

Journal of Organometallic Chemistry, 259 (1983) 189–206
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SUBSTITUTIONS SELECTIVES DE CARBONYLE DANS DES COMPLEXES POLYNUCLEAIRES

IV *. REGIOSELECTIVITE SOUS ACTIVATION THERMIQUE OU ELECTROCHIMIQUE POUR UN COMPLEXE BINUCLEAIRE DU FER NON-SYMETRIQUE

ANDRÉ DARCHEN *

Laboratoire d'Electrochimie, ERA CNRS No. 896, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex (France)

EL KBIR LHADI et HENRI PATIN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA CNRS No. 477, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex (France)

(Reçu le 6 juin 1983)

Summary

Controlled replacement of carbon monoxide by trimethylphosphite in μ -(alkoxymethanethione-*C,S*)- μ -(methylthio)-1,1,1,2,2,2-hexacarbonyldiiron complexes (I) is studied using thermal-activation or electron-transfer catalysis. The thermal reaction is not selective and leads to a mixture of mono- and di-substituted complexes II and III, respectively. The monosubstitution is regiospecific with P(OMe)₃ coordinated to Fe(1) that is also linked to the carbene ligand. Electrochemical studies show an enhanced reactivity for the ligand substitution catalyzed by electron transfer. Controlled potential electrolysis of I in the presence of P(OMe)₃ follows an $\bar{E}CE$ mechanism selectively affording monosubstituted products; the major complex II is accompanied by complex IV in which P(OMe)₃ is bound to Fe(1) but occupies the axial position in contrast to complex II where P(OMe)₃ is equatorial. The isomerization IV \rightarrow II establishes that IV is not the primary product of the thermal reaction but is the kinetic product when the reaction is promoted by electron transfer. Under thermal activation the ligand substitution may operate via rearrangement of an intermediate between the phosphite and the carbene ligand.

Résumé

La substitution contrôlée de carbonyle par P(OMe)₃, dans des complexes μ -(alkoxyméthane thione-*C,S*) μ -(thiométhyle)hexacarbonyle-1,1,1,2,2,2 difer (I) est

* Pour les parties I, II, III voir respectivement les références 12, 15, 19.

étudiée sous activation thermique ou sous catalyse par transfert d'électron. La réaction thermique n'est pas sélective et conduit à un mélange de complexes mono- et disubstitués, respectivement II et III. La monosubstitution est régiosélective: $P(OMe)_3$ est lié à Fe(1) qui est aussi coordonné au ligand carbénique. Les études électrochimiques montrent une réactivité accrue pour la substitution de ligand catalysée par transfert d'électron. Les électrolyses à potentiel contrôlé de I, en présence de $P(OMe)_3$, conduisent sélectivement, selon un mécanisme $\bar{E}C\bar{E}$, aux produits monosubstitués; le complexe majoritaire II est accompagné du complexe IV dans lequel $P(OMe)_3$ est lié à Fe(1) mais occupe une position axiale au contraire de II où $P(OMe)_3$ est en position équatoriale. L'isomérisation $IV \rightarrow II$ montre que IV n'est pas le produit initial de la réaction thermique mais qu'il est le produit cinétique lorsque la réaction est conduite sous catalyse par transfert d'électron. Sous activation thermique la substitution de ligand peut résulter de la transformation d'un intermédiaire formé entre le phosphite et le ligand carbénique.

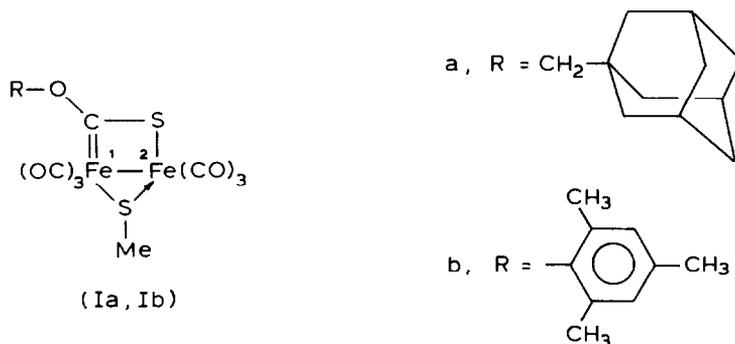
Introduction

La substitution d'un ligand par d'autres ligands dans les complexes des métaux de transition constitue une réaction fondamentale de la chimie organométallique, considérablement étudiée en raison de l'importance accordée aux étapes de coordination-décoordination dans de nombreux processus catalytiques [1]. Il est généralement admis que ces étapes impliquent des intermédiaires dans lesquels le métal possède 16 ou 18 électrons de valence [2]. Cependant, des études récentes ont montré que les réactions de substitutions de ligands peuvent être réalisées plus rapidement sur des espèces paramagnétiques [3,4]. La mise en oeuvre de réactions chimiques catalysées par transfert d'électron et répertoriées sous divers sigles [5,6] (ETC: electron transfer catalysis; DAISSET: double activation induced by single electron transfer) tire profit de l'activation résultant de la présence temporaire d'un électron célibataire. En chimie organique, l'exemple, désormais classique, de la substitution radicalaire nucléophile $S_{RN}1$ [7-9] montre que les méthodes électrochimiques s'avèrent particulièrement bien adaptées à l'étude des réactions catalysées par transfert d'électron. Les exemples récents de la chimie organométallique se rapportent à diverses réactions (substitutions de ligands monohapto [10-19], isomérisation de complexes [20-22]) induites, par oxydation ou par réduction, sur une électrode ou à l'aide de réactifs redox.

Dans le domaine des complexes polynucléaires (clusters), la substitution de carbonyle par des ligands à deux électrons continue, en dépit d'une simplicité apparente, à faire l'objet d'un grand nombre de publications [23-28] dans le but de définir le rôle du métal et des ligands. Une telle activité dans ce domaine traduit le fait que cette réaction d'échange est probablement une bonne approche expérimentale du phénomène d'adsorption-désorption sur une surface métallique. Il apparaît cependant que les travaux publiés concernent bien souvent des clusters homonucléaires ou (et) symétriques, ce qui ne permet pas de différencier un site métallique particulier et d'étudier son influence sur les métaux adjacents. En règle générale, le remplacement de CO s'effectue à raison d'un ligand phosphoré par site métallique mais il en résulte bien souvent des difficultés dans le contrôle du nombre de substitution lorsque la réaction est conduite sous activation thermique. La réussite

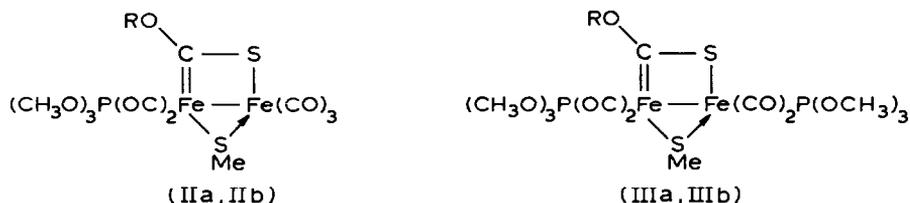
de la substitution sélective d'un ou plusieurs ligands CO dans des réactions catalysées par transfert d'électron, grâce au choix du potentiel d'électrode [12,15] ou de la stoechiométrie du ligand entrant [16,17] nous a incité à examiner le rôle du site métallique en étudiant les problèmes plus spécifiques liés à la régiosélectivité de la réaction [19].

Nous présentons dans ce mémoire la synthèse de complexes mono et disubstitués par $P(OMe)_3$, effectuée soit sous activation thermique, soit au moyen de la catalyse par transfert d'électron. La comparaison de ces résultats constitue l'étude préalable à la préparation de complexes disubstitués par deux ligands L différents [29]. Afin de pouvoir différencier les sites métalliques, les substrats retenus sont des complexes dissymétriques I de structures connues [30].



Résultats et discussions

Les complexes I ont été préparés selon la méthode décrite pour la synthèse de Ia [30] par action de Fe_2CO_9 sur les *S*-méthyl *O*-alkyl (ou aryl) dithiocarbonates (ou xanthates) correspondants. Ces complexes I résultent de la fragmentation du xanthate qui fournit les deux ligands ponteurs, à trois électrons, nécessaires à la stabilisation du motif Fe_2CO_6 . L'originalité de ces complexes réside dans leur dissymétrie. En effet, les deux ligands ponteurs sont différents et le pont biatomique C-S permet de distinguer les deux atomes métalliques. En outre, la coordination d'un carbène à l'atome Fe(1) entraîne une rigidité locale de la molécule, mise en évidence par des études de stéréochimie dynamique réalisées par RMN ^{13}C [31]. Ce comportement original s'est d'ailleurs avéré particulièrement utile pour établir les structures des complexes substitués II et III. La structure IIa a été établie par diffraction des rayons X, ce qui permet d'interpréter le spectre RMN ^{13}C de ce complexe et de proposer par analogie les structures de IIb, IIIa et IIIb sur la base des données spectroscopiques [32].



Synthèse par voie thermique des complexes II et III

En solution dans l'acétone, le complexe Ia réagit lentement en présence d'un excès de $P(OMe)_3$ pour conduire, après 48 h à la température ambiante, à un mélange des dérivés IIa (62%) et IIIa (29%). Il en est de même pour Ib. A température plus élevée, la réaction est plus rapide mais, même en présence de quantités stœchiométriques de $P(OMe)_3$, il n'est pas possible d'obtenir exclusivement IIa ou IIb. Les complexes II et III sont donc séparés par chromatographie.

Dans un exemple récent, Kochi et coll. [14] ont montré que l'activation thermique résultait en réalité d'une catalyse par transfert d'électron induite par des impuretés oxydantes. Dans notre cas la catalyse par transfert d'électron est induite par réduction. Nous avons donc vérifié que la réaction d'échange de CO par $P(OMe)_3$ n'était pas modifiée par la présence d'inhibiteurs classiques de la $S_{RN}1$ (l'oxygène ou le *p*-dinitrobenzène) [7]. Ce résultat établit donc, dans notre cas, que la substitution sous activation thermique s'effectue selon un processus différent de la catalyse par transfert d'électron

Etude électrochimique des complexes I, II et III

L'électrochimie des complexes mononucléaires des métaux de transition a déjà fait l'objet de plusieurs mises au point [33 et réf. citées]. Par contre, les études relatives aux complexes polynucléaires restent en nombre limité [34]. On peut cependant retenir que de nombreux complexes polynucléaires des métaux carbonyles, possédant une liaison métal-métal et des ligands ponteurs, présentent au moins une première réduction monoélectronique réversible. Un tel comportement est confirmé par l'étude de quelques complexes comportant le motif Fe_2CO_6 stabilisé par divers ligands ponteurs [35-37]. A l'exception du *sym*-benzoferrole [37], qui subit une réduction réversible biélectronique, les autres complexes présentent deux vagues de réduction monoélectronique dont la première est toujours réversible. Les complexes I, II et III se distinguent des autres dérivés contenant le motif Fe_2CO_6 . En effet, en solution dans l'acétone ou le *N,N*-diméthylformamide (DMF), les complexes I, II et III montrent une vague de réduction correspondant à un processus biélectronique irréversible pour des faibles vitesses de balayage des potentiels. Le nombre d'électrons est confirmé par les mesures coulométriques effectuées lors de l'électrolyse de Ib et IIb en solution dans l'acétone. Par rapport aux complexes I, chaque ligand $P(OMe)_3$ de II et III apporte un incrément de potentiel d'environ 0.2 à 0.3 V (Tableau 1). En outre, pour une substitution identique des sites métalliques, le potentiel de réduction n'est pas nettement influencé par la nature du reste organique R.

Lorsque la vitesse de balayage des potentiels augmente, la réduction des complexes I devient quasi-réversible. Cette quasi-réversibilité résulte d'un transfert de charge lent. A 1 V s^{-1} , on observe une réoxydation à un potentiel qui dépend du solvant et de la nature de l'électrode (Fig. 1 et Tableau 2). L'analyse de la fonction de courant $i_p/v^{1/2}$ montre que la réduction des complexes I, II et III tend vers un processus monoélectronique lorsque la vitesse de balayage des potentiels augmente (Fig. 2). Il apparaît donc que les espèces paramagnétiques $I^{\cdot-}$, $II^{\cdot-}$ et $III^{\cdot-}$ présentent une instabilité chimique qui favorise le transfert d'un second électron au même potentiel que le premier (mécanisme ECE). Cependant, la réoxydation de $II^{\cdot-}$ et $III^{\cdot-}$

TABLEAU 1

POTENTIELS CARACTÉRISTIQUES DES COMPLEXES I, II ET III ($2 \times 10^{-3} M$) (Milieu $Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$ /acétone; Vitesse de balayage des potentiels $0.2 V s^{-1}$).

Composé	E_p Réduction (V ECS) sur électrode de		E_p Oxydation (V ECS) sur électrode de	
	Pt	C	Pt	C
Ia	-1.25	-1.24	+1.17	+1.05
Ib	-1.24	-1.22	+1.25	+1.05
IIa	-1.50	-1.50	+0.92	+0.81
IIb	-1.49	-1.49	+0.91	+0.78
IIIa	-1.74	-1.65	+0.62	+0.62
IIIb	-1.75	-1.68	+0.61	+0.65

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉDUCTION RÉVERSIBLE DES COMPLEXES Ia ET Ib ($2 \times 10^{-3} M$) (Milieu $Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$ /Solvant. Vitesse de balayage des potentiels $1 V s^{-1}$)

Composé	Solvant	Electrode	ΔE_p^a (V)	$(i_p)_a/(i_p)_c$
Ia	acétone	Pt	0.33	0.43
Ia	acétone	C	0.25	0.45
Ib	acétone	Pt	0.30	0.42
Ib	acétone	C	0.26	0.38
Ia	DMF	Pt	0.48	-
Ia	DMF	Hg	0.16	-
Ia	DMF	C	0.22	0.43
Ib	DMF	Pt	0.34	-
Ib	DMF	C	0.22	0.46

$$^a \Delta E_p = (E_p)_a - (E_p)_c$$

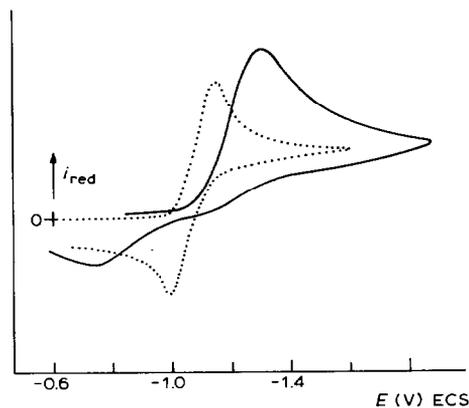


Fig. 1. Voltammétrie cyclique de Ia ($2 \times 10^{-3} M$). Milieu: DMF $Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$. Vitesse de balayage des potentiels: $1 V s^{-1}$. Electrode — Pt; goutte tombante de Hg.

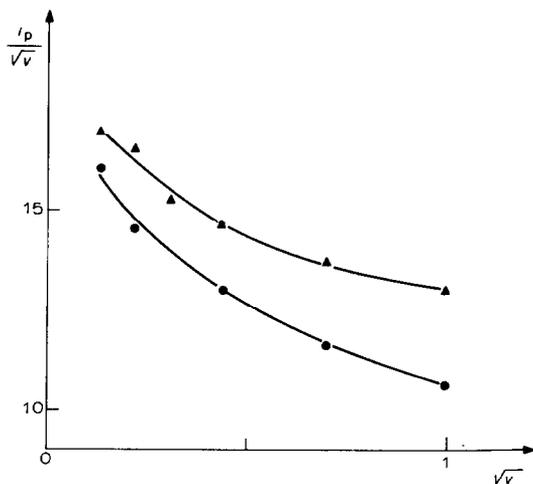


Fig. 2. Variation de la fonction de courant $i_p/v^{1/2}$. Milieu: DMF $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0.1 M. Electrode: Pt. ●: Ib (2×10^{-3} M); ▲: IIb (2×10^{-3} M).

n'est pas observée sur les voltammogrammes de II et III qui montrent une réduction irréversible (Fig. 3).

Dans l'acétone, les complexes I, II et III s'oxydent irréversiblement à deux électrons pour des faibles vitesses de balayage des potentiels. L'effet électronique donneur des deux substituants $\text{P}(\text{OMe})_3$ facilite l'oxydation réversible de III, à grande vitesse de balayage des potentiels (IIIb dans l'acétone: $(E_p)_c - (E_p)_a = 0.08$ V; $(i_p)_c/(i_p)_a = 0.65$ à 1 V s^{-1} sur électrode de platine).

L'oxydation réversible de complexes polynucléaires est connue pour être favorisée par la présence de plusieurs ligands donneurs [13,15]. Par rapport aux complexes I, chaque $\text{P}(\text{OMe})_3$ de II et III apporte un incrément de potentiel du même ordre de grandeur que celui observé lors de la réduction (Tableau 1). Cet incrément de potentiel, mesuré pour des réactions électrochimiques irréversibles, n'a pas de signification rigoureuse. Cependant, des calculs EHT, effectués sur des complexes du même type, ont montré [38] que les orbitales frontières étaient essentiellement de

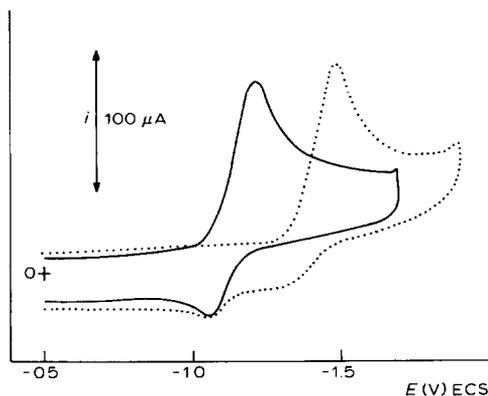


Fig. 3. Réduction de Ib (2×10^{-3} M) et IIb (2×10^{-3} M). Milieu: acétone $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0.1 M. Electrode: carbone vitreux. Vitesse de balayage des potentiels: 0.2 V s^{-1} . — Ib; IIb.

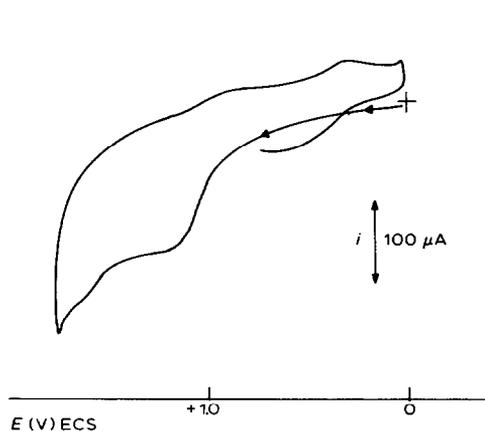


Fig. 4. Oxydation de Ib ($2 \times 10^{-3} M$). Milieu: DMF $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^- 0.1 M$. Electrode: carbone vitreux. Vitesse de balayage des potentiels: 0.5 V s^{-1} .

caractère métallique. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que les niveaux d'énergie soient augmentés, de la même manière, lors de la substitution d'un CO par un ligand plus basique et que l'écart entre les orbitales HO-BV demeure sensiblement constant, rendant la réduction plus difficile et l'oxydation plus facile.

L'oxydation des complexes polynucléaires des métaux carbonyles ne semble pas avoir été très étudiée, à l'exception des dérivés oxydables réversiblement [34]. Le comportement anodique des complexes I, II et III dépend de la nature de l'électrode et du solvant utilisé. Par exemple, l'oxydation de I vers $+1.2 \text{ V ECS}$ consomme plus de deux électrons dans le DMF; un second pic d'oxydation apparaît progressivement vers $+1.5 \text{ V ECS}$ sur platine mais n'est pas observé sur électrode de carbone. Quelle que soit l'électrode utilisée, un nouveau système réversible, attribuable au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, apparaît vers $+0.4 \text{ V ECS}$ lors du balayage retour (Fig. 4). Ce dernier système n'est pas observé lors de l'étude de II et III, ni lorsque l'oxydation

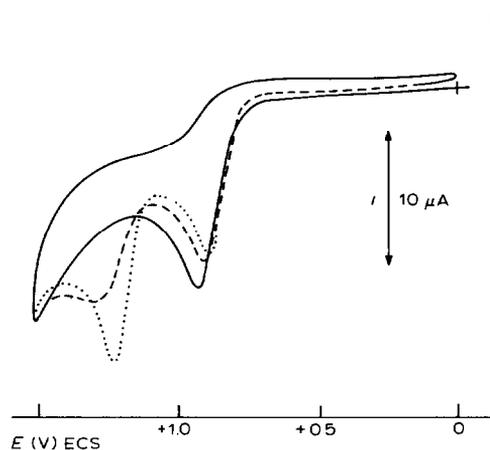


Fig. 5. Oxydation de IIb ($2 \times 10^{-3} M$). Milieu: acétone $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^- 0.1 M$. Electrode: Pt. Vitesse de balayage des potentiels: 0.2 V s^{-1} . — 1er cycle; - - - - 2è cycle; ····· 3è cycle.

de I est étudiée en solution dans l'acétone. Cependant, l'apparition progressive du deuxième pic d'oxydation, spécifiquement sur électrode de platine, se manifeste nettement lors de l'oxydation de II en solution dans l'acétone (Fig. 5). La stabilité du produit d'oxydation à deux électrons, variable selon le complexe étudié et selon la nature du solvant, est susceptible de provoquer ces différences de comportement. En particulier, le deuxième pic anodique, observé sur platine, est attribuable à l'oxydation de CO décoordiné. La coordination à certains métaux de transition est connue pour favoriser une oxydation catalytique de CO [39]. Des différences de comportement, selon le solvant ou la nature de l'électrode, ont déjà été signalées lors de l'oxydation de complexes mononucléaires du fer [40] et du chrome [41] mais l'électroactivité de CO ne semble pas avoir été mise en cause ni même observée.

Voltammétrie cyclique de I ou II en présence de P(OMe)₃

L'addition d'un léger excès de P(OMe)₃ à une solution de I entraîne des modifications de la partie cathodique du voltammogramme. Par rapport à l'absence de P(OMe)₃, on observe une décroissance importante du pic relatif à I et l'apparition d'un nouveau pic correspondant au produit substitué II (Fig. 6). Un balayage anodique permet de vérifier que la solution contient toujours le produit initial I. Ceci confirme que la réaction de substitution (a), très lente en solution, est catalysée à la surface de l'électrode lors du balayage cathodique. Les voltammogrammes enregistrés en présence de P(OMe)₃ sont caractéristiques d'un mécanisme EC₁E₂ [42] schématisé par les réactions (b), (c), (d) ou (e), dont le bilan est identique à (a):

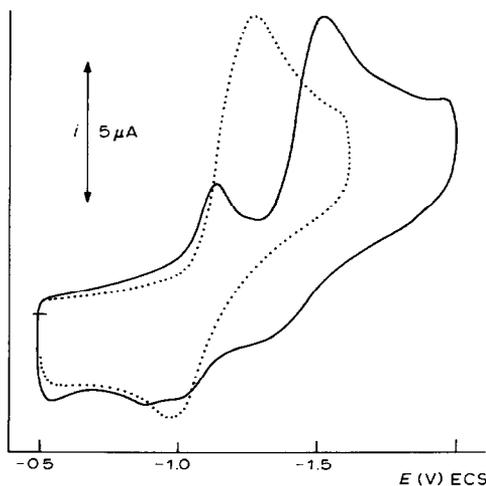


Fig. 6. Réduction de Ia (10^{-3} M) en présence de P(OMe)₃. Milieu: acétone Bu₄N⁺ BF₄⁻ 0.1 M. Electrode: Pt. Vitesse de balayage des potentiels: 1 V s⁻¹. Concentration de P(OMe)₃: ······0; ——— 8.5 × 10⁻³ M.

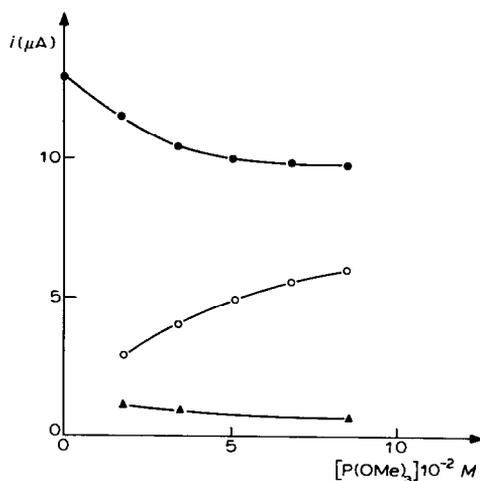


Fig. 7. Variation des courants de pic en fonction de la concentration de $P(OMe)_3$. Milieu: DMF $Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$. Electrode: Pt. Vitesse de balayage des potentiels: $1 V s^{-1}$, IIb ($2 \times 10^{-3} M$): ● 1er pic (réduction de IIb); ○ 2è pic (réduction de IIIb). Ib ($2 \times 10^{-3} M$): ▲ 1er pic (réduction de Ib).



ou



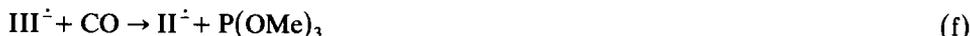
L'efficacité du processus catalytique est estimée qualitativement par la diminution d'intensité du pic de réduction de I, enregistré en présence de $P(OMe)_3$. Bien que très faible, l'intensité de ce pic demeure sensiblement constante (Fig. 7) en présence de quantités croissantes de $P(OMe)_3$, ce qui suggère une étape dissociative lors de la réaction d'échange de ligand (c). De même, le voltammogramme de II, enregistré en présence d'un excès de $P(OMe)_3$, montre un second pic correspondant au produit disubstitué III mais dont l'intensité croît avec la concentration de $P(OMe)_3$ (Fig. 7). En outre, toutes choses égales par ailleurs, la substitution d'un carbonyle semble s'effectuer plus difficilement pour II que pour I. Enfin, à faibles vitesses de balayage des potentiels et en présence d'un excès de $P(OMe)_3$, les intensités des pics observés tendent vers des valeurs limites permettant de prévoir le rendement de la réaction de substitution catalysée à l'électrode. A partir de ces valeurs, les rendements sont estimés à 95% et 50% respectivement pour la première et la seconde substitution.

Voltammétrie cyclique sous atmosphère de CO

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la réaction de substitution (a) catalysée par transfert d'électron, la voltammétrie cyclique des complexes I, II et III a été effectuée sous atmosphère de monoxyde de carbone. En effet, la présence de CO, en l'absence de tout autre ligand, entraîne des modifications du voltam-

mogramme caractéristiques de la réactivité des espèces paramagnétiques intermédiaires [10,13,15].

Compte tenu de l'instabilité de $\text{II}^{\dot{-}}$ et de $\text{III}^{\dot{-}}$, qui disparaissent rapidement par suite du transfert d'un second électron, nous n'avons pas observé la réaction (f) d'échange d'un ligand P(OMe)_3 par CO. Une réaction analogue a cependant été signalée [13,15] lorsque les espèces paramagnétiques intermédiaires sont suffisamment stables. Remarquons que la différence entre les effets électroniques de CO et de P(OMe)_3 ne permettrait pas la mise en oeuvre d'un processus catalytique induit par réduction.



Une catalyse de la réaction de substitution (g), induite par oxydation, ne paraît pas réalisable. L'irréversibilité de l'oxydation de II et III n'est pas favorable à l'établissement d'un processus catalytique en phase homogène. En outre, une confirmation est apportée par l'étude du spectre de masse. En effet, ce dernier montre que les espèces II^+ et III^+ libèrent exclusivement les ligands CO avant P(OMe)_3 .

Enfin, la stabilité de $\text{I}^{\dot{-}}$ n'est pas améliorée par la présence de monoxyde de carbone. La présence de CO modifie les voltammogrammes de I enregistrés initialement sous atmosphère d'azote: on observe une diminution du pic de réoxydation de $\text{I}^{\dot{-}}$ (Fig. 8). Ceci montre donc qu'une décoordination réversible de CO n'est pas à l'origine de l'instabilité de $\text{I}^{\dot{-}}$, et que la labilisation des espèces paramagnétiques $\text{I}^{\dot{-}}$ permet la coordination de P(OMe)_3 mais aussi celle de CO. Dans ces conditions, les études effectuées en présence de P(OMe)_3 sous atmosphère de monoxyde de carbone ne mettent pas en évidence le rôle spécifique de CO dans la réaction de substitution par P(OMe)_3 .

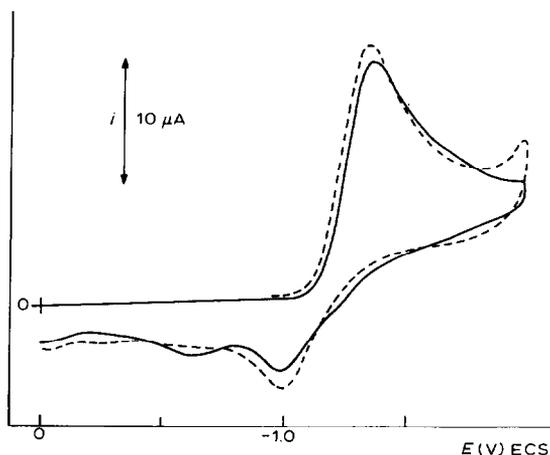


Fig. 8. Réduction de Ia ($2 \times 10^{-3} M$). Milieu: acétone $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^- 0.1 M$. Electrode: Pt. Vitesse de balayage des potentiels: 1 V s^{-1} . — sous CO ($P = 1 \text{ atm}$); - - - - sous N_2 .

TABLEAU 3

MESURES COULOMÉTRIQUES RELATIVES À LA RÉDUCTION SUR MERCURE DES COMPLEXES I ET II, EN PRÉSENCE DE P(OMe)₃ (Milieu acétone LiClO₄ 0.1 M)

Complexe électrolysé (mole)	P(OMe) ₃ (mole)	Potentiel (V/ECS)	<i>n</i> (électron/mole)	Complexes isolés (Rendement, %)
Ia (4×10^{-4})	10^{-3}	-1.30	0.55	IIa (71)
Ia (2.4×10^{-3})	5×10^{-3}	-1.20	0.16	IIa (73), IVa (12)
Ia (5×10^{-4})	6×10^{-3}	-1.40	1.12	IIa (40)
Ib (3×10^{-3})	8×10^{-3}	-1.20	0.18	IIb (78)
Ib (6.4×10^{-4})	0	-1.35	2.02	-
IIb (1.8×10^{-3})	0	-1.60	2.12	-

Electrolyses à potentiel contrôlé

Toutes les électrolyses ont été effectuées, sur cathode de mercure, à l'abri de la lumière et de l'oxygène. Par rapport à la méthode utilisant un réducteur chimique [16,17], l'électrolyse à potentiel contrôlé présente l'avantage d'autoriser un excès de ligand sans nuire à la sélectivité. Le nombre de substitution de carbonyle par P(OMe)₃ est alors contrôlé par le choix du potentiel d'électrode [15]. En outre, la fin de la réaction est aisément déterminée par l'annulation du courant sans qu'il soit nécessaire d'effectuer des analyses chromatographiques.

La réduction de Ib (ou IIb), réalisée en l'absence de P(OMe)₃ consomme deux électrons par mole (Tableau 3). La linéarité de la courbe quantité d'électricité-courant d'électrolyse (Fig. 9) est conforme à une réaction électrochimique sans complications cinétiques [43]. Après chromatographie, différentes fractions colorées ont été séparées. Aucune d'entre elles ne conduit à des produits cristallisés, caractérisés de manière certaine. Cependant, ces fractions montrent toujours la présence de CO en IR et

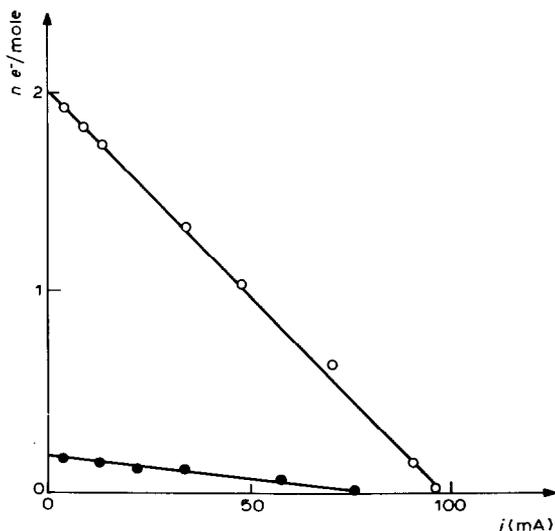


Fig. 9. Electrolyses de Ib sur cathode de mercure. Milieu: acétone LiClO₄ 0.1 M. Variation de la quantité d'électricité en fonction du courant d'électrolyse. ○ Ib (6.4×10^{-4} mole) en l'absence de P(OMe)₃. $E = -1.35$ V ECS. ● Ib (3×10^{-3} mole) en présence de P(OMe)₃ (8×10^{-3} mole). $E = -1.20$ V ECS.

généralement la perte du pont SMe en RMN ^1H . Quoi qu'il en soit, aucun de ces produits ne s'avère gênant lors de la préparation électrochimique des complexes II ou III.

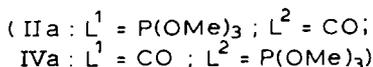
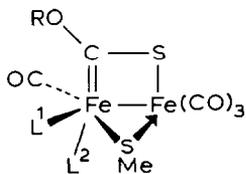
Conformément aux prévisions de la voltammétrie cyclique, les électrolyses de I, effectuées en présence de $\text{P}(\text{OMe})_3$ à un potentiel de -1.2 V ECS, consomment une faible quantité d'électricité (Tableau 3 et Fig. 9) et permettent de réaliser une monosubstitution sélective d'un CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$. La faible quantité d'électricité consommée correspond à la part prise par les réactions de désactivation dans le processus catalytique (transfert d'un second électron sur les espèces paramagnétiques intermédiaires I^- et II^-).

En tenant compte que le processus de désactivation correspond à une réduction biélectronique de I alors que la réaction de substitution (a) ne consomme pas d'électricité, le rendement théorique pour la préparation de II est donné par la relation (h) dans laquelle n représente le nombre de mole d'électrons consommés par mole de complexe.

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \left(1 - \frac{n}{2} \right) \quad (\text{h})$$

Ces rendements (90–95%) sont de l'ordre de grandeur prévu lors de l'étude voltammétrique. Au cours des électrolyses, l'instabilité de I^- (et de II^-) ne permet pas l'établissement d'un processus catalytique très efficace en phase homogène. Pour une mole d'électron, environ 5 moles de I subissent la substitution. Dans ces conditions, le système doit être continuellement alimenté en I^- et les électrolyses durent environ une heure.

Les électrolyses conduisent aux complexes IIa et IIb, isolés avec de bons rendements [19] (Tableau 3). En opérant à -1.2 V ECS sur des quantités importantes de Ia (2.4×10^{-3} mole), nous avons pu isoler un complexe monophosphité (12%) légèrement moins polaire que le complexe majoritaire IIa (73%). Dans le cas du complexe Ib, nous n'avons pu séparer les deux isomères IIb et IVb. Cependant, après une cristallisation qui permet de récupérer IIb pur, le spectre RMN ^1H des eaux-mères montre deux doublets attribuables aux $\text{P}(\text{OMe})_3$ du mélange IIb + IVb. En effet, les isomères IIa et IVa se différencient par RMN ^1H par le déplacement chimique du doublet correspondant à $\text{P}(\text{OMe})_3$. Contrairement à la réaction conduite sous activation thermique, pour laquelle la monosubstitution est régio et stéréospécifique, l'induction électrochimique est donc stéréosélective et permet d'accéder au couple d'isomères de position IIa et IVa (vide infra).



La préparation électrochimique des complexes disubstitués III, par réduction de I ou II en présence de $\text{P}(\text{OMe})_3$ et à un potentiel de -1.5 V ECS, présente peu d'intérêt. En effet, les complexes III sont obtenus sans difficulté sous activation

thermique alors que le rendement de la préparation catalysée par transfert d'électron ne dépasse pas 50% (Tableau 3). Toutes choses égales par ailleurs, la seconde substitution induite à l'électrode semble plus lente que la première. Ce résultat peut être comparé à celui observé sous activation thermique, où la seconde substitution est plus lente que la première. La faible efficacité constatée pour la seconde substitution catalysée par transfert d'électron (moins d'une mole de III obtenue par mole d'électron) peut aussi résulter d'une plus grande désactivation de II^{\pm} et III^{\pm} qui devient compétitive vis-à-vis de la formation de III.

Etude du complexe IVa

Les complexes IIa et IVa sont séparés par chromatographie et la structure de IVa est déterminée par RMN. En RMN ^1H , le doublet relatif au ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ se situe à 3.70 ppm pour IIa et à 3.60 ppm pour IVa. La structure de IIa est établie sans ambiguïté par diffraction des rayons X [32] et dans ce cas $\text{P}(\text{OMe})_3$ occupe un site équatorial. Pour IVa il reste donc comme possibilités de coordiner $\text{P}(\text{OMe})_3$ à Fe(2) ou en axial sur Fe(1). L'étude du spectre de RMN ^{13}C de IVa en fonction de la température permet de différencier les deux sites métalliques et de préciser la structure de IVa [32]. En effet à température ordinaire on observe deux doublets pour des carbonyles non fluxionnels coordonnés à Fe(1) et un signal unique pour les trois carbonyles fluxionnels autour de Fe(2). A -90°C les trois CO liés à Fe(2) montrent trois signaux distincts. La valeur de la constante de couplage $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 17 Hz est en accord avec un couplage *trans* (pour IIa on a $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}(\text{cis}))$ 5 Hz). Par contre, les complexes IIa et IVa sont indiscernables par leur comportement électrochimique; les potentiels d'oxydation et de réduction sont très voisins de ceux de IIa, ce qui semble confirmer que l'influence électronique de $\text{P}(\text{OMe})_3$ ne dépend pas du site de coordination concerné. Remarquons que cette observation ne tient pas compte de l'isomérisation (i) catalysée par transfert d'électron.

IVa \rightarrow IIa (i)

L'étude de l'isomérisation (i) confirme la structure de IVa et permet de préciser la part prise par cette réaction lors des synthèses effectuées sous activation thermique ou électrochimique. A température ambiante et en solution dans l'acétone, aucune transformation de IVa n'est observée. Cependant, après 8 h de chauffage à reflux, 60% de IVa sont isomérisés en IIa comme le montre le spectre de RMN ^1H .

L'absence totale de complexe IVa, lorsque la réaction de remplacement de CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$ est effectuée par voie thermique, et la faible efficacité de ce mode d'activation pour la réaction d'isomérisation (i), montrent que les complexes II ne se forment pas via les dérivés IV. Par contre, la réduction partielle de IVa (-1.25 V ECS sur mercure) s'accompagne d'une isomérisation (i) pratiquement quantitative après passage d'une quantité d'électricité équivalente à la réduction de 25% de IVa.

Regiosélectivité de la réaction d'échange selon le mode d'activation

Les résultats décrits montrent que le remplacement d'un CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$ est régiospécifique sous activation thermique; la première substitution s'effectue exclusivement sur l'atome Fe(1) et la seconde sur Fe(2). Dans ces conditions, les complexes II (produits thermodynamiques) se forment probablement selon un

produit cinétique résulte du remplacement du carbonyle axial; on peut noter que ce carbonyle correspond à la plus grande distance Fe(1)-CO dans le complexe de départ [30]. On a ensuite une compétition entre l'isomérisation (i) induite par la présence de l'électron célibataire et la désactivation qui conduit directement au produit cinétique IVa.

Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les spectres de RMN ^1H sont enregistrés à l'aide d'un appareil VARIAN EM 360 et les spectres de RMN ^{13}C avec un appareil Bruker WP 80 (Centre de Mesures Physiques de l'Ouest); le TMS est employé comme référence interne et CDCl_3 comme solvant. Les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Varian MAT 311 (CMPO). Les spectres infra-rouge sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam SP 1100. Les microanalyses ont été effectuées par le CNRS (Vernaison) et des résultats satisfaisants ont été obtenus pour les composés nouveaux ($\pm 0.4\%$ pour les éléments, C, H, Fe, P, S). Les chromatographies sont réalisées au moyen de plaques de gel de silice Merck (1 mm). L'éther de pétrole est la fraction dont la température d'ébullition est comprise entre 40 et 60°C. Les mélanges de solvants sont exprimés en rapports volumiques. Les solutions organiques sont séchées sur MgSO_4 .

Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est réalisée à l'aide d'un appareil Tacussel UAP 4 équipé d'un enregistreur XY. L'électrode de travail est une microélectrode (platine, carbone vitreux ou goutte tombante de mercure). L'électrode de référence est toujours l'électrode au calomel saturé (ECS). Les solvants utilisés (DMF ou acétone) sont distillés avant usage et conservés sur tamis moléculaire. L'électrolyte $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (origine Fluka) est utilisé sans purification supplémentaire.

Electrolyses préparatives

Toutes les électrolyses sont effectuées à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'azote. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat (Tacussel PRT 20-2). La quantité d'électricité utilisée est mesurée à l'aide d'un intégrateur (Tacussel IG-5N). La cathode est une nappe de mercure d'environ 27 cm^2 ; les compartiments cathodique et anodique sont séparés par un disque de verre fritté. Le volume de solution dans le compartiment cathodique est de 200 cm^3 .

Complexes I

La synthèse des xanthates est effectuée selon [45]: xanthate de l'adamantane-méthanol, F. 85°C, RMN ^1H : $\delta(\text{SCH}_3)$ 2.56; (CH_2) 4.17 ppm; xanthate du triméthyl-2,4,6 phénol, liquide purifié par chromatographie, RMN ^1H : $\delta(\text{SCH}_3)$ 2.5; $(\text{CH}_3\text{-}p)$ 2.20; $(\text{CH}_3\text{-}o, 6\text{H})$ 2.02; $(\text{H-cycle}, 2\text{H})$ 6.75 ppm.

Les complexes I sont préparés selon la méthode décrite [30]: Ia: F. 130°C; RMN ^1H : $\delta(\text{SCH}_3)$ 2.43; (CH_2) 4.0 ppm; RMN ^{13}C : $\delta(\text{C}(1))$ 295.9 ppm à 38°C.

Ib: F.: 164-165°C; RMN ^1H : $\delta(\text{SCH}_3)$ 2.3; $(\text{CH}_3\text{-}p)$ 2.1; $(\text{CH}_3\text{-}o, 6\text{H})$ 1.9; $(\text{H-cycle}, 2\text{H})$ 6.73 ppm; IR (Nujol): 2080, 2010, 1990, 1960 cm^{-1} (carbonyles

terminaux); $C_{17}H_{14}O_7S_2Fe_2$, M^+ (calc.) 505.8879; (trouvé) 505.8867; RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 300.15 ppm à 36°C.

Synthèse par voie thermique des complexes II et III

A une solution de complexe I (2×10^{-3} mole) dans 100 cm³ d'acétone pur, on ajoute 5×10^{-3} mole de triméthylphosphite. Le mélange est agité pendant 48 h sous N₂, à température ambiante et dans l'obscurité; la fin de la réaction est déterminée par la disparition quasi-totale de I (chromatographie analytique: CCM). Le solvant est distillé et le mélange réactionnel est séparé par chromatographie préparative sur plaques (éluant: éther éthylique/éther de pétrole 2/8). Les complexes II (moins polaires) et III sont récupérés par lavage du gel à l'éther. La solution est séchée, le solvant est distillé et les produits bruts sont cristallisés dans le pentane.

Remarque: lorsque les réactions sont réalisées sous atmosphère d'oxygène ou en ajoutant 0.1 g de *p*-dinitrobenzène, le déroulement de la réaction de remplacement de CO par P(OMe)₃ n'est pas affecté et on obtient les complexes II et III avec des rendements comparables.

IIa: 62%; F. 117–118°C; RMN 1H : $\delta(SCH_3)$ 2.2; (CH₂) 3.8 (masqué par P(OMe)₃); (P(OMe)₃) 3.7 ppm (doublet, *J* 12 Hz); RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 297.8 ppm à –55°C (doublet $^2J(P-C)$ 4.95 Hz); IR (Nujol): 2100–1960 cm⁻¹.

IIb: 65%; F. 116–117°C; RMN 1H : $\delta(SCH_3)$ 2.3; (CH_{3-*p*}) 2.2; (CH₃) 2.0; (CH₃) 1.95; (H-cycle) 6.76; (P(OMe)₃) 3.66 ppm (doublet, *J* 12 Hz); RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 302.6 ppm à –20°C (doublet $^2J(P-C)$ 4.95 Hz); IR (Nujol): 2100–1960 cm⁻¹; C₁₉H₂₃O₉S₂PFe₂, M^+ (calc.) 601.9235; (trouvé) 601.9219.

IIIa: 29%; F. 95–97°C; RMN 1H : $\delta(SCH_3)$ 2.1; (P(OMe)₃-Fe(1)) 3.66 (doublet, *J* 12 Hz), (P(OMe)₃-Fe(2)) 3.53 ppm (doublet, *J* 12 Hz); RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 303.4 ppm à 36°C (AMX, $^2J(P-C)$ 4.95 Hz, $^3J(P-C)$ 18.15 Hz); IR (pentane): 2040, 1980, 1965 cm⁻¹; C₂₃H₃₈O₁₁S₂P₂Fe₂, M^+ (calc.) 727.998; (trouvé) 728.003.

IIIb: 25%; F. 138°C; RMN 1H : $\delta(SCH_3)$ 2.1; (CH_{3-*p*}) 2.03; (CH₃) 1.93; (CH₃) 1.8; (H-cycle) 6.66; (P(OMe)₃-Fe(1)) 3.63 (doublet, *J* 12 Hz); (P(OMe)₃-Fe(2)) 3.56 ppm (doublet, *J* 12 Hz); RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 305.9 à –50°C (AX2, $^2J(P-C)$ 8.25 Hz; $^3J(P-C)$ 9.9 Hz); IR (CH₂Cl₂): 2020, 1960, 1950, 1925 cm⁻¹; C₂₁H₃₂O₁₁S₂P₂Fe₂, M^+ (calc.) 697.9560; (trouvé) 697.9559.

Synthèse de IIa et IVa. L'électrolyse de 2.4×10^{-3} mole du complexe Ia et 5×10^{-3} mole de P(OMe)₃, dans l'acétone LiClO₄ 0.1 M, est effectuée au potentiel de –1.20 V ECS. Le courant d'électrolyse décroît progressivement puis, au bout d'une heure, il se stabilise à une faible intensité correspondant au courant résiduel. L'acétone est évaporée, le résidu est repris à l'éther puis chromatographié. Après élution (éther/éther de pétrole 15/85), on sépare IIa (*R_f* = 0.65) et IVa (*R_f* = 0.76). IIa: 73%; les caractéristiques RMN 1H , IR, F sont identiques à celles du produit préparé par voie thermique. IR (CH₂Cl₂): 2060, 1990, 1970, 1940 cm⁻¹. IVa: 12%; F. 114°C; fusion du mélange IIa + IVa: 85°C; RMN 1H : $\delta(SCH_3)$ 2.2; (CH₂) 3.7 (masqué par P(OMe)₃); (P(OMe)₃) 3.6 ppm (doublet, *J* 12 Hz); RMN ^{13}C : $\delta(C(1))$ 300.4 ppm à –50°C (doublet $^2J(P-C)$ = 17.21 Hz); IR (CH₂Cl₂) 2060, 1990, 1980, 1950; C₂₁H₂₉O₉S₂PFe₂, M^+ (calc.) 631.968; (trouvé) 631.964; Réduction: *E_p* –1.48 V ECS; Oxydation: *E_p* = +0.90 V ECS (à 0.2 V s⁻¹ sur Pt, dans acétone Bu₄N⁺ BF₄⁻ 0.1 M).

Isomérisation IVa → IIa. On maintient au reflux et sous atmosphère d'azote 0.08 g de IVa en solution dans 20 ml d'acétone pendant 8 h. L'analyse

chromatographique révèle la présence de IIa et IVa. Après évaporation de l'acétone, le résidu est dissous dans CDCl_3 . Les hauteurs des doublets à 3.6 et 3.7 ppm permettent d'évaluer à 60% le rendement de l'isomérisation thermique.

L'électrolyse partielle de IVa (0.012 g dans 10 ml d'acétone $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0.1 M) est conduite sur une cathode de mercure de 6 cm^2 . Le potentiel est fixé à -1.25 V ECS, au pied de la vague de réduction de IVa. Au bout de 10 minutes, l'électrolyse est arrêtée et le voltammogramme de la solution est enregistré. Le potentiel de pic est inchangé; le courant de pic permet d'estimer la concentration du complexe à 75% de la valeur initiale. L'analyse chromatographique révèle la présence de IIa alors que IVa est devenu difficilement décelable. D'une manière générale, toutes choses égales par ailleurs, les potentiels de réduction sont plus négatifs lorsque la surface de l'électrode est plus grande [46]. Il en résulte que le potentiel de réduction utilisé lors de l'isomérisation n'est pas directement comparable aux potentiels d'électrolyse du Tableau 3. Cependant, la consommation d'électricité pour l'électrolyse effectuée à -1.3 V ECS montre que cette valeur de potentiel est suffisamment négative pour réduire IVa et pour catalyser l'isomérisation (i).

References

- 1 C.H. Langford et H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New-York, 1965.
- 2 C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- 3 Q.Z. Shi, T.G. Richmond, W.C. Trogler et F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4032.
- 4 S.B. McCullen, H.W. Walker et T.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4007.
- 5 M. Chanon et M.L. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 1.
- 6 M. Chanon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (1982) II-197.
- 7 N. Kornblum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 734.
- 8 J.F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 413.
- 9 J.M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 323.
- 10 G.J. Bezems, P.H. Rieger et S.J. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 265.
- 11 D.P. Summers, J.C. Luong et M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5238.
- 12 A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 243.
- 13 M. Arewgoda, P.H. Rieger, B.H. Robinson, J. Simpson et S.J. Visco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5633.
- 14 J.W. Hershberger, R.J. Klingler et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3034.
- 15 A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *Nouv. J. Chim.*, 6 (1982) 539.
- 16 M.I. Bruce, D.C. Kehoe, J.G. Matison, B.K. Nicholson, P.H. Rieger et M.L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 442.
- 17 M.I. Bruce, J.G. Matison, B.K. Nicholson et M.L. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C57.
- 18 J.W. Hershberger, R.J. Klingler et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 61.
- 19 E. Lhadi, C. Mahe, H. Patin et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C61.
- 20 R.D. Rieke, H. Kojima et K. Öfele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 538.
- 21 M. Arewgoda, B.H. Robinson et J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 284.
- 22 J. Moraczewski et W.E. Geiger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4779.
- 23 D.C. Sonnenberger et J.D. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2113.
- 24 D.J. Darensbourg et B.J. Baldwin-Zuschke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3906.
- 25 D.J. Darensbourg, B.S. Peterson et R.E. Schmidt Jr., *Organometallics*, 1 (1982) 306.
- 26 D.C. Sonnenberger et J.D. Atwood, *Organometallics*, 1 (1982) 694.
- 27 D. Labroue, R. Queau et R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 359.
- 28 A.M. Stolzenberg et E.L. Muettterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 822.
- 29 E. Lhadi, H. Patin et A. Darchen, *travail en cours*.
- 30 H. Patin, G. Mignani, A. Benoît, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 31 H. Patin, G. Mignani, A. Benoît et M.J. McGlinchey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1278.
- 32 E. Lhadi, A. Benoît, A. Darchen, J.Y. Le Marouille et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 321.

- 33 D. de Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine et M. Gross, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1247.
- 34 P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 55.
- 35 R.E. Dessy et R.L. Pohl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1995.
- 36 C. Mahe, Thèse de 3ème Cycle, Rennes 1982.
- 37 G. Zotti, R.D. Rieke et J.S. McKennis, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 281.
- 38 G. Mignani, Thèse, Rennes 1983.
- 39 J.F. Van Baar, J.A.R. Van Veen, J.M. Van der Eijk, T.J. Peters et N. de Wit, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1315.
- 40 S.W. Blanch, A.M. Bond et R. Colton, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 755.
- 41 A. Radecki-Sudre, Thèse de 3ème Cycle, Dijon 1982.
- 42 S.W. Feldberg et L. Jeftic, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2439.
- 43 C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (1972) 4841.
- 44 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter et H. Fischer, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1262.
- 45 D.H.R. Barton et S.W. MacCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1975) 1574.
- 46 L. Meites, *Pur. Appl. Chem.*, 18 (1969) 35.