

Journal of Organometallic Chemistry, 125 (1977) 231—252
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**SYNTHESES ET ISOMERISATION DE COMPLEXES DE LA SERIE DES
 DERIVES HALOCARBONYLE DU FER: $[\text{FeX}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$, $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$
 et $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$; $n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)**

M. PAŃKOWSKI et M. BIGORGNE

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 - Paris (France)*

(Reçu le 6 juillet 1976)

Summary

The synthesis of a number of neutral, cationic and anionic halocarbonyl complexes of iron having the formula $[\text{FeX}_m(\text{CO})_{6-m-n}\text{L}_n]^{2-m}$ is described. The determination of their molecular configuration by infrared, NMR and dipole moment measurements allowed the study of several of their photochemical isomerization reactions, the mechanism of these reactions is explained in some cases by the intermediary formation of cationic complexes.

Résumé

La synthèse et l'étude de configuration (IR, RMN, moments dipolaires) d'un grand nombre de complexes halocarbonyles du fer, cationiques, neutres ou anioniques: $[\text{FeX}_m(\text{CO})_{6-m-n}\text{L}_n]^{2-m}$ ont permis d'étudier de nombreuses réactions d'isomérisation photochimique de ces complexes. Le mécanisme de ces réactions est décrit, dans un certain nombre de cas, par l'intervention de complexes cationiques.

Introduction

Alors que les complexes des métaux lourds ($\text{M} = \text{Ru, Os}$) sont relativement bien connus [1], leurs homologues du fer de formule générale $[\text{FeX}_m(\text{CO})_{6-m-n}\text{L}_n]^{2-m}$ le sont peu. Ces complexes sont cationiques pour $m = 1$: $[\text{FeX}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$, neutres pour $m = 2$: $[\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]^0$, anioniques pour $m = 3$: $[\text{FeX}_3(\text{CO})_{3-n}\text{L}_n]^-$. Les premiers travaux datent de Hieber [2a] qui a préparé $\text{FeX}_2(\text{CO})_5$ et *cis*- $\text{FeX}_2(\text{CO})_4$. Ensuite Noack [3a] a détecté *trans*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$, qui a finalement été isolé [3b]. Les autres complexes connus sont $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ [4]; $\text{FeX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ [5,6]; $[\text{FeBr}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+ [\text{AlBr}_4]^-$ [6] et $[\text{NEt}_4][\text{FeI}_3(\text{CO})_3]$ [7], chacun d'eux sous une seule forme isomère. En effet la

présence de trois sortes de ligands: X, CO et L, permet l'existence de nombreux isomères géométriques. Nous avons signalé la préparation de quelques isomères de la série $\text{FeI}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$) dans une note préliminaire [8]. Bien qu'une étude systématique n'ait pas été faite, il semble que la nature de L soit importante pour l'obtention de ces isomères, et en particulier que le ligand PMe_3 facilite la préparation des différents isomères, sans doute en raison du faible encombrement de ce ligand.

La présente étude décrit les synthèses des différents isomères des séries $[\text{FeX}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$; $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ et $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$, et les réactions d'isomérisation photochimique d'un bon nombre d'entre eux.

Résultats et discussion

Le nombre d'isomères qui peuvent exister pour chaque degré de substitution est différent pour chaque série de complexes: $[\text{FeX}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$ (Fig. 1), deux pour $n = 1$, trois pour $n = 2$ et $n = 3$; $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ (Fig. 2), trois pour $n = 1$,

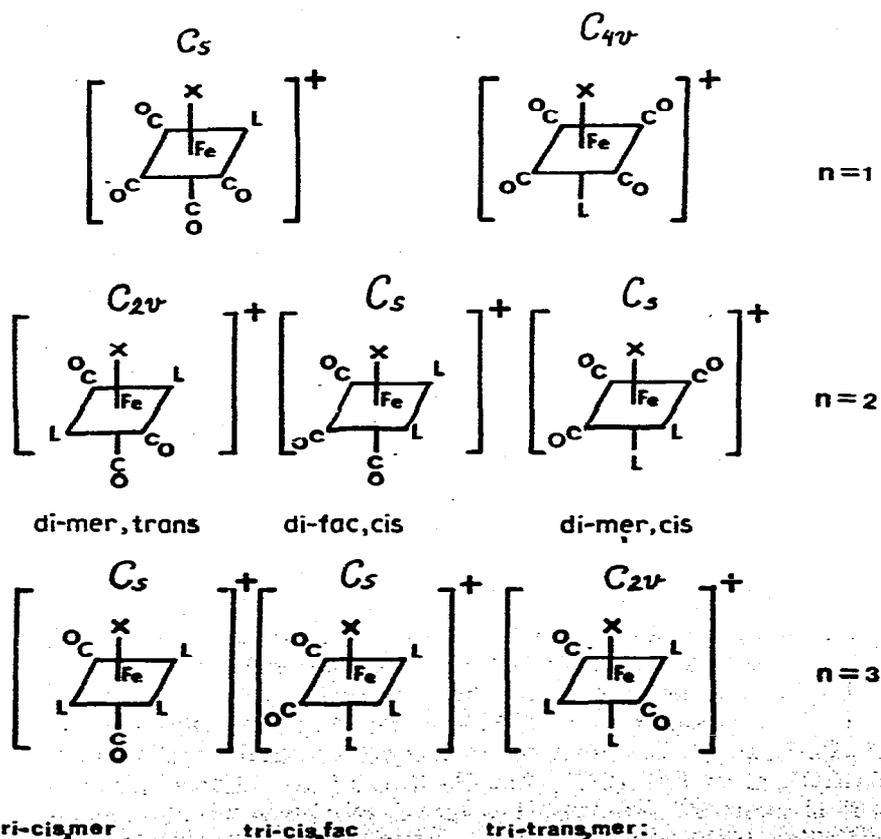


Fig. 1. Configurations et groupes de symétrie des complexes de la série $[\text{FeX}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$ ($n = 1, 2, 3$).

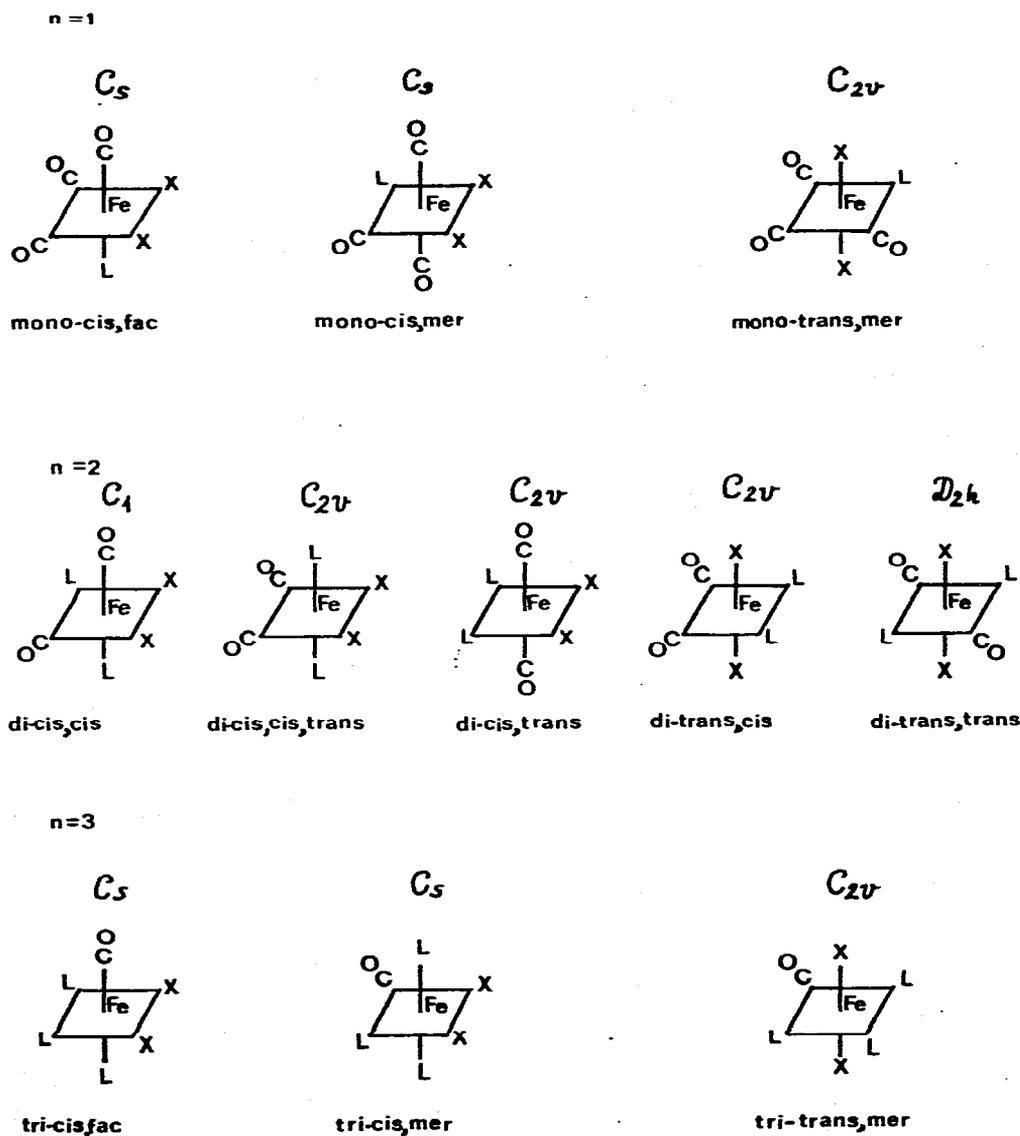


Fig. 2. Configurations et groupes de symétrie des complexes de la série $FeX_2(CO)_{4-n}L_n$ ($n = 1, 2, 3$).

cinq pour $n = 2$ et trois pour $n = 3$. Il n'y a pas de convention générale de nomenclature pour ces isomères. Nous proposons de désigner chaque complexe par un groupe de trois préfixes ordonnés comme suit:

(a) Désignation du degré de substitution: mono, di, tri.

(b) Désignation des positions relatives des deux halogènes: *cis* ou *trans* pour les complexes $FeX_2(CO)_{4-n}L_n$.

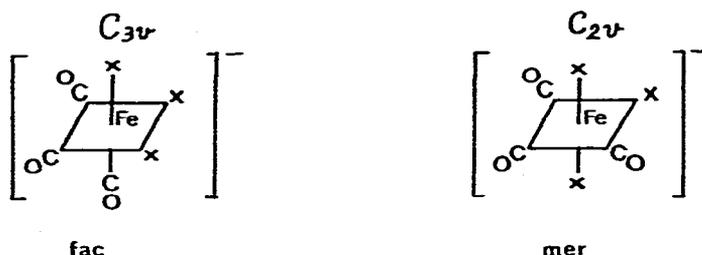


Fig. 3. Configurations et groupes de symétrie des complexes de la série $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$.

(c) Si le complexe contient plus d'un ligand CO, désignation de leurs positions relatives: *cis* ou *trans* lorsqu'il y en a deux ou quatre; *fac* (facial) ou *mer* (méridien) lorsqu'il y en a trois.

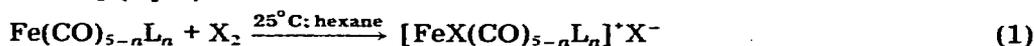
(d) Dans le cas où $n = 2$ ou 3, et si nécessaire, désignation des positions des ligands L: *cis* ou *trans* lorsqu'il y en a deux; *fac* ou *mer* lorsqu'il y en a trois.

Ces règles ont l'avantage de s'appliquer également aux complexes $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$ (Fig. 3).

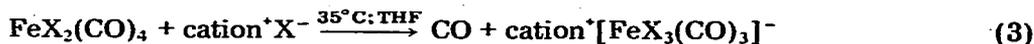
Synthèses

Méthodes générales

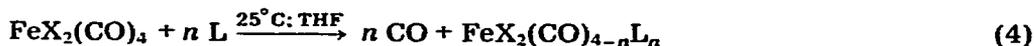
Les complexes de la série cationique ont été obtenus par addition oxydante des complexes: $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $n = 1, 2, 3$) au moyen d'un halogène libre X_2 (éq. 1).



Les complexes neutres et anioniques ont été obtenus par substitution nucléophile d'un CO soit par un anion X^- (réactions 2 et 3), soit par une base



neutre L (réaction 4).



Les configurations moléculaires ont été attribuées: (a) par l'examen des spectres IR dans la région des fréquences: $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{Fe}-\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{Fe}-\text{C})$ et $\nu(\text{Fe}-\text{X})$; (b) par la mesure des moments dipolaires électriques, et (c) dans certains cas par les spectres RMN.

Complexes cationiques $[\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n]^+$

$n = 1$. Les complexes $[\text{cis-FeI}(\text{CO})_4\text{PMe}_3]^+$ et $[\text{cis-FeBr}(\text{CO})_4\text{PMe}_3]^+$ ont été obtenus par addition oxydante de $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$, [9a] par l'iode ou le brome en solution dans l'hexane à 25°C (réaction 1). Ces complexes se décomposent spontanément en solution dans CHCl_3 ou à l'état solide à 25°C avec dégagement de

CO pour donner les complexes neutres suivant la réaction 2. La stabilité des complexes cationiques peut être augmentée par addition d'une deuxième molécule d'halogène à l'anion (éq. 5).

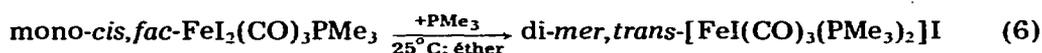


En effet les complexes $[\text{cis-FeX}(\text{CO})_3\text{PMe}_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), qui sont respectivement brun rouge et orange, peuvent être conservés sans modification en tube scellé à 25° C à l'abri de la lumière pendant plusieurs mois.

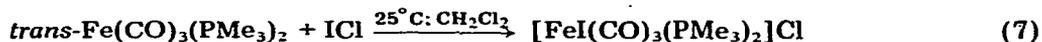
$n = 2$. Les complexes $[\text{FeX}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2][\text{anion}]$ ont été obtenus par addition oxydante de *trans-Fe*(CO)₃(PMe₃)₂ [9a] par les acides de Lewis: I₂, Br₂, Cl₂, IBr, ICl, AlCl₃, SbCl₅ (réaction 1).

Seule la forme isomère di-*mer,trans* a été obtenue pour tous les complexes cationiques disubstitués étudiés. Ces complexes sont stables à l'air, et solubles dans les solvants organiques polaires. Ils perdent lentement un ligand CO suivant la réaction 2.

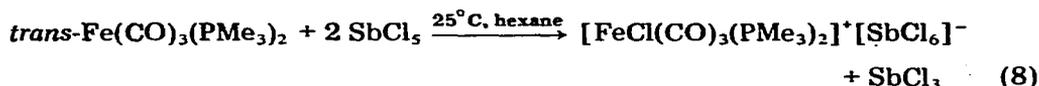
Le complexe $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ a été aussi obtenu dans la réaction de mono-*cis, fac-FeI*₂(CO)₃PMe₃ avec la triméthylphosphine (réaction 6):



La conductivité électrique des complexes $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ et $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}_3$ dans le nitrobenzène correspond à la forme ionique qui leur est attribuée (Tableau 1). Dans le cas de l'addition des halogènes mixtes IBr et ICl avec *trans-Fe*(CO)₃(PMe₃)₂, l'halogène d'électronégativité inférieure (iode) se lie à l'atome de fer et l'halogène d'électronégativité supérieure (brome ou chlore) forme l'anion, par exemple:



Les acides de Lewis durs comme SbCl₅, réagissent comme les agents d'halogénéation suivant la réaction 8:



$n = 3$. Le complexe tri-*cis, mer-FeI*(CO)₂(PMe₃)₃I₃ a été obtenu par addition de Fe(CO)₂(PMe₃)₃ [9b] à deux molécules d'iode. Ce complexe est brun foncé.

TABLEAU 1

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE MOLAIRES A DES COMPLEXES HALOCARBONYLE DU FER
(solution 10⁻³ M dans le nitrobenzène, 20° C, Λ en $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

mono- <i>cis, fac-FeI</i> ₂ (CO) ₃ PMe ₃	0.81
di- <i>cis, cis, trans-FeI</i> ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	2.30
di- <i>trans, cis-FeI</i> (CN)(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	0.78
tri- <i>cis, mer-FeI</i> ₂ (CO)(PMe ₃) ₃	1.20
di- <i>mer, trans-FeI</i> (CO) ₃ (PMe ₃) ₂ I	19.20
di- <i>mer, trans-FeI</i> (CO) ₃ (PMe ₃) ₂ I ₃	22.20
<i>fac-FeI</i> ₃ (CO) ₃ [N(C ₁₆ H ₃₃) ₄]	20.45

Il se décompose facilement en solution pour donner $\text{FeI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$. La stabilité des complexes cationiques est influencée par la nature des anions qui les accompagnent. Cet effet stabilisant croît avec la taille de l'anion, par exemple pour $[\text{FeCl}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2][\text{anion}]^-$: $\text{Cl}^- < \text{Cl}_3^- < [\text{AlCl}_4]^- < [\text{SbCl}_6]^-$.

Complexes anioniques $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$

Les composés $[\text{fac-FeI}_3(\text{CO})_3]^-$ et $[\text{fac-FeBr}_3(\text{CO})_3]^-$ ont été préparés par la méthode de substitution d'un ligand CO dans $\text{cis-FeX}_2(\text{CO})_4$ au moyen de KI, CsI, $[\text{NMe}_4]\text{I}$, $[\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4]\text{I}$, KBr ou CsBr suivant la réaction 3. Les dérivés iodés sont de couleur brune, les bromés de couleur orange. Ils sont solubles seulement dans les solvants organiques polaires à l'exception de $[\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4][\text{fac-FeI}_3(\text{CO})_3]^-$ qui est soluble aussi dans l'heptane. La conductivité électrique dans le nitrobenzène de ce complexe est caractéristique des complexes ioniques (Tableau 1). Dans ces complexes la nature du cation est déterminante pour leur stabilité, de même que dans les complexes cationiques la nature de l'anion contrôle leur stabilité. Pour le complexe $[\text{cation}][\text{fac-FeI}_3(\text{CO})_3]^-$ on trouve l'ordre suivant de stabilité croissante: $\text{K}^+ < \text{Cs}^+ < [\text{NMe}_4]^+ < [\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4]^+$ qui met en évidence à nouveau l'influence de la taille.

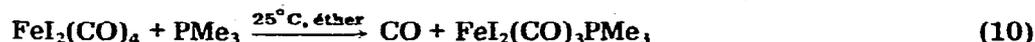
Il est intéressant de noter que le composé mixte $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+[\text{FeI}_3(\text{CO})_3]^-$ a été obtenu avec un rendement d'environ 40% (réaction 9) en modifiant les conditions de la réaction 4 (-30°C dans l'éther éthylique).



Ce fait, ainsi que la réaction 6, indiquent que la triméthyl phosphine provoque la rupture de la liaison Fe—I avec formation d'un anion I^- qui réagit sur $\text{cis-FeI}_2(\text{CO})_4$ non encore transformé.

Complexes neutres $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$

$n = 1$. Deux composés monosubstitués étaient connus précédemment: *mono-cis,mer-FeI}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3) [4] et *mono-cis, fac-FeI}_2(\text{CO})_3\text{PH}_3 [10], tous les deux obtenus par substitution directe d'un CO dans $\text{cis-FeI}_2(\text{CO})_4$. Dans le cas de la triméthyl phosphine, la réaction à partir de *cis-* ou *trans-FeI}_2(\text{CO})_4 [3b] donne le mélange des deux formes isomères précédentes du monosubstitué (réaction 10).***



cis ou *trans*

95% *mono-cis, fac*
5% *mono-cis, mer*

Ces deux formes peuvent être séparées par recristallisation de leur solution hexanique à -80°C . L'isomère *mono-cis,mer* est un peu moins soluble que l'isomère *mono-cis, fac*.

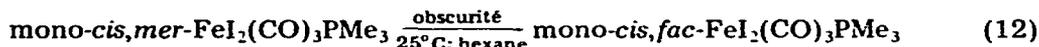
Une deuxième méthode peut être utilisée pour la préparation des complexes neutres monosubstitués: la décomposition à température ambiante du complexe ionique $[\text{cis-FeI}(\text{CO})_4\text{PMe}_3]\text{I}$ (réaction 11).



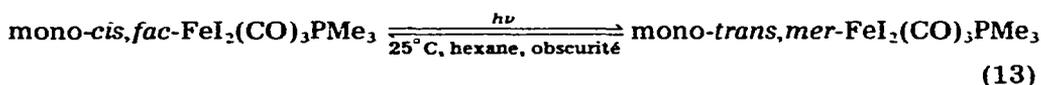
95% *mono-cis, fac*
5% *mono-cis, mer*

La proportion des deux isomères mono-*cis, fac* et mono-*cis, mer* est identique à celle obtenue dans la réaction 10.

En solution dans l'hexane et à l'abri de la lumière l'isomère mono-*cis, mer* se transforme lentement en isomère mono-*cis, fac*:

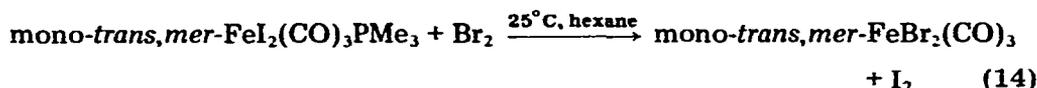


Encouragés par les résultats d'isomérisation photochimique de *cis-FeI₂(CO)₄* [3b] nous avons exposé les deux isomères mono-*cis, fac*- et mono-*cis, mer-FeI₂(CO)₃PMe₃* (en solution dans l'hexane) à la lumière solaire. L'évolution des spectres IR dans la région CO montre que l'isomère mono-*cis, mer* a subi une décomposition pendant que l'isomère mono-*cis, fac* s'est transformé en isomère mono-*trans, mer*:



La transformation complète sous l'action de la lumière n'a pu être réalisée. La séparation par cristallisation dans l'hexane à -80°C de ces deux formes isomères est très difficile parce que leurs solubilités sont très proches.

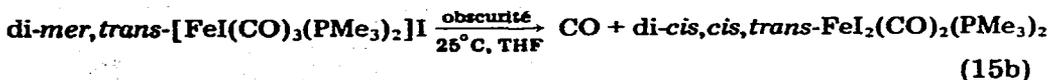
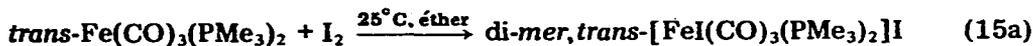
La réaction 13 est réversible. Les dérivés bromés mono-*cis, fac* et mono-*cis, mer* ont été aussi obtenus par décomposition des complexes [*cis-FeBr(CO)₄PMe₃*]*Br*, comme dans la réaction 11. La forme isomère mono-*trans-FeBr₂(CO)₃PMe₃* est très instable. L'exposition à la lumière de mono-*cis, fac-FeBr₂(CO)₃PMe₃* conduit à sa décomposition. On peut cependant obtenir ce composé en solution au cours de la réaction d'échange d'halogène (éq. 14).



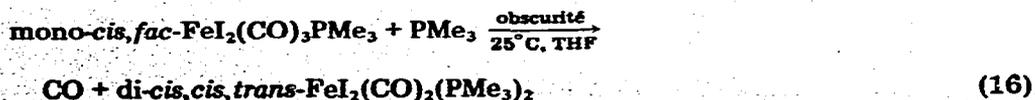
Les dérivés chlorés sont encore moins stables que les dérivés bromés. Seul mono-*cis, fac-FeCl₂(CO)₃PMe₃* a été obtenu par échange de l'iode par le chlore en solution dans l'hexane.

$n = 2$. Parmi les cinq isomères possibles, trois ont été isolés à l'état pur et un quatrième détecté en solution.

L'isomère di-*cis, trans* a été obtenu par deux méthodes: (a) Addition oxydante de *trans-Fe(CO)₃(PMe₃)₂* (réaction 15a), par l'iode (I), suivie d'une réaction de substitution nucléophile (réaction 15b):



(b) Substitution d'un ligand CO dans mono-*cis, fac-FeI₂(CO)₃PMe₃*:



Le remplacement de l'éther par THF favorise la transformation du complexe ionique intermédiaire de la réaction 15a.

L'isomère *di-cis,cis,trans*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ en solution dans l'hexane peut être complètement transformé sous l'action de la lumière à 25°C en isomère *di-trans,trans* (réaction 17):



La réaction inverse se produit lentement à 25°C dans l'obscurité.

Le balayage de CO dans la solution hexanique accélère ces deux réactions d'isomérisation. Au contraire l'addition d'iode en quantités catalytiques a un effet inhibiteur.

Les transformations réversibles *di-cis,cis,trans* $\xrightleftharpoons[70^\circ\text{C, obscurité}]{25^\circ\text{C, } h\nu}$ *di-trans,trans* ont lieu aussi à l'état solide. Au cours de la réaction d'isomérisation à l'état solide on trouve toujours dans le mélange réactionnel le complexe cationique *di-mer, trans*- $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$.

Le CO nécessaire pour former ce dernier provient de la décomposition du produit initial. On comprend alors que l'addition d'iode ralentisse considérablement l'isomérisation, parce que le composé $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$ qui se forme, est beaucoup plus stable que $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$. Cet ensemble de résultats suggère que l'isomérisation *di-cis,cis,trans* \rightleftharpoons *di-trans,trans* passe par la voie du complexe cationique figurant au sommet du triangle (Fig. 4).

Ce schéma rend compte de la nécessité de la présence de CO libre, puisque le complexe intermédiaire est un cation tricarbonyle.

L'isomère *di-trans,cis*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ a été obtenu en échangeant par l'iode le groupe CN du composé $\text{FeI}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (probablement de même configuration). Ce dernier complexe est obtenu par addition oxydante de *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ par ICN:

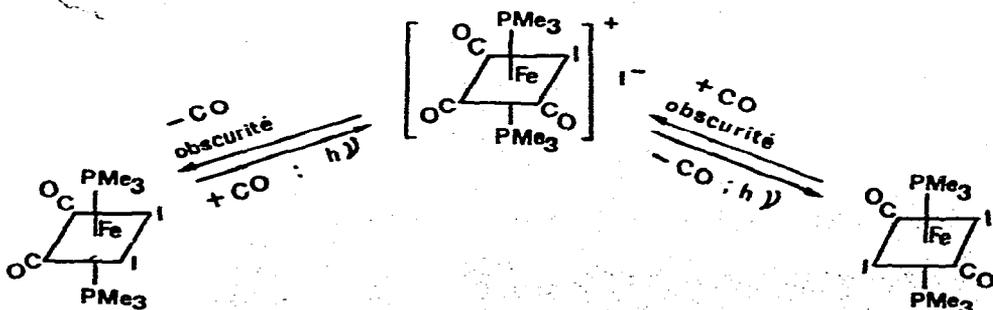
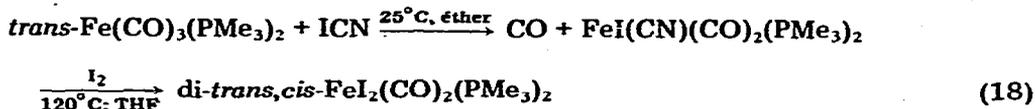
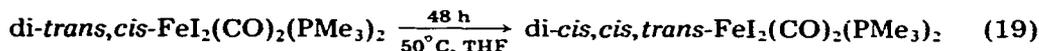
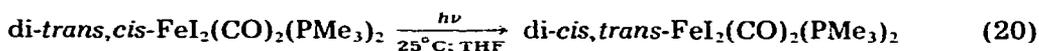


Fig. 4. Isomérisation *di-cis,cis,trans* \rightleftharpoons *di-trans,trans*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$.

L'isomère di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ est insoluble dans les solvants organiques non polaires, stable à l'air, mais il se transforme lentement en solution dans THF pour donner l'isomère di-*cis,cis,trans* suivant la réaction 19. Une légère élévation de température favorise cette réaction.



En exposant à la lumière solaire la solution THF de l'isomère di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂, nous avons constaté, par spectroscopie, la présence en solution d'un quatrième isomère di-*cis,trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂.



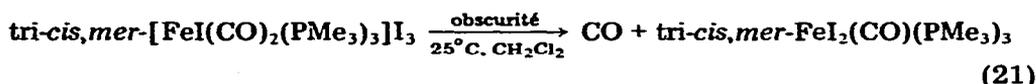
Ce dernier complexe est très instable. Nous avons pu cependant synthétiser un complexe beaucoup plus stable, de même configuration, avec une phosphine bidentate: di-*cis,trans*-FeI₂(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) *.

Les complexes iodés FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ sont brun foncé quelle que soit l'espèce isomère. Le dérivé di-*cis,cis,trans* fond à 193°C, les autres isomères se décomposent avant la fusion.

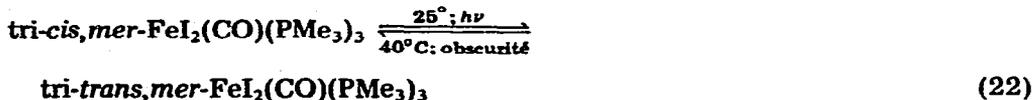
Les dérivés bromés et chlorés di-*cis,cis,trans* ont été obtenus de la même façon que les complexes iodés.

La transformation photochimique di-*cis,cis,trans* → di-*trans,trans* avec les complexes FeX₂(CO)₂(PMe₃)₂ (X = Cl, Br) n'est pas détectable à cause de la décomposition des complexes. Le complexe di-*trans,cis*-FeBr₂(CO)₂(PMe₃)₂ et le complexe di-*trans,cis*-FeCl₂(CO)₂(PMe₃)₂, ont été obtenus par échange d'halogène à partir du complexe di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂. Les complexes bromés sont rouge brun, les chlorés jaune clair. Ils se décomposent avant la fusion.

n = 3. Le complexe FeI₂(CO)(PMe₃)₃ a été préparé sous deux formes isomères: tri-*trans,mer* et tri-*cis,mer*. L'isomère tri-*cis,mer* se forme (éq. 21) par la lente décomposition, à l'abri de la lumière, du complexe ionique tri-*cis,mer*-[FeI(CO)₂(PMe₃)₃]I₃, lui-même obtenu par une réaction de type 1.



Le rendement de la réaction 21 est faible parce que, à côté de tri-*cis,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃ (élimination de CO), on trouve di-*cis,cis,trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ (élimination de PMe₃). Le complexe tri-*trans,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃ a été préparé par isomérisation photochimique de la forme tri-*cis,mer* en solution dans l'hexane en présence de PMe₃ libre; la réaction 22 est réversible.



* Ce complexe a été obtenu par isomérisation photochimique de di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) analogue à la réaction 20. Le complexe di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) a été obtenu par substitution directe de deux CO de *cis*-FeI₂(CO)₄ par la diphosphine à 25°C dans le chloroforme.

Un bon rendement de tri-*trans,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃ est obtenu par action simultanée de PMe₃ et de la lumière sur di-*cis,cis,trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ en solution dans l'hexane à 25°C. L'isomère tri-*trans,mer* est bleu et le tri-*cis,mer* est brun rouge.

Les complexes tri-*trans,mer*-FeX₂(CO)(PMe₃)₃ (X = Cl, Br) se préparent comme les dérivés iodés à partir de di-*cis,cis,trans*-FeX₂(CO)₂(PMe₃)₂ et PMe₃ sous l'action de la lumière solaire. Cependant à l'abri de la lumière solaire l'isomérisation tri-*trans,mer* → tri-*cis,mer* est très rapide; seuls les dérivés tri-*cis,mer* ont été préparés à l'état pur.

Attribution des configurations moléculaires

Complexes cationiques [FeX(CO)_{5-n}(PMe₃)_n]⁺

Les spectres IR (Tableau 2) dans la région des vibrations C—O de ces composés, ont permis de déterminer la configuration des groupes CO présents dans chaque complexe, et la plupart du temps la configuration moléculaire. Aux complexes monosubstitués [FeX(CO)₄PMe₃]⁺ (X = Br, I) peut être attribuée sans ambiguïté la configuration *cis*, puisqu'ils ont quatre bandes C—O (Tableau 2). Pour les complexes [FeX(CO)₃(PMe₃)₂]⁺ leurs spectres IR dans la région des vibrations C—O permet d'attribuer la configuration *mer* des groupes CO [11,13] en raison du rapport d'intensité des bandes C—O (A₁(f) B₁(TF) A₁(F)).

L'attribution de la configuration di-*mer,trans* a été possible au moyen du spectre ¹H RMN (Tableau 3). Ce spectre se présente sous la forme d'un triplet indiquant que les deux ligands PMe₃ sont en position *trans* [12]. Il en est de même pour le complexe [FeI(CO)₂(PMe₃)₃]⁺: l'existence en IR de deux bandes C—O d'intensité égale permet d'écarter la configuration tri-*trans,mer*; la configuration tri-*cis,mer* est attribuée [12] d'après la forme du spectre RMN (un triplet et un doublet: (Tableau 3).

TABLEAU 2

FREQUENCES (cm⁻¹) ν(C—O) DES COMPLEXES [Fe(CO)_{5-n}(PMe₃)_n]X (n = 1, 2, 3)Solvant CH₂Cl₂

X	[FeX(CO) ₄ PMe ₃]X mono- <i>cis</i> -C _{2v}	[FeX(CO) ₃ (PMe ₃) ₂]X di- <i>mer,trans</i> -C _{2v}	[FeX(CO) ₂ (PMe ₃) ₃]X tri- <i>cis,mer</i> -C _{2v}
Cl		A ₁ 2117 tf	
		B ₁ 2065 TF	
		A ₁ 2047 F	
Br	A' ^{eq} 2157 m	A ₁ 2115 f	
	A' 2118 m	B ₁ 2061 TF	
	A'' ^{eq} 2103 TF	A ₁ 2045 F	
	A' 2096 F		
I	A' ^{eq} 2142 F ^a	A ₁ 2105 m	A' 2042 F
	A' 2099 F ^a	B ₁ 2052 TF	A' 1985 F
	A'' ^{eq} 2088 F ^a	A ₁ 2042 (ép)F	
	A' 2088 F ^a		

^a Solide en vaseline.

TABLEAU 3

DEPLACEMENTS CHIMIQUES τ (ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGE J (P-H) (Hz) DANS LES COMPLEXES HALOCARBONYLE CATIONIQUES (Solvant CDCl_3)

	τ (ppm)	J (P-H) (Hz)
di- <i>mer,trans</i> - $[\text{FeI}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}_3$	8.41 (t)	6.0
tri- <i>cis,mer</i> - $[\text{FeI}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]\text{I}_3$	8.53 (t) 8.66 (d)	9.0 8.0

Complexes anioniques $[\text{FeX}_3(\text{CO})_3]^-$

Ces complexes peuvent avoir deux configurations moléculaires: *fac* (symétrie C_{3v}) et *mer* (symétrie C_{2v}) (Fig. 3). Le nombre et l'intensité des bandes C—O observées en IR sont en accord avec la configuration *fac* pour tous les complexes préparés (Tableau 4). Ceci se trouve confirmé par le spectre dans la région des vibrations métal—halogène (Tableau 5): on trouve en effet pour le complexe $[\text{FeI}_3(\text{CO})_3]^-$ deux bandes fortes ($A_1 + E$) d'extension Fe—I comme attendu pour la configuration *fac*.

Complexes neutres $\text{FeX}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$

$n = 1$. Les spectres IR dans la région des vibrations C—O (Fig. 5 et Tableau 6) permettent de faire un choix limité parmi les différents isomères possibles du complexe $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$. Des trois isomères (Fig. 2) celui qui a trois bandes fortes C—O d'intensité égale a sans ambiguïté la configuration mono-*cis, fac*. Le spectre IR de chacun des deux autres isomères présente un spectre caractéristique de la configuration *mer* des ligands CO. La bande très faible et de plus haute fréquence est attribuée [13] à la vibration en phase A' ou A_1 , des 3 CO, celle d'intensité moyenne à la vibration A' ou A_1 en opposition de phase des 3 CO, relative principalement au CO *trans* à X ou à L; enfin celle de plus forte intensité à la vibration antisymétrique A'' ou B_1 , des 2 CO en *trans*. Nous avons attribué en accord avec ce qui est connu pour de nombreux complexes analogues [11,14] la configuration mono-*cis,mer* au complexe $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ dont la bande CO d'intensité moyenne A' est à 2023.0 cm^{-1} et la configuration mono-*trans,mer* au complexe $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ dont la bande d'intensité moyenne A_1 est à 2056.5 cm^{-1} (Tableau 6). Cette différence de pouvoir accepteur π reflète

TABLEAU 4

FREQUENCES ν (C—O) (cm^{-1}) DES COMPLEXES [*fac*- $\text{FeX}_3(\text{CO})_3$][cation] (solvant CHCl_3)

	K^+	Cs^+	$[\text{NHMe}_3]^+$	$[\text{NMe}_4]^+$	$[\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_4]^+$
$[\text{fac-FeI}_3(\text{CO})_3]^-$	A_1	2084 F	2085 F	2088 F	2084 F ^a
	E	2032 F	2036 F	2039 F	2033 F
$[\text{fac-FeBr}_3(\text{CO})_3]^-$	A_1	2113 F			
	E	2064 F			

^a 2077 F, 2031 F dans l'heptane.

TABLEAU 5

FREQUENCES (cm^{-1}) DES VIBRATIONS Fe—X DES COMPLEXES HALOCARBONYLE DU FER (pastilles en polyéthylène)

<i>cis</i> -FeI ₂ (CO) ₄ [16]	199 F	185 F
<i>trans</i> -FeI ₂ (CO) ₄ [16]	A ₁ 232 tf	B ₂ 273 TF
<i>cis</i> -FeBr ₂ (CO) ₄ [16]	237 F	217 F
<i>cis</i> -FeCl ₂ (CO) ₄ [16]	318 F	294 F
<i>di-mer,trans</i> -[FeI(CO) ₃ (PMe ₃) ₂][NHMe ₃][<i>fac</i> -FeI ₃ (CO) ₃]	203 F	174 m 178 F
<i>mono-cis, fac</i> -FeI ₂ (CO) ₃ PMe ₃	189 m	162 m
<i>di-cis, cis, trans</i> -FeI ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	178 m	162 m
<i>di-cis, cis, trans</i> -FeBr ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	202 m	182 m
<i>mono-cis, fac</i> -FeCl ₂ (CO) ₃ PMe ₃	318 m	290 m
<i>di-cis, cis, trans</i> -FeCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	310 m	267 m
<i>di-trans, cis</i> -FeCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂	—	B ₂ 290 F

TABLEAU 6a

FREQUENCES $\nu(\text{C—O})$ (cm^{-1}) DES COMPLEXES FeX₂(CO)₃PMe₃ (Solvant hexane)

	<i>mono-cis, fac</i>		<i>mono-cis, mer</i>		<i>mono-trans, mer</i>	
FeI ₂ (CO) ₃ PMe ₃	A'	2089.5 F	A'	2089.0 f	A ₁	2093.0 f
	A'	2041.5 F	A''	2043.0 TF	A ₁	2056.5 m
	A''	2014.0 F	A'	2023.0 m	B ₁	2029.8 TF
FeBr ₂ (CO) ₃ PMe ₃	A'	2108.0 F	A'	2107.9 f	A ₁	2110.0 f
	A'	2053.5 F	A''	2061.4 TF	A ₁	2067.0 m
	A''	2022.5 F	A'	2031.6 m	B ₁	2042.0 TF
FeCl ₂ (CO) ₃ PMe ₃	A'	2119.0 F				
	A'	2064.0 F				
	A''	2032.0 F				

TABLEAU 6b

FREQUENCES $\nu(\text{C—O})$ (cm^{-1}) DES COMPLEXES FeI₂(CO)₃L (Solvant hexane)

	<i>mono-cis, fac</i>		<i>mono-cis, mer</i>		<i>mono-trans, mer</i>	
FeI ₂ (CO) ₃ PH ₃ [10]	A'	2098.0 F				
	A'	2057.1 F				
	A''	2033.1 F				
FeI ₂ (CO) ₃ P(OMe) ₃	A'	2096.0 F	A'	2096.5 f		
	A'	2056.5 F	A''	2051.8 TF		
	A''	2032 TF	A'	2045.8 m		
FeI ₂ (CO) ₃ (Pyridine)	A'	2090 F				
	A'	2045 F				
	A''	2025 m				
FeI ₂ (CO) ₃ PPh ₃ [4]			A'	2085.5 f		
			A''	2041.0 TF		
			A'	2025.0 m		
FeI ₂ (CO) ₃ PEt ₃	A'	2086.8 F				
	A'	2037.7 F				
	A''	2010.7 F				

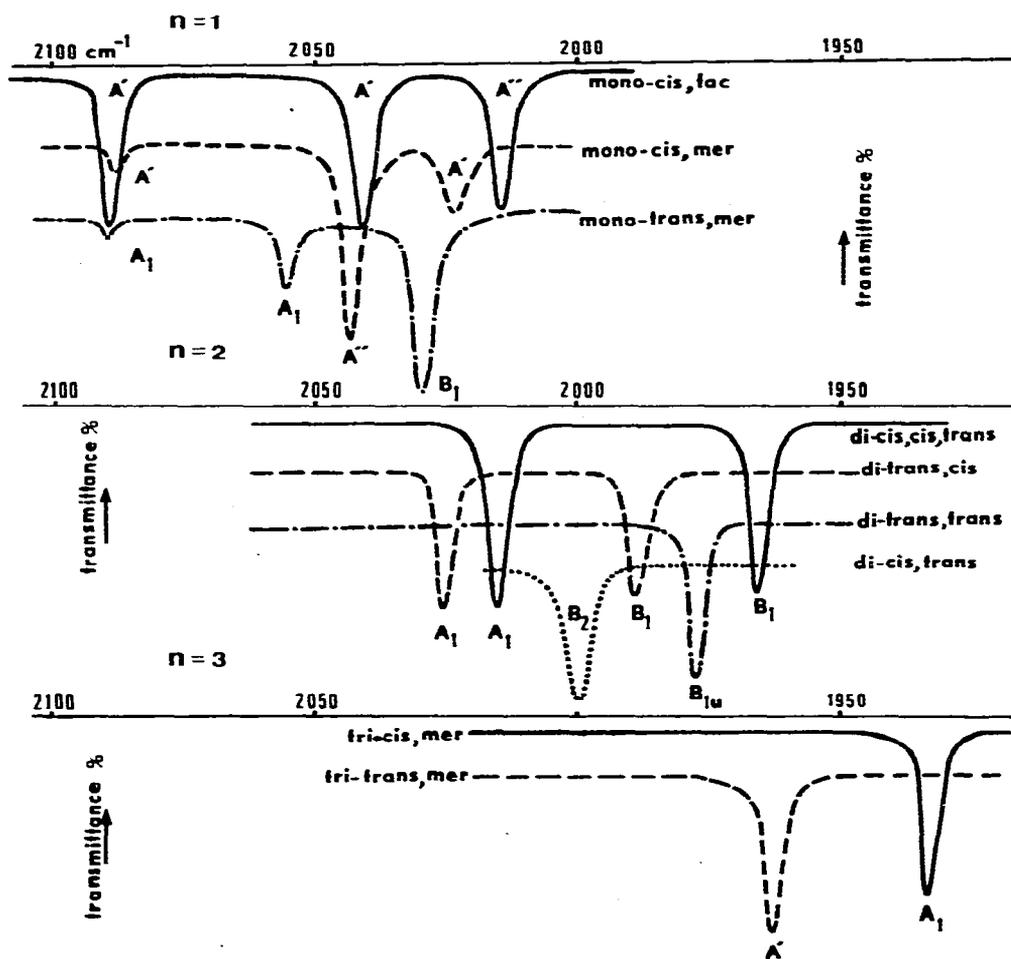


Fig. 5. Spectres IR des complexes de la série $\text{FeI}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3$; région $\nu(\text{C}-\text{O})$).

terait [11,13] la différence de ces deux ligands: iode $<$ PMe_3 . Les configurations des autres complexes $\text{FeX}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ont été attribuées par comparaison de leurs spectres avec ceux des trois isomères $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

$n = 2$. Les spectres IR (Fig. 5, Tableau 7) dans la région des vibrations C—O permettent de distinguer seulement les modèles de configuration ayant deux ligands CO en position *cis* (*di-cis,cis,cis*, *di-cis,cis,trans*, *di-trans,cis*): deux bandes d'intensité égale; et ceux ayant deux ligands CO en position *trans* (*di-cis,trans*): une bande CO forte B_2 et une très faible A_1 ; (*di-trans,trans*): une bande forte B_{1u} .

La région des vibrations d'extension métal—halogène est, pour la même raison de symétrie, utile à l'attribution des configurations moléculaires. Ceci a permis d'attribuer la configuration *di-trans,cis* au complexe $\text{FeCl}_2(\text{CO})_2$ -

TABLEAU 7

FREQUENCES $\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1}) DES COMPLEXES $\text{FeX}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ (Solvant hexane, sauf (a) CH_2I_2 ; (b) CH_2Br_2 ; (c) CH_2Cl_2).

	di-cis,cis,trans		di-cis,trans		di-trans,cis		di-trans,trans	
$\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	A ₁	2016.5 F	A ₁	—	A ₁	2037.5 F (a)	A _g	—
	B ₁	1966.6 F	B ₂	2000.0 TF	B ₁	1988.5 F	B _{1u}	1977.4 TF
$\text{FeICl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	A ₁	2021.4 F					A _g	—
	B ₁	1970.8 F					B _{1u}	1982.1 TF
$\text{FeBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	A ₁	2023.5 F			A ₁	2045.0 F (b)	A _g	—
	B ₁	1973.5 F			B ₁	1998.0 F	B _{1u}	1986.8 TF
$\text{FeCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	A ₁	2026.7 F			A ₁	2051.0 F (c)		
	B ₁	1975.1 F			B ₁	2000.0 F		
$\text{FeI}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$					A ₁	2119.0 f ^a		
					A ₁	2026.5 F		
					B ₁	1976.0 F		
$\text{FeBr}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$					A ₁	2120.0 f ^a		
					A ₁	2032.5 F		
					B ₁	1981.8 F		
$\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$			A ₁	—	A ₁	2037.0 F		
			B ₂	1997.5 F	B ₁	1991.5 F		

^a $\nu(\text{C-N})$.

(PMe_3)₂ qui a une seule bande forte $\nu(\text{Fe-Cl})$ à 290 cm^{-1} (Tableau 5), mais ne peut départager entre les configurations di-cis,cis,cis et di-cis,cis,trans, pour lesquelles on prévoit deux bandes M-X d'intensité égale.

Parmi les deux modèles ayant deux CO en position trans, on peut faire la seule attribution de di-cis,trans- $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ (Tableau 7) du fait que la disphosphine fixe automatiquement la position cis pour les deux atomes de phosphore.

Pour attribuer les configurations moléculaires des autres complexes disubstitués ainsi que celles des complexes trisubstitués (Tableau 8) nous avons mesuré chaque fois que c'était possible, leurs moments dipolaires électriques. Les valeurs trouvées (μ_t) ont été comparées aux valeurs calculées (μ_c) (voir ci-dessous la base du calcul (Tableau 9)) pour tous les isomères géométriques de la série $\text{FeI}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ (Fig. 6). La méthode est valable si ces isomères doivent présenter des écarts importants de moments dipolaires. En dehors de cis- $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ qui a servi de point de départ, les mesures effectuées sur les cinq complexes désignés

TABLEAU 8

FREQUENCES $\nu(\text{C-O})$ (cm^{-1}) DES COMPLEXES $\text{FeX}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (Solvant hexane, sauf (a) CCl_4)

	tri-cis,mer		tri-trans,mer	
$\text{FeI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	A'	1932.0 F	A ₁	1962.3 F
$\text{FeBr}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	A'	1935.5 F	A ₁	1970.8 F (a)
$\text{FeCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	A'	1939.0 F	A ₁	1971.2 F (a)

TABLEAU 9

ESTIMATIONS DES MOMENTS DIPOLAIRES PARTIELS (D) DES LIAISONS Fe-I, Fe-CO ET Fe-PMe₃ DANS LA SERIE DES COMPLEXES FeI₂(CO)_{4-n}(PMe₃)_n

n	$\mu(\overrightarrow{\text{Fe-I}})$ (D)	$\mu(\overrightarrow{\text{Fe-CO}})$ (D)	$\mu(\overrightarrow{\text{Fe-PMe}_3})$ (D)
0	2.6	0.9	—
1	3.3	0.25	4.4
2	3.3	-0.45	4.1
3	3.3	-1.93	2.65

sur la Fig. 6 correspondent à 0.1 D près, aux prévisions. Les configurations des complexes, que ne pouvaient pas indiquer les spectres IR sont ainsi déterminées sans ambiguïté: celle du di-*trans,trans*, di-*cis,cis,trans* et celles du tri-*cis,mer*- et tri-*cis,face*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃. Enfin la configuration du mono-*cis,face*-FeI₂(CO)₃-PMe₃, déterminée par IR, a été confirmée par son moment dipolaire.

Conclusions

Un grand nombre de complexes halocarbonyle nouveaux du fer ont été préparés dans les trois séries: composés cationiques [FeX(CO)_{5-n}(PMe₃)_n]⁺, neutres FeX₂(CO)_{4-n}(PMe₃)_n et anioniques [FeX₃(CO)₃]⁻.

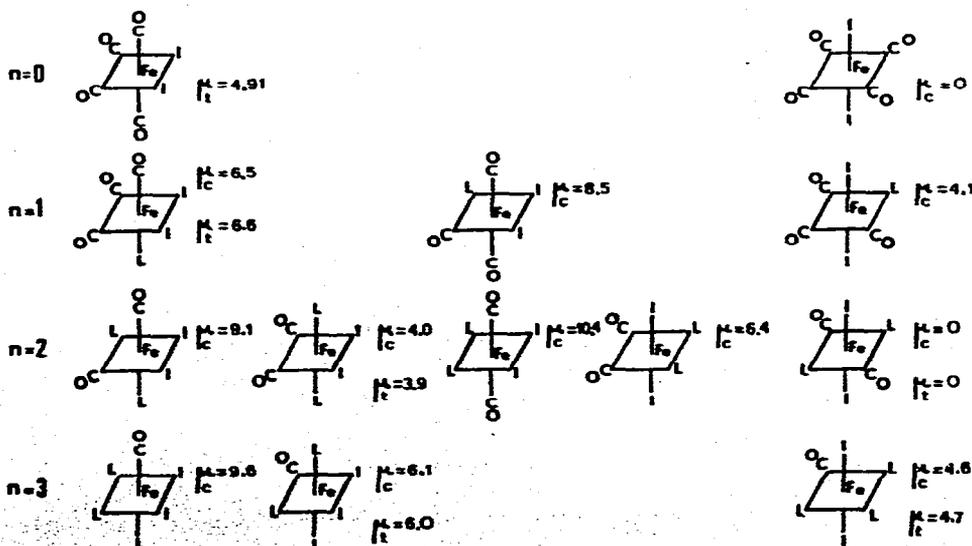


Fig. 6. Moments dipolaires calculés (μ_c) et trouvés (μ_f) (Debye) des différents isomères des complexes de la série FeI₂(CO)_{4-n}(PMe₃)_n.

A. Stabilité des complexes halocarbonyle

La stabilité des complexes halocarbonyle est influencée par la nature des ligands X et PR_3 , leur charge globale et la nature du contre-ion dans le cas complexes chargés. Les halogènes d'électronégativité supérieure donnent les complexes les moins stables.

Quant à l'influence des ligands phosphine, leur encombrement paraît être un facteur primordial. La réaction d'addition oxydante de $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ par l'iode ne donne pas de complexes cationiques mais conduit à l'élimination du ligand PPh_3 [1a, 9b]. L'encombrement moindre dans le complexe analogue de l'osmium $\text{trans-Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ permet une réaction d'addition oxydante avec I_2 , donnant un complexe stable: $[\text{OsI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ [1a].

La triméthyl phosphine, ligand peu encombrant et très basique (Tableau 6a et 6b), se révèle être le ligand le plus stabilisant parmi ceux que nous avons essayés: PH_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , PEt_3 , pyridine, et le seul qui ait permis la synthèse de la gamme presque complète des iodocarbonyle du fer (cationiques et neutres).

L'influence de la charge globale sur la stabilité des complexes carbonyle peut être étudiée dans la série des complexes $[\text{FeBr}_m(\text{CO})_{6-m}]^{2-m}$: la corrélation [13] des fréquences $\nu(\text{C}-\text{O})$ en fonction de la charge globale de ces composés (Fig. 7) explique l'extrême instabilité du complexe $[\text{FeBr}(\text{CO})_5]^+$ [15,16] et permet de calculer les fréquences $\text{C}-\text{O}$ du complexe hypothétique $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$. Ses fréquences très élevées: 2195 cm^{-1} (F_{1u}) et 2235 cm^{-1} (A_{1g}), impliquent un transfert π ($\text{Fe} \rightarrow \text{CO}$) trop faible pour assurer une énergie suffisante à cette liaison. Enfin dans le cas des complexes chargés (cationiques et anioniques) leur stabilité augmente avec l'accroissement de la taille des contre-ions qui les accompagnent.

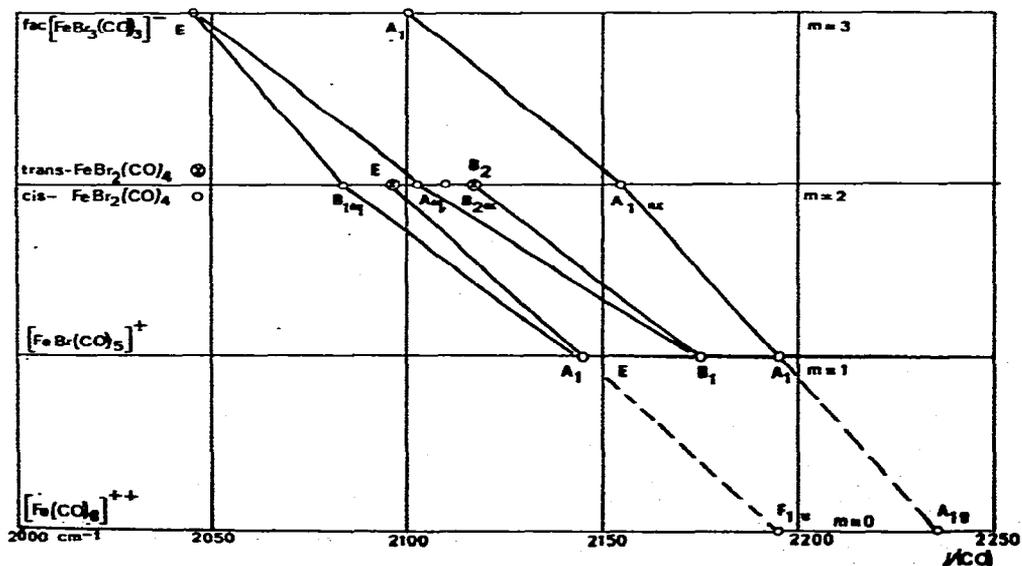
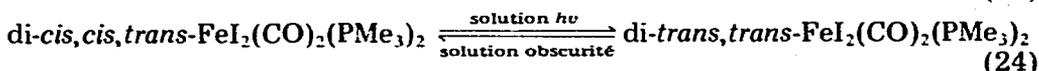
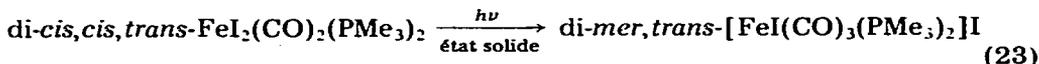


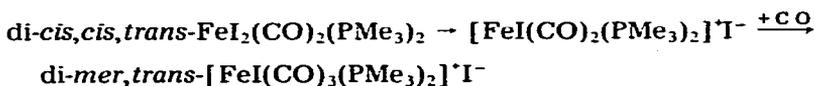
Fig. 7. Correlations des fréquences des vibrations C-O des complexes de la série $[\text{FeBr}_m(\text{CO})_{6-m}]^{2-m}$ ($m = 1, 2, 3$).

B. Importance des complexes cationiques

Les complexes neutres $\text{FeI}_2(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) s'isomérisent sous l'action de la lumière solaire et on obtient toujours la configuration *trans* des ligands CO, correspondant à la forme thermodynamiquement la moins stable: en effet ces isomères se transforment spontanément à la température ordinaire et à l'obscurité en isomères dont les CO sont *cis* (réactions 12, 13, 17). Nos résultats expérimentaux permettent de proposer un mécanisme pour l'isomérisation photochimique de ces complexes. Le meilleur exemple est fourni par les réactions suivantes:



(a) Dans la réaction 23, effectuée à l'état solide, le troisième CO provient de la décomposition partielle du complexe de départ; on peut d'ailleurs noter que l'isomérisation (réaction 24) est fortement accélérée par l'introduction de CO dans le système. La suite la plus probable de réactions est alors:



(b) Il est naturel de penser que ce complexe cationique se forme aussi par l'éclairement du *di-cis,cis,trans* en solution (réaction 24), et qu'il se transforme rapidement sous l'action de la lumière en complexe *di-trans,trans*, dans une réaction de substitution nucléophile de CO par I^- . Cette réaction est facilitée par la charge positive du cation qui labilise les liaisons Fe—CO. Ce schéma réactionnel est favorisé par le fait que partant du complexe *di-mer,trans-[FeI(CO)₃(PMe₃)₂]I* en solution dans le THF on obtient le complexe *di-cis,cis,trans* à l'obscurité et le complexe *di-trans,trans* à la lumière (voir synthèses).

L'isomérisation photochimique de *cis-FeI₂(CO)₄* [3], *mono-cis, fac-FeI₂(CO)₃-PMe₃* et *tri-cis, mer-FeI₂(CO)(PMe₃)₃* procède probablement du même mécanisme avec formation intermédiaire des complexes cationiques: $[\text{FeI(CO)}_5]^+\text{I}^-$, *mono-cis-[FeI(CO)₄PMe₃]I* et *tri-cis, mer-[FeI(CO)₂(PMe₃)₃]I* respectivement.

Les complexes cationiques se formant intermédiairement dans les réactions d'isomérisation et de substitution (réaction 6) sont également susceptibles d'apporter une réponse à certains faits expérimentaux jusqu'à maintenant expliqués incomplètement. Par exemple Cohen et Basolo [17] ont observé que I_2 a un effet inhibiteur dans la réaction d'échange *cis-FeI₂(CO)₄/*CO*. Ceci peut être interprété en faisant intervenir les complexes cationiques:



Ce schéma montre que la dernière réaction (substitution nucléophile) est inhibée si I^- est remplacé par I_3^- ; il est aussi en accord avec l'équivalence [18] des deux types de CO, axial et équatorial du complexe *cis-FeI₂(CO)₄* dans la réaction d'échange *cis-FeI₂(CO)₄/*CO*: la vitesse d'échange serait la vitesse de substitution nucléophile de CO par I^- dans le complexe cationique.

Ces divers exemples soulignent l'importance des complexes cationiques comme intermédiaires dans les réactions des halo complexes neutres.

Les complexes cationiques se forment à partir des complexes neutres probablement en raison de la compétition de l'élément X entre l'état covalent Fe—X et l'état d'anion X⁻. Le cation halocarbonyle qui se forme dans le même temps possède des liaisons Fe—CO plus fragiles que celles du complexe neutre, donc plus aptes à réagir.

Partie expérimentale

Moments dipolaires

Ils ont été mesurés sur les solutions hexaniques des complexes de la série FeI₂(CO)_{4-n}(PMe₃)_n. Dans les conditions définies précédemment [20], ils peuvent être considérés comme la somme des moments partiels μ(Fe—I), μ(Fe—PMe₃) et μ(Fe—CO). Ceux-ci ont été déterminés pour chaque isomère selon la méthode décrite [20], à partir de la valeur expérimentale relative à *cis*-Fe(CO)₄I₂, soit 4.9 D (La valeur 3.6 D, trouvée par Weiss [19], n'a pas été retrouvée). Le Tableau 9 donne les éléments qui ont servi aux prévisions de la Fig. 6 (Tableau 9).

Préparation des composés

Les complexes de départ: *cis*-FeX₂(CO)₄ [2a] (X = Cl, Br, I), Fe(CO)₄PMe₃ et Fe(CO)₂(PMe₃)₃ [9b] ont été préparés suivant les méthodes indiquées dans la littérature. Dans le cas de *trans*-Fe(CO)₃(PMe₃)₂ 1 mol de Fe(CO)₅ est chauffée avec 3 mol de PMe₃ en autoclave à 120°C pendant 24 h; après dégazage de CO le mélange est à nouveau chauffé à 200°C pendant 24 h, puis l'excès de PMe₃ est éliminé sous vide. Toutes les préparations se font sous courant d'azote.

cis-[FeBr(CO)₄PMe₃]Br: 0.244 g (1 mmol) de Fe(CO)₄PMe₃ en solution dans 150 ml d'hexane, sont traités par 0.16 g (2 mmol) de Br₂ dissous dans 50 ml du même solvant pendant 15 minutes (température 25°C, agitation vigoureuse). Le précipité de couleur orange est séparé par filtration et séché sous vide.

cis-[FeBr(CO)₄PMe₃]Br₃: on procède comme précédemment mais en utilisant une quantité de brome double (Tableau 10).

cis-[FeI(CO)₄PMe₃]I et *cis*-[FeI(CO)₄PMe₃]I₃ se préparent comme leurs analogues bromés.

di-mer,trans-[FeX(CO)₃(PMe₃)₂][anion]: (a) 0.292 g (1 mmol) de *trans*-Fe(CO)₃(PMe₃)₂ en solution dans 200 ml d'hexane sont traités pendant quinze minutes à 25°C par 1 mmol d'acide de Lewis (Cl₂, Br₂, I₂, ICl, IBr, AlCl₃ et SbCl₅), en solution dans le même solvant. Le précipité ainsi formé peut être recristallisé à froid dans le mélange CH₂Cl₂/hexane (Tableau 10).

(b) *di-mer,trans*-[FeI(CO)₃(PMe₃)₂]I: 0.470 g (1 mmol) de mono-*cis, fac*-FeI₂(CO)₃PMe₃ en solution dans 150 ml d'éther éthylique, sont traités pendant 1 h à 25°C par 0.076 g (1 mmol) de PMe₃ dans 50 ml du même solvant. Le précipité brun est filtré; c'est *di-mer,trans*-[FeI(CO)₃(PMe₃)₂]I (rendement 30%) (Tableau 10); le filtrat contient *di-cis, cis, trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂.

tri-cis, mer-[FeI(CO)₂(PMe₃)₃]I₃: 0.340 g (1 mmol) de Fe(CO)₂(PMe₃)₃ sont traités par 0.507 g d'iode (4 mmol) dans les conditions de préparation indiquées ci-dessus. Il précipite le composé attendu, très instable à l'air. Le filtrat contient le complexe *tri-cis, mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃.

$K[fac-FeBr_3(CO)_3]$: 0.328 g (1 mmol) de $cis-FeBr_2(CO)_4$ réagissent pendant 2.5 h à 35° C avec 0.6 g (5 mmol) de KBr dissous dans 200 ml de THF, puis le mélange réactionnel est filtré et le THF évaporé sous vide. La pâte ainsi obtenue est redissoute dans CH_2Cl_2 . L'addition immédiate d'éther au filtrat précipite $K[fac-FeBr_3(CO)_3]$ brun-rouge très instable.

$Cs[fac-FeBr_3(CO)_3]$, $K[fac-FeI_3(CO)_3]$, $Cs[fac-FeI_3(CO)_3]$, $[NMe_3][fac-FeI_3(CO)_3]$ et $[N(C_{16}H_{33})_4][fac-FeI_3(CO)_3]$ se préparent de la même manière.

$[NHMe_3][fac-FeI_3(CO)_3]$: 0.422 g (1 mmol) de $cis-FeI_2(CO)_4$ en solution dans 100 ml d'éther éthylique sont traités pendant 1 h à -20° C par 0.09 g (1.5 mmol) de NMe_3 , puis le résidu solide est filtré par cristallisation dans le mélange CH_2Cl_2 /éther. Le rendement est d'environ 20%.

mono-*cis, fac*- et mono-*cis, mer*- $FeI_2(CO)_3$: (a) 0.422 g (1 mmol) soit de *cis*-soit de *trans*- $FeI_2(CO)_4$ sont dissous dans 100 ml d'éther éthylique et traités lentement en agitant fortement pendant 1 h à 25° C par 0.076 g (1 mmol) de PMe_3 dans 50 ml du même solvant. L'éther est évaporé sous vide et le complexe $FeI_2(CO)_3PMe_3$ est redissous dans l'hexane à -80° C. La solution hexanique doit être suffisamment diluée pour permettre la cristallisation à -80° C du seul isomère mono-*cis, mer*- (cristaux prismatiques bruns). L'isomère mono-*cis, fac*- est ensuite recueilli après évaporation de l'hexane (aiguilles brunes). Le rendement total est 80%, dont 95% d'isomère mono-*cis, fac* et 5% de mono-*cis, mer* (Tableau 10). (b) Le complexe *cis*- $[FeI(CO)_4PMe_3]I$ fraîchement préparé est dissous dans le THF; après 3 h le THF est évaporé et le complexe $FeI_2(CO)_3PMe_3$ ainsi obtenu est recristallisé dans l'hexane comme précédemment.

mono-*trans, mer*- $FeI_2(CO)_3PMe_3$: une solution très diluée de mono-*cis, fac*- $FeI_2(CO)_3PMe_3$ (0.470 g, 1 mmol) dans 400 ml d'hexane est exposée à la lumière solaire. Il en résulte une forte décomposition accompagnée de la formation (visible en IR) de l'isomère mono-*trans, mer* (Tableau 6). L'action de la lumière est arrêtée quand il s'est formé environ 10% de l'isomère mono-*trans, mer* par rapport au complexe initial. Le mélange est alors filtré et refroidi à -80° C: mono-*trans, mer*, moins soluble que mono-*cis, fac*, précipite. Le rendement est très faible, 1%.

di-*cis, cis, trans*- $FeI_2(CO)_2(PMe_3)_2$: 0.292 g (1 mmol) de *trans*- $Fe(CO)_3(PMe_3)_2$ en solution dans 150 ml de THF sont traités à l'abri de la lumière pendant 24 h à 25° C par 0.254 g (1 mmol) d'iode, puis le THF est éliminé sous vide et le complexe obtenu est recristallisé dans l'hexane à -10° C. Les cristaux prismatiques, brun foncé, fondent à 193° C. Rendement 80% (Tableau 10).

di-*trans, trans*- $FeI_2(CO)_2(PMe_3)_2$: 0.518 g (1 mmol) de l'isomère di-*cis, cis, trans*- $FeI_2(CO)_2(PMe_3)_2$ dans 400 ml d'hexane sont exposés à la lumière solaire à 25° C. L'isomérisation est suivie par l'évolution du spectre IR dans la région CO. La réaction est accélérée par barbotage de CO. Quand l'isomérisation est complète, la solution est filtrée, concentrée sous vide et portée à -80° C: on obtient di-*trans, trans*- $FeI_2(CO)_2(PMe_3)_2$ sous forme de cristaux cubiques de couleur brune. Le rendement est d'environ 50% (Tableau 10).

di-*cis, cis, trans*- $FeBr_2(CO)_2(PMe_3)_2$, $FeCl(CO)_2(PMe_3)_2$ et $FeIBr(CO)_2(PMe_3)_2$ ont été obtenus de la même manière que le dérivé iodé (Tableau 10).

di-*cis, cis, trans*- $FeCl_2(CO)_2(PMe_3)_2$ a été obtenu par dissolution de *trans*- $Fe(CO)_3(PMe_3)_2$ dans CCl_4 . La réaction dure 24 h, CCl_4 est évaporé sous vide et le produit vert clair est recristallisé dans l'hexane (Tableau 10).

TABLEAU 10
 RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES

	Trouvé (%)				Calculé (%)			
	C	H	Halogène	P	C	H	Halogène	P
$[\text{FeBr}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Br}^-$	16,16	2,27	54,28		14,90	1,61	56,71	
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$	19,37	3,35	44,67	11,15	19,80	3,30	46,50	11,30
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]^+\text{I}^-$	13,41	2,45	66,69		13,50	2,26	63,50	
$[\text{FeCl}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2][\text{SbCl}_6]^-$	14,85	2,81	37,31		14,75	2,77	38,40	
$[\text{FeI}_3(\text{CO})_3][\text{NHMe}_3]^+$	12,39	1,77	65,33	2,53	12,41	1,72	65,51	2,42
$\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$	15,52	2,08	53,92	6,82	15,30	1,92	54,10	6,60
mono- <i>cis</i> , <i>fac</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$	15,30	2,13			15,30	1,92		
mono- <i>cis</i> , <i>mer</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{PMe}_3$	16,00	2,22			15,30	1,92		
di- <i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>trans</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	18,06	3,53	47,95	11,95	18,60	3,50	49,90	11,90
di- <i>trans</i> , <i>cis</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	18,90	3,45	47,62		18,60	3,50	49,90	11,90
di- <i>trans</i> , <i>trans</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	18,73	3,52		11,28	18,60	3,50	49,90	11,90
di- <i>trans</i> , <i>cis</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	43,75	3,10	32,19	8,28	42,15	3,24	34,20	8,37
di- <i>cis</i> , <i>trans</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	41,99	3,12	30,57	7,77	42,15	3,24	34,20	8,37
di- <i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>trans</i> - $\text{FeBr}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	22,86	4,33	37,57	14,46	22,71	4,24	37,64	14,63
di- <i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>trans</i> - $\text{FeCl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	22,35	4,26		14,33	22,56	4,22		14,54
$\text{FeCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	27,65	5,72	23,08	17,80	28,40	5,33	20,90	18,31
$\text{Fe}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	26,25	4,40	30,93	14,26	26,00	4,32	30,50	14,90
$\text{FeBr}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	28,94	4,85	21,39	16,49	29,30	4,88	21,7	16,80
tri- <i>trans</i> , <i>mer</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	21,54	4,60	41,31	16,49	21,21	4,77	44,87	16,42
tri- <i>cis</i> , <i>mer</i> - $\text{FeI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$	21,22	4,72	45,12	16,71	21,21	4,77	44,87	16,42

di-*trans,cis*-FeX(CN)(CO)₂(PMe₃)₂ (X = Br, I): 0.292 g (1 mmol) de *trans*-Fe(CO)₃(PMe₃)₂ en solution dans 150 ml d'éther éthylique, sont traités pendant 1 h à 25° C par 1 mmol de XCN (X = Br, I) en solution dans 50 ml du même solvant. Le précipité qui se forme est filtré et recristallisé dans le mélange CH₂Cl₂/hexane. Le dérivé bromé est rouge, l'iodé brun clair (Tableau 10).

di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂: 0.518 g (1 mmol) de di-*trans*-FeI(CN)(CO)₂(PMe₃)₂ en solution dans 150 ml de THF sont traités dans un autoclave pendant 1.5 h à 120° C par 0.254 g (1 mmol) d'iode. Après filtration et évaporation sous vide du THF, le résidu brun est repris par le mélange CH₂Cl₂/hexane et recristallisé à 80° C (Tableau 10).

di-*trans,cis*-FeX₂(CO)₂(PMe₃)₂ (X = Cl, Br) ont été obtenus par échange d'iode par X le complexe di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ en solution dans CH₂Cl₂.

di-*trans,cis*-FeI₂(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂): 0.422 g de *cis*-FeI₂(CO)₄ en solution dans CH₂Cl₂ sont traités pendant 2 h à 25° C par 0.402 g de diphosphine (Ph₂-PCH₂CH₂PPh₂). Après filtration et évaporation du solvant, on obtient le complexe sous forme de fines aiguilles brunes avec un rendement de 20% (Tableau 10).

di-*cis,trans*-FeI₂(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂): il a été préparé avec un rendement de 60% par exposition à la lumière solaire de la solution dans CH₂Cl₂ du complexe précédent. (Voir préparation de di-*trans,trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂).

tri-*trans,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃: 0.518 g (1 mmol) de di-*cis,cis,trans*-FeI₂(CO)₂(PMe₃)₂ sont dissous à 25° C dans une solution de 0.38 g (5 mmol) de PMe₃ dans 400 ml d'hexane. Tandis que cette solution est exposée à la lumière solaire, sa couleur vire du brun au vert puis au bleu clair. Elle est alors filtrée et refroidie à -80° C: des cristaux bleus apparaissent sous forme de fines aiguilles, dont l'analyse correspond à la formule ci-dessus (Tableau 10). Le rendement est 60%.

tri-*cis,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃: 0.566 g (1 mmol) de tri-*trans,mer*-FeI₂(CO)(PMe₃)₃ sont dissous dans une solution de 0.38 g (5 mmol) de PMe₃ dans 400 ml d'hexane. Cette solution est chauffée à 40° C à l'obscurité jusqu'à ce qu'elle devienne rouge. Elle est alors filtrée et refroidie à -80° C, donnant naissance à de fins cristaux rouge clair. Le rendement est 20% (Tableau 10).

Bibliographie

- (a) J.P. Collman et W.R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3508; (b) M.S. Lupin et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 741; (c) W. Hieber et P. John, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 2161; (d) H.B. Kuhnhen, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 357.
- (a) W. Hieber et G. Bader, *Chem. Ber.*, **61** (1928) 1717; (b) H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1975) 139.
- (a) K. Noack, *Helv. Chim. Acta*, **45** (1962) 1847; (b) M. Pańkowski et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 393.
- J. Chatt, P.L. Fauson et L. Venanzi, dans H. Zeiss (réd.), *Organometallic Chemistry*, Reinhold, New-York, 1961, p. 477.
- G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2099.
- W. Hieber, V. Frey et P. John, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 1961.
- A.A. Chalmers, J. Lewis et S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1013.
- M. Pańkowski et M. Bigorgne, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **263** (1966) 239.
- (a) F.A. Cotton et R.V. Parish, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440; (b) W. Hieber et J. Muschi, *Chem. Ber.*, (1965) 3931.
- M. Bigorgne, A. Loutellier et M. Pańkowski, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 201.
- R.J. Angelici, F. Basolo et A. Poë, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2215.
- C.E. Jones et K. Coakran, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 55.

- 13 R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301.
- 14 J. Chatt, N.P. Johnson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1625.
- 15 K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 411.
- 16 M. Pańkowski, *Thèse Université de Paris VI*, 1973.
- 17 A. Cohen et F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 511.
- 18 A. Wojcicki et F. Basolo, *J. Chem. Soc.*, 83 (1961) 525.
- 19 W. Hieber et E. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 20 M. Bigorgne et C. Messier, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 79.
- 21 O. Kahn et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137.
- 22 M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1986.