel au procédé mis au point par Manríquez et coll. [5] et qui concerne la métastabilisation d'une espèce intermédiaire [Cp*Fe(acac)(THF)] à basse température. Schématiquement, les coordinats acac et THF sont remplacés dans des conditions douces par l'anion phospholyle, sous la forme d'un composé lithié LiPC₄(R₄).



Les analyses centésimales, les spectres de RMN ¹H, ³¹P et ¹³C et les spectres de masse sont en accord avec les structures proposées (Tableau 1).

L'oxydation des complexes **3**, **4** et **5** a été étudiée par électrochimie:



Ces complexes donnent lieu à une oxydation monoélectronique en voltamétrie

TABLEAU 1
 CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES PHOSPHA-FERROCÈNES

Phosphaferrocène		RMN- ¹ H (CDCl ₃ , δ/TMS)	RMN- ³¹ P (H) (CDCl ₃ , δ/H ₃ PO ₄)	RMN- ¹³ C (H) (CDCl ₃ , δ/TMS)	Masse m/e (70 eV, 180°C)
C	H	Analyse: (Trouvé (Calc.)(%))			
3	63.62	10.45	-68.9	10.78 (Me-Cp*); 82.33 (Cp*) 82.20 (¹ J(CP) 58.6 Hz, C-R ¹ , C-R ⁴) 92.75 (² J(CP) 7.3 Hz, C-R ² , C-R ³) 13.45 (R ² , R ³)	302 (100%)
	(63.6)	(10.3)			
		1.83 (s, 15H, MeCp*) 3.30 (d, 2H, ² J(HP) 36.4 Hz, R ¹ , R ⁴) 1.98 (s, 6H, R ² R ³)			
4	62.85	10.96	-57.8	11.08 (MeCp*); 82.76 (Cp*) 83.24 (² J(CP) 6.1 Hz, C-R ²) 81.30 (¹ J(CP) 59.8 Hz) } C-R ¹ 80.82 (¹ J(CP) 59.8 Hz) } C-R ⁴	288 (100%)
	(62.5)	(10.8)			
		3.46 (dd, 1H, ³ J(HH) 4.0 Hz, ² J(PH) 36.6 Hz, R ¹) 4.23 (dd, 1H, ³ J(HP) 4.9 Hz, R ²) 1.91 (s, 3H, R ³) 3.31 (d, 1H, ² J(HP) 37.1 Hz, R ⁴)			
5	78.52	5.6	-50.1	94.8 (² J(CP) 7.3, C-R ³) 14.66 (R ³) 10.24 (Me-Cp*); 83.54 (Cp*)	578 (100%)
	(78.9)	(5.4)			
		1.62 (s, 15H, MeCp*) 7.06(m, 10H, R ¹ , R ⁴) 7.10 (m, 10H, R ² , R ³)			

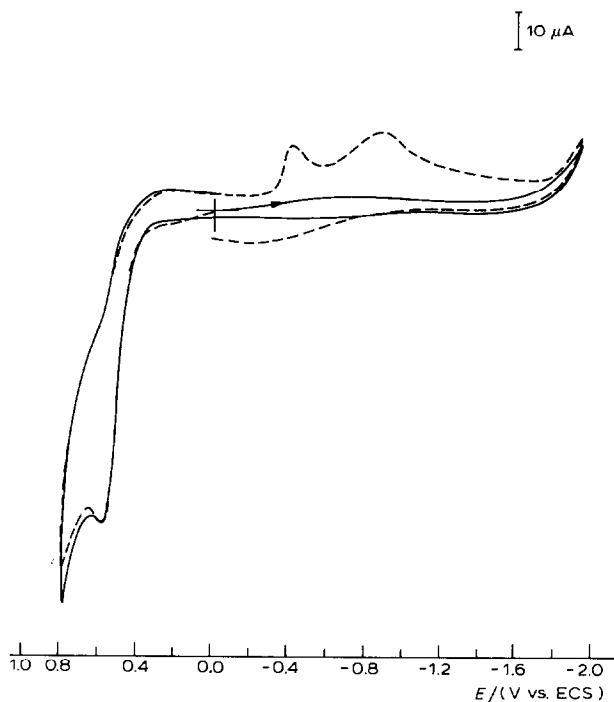


Fig. 1. Voltamétrie cyclique du complexe 3 dans le DMF.

TABLEAU 2
POTENTIELS REDOX

	$E_{1/2}^a$	Ref.
[Cp*Fe- η^5 -PC ₄ H ₂ (Me) ₂] (3)	0.38 V coulométrie: 1 F/mol	ce travail
[Cp*Fe- η^5 -PC ₄ Ph ₄] (5)	0.51 V	ce travail
[CpFe- η^5 -PC ₄ H ₂ (Me) ₂]	0.52 V ($\Delta V = 80$ mV) ^a	Ref. 6

^a Electrode à disque de platine. Solvant CH₂Cl₂, 0.1 M TBATFB, 10⁻³ M-phosphaferrocène; bonne coulométrie dans CH₂Cl₂ avec électrode de platine (100 cm²). (TBATFB: n-Bu₄⁺NBF₄⁻, électrolyte support).

cyclique contrôlée par diffusion et des mesures coulométriques confirment le transfert d'un seul électron (Tableau 2). Les courbes en VC dépendent du solvant et de son numéro donneur (DN) *. Dans le DMF (DN = 26.6) et l'acétonitrile (DN = 14.0), une importante irréversibilité est notée ($i_p_c/i_p_a \ll 1$) (Fig. 1). Ceci montre que les phosphaferriciniums 3⁺ et 4⁺ sont susceptibles d'une attaque nucléophile par les solvants donneurs. Par contre, dans CH₂Cl₂ (DN = 0), les intensités des pics, $i_p_c/i_p_a \approx 1$, montrent la réversibilité du transfert électronique. Cet effet a déjà été noté avec les phosphaferrocènes non méthylés sur le Cp [6] (Fig. 2).

* DN = numéro donneur du solvant établi par Guttmann [7].

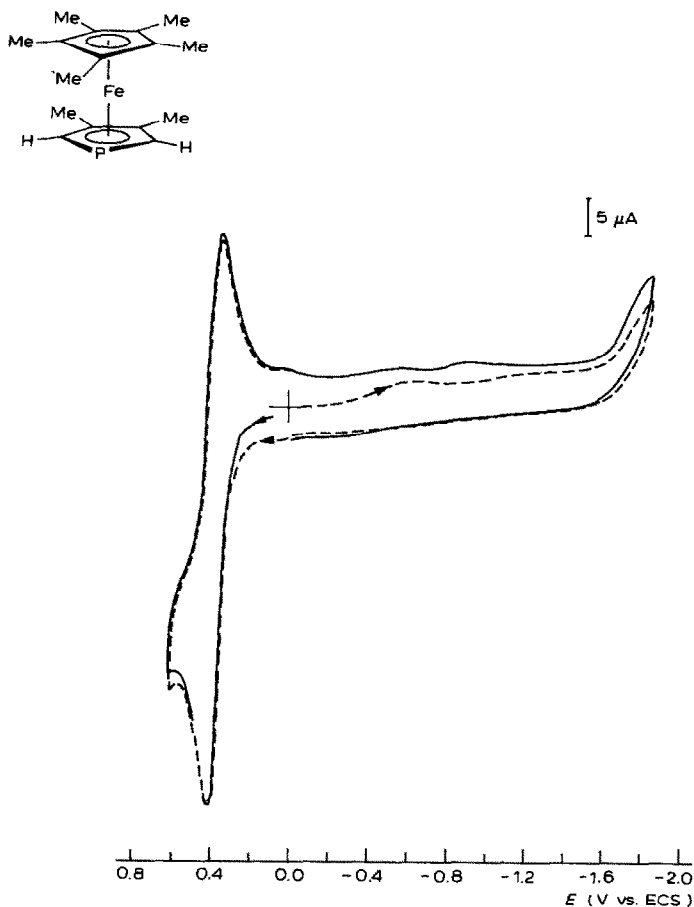
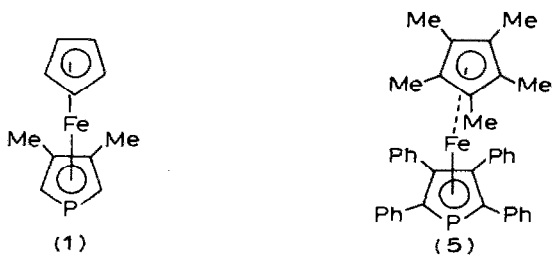


Fig. 2. Voltamétrie cyclique du complexe 3 dans CH_2Cl_2 .

Structure cristalline du $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe-}\eta^5\text{-PC}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ et discussion

La structure cristalline de **5** ne comporte que des molécules discrètes (Fig. 3) dans lesquelles l'atome de fer occupe une position "sandwich" entre un cycle cyclopentadiényle et un cycle phospholyle auxquels il est lié par des liaisons π . Le cycle phospholyle est parfaitement plan, puisque l'écart des atomes au plan moyen est au maximum de 0.005 Å ce qui est encore plus net que pour le complexe **1** dont l'écart moyen est de 0.04 Å [8].



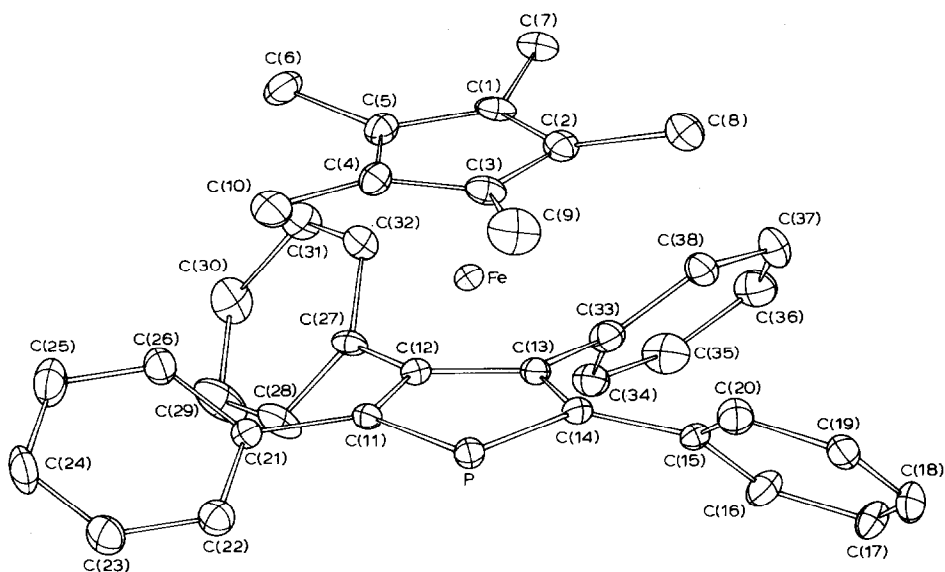


Fig. 3. Vue ORTEP du complexe 5.

Un différence encore plus importante entre ces deux complexes apparaît également au niveau de l'angle de décalage des deux cycles de chacun de ces complexes. En effet, si l'on compare l'angle dièdre $A(\text{Cp}^*)\text{---}\Omega(\text{Cp}^*)\text{---}\Omega(\text{Phos})\text{---}B(\text{Phos})$, où A

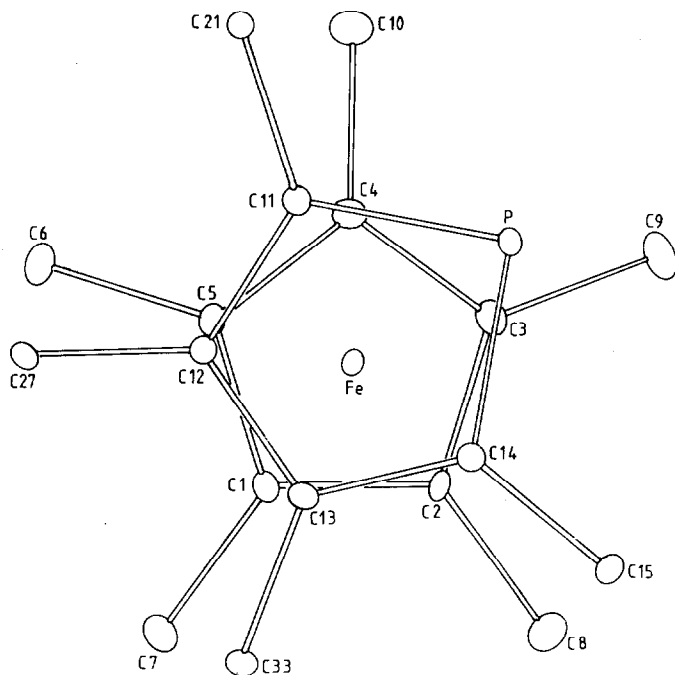


Fig. 4. Vue ORTEP du complexe 5 suivant l'axe défini par les centres des deux cycles.

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES GÉNÉRALES POUR 1'(η^5 -PENTAMÉTHYL-CYCLOPENTADIÉNYL)(η^5 -TÉTRAPHÉNYLPHOSPHACYCLOPENTADIÉNYL)FER (formule [η^5 (CH₃)₅C₅][η^5 PC₄(C₆H₅)₄]Fe ou C₃₈H₃₅PF_e)

$M_r = 578.48$	$F(000) = 1216$
Monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 4$	
Dimensions de la maille à 291 K: a 21.355(6) Å, b 11.143(2) Å,	
c 12.472(4) Å, β 94.07(2)°, V 2960(1) Å ³ , d_{calc} 1.298 g cm ⁻³	
Dimensions du cristal 0.26 × 0.16 × 0.12 mm, μ 0.585 mm ⁻¹	

et B sont les atomes des cycles Cp* et phospholyle (Phos), qui apparaissent comme étant les plus éclipsés (Fig. 4) et que Ω (Cp*) et Ω (Phos) sont les centres de chacun des cycles, on trouve que pour **1** cet angle est de 0.85° alors que pour **5**, on trouve une valeur de 16.2°. Cette différence importante est sans nul doute le résultat d'un effet stérique au niveau des substituants méthyles et phényles de **5**. Cet effet se retrouve d'une part au niveau de la distance de l'atome de fer aux plans du phospholyle et du cyclopentadiényle puisque l'on enregistre une augmentation notable de ces distances lorsque l'on passe du composé **1** au composé **5**. **1**: Fe-Phos 1.625 Å, Fe-Cp* 1.655 Å; **5**: Fe-Phos 1.663 Å, Fe-Cp* 1.687 Å.

Enfin, cet effet apparaît également au niveau de l'angle dièdre entre les deux plans du cyclopentadiényle et du phospholyle, puisque pour **1** cet angle est de 4.9° et que pour **5**, la valeur tombe à 3.1°. La répulsion des substituants tend à rendre plus parallèle les deux cycles dont l'atome de phosphore reste l'atome du plan du cycle phospholyle le plus éloigné du plan du cycle Cp*.

TABLEAU 4

MESURES DE DIFFRACTION ET RÉSULTATS

Diffractomètre 4 cercles NONIUS CAD4
Longueur d'onde 0.71073 Å, monochromateur de graphite
Balayage: $\omega - 2\theta$
Angle de balayage: $(1.0 + 0.35 \text{tg } \theta)^\circ$
Ouverture du compteur: $(2.0 + 0.5 \text{tg } \theta)$ mm
Domaine de collecte: $\sin \theta / \lambda \leq 0.595 \text{ \AA}^{-1}$
Domaine des indices: $-25.25; 0.13; 0.14$
Nombre de données mesurées: 5424
Nombre de standards: 3 ($\bar{5}, 0, 3$; $7, 4, 0$; $\bar{1}0, 3, 2$)
Décroissance moyenne des standards: 1.2% durant 62 h d'irradiation
Nombre de réflexions indépendantes: 4912
Nombre de réflexions observées: 2769 ($I > 3\sigma$)
R interne calculé sur les intensités: $R_{\text{int}} = 0.025$
Méthode de résolution: Patterson et Fourier difference
Plus fort pic résiduel sur la dernière Fourier difference: $0.32 e \text{ \AA}^{-3}$
Facteurs de diffusion atomique: Intern. Tables of X-ray Crystal Structures, Vol. IV, 1974
Nombre de paramètres affinés: 362
Nombre de réflexions par paramètre: 7.6
Facteur d'accord: GOF = 1.854
R et R_w 0.039 et 0.042
Plus grand rapport écart/crreur dans le dernier cycle d'affinement par moindres carrés et matrice totale: 011
Programme S.D.P. Utilisé pour l'affinement

La comparaison des longueurs des liaisons PC et CC des phospholyles de **1** et **5** montre que l'aromaticité du phospholyle de **5** n'est pas perturbée par la présence des quatre phényles, on observe uniquement une dilatation des distances C–C d'environ 0.02 Å:

	1	5
PC(11)	1.758(5) Å	1.779(4) Å
PC(14)	1.768(5) Å	1.772(4) Å
C(11)C(12)	1.408(7) Å	1.429(5) Å
C(13)C(14)	1.403(7) Å	1.418(5) Å
C(12)C(13)	1.414(6) Å	1.444(5) Å

TABLEAU 5

PARAMETRES DE POSITION ET LEURS ECARTS ESTIMES STANDARDS

Atome	x	y	z	B (Å ²)
Fe	0.14551(3)	0.13785(7)	0.37496(5)	2.26(1)
P	0.23118(6)	0.1433(2)	0.2756(1)	2.83(3)
C(1)	0.0804(2)	0.0955(5)	0.4861(4)	2.9(1)
C(2)	0.1338(2)	0.0195(5)	0.5022(4)	3.0(1)
C(3)	0.1402(3)	−0.0447(5)	0.4049(4)	3.5(1)
C(4)	0.0906(3)	−0.0081(5)	0.3291(4)	3.1(1)
C(5)	0.0536(2)	0.0775(5)	0.3796(4)	2.8(1)
C(6)	−0.0081(2)	0.1288(6)	0.3340(5)	4.3(1)
C(7)	0.0520(3)	0.1697(5)	0.5698(4)	3.9(1)
C(8)	0.1718(3)	−0.0008(6)	0.6060(5)	4.8(2)
C(9)	0.1860(3)	−0.1417(6)	0.3862(5)	5.3(2)
C(10)	0.0780(3)	−0.0608(6)	0.2198(5)	4.8(2)
C(11)	0.1632(2)	0.2274(5)	0.2310(4)	2.4(1)
C(12)	0.1442(2)	0.3107(5)	0.3098(4)	2.4(1)
C(13)	0.1855(2)	0.3059(5)	0.4070(4)	2.5(1)
C(14)	0.2339(2)	0.2194(5)	0.4010(4)	2.8(1)
C(15)	0.2896(2)	0.2026(5)	0.4781(4)	3.2(1)
C(16)	0.3236(3)	0.2996(6)	0.5215(5)	4.3(1)
C(17)	0.3784(3)	0.2824(7)	0.5845(5)	5.1(2)
C(18)	0.4012(3)	0.1697(7)	0.6068(5)	5.0(2)
C(19)	0.3693(3)	0.0724(6)	0.5630(4)	4.2(1)
C(20)	0.3134(2)	0.0885(6)	0.5005(4)	3.5(1)
C(21)	0.1341(2)	0.2066(5)	0.1210(4)	2.7(1)
C(22)	0.1715(2)	0.1700(5)	0.0404(4)	3.4(1)
C(23)	0.1465(3)	0.1469(7)	−0.0626(4)	4.6(1)
C(24)	0.0836(3)	0.1601(6)	−0.0878(4)	4.7(1)
C(25)	0.0451(3)	0.1958(6)	−0.0098(5)	4.5(1)
C(26)	0.0700(2)	0.2200(6)	0.0924(4)	3.5(1)
C(27)	0.0936(2)	0.4012(4)	0.2914(4)	2.6(1)
C(28)	0.0945(3)	0.4771(6)	0.2046(4)	4.1(1)
C(29)	0.0494(3)	0.5655(6)	0.1861(5)	5.3(2)
C(30)	0.0021(3)	0.5783(6)	0.2542(5)	4.9(1)
C(31)	0.0008(3)	0.5046(6)	0.3423(5)	3.9(1)
C(32)	0.0463(3)	0.4176(5)	0.3615(4)	3.2(1)
C(33)	0.1805(2)	0.3884(5)	0.5004(4)	2.9(1)
C(34)	0.1756(3)	0.5115(5)	0.4855(4)	3.7(1)
C(35)	0.1758(3)	0.5880(6)	0.5740(5)	4.8(1)
C(36)	0.1821(3)	0.5444(6)	0.6765(5)	5.2(2)
C(37)	0.1878(3)	0.4226(6)	0.6915(4)	4.7(1)
C(38)	0.1865(3)	0.3455(6)	0.6055(4)	3.7(1)

On pourra noter enfin que les phényles sont en dehors du plan du cycle phospholyle et sont disposés comme les pales d'une hélice; l'angle dièdre moyen entre ces plans et le cycle phospholyle est de 45°.

Partie Expérimentale

Toutes les réactions sont effectués sous atmosphère d'argon. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 à transformée de Fourier, à 80.13 MHz pour le ^1H , 32.43 MHz pour le ^{31}P et 20.15 MHz pour le ^{13}C .

Mode opératoire général pour la préparation des phosphoferrocènes

Dans un ballon à trois cols muni d'un septum, d'un robinet à vide qui permettra soit d'être en balayage d'argon ou bien d'effectuer le vide, et d'un verre fritté raccordé par son autre extrémité à un second ballon, on place 1.7 g (6.69 mmoles) de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ cristallisé et 30 ml de THF anhydre. La solution rouge est agitée au moyen d'un agitateur magnétique et est refroidie à -80°C par un bain d'acétone-carboglâce. On ajoute alors à l'aide d'une seringue 6.69 mmoles de Cp^*Li préparé séparément dans le THF (suspension de couleur jaune pâle). La solution devient marron. Tout en maintenant une bonne agitation, on laisse revenir la température à 0°C , on évapore alors le THF sous vide, on ajoute 30 ml de pentane sec; on filtre pour éliminer l'acétylacétonate de lithium et on refroidit à nouveau la solution à -80°C . A cette température on ajoute à l'aide d'une seringue 6.69 mmoles de $\text{LiPC}_4(\text{R}_4)$ préparé séparément dans le THF [2]. On laisse le mélange revenir à température ambiante, on évapore le solvant sous vide, on ajoute 30 ml d'éther anhydre, le produit est essoré et cristallisé dans l'éther.

TABLEAU 6
LONGUEURS DES LIAISONS EN ANGSTROMS

Atom 1	Atom 2	Atom 1	Atom 2	Atom 1	Atom 2
Fe-P	2.279(1)	C(3)-C(9)	1.485(6)	C(21)-C(26)	1.397(5)
Fe-C(1)	2.084(4)	C(4)-C(5)	1.413(6)	C(22)-C(23)	1.376(5)
Fe-C(2)	2.087(4)	C(4)-C(10)	1.487(6)	C(23)-C(24)	1.363(6)
Fe-C(3)	2.068(4)	C(5)-C(6)	1.505(5)	C(24)-C(25)	1.375(6)
Fe-C(4)	2.058(4)	C(11)-C(12)	1.429(5)	C(25)-C(26)	1.369(6)
Fe-C(5)	2.077(4)	C(11)-C(21)	1.479(5)	C(27)-C(28)	1.372(5)
Fe-C(11)	2.107(4)	C(12)-C(13)	1.444(5)	C(27)-C(32)	1.393(5)
Fe-C(12)	2.084(4)	C(12)-C(27)	1.481(5)	C(28)-C(29)	1.382(6)
Fe-C(13)	2.080(4)	C(13)-C(14)	1.418(5)	C(29)-C(30)	1.371(6)
Fe-C(14)	2.096(4)	C(13)-C(33)	1.489(5)	C(30)-C(31)	1.370(6)
P-C(11)	1.779(4)	C(14)-C(15)	1.483(5)	C(31)-C(32)	1.379(6)
P-C(14)	1.772(4)	C(15)-C(16)	1.387(6)	C(33)-C(34)	1.384(6)
C(1)-C(2)	1.421(5)	C(15)-C(20)	1.385(6)	C(33)-C(38)	1.389(5)
C(1)-C(5)	1.419(5)	C(16)-C(17)	1.373(6)	C(34)-C(35)	1.390(6)
C(1)-C(7)	1.491(6)	C(17)-C(18)	1.364(7)	C(35)-C(36)	1.362(7)
C(2)-C(3)	1.420(6)	C(18)-C(19)	1.370(7)	C(36)-C(37)	1.371(7)
C(2)-C(8)	1.492(6)	C(19)-C(20)	1.388(6)	C(37)-C(38)	1.370(6)
C(3)-C(4)	1.425(6)	C(21)-C(22)	1.386(5)		

^a Les chiffres en parenthèses sont les déviations standards estimées des dernier chiffres significatifs.

TABLEAU 7
 ANGLES DES LIAISONS EN DEGRES

P-Fe-C(1)	164.8(1)	C(5)-Fe-C(11)	113.8(1)	P-C(14)-C(13)	113.1(3)
P-Fe-C(2)	124.9(1)	C(5)-Fe-C(12)	108.8(1)	P-C(14)-C(15)	118.9(3)
P-Fe-C(3)	100.4(1)	C(5)-Fe-C(13)	131.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	127.2(4)
P-Fe-C(4)	109.5(1)	C(5)-Fe-C(14)	167.4(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.7(4)
P-Fe-C(5)	145.0(1)	C(11)-Fe-C(12)	39.8(1)	C(14)-C(15)-C(20)	120.6(4)
P-Fe-C(11)	47.7(1)	C(11)-Fe-C(13)	69.1(1)	C(16)-C(15)-C(20)	117.3(4)
P-Fe-C(12)	75.7(1)	C(11)-Fe-C(14)	73.3(1)	C(15)-C(16)-C(17)	120.9(5)
P-Fe-C(13)	75.3(1)	C(12)-Fe-C(13)	40.6(1)	C(16)-C(17)-C(18)	121.3(5)
P-Fe-C(14)	47.5(1)	C(12)-Fe-C(14)	69.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.0(4)
C(1)-Fe-C(2)	39.8(2)	C(13)-Fe-C(14)	39.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(5)
C(1)-Fe-C(3)	67.1(2)	C(11)-P-C(14)	89.9(2)	C(15)-C(20)-C(19)	121.2(4)
C(1)-Fe-C(4)	67.2(2)	C(2)-C(1)-C(5)	108.3(4)	C(11)-C(21)-C(22)	119.4(3)
C(1)-Fe-C(5)	39.9(2)	C(2)-C(1)-C(7)	126.3(4)	C(11)-C(21)-C(26)	123.8(3)
C(1)-Fe-C(11)	147.2(2)	C(5)-C(1)-C(7)	125.0(4)	C(22)-C(21)-C(26)	116.7(4)
C(1)-Fe-C(12)	118.4(2)	C(1)-C(2)-C(3)	107.7(4)	C(21)-C(22)-C(23)	121.7(4)
C(1)-Fe-C(13)	111.1(2)	C(1)-C(2)-C(8)	126.3(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(4)
C(1)-Fe-C(14)	129.1(2)	C(3)-C(2)-C(8)	125.6(4)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(4)
C(2)-Fe-C(3)	40.0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	108.0(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(4)
C(2)-Fe-C(4)	67.5(2)	C(2)-C(3)-C(9)	127.1(4)	C(21)-C(26)-C(25)	121.5(4)
C(2)-Fe-C(5)	67.1(2)	C(4)-C(3)-C(9)	124.7(4)	C(12)-C(27)-C(28)	119.2(4)
C(2)-Fe-C(11)	168.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	108.0(4)	C(12)-C(27)-C(32)	123.0(4)
C(2)-Fe-C(12)	151.3(2)	C(3)-C(4)-C(10)	124.7(4)	C(28)-C(27)-C(32)	117.7(4)
C(2)-Fe-C(13)	119.4(2)	C(5)-C(4)-C(10)	127.1(4)	C(27)-C(28)-C(29)	121.3(4)
C(2)-Fe-C(14)	108.1(2)	C(1)-C(5)-C(4)	108.0(4)	C(28)-C(29)-C(30)	120.3(4)
C(3)-Fe-C(4)	40.4(2)	C(1)-C(5)-C(6)	125.5(4)	C(29)-C(30)-C(31)	119.4(4)
C(3)-Fe-C(5)	67.3(2)	C(4)-C(5)-C(6)	126.0(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.2(4)
C(3)-Fe-C(11)	129.2(2)	P-C(11)-C(12)	113.1(3)	C(27)-C(32)-C(31)	121.0(4)
C(3)-Fe-C(12)	167.2(2)	P-C(11)-C(21)	119.0(3)	C(13)-C(33)-C(34)	120.9(4)
C(3)-Fe-C(13)	150.9(2)	C(12)-C(11)-C(21)	128.0(3)	C(13)-C(33)-C(38)	121.1(4)
C(3)-Fe-C(4)	117.2(2)	C(11)-C(12)-C(13)	111.4(3)	C(34)-C(33)-C(38)	117.8(4)
C(4)-Fe-C(5)	40.0(2)	C(11)-C(12)-C(27)	125.0(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(4)
C(4)-Fe-C(11)	105.7(2)	C(13)-C(12)-C(27)	123.2(3)	C(34)-C(35)-C(36)	121.2(5)
C(4)-Fe-C(12)	128.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	112.5(3)	C(35)-C(36)-C(37)	118.7(5)
C(4)-Fe-C(13)	168.1(2)	C(12)-C(13)-C(33)	123.9(4)	C(36)-C(37)-C(38)	121.0(5)
C(4)-Fe-C(14)	150.7(2)	C(14)-C(13)-C(33)	123.5(4)	C(33)-C(38)-C(37)	121.0(5)

Les données caractéristiques cristallographiques, les mesures de diffraction, les paramètres finales, les longueurs des liaisons et les angles des liaisons figurent dans les Tableaux 3 à 7.

Matériel supplémentaire disponible: liste des facteurs de structure calculés et observés (15 pages), liste des facteurs de température (U , B et β) (6 pages), et liste des écarts des atomes aux plans moyens (2 pages).

Bibliographie

- 1 F. Mathey, J. Fischer et J.H. Nelson, *Struct. Bond.*, 55 (1983) 153.
- 2 F. Mathey et G. de Lauzon, dans R.B. King and J-J. Eisch (Réd.), *Organometallic Syntheses*, Amsterdam, Elsevier, 1986, p. 259-261.
- 3 F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 77.
- 4 F. Mercier et F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 55.
- 5 E.E. Bunel, L. Valle et J.M. Manriquez, *Organometallics*, 4 (1985) 1680.
- 6 P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps et J.H. Nelson, *Organometallics*, 3 (1984) 1303.
- 7 V. Guttman, *Chemtech*, (1977) 255.
- 8 R. Wiest, B. Rees, A. Mitschler et F. Mathey, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2966.