

Journal of Organometallic Chemistry, 259 (1983) 321–335
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SUBSTITUTIONS SELECTIVES DE CARBONYLES DANS DES COMPLEXES POLYNUCLEAIRES

V. ETUDES STRUCTURALES DES COMPOSES DE MONO- ET DISUBSTITUTION DE CO PAR P(OMe)₃ DANS UN COMPLEXE BINUCLEAIRE NON SYMETRIQUE

EL KBIR LHADI, HENRI PATIN*,

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

ALAIN BENOIT, JEAN-YVES LE MAROUILLE,

Laboratoires de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, LA CNRS No. 254, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)

et ANDRE DARCHEN

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

(Reçu le 11 juillet 1983)

Summary

The complexes μ -(alkoxymethanethione-C,S)- μ -(methylthio)-1-trimethylphosphite-1,1,2,2-pentacarbonyldiiron (II) are obtained by controlled replacement of CO by P(OMe)₃ in the hexacarbonyl precursors I. The structure of the complex IIa (alkoxy = adamantylmethoxy) has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The structure shows that P(OMe)₃ has replaced one carbonyl on Fe(1) and occupies an equatorial position placing it in *cis* relationship with the carbene C(1) and the two carbonyls coordinated to Fe(1). Knowledge of the structures I and II allows one to elucidate their ¹³C NMR spectra in the carbene and carbonyl regions. For instance ²J and ³J coupling constants and chemical shifts for these ligands can be proposed on the basis of bond lengths and on the dynamic behavior of compounds I and II for which the fluxionality is limited to the ligands coordinated to Fe(2). These data allow one to propose the structure of the bis-phosphite complexes III and of the isomeric monophosphite IVa, obtained when the monosubstitution is carried out by electron transfer catalysis.

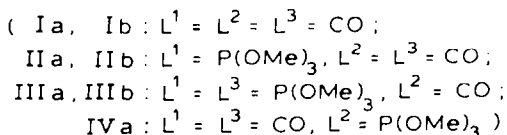
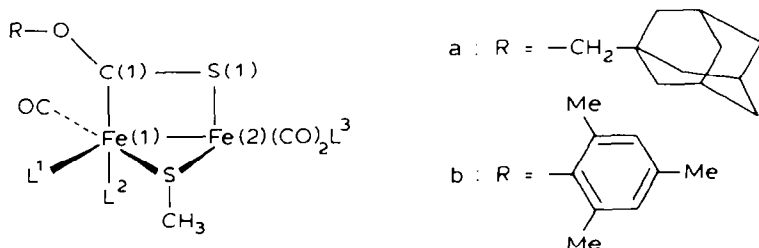
Résumé

Les complexes μ -(alkoxyméthane thione-C,S) μ -(thiométhyle) triméthylphosphite-1 pentacarbonyl-1,1,2,2,2 difer (II) sont obtenus par la substitution contrôlée

d'un carbonyle, par $P(OMe)_3$, dans les précurseurs hexacarbonylés (I). La structure cristalline du complexe IIa (alkoxy = adamantylméthoxy) a été établie par diffraction des rayons X. La structure montre que $P(OMe)_3$ a remplacé un carbonyle de Fe(1) et qu'il occupe une position équatoriale, en *cis* par rapport au carbène C(1) et aux deux carbonyles coordonnés à Fe(1). La connaissance des structures de I et II permet d'expliquer le spectre de RMN ^{13}C dans la région des carbonyles et du carbène. Par exemple, les constantes de couplage 2J et 3J ainsi que les déplacements chimiques de ces ligands sont attribués en tenant compte des longueurs de liaisons et du comportement dynamique des composés I et II, pour lesquels la fluxionnalité est limitée aux ligands de Fe(2). Les données RMN permettent de proposer une structure pour les complexes diphosphités III et pour un complexe isomère monophosphité IVa, obtenu lorsque la monosubstitution est réalisée sous catalyse par transfert d'électron.

Introduction

Dans le mémoire précédent [1] nous décrivions, à partir des complexes binucléaires du fer, I, de structure connue [2], la synthèse des complexes II, III et IV qui sont préparés par substitution d'un ou deux ligands carbonyles de I par $P(OMe)_3$. Les complexes II et III s'obtiennent dans des conditions d'activation thermique ou sélectivement en mettant à profit la catalyse électrochimique par transfert d'électron qui permet en outre d'obtenir le complexe IV.



Le présent mémoire a pour objet de décrire la structure de IIa déterminée par diffraction des rayons X et de montrer que l'étude des spectres de RMN ^{13}C , principalement dans la région des carbonyles et au niveau du carbone C(1) lié à Fe(1), permet d'attribuer les structures des complexes II, III et IV.

Résultats et discussion

Etude structurale du complexe IIa

La structure moléculaire de IIa est représentée sur la Fig. 1. Le squelette métallique et son environnement est reproduit sur la Fig. 2. L'empilement tridimensionnel indique qu'il s'agit de molécules isolées. On voit que le complexe IIa

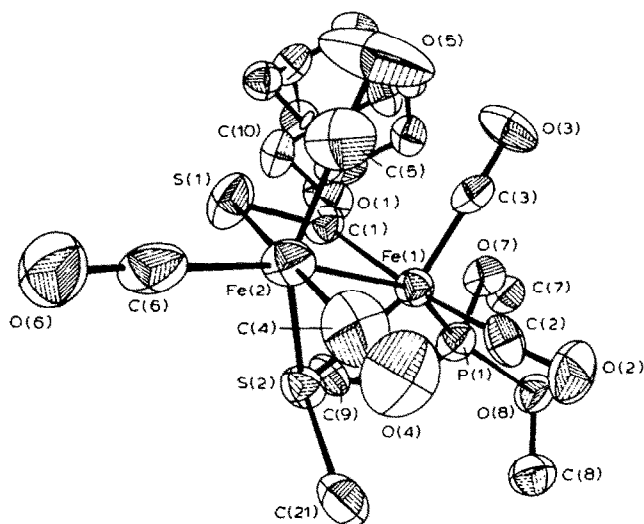


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe IIa.

résulte du remplacement d'un carbonyle coordonné à Fe(1) par le ligand P(OMe)₃. L'introduction de P(OMe)₃ entraîne seulement des modifications mineures de la géométrie du complexe. Par exemple on retrouve comme dans le complexe I [2] une quasi-orthogonalité des ligands ponteurs dans les plans définis par O(1)–C(1)–S(1)–Fe(2)–Fe(1) et par Fe(1)–S(2)–Fe(2); l'angle dièdre qui vaut 85.9° s'est légèrement refermé (91° dans le complexe I). La planéité autour de C(1), la valeur des angles de liaison (Tableau 1) et la longueur de la liaison Fe(1)–C(1) (Tableau 2) sont en accord avec le caractère carbénique de ce carbone [2] qui, d'autre part, résonne à champ très faible en RMN ¹³C (Tableau 3). Cependant, au niveau des distances interatomiques, on remarque, en comparant les complexes Ia et IIa, que seulement trois longueurs de liaison Fe(1)–Fe(2), Fe(1)–S(2) et C(1)–S(1) sont augmentées

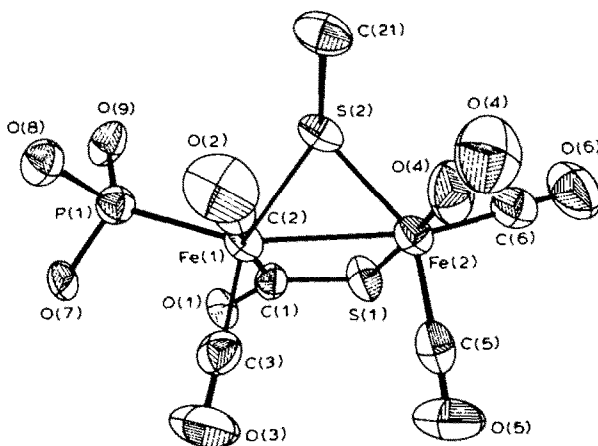


Fig. 2. Squelette bimétallique du complexe IIa.

TABLEAU 1
PRINCIPAUX ANGLES DE LIAISONS (°) DANS IIa

Fe(1)-Fe(2)-S(2)	54.58(8)	P(1)-Fe(1)-C(2)	93.8(3)
Fe(2)-Fe(1)-S(2)	54.03(8)	P(1)-Fe(1)-C(3)	96.5(3)
Fe(1)-Fe(2)-S(1)	76.27(8)	S(1)-C(1)-O(1)	120.8(6)
Fe(2)-Fe(1)-C(1)	77.3(2)	Fe(2)-Fe(1)-P(1)	156.51(9)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	71.40(9)	Fe(2)-Fe(1)-C(2)	94.6(3)
Fe(1)-S(2)-C(21)	114.0(4)	Fe(2)-Fe(1)-C(3)	105.2(3)
Fe(2)-S(1)-C(1)	91.0(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(4)	98.3(4)
Fe(1)-C(1)-S(1)	115.3(5)	Fe(1)-Fe(2)-C(5)	93.4(4)
Fe(1)-C(1)-O(1)	123.7(6)	Fe(1)-Fe(2)-C(6)	158.5(4)
P(1)-O(7)-C(7)	123.7(7)	C(1)-O(1)-C(10)	120.7(7)
P(1)-O(8)-C(8)	120.2(7)	Fe(1)-P(1)-O(7)	121.2(3)
Fe(1)-P(1)-O(8)	118.3(3)	Fe(1)-P(1)-O(9)	112.4(3)
P(1)-Fe(1)-C(1)	96.3(3)		

alors que toutes les autres distances sont significativement plus courtes (Fig. 3). Ce sont principalement les liaisons métal-CO et métal-carbène, pour lesquelles la composante métal \rightarrow ligand (retour π) est importante, qui sont raccourcies. Ce phénomène a déjà été interprété dans le cas de complexes mononucléaires, en particulier par Bodner et al. [3,4] en considérant que le remplacement de CO par un ligand plus faiblement π -accepteur comme P(OMe)₃ aura comme conséquence une augmentation de la donation π -retour du métal vers les autres carbonyles. Il en résulte un raccourcissement des liaisons métal-CO se traduisant en IR par une diminution des fréquences $\nu(\text{CO})$ et en RMN ¹³C par une augmentation des déplacements chimiques ou déblindage (vide infra). Bien que les modifications des longueurs de liaison soient plus importantes autour de Fe(1) il apparait nettement que les effets électroniques sont transmis sur Fe(2) très probablement par l'intermédiaire des ligands ponteurs plutôt que par l'axe métal-métal qui est peu perturbé. Les calculs EHT réalisés sur ce type de complexe montrent effectivement que les indices de population de liaison sont largement supérieurs sur les ponts par rapport à la liaison métal-métal [5]. Cette transmission des effets électroniques est

TABLEAU 2
PRINCIPALES LONGUEURS DE LIAISONS (Å) DANS IIa

Fe(1)-Fe(2)	2.623(2)	Fe(2)-S(1)	2.313(3)
Fe(1)-S(2)	2.255(3)	Fe(2)-S(2)	2.240(3)
Fe(1)-C(1)	1.923(9)	Fe(2)-C(4)	1.762(12)
Fe(1)-P(1)	2.171(3)	Fe(2)-C(5)	1.802(13)
Fe(1)-C(2)	1.778(11)	Fe(2)-C(6)	1.797(12)
Fe(1)-C(3)	1.753(11)	S(1)-C(1)	1.695(9)
S(2)-C(21)	1.83(1)	C(1)-O(1)	1.315(10)
P(1)-O(7)	1.594(6)	O(7)-C(7)	1.42(1)
P(1)-O(8)	1.598(6)	O(8)-C(8)	1.43(1)
P(1)-O(9)	1.582(6)	O(9)-C(9)	1.44(1)
C(2)-O(2)	1.15(1)	C(4)-O(4)	1.13(1)
C(3)-O(3)	1.15(1)	C(5)-O(5)	1.12(1)
O(1)-C(10)	1.46(1)	C(6)-O(6)	1.13(1)
C(10)-C(11)	1.53(1)		

TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C POUR LES COMPLEXES, I, II, III, IV^a

Complexe	Température (°C)	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{CO}(3))$	$\delta(\text{CO}(1))$	$\delta(\text{CO}(2))$	$\delta(\text{CO}(4))$	$\delta(\text{CO}(6))$	$\delta(\text{CO}(5))$
Ia	38	295.9	212.3	209.8	207.3	(210.2)	(210.2)	(210.2)
	-97 ^b	293.4	211.9	209.5	207.2	211.3	210.9	207.2
	-40	294.8	212.4	209.8	207.2	(211.6)	(211.6)	207.5
Ib	36	300.1	212.2	209.9	206.9	(210.0)	(210.0)	(210.0)
	-55	299.8	212.2	209.7	(207.1)	211.5	211.2	207.1
IIa	34	299.6(d) ² J 6.6	215.6(d) ² J 4.95	-	214.3(d) ² J 21.5	^c	^c	^c
	-55	297.8(d) ² J 5	215.8(d) ² J 6.6	-	214.1(d) ² J 21.5	215.2(d) ³ J <1	211.7(d) ³ J 5	208.1(d) ³ J 11.5
IIb	36	302.9(d) ² J 6	215.4(d) ² J 6.6	-	214.2(d) ² J 21.5	^c	^c	^c
	-20	302.6(d) ² J 5	215.4(d) ² J 6.6	-	214.1(d) ² J 21.5	215.0(d) ³ J 1.5	211.9(d) ³ J 5	208.1(d) ³ J 9.9
IIIa	-50	303.1(q) ² J 5 ³ J 18.15	218.3(q) ² J 3.3 ³ J 4.95	-	215.9(q) ² J 19.8 ³ J 8.25	217.5 ² J <1 ³ J <1	213.9(q) ² J 14.85 ³ J 6.6	-
IIIb	-50	305.9(q) ² J 8.25 ³ J 9.9	218.9(q) ² J 3.3 ³ J 3.3	-	215.35(t) ² J 13.2 ³ J 13.2	217.2 ² J <1 ³ J <1	214.7(t) ² J 11.5 ³ J 11.5	-
IVa	-50	300.4(d) ² J 17.2	216.0(d) ² J 7.8	212.3(d) ² J 17.2	-	^c	^c	^c
	-90 ^d	300.9(d) ² J 17.9	216.8(d) ² J 6.5	213.2(3) ² J 19.5	-	214.7(d) ³ J <1	214.3(d) ³ J 3.25	209.0 ³ J 11.4

^a Déplacements chimiques en ppm; entre parenthèses carbones équivalents correspondant à des intensités de 3 ou 2; ²J pour ²J(³¹P-¹³C) et ³J pour ³J(³¹P-¹³C) en Hz; d = deux raies; t = trois raies (AX₂); q = quatre raies (AMX ou AXX'). ^b CS₂ + CDCl₃. ^c Signaux coalescents. ^d CD₂Cl₂.

en accord avec les résultats de la voltammétrie cyclique [1] qui montrent pour IIa par rapport à Ia une oxydation et une réduction déplacées vers les potentiels plus négatifs.

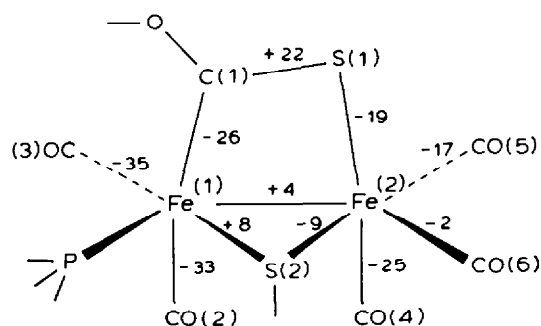


Fig. 3. Variation des distances interatomiques pour IIa par rapport à Ia (l'unité 10^{-3} Å). Le signe + indique un allongement de la liaison.

Fluxionnalité des carbonyles dans les complexes I et II

Spectres de RMN ^{13}C des complexes I. Le caractère fluxionnel des ligands carbonyles dans les complexes organométalliques est un phénomène bien établi et documenté [6] qui s'étudie en examinant dans les spectres de RMN ^{13}C la région comprise entre 280 et 180 ppm. La règle générale dans un complexe polymétallique symétrique est l'échange de site sur un métal et entre métaux adjacents. Cet échange s'interprète en admettant le passage par des intermédiaires où le ligand terminal (220 ppm $< \delta < 190$ ppm) devient ponteur ($\delta \approx 260$ ppm). Cependant, quelques complexes polynucléaires manifestent un comportement original comme par exemple une fluxionnalité localisée sur un seul atome métallique [7,8]. C'est le cas des complexes I qui, à 38°C, montrent trois pics correspondant à trois ligands statiques et un signal relatif à trois carbonyles en échange rapide. Le spectre limite de basse température de Ia (Fig. 4 et Tableau 3) comporte six signaux distincts en accord avec un environnement différent pour chacun des carbonyles. Entre ces deux températures on observe la coalescence de trois signaux vers -10°C; le spectre enregistré à 38°C n'est pas modifié jusqu'à 100°C, température à laquelle le complexe commence à se décomposer. Ces résultats sont en accord avec une fluxionnalité de trois carbonyles sur un seul atome de fer. Des spectres identiques sont obtenus pour le complexe Ib qui présente donc le même phénomène dynamique d'échange de site limité à un seul métal (Tableau 3).

Spectres de RMN ^{13}C des complexes II. Les complexes monophosphitès IIa et IIb présentent eux aussi un comportement dynamique très voisin en fonction de la température (Tableau 3). Le spectre limite de basse température est obtenu dès -20°C et à 34°C on observe seulement deux doublets correspondant à deux carbonyles non fluxionnels couplés avec le phosphore, les trois autres carbonyles étant coalescents (Fig. 5). La présence d'un ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ augmente donc sensiblement l'énergie nécessaire pour obtenir la fluxionnalité; à température plus élevée le spectre est modifié mais il n'est pas possible d'obtenir le spectre limite de haute température (deux doublets pour les carbonyles non fluxionnels et un signal pour les

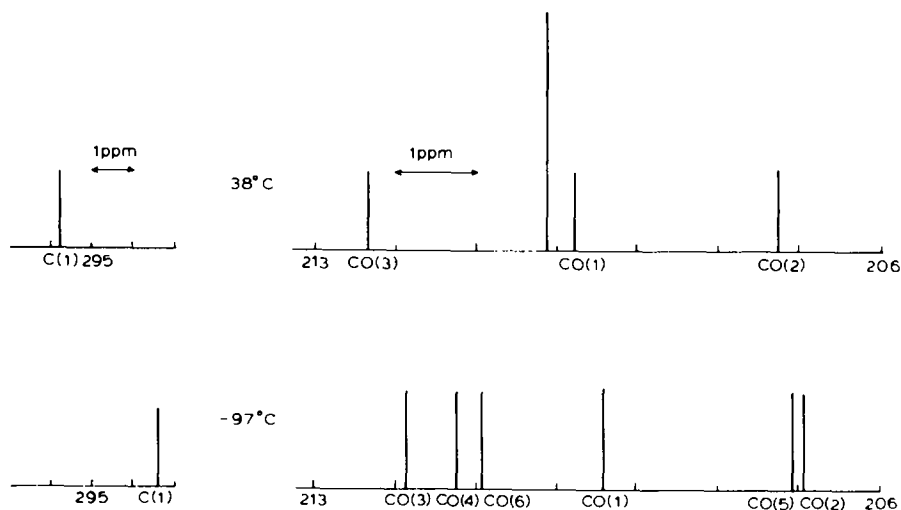


Fig. 4. Spectres de RMN ^{13}C du complexe Ia.

trois carbonyles équivalents) à cause de l'instabilité thermique des complexes II. La connaissance de la structure RX de IIa constitue donc un élément fondamental de la discussion car elle permet de désigner sans ambiguïté l'atome de fer sur lequel les carbonyles s'échangent et de préciser la régiosélectivité de la réaction de substitution de CO par P(OMe)₃. En effet il est clair d'après les spectres de RMN que le phosphite substitue un carbonyle porté par l'atome de fer où les CO ne s'échangent pas, ce qui d'après la structure correspond à Fe(1). La coordination de Fe(1) avec le carbène C(1) (caractère marqué de double liaison) pourrait être le facteur déterminant de la rigidité locale observée dans les complexes I et II. Dans le complexe IIa le ligand P(OMe)₃ se trouve en position *cis* par rapport aux autres ligands coordonnés à Fe(1) en dépit des valeurs notablement différentes des constantes de couplage $^2J(\text{P-C})$ mesurées pour les carbonyles CO(2) et CO(3) [8]. L'enregistrement d'un spectre à 62.86 MHz permet de préciser leurs valeurs (6.6 et 21.5 Hz) ainsi que la valeur de $^2J(\text{P-C}(1))$ (5 Hz). Dans quelques complexes mononucléaires où elles ont pu être déterminées les valeurs de $^2J(^{31}\text{P-M-CO})$ apparaissent dépendre de la valeur de l'angle de liaison [9] mais il a été signalé que l'amplitude de 2J pouvait varier en fonction de la densité d'électrons s dans les liaisons [10]. Pour le complexe IIa les angles de liaison P-Fe(1)-L sont voisins de 90° (Tableau 1) et il est donc nécessaire de considérer d'autres facteurs que la dépendance angulaire pour interpréter les valeurs de 2J . Pour cela il importe dans un premier temps d'essayer de localiser la résonance des deux carbonyles dont l'un est en *trans* du carbène et l'autre en *trans* du pont thiométhyle.

Attribution des déplacements chimiques des carbonyles. D'après les travaux de Bodner et al. [3,4] le déplacement chimique des carbonyles dépend linéairement de la longueur de la liaison métal-CO: plus le retour π métal-CO augmente, plus la longueur de la liaison métal-CO diminue et plus le déplacement chimique du carbone augmente. Sur cette base nous avons attribué des valeurs de déplacements chimiques pour les carbonyles d'après les longueurs de liaison; de plus nous avons la possibilité, grâce au phénomène de fluxionnalité limitée à un seul atome de fer, de localiser les carbonyles coordonnés respectivement à Fe(1) et Fe(2). Pour Ia et IIa les relations $d(\text{Fe-CO})-\delta(^{13}\text{CO})$ sont très voisines (Fig. 6): pour Ia $d(\text{Fe-CO}) = -564$

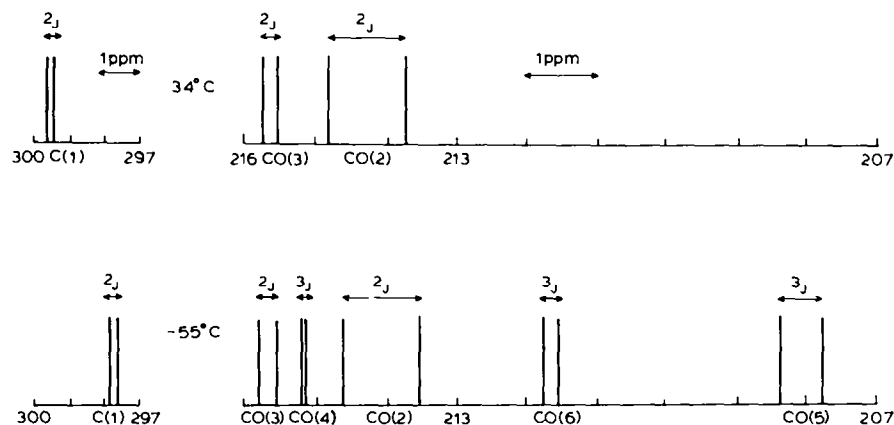


Fig. 5. Spectres de RMN ^{13}C du complexe IIa.

$\times 10^{-5} \delta + 2.982$ ($r = 0.93$) et pour IIa $d(\text{Fe}-\text{CO}) = -625 \times 10^{-5} \delta + 3.109$ ($r = 0.92$).

Dans le cas du complexe Ia, la prise en compte stricte des longueurs de liaison conduirait à une attribution différente: permutations CO(3)-CO(4) et CO(6)-CO(1). Cependant, on peut noter que l'incertitude sur les distances interatomiques ne permet pas de différencier nettement les couples précédents et que nous ne faisons pas de distinction entre ligands axiaux et équatoriaux. Pour le complexe IIa la corrélation est satisfaisante; on remarque pour CO(6) une faible différence de déplacement chimique entre Ia et IIa en accord avec une distance Fe(2)-CO(6) peu modifiée (Fig. 3). Par contre, les ligands CO(2), CO(3) et CO(4) qui subissent un net raccourcissement de la liaison Fe-CO se trouvent fortement déblindés dans IIa par rapport à Ia. Le ligand le plus déblindé est donc CO(3) en position *cis* par rapport aux autres ligands et en *trans* de S(2); le carbonyle CO(2) en *trans* du carbène résonne vers 214 ppm. L'influence *trans* du carbène a donc pour effets d'une part de diminuer le retour π métal \rightarrow CO (allongement de la liaison) et d'autre part d'accroître sensiblement la valeur de 2J (21.5 Hz). Les constantes de couplage 3J (Tableau 3) sont attribuées d'après les corrélations de la Fig. 6 et en considérant comme hautement probable que la configuration des ligands, dans les conditions d'enregistrement des spectres ${}^{13}\text{C}$ à basse température, est la même que dans le cristal. Les valeurs de 3J pour CO(4) (1 Hz), CO(6) (5 Hz) et CO(5) (11.5 Hz) correspondent à des angles de torsion P-Fe(1)-Fe(2)-CO valant respectivement 106° , 17° et 164° . On observe donc une dépendance angulaire des 3J pour IIa qui paraît suivre une relation de type Karplus; il est cependant hasardeux d'extrapoler aux complexes III

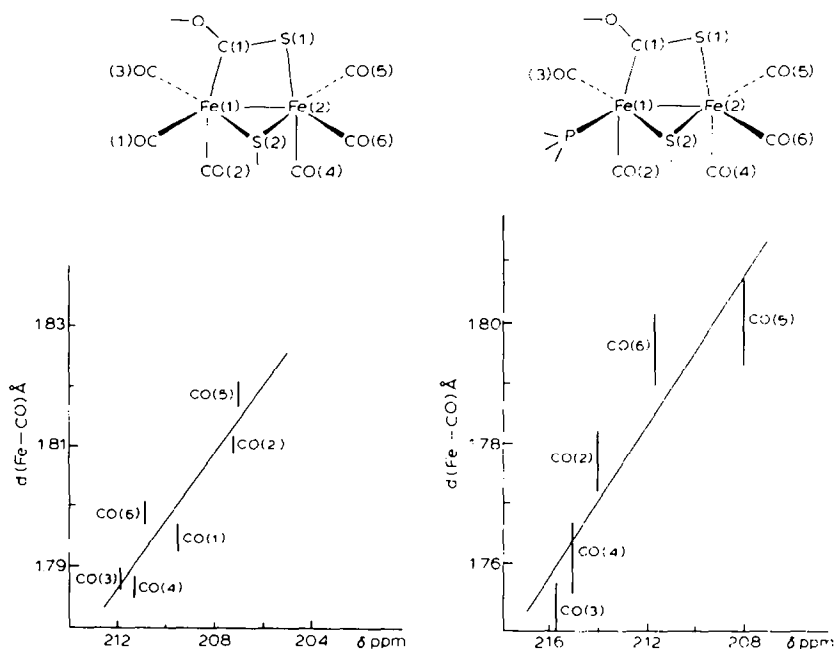
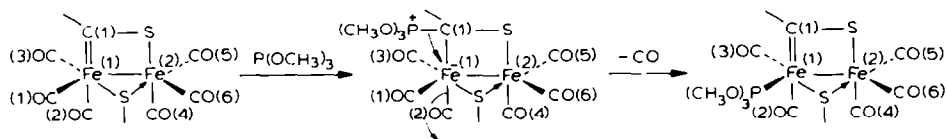


Fig. 6. Déplacement chimique en RMN ${}^{13}\text{C}$ en fonction de la longueur de la liaison Fe-CO dans les complexes Ia et IIa.

et IV sans connaître leurs structures RX qui permettraient de préciser les déplacements chimiques des carbonyles et de connaître les valeurs exactes des angles de torsion dans ces complexes. Les études en cours [11] sur les mono- et disubstitutions par les isonitriles et les disubstitutions mixtes (phosphite et isonitrile) sont également susceptibles d'apporter des informations complémentaires.

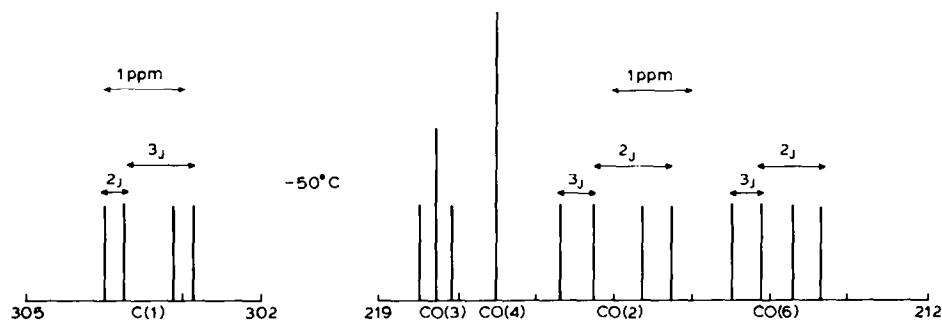


SCHEMA 1

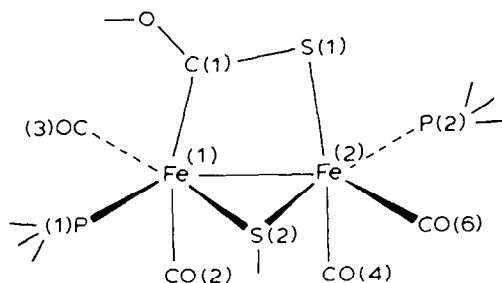
Les régio- et stéréospécificités de la première substitution sous activation thermique peuvent s'interpréter en reprenant le mécanisme démontré par Fischer [12] pour les carbènes du chrome en invoquant la formation d'un ylure intermédiaire qui se transpose par une migration *cis* (Schéma 1). Il n'est évidemment pas possible à ce stade de l'étude de préciser si la coordination de $P(OMe)_3$ à $Fe(1)$ implique le départ de $CO(1)$, ou de $CO(2)$ avec migration de $CO(1)$ en axial. En principe, $CO(2)$ est le plus labile si on tient compte des distances $Fe(1)-CO$. Il reste que la voie d'activation thermique conduit directement au produit thermodynamique possédant le ligand $P(OMe)_3$ en équatorial, à l'inverse du mode d'activation électrochimique (vide infra et mémoire précédent [1]).

Structure des complexes III

Les complexes disubstitués par $P(OMe)_3$ s'obtiennent, directement à partir de I, en présence d'un excès de triméthylphosphite. Comme nous l'avons signalé [1] des complexes identiques sont obtenus sous activation thermique ou en utilisant la catalyse par transfert d'électron; cependant la faible efficacité constatée pour la seconde substitution ne justifie pas dans ce cas d'utiliser l'électrocatalyse. Les mêmes complexes III (point de fusion de mélange, IR, RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P) se préparent à partir des dérivés monosubstitués II par action de $P(OMe)_3$ et pour ces synthèses la voie d'activation thermique est là encore la plus pratique. Les complexes III, comme leurs précurseurs II, présentent donc un ligand $P(OMe)_3$ équatorial sur $Fe(1)$ et le deuxième phosphite peut venir se coordiner à $Fe(1)$ ou $Fe(2)$. Les spectres de RMN ^{13}C des complexes III montrent à $36^\circ C$ des signaux complexes pour le carbène C(1)

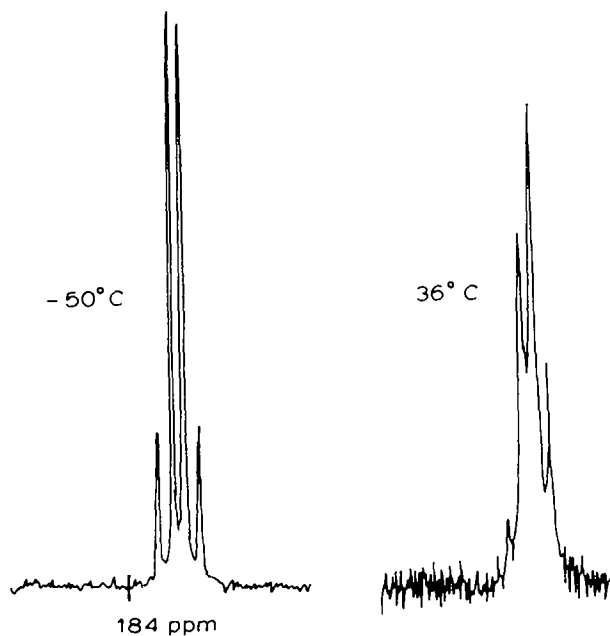
Fig. 7. Spectre de RMN ^{13}C du complexe IIIa.

et pour les carbonyles; par contre, le spectre limite de basse température est parfaitement résolu (Tableau 3 et figure 7). Le signal de C(1) se présente comme un système AMX pour IIIa et AXX' pour IIIb et l'analyse de la région des carbonyles permet de localiser les signaux correspondants aux quatre ligands dans des environnements différents. Ce comportement dynamique est en accord avec la coordination du deuxième phosphite sur Fe(2). L'échange de site relativement lent pour ce ligand, à température ordinaire, se manifeste par des valeurs de 3J et des valeurs de δ pour les CO fluxionnels qui dépendent de la conformation du deuxième $P(OMe)_3$, ce qui explique l'allure des spectres. L'évolution des spectres de RMN ^{31}P de IIIa en fonction de la température confirme les hypothèses précédentes (Fig. 8). En effet le système AB parfaitement résolu lorsque les deux phosphites sont



SCHEMA 2

ment rigides devient très perturbé à température ordinaire lorsque $P(OMe)_3$ coordonné à Fe(2) devient fluxionnel. La valeur de la constante de couplage $^{31}P-^{31}P$ (55 Hz) est en accord avec la conformation du Schéma 2 dans laquelle les deux phosphites sont

Fig. 8. Spectres de RMN ^{31}P du complexe IIIa.

trans-équatoriaux à basse température. En RMN ^{31}P le complexe IIIb présente la particularité de montrer un seul signal quelle que soit la température d'enregistrement ce qui implique l'équivalence des deux atomes de phosphore. Ce cas particulier de dégénérescence ne remet pas en cause la structure de IIIb qui présente en RMN ^{13}C un comportement dynamique analogue à celui de IIIa. L'obtention d'un système AXX' pour C(1) et de constantes 2J et 3J voisines avec C(1) et les carbonyles restent en accord avec le constat de l'équivalence des deux atomes de phosphore. Quelques exemples d'équivalence magnétique pour des atomes de phosphore ont déjà été constatés dans des complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 [\text{P}(\text{OMe})_3]_2-\mu-(\text{S}-\text{R})_2$ [5]. La deuxième substitution de CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$ apparaît donc régiospécifique sur l'atome Fe(2) en accord avec la règle d'une substitution par site métallique dans les complexes polynucléaires. Le mécanisme d'orientation de cette substitution ne peut être discuté pour le moment en l'absence de données complémentaires. Les résultats actuellement en notre possession sur les disubstitutions par des ligands différents incitent à la prudence en ce qui concerne le mode d'entrée et de redistribution des ligands dans ce type de complexes.

Structure du complexe IVa

Ce complexe monophosphité est obtenu en faible quantité lorsque la réaction de monosubstitution de CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$ est réalisée sous activation électrochimique [1]. Nous avons montré que, dans ces conditions d'activation, IVa est le produit cinétique de la substitution, mais qu'il s'isomériserait facilement en IIa. La structure de IVa se déduit de l'examen des spectres de RMN ^{13}C qui montrent encore le phénomène de fluxionnalité limité aux carbonyles autour de Fe(2) (Fig. 9). En effet, à température ordinaire on trouve, vers les champs faibles, trois doublets correspondant au carbène C(1) et à deux CO immobiles ainsi qu'un grand pic pour les trois CO équivalents en échange rapide. À -50°C il ne subsiste que les doublets du carbène et des carbonyles non fluxionnels. Dans le spectre limite de basse température, en plus des trois signaux précédents qui résonnent aux mêmes champs, apparaissent les trois doublets relatifs aux carbonyles coordonnés à Fe(2). Ce comportement dynamique, analogue à celui de IIa et IIb, est caractéristique d'une monosubstitution sur Fe(1), avec dans ce cas une nette diminution de l'énergie

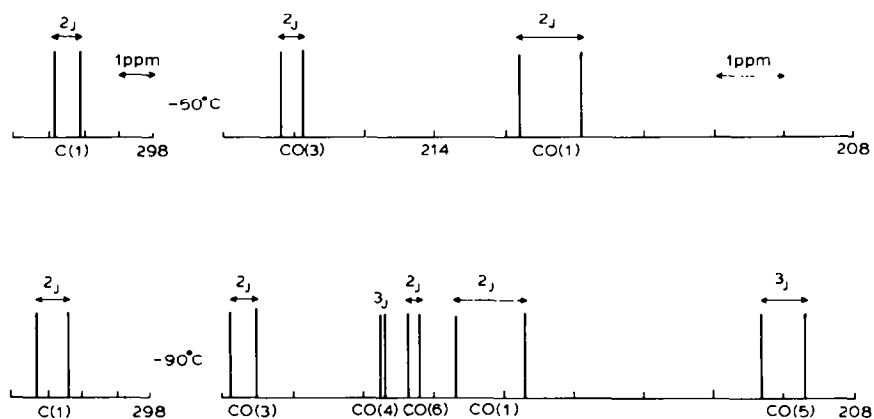


Fig. 9. Spectres de RMN ^{13}C du complexe IVa.

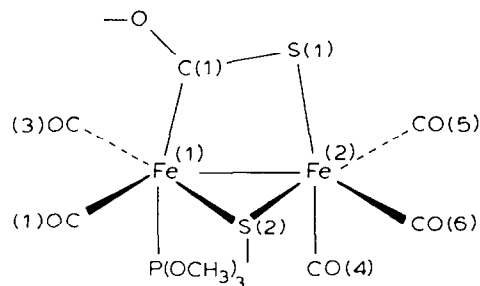
d'activation nécessaire pour permettre la fluxionnalité autour de Fe(2). En effet, l'échange rapide des CO coordonnés à Fe(2) n'est observable que vers $+70^{\circ}\text{C}$ pour IIa et IIb et l'obtention du spectre limite de haute température n'est pas possible à cause de l'instabilité thermique de ces complexes. L'examen des valeurs de 2J - et ${}^3J({}^{31}\text{P}-{}^{13}\text{C})$ (Tableau 3) permet de préciser que dans IVa le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ occupe la position axiale (Schéma 3). En particulier la valeur ${}^2J(\text{P}-\text{C}(1))$ 17,9 Hz est caractéristique d'un couplage *trans* par rapport à la valeur trouvée pour IIa (5 Hz) qui peut être attribuée avec certitude à un couplage *cis*. La réaction d'échange de CO par $\text{P}(\text{OMe})_3$ reste régiospécifique sur Fe(1) mais seulement stéréosélective lorsqu'elle est réalisée par activation électrochimique. On peut en conclure que dans le complexe paramagnétique résultant de la réduction monoélectronique de Ia, c'est le ligand CO(2) le plus faiblement lié à Fe(1) qui est éliminé. Dans ce type de complexe la configuration axiale du ligand apparaît donc thermodynamiquement moins stable que la configuration équatoriale.

Partie expérimentale

Les complexes I, II, III et IV ont été décrits dans le mémoire précédent [1]. Les spectres de RMN ${}^{13}\text{C}$ et ${}^{31}\text{P}$ ont été obtenus au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest (Campus de Rennes-Beaulieu) grâce à l'assistance du Dr. S. Sinbandhit que nous remercions. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 en solution dans CDCl_3 (sauf indication contraire) et le tétraméthylsilane et H_3PO_4 sont employés comme référence. Les spectres à 62,86 MHz ont été obtenus grâce à l'obligeance du Professeur Martin et de Madame Mabon (Université de Nantes).

Collection des données RX et affinement de la structure de IIa

Des cristaux convenables de IIa ont été obtenus à partir d'une solution dans le pentane refroidie à -10°C ; $M = 618,23$, monocliniques, groupe d'espace $P2_1/n$ avec 4 molécules par maille: a 14,513(8) Å; b 13,694(4) Å; c 15,205(8) Å; α $90,00^{\circ}$; β $115,83(2)^{\circ}$; γ $90,00^{\circ}$; V 2720 Å³; d_{calc} 1,51 g cm⁻³; d_{obs} 1,50 g cm⁻³. Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions, réparties de façon homogène dans l'espace réciproque, centrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD4 à la longueur d'onde Mo- K_{α} (λ 0,70926 Å). Un cristal de forme cylindrique de dimensions 0,11 \times 0,30 mm a servi à la mesure de 4134 réflexions non indépendantes. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: balayage $\omega/2\theta$ angle de balayage $(1 + 0,4 \text{ tg } \theta)^{\circ}$ pour une ouverture de compteur



SCHEMA 3

POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES DÉFINIS PAR $\Sigma_j \beta_j h_j$, LES ÉCARTS TYPES ASSOCIÉS SONT
DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES

Atom	x	y	z	$B_{1,1}$	$B_{2,2}$	$B_{3,3}$	$B_{1,2}$	$B_{1,3}$	$B_{2,3}$
Fe(1)	0.01230(0)	-0.20046(9)	-0.21650(7)	0.00347(5)	0.00384(7)	0.00379(5)	-0.0006(1)	0.00335(8)	-0.0004(1)
Fe(2)	0.07147(8)	-0.03792(10)	-0.26771(8)	0.00429(6)	0.00492(8)	0.00551(6)	-0.0005(1)	0.00524(8)	0.0013(1)
S(1)	-0.0359(2)	0.0145(2)	-0.2010(2)	0.0062(1)	0.0039(1)	0.0097(1)	0.0001(2)	0.0104(2)	0.0009(3)
S(2)	0.1529(1)	-0.1130(2)	-0.1232(1)	0.0038(1)	0.0049(1)	0.0045(1)	-0.0007(2)	0.0038(1)	-0.0010(2)
P(1)	0.0069(1)	-0.3115(2)	-0.1169(1)	0.0043(1)	0.0039(1)	0.0044(1)	0.0000(2)	0.0041(2)	0.0001(2)
O(1)	-0.1340(3)	-0.1225(4)	-0.1553(3)	0.0047(3)	0.0040(4)	0.0067(3)	-0.0001(6)	0.0081(4)	0.0002(6)
O(2)	0.1111(4)	-0.3283(5)	-0.3043(4)	0.0006(4)	0.0077(5)	0.0084(3)	0.0016(7)	0.0096(5)	-0.0059(7)
O(3)	-0.1867(5)	-0.2430(5)	-0.3755(4)	0.0053(4)	0.0099(6)	0.0069(4)	-0.0028(8)	-0.0011(7)	-0.0035(9)
O(4)	0.2039(4)	-0.1168(5)	-0.3477(4)	0.0114(4)	0.0088(5)	0.0087(3)	0.0013(9)	0.0147(5)	0.0007(8)
O(5)	-0.1002(5)	-0.0382(7)	-0.4626(5)	0.0068(5)	0.0193(9)	0.0082(5)	-0.0069(12)	-0.0014(8)	0.0089(12)
O(6)	0.1614(5)	0.1567(5)	-0.2499(5)	0.0085(4)	0.0063(5)	0.0156(5)	-0.0011(8)	0.0115(7)	0.0046(9)
O(7)	0.0606(4)	-0.2948(4)	-0.0016(3)	0.0089(4)	0.0048(4)	0.0036(3)	0.0013(8)	0.0039(5)	-0.0001(6)
O(8)	0.0557(4)	-0.4159(4)	-0.1172(4)	0.0052(3)	0.0033(4)	0.0069(3)	0.0011(6)	0.0052(5)	0.0007(6)
O(9)	-0.1063(3)	-0.3449(4)	-0.1424(4)	0.0044(3)	0.0043(4)	0.0072(3)	-0.0021(6)	0.0063(4)	0.0028(6)
C(1)	-0.0619(5)	-0.1025(6)	-0.1830(5)	0.0042(4)	0.0033(5)	0.0049(4)	0.0000(8)	0.0045(6)	0.0008(8)
C(2)	0.0755(6)	-0.2777(6)	-0.2669(6)	0.0056(5)	0.0048(6)	0.0053(5)	-0.0023(10)	0.0052(7)	-0.0006(10)
C(3)	-0.1070(6)	-0.2274(6)	-0.3130(5)	0.0050(5)	0.0037(6)	0.0052(5)	0.0021(9)	0.0043(7)	0.0013(9)
C(4)	0.1515(6)	-0.0892(8)	-0.3155(6)	0.0087(6)	0.0074(7)	0.0046(4)	-0.0028(11)	0.0078(7)	0.0004(10)
C(5)	-0.0346(6)	-0.0372(8)	-0.3876(6)	0.0061(5)	0.0074(7)	0.0083(6)	-0.0022(11)	0.0063(8)	0.0048(12)
C(6)	0.1270(6)	0.0815(7)	-0.2551(7)	0.0048(5)	0.0067(7)	0.0085(6)	0.0018(10)	0.0065(8)	0.0038(11)
C(7)	0.0579(6)	-0.2647(8)	0.0459(5)	0.0074(6)	0.0080(7)	0.0033(4)	-0.0046(12)	0.0039(7)	-0.0012(10)
C(8)	0.1645(6)	-0.4276(8)	-0.0753(7)	0.0054(5)	0.0068(8)	0.0100(7)	0.0018(11)	0.0065(9)	-0.0002(12)
C(9)	-0.1274(6)	-0.4162(7)	-0.0841(6)	0.0075(5)	0.0049(7)	0.0113(6)	-0.0016(10)	0.0133(7)	0.0001(11)
C(10)	-0.1975(5)	-0.0446(6)	-0.1448(5)	0.0052(4)	0.0040(5)	0.0069(4)	-0.0009(9)	0.0087(6)	-0.0002(9)
C(11)	-0.2854(5)	-0.0928(6)	-0.1312(5)	0.0039(4)	0.0035(5)	0.0045(4)	-0.0002(8)	0.0060(5)	-0.0013(8)
C(12)	-0.3452(6)	-0.1620(7)	-0.2152(5)	0.0061(5)	0.0063(6)	0.0057(4)	-0.0025(10)	0.0077(6)	-0.0039(10)
C(13)	-0.3565(6)	-0.0107(7)	-0.1317(6)	0.0060(5)	0.0048(6)	0.0064(5)	0.0000(10)	0.0057(7)	0.0003(10)
C(14)	-0.2470(6)	-0.1464(7)	-0.0334(6)	0.0048(5)	0.0056(6)	0.0054(5)	0.0015(10)	0.0040(7)	0.0006(10)
C(15)	-0.477(6)	-0.2977(7)	-0.2199(6)	0.0068(5)	0.0067(7)	0.0064(5)	-0.0037(11)	0.0061(7)	-0.0038(11)
C(16)	-0.5040(6)	-0.1200(8)	-0.1997(6)	0.0047(5)	0.0090(8)	0.0063(5)	-0.0002(11)	0.0062(7)	0.0017(11)
C(17)	-0.4464(6)	-0.0533(7)	-0.1167(6)	0.0062(4)	0.0062(7)	0.0089(5)	0.0029(10)	0.0110(6)	0.0010(11)
C(18)	-0.4076(6)	-0.1059(8)	-0.0206(5)	0.0074(5)	0.0076(7)	0.0062(4)	0.0001(11)	0.0107(6)	0.0011(10)
C(19)	-0.3377(6)	-0.1890(7)	-0.0212(6)	0.0064(5)	0.0070(7)	0.0058(5)	-0.0002(12)	0.0047(7)	0.0023(11)
C(20)	-0.3965(6)	-0.2575(7)	-0.1036(6)	0.0065(5)	0.0056(6)	0.0090(6)	-0.0003(10)	0.0090(7)	-0.0005(11)
C(21)	0.2732(6)	-0.1703(7)	-0.1066(6)	0.0048(5)	0.0065(7)	0.0057(5)	-0.0016(10)	0.0034(7)	-0.0032(10)

TABLEAU 5

POSITIONS ATOMIQUES POUR LES ATOMES D'HYDROGÈNE: LE FACTEUR DE TEMPÉRATURE A ÉTÉ FIXÉ À 5 Å²

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H(1)	0.063(5)	-0.147(6)	0.003(5)	H(16)	-0.206(5)	-0.103(6)	0.014(5)
H(2)	0.110(5)	-0.202(6)	0.112(5)	H(17)	-0.194(5)	-0.204(6)	-0.029(5)
H(3)	0.004(5)	-0.213(6)	0.051(5)	H(18)	-0.473(5)	-0.245(6)	-0.243(5)
H(4)	0.178(5)	-0.494(6)	-0.094(5)	H(19)	-0.556(5)	-0.154(6)	-0.187(5)
H(5)	0.189(5)	-0.390(6)	-0.105(5)	H(20)	-0.535(5)	-0.105(6)	-0.275(5)
H(6)	0.209(5)	-0.413(6)	0.003(5)	H(21)	-0.490(5)	-0.008(6)	-0.123(5)
H(7)	-0.102(5)	-0.476(6)	-0.094(5)	H(22)	-0.470(5)	-0.135(6)	-0.008(5)
H(8)	-0.212(5)	-0.423(6)	-0.109(5)	H(23)	-0.355(5)	-0.064(5)	0.038(5)
H(9)	-0.123(5)	-0.379(6)	-0.034(5)	H(24)	-0.307(5)	-0.220(6)	0.031(5)
H(10)	-0.154(5)	-0.009(6)	-0.089(5)	H(25)	-0.342(5)	-0.321(6)	-0.107(5)
H(11)	-0.216(5)	-0.007(6)	-0.209(5)	H(26)	-0.457(5)	-0.291(6)	-0.098(5)
H(12)	-0.373(5)	-0.124(6)	-0.278(5)	H(27)	0.265(5)	-0.211(6)	-0.163(5)
H(13)	-0.299(5)	-0.221(6)	-0.219(5)	H(28)	0.322(5)	-0.122(6)	-0.080(5)
H(14)	-0.380(5)	0.022(6)	-0.186(5)	H(29)	0.292(5)	-0.204(6)	-0.046(5)
H(15)	-0.323(5)	0.033(6)	-0.090(5)				

de (2 + 0.50 tg Θ) mm. La mesure de 3 réflexions standard toutes les 2 h d'exposition n'indique aucune variation significative. Après corrections d'absorption et moyenne des intensités équivalentes, 1945 réflexions indépendantes telles que $I > 1\sigma(I)$ ont été conservées pour la détermination structurale. La majorité des atomes a été déduite d'une carte de densité électronique calculée à partir du meilleur set du programme MULTAN. Plusieurs cycles d'affinement et de Fourier-différence ont permis de localiser les atomes d'hydrogène en utilisant les réflexions inférieures à $\sin \theta/\lambda$ 0.3 Å⁻¹. L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.053$ et $R_w = [\Sigma \omega ||F_o| - |F_c||^2 / \Sigma \omega |F_o|^2]^{1/2} = 0.048$, avec un écart type d'une observation de poids unitaire (GOF) égal à 1.030 pour 1945 observables et 404 variables. Au dernier cycle d'affinement aucun paramètre ne variait de plus de 0.14 fois l'écart type et aucun pic significatif n'apparaissait sur les cartes de Fourier-différence. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programme SDP [13]. Les listes des facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus auprès des

TABLEAU 6

EQUATIONS DES PLANS MOYENS ET DISTANCES DES ATOMES AU PLAN

- (a) Equation du plan Fe(1), Fe(2), C(1), S(1), O(1):
 $-0.3718x - 0.0409y - 0.9274z - 2.3041 = 0$
 Distances des atomes au plan (Å)
 Fe(1) -0.043 Fe(2) 0.070 C(1) -0.040
 S(1) -0.062 O(1) 0.076
- (b) Equation du plan Fe(1), Fe(2), S(2): $0.7688x - 0.5276y - 0.3615z - 3.7591 = 0$
 Distances des atomes au plan (Å)
 Fe(1) 0.000 Fe(2) 0.000 S(2) 0.000
- (c) Angle dièdre entre les plans: 85.9°

auteurs. Les facteurs d'agitation thermique et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans les Tableaux 4 et 5 et les équations des plans moyens dans le Tableau 6. La Fig. 1 montre une vue de la molécule avec la numérotation des atomes. Les longueurs de liaison et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

References

- 1 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 189.
- 2 H. Patin, G. Mignani, A. Benoît, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 3 G.M. Bodner et L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1335.
- 4 G.M. Bodner, M.P. May et L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951.
- 5 G. Mignani, Thèse, Rennes, 1983.
- 6 B.F.G. Johnson et R.E. Benfield, *Transition Metal Clusters*, B.F.G. Johnson (Ed.), John Wiley, New-York, 1980, chapitre 7, p. 471.
- 7 S. Aime, L. Milone et E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
- 8 H. Patin, G. Mignani, A. Benoît et M.J. McGlinchey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1278.
- 9 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall et E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 10 F.B. Ogilvie, J.M. Jenkins et J.G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1916.
- 11 E.K. Lhadi, A. Darchen et H. Patin, travaux en cours.
- 12 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter et H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 13 B.A. Frenz, 1978, *Computing in Crystallography*, M. Schenk et R. Olthof-Hazekamp (Eds.), Enraf-Nonius CAD4-SDP, A real-time system for concurrent X-Ray data collection and crystal structure determination.