

**RÉACTIVITÉ DU DIÉTHYLAMINO-1-PROPYNE VIS-À-VIS DE $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$
 ET $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. SYNTHÈSES ET STRUCTURES DE
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}]$,
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ ET $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}]$ ***

ELVIRE CABRERA, JEAN-CLAUDE DARAN, YVES JEANNIN et OLOF KRISTIANSSON

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, U.A. 419, Université Pierre et Marie Curie,
 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 7 février 1986)

Summary

Treatment of $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ or $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ with 1-diethylaminopropyne lead to four complexes which have been characterized by their elemental analyses, IR and mass spectroscopic data and by X-ray structural determinations. Compound I $\text{Fe}_2\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$: monoclinic, $P2_1/n$; a 8.632(7), b 22.293(6), c 12.897(5) Å, β 104.48(5)°, $Z=4$, $R_w=0.0556$ for 1797 observed reflections. Compound II $\text{Fe}_3\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$: orthorhombic, $Pbca$; a 17.221(4), b 16.451(6), c 17.999(5) Å, $Z=8$, $R_w=0.0565$ for 1786 observed reflections. Compound III $\text{Fe}_2\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_7$: triclinic, $P\bar{1}$; a 8.547(6), b 12.93(1), c 8.602(5) Å, α 85.57(7), β 75.12(5), γ 78.14(9)°, $Z=2$, $R_w=0.0406$ for 1762 observed reflections. Compound IV $\text{Fe}_3\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$: monoclinic, $P2_1/c$; a 11.966(4), b 15.738(2), c 13.914(7) Å, β 101.90(4)°, $Z=4$, $R_w=0.0294$ for 3412 observed reflections. The presence of the amino group alters the reactivity of 1-diethylaminopropyne from that of simple alkynes. Compound III contains a terminal and a bridging carbene group; such a particular bonding mode of the triple bond onto two metal centers is attributed to electron delocalization towards the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond and the $\text{Fe}-\text{C}$ carbene bond, involving the nitrogen lone pair. In compound IV, a triangular cluster is formed with a butadiene ligand resulting from dissymmetric coupling of the aminoalkyne, the nitrogen lone pair of one of the amino groups is involved in bonding towards one of the metal centers so that the ligand is ligated to three metal centers. Observations of the reactivity of complex III allow mechanisms for the formation of compounds I and IV to be proposed.

* Cet article est dédié au Professeur Kurt L. Komarek pour son soixantième anniversaire.

Résumé

Les complexes du titre ont été obtenus en traitant $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, par le diéthylamino-1-propyne $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ces composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopies de masse et IR, et par diffraction des rayons X. Composé I: monoclinique, $P2_1/n$; a 8.632(7), b 22.293(6), c 12.897(5) Å, β 104,48(5)°, $Z = 4$, $R_w = 0.0556$ pour 1797 observations. Composé II: orthorhombique, $Pbca$; a 17.221(4), b 16.451(6), c 17.999(5) Å, $Z = 8$, $R_w = 0.0565$ pour 1786 observations. Composé III: triclinique, $P\bar{1}$; a 8.547(6), b 12.93(1), c 8.602(5) Å, α 85.57(7), β 75.12(5), γ 78.14(9)°, $Z = 2$, $R_w = 0.0406$ pour 1762 réflexions observées. Composé IV: monoclinique, $P2_1/c$; a 11.966(4), b 15.738(2), c 13.914(7) Å, β 101.90(4)°, $Z = 4$, $R_w = 0.0294$ pour 3412 réflexions utilisées. La présence du groupe amino en α de la triple liaison en modifie la réactivité. En particulier, le complexe dinucléaire III contient à la fois un carbène pontant et un carbène terminal; ce mode de fixation original de deux atomes de carbone d'un même ligand sur deux centres métalliques est dû à l'implication du doublet de l'azote délocalisé vers la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ et vers la liaison carbène $\text{Fe}-\text{C}$. Dans le composé IV, qui se présente sous la forme d'un cluster triangulaire supportant un système diénique résultant du couplage dissymétrique de l'aminoalcyne, le doublet de l'un des atomes d'azote participe à la coordination sur l'un des centres métalliques; le ligand est ainsi lié aux trois atomes de fer. L'étude de la réactivité du complexe III permet de proposer des mécanismes qui expliquent la formation des composés I et IV.

Introduction

Dans le cadre de l'étude de la réactivité du diéthylamino-1-propyne vis-à-vis des clusters carbonyles $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, nous avons récemment décrit la formation d'un complexe dinucléaire $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ contenant une entité metallacyclopentadiène résultant du couplage symétrique (tête-tête) de l'aminoalcyne, et d'un composé tétranucléaire du ruthénium $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ possédant deux cyclopentadiénones résultant du couplage dissymétrique (tête-bêche) de ce même ligand [1].

La possibilité de deux couplages différents est liée à la dissymétrie de l'aminoalcyne $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; toutefois on pourrait penser que la nature électronique différente des substituants CH_3 et $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ devrait favoriser le couplage dissymétrique (tête-bêche) [2]. La chromatographie du mélange réactionnel montre qu'il y existe de nombreuses espèces dont certaines pourraient être des intermédiaires qui jouent un rôle dans les mécanismes conduisant aux couplages différents. Nous avons donc tenté d'isoler tous les composés à partir des mélanges $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, et diéthylamino-1-propyne.

Quatre nouveaux composés ont ainsi pu être isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. Le premier de formule $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (Composé I), correspond à un composé dinucléaire diferracycloheptadiène ("fly-over"); quelques structures de ce type ont déjà été publiées [3,4,5,6]; toutefois la présence des groupes amino modifie certaines caractéristiques structurales qu'il semble intéressant d'examiner. Pour le composé II, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$,

on retrouve aussi une structure déjà décrite dans la littérature, à savoir un cycle ferracyclopentadiène avec deux groupes $\text{Fe}(\text{CO})_3$ liés par coordination π et placés de part et d'autre du cycle [7]. Plus original, le troisième composé (III) $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]$ contient à la fois une fonction carbène terminal et une fonction carbène pontant; il peut être considéré comme une des premières étapes dans les réactions d'un aminoalcyne sur $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$; en effet, ce composé III réagit avec un excès de ligand pour conduire à un mélange dont les produits majoritaires sont le ferracyclopentadiène et le diferracycloheptadiène dans le rapport 7/3. Le quatrième produit, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (Composé IV) est un cluster à 3 atomes de fer contenant un fragment ferracyclopentadiène, résultant d'un couplage tête-bêche, π -lié au deuxième fer, et dont l'un des groupements amino s'est lié au troisième fer.

L'étude de ces quatre composés associée aux résultats précédemment cités nous a poussés à proposer deux mécanismes expliquant les deux couplages.

Partie Expérimentale

Préparation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (I) et de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (II)

A une solution de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (1200 mg, 2.4 mmol) dans l'hexane sec (80 ml), on ajoute lentement une solution de diéthylamino-1-propyne (900 mg, 8, 1 mmol.) dans le même solvant. Après chauffage à 45°C sous atmosphère inerte pendant 48 heures, le mélange réactionnel est filtré; le solvant est éliminé sous pression réduite. Le résidu est alors redissout dans l'hexane et introduit dans une colonne de chromatographie contenant un gel de silice. L'élution avec des mélanges hexane/dichlorométhane permet de séparer trois fractions: (1) une fraction jaune (80/20) conduit au complexe ferracyclopentadiène $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (500 mg, 0.94 mmol.); (2) une fraction verte (50/50) donne après recristallisation dans l'hexane, le composé I (250 mg, 0,47 mmol.) (IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$; 2035(F), 2020(F), 1995(F), 1970(F), 1950(m) cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1650(F) cm^{-1} ; spectre de masse (15 eV), m/e 530 (M^+), 362 ($M^+ - 6\text{CO}$); Anal. Trouvé: C, 47.7; H, 5.1; N, 5.2. $\text{C}_{21}\text{Fe}_2\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ calc.: C, 47.6; H, 4.9; N, 5.3%); la dernière fraction (40/60) de couleur verte donne naissance au composé II (50 mg, 0.12 mmol) (IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$; 2020(m), 2005(ép), 2000(F), 1970(F), 1850(F), 1830(F) cm^{-1} ; spectre de masse (70 eV), m/e 614 (M^+), 390 ($M^+ - 8\text{CO}$)).

Préparation de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (III)

A partir de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Le diéthylamino-1-propyne (510 mg, 4,6 mmol) est lentement ajouté à une solution de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (1200 mg, 2.4 mmol) dans l'hexane sec (80 ml). Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère inerte à la température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 24 h. La séparation par chromatographie suivant les conditions décrites ci-dessus fait apparaître une quatrième fraction qui vient s'insérer entre la fraction jaune et les fractions vertes. Cette fraction rouge est séparée avec un mélange hexane/dichlorométhane (80/20). Après évaporation et recristallisation dans l'hexane, des cristaux rouges sont obtenus (123 mg, 0.24 mmol) (IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$; 2040(F), 2010(F), 1960(F), 1950(m), 1940(F) cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1645(F) cm^{-1} ; spectre de masse (15 eV), m/e 420 (M^+), 224 ($M^+ - 7\text{CO}$); Anal. Trouvé: C, 39.7; H, 3.4; N, 3.1 $\text{C}_{14}\text{Fe}_2\text{H}_{13}\text{NO}_7$ calc.: C, 40.1; H, 3.1; N, 3.3%).

A partir de $[Fe_2(CO)_9]$. Une suspension de $[Fe_2(CO)_9]$ (1163 mg, 3.2 mmol) dans l'hexane sec (80 ml) est portée à 40°C, à l'abri de la lumière et sous courant d'azote sec. Le diéthylamino-1-propyne (355 mg, 3.2 mmol.) en solution dans l'hexane (7 ml) est ajouté goutte à goutte. Après agitation du mélange réactionnel pendant 2 h, la solution passe du jaune pâle au rouge orangé. Cette solution est alors concentrée par évaporation sous vide. La séparation par chromatographie à l'aide de mélanges hexane/dichlorométhane permet d'isoler 3 fractions principales en proportions égales. Les solutions éluées sont concentrées sous vide puis refroidies à -15°C. La première fraction donne naissance à des cristaux jaunes du ferracyclopentadiène. La seconde fraction fournit des cristaux rouges de III (335 mg, 0.77 mmol). La troisième fraction verte conduit au composé I (463 mg, 0.85 mmol). Ces composés ont été caractérisés par spectroscopie IR.

Préparation de $[Fe_3(CO)_8\{C_4(CH_3)_2N(C_2H_5)_2\}]$ (IV)

Si, dans les conditions décrites ci-dessus, l'agitation du mélange réactionnel ($Fe_2(CO)_9$, 2.6 mmol; $CH_3C_2N(C_2H_5)_2$, 2.6 mmol) à 40°C, est poursuivie pendant 4 h, la chromatographie permet de mettre en évidence deux fractions supplémentaires: une fraction verte qui s'intercale entre les fractions rouge (2) et verte (3) précédentes, et donne naissance à des cristaux vert foncés de IV (399 mg, 0.63 mmol) (IR $\nu(C\equiv O)$: 2060(F), 2030(F), 1980(F), 1970(F), 1920(F), 1900(F) cm^{-1} ; spectre de masse (75 eV), m/e 614 (M^+), 390 ($M^+ - 8CO$)); une deuxième fraction rouge qui conduit à une huile rouge. Les proportions des fractions 1 et 3 restent identiques mais celle de la fraction 2 (rouge) diminue en fonction de l'abondance de la nouvelle fraction verte.

Réaction de $[Fe_2(CO)_7\{C_2(CH_3)N(C_2H_5)_2\}]$ (III) avec $CH_3C\equiv CN(C_2H_5)_2$

Une solution de III (100 mg, 0.96 mmol) dans l'hexane sec est traitée avec un large excès de diéthylamino-1-propyne (400 mg, 3.6 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à la température ambiante (23°C). La séparation par chromatographie suivant les conditions déjà décrites permet d'isoler deux produits majoritaires, le ferracyclopentadiène $[Fe_2(CO)_6\{C_4(CH_3)_2N(C_2H_5)_2\}]$ (180 mg, 0.358 mmol) et le composé I $[Fe_2(CO)_6\{C_5O(CH_3)_2N(C_2H_5)_2\}]$ (70 mg, 0.132 mmol), identifiés par leurs spectres infrarouge et RMN.

Etudes spectroscopiques

Les spectres infrarouges des produits broyés dans du KBr, sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 597. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil AEI-MS30.

Diffraction des rayons X

Pour l'ensemble des composés, les mailles cristallines et les symétries ont été étudiées à partir de clichés de précession et de Laue. Les trois premiers composés ont été montés sur un diffractomètre automatique 3 cercles construit au laboratoire; les dimensions des mailles et les matrices d'orientation ont été obtenues à partir de 9 réflexions centrées manuellement ($9^\circ < \theta < 12^\circ$). Le cristal du quatrième composé a été monté sur un diffractomètre NONIUS CAD4; les paramètres de maille et la matrice d'orientation ont été affinés à partir de 25 réflexions ($10^\circ < \theta < 14^\circ$).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont

TABEAU 1
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Formule	Fe ₂ C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₇ (I)	Fe ₂ C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₈ (II)	Fe ₂ C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ (III)	Fe ₃ C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₈ (IV)
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Paramètres				
<i>a</i> (Å)	8.632(7)	17.221(4)	8.547(6)	11.966(4)
<i>b</i> (Å)	22.293(6)	16.451(6)	12.93(1)	15.738(2)
<i>c</i> (Å)	12.897(5)	17.999(5)	8.602(5)	13.914(7)
α (°)	90.0	90.0	85.57(7)	90.0
β (°)	104.48(5)	90.0	75.12(5)	101.90(4)
γ (°)	90.0	90.0	78.14(9)	90.0
<i>V</i> (Å ³)	2397	5099	899	2564
<i>Z</i>	4	8	2	4
Masse mol.	530.1	613.8	419	613.8
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.47	1.60	1.55	1.59
μ (cm ⁻¹)	11.83	16.62	15.47	16.33
Dim. cristal (mm)	0.3 × 0.3 × 0.45	0.18 × 0.3 × 0.6	0.25 × 0.32 × 0.35	0.2 × 0.26 × 0.42
Diffractomètre	Diffractomètre automatique 3 cercles construit au laboratoire			Nonius CAD4
Radiation	Mo-K α (λ 0.71069)	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α
Monochromateur	graphite situé devant le compteur			graphite
Domaine angulaire (deg)	4 < 2 θ < 46	3 < 2 θ < 44	4 < 2 θ < 46	3 < 2 θ < 50
Vitesse de balayage (deg min ⁻¹)	1.5	1.5	1.5	variable
Largeur de balayage (deg)	1.05 + 0.345tg θ	1.0 + 0.345tg θ	1.2 + 0.345tg θ	0.9 + 0.345tg θ
Reflections mesurées	2159	2641	2279	5706
Reflections utilisées	1797	1786	1762	3412
Critère	<i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)	<i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)	<i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)	<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)
Affinement	matrice complète	blocs	matrice complète	matrice complète
Nombre de variables	310	323	229	449
$R = \sum (F_0 - F_c) / \sum F_0$	0.0617	0.0705	0.0521	0.0268
$R_w = \frac{\{\sum w(F_0 - F_c)^2\}^{1/2}}{\sum w(F_0)^2}$	0.0556	0.0565	0.0406	0.0294
Schéma de pondération	$w = k / \sigma(F)^2$, <i>k</i> = 2.27	<i>k</i> = 0.99	<i>k</i> = 1.06	<i>w</i> = 1.0

rassemblées dans le Tableau 1. Les intensités de référence, mesurées toutes les 100 réflexions pour les composés I, II et III, et toutes les heures pour le dernier complexe, ne révèlent aucune variation significative. Les intensités mesurées sur le diffractomètre 3 cercles ont été corrigées des pertes de comptage lorsque le taux de comptage était supérieur à 7000 cps. Pour l'ensemble des composés, les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais pas de l'absorption.

Les trois premières structures ont été résolues à l'aide du programme SHELX 76 [8] sur PDP 11/23 pour les premières étapes du calcul, puis affinées sur GOULD CONCEPT 32/87. La chaîne de calcul CRYSTALS [9] adaptée sur un VAX 11/725 a été utilisée pour la structure du composé IV. Les facteurs de diffusion atomique proviennent des International Tables [10]; dans le cas du fer, ils ont été corrigés de la dispersion anormale.

Les positions des atomes de fer sont déduites de la fonction de Patterson. Des séries de Fourier successives révèlent l'environnement complet des atomes de fer.

(Continué sur la page 374)

TABLEAU 2

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES
ÉQUIVALENTS: $B_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$

(Les écarts types sont entre parenthèses et affectent le dernier chiffre significatif)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
<i>Composé I:</i>				
Fe(1)	0.1088(2)	0.10925(7)	0.1795(1)	3.13(5)
Fe(2)	0.8623(2)	0.14072(7)	0.2466(1)	3.08(5)
C(1)	0.992(1)	0.0616(5)	0.2744(8)	3.4(4)
C(2)	1.155(1)	0.0729(5)	0.3416(8)	3.2(3)
C(3)	1.065(1)	0.1897(5)	0.2484(7)	2.6(3)
C(4)	1.064(1)	0.1800(5)	0.3586(8)	3.3(3)
C	1.156(1)	0.1282(5)	0.4077(9)	3.5(4)
O	1.2419(9)	0.1284(4)	0.4990(6)	4.9(3)
C(32)	1.283(1)	0.0282(6)	0.377(1)	4.6(4)
C(34)	1.037(1)	0.2274(5)	0.4349(9)	4.4(4)
N(1)	0.933(1)	0.0054(4)	0.2621(7)	3.9(3)
C(111)	0.807(1)	-0.0113(6)	0.170(1)	5.2(5)
C(112)	0.638(2)	-0.0171(8)	0.186(1)	7.7(6)
C(121)	0.954(1)	-0.0377(5)	0.3512(8)	4.2(4)
C(122)	1.009(2)	-0.0990(6)	0.327(1)	7.4(6)
N(3)	1.077(1)	0.2449(4)	0.2110(7)	3.1(3)
C(311)	1.006(1)	0.2602(6)	0.0983(9)	4.9(4)
C(312)	1.127(2)	0.2701(8)	0.031(1)	7.3(6)
C(321)	1.183(1)	0.2912(5)	0.268(1)	4.5(4)
C(322)	1.106(2)	0.3519(6)	0.273(1)	6.9(5)
C(11)	1.027(1)	0.1303(5)	0.042(1)	4.6(4)
O(11)	0.982(1)	0.1370(4)	-0.0477(7)	6.6(3)
C(12)	1.304(2)	0.1396(6)	0.2075(9)	4.9(4)
O(12)	1.428(1)	0.1619(5)	0.2280(9)	7.9(4)
C(13)	1.148(1)	0.0394(6)	0.1315(9)	3.9(4)
O(13)	1.179(1)	-0.0076(4)	0.0984(7)	6.2(3)
C(21)	0.776(1)	0.1132(6)	0.3472(9)	4.1(4)
O(21)	0.724(1)	0.0905(4)	0.4125(7)	5.8(3)
C(22)	0.761(1)	0.2110(7)	0.2344(9)	4.2(4)
O(22)	0.696(1)	0.2570(5)	0.2281(8)	6.2(3)
C(23)	0.724(1)	0.1201(5)	0.126(1)	3.6(4)
O(23)	0.628(1)	0.1115(5)	0.0476(7)	6.3(3)
<i>Composé II:</i>				
Fe(1)	0.1123(1)	0.5067(1)	0.6427(1)	3.50(5)
Fe(2)	0.1252(1)	0.6209(1)	0.5568(1)	3.36(4)
Fe(3)	0.2475(1)	0.5280(1)	0.6778(1)	3.78(5)
C(1)	0.1565(7)	0.6204(8)	0.6733(7)	3.7(3)
C(2)	0.2236(7)	0.6495(7)	0.6329(7)	3.2(3)
C(3)	0.2486(8)	0.5960(7)	0.5723(6)	3.1(3)
C(4)	0.2023(6)	0.5213(7)	0.5679(7)	3.3(3)
C(53)	0.2646(8)	0.7293(9)	0.647(1)	5.8(5)
C(73)	0.2219(8)	0.4577(9)	0.5092(8)	4.9(4)
C(11)	0.0858(8)	0.410(1)	0.6072(8)	4.2(4)
O(11)	0.0687(6)	0.3470(6)	0.5862(6)	5.6(3)
C(12)	0.0351(9)	0.4983(9)	0.7106(9)	4.9(4)
O(12)	-0.0137(7)	0.4873(8)	0.7490(8)	7.3(4)
C(21)	0.083(1)	0.718(1)	0.5517(8)	5.3(5)
O(21)	0.0512(8)	0.7804(7)	0.5454(7)	8.0(4)
C(22)	0.1214(9)	0.6160(9)	0.4590(8)	4.3(4)
O(22)	0.1180(7)	0.6128(7)	0.3961(6)	6.4(3)
C(31)	0.324(1)	0.4585(9)	0.6606(8)	4.6(4)

(à suivre)

TABLEAU 2 (suite)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
O(31)	0.3697(7)	0.4088(6)	0.6475(8)	7.3(4)
C(32)	0.295(1)	0.5578(9)	0.760(1)	5.1(5)
O(32)	0.3289(8)	0.5783(9)	0.8128(7)	8.4(4)
C(112)	0.0333(9)	0.5641(8)	0.5745(7)	3.6(4)
O(112)	-0.0327(6)	0.5590(6)	0.5623(6)	5.1(3)
C(113)	0.1829(9)	0.448(1)	0.718(1)	5.4(5)
O(113)	0.1768(7)	0.3947(7)	0.7604(7)	7.4(4)
N(1)	0.1264(7)	0.6689(8)	0.7326(6)	6.6(4)
C(121)	0.092(1)	0.748(1)	0.725(2)	6.4(8)
C(122)	0.005(1)	0.739(2)	0.728(2)	6.3(10)
C(131)	0.114(2)	0.620(1)	0.800(1)	6.4(7)
C(132)	0.135(2)	0.669(2)	0.8671(7)	5.2(8)
C(111)	0.172(2)	0.699(2)	0.794(1)	5.4(7)
C(112)	0.159(2)	0.645(2)	0.861(1)	7.8(13)
C(141)	0.0414(8)	0.677(1)	0.733(2)	4.8(6)
C(142)	0.019(1)	0.763(2)	0.749(2)	6.2(10)
N(2)	0.3113(7)	0.6139(7)	0.5256(6)	5.1(4)
C(221)	0.309(2)	0.618(2)	0.4452(8)	8.3(9)
C(222)	0.307(2)	0.706(2)	0.421(2)	7.7(12)
C(231)	0.381(1)	0.627(2)	0.571(2)	8.3(10)
C(232)	0.444(1)	0.570(3)	0.548(3)	9.2(14)
C(211)	0.382(1)	0.568(1)	0.517(1)	5.1(6)
C(212)	0.442(1)	0.600(2)	0.569(2)	6.5(9)
C(241)	0.302(2)	0.697(1)	0.497(1)	5.6(7)
C(242)	0.342(2)	0.704(2)	0.423(1)	7.0(11)
<i>Composé III:</i>				
Fe(1)	0.2194(1)	0.20885(9)	0.4367(1)	4.34(4)
Fe(2)	0.1910(1)	0.31510(9)	0.1706(1)	3.80(4)
C(1)	0.4189(9)	0.2748(5)	0.1517(7)	3.6(2)
C(2)	0.3532(9)	0.3122(6)	0.3040(9)	4.1(2)
C(3)	0.414(1)	0.4000(7)	0.369(1)	5.5(3)
N	0.5670(8)	0.2373(5)	0.0593(8)	4.2(2)
C(4)	0.715(1)	0.2194(7)	0.123(1)	5.8(3)
C(5)	0.774(1)	0.1040(9)	0.155(1)	8.3(4)
C(6)	0.589(1)	0.2126(7)	-0.1100(9)	5.2(3)
C(7)	0.617(2)	0.3079(8)	-0.222(1)	8.2(4)
C(11)	0.277(1)	0.1169(7)	0.2705(9)	4.9(3)
O(11)	0.3136(9)	0.0470(5)	0.1872(7)	6.9(2)
C(12)	0.378(1)	0.1480(7)	0.534(1)	6.3(4)
O(12)	0.484(1)	0.1097(6)	0.5922(9)	9.3(3)
C(13)	0.120(1)	0.3182(8)	0.571(1)	6.2(3)
O(13)	0.054(1)	0.3856(6)	0.6568(8)	8.9(3)
C(14)	0.055(1)	0.1422(7)	0.532(1)	7.0(4)
O(14)	-0.051(1)	0.1014(7)	0.598(1)	12.4(4)
C(21)	0.1509(9)	0.2423(7)	0.019(1)	4.7(3)
O(21)	0.1373(8)	0.1962(6)	-0.0835(7)	7.1(3)
C(22)	0.201(1)	0.4383(7)	0.068(1)	5.2(3)
O(22)	0.2100(9)	0.5176(6)	-0.0010(9)	8.3(3)
C(23)	-0.018(1)	0.3578(7)	0.287(1)	5.3(3)
O(23)	-0.1523(8)	0.3850(6)	0.3585(8)	7.1(2)
<i>Composé IV:</i>				
Fe(1)	0.15548(4)	0.12974(3)	0.18900(3)	2.64(1)
Fe(2)	0.35640(4)	0.07931(3)	0.16816(4)	3.14(1)
Fe(3)	0.32082(4)	0.13467(3)	0.33258(3)	2.87(1)

(à suivre)

TABLEAU 2 (suite)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
C(11)	0.1535(3)	0.2379(2)	0.1556(3)	3.8(1)
O(11)	0.1487(3)	0.3088(2)	0.1375(2)	6.2(1)
C(12)	0.0458(3)	0.1073(2)	0.0866(3)	3.8(1)
O(12)	-0.0265(3)	0.0970(2)	0.0200(2)	6.4(1)
C(21)	0.2643(3)	0.0671(3)	0.0495(3)	4.6(1)
O(21)	0.2215(3)	0.0595(2)	-0.0312(2)	5.7(1)
C(22)	0.4872(3)	0.0410(3)	0.1413(3)	4.5(1)
O(22)	0.5704(3)	0.0203(3)	0.1215(3)	7.7(1)
C(23)	0.3851(4)	0.1848(3)	0.1395(3)	4.9(1)
O(23)	0.4069(3)	0.2528(2)	0.1198(3)	7.5(1)
C(31)	0.3304(3)	0.0974(2)	0.4546(3)	3.9(1)
O(31)	0.3332(3)	0.0698(2)	0.5306(2)	6.3(1)
C(32)	0.3612(3)	0.2448(3)	0.3519(3)	4.5(1)
O(32)	0.3893(3)	0.3138(2)	0.3646(3)	7.8(1)
C(33)	0.4702(3)	0.1159(3)	0.3290(3)	4.1(1)
O(33)	0.5686(2)	0.1164(2)	0.3486(2)	5.8(1)
C(1)	0.1578(3)	0.1665(2)	0.3294(2)	2.89(8)
C(2)	0.0805(3)	0.0973(2)	0.3097(2)	2.80(8)
C(3)	0.1276(3)	0.0211(2)	0.2766(2)	2.64(8)
C(4)	0.2446(3)	0.0306(2)	0.2734(2)	2.55(8)
C(41)	0.1222(3)	0.2500(2)	0.3673(3)	4.0(1)
C(42)	0.0543(3)	-0.0578(2)	0.2582(3)	3.7(1)
N(4)	0.3116(2)	-0.0310(2)	0.2316(2)	2.75(7)
C(411)	0.2497(3)	-0.0953(2)	0.1605(3)	3.33(9)
C(412)	0.3212(4)	-0.1358(3)	0.0956(3)	5.2(1)
C(421)	0.4024(3)	-0.0737(2)	0.3069(3)	3.38(9)
C(422)	0.3568(4)	-0.1301(3)	0.3770(3)	4.8(1)
N(2)	-0.0324(2)	0.1025(2)	0.3240(2)	3.57(8)
C(221)	-0.1301(3)	0.0880(3)	0.2442(3)	4.4(1)
C(222)	-0.1889(4)	0.1672(4)	0.2028(4)	6.8(2)
C(211)	-0.0507(4)	0.1118(4)	0.4221(4)	6.8(2)
C(212)	-0.1352(8)	0.0707(9)	0.4552(7)	7.9(4)
C(213)	-0.1309(8)	0.1602(8)	0.4563(7)	7.2(4)

Pour les composés I et III, les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été calculées a priori et introduites dans l'affinement en position fixe [$d(C-H)$ 0.95 Å; $H-C-H$ 109.5°]; ils ont été affectés d'un facteur de température général. Compte tenu d'un problème de désordre des groupes éthyle, les atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte dans la deuxième structure. Les atomes d'hydrogène du complexe IV ont été localisés sur des séries de Fourier différence; leurs positions atomiques ont été affinées mais les facteurs de température ont été maintenus fixes. En fin d'affinement les rapports des variations des paramètres sur les écarts types sont tous inférieurs à 0.1. Les paramètres importants concernant ces affinements sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les coordonnées atomiques, ainsi que les valeurs des facteurs d'agitation thermique équivalents sont rassemblées dans le Tableau 2.

Discussion

Composé I. La structure moléculaire de ce complexe ainsi que la numérotation des atomes sont représentées sur la Fig. 1.

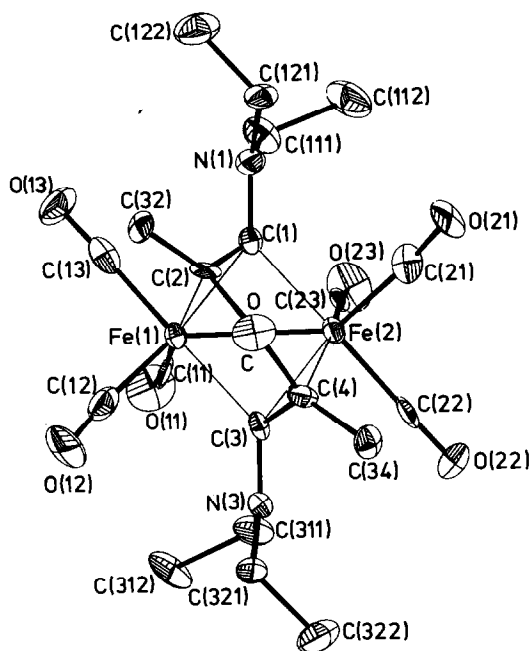


Fig. 1. Vue ORTEP du complexe I avec la numérotation des atomes. Les éllipsoïdes représentent 30% de probabilité.

La distance fer–fer, 2,587(4) Å (Tableau 3), révèle une liaison métal–métal. Les atomes de fer sont en outre reliés par un ligand qui résulte de la fixation symétrique de deux molécules d'aminoalcyne sur une molécule de monoxyde de carbone; les deux alcynes (substituées en méthyl d'un côté et en diéthylamine de l'autre) se lient à CO qui devient une fonction cétone, par l'atome de carbone portant le groupe méthyle. La Figure 1 fait ressortir l'existence d'un pseudo axe de symétrie orienté le long de la liaison cétone, ce qui subdivise la molécule en deux moitiés [$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}$].

La fixation de ce ligand pentadiénone sur les deux atomes de fer se fait par les atomes de carbone des deux liaisons multiples carbone–carbone. De l'examen des distances C(1)–C(2), 1,48(1) Å, et C(3)–C(4), 1,44(1) Å, il apparaît que ces deux liaisons primitivement triples se sont transformées en des liaisons de multiplicité comprise entre 1 et 2. Ces liaisons C(1)–C(2) et C(3)–C(4) sont attachées respectivement sur Fe(1) et Fe(2) par coordination π de façon dissymétrique puisque Fe(1)–C(1) 2,07(1) Å, Fe(1)–C(2) 2,19(1) Å, Fe(2)–C(3) 2,08(1) Å, Fe(2)–C(4) 2,15(1) Å. Cette dissymétrie a aussi été observée dans un complexe du même type [$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_5\text{O}(\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_2\text{SiMe}_3)_2\}$] [5]; elle peut être reliée à la présence d'un substituant riche en électrons tel que $\text{C}\equiv\text{C}$ pour ce composé, ou le groupement amine dans le composé décrit ici. Effectivement le doublet de l'azote est engagé dans la liaison N–C comme le montrent non seulement les distances N–C, 1,35(1) Å, typiques de doubles liaisons partielles [11,12], mais aussi la somme des angles autour des atomes d'azote (357,9(8)° autour de N(1) et 359,2(9)° autour de N(3)). Les quatre atomes C, C(1), C(2), C(32) sont presque dans le même plan (Tableau 4); le

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) POUR $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (I)

(Les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

Fe(2)–Fe(1)	2.587(4)		
Fe(1)–C(11)	1.80(1)	Fe(2)–C(21)	1.76(1)
Fe(1)–C(12)	1.77(1)	Fe(2)–C(22)	1.78(1)
Fe(1)–C(13)	1.74(1)	Fe(2)–C(23)	1.77(1)
Fe(1)–C(2)	2.18(1)	Fe(2)–C(1)	2.07(1)
Fe(1)–C(1)	2.06(1)	Fe(2)–C(3)	2.06(1)
Fe(1)–C(3)	2.08(1)	Fe(2)–C(4)	2.15(1)
C(2)–C(32)	1.47(2)	N(1)–C(121)	1.45(1)
C(2)–C(1)	1.47(1)	N(1)–C(111)	1.47(1)
C(2)–C	1.50(2)	C(111)–C(112)	1.53(2)
C(1)–N(1)	1.35(1)	C(121)–C(122)	1.52(2)
C(3)–N(3)	1.34(1)	N(3)–C(311)	1.44(1)
C(3)–C(4)	1.44(1)	N(3)–C(321)	1.47(1)
C(4)–C	1.45(1)	C(311)–C(312)	1.53(2)
C(4)–C(34)	1.50(2)	C(321)–C(322)	1.51(2)
C–O	1.23(1)		
C–C(4)	1.45(1)		
C–C(2)	1.50(2)		
C(11)–O(11)	1.13(2)	C(21)–O(21)	1.16(2)
C(12)–O(12)	1.15(2)	C(22)–O(22)	1.16(2)
C(13)–O(13)	1.19(2)	C(23)–O(23)	1.15(1)
C(13)–Fe(1)–C(12)	98.8(6)	C(21)–Fe(2)–C(23)	104.0(5)
C(13)–Fe(1)–C(11)	87.0(5)	C(21)–Fe(2)–C(22)	94.7(6)
C(13)–Fe(1)–C(3)	175.6(5)	C(21)–Fe(2)–C(1)	83.5(5)
C(12)–Fe(1)–C(11)	102.7(6)	C(23)–Fe(2)–C(22)	86.7(5)
C(12)–Fe(1)–C(3)	81.3(5)	C(23)–Fe(2)–C(1)	98.5(5)
C(11)–Fe(1)–C(3)	97.3(5)	C(22)–Fe(2)–C(1)	174.8(5)
C(32)–C(2)–C(1)	126.5(9)	O–C–C(4)	123.1(1)
C(32)–C(2)–C	118.9(9)	O–C–C(2)	117.8(9)
C(1)–C(2)–C	110.2(9)	C(4)–C–C(2)	118.8(9)
N(1)–C(1)–C(2)	120.5(9)		
N(3)–C(3)–C(4)	121.1(9)	C(3)–N(3)–C(321)	124.6(8)
C(3)–C(4)–C(34)	125.5(9)	C(3)–N(3)–C(311)	121.2(8)
C–C(4)–C(34)	115.6(9)	C(121)–N(3)–C(311)	113.2(9)
C–C(4)–C(3)	114.4(9)		
N(1)–C(111)–C(112)	115.(1)	C(1)–N(1)–C(111)	121.5(9)
N(1)–C(121)–C(122)	115.(1)	C(1)–N(1)–C(121)	123.1(8)
N(3)–C(311)–C(312)	117.(1)	C(111)–N(1)–C(121)	113.3(9)
N(3)–C(321)–C(322)	114.(1)		
O(11)–C(11)–Fe(1)	172.(1)	O(21)–C(21)–Fe(2)	174.(1)
O(12)–C(12)–Fe(1)	177.(1)	O(22)–C(22)–Fe(2)	179.(1)
O(13)–C(13)–Fe(1)	178.(1)	O(23)–C(23)–Fe(2)	174.(1)

plus écarté est C(2) situé à 0.13 Å du plan moyen. De même les quatre atomes C(1), N(1), C(111), C(121) sont dans le même plan; la plus forte déviation par rapport au plan étant 0.09 Å. L'angle entre ces deux plans moyens est égal à 55.3°. De ce fait la

TABLEAU 4

EQUATIONS DES PLANS MOYENS ET DISTANCES (Å) DES ATOMES À CES PLANS.

(x, y, z sont en coordonnées fractionnaires)

<i>Composé I</i>			
Plan 1: C, C(1), C(2), C(32)			
$4.8535x + 9.50637y - 10.6650z = 2.521$			
C(1)	-0.045	C	-0.040
C(2)	0.133	C(32)	-0.048
Plan 2: C(1), N(1), C(111), C(121)			
$-7.3697x + 8.49632y + 7.1924z = -4.851$			
C(1)	-0.09	N(1)	0.034
C(111)	0.028	C(121)	0.028
Plan 3: C, C(3), C(4), C(34)			
$7.6364x + 9.4683y - 0.7617z = 9.734$			
C(3)	0.047	C	0.042
C(4)	-0.134	C(34)	0.046
Plan 4: C(3), N(3), C(311), C(321)			
$-7.6806x + 7.7022y + 6.6032z = -5.055$			
C(3)	-0.022	N(3)	0.058
C(311)	-0.018	C(321)	-0.019
Plan 5: N(1), C(1), C(111), C(121), N(3), C(3), C(311), C(321)			
$-7.6812x + 6.9323y + 7.0487z = -5.168$			
N(1)	-0.110	N(3)	0.077
C(1)	-0.094	C(3)	0.055
C(111)	0.087	C(311)	-0.062
C(121)	0.057	C(321)	-0.011
Plan 6: Fe(1), Fe(2), C(1)			
$3.5589x + 8.9678y + 8.8691z = 6.518$			
Plan 7: Fe(1), Fe(2), C(3)			
$1.8599x - 8.0788y + 10.6217z = 3.086$			
Angles entre plans (°)			
1-2	55.3	3-4	53.6
5-6	88.2	5-7	90.1
6-7	133.2		
<i>Composé III</i>			
Plan 1: C(1), C(2), N, Fe(2)			
$1.918x + 12.1947y - 2.0687z = 3.853$			
C(1)	-0.012	N	0.006
C(2)	0.003	Fe(2)	0.003
Plan 2: C(1), N, C(4), C(6)			
$-2.1758x - 12.4093y + 1.5342z = -4.088$			
C(1)	0.000	C(4)	0.000
N	0.001	C(6)	0.000
Plan 3: C(1), C(2), N, Fe(2), C(4), C(6)			
$2.1012x + 12.3320y - 1.7326z = 4.020$			
C(1)	-0.014	Fe(2)	-0.029
C(2)	0.045	C(4)	-0.026
N	-0.005	C(6)	0.030

(à suivre)

TABLEAU 4 (suite)

Plan 4: C(1), C(2), C(3)			
$-5.5469x + 6.9052y - 4.0927z = -1.047$			
Angle entre plans (°)			
2-4		56.0	
Angle de torsion (°) N, C(1), C(2), C(3)			
		51.9	
<i>Composé IV</i>			
Plan 1: C(1), C(2), C(3), C(4)			
$-0.8581x + 4.7665y - 12.7330z = -3.54$			
C(1)	0.005	C(3)	0.009
C(2)	-0.009	C(4)	-0.005
Plan 2: C(1), C(2), C(3), C(4), N(2), N(4)			
$1.2908x - 4.9956y + 12.5175z = 3.509$			
C(1)	-0.015	C(4)	0.075
C(2)	-0.014	N(2)	-0.006
C(3)	0.012	N(4)	-0.053
Plan 3: C(1), C(2), C(3), C(4), N(2), N(4), Fe(3)			
$-0.5043x + 6.2068y - 12.3773z = -3.298$			
C(1)	0.175	N(2)	-0.061
C(2)	0.027	N(4)	0.082
C(3)	-0.059	Fe(3)	-0.145
C(4)	-0.019		
Plan 4: C(2), N(2), C(221), C(211)			
$-0.0614x + 15.5599y - 2.0264z = 0.895$			
C(2)	-0.015	C(221)	-0.014
N(2)	0.043	C(211)	-0.014
Angle entre plans (°)			
1-4		63.8	

recouvrement des orbitales formant le nuage π n'est pas parfait. Deux effets jouent pour distordre le recouvrement π : la coordination dissymétrique du groupe C(1)–C(2) sur Fe(1) et Fe(2), l'encombrement stérique du groupe méthyl C(32) et du groupe CH₂ (C(121)) qui ne seraient qu'à 2.4 Å si la délocalisation était totale et parfaite, c'est à dire l'ensemble des atomes C, C(2), C(32), C(1), N(1), C(121), C(111) coplanaires. En effet, dans le complexe III discuté plus loin, où le plan amine contient les deux atomes de carbone doublement liés, l'angle de torsion N–C(1)–C(2)–C(3) est 51.9°, alors que dans le composé I, les angles de torsion équivalents ne sont que 17.9 et 15.8°. Ceci contraint les groupes amine à tourner autour des axes CN.

Les atomes de carbone C(1) et C(3) sont liés en outre respectivement aux atomes Fe(2) et Fe(1) et forment deux ponts entre ces atomes. Contrairement aux autres complexes de ce type, ces ponts sont ici parfaitement symétriques Fe(1)–C(1) 2.07(1) Å, Fe(2)–C(1) 2.07(1) Å, et Fe(1)–C(3) 2.08(1) Å, Fe(2)–C(3) 2.06(1) Å. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des complexes μ -alkylidéniques du fer [23]. Sans doute ceci est encore dû au fort afflux d'électrons apporté par les groupes diéthylamine.

On observe, comme dans les autres complexes de ce type que les liaisons C(1)–N(1) et C(3)–N(3) sont perpendiculaires à la liaison métal–métal (91.8 et

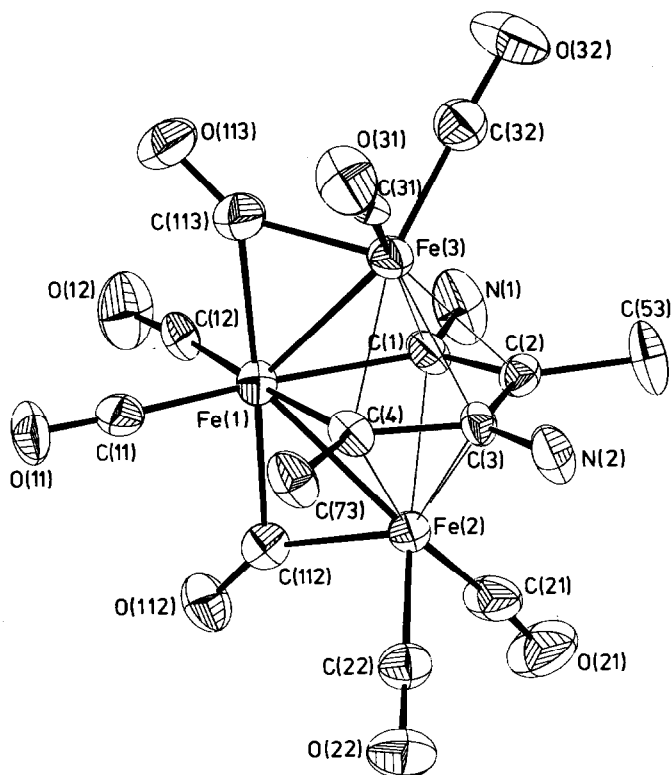


Fig. 2. Vue ORTEP du complexe II avec la numérotation des atomes. Les groupes éthyle ont été omis pour la clarté de la figure. Les éllipsoïdes représentent 36% de probabilité.

91.2°). Cette disposition est générale pour l'ensemble des complexes du type μ -alkylidène ou μ -vinylidène. De plus, dans le complexe I, le plan contenant les deux groupes amine est perpendiculaire à la direction Fe–Fe, au contraire du composé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ où les plans des groupes amine contiennent la liaison Fe–Fe [13].

La géométrie de ce complexe peut être comparée à celle observée dans le complexe di- μ -carbène du ruthénium $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CHCH}_3)\{\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ [14] dans lequel les groupements méthylcarbène et diméthylcarbène sont coplanaires et perpendiculaires au plan Ru–C–Ru. Toutefois les deux ponts carbène du complexe du ruthénium sont coplanaires alors que dans le composé I ils forment un angle de 134°; l'existence de la fonction cétone, en reliant comme une anse de panier les deux groupes éthène, tire ces ponts l'un vers l'autre autour de l'axe Fe(1)–Fe(2).

Composé II. La structure représentée Fig. 2 montre qu'il s'agit d'un complexe trinucéaire du fer contenant un motif ferracyclopentadiène dont chaque face est coordonnée par liaison π sur un atome de fer. Le point important est de noter que le cycle résulte du couplage dissymétrique (tête–bêche) de l'aminoalcyne de départ alors que le composé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}]$ renferme un ferracyclopentadiène à couplage symétrique (tête–bêche).

Les groupements éthyle présentent un phénomène de désordre. Le Schéma 1 montre la distribution statistique des atomes qui semble le mieux correspondre à la

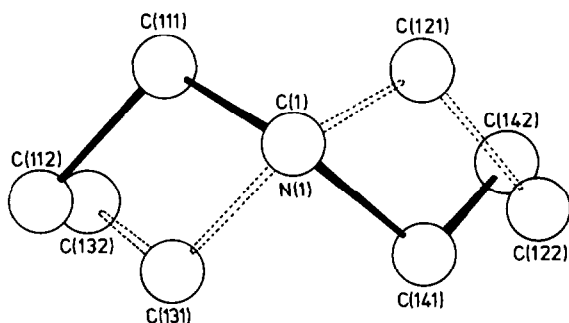


SCHÉMA 1. Distribution statistique des groupes éthyle dans le composé II.

carte de densité électronique: chaque atome se distribue statistiquement sur deux sites qui se correspondent par un pseudo miroir contenant la liaison C(cycle)-N. Ces modèles ont été affinés en utilisant des contraintes pour maintenir une structure chimiquement raisonnable. (N-C 1.45(1) Å; C-C (1.50(1) Å; C-C-C 109.0(1)°)

Le premier composé de ce type a été isolé par Hübel et Braye à partir de l'action du diphenylacétylène sur $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ [15] et sa structure résolue en 1964 [7]. Depuis cette date, et bien que des complexes de ce type aient été signalés avec d'autres acétyléniques et d'autres métaux carbonyles [16], il n'y a à notre connaissance que peu d'exemples de cette structure [17] dont les caractéristiques électroniques méritent une discussion. En effet, si on applique à ce complexe la règle des 18 électrons, on arrive certes à 18 électrons pour Fe(1) le fer du cycle ferracyclopentadiène, mais seulement à 16 électrons pour Fe(2) et Fe(3). Ce complexe apparaîtrait donc comme déficient en électrons; il devrait être réactif, ce qui ne semble pas le cas. La règle des 18 électrons ne s'applique pas à ce complexe, il est plus logique, en fait, de considérer ce composé comme un polyhédre et de lui appliquer la théorie de Wade (Polyhedral Skeletal Electron Pair) [18]. Doit-on considérer la liaison C-N comme une simple ou une double liaison. L'existence du désordre des groupements éthyle empêche toute discussion sur une possible délocalisation du doublet de l'azote comme nous l'avons observée dans le composé précédent. Toutefois, et malgré l'imprécision des résultats, les valeurs des liaisons C-N, 1.43(2) et 1.40(2) Å sont plus proches d'une simple liaison (1.47 Å) que d'une double (1.28 Å). Si on admet une simple liaison, on arrive pour notre complexe à 8 paires de squelette et la théorie prédit alors une bipyramide pentagonale. Dans le cas d'une double liaison C=N, on compterait 7 paires de squelette, et on devrait observer une géométrie correspondant à un octaédre chapeauté. On trouve un complexe closo de forme bipyramide pentagonale. Ainsi la théorie PSEP permet de confirmer le caractère de simple liaison des liaisons C-N et d'expliquer le manque de réactivité de ce complexe.

Le Tableau 5 regroupe les distances et les angles pour le groupement $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{C}_4$ observés dans notre composé.

Composé III. La structure moléculaire ainsi que la numérotation des atomes apparaissent sur la Fig. 3. Ce composé dinucléaire peut être considéré comme un dérivé de substitution de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ contenant deux atomes carbéniques, l'un terminal C(1) et l'autre pontant C(2).

TABLEAU 5

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) POUR $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{-}\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_2]$ (II)

Fe(1)–Fe(2)	2.437(3)	Fe(1)–Fe(3)	2.430(3)
Fe(1)–C(11)	1.77(2)	Fe(2)–C(21)	1.75(2)
Fe(1)–C(12)	1.81(2)	Fe(2)–C(22)	1.76(1)
Fe(1)–C(112)	2.06(1)	Fe(2)–C(112)	1.86(1)
Fe(1)–C(113)	2.05(2)	Fe(3)–C(31)	1.77(2)
Fe(1)–C(1)	2.09(1)	Fe(3)–C(32)	1.76(2)
Fe(1)–C(4)	2.06(1)	Fe(3)–C(113)	1.86(2)
Fe(2)–C(1)	2.16(1)	Fe(3)–C(1)	2.18(1)
Fe(2)–C(2)	2.22(1)	Fe(3)–C(2)	2.19(1)
Fe(2)–C(3)	2.18(1)	Fe(3)–C(3)	2.20(1)
Fe(2)–C(4)	2.11(1)	Fe(3)–C(4)	2.12(1)
C(11)–O(11)	1.14(2)	C(21)–O(21)	1.17(2)
C(12)–O(12)	1.10(2)	C(22)–O(22)	1.13(2)
C(112)–O(112)	1.16(2)	C(31)–O(31)	1.15(2)
C(113)–O(113)	1.17(2)	C(32)–O(32)	1.16(2)
C(1)–C(2)	1.44(2)	C(2)–C(3)	1.46(2)
C(3)–C(4)	1.46(2)	C(1)–N(1)	1.43(2)
C(2)–C(53)	1.51(2)	C(3)–N(2)	1.40(2)
C(4)–C(73)	1.52(2)		
C(11)–Fe(1)–C(12)	89.2(7)	C(21)–Fe(2)–C(22)	88.5(7)
C(11)–Fe(1)–C(112)	91.6(6)	C(21)–Fe(2)–C(112)	96.6(7)
C(11)–Fe(1)–C(113)	88.2(7)	C(22)–Fe(2)–C(112)	96.6(6)
C(11)–Fe(1)–C(1)	171.7(6)	C(31)–Fe(3)–C(32)	88.8(7)
C(11)–Fe(1)–C(4)	93.6(6)	C(31)–Fe(3)–C(113)	93.3(7)
C(12)–Fe(1)–C(112)	87.3(6)	C(32)–Fe(3)–C(113)	98.6(7)
C(12)–Fe(1)–C(113)	87.5(7)		
C(12)–Fe(1)–C(1)	99.1(6)	Fe(1)–C(112)–Fe(2)	76.8(5)
C(12)–Fe(1)–C(4)	177.2(6)	Fe(1)–C(112)–O(112)	136(1)
C(112)–Fe(1)–C(113)	174.8(6)	Fe(2)–C(112)–O(112)	147(1)
C(112)–Fe(1)–C(1)	89.2(5)		
C(112)–Fe(1)–C(4)	93.1(5)	Fe(1)–C(113)–Fe(3)	76.8(6)
C(113)–Fe(1)–C(1)	91.8(6)	Fe(1)–C(113)–O(113)	137(1)
C(113)–Fe(1)–C(4)	92.2(6)	Fe(3)–C(113)–O(113)	146(1)
C(1)–Fe(1)–C(4)	78.1(5)		
Fe(1)–C(1)–C(2)	117.0(9)	Fe(1)–C(4)–C(3)	118.0(9)
Fe(1)–C(1)–N(1)	124.3(9)	Fe(1)–C(4)–C(73)	122.5(9)
C(2)–C(1)–N(1)	119(1)	C(3)–C(4)–C(73)	119(1)
C(1)–C(2)–C(3)	114(1)	C(4)–C(3)–C(2)	113(1)
C(1)–C(2)–C(53)	125(1)	C(4)–C(3)–N(2)	124(1)
C(3)–C(2)–C(53)	121(1)	C(2)–C(3)–N(2)	123(1)
Fe(1)–C(11)–O(11)	178(1)	Fe(2)–C(21)–O(21)	175(1)
Fe(1)–C(12)–O(12)	174(1)	Fe(2)–C(22)–O(22)	179(2)
Fe(3)–C(31)–O(31)	174(1)	Fe(3)–C(32)–O(32)	177(2)

Les atomes N, C(1), C(2), Fe(2), C(4), C(6) sont dans un même plan (Tableau 4), la plus grande déviation étant celle du carbone C(2) qui s'en écarte de 0.045 Å. La longueur C(1)–N, 1.327(9) Å (Tableau 6), est du même ordre de grandeur que la distance C=N, 1.30 Å, observée dans $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHMeC}(\text{Ph})\text{NMe}}]$ [19]. Ce caractère de double liaison est en accord avec le spectre infrarouge qui

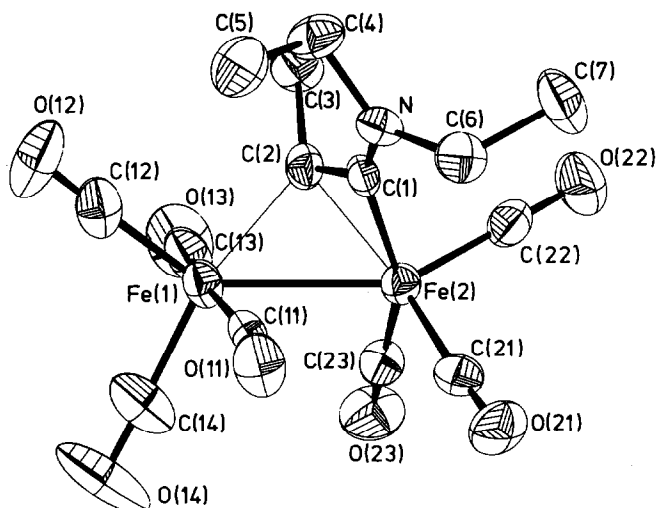


Fig. 3. Vue ORTEP du complexe III avec la numérotation des atomes. Les éllipsoïdes 30% de probabilité.

présente une bande intense à 1460 cm^{-1} . La distance $\text{Fe}(2)\text{-C}(2)$, $2.007(9)\text{ \AA}$, est nettement plus longue que la liaison $\text{Fe}(2)\text{-C}(1)$, $1.878(8)\text{ \AA}$. Cette dernière valeur peut se comparer aux distances Fe-C observées dans des complexes carbéniques tels que $[\text{Fe}(\text{=CCl}_2)(\text{TPP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{DMF}$, $1.83(3)\text{ \AA}$ [20], ou $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}(\text{Ph})\text{O})_2]$, 1.95 \AA [21].

La planéité N , $\text{C}(1)$, $\text{C}(2)$, $\text{Fe}(2)$ et les très courtes distances $\text{N-C}(1)$ et $\text{C}(1)\text{-Fe}(2)$ suggère une délocalisation π importante le long de $\text{N-C}(1)\text{-Fe}(2)$. Cette situation n'est pas sans rappeler celle observée dans les carbènes de Fischer, avec toutefois dans le cas présent, l'atome de carbone carbénique lié à un autre carbone par une liaison multiple ($\text{C}(1)\text{-C}(2)$ 1.47 \AA).

L'atome de carbone $\text{C}(2)$ est en pont entre les atomes $\text{Fe}(1)$ et $\text{Fe}(2)$; ce pont $\text{Fe}(1)\text{-C}(2)\text{-Fe}(2)$ est parfaitement symétrique avec des distances Fe-C de $2.030(8)$ et $2.007(9)\text{ \AA}$; ces valeurs sont comparables à celles observées dans des complexes μ -alkylidéniques du fer: $1.986(3)\text{ \AA}$ dans $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CHMe})]$ [22], $1.97(1)\text{ \AA}$ dans $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}(\text{COOMe})_2(\text{CHMe}))]$ [23] ou 1.977 et 2.06 \AA dans $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_8))]$ [24]. Ainsi, le composé III peut être considéré comme contenant à la fois un carbène terminal et un carbène pontant. Ce mode d'accrochage d'un acétylénique sur deux centres métalliques est original.

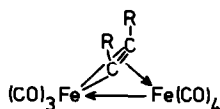
La formulation de ce complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\}]$ est analogue à celle donnée par Hübel et coll. [25] à $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{R}_2)]$ qui lui attribuait la structure (a) du Schéma 2. Le composé de Hübel était décrit comme instable et contenait un alcyne symétrique alors que notre composé qui contient un aminoalcyne a une bonne stabilité attribuée à l'azote.

La formule et la structure proposée par Hübel qui faisait intervenir une liaison dative $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}$ (a), avaient été mises en doute par Cotton qui préférait la possibilité de la structure (b). Toutefois cette structure devrait présenter une bande infrarouge correspondant au CO en pont, ce qui n'était pas le cas. Cotton en a donc conclu que le composé isolé par Hübel comportait un CO en moins et une double liaison métal-métal; il a d'ailleurs résolu la structure d'un tel complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{R}_2)]$

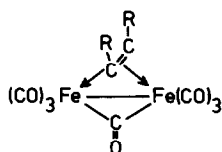
TABLEAU 6

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) POUR $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ (III)

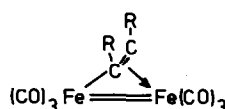
Fe(1)–Fe(2)	2.617(3)		
Fe(1)–C(12)	1.79(1)	N–C(6)	1.47(1)
Fe(1)–C(13)	1.82(1)	N–C(4)	1.47(1)
Fe(1)–C(14)	1.79(1)	C(4)–C(5)	1.50(1)
Fe(1)–C(2)	2.030(8)	C(6)–C(7)	1.53(1)
Fe(2)–C(21)	1.80(1)	C(11)–O(11)	1.14(1)
Fe(2)–C(22)	1.769(9)	C(12)–O(12)	1.15(1)
Fe(2)–C(23)	1.805(9)	C(13)–O(13)	1.14(1)
Fe(2)–C(1)	1.878(8)	C(14)–O(14)	1.14(1)
Fe(2)–C(2)	2.007(9)		
Fe(2)–C(11)	2.66(1)	C(21)–O(21)	1.14(1)
		C(22)–O(22)	1.15(1)
C(1)–N	1.327(9)	C(23)–O(23)	1.15(1)
C(1)–C(2)	1.369(9)		
C(2)–C(3)	1.54(1)		
C(14)–Fe(1)–C(11)	89.0(4)	N–C(1)–C(2)	137.8(8)
C(14)–Fe(1)–C(12)	102.2(5)	N–C(1)–Fe(2)	147.7(6)
C(14)–Fe(1)–C(13)	88.5(5)	C(2)–C(1)–Fe(2)	74.5(5)
C(14)–Fe(1)–C(2)	163.3(4)		
C(12)–Fe(1)–C(13)	99.4(5)	C(1)–C(2)–C(3)	122.9(7)
C(12)–Fe(1)–C(11)	96.7(4)	C(1)–N–C(6)	121.3(7)
C(12)–Fe(1)–C(2)	94.2(4)	C(1)–N–C(4)	120.9(7)
C(13)–Fe(1)–C(11)	163.9(4)	N–C(4)–C(5)	111.8(9)
C(13)–Fe(1)–C(2)	85.7(4)	N–C(6)–C(7)	111.9(8)
C(11)–Fe(1)–C(2)	92.3(4)		
		O(11)–C(11)–Fe(1)	168.5(8)
C(22)–Fe(2)–C(21)	99.9(4)	O(12)–C(12)–Fe(1)	177.9(9)
C(22)–Fe(2)–C(23)	93.9(4)	O(13)–C(13)–Fe(1)	178.(1)
C(22)–Fe(2)–C(1)	95.7(4)	O(14)–C(14)–Fe(1)	178.(1)
C(22)–Fe(2)–C(2)	100.7(4)		
C(22)–Fe(2)–C(11)	161.5(3)	O(21)–C(21)–Fe(2)	174.9(7)
C(21)–Fe(2)–C(23)	99.4(4)	O(22)–C(22)–Fe(2)	178.6(8)
C(21)–Fe(2)–C(1)	105.0(3)	O(23)–C(23)–Fe(2)	178.(1)
C(21)–Fe(2)–C(2)	141.8(3)		
C(21)–Fe(2)–C(11)	78.5(3)		
C(23)–Fe(2)–C(1)	151.8(4)		
C(23)–Fe(2)–C(2)	110.9(4)		
C(23)–Fe(2)–C(11)	104.6(4)		
C(1)–Fe(2)–C(2)	41.1(3)		
C(1)–Fe(2)–C(11)	67.4(3)		
C(2)–Fe(2)–C(11)	71.9(3)		
Fe(1)–Fe(2)–C(11)	40.7(2)		



(a)



(b)



(c)

SCHÉMA 2. Structures proposées pour $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{R}_2\text{C}_2)]$: (a) Hübel et coll. [25], (b) Cotton et coll. [26], (c) Structure du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{C}_2)]$ résolue par Cotton et coll. [26].

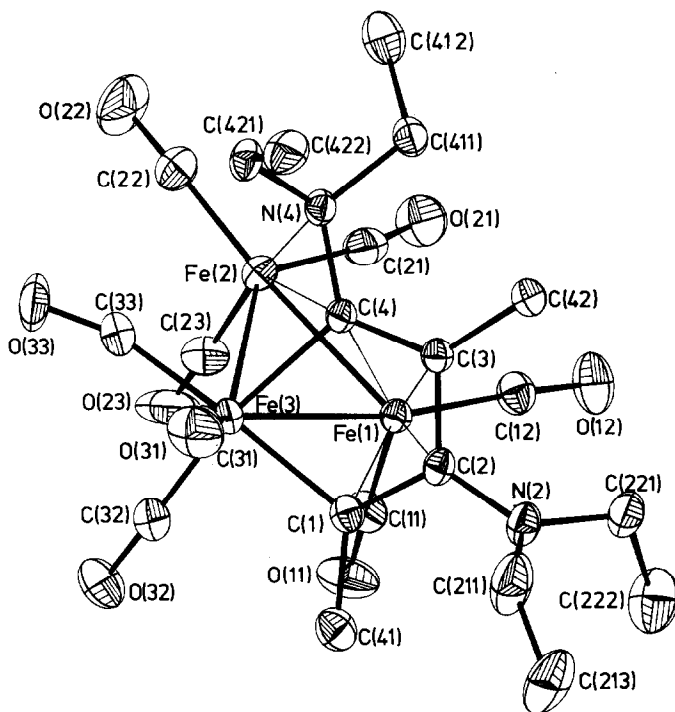


Fig. 4. Vue ORTEP du complexe IV avec la numérotation des atomes. Les ellipsoïdes représentent 30% de probabilité.

[26] qui présente une fixation symétrique de la triple liaison sur les deux atomes de fer (c). Considérant nos résultats, nous pensons que Hübel et coll. ont réellement observé le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{R}_2)]$ [25].

Un autre argument favorable à cette idée est fourni par l'étude de la réactivité. En effet, Hübel et coll. ont souligné que le complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{R}_2)]$ est une des étapes dans la formation de ferracyclopentadiène et de diferracycloheptadiène. Nous avons observé que notre composé, bien que plus stable, conserve une bonne réactivité et se combine avec un excès d'aminoalcyne pour donner un mélange dont les produits majoritaires sont d'une part le composé I décrit plus haut et comportant un ligand de type pentadiénone (30%) et d'autre part le complexe du fer où apparaît un cycle ferracyclopentadiène [1] (70%).

Composé IV. La structure moléculaire du complexe IV et la numérotation des atomes sont représentées sur la Fig. 4. L'existence de trois distances métal-métal, Fe(1)-Fe(2) 2.6042(7) Å, Fe(1)-Fe(3) 2.5064(7) Å, et Fe(2)-Fe(3) 2.5643(7) Å (Tableau 7), montre qu'il s'agit d'un cluster triangulaire du fer qui supporte un système diénique résultant du couplage dissymétrique (tête-bêche) du diéthylamino-1-propyne. Le mode de fixation du ligand fait intervenir à la fois les électrons π du groupe butadiène mais aussi l'un des atomes d'azote, l'autre atome d'azote restant libre.

Le butadiène est inclus dans un cycle contenant l'atome Fe(3) formant ainsi un ferracyclopentadiène comparable à celui observé dans le composé $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6-$

TABLEAU 7

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) POUR $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{-C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (IV)

(Les écarts standards entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

Fe(1)-Fe(2)	2.6042(7)	C(22)-O(22)	1.134(5)
Fe(1)-Fe(3)	2.5064(6)	C(23)-O(23)	1.148(5)
Fe(1)-C(11)	1.762(4)	C(32)-O(32)	1.141(5)
Fe(1)-C(12)	1.762(4)	C(33)-O(33)	1.153(4)
Fe(1)-C(1)	2.032(3)	C(1)-C(2)	1.418(5)
Fe(1)-C(2)	2.123(3)	C(1)-C(41)	1.509(5)
Fe(1)-C(3)	2.165(3)	C(2)-C(3)	1.439(5)
Fe(1)-C(4)	2.105(3)	C(2)-C(4)	2.370(4)
Fe(2)-Fe(3)	2.5643(7)	C(2)-N(2)	1.408(4)
Fe(2)-C(33)	2.437(4)	C(3)-C(4)	1.418(4)
Fe(2)-C(21)	1.796(4)	C(3)-C(42)	1.512(5)
Fe(2)-C(22)	1.787(4)	C(4)-N(4)	1.453(4)
Fe(2)-C(23)	1.758(4)	N(2)-C(221)	1.455(5)
Fe(2)-C(4)	2.308(3)	C(221)-C(222)	1.488(7)
Fe(2)-N(4)	2.067(3)	N(2)-C(211)	1.433(5)
Fe(3)-C(33)	1.822(4)	C(211)-C(212)	1.37(1)
Fe(3)-C(31)	1.777(4)	C(211)-C(213)	1.39(1)
Fe(3)-C(32)	1.804(4)	N(4)-C(411)	1.500(4)
Fe(3)-C(1)	2.006(3)	N(4)-C(421)	1.503(4)
Fe(3)-C(4)	1.971(3)	C(411)-C(412)	1.506(5)
C(11)-O(11)	1.144(5)	C(421)-C(422)	1.503(6)
C(12)-O(12)	1.142(4)	C(212)-C(213)	1.43(2)
C(21)-O(21)	1.140(5)		
C(12)-Fe(1)-C(11)	90.8(2)	C(2)-C(1)-Fe(3)	113.8(2)
C(22)-Fe(2)-C(21)	99.7(2)	C(41)-C(1)-Fe(3)	123.6(2)
C(23)-Fe(2)-C(21)	90.3(2)	C(41)-C(1)-C(2)	121.1(3)
C(23)-Fe(2)-C(22)	92.9(2)	C(3)-C(2)-C(1)	114.8(3)
C(4)-Fe(2)-C(21)	102.8(1)	N(2)-C(2)-C(1)	122.3(3)
C(4)-Fe(2)-C(22)	131.9(2)	N(2)-C(2)-C(3)	122.9(3)
C(4)-Fe(2)-C(23)	128.5(2)	C(4)-C(3)-C(2)	112.1(3)
C(4)-Fe(2)-C(21)	97.9(1)	C(42)-C(3)-C(2)	119.1(3)
N(4)-Fe(2)-C(22)	97.0(2)	C(42)-C(3)-C(4)	128.6(3)
N(4)-Fe(2)-C(23)	165.8(2)	Fe(3)-C(4)-Fe(2)	73.2(1)
N(4)-Fe(2)-C(4)	38.3(1)	C(3)-C(4)-Fe(1)	72.9(2)
N(32)-Fe(3)-C(31)	102.2(2)	C(3)-C(4)-Fe(3)	116.7(2)
C(33)-Fe(3)-C(31)	95.9(2)	N(4)-C(4)-Fe(2)	61.8(2)
C(33)-Fe(3)-C(32)	85.8(2)	N(4)-C(4)-Fe(3)	118.4(2)
C(1)-Fe(3)-C(31)	88.5(2)	N(4)-C(4)-C(3)	124.9(3)
C(1)-Fe(3)-C(32)	89.6(2)	C(221)-N(2)-C(2)	121.8(3)
C(1)-Fe(3)-C(33)	174.2(2)	C(211)-N(2)-C(2)	118.6(3)
C(4)-Fe(3)-C(31)	93.3(1)	C(211)-N(2)-C(221)	119.2(3)
C(4)-Fe(3)-C(32)	161.3(2)	C(222)-C(221)-N(2)	113.9(4)
C(4)-Fe(3)-C(33)	103.1(2)	C(212)-C(211)-N(2)	122.9(6)
C(4)-Fe(3)-C(1)	80.4(1)	C(213)-C(211)-N(2)	129.4(6)
O(11)-C(11)-Fe(1)	176.4(4)	C(4)-N(4)-Fe(2)	79.9(2)
O(12)-C(12)-Fe(1)	176.5(4)	C(411)-N(4)-Fe(2)	114.9(2)
O(21)-C(21)-Fe(2)	169.1(4)	C(411)-N(4)-C(4)	118.4(2)
O(22)-C(22)-Fe(2)	176.6(4)	C(421)-N(4)-Fe(2)	117.3(2)
O(23)-C(23)-Fe(2)	177.7(4)	C(421)-N(4)-C(4)	113.5(2)
O(31)-C(31)-Fe(3)	176.3(3)	C(421)-N(4)-C(411)	110.2(3)
O(32)-C(32)-Fe(3)	178.4(4)	C(412)-C(411)-N(4)	114.6(3)
O(33)-C(33)-Fe(3)	162.2(3)	C(422)-C(421)-N(4)	114.2(3)

TABLEAU 8

COMPARAISON DES DISTANCES (Å) ET DES ANGLES DE LIAISON (°) DU GROUPE [Fe₂C₄] DANS LE COMPOSE IV ET DANS [Fe₂(CO)₆{C₄(CH₃)₂(N(C₂H₅)₂)₂}]

Fe(3)–C(1)	2.5064(6)	2.506(2)
Fe(3)–C(1)	2.006(3)	2.033(10)
Fe(3)–C(4)	1.971(3)	2.000(10)
Fe(1)–C(1)	2.032(3)	2.052(10)
Fe(1)–C(2)	2.123(3)	2.236(10)
Fe(1)–C(3)	2.165(3)	2.268(10)
Fe(1)–C(4)	2.105(3)	2.110(9)
C(1)–C(2)	1.418(5)	1.415(13)
C(2)–C(3)	1.439(5)	1.457(12)
C(3)–C(4)	1.418(4)	1.441(14)
C(1)–Fe(3)–C(4)	80.4(1)	79.7(4)
Fe(3)–C(1)–C(2)	113.8(2)	115.9(6)
C(1)–C(2)–C(3)	114.8(3)	112.1(8)
C(2)–C(3)–C(4)	112.1(3)	114.3(8)
C(3)–C(4)–Fe(3)	116.7(2)	114.5(7)

{C₄(CH₃)₂(N(C₂H₅)₂)₂} [1] (Tableau 8) bien que le couplage des deux alcynes soit différent. L'ensemble des atomes Fe(3), C(1), C(2), C(3), C(4), N(4) constitue un plan, l'écart le plus important étant 0.18 Å (Tableau 4). Le métallacycle est lié par coordination π à l'atome Fe(1). L'atome de fer Fe(2) est relié au ligand par l'intermédiaire de l'atome N(4), mais aussi du carbone C(4). Il est intéressant de noter en effet que la distance Fe(2)–C(4), 2.31 Å, conduit à envisager une interaction entre ces deux atomes; en outre la distance Fe(2)–N(4), 2.07 Å, est plus longue que la valeur 1.99 Å observée pour une liaison σ , dans les complexes α -diimines du fer [27]. On pourrait donc conclure que le fragment C(4)–N(4) est fixé par liaison π au fer Fe(2). L'examen des angles dans le triangle Fe(2)–N(4)–C(4), Fe(2)–C(4)–N(4) 61.8° et Fe(2)–N(4)–C(4) 79.9°, semble favorable à cette hypothèse.

Le doublet de l'azote non lié, N(2), participe à la résonance du système diénique. En effet, l'examen de la distance C(2)–N(2), 1.410(4) Å, associé au fait que les atomes C(2), N(2), C(211), C(221) sont coplanaires, montre qu'il y a délocalisation du doublet vers le butadiène. Toutefois, compte tenu de l'angle dièdre entre ce plan et le plan du butadiène, 63.8°, cette délocalisation n'est que partielle. On retrouve une disposition analogue à celle observée dans le ferracyclopentadiène [Fe₂(CO)₆{C₄(CH₃)₂(N(C₂H₅)₂)₂}] [1]. L'un des groupes éthyle de l'azote N(2) présente un phénomène de désordre qui est représenté sur le Schéma 3; le carbone du méthyle et les atomes d'hydrogène se distribuent statistiquement sur deux familles de sites qui se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe N(2)–C(221). Les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur des séries de Fourier différence, ce qui a permis une meilleure visualisation de ce désordre.

L'examen de la structure fait ressortir l'existence de groupes carbonyle semi-pontants, C(33)–O(33)–Fe(2) et C(21)–O(21)–Fe(1). Cependant les distances Fe(2)–C(33) 2.437(4) Å, et Fe(1)–C(21) 2.731(4) Å, ainsi que les angles Fe(3)–C(33)–O(33) 162.2(4)°, et Fe(2)–C(21)–O(21) 169.2(4)°, suggèrent des inter-

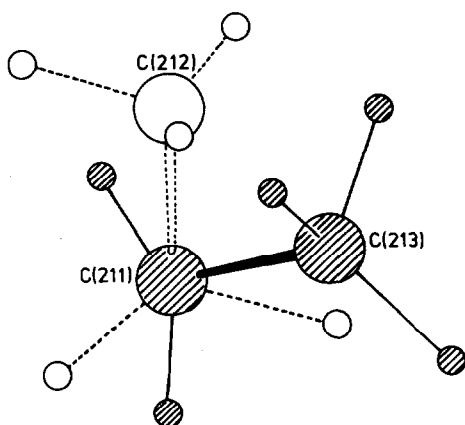


SCHÉMA 3. Distribution statistique du groupe méthyle et des hydrogènes d'un des groupements éthyle dans le composé IV.

actions de force différente. Ceci est confirmé par l'existence de deux bandes situées à 1900 et 1920 cm^{-1} sur le spectre infrarouge.

Discussion du couplage

Les observations concernant la réactivité du composé III, l'examen de sa structure, et celles des autres composés permettent d'imaginer des mécanismes qui expliquent les deux types de couplage observés pour le diéthylamino-1-propyne. Dans tous les cas, nous considérons le complexe III comme étant la première étape. Ceci est plausible du fait qu'il contient une seule molécule de ligand.

Couplage dissymétrique. On considère l'insertion d'une deuxième molécule d'ainoalcyne dans le carbène terminal qui conduirait au nouveau carbène (b) (Schéma 4). Les réactions des aminoalcyne sur des carbènes complexes du chrome

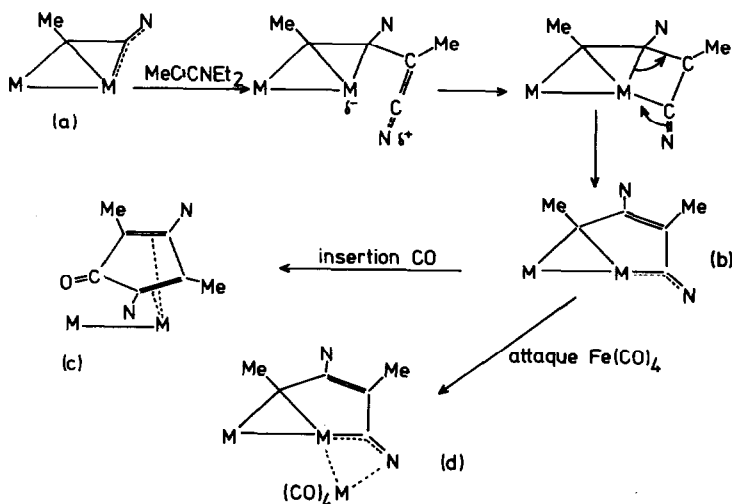


SCHÉMA 4. Couplage dissymétrique à partir du complexe III.

et du tungstène ont été étudiées en détail par Dötz et coll. [18,28]; ils ont montré que ces réactions sont stéréosélectives et procèdent par insertion de la triple liaison acétylénique dans la liaison carbène. En tenant compte de leurs observations, l'insertion conduit dans notre cas à une dimérisation dissymétrique (tête-bêche). Pour expliquer la formation de la cyclopentadiénone dans le complexe de ruthénium cité dans l'introduction [1], on peut ensuite envisager l'insertion d'un CO dans l'une des branches du pont alkyldène; en effet, les réactions d'insertion de CO dans des complexes μ -alkyldéniques du ruthénium, de l'osmium, du tungstène et du fer ont été récemment mises en évidence [29,30,31,32]. Un réarrangement conduirait à la fermeture du cycle.

La formation du complexe IV peut aussi s'expliquer à partir de (b): la délocalisation du doublet de l'azote vers le fer permet d'assimiler le groupe de trois atomes N-C-Fe à un système allylique. La fixation d'un fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (d), provenant de la rupture de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ sur ce système est donc possible; une perte de CO conduirait à une troisième liaison Fe-Fe. Ce mécanisme présente l'avantage d'expliquer la formation du cluster à trois fers et d'une seule interaction fer-azote observée dans le composé IV. Cette hypothèse est étayée par le fait que ce composé se forme à partir du complexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ comme nous l'avons signalé dans la partie expérimentale.

Couplage symétrique. L'attaque de la deuxième molécule d'alcyne (Schéma 5) conduirait à l'intermédiaire (b) après rupture de la liaison métal-métal. La symétrie

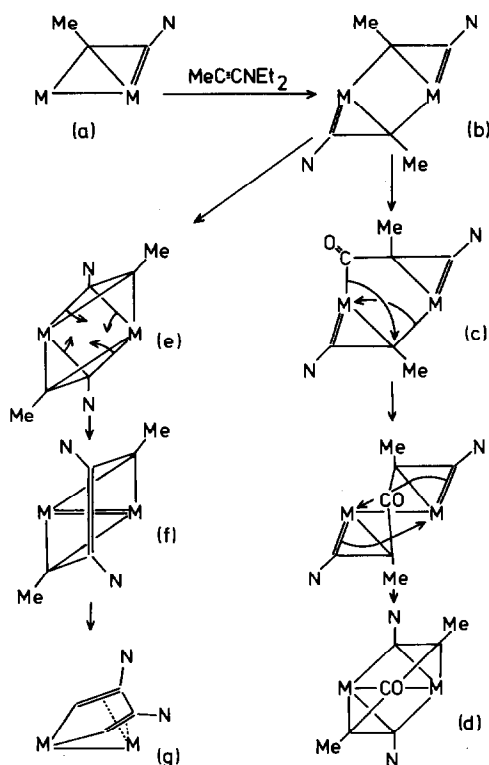


SCHÉMA 5. Couplage symétrique à partir du complexe III.

de cet intermédiaire permet un meilleur équilibrage des polarités. A partir de là deux chemins sont possibles: (a) L'insertion d'un CO (c) dans l'une des branches du pont μ -alkylidène, déjà discutée plus haut, conduit au diferracycloheptadiène (d). (b) Les deux carbènes terminaux se transforment en carbènes pontants (e); puis suit le couplage de ces deux carbènes (f). L'existence d'un couplage de deux groupements μ -alkylidènes a été mise en évidence par Knox et coll. dans le cas du complexe di- μ -carbène du ruthénium $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CHMe})(\text{CMe}_2)]$ [14] à partir duquel ils observent la formation de triméthyléthylène $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe}$. Le réarrangement de (f) conduirait au ferracyclopentadiène (g).

Il reste le cas du complexe II qui ne peut s'expliquer simplement à partir de III. Nous avons en effet considéré jusqu'ici comme première étape une fragmentation du cluster conduisant à un composé dinucléaire qui peut ensuite par recondensation donner le cluster IV. En se référant aux travaux de Blount et coll., le complexe II résulterait de la fixation, sans rupture du cluster, d'un aminoalcyne sur chaque face d'un triangle Fe_3 [33] qui par chauffage conduirait à l'isomère observé après rupture d'une liaison Fe-Fe et réarrangement.

Conclusion

L'étude du comportement du diéthylamino-1-propyne vis-à-vis de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ et de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ fait ressortir l'influence du groupe amino sur la réactivité de la triple liaison.

A côté de complexes aux structures déjà décrites dans la littérature comme le ferracyclopentadiène et le diferracycloheptadiène, deux composés originaux ont été isolés et caractérisés. Le complexe III $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ contient à la fois un carbène pontant et un carbène terminal, et présente ainsi un mode d'accrochage original de la triple liaison sur deux centres métalliques. Le complexe IV $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$ montre que l'un des atomes d'azote participe à la coordination, permettant ainsi la formation d'un cluster triangulaire.

L'étude de la réactivité du complexe III permet d'imaginer des mécanismes qui expliquent la formation de ces différents complexes.

Bibliographie

- 1 J.C. Daran et Y. Jeannin, *Organometallics*, 3 (1984) 1158.
- 2 G.G. Cash et R.C. Pettersen, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 650.
- 3 P. Piret, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche et G.S.D. King, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 78.
- 4 J. Piron, P. Piret, J. Meunier-Piret et M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78 (1969) 121.
- 5 R.C. Pettersen et G.G. Cash, *Inorg. Chim. Acta*, 34 (1979) 261.
- 6 F.H. Carre et J.J.E. Moreau, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3099.
- 7 R.P. Dodge et V.J. Schomaker, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 274.
- 8 G.M. Sheldrick, *System of Crystallographic Computer Programs*, University of Cambridge, 1976.
- 9 B. Carruthers et D.W.J. Watkin, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford.
- 10 *International Tables for X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, Vol. IV, 1974.
- 11 R.H. Crabtree, E.M. Holt, M. Lavin, et S.M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1986.
- 12 P. Gouzerh, Y. Jeannin, et F. Valentini, *Transition Met. Chem.*, 1 (1976) 139.
- 13 G.G. Cash, R.C. Pettersen et R.B. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 30.
- 14 M. Cooke, D.L. Davies, J.E. Guerschais, S.A.R. Knox, K.A. Mead, J. Roue et P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 862.

- 15 W. Hübel et E.H. Bray, *J Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 16 O. Gambino, E. Sappa, A.M. Manotti Lanfredi et A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta*, 36 (1979) 189.
- 17 D. Nuel, F. Dahan et R. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1658.
- 18 K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1972) 999.
- 19 K.H. Dotz, B. Fugen-Koster et D.J. Neugebauer, *Organomet. Chem.*, 182 (1979) 489.
- 20 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard, J.F. Bartoli, B. Chevrier et R. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 781.
- 21 A.F. Lindley et O.S. Mills, *J. Chem. Soc., A*, (1969).
- 22 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish et A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 441.
- 23 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish et G.E. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 804.
- 24 R. Aumann, H. Wormann et C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1976) 609.
- 25 W. Hübel, dans I. Wender et P. Pino (Réd.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Interscience, New York, 1 (1968) 273.
- 26 F.A. Cotton, J.D. Jamerson et B.R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1975) 1174.
- 27 G. Van Koten et K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 151.
- 28 H. Fisher et K.H. Dotz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 29 D. Navarre, F. Rose-munch et H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C15.
- 30 C. Ruckhardt et G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 840.
- 31 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 259.
- 32 W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 90 (1978) 555.
- 33 F.J. Blount, L.F. Dahl, C. Hoogzand et W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 292.