

Journal of Organometallic Chemistry, 375 (1989) 91–100
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM20101

Substitutions sélectives de carbonyles dans des complexes polynucléaires

VIII *. Régiosélectivité et stéréosélectivité du remplacement de CO par le t-butylisonitrile, dans un complexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ dissymétrique, sous activation thermique et catalyse par transfert d'électron

Henri Patin *

Département de Chimie Organique associé au CNRS (UA 704), Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Campus de Beaulieu, 35700 Rennes-Cédex (France)

André Darchen et El Kbir Lhadi

Laboratoire d'Electrochimie associé au CNRS (UA 439), Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes-Cédex (France)

(Reçu le 9 mars 1989)

Abstract

The regioselectivity and the stereoselectivity of the replacement of carbon monoxide by t-butylisonitrile in the complexes $[(\mu-\eta^2\text{-R}^1\text{OC}(1)\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SMe})]$: **1a** ($\text{R}^1 = \text{adamantylmethyl}$) and **1b** ($\text{R}^1 = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$) have been examined under thermal activation and under electron transfer catalysis at a cathode. The thermal monosubstitution is fast and gives mainly one isomer in which t-BuNC is equatorial and coordinated to Fe(1), which in turn is linked to the carbene C(1). Under electron transfer catalysis the major compound is the thermodynamic product in which t-BuNC is axial in the coordination sphere of Fe(1). In the presence of an excess of t-BuNC both activation modes lead to disubstituted compounds bearing one isonitrile ligand on each iron atom.

Résumé

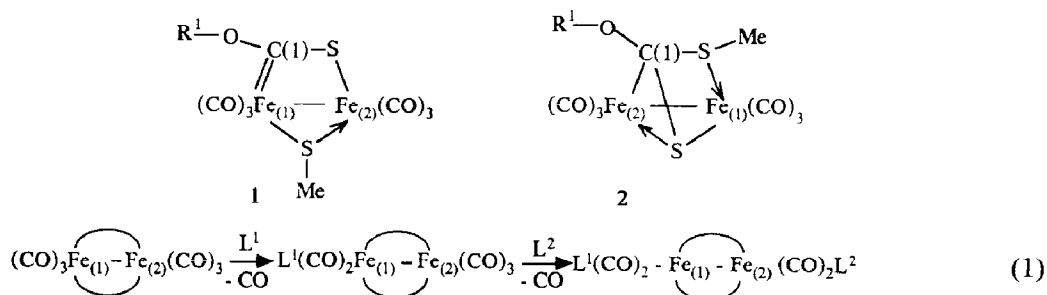
La régiosélectivité et la stéréosélectivité de la substitution de carbonyles par le t-butylisonitrile, dans les complexes $[(\mu-\eta^2\text{-R}^1\text{OC}(1)\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SMe})]$: **1a** ($\text{R}^1 =$

* Pour partie VII voir la référence 7.

adamantylméthyl) et **1b** ($R^1 =$ triméthyl-2,4,6-phényl) sont étudiées sous activation thermique et sous catalyse par transfert d'électron à la cathode. La monosubstitution thermique est rapide et conduit essentiellement à un isomère dans lequel t-BuNC occupe une position équatoriale sur l'atome Fe(1) lié au carbène C(1). Sous catalyse par transfert d'électron le composé monosubstitué thermodynamiquement le plus stable est obtenu majoritairement; il s'agit de l'isomère dans lequel le ligand t-BuNC est en position axiale sur l'atome Fe(1). En présence d'un excès de t-BuNC les deux modes d'activation conduisent à des composés disubstitués dans lesquels Fe(1) et Fe(2) sont coordonnés à un isonitrile.

Introduction

Dans un composé de coordination polynucléaire carbonylé, la réactivité d'un centre métallique particulier dépend de la nature des ligands associés qui influencent non seulement la facilité de coordination d'un ligand externe mais aussi la stabilité du nouveau complexe, le mécanisme de l'échange CO/ligand et la stéréochimie du produit final. Les interprétations sont cependant le plus souvent effectuées à partir de données spectroscopiques ou structurales obtenues sur les produits finals des réactions étudiées. Il en résulte que des phénomènes fondamentaux à l'échelle moléculaire ne sont jamais démasqués parce que le modèle étudié, généralement symétrique, ne permet pas de révéler des étapes élémentaires trop fugaces pour être décelées. Grâce au complexe binucléaire dissymétrique du fer carbonylé **1a** dont la structure a été établie il y a quelques années [1] nous avons pu étudier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'échange d'oxyde de carbone par $P(OMe)_3$ à la fois sous activation thermique et sous catalyse par transfert d'électron [2,3]. Le même modèle se prête à des études cinétiques qui montrent l'existence d'un pré-équilibre conduisant à un intermédiaire, coordinativement insaturé, subissant l'échange de ligand [4]. D'autre part, un précurseur **2** du complexe carbénique **1a** a été isolé et caractérisé [5]. Le composé **2** contient une liaison simple fer-carbone dont la transformation en liaison carbénique s'accompagne non seulement de la fragmentation d'une liaison carbone-soufre mais aussi de la migration du carbone le long de l'axe fer-fer [6] [7]. Ces étapes élémentaires peuvent être révélées grâce à des marquages spécifiques de sites métalliques mais la monosubstitution d'un atome de métal d'un complexe binucléaire étant réalisée on pourrait penser que la seconde substitution s'effectue sans problème particulier sur l'autre atome métallique. Ce n'est pas exact et toujours grâce au complexe **1a** nous avons démontré récemment, en employant séquentiellement $P(OCH_3)_3$, et $P(OCD_3)_3$ que l'entrée du deuxième phosphite s'effectue sur un intermédiaire qui permet au ligand biatomique ponteur d'effectuer une rotation par rapport à l'axe métal-métal [8]. Ce phénomène, jamais signalé à notre connaissance, de migration d'un carbone d'un métal à un autre à l'occasion d'une réaction d'échange de ligand remet en question la généralité de certains concepts mécanistiques proposés sur la base d'études réalisées sur des complexes symétriques. C'est pourquoi nous poursuivons des recherches dans ce domaine afin de pouvoir avancer d'autres preuves de la complexité à l'échelon moléculaire de processus jusqu'à présent décrits globalement. La stratégie retenue consiste à étudier les produits de la réaction de disubstitution de **1** par deux ligands différents L^1 et L^2 (éq. 1).



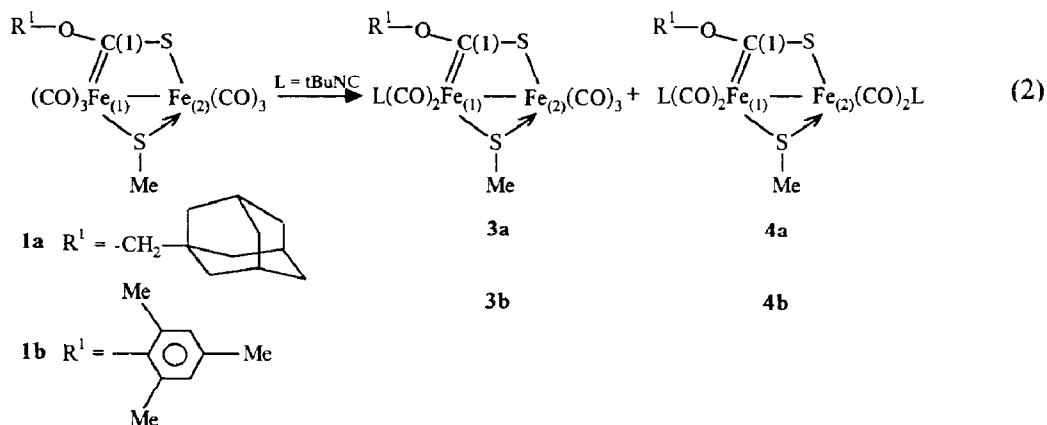
Après avoir détaillé nos travaux avec $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans des articles précédents [2,3] nous décrivons dans ce mémoire la réaction de mono et de disubstitution de CO par le t-butylisonitrile. Dans l'article qui suit nous apportons les preuves structurales (obtenues par des études de diffraction des rayons X) nécessaires à l'établissement des formules spatiales de **3** (composé de monosubstitution de **1**) et de **4** (composé de disubstitution de **1**) [10].

Résultats et discussion

Remplacement de CO sous activation thermique

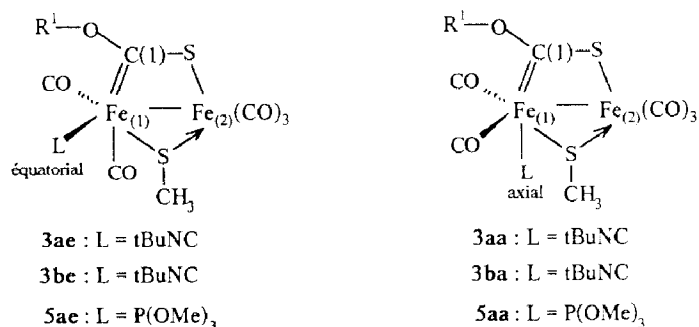
Les isonitriles étant isoélectroniques de CO nous avons choisi t-BuNC pour faciliter les études de RMN ^1H . Nous constatons cependant que vis-à-vis des complexes **1** t-BuNC est considérablement plus réactif que $\text{P}(\text{OMe})_3$. En effet après 3 h à température ambiante la réaction est complète avec t-BuNC alors qu'elle nécessite 48 h avec $\text{P}(\text{OMe})_3$. Il n'est pas possible de préparer exclusivement les composés monosubstitués **3** car la deuxième substitution conduisant à **4** est très rapide [4]. Un compromis est donc trouvé en utilisant une quantité stoechiométrique d'isonitrile et en réalisant une séparation chromatographique pour récupérer **1a** ou **1b** non réagi et séparer **3a** ou **3b** (obtenus avec des rendements voisins de 70%) des produits disubstitués **4a** ou **4b** (éq. 2).

La preuve de la monosubstitution régiospécifique sur Fe(1) est apportée grâce à la RMN ^{13}C [3,9]. En effet, à température ambiante, les complexes **1** présentent dans la région des carbonyles un pic d'intensité trois relatif aux trois CO fluxionnels de Fe(2) et trois pics distincts d'intensité un correspondant aux trois CO non



échangeables coordonnés à Fe(1). Dans les spectres de **3a** et **3b**, on remarque l'absence d'un des CO liés à Fe(1). Cependant, dans les spectres des produits bruts, on trouve deux pics d'inégales intensités dans la région où résonne le carbène lié à Fe(1): 302.4 ppm (minoritaire) et 298.0 ppm (majoritaire) pour **3a** et 306.5 ppm (minoritaire) et 302.3 ppm (majoritaire) pour **3b**. Après plusieurs recristallisations dans le pentane on obtient les produits **3ae** (F 95 °C) et **3be** (F 152 °C) spectroscopiquement purs. En RMN ¹H les spectres montrent un singulet unique pour le groupe t-Bu à la place d'un singulet majoritaire à 1.46 ppm accompagné d'un pic à 1.38 ppm dans le cas du brut réactionnel de **3a**, et deux signaux à 1.49 ppm (majoritaire) et 1.40 ppm (minoritaire) pour le produit brut **3b**.

Pendant la réaction thermique, il se forme donc deux composés isomères monosubstitués sur Fe(1). Ce problème n'a pas été rencontré lors de la réaction thermique entre les complexes **1** et P(OMe)₃. Par contre, le produit monophosphité obtenu sous catalyse par transfert d'électron contenait un isomère équatorial **5ae** (le plus stable thermodynamiquement) et un isomère axial **5aa** qui avaient pu être séparés et caractérisés par RMN et pour **5ae** par diffraction des rayons X [3].



Remplacement de CO sous catalyse par transfert d'électron

L'étude effectuée par voltammétrie cyclique montre que le remplacement d'un carbonyle de **1** par t-BuNC peut être catalysé à la cathode. Les voltammogrammes enregistrés lorsque la solution de **1** contient de l'isonitrile montrent au premier balayage des potentiels une diminution importante de l'intensité du pic de réduction C₁ (-1.30 V ECS) et l'apparition de deux pics de réduction C₂ et C₃ à des potentiels plus négatifs (-1.45 et -1.85 V ECS) correspondant respectivement aux complexes mono et disubstitués formés à la surface de l'électrode. Les pics A₂ et A₃ qui apparaissent au balayage retour correspondent à l'oxydation irréversible de produits de réduction non identifiés (Fig. 1).

Les électrolyses préparatives effectuées sur cathode de mercure en fixant le potentiel à -1.3 V ECS confirment la réalité d'une catalyse par transfert d'électron comme le montre la faible consommation d'électricité (0.1 mole d'électron par mole de **1**). Cependant même en présence d'une quantité stoechiométrique de t-BuNC, il se forme à côté de 60% de monoisonitrile **3** environ 10% de diisonitrile **4**. Ce manque apparent de sélectivité est imputable à une activation thermique qui entraîne la formation rapide des dérivés disubstitués. La séparation de **3** et **4** est réalisée par chromatographie et, grâce aux spectres de RMN ¹H et ¹³C, nous établissons que les complexes **3a** et **3b** sont monosubstitués sur Fe(1). Les produits bruts sont cette fois encore constitués d'un mélange des stéréoisomères axiaux et

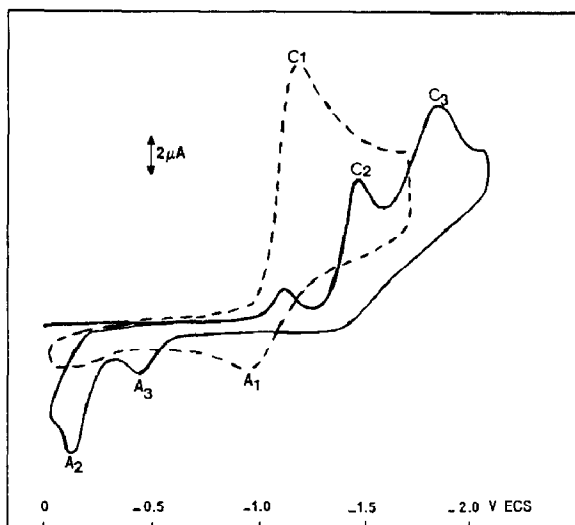


Fig. 1. Voltammétrie cyclique du complexe **1b** ($2 \times 10^{-3} M$) seul (— — —) ou en présence (——) de *t*-BuNC ($10^{-2} M$). Milieu: acétone/ $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ($0.1 M$); électrode Pt; vitesse de balayage des potentiels 1 V s^{-1} .

équatoriaux mais leurs proportions sont inversées par rapport au mélange d'isomères obtenus sous activation thermique. Par exemple, pour **3b** on relève en RMN ^1H un pic majoritaire à 1,40 ppm et un pic minoritaire à 1,49 ppm relatifs à la résonance du groupement tertiobutyle tandis qu'en RMN ^{13}C , dans la région où résonne le carbone C(1), on trouve un grand signal à 306,5 ppm et un petit signal à 302,3 ppm. Après quelques recristallisations dans le pentane, les complexes spectroscopiquement purs sont isolés; leurs températures de fusion sont respectivement 99°C pour **3aa** et 160°C pour **3ba**.

Isomérisation des complexes — Mode d'entrée des ligands

Bien que les stéréoisomères axiaux et équatoriaux ne sont pas séparables par chromatographie, nous pouvons les obtenir purs en choisissant le mode d'activation. L'attribution des configurations axiales et équatoriales est possible sur la base d'arguments spectroscopiques; cependant, pour lever toute ambiguïté la structure du produit **3ba** obtenu sous catalyse par transfert d'électron a été déterminée par diffraction des rayons X. Les études structurales sont décrites dans le mémoire suivant [10]. Nous constatons que le ligand isonitrile occupe la position axiale et nous concluons, pour le monoisonitrile **3be** obtenu sous activation thermique, que *t*-BuNC est en équatorial. Grâce à cette structure et à celle du produit de monosubstitution par $\text{P}(\text{OMe})_3$, nous pouvons affirmer que la valeur du déplacement chimique est plus grande pour le carbone C(1) lorsque le ligand est en axial, soit en *trans* par rapport à Fe(1) (Tableau 1).

Pour les complexes monophosphités **5ae** et **5aa**, nous avons montré que le produit thermodynamiquement le plus stable est **5ae** dans lequel le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ est équatorial. Avec *t*-BuNC, les résultats sont exactement contraires. En effet, les expériences d'isomérisation réalisées par voie thermique ou sous catalyse par transfert d'électron à la cathode, montrent que **3ae** et **3be** conduisent à des mélanges dans lesquels **3aa** et **3ba** sont largement majoritaires. Par contre, dans les mêmes

Tableau 1

Déplacements chimiques en RMN ^{13}C du carbène C(1) (CD_2Cl_2 , -80°C , $\delta(\text{ppm})$)

Complexe	3ae	3aa	3be	3ba	5ae	5aa
$\delta(^{13}\text{C}(1))$	298.0	302.4	302.3	306.5	297.8 ^a	300.4 ^a

^a CDCl_3 , -50°C .

conditions **3aa** et **3ba** restent inchangés. On voit donc que le produit thermodynamiquement le plus stable, obtenu par voie électrochimique possède un ligand t-BuNC axial, en *trans* du carbène C(1). Cette préférence axiale de t-BuNC que l'on retrouve dans d'autres complexes [11] dont le diisonitrile **4b** [10] et le choix de $\text{P}(\text{OMe})_3$ en faveur d'une position équatoriale sont attribuables à des effets électroniques dont l'interprétation nécessiterait un traitement théorique.

Sur un plan général, quel que soit le ligand (t-BuNC ou $\text{P}(\text{OMe})_3$) on constate que la substitution d'un carbonyle de **1** s'effectue toujours sur Fe(1) en équatorial dans le cas de l'activation thermique et en axial sous catalyse par transfert d'électron. Ces résultats sont modifiés par l'isomérisation plus ou moins rapide qui se produit dans les conditions de la réaction et par la sélectivité des modes d'activation. Ainsi, la préparation électrochimique de **3aa** et **3ba** s'accompagne d'une réaction thermique inévitable conduisant en partie à **3ae** et **3be**. De même, les composés majoritaires **3ae** et **3be** obtenus thermiquement s'isomérisent au cours de leur préparation.

Caractérisation des diisonitriles **4**

Les complexes disubstitués **4a** et **4b** sont facilement obtenus sous activation thermique en traitant **1a** ou **1b** par un excès de t-BuNC ou en remettant en réaction les mélanges bruts de monoisonitriles **3a** et **3b** ou encore en réalisant la deuxième substitution sur les isomères **3ae**, **3be**, **3aa** ou **3ba**. Dans le brut réactionnel il y a un seul produit caractérisé par les méthodes analytiques et spectroscopiques habituelles. La preuve de la substitution régiospécifique d'un ligand par site métallique est apportée par l'étude en RMN ^{13}C qui est détaillée dans l'article suivant [10]. Nous signalerons que la fluxionnalité des carbonyles autour du Fe(2) qui caractérise la monosubstitution sur Fe(1) n'existe plus pour **4a** et **4b** à la température de 36°C . D'autre part, les spectres de RMN ^1H montrent deux singulets pour les groupes tertibutyle en accord avec leurs localisations dans des environnements différents. Cependant, compte-tenu des problèmes d'isomérisation rencontrés avec les complexes **3**, nous avons réalisé une détermination structurale de **4b** par diffraction des rayons X [10]. Nous démontrons ainsi que dans les complexes disubstitués le ligand t-BuNC occupe sur Fe(1) la position axiale en *trans* du carbène C(1) alors que sur Fe(2) il se trouve équatorial, en *trans* du ligand ponteur $\text{S}-\text{CH}_3$. Aucune modification spectroscopique de **4a** ou **4b** n'est observée après 48 h de chauffage au reflux de leurs solutions dans l'acétone; par conséquent, cette disposition des ligands correspond au produit thermodynamique. On voit donc que la deuxième substitution réalisée sur Fe(2) implique une redistribution des ligands autour de Fe(1) lorsque la réaction est effectuée sur les produits cinétiques **3ae** ou **3be**.

Les produits disubstitués obtenus sous catalyse par transfert d'électron sont en tous points identiques aux complexes **4a** et **4b**. Conformément aux prévisions de la voltammétrie cyclique et comme dans le cas de la préparation des complexes

diphosphités [2,3] la substitution de deux carbonyles s'effectue avec une faible efficacité catalytique. Les électrolyses de **1a** et **1b** en présence de t-BuNC en excès sont effectuées au potentiel -1.5 V ECS; dans ces conditions la préparation dure une heure et on obtient 50% de complexes disubstitués **4a** ou **4b** après avoir consommé un électron par mole de complexe **1**. La préparation des diisonitriles sous catalyse par transfert d'électron ne présente donc pas d'intérêt synthétique par rapport à la voie thermique puisque dans les deux cas on obtient le produit thermodynamique.

Comportement électrochimique des complexes 3 et 4

Les études ont été réalisées par voltammétrie cyclique sur électrode de platine. En l'absence de t-BuNC dans la solution, les complexes **3aa**, **3ba**, **3ae** et **3be** montrent une oxydation et une réduction irréversibles, respectivement vers $+1.0$ et -1.5 V ECS. Les valeurs des potentiels ne sont pas modifiées en fonction des positions axiales ou équatoriales des ligands t-BuNC; il n'est donc pas possible d'utiliser la voltammétrie cyclique pour identifier les isomères et suivre par cette méthode la transformation des produits à ligands équatoriaux en produits thermodynamiquement plus stables à ligands axiaux. Par contre, nous constatons que les voltammogrammes ne sont pas modifiés après une succession de balayages cathodiques. Ces observations permettent d'exclure une éventuelle substitution d'un carbonyle de Fe(2) par le ligand présent sur Fe(1). En effet, la capacité des ligands isonitriles à se comporter comme des ligands ponteurs donneurs de quatre électrons [12] ne permettait pas "a priori" d'exclure cette possibilité. En l'absence de t-BuNC, les complexes **4** montrent une oxydation et une réduction irréversibles, respectivement vers $+0.55$ et -1.9 V ECS, conformément à l'influence électronique exercée par les deux ligands isonitrile.

Conclusion

Cette étude du remplacement de ligands CO par t-BuNC dans des complexes binucléaires dissymétriques du fer carbonyle montre l'intérêt de comparer les deux modes d'activation: la voie thermique et la catalyse par transfert d'électron. En effet, une transposition des résultats obtenus sur les mêmes complexes **1** avec P(OMe)₃ aurait conduit à des attributions erronées car avec t-BuNC le produit monosubstitué, thermodynamiquement le plus stable, est formé sous catalyse par transfert d'électron et le ligand isonitrile y occupe une position axiale.

En dépit de différences structurales entre les complexes thermodynamiquement les plus stables, les résultats décrits dans ce mémoire généralisent le mode d'entrée du ligand L. Sous activation thermique le remplacement de carbonyle intervient sur une position équatoriale de Fe(1). Sous catalyse par transfert d'électron, c'est un carbonyle axial de Fe(1) qui est substitué. Ces observations sont aussi constatées lors de substitutions réalisées selon la réaction 1 [11].

Partie expérimentale

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les spectres de RMN ¹H et les spectres IR sont obtenus respectivement à l'aide d'un appareil Varian EM 360 et d'un spectrophotomètre Unicam SP 1100

(suspensions dans le Nujol). Les spectres de RMN ^{13}C sont enregistrés avec un appareil Bruker WP 80 (Dr. S. Sinbandhit) et les spectres de masse sont obtenus avec un appareil Varian MAT 311 (Dr. P. Guénot) au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest. Les déplacements sont exprimés en ppm (δ) par rapport au TMS et dans CDCl_3 comme solvant. Les microanalyses sont effectuées par le CNRS (Vernaison). Les chromatographies sont réalisées au moyen de plaques de gel de silice Merck (1 mm). L'éther de pétrole correspond à la fraction 40–60 °C redistillée et les mélanges de solvants sont exprimés en rapports volumiques. Les solutions organiques sont séchées sur MgSO_4 . La voltammétrie cyclique est réalisée à l'aide d'un appareil Tacussel UAP 4 équipé d'un enregistreur XY. L'électrode de travail est une microélectrode de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). L'acétone est distillé avant usage. Les électrolytes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ et $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ sont des produits commerciaux utilisés sans purification supplémentaire, respectivement pour la voltammétrie cyclique et pour les électrolyses. Toutes les électrolyses sont effectuées à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'azote. L'électrode de travail est une nappe de mercure de 18 cm^2 dont le potentiel est contrôlé à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 20-2. La quantité d'électricité utilisée est mesurée à l'aide d'un intégrateur Tacussel IG-5N. Les compartiments cathodique et anodique, séparés par un verre fritté, contiennent respectivement 200 et 35 cm^3 de solution.

Les complexes **1a** et **1b** ont été préparés par action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur les xanthates de l'adamantaneméthanol et du triméthyl-2,4,6 phénol [1,2].

Synthèse de 3aa et 3ba: électrolyses préparatives

Les complexes **1a** ou **1b** et $t\text{-BuNC}$ sont utilisés en quantités stoechiométriques (10^{-2} mole) en solution dans 200 ml d'acétone/ LiClO_4 0.1 M. La fin de la réaction coïncide avec l'annulation du courant d'électrolyse; le solvant est alors distillé sous vide et le résidu chromatographié sur des plaques de gel de silice éluées par le mélange éther éthylique/éther de pétrole (25/75). Les R_f des monoisonitriles et des diisonitriles sont respectivement 0.7 et 0.5. Après avoir récupéré les produits bruts on enregistre leurs spectres de RMN ^1H et ^{13}C montrant que les isomères **3aa** et **3ba** constituent environ 80% du mélange contenant aussi **3ae** et **3be** qui ne peuvent pas être séparés par chromatographie. Après plusieurs recristallisations dans le pentane les isomères **3aa** et **3ba** sont obtenus purs avec des rendements de 54 et 57%, respectivement. Les eaux-mères sont rassemblées et les mélanges d'isomères réemployés pour les études d'isomérisation ou la synthèse des diisonitriles. L'isomère **3ba** a fourni des cristaux convenables pour permettre les études structurales par diffraction des rayons X qui sont décrites dans le mémoire suivant [10].

3aa: F 99 °C; RMN ^1H : δ (CH_2O) 3.85; (SCH_3) 2.26; ($t\text{-Bu}$) 1.38 ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; -80°C) (C(1)) 302.4; (CN) 156.9; (5CO) 217.1, 216.8, 212.6, 212.2, 208.9 ppm. Trouvé: C, 46.45; H, 4.88; Fe, 18.58; N, 2.61; S, 9.72. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Fe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ calc.: C, 46.70; H, 4.91; Fe, 18.95; N, 2.36; S, 10.83%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CN})$ 2150; $\nu(\text{CO})$ à 2040, 2010, 1995 et 1960 cm^{-1} .

3ba: F 160 °C; RMN ^1H : δ (s, 2H) 6.79; (s, 3H) 2.21; (s, 6H) 2.04; (SCH_3) 2.32; ($t\text{-Bu}$) 1.40 ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; -80°C) (C(1)) 306.5; (CN) 153.1; (5CO) 216.7, 215.3, 214.0, 212.1, 208.9 ppm. Trouvé: C, 45.12; H, 4.31; Fe, 19.71; N, 2.64; S, 11.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ calc.: C, 44.91; H, 4.10; Fe, 19.96; N, 2.49; S, 11.41%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CN})$ 2140; $\nu(\text{CO})$ à 2040, 2000, 1960 et 1955 cm^{-1} .

Synthèse de **3ae** et **3be** sous activation thermique

A une solution de 10^{-2} mole de **1a** ou **1b** dans 100 ml d'acétone on ajoute 10^{-2} mole de t-BuNC et on agite le mélange sous N_2 à température ambiante pendant 3 h. Après distillation de l'acétone le brut réactionnel est chromatographié sur plaques de gel de silice (éluant éther éthylique/éther de pétrole 1/4) et la fraction majoritaire ($R_f = 0.7$) correspondant aux produits monosubstitués est récupérée ainsi que la fraction de $R_f = 0.5$ qui correspond aux diisonitriles. Les fractions brutes de monoisonitriles sont constituées des isomères équatoriaux **3ae** et **3be** pour environ 70% et pour le reste des isomères **3aa** et **3ba**. Après trois recristallisations dans le pentane on obtient **3ae** et **3be** spectroscopiquement purs avec des rendements respectifs de 41 et 46%. Les eaux-mères sont rassemblées et les produits sont réutilisés pour les études d'isomérisation ou pour être transformés en diisonitriles. **3ae**: F 95°C; RMN 1H : δ (CH_2O) 3.86; (SCH_3) 2.26; (t-Bu) 1.46 ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; $-80^\circ C$) (C(1)) 298.0; (CN) 157.9; (5CO) 217.0, 216.7, 213.4, 212.6, 208.9 ppm. Trouvé: C, 47.04; H, 4.98; Fe, 18.63; N, 2.62; S, 10.41. $C_{23}H_{29}Fe_2NO_6S_2$ calc.: C, 46.70; H, 4.91; Fe, 18.95; N, 2.36; S, 10.83%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(CN)$ 2160; $\nu(CO)$ à 2040, 2000, 1995 et 1960 cm^{-1} .

3be: F 152°C; RMN 1H : δ (s, 2H) 6.84; (s, 3H) 2.26; (s, 3H) 2.07; (s, 3H) 2.03; (SCH_3) 2.33; (t-Bu) 1.49 ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 ; $-80^\circ C$) (C(1)) 302.3; (CN) 153.0; (5CO) 216.6, 216.0, 213.4, 212.6, 208.7 ppm. Trouvé: C, 44.76; H, 4.01; Fe, 20.24; N, 2.12; S, 11.88. $C_{21}H_{23}Fe_2NO_6S_2$ calc.: C, 44.91; H, 4.10; Fe, 19.96; N, 2.49; S, 11.41%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(CN)$ 2140; $\nu(CO)$ à 2040, 1990, 1980 et 1960 cm^{-1} .

Synthèse des diisonitriles **4a** et **4b**

Ils sont préparés le plus simplement en ajoutant à une solution de **1a** ou **1b** (10^{-3} mole) dans 40 ml d'acétone un excès de t-BuNC (3×10^{-3} mole). Après 12 h à température ambiante sous N_2 la transformation est complète. Le solvant est distillé et le brut réactionnel filtré sur gel de silice (en RMN ^{13}C on distingue seulement un produit). Après recristallisation dans le pentane, les rendements sont de 82 et 87% pour **4a** et **4b** respectivement.

4a: F. 126°C; RMN 1H : δ (CH_2O) 3.82; (SCH_3) 2.18; (s, 9H) 1.52; (s, 9H) 1.36 ppm; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 à 36°C) (C(1)) 304.7; (CN) 156.5 et 155.8; (4CO) 220.0, 218.0, 215.4, 212.4 ppm. Trouvé: C, 50.23; H, 5.72; Fe, 17.05; N, 4.14; S, 9.52. $C_{27}H_{38}Fe_2N_2O_5S_2$ calc. C, 50.15; H, 5.88; Fe, 17.34; N, 4.33; S, 9.91%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(CN)$ 2150, 2130; $\nu(CO)$ à 2010, 1990, 1970 et 1940 cm^{-1} .

4b: F. 137°C; RMN 1H : δ (s, 2H) 6.80; (s, 3H) 2.21; (s, 3H) 2.05; (s, 3H) 2.0; (SCH_3) 2.21; (s, 9H) 1.49; (s, 9H) 1.39; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 à 36°C) (C(1)) 307.7; (CN) 157.8 et 154.4; (4CO) 219.5, 217.2, 214.4, 211.6 ppm. Trouvé: C, 48.77; H, 5.12; Fe, 17.73; N, 4.38; S, 10.12. $C_{25}H_{32}Fe_2N_2O_5S_2$ calc.: C, 48.70; H, 5.19; Fe, 18.18; N, 4.54; S, 10.39%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(CN)$ 2140, 2120; $\nu(CO)$ à 1995, 1965 et 1930 cm^{-1} .

Isomérisation des monoisonitriles **3ae** et **3be**

(1°) *Sous activation thermique.* Une solution de 10^{-3} mole de complexe **3ae** dans 20 ml de toluène est chauffée au reflux sous N_2 pendant 3 h. Le solvant est éliminé et le résidu est analysé. Le spectre de RMN ^{13}C montre deux pics relatifs aux carbènes: à 298.1 ppm (**3ae** non transformé) et à 302.4 ppm (**3aa** formé majoritaire). Par intégration des singulets à 1.46 ppm (**3ae**) et à 1.38 ppm en RMN

^1H on évalue que la proportion d'isomérisation est supérieure à 75%. La même étude menée sur **3be** conduit à la formation de **3ba** avec un rendement de 70%.

(2°) *Sous catalyse par transfert d'électron.* Le complexe **3be** (10^{-3} mole) est dissous dans l'acétone/ LiClO_4 0.1 M. L'électrolyse effectuée au potentiel -1.45 V ECS est volontairement arrêtée après consommation de une mole d'électron par mole de complexe. Après élimination du solvant, chromatographie et recristallisation on récupère 0.24 g (44%) de complexe qui est étudié par RMN ^{13}C ; on remarque à côté du pic à 302.3 ppm relatif à **3be** le pic majoritaire correspondant à **3ba** à 306.5 ppm. Grâce au spectre de RMN ^1H on évalue le rendement d'isomérisation à 80% d'après la courbe d'intégration des signaux de t-Bu à 1.40 et 1.49 ppm. Des résultats comparables sont obtenus avec **3ae**.

Bibliographie

- 1 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 2 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 189.
- 3 E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 321.
- 4 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 137.
- 5 E.K. Lhadi, H. Patin et A. Darchen, *Organometallics*, 3 (1984) 1128.
- 6 A. Darchen, E.K. Lhadi, D. Grandjean, A. Mousser et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C15.
- 7 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *New. J. Chem.*, 12 (1988) 377.
- 8 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) C37.
- 9 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit et M.J. McGlinchey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1278.
- 10 H. Patin, A. Le Rouzic, A. Darchen, E.K. Lhadi, A. Mousser et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 103.
- 11 E.K. Lhadi, Thèse d'Etat, Rennes, 1986.
- 12 (a) P.M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 21; (b) Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 193.