

*Journal of Organometallic Chemistry*, 375 (1989) 101–114  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20100

## Substitutions sélectives de carbonyles dans des complexes polynucléaires

### IX \*. Etudes structurales des composés de mono- et disubstitution de CO par le t-butylisonitrile dans un complexe binucléaire non symétrique

**Henri Patin \***, **Arlette Le Rouzic**

*Département de Chimie Organique, associé au CNRS (UA 704), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu (France)*

**El Kbir Lhadi**, **André Darchen \***

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

**Abdelhamid Mousser**, et **Daniel Grandjean \***

*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire associé au CNRS (UA 254), Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes-Cédex (France)*

(Reçu le 9 mars 1989)

#### Abstract

The structures of the complexes  $[(\mu-\eta^2\text{-ROC}(1)\text{SFe}_2\text{L}^1\text{L}^2(\text{CO})_4(\mu\text{-SMe})]$  (R = 2,4,6-trimethylphenyl) (**3b**:  $\text{L}^1 = \text{t-BuNC}$ ,  $\text{L}^2 = \text{CO}$  and **4b**:  $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{t-BuNC}$ ), obtained by carbonyl substitution in the hexacarbonyl precursor **1b** ( $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{CO}$ ), have been determined by single-crystal X-ray diffraction. In **3b**, the t-BuNC ligand has replaced the axial carbonyl of Fe(1) of **1b**, *trans* to the carbene C(1). In **4b** the second t-BuNC ligand has replaced an equatorial carbonyl of Fe(2), *trans* to the SMe. The structural modifications that arise from carbonyl replacement are analyzed and the  $^{13}\text{C}$  NMR data are discussed.

#### Résumé

Les structures des complexes  $[(\mu-\eta^2\text{-ROC}(1)\text{SFe}_2\text{L}^1\text{L}^2(\text{CO})_4(\mu\text{-SMe})]$  (R = triméthyl-2,4,6 phényl) (**3b**:  $\text{L}^1 = \text{t-BuNC}$ ,  $\text{L}^2 = \text{CO}$  et **4b**:  $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{t-BuNC}$ ), ob-

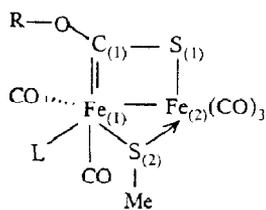
\* Pour partie VIII voir la référence 1.

tenus par substitution de carbonyles dans le précurseur hexacarbonyle **1b** ( $L^1 = L^2 = \text{CO}$ ), sont établies par diffraction des rayons X. Dans **3b**, le ligand *t*-BuNC a remplacé le carbonyle axial de Fe(1) de **1b**, en *trans* par rapport au carbène C(1). Dans **4b** le second ligand *t*-BuNC a remplacé un carbonyle équatorial de Fe(2), en *trans* par rapport à SMe. Les modifications structurales résultant du remplacement de carbonyles sont analysées et les données RMN  $^{13}\text{C}$  sont discutées.

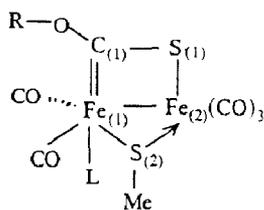
## Introduction

Dans le mémoire précédent [1] nous décrivions, à partir des complexes binucléaires du fer carbonyle **1**, dont la structure est connue [2], la synthèse des complexes **2** et **3** qui sont obtenus par substitution d'un ligand carbonyle par *t*-BuNC respectivement en position équatoriale et axiale sur l'atome Fe(1) ainsi que la préparation des complexes **4** qui résultent du remplacement de deux carbonyles par deux ligands tertibutylisonitrile sur les atomes Fe(1) et Fe(2). Les complexes **2** sont obtenus sélectivement dans des conditions d'activation thermique alors que les complexes **3**, thermodynamiquement les plus stables, sont formés en mettant à profit la catalyse par transfert d'électron à la cathode.

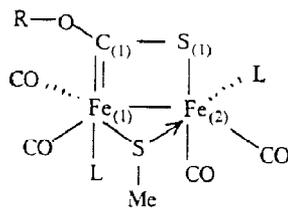
A partir des structures de **1a** et de **5a** établies par diffraction des rayons X [1,3] et grâce aux études de stéréochimie dynamique réalisées en RMN  $^{13}\text{C}$  [4,5], il est possible d'affirmer que la monosubstitution s'effectue sur Fe(1) et que la disubstitution a lieu sur Fe(1) et Fe(2). Cependant, les études réalisées avec  $\text{P}(\text{OMe})_3$  [3,5] démontrent que le produit cinétique **6a**, obtenu sous catalyse par transfert d'électron, s'isomérisé par la suite en conduisant à **5a** dans lequel le ligand phosphoré occupe une position équatoriale. Dans les complexes monosubstitués, les ligands ne sont



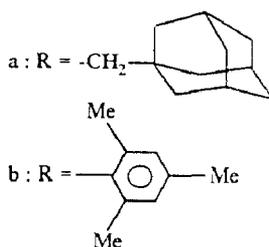
- 1** : L = CO  
**2** : L = *t*BuNC  
**5** : L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$



- 3** : L = *t*BuNC  
**6** : L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$



- 4** : L = *t*BuNC



pas fluxionnels autour de l'atome Fe(1) et dans les complexes disubstitués, la fluxionnalité disparaît aussi, à température ordinaire, dans la sphère de coordination de Fe(2). Cependant, la connaissance des valeurs des déplacements chimiques des carbonyles n'est pas suffisante pour établir la stéréochimie axiale ou équatoriale d'un ligand particulier dans la sphère de coordination. C'est pourquoi, compte-tenu de la nécessité de connaître avec certitude les structures de **2**, **3** et **4**, nous avons entrepris d'étudier par diffraction des rayons X le complexe **3b**, thermodynamiquement le plus stable obtenu sous catalyse par transfert d'électron, et le produit disubstitué **4b**. Les résultats des études structurales sont décrites dans le présent mémoire; elles nous sont utiles pour prouver les structures et discuter des corrélations possibles entre les valeurs des déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  et les longueurs des liaisons métal-CO.

## Résultats et discussion

### *Etude structurale du complexe 3b*

La structure moléculaire de **3b** est représentée sur la Fig. 1; elle montre que ce produit monosubstitué, obtenu sous catalyse par transfert d'électron, possède le ligand t-BuNC sur l'atome Fe(1) en position axiale par rapport au plan Fe(1)-S(2)-Fe(2) qui contient quatre ligands carbonyle. Le ligand isonitrile est d'autre part coplanaire avec le pont biatomique C(1)-S(1) et il se trouve situé en position *trans* du carbène C(1) et en position éclipsée avec le carbonyle C(12)-O(3) lié à Fe(2). Comme nous l'avons noté précédemment à propos de la structure de **5a** [3], la présence d'un ligand donneur [P(OMe)<sub>3</sub> ou t-BuNC] ne modifie pas sensiblement la géométrie du complexe. Nous retrouvons en effet, comme dans le complexe **1a** [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). 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 C(1) qui d'autre part résonne à champ très faible en RMN  $^{13}\text{C}$ . La présence du ligand t-BuNC apporte cependant des modifications significatives des distances interatomiques que l'on peut attribuer exclusivement à la substitution d'un carbonyle si le reste de la molécule est identique. La mesure des déplacements chimiques de C(1) dans **1a** et **1b** (295.9 ppm et 300.1 ppm respectivement) montre que l'influence de la partie organique n'est pas négligeable. C'est pourquoi, la structure de **1b** a été déterminée par diffraction des rayons X; les résultats complets sont donnés ailleurs [6]. Le remplacement du radical méthylèneadamantane de **1a** par un cycle aromatique (**1b**) affecte assez peu la longueur de la liaison métal-métal. Par contre, en plus de la diminution de la liaison fer-carbène, on constate que les distances Fe(1)-S(2) et Fe(2)-S(2) sont plus courtes ainsi que la liaison C(1)-S(1). Enfin, une distance métal-carbonyle subit un raccourcissement assez important pour être signalé, il s'agit du ligand CO situé sur Fe(2) en *trans* du pont *S*-méthyle. Il est intéressant de remarquer que dans **1a** et **1b**, c'est le carbonyle en *trans* du carbène qui présente la liaison métal-carbone la plus longue et que c'est ce ligand qui est remplacé par t-BuNC ou P(OMe)<sub>3</sub> sous activation électrochimique bien que dans le deuxième cas le produit formé soit le produit cinétique [3]. L'effet électronique du groupe triméthylphényle sur le squelette bimétallique n'est donc pas négligeable bien que les modifications affectent seulement quelques distances interatomiques. La Fig. 2

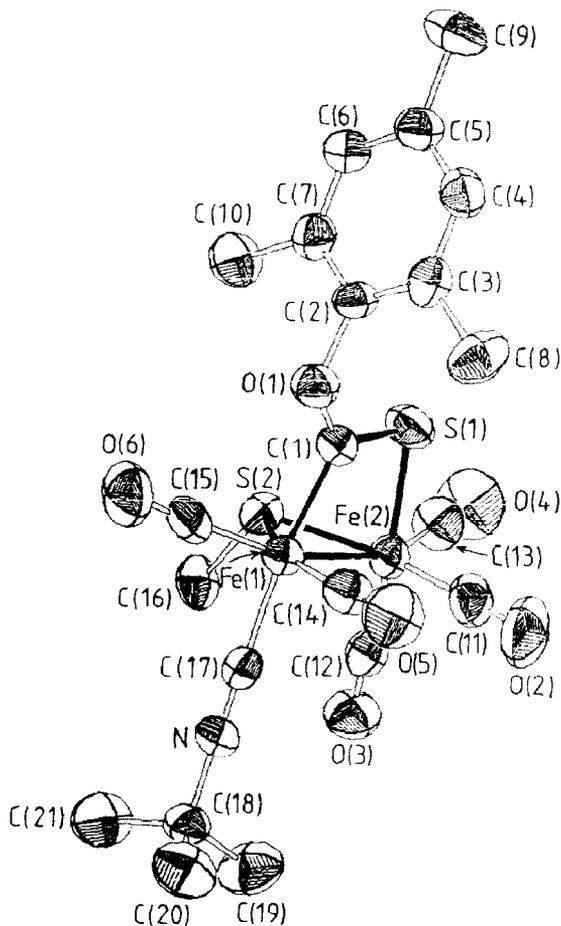


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe **3b**.

représente les variations significatives, compte-tenu des valeurs des écarts-types, des distances interatomiques de **3b** par rapport à **1b**. On constate une augmentation nette des distances métal-métal, métal-S(2) et C(1)-S(1) quand on passe de **1b** à

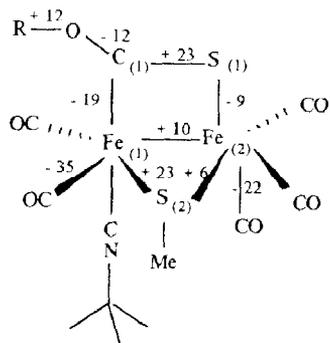


Fig. 2. Variation des distances interatomiques de **3b** par rapport à **1b** (unité  $10^{-3}$  Å). Le signe + indique un allongement.

Tableau 1

Principaux angles de liaisons (°) dans **3b**

Fe(2)–Fe(1)–S(2)	54.11(4)	Fe(2)–S(2)–C(16)	114.5(2)
Fe(2)–Fe(1)–C(1)	77.1(2)	C(1)–O(1)–C(2)	120.5(4)
Fe(2)–Fe(1)–C(14)	100.3(2)	C(17)–N–C(18)	176.5(5)
Fe(2)–Fe(1)–C(15)	156.9(2)	Fe(1)–C(1)–S(1)	116.2(3)
Fe(2)–Fe(1)–C(17)	96.1(1)	Fe(1)–C(1)–O(1)	122.2(3)
S(2)–Fe(1)–C(1)	83.7(2)	S(1)–C(1)–O(1)	121.5(3)
S(2)–Fe(1)–C(14)	154.3(2)	O(1)–C(2)–C(3)	117.7(4)
S(2)–Fe(1)–C(15)	104.9(2)	O(1)–C(2)–C(7)	118.6(4)
S(2)–Fe(1)–C(17)	94.5(2)	C(3)–C(2)–C(7)	123.2(4)
C(1)–Fe(1)–C(14)	87.6(2)	C(2)–C(3)–C(4)	116.5(5)
C(1)–Fe(1)–C(15)	92.4(2)	C(2)–C(3)–C(8)	121.5(5)
C(1)–Fe(1)–C(17)	172.7(2)	C(4)–C(3)–C(8)	121.9(5)
C(14)–Fe(1)–C(15)	99.6(3)	C(3)–C(4)–C(5)	122.4(5)
C(14)–Fe(1)–C(17)	91.0(2)	C(4)–C(5)–C(6)	118.8(5)
C(15)–Fe(1)–C(17)	95.0(2)	C(4)–C(5)–C(9)	121.2(5)
Fe(1)–Fe(2)–S(1)	75.94(4)	C(6)–C(5)–C(9)	120.0(5)
Fe(1)–Fe(2)–S(2)	54.59(4)	C(5)–C(6)–C(7)	121.5(5)
Fe(1)–Fe(2)–C(11)	93.4(2)	C(2)–C(7)–C(6)	117.6(5)
Fe(1)–Fe(2)–C(12)	97.8(2)	C(2)–C(7)–C(10)	120.8(5)
Fe(1)–Fe(2)–C(13)	158.5(2)	C(6)–C(7)–C(10)	121.6(5)
S(1)–Fe(2)–S(2)	82.74(6)	Fe(2)–C(11)–O(2)	177.5(6)
S(1)–Fe(2)–C(11)	90.1(2)	Fe(2)–C(12)–O(3)	178.6(5)
S(1)–Fe(2)–C(12)	173.7(2)	Fe(2)–C(13)–O(4)	176.2(6)
S(1)–Fe(2)–C(13)	90.7(2)	Fe(1)–C(14)–O(5)	177.8(5)
S(2)–Fe(2)–C(11)	148.0(2)	Fe(1)–C(15)–O(6)	178.3(5)
S(2)–Fe(2)–C(12)	93.3(2)	Fe(1)–C(17)–N	176.8(5)
S(2)–Fe(2)–C(13)	107.7(2)	N–C(18)–C(19)	107.9(5)
C(11)–Fe(2)–C(12)	90.7(3)	N–C(18)–C(20)	106.6(4)
C(11)–Fe(2)–C(13)	103.6(3)	N–C(18)–C(21)	109.4(4)
C(12)–Fe(2)–C(13)	95.2(3)	C(19)–C(18)–C(20)	108.1(5)
Fe(2)–S(1)–C(1)	90.7(2)	C(19)–C(18)–C(21)	112.2(6)
Fe(1)–S(2)–Fe(2)	71.30(5)	C(20)–C(18)–C(21)	112.4(6)
Fe(1)–S(2)–C(16)	113.3(2)		

**3b**. En revanche, la liaison Fe(1)–C(1) qui avait notablement diminué en passant de **1a** à **1b** est encore plus courte dans **3b**. Cette tendance reflète la conjugaison du cycle aromatique avec le squelette bimétallique grâce à la participation de l'oxygène [diminution de la liaison C(1)–O(1)] à laquelle vient s'ajouter l'apport électronique du ligand isonitrile en *trans* du carbène. Le déplacement chimique en RMN <sup>13</sup>C augmente parallèlement avec la diminution de la longueur de la liaison Fe(1)–C(1) pour devenir δ 306.5 ppm dans **3b**. On peut en déduire que dans le produit cinétique de monosubstitution par *t*-BuNC la position équatoriale du ligand affecte moins la distance fer–carbène puisque la valeur de δ(C(1)) dans ce cas est de 302.3 ppm. Avec un angle C(18)–N–C(17) valant 176.5°, le ligand isonitrile présente une géométrie presque linéaire dans le prolongement de la liaison C(1)–Fe(1). Cependant, l'apport électronique du ligand *t*-BuNC moins électroattracteur que CO se manifeste au niveau du squelette par une dilatation des distances interatomiques Fe(1)–Fe(2), Fe(1)–S(2), Fe(2)–S(2) et C(1)–S(1). Cette tendance à la dilatation (sauf pour la liaison métal–carbène) a été signalée précédemment [3] ainsi que la

Tableau 2

Principales longueurs de liaisons (Å) dans **3b**

Fe(1)–Fe(2)	2.624(1)	O(4)–C(13)	1.129(7)
Fe(1)–S(2)	2.258(2)	O(5)–C(14)	1.131(6)
Fe(1)–C(1)	1.908(4)	O(6)–C(15)	1.152(6)
Fe(1)–C(14)	1.793(6)	N–C(17)	1.141(6)
Fe(1)–C(15)	1.766(6)	N–C(18)	1.465(6)
Fe(1)–C(17)	1.909(5)	C(2)–C(3)	1.397(7)
Fe(2)–S(1)	2.316(2)	C(2)–C(7)	1.375(7)
Fe(2)–S(2)	2.245(1)	C(3)–C(4)	1.375(7)
Fe(2)–C(11)	1.790(7)	C(3)–C(8)	1.500(7)
Fe(2)–C(12)	1.756(6)	C(4)–C(5)	1.386(7)
Fe(2)–C(13)	1.801(7)	C(5)–C(6)	1.373(7)
S(1)–C(1)	1.681(5)	C(5)–C(9)	1.505(7)
S(2)–C(16)	1.821(6)	C(6)–C(7)	1.388(6)
O(1)–C(1)	1.316(5)	C(7)–C(10)	1.509(7)
O(1)–C(2)	1.437(5)	C(18)–C(19)	1.507(8)
O(2)–C(11)	1.145(7)	C(18)–C(20)	1.523(8)
O(3)–C(12)	1.153(6)	C(18)–C(21)	1.466(8)

diminution très nette de certaines liaisons fer–carbonyle. Quand on passe de **1b** à **3b**, le carbonyle équatorial C(15)–O(6) lié à Fe(1) et le carbonyle axial C(12)–O(3) lié à Fe(2) présentent aussi des liaisons métal–carbone particulièrement courtes par rapport aux autres ligands CO qui ne sont pratiquement pas affectés. Le déplacement des potentiels redox vers les valeurs plus négatives quand on substitue un carbonyle de **1b** par *t*-BuNC confirme l'augmentation globale de la densité électronique de **3b** [1] mais ne permet pas d'interpréter les effets de sélectivité rencontrés à l'échelle moléculaire sur la conjugaison plus ou moins grande de ligands particuliers.

#### Etude structurale du complexe **4b**

La Fig. 3 représente la structure moléculaire de **4b**; on voit que la stéréochimie autour de Fe(1) n'a pas changé. La position du deuxième ligand isonitrile sur Fe(2) est confirmée. Cependant à l'inverse du premier il occupe une position équatoriale après avoir remplacé le carbonyle C(11)–O(2) qui, dans **3b**, était coplanaire avec le pont Fe(1)–S(2)–Fe(2) et situé en *trans* de la liaison Fe(2)–S(2). La seconde substitution ne ferait donc pas intervenir comme précédemment le carbonyle le plus éloigné du fer peut-être en raison de l'encombrement stérique de *t*-BuNC. Il faut cependant remarquer que les carbonyles sont fluxionnels autour de Fe(2) dans **3b** et que la stéréochimie du produit final, dans ces conditions, n'apporte aucune indication quant au mécanisme intime de l'échange. Les localisations axiale de *t*-BuNC sur Fe(1) et équatoriale sur Fe(2) sont probablement le résultat d'une plus grande stabilité dans ces géométries parce que les orbitales concernées par le recouvrement avec les orbitales métalliques sont différentes par rapport aux ligands phosphorés. L'apport électronique du deuxième isonitrile se traduit au plan électrochimique par le déplacement des potentiels redox de **4b** vers des valeurs plus négatives que celles de **3b** [1].

Au plan moléculaire des variations de distances interatomiques sont à nouveau constatées. Lorsque l'on compare la structure de **4b** à celle de **1b** (Fig. 4), on

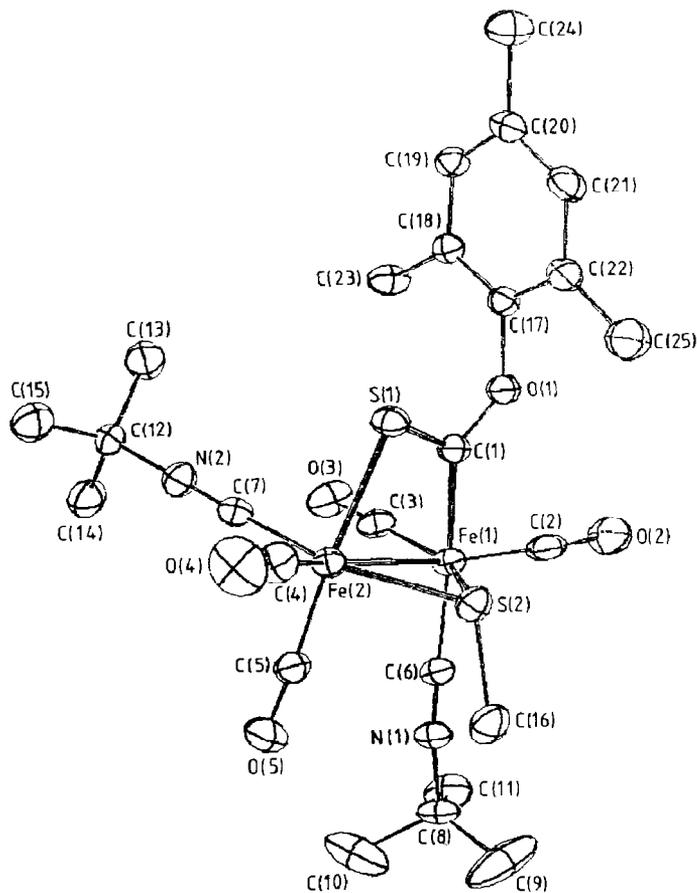


Fig. 3. Structure moléculaire du complexe **4b**.

constate l'augmentation de quelques liaisons. Par contre, le carbène (1) et presque tous les carbonyles se rapprochent des atomes de fer. L'apport électronique des isonitriles, nettement moins attracteurs  $\pi$  que les carbonyles, se traduit donc par la diminution des liaisons ayant une composante  $\pi$  retour et par l'augmentation des liaisons interatomiques de type  $\sigma$ .

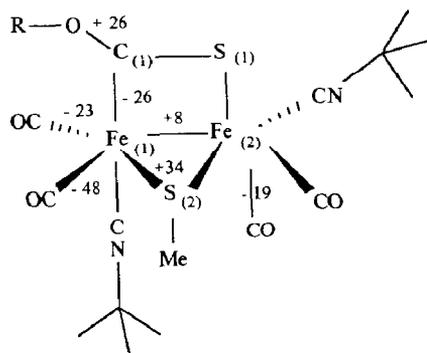


Fig. 4. Variation des distances interatomiques de **4b** par rapport à **1b** (unité  $10^{-3}$  Å). Le signe + indique un allongement.

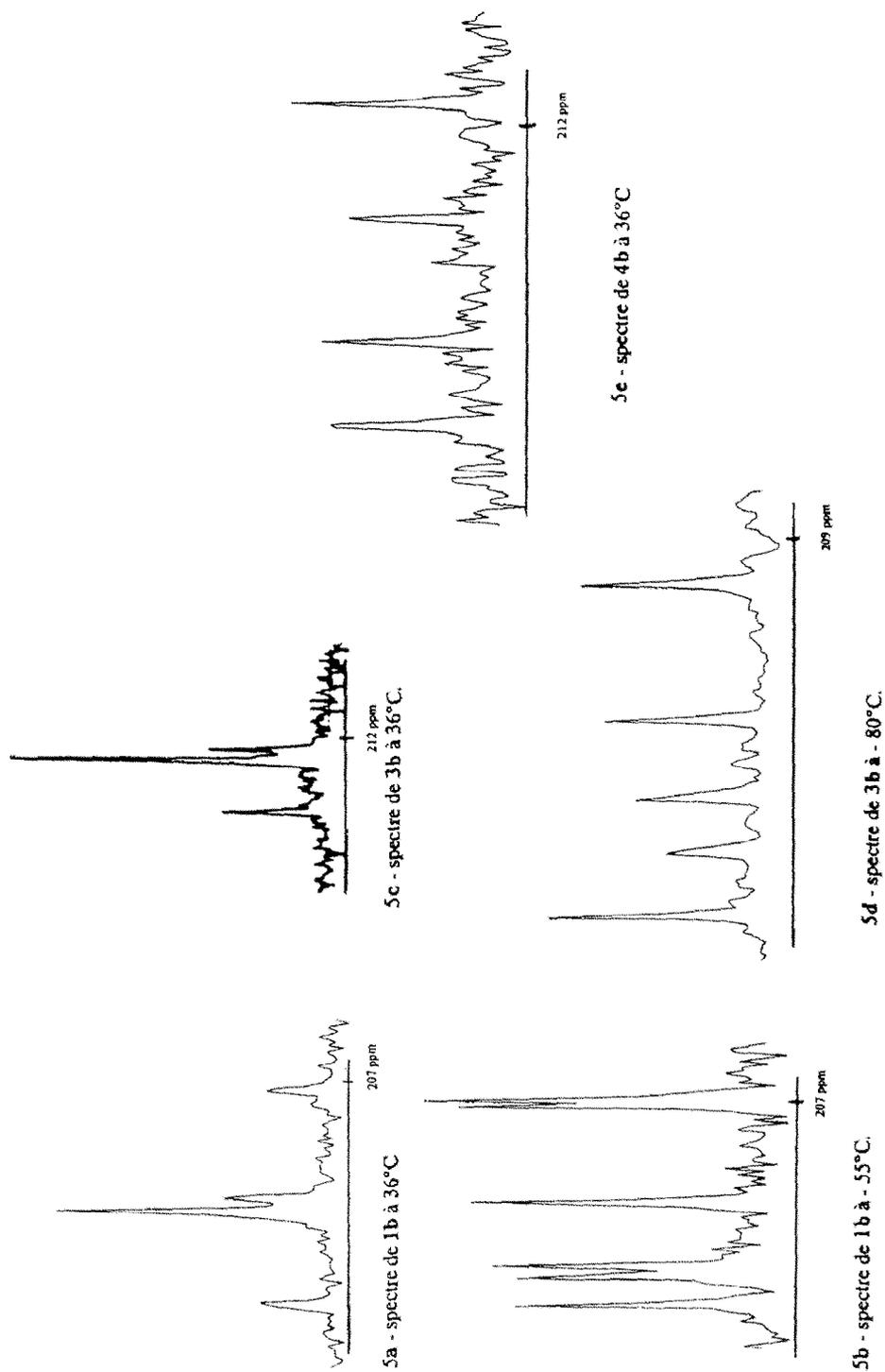


Fig. 5. Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  dans la région des carbonyles. (5a) spectre de **1b** à 36°C, (5b) spectre de **1b** à -55°C, (5c) spectre de **3b** à 36°C, (5d) spectre de **3b** à -80°C, et (5e) spectre de **4b** à 36°C.

Tableau 3

Attributions des valeurs de déplacements chimiques des carbonyles en RMN  $^{13}\text{C}$ . (Les carbonyles sont référencés en utilisant la numérotation atomique de la Fig. 1)

Com- posé	$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	$\delta(\text{C}(14))$ $d(\text{Fe}(1)-$ $\text{C}(14))$ <sup>b</sup>	$\delta(\text{C}(15))$ $d(\text{Fe}(1)-$ $\text{C}(15))$	$\delta(\text{C}(17))$ $d(\text{Fe}(1)-$ $\text{C}(17))$	$\delta(\text{C}(12))$ $d(\text{Fe}(2)-$ $\text{C}(12))$	$\delta(\text{C}(11))$ $d(\text{Fe}(2)-$ $\text{C}(11))$	$\delta(\text{C}(13))$ $d(\text{Fe}(2)-$ $\text{C}(13))$
<b>1b</b>	36	212.2	209.9	206.9	(210.0) <sup>d</sup>	(210.0) <sup>d</sup>	(210.0) <sup>d</sup>
	-55	212.2	209.7	207.1	211.5	211.2	207.1
		1.795(4)	1.801(4)	1.814(4)	1.778(4)	1.778(4)	1.802(5)
<b>3b</b>	36	212.6	216.5	-	(211.8) <sup>d</sup>	(211.8) <sup>d</sup>	(211.8) <sup>d</sup>
	-80 <sup>c</sup>	212.1	216.7	-	215.3	214.0	208.9
		1.793(6)	1.766(6)	-	1.756(6)	1.790(7)	1.801(7)
<b>4b</b>	36	214.4	219.3	-	217.2	-	211.6
		1.772(7)	1.753(7)	-	1.759(7)	-	1.794(7)

<sup>a</sup> Température d'enregistrement du spectre. <sup>b</sup> Les valeurs des distances interatomiques sont exprimées en Å et l'écart type est donné entre parenthèses. <sup>c</sup> Solvant  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . <sup>d</sup> Carbonyles fluxionnels.

### RMN $^{13}\text{C}$ des complexes **1b**, **3b** et **4b**

L'existence d'une fluxionnalité limitée aux carbonyles coordonnés à Fe(2) constitue une des caractéristiques intéressantes des complexes **1** [4] et de leurs dérivés monosubstitués [3,4] **2**, **3**, **5** et **6**. En effet, grâce à cette propriété on identifie rapidement les carbonyles liés à Fe(1). Dès lors, la connaissance des distances interatomiques permet de proposer des attributions de valeurs de  $\delta$  à des carbonyles particuliers en faisant l'hypothèse que dans le spectre limite de basse température la partie organométallique des molécules étudiées adopte la conformation de l'état solide.

Il a été souvent mentionné que l'augmentation du retour  $\pi$  dans une liaison métal-CO entraîne un raccourcissement de la distance métal-carbone et en conséquence, l'augmentation des valeurs de déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  [7]. De cette façon, on explique les observations qualitatives selon lesquelles le remplacement d'un carbonyle par un ligand plus donneur provoque le déplacement vers les champs faibles de la résonance des carbones des ligands carbonyle. Les valeurs de  $\delta$  et les distances fer-carbone ont été rassemblées dans le Tableau 3. Sur la Fig. 5, nous avons reproduit quelques spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  dans la région des carbonyles. Grâce aux spectres de **1b** à température ambiante, on identifie les trois carbonyles liés à Fe(1) et à l'aide du spectre limite de basse température, on repère la résonance des trois carbonyles coordonnés à Fe(2). En procédant de la même manière avec les spectres de **3b**, on identifie les carbonyles liés respectivement à Fe(1) et Fe(2).

Par contre, les ligands carbonyle n'étant plus fluxionnels dans le complexe disubstitué **4b**, même à la température ambiante, nous leur avons attribué des valeurs de  $\delta$  en tenant compte exclusivement des longueurs de liaisons métal-carbone. Les relations  $d(\text{Fe}-\text{CO}) = A\delta + B$  ne sont pas satisfaisantes pour **1b** et **3b** comme le montrent les coefficients de corrélations linéaires:  $d(\text{Å}) = -4.35 \times 10^{-3} \delta \text{ ppm} + 2.708$  pour **1b** ( $r = 0.784$ );  $d(\text{Å}) = -5.36 \times 10^{-3} \delta \text{ ppm} + 2.924$  pour **3b** ( $r = 0.846$ ) et  $d(\text{Å}) = -5.31 \times 10^{-3} \delta \text{ (ppm)} + 2.914$  pour **4b** ( $r = 0.979$ ). Ces résultats ne remettent pas en cause le principe d'une dépendance de la valeur de  $\delta(^{13}\text{C})$  en fonction de la distance métal-carbonyle mais incitent à la prudence si l'on veut faire des attributions dans le cas de structures complexes où d'autres facteurs

Tableau 5. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes définis par  $\sum_j \beta_{ij} h_i h_j$ . 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)	0.14140(6)	0.24317(6)	0.79237(8)	0.00599(5)	0.00781(5)	0.01148(8)	0.00049(9)	0.0033(1)	0.0068(1)
Fe(2)	0.19001(7)	0.30190(6)	0.58452(8)	0.00838(6)	0.00878(6)	0.01158(8)	0.0005(1)	0.0054(1)	0.0077(1)
S(1)	0.3746(1)	0.2470(1)	0.7094(2)	0.0071(1)	0.0148(1)	0.0176(2)	0.0016(2)	0.0076(2)	0.0173(2)
S(2)	0.1845(1)	0.4197(1)	0.8207(2)	0.0089(1)	0.0083(1)	0.0127(2)	-0.0018(2)	0.0041(2)	0.0051(2)
O(1)	0.3741(3)	0.1777(3)	0.9304(4)	0.0071(3)	0.0106(3)	0.0146(4)	0.0012(5)	0.0047(5)	0.0121(5)
O(2)	0.1584(5)	0.0722(4)	0.3539(5)	0.0218(6)	0.0112(4)	0.0212(7)	0.0055(9)	0.015(1)	0.000(1)
O(3)	-0.0515(4)	0.3685(4)	0.4511(4)	0.0111(4)	0.0153(4)	0.0204(6)	0.0026(7)	0.0020(8)	0.0193(7)
O(4)	0.3067(5)	0.4139(4)	0.4482(5)	0.0261(6)	0.0196(4)	0.0354(7)	-0.0111(7)	0.0280(9)	0.0251(8)
O(5)	0.1207(4)	-0.0027(3)	0.6340(5)	0.0150(5)	0.0079(3)	0.0267(8)	-0.0016(7)	0.0093(9)	0.0046(8)
O(6)	0.1496(4)	0.2540(4)	0.0983(4)	0.0140(4)	0.0186(4)	0.0161(5)	0.0038(7)	0.0120(7)	0.0174(7)
N	-0.1296(3)	0.2791(4)	0.7023(5)	0.0065(3)	0.0083(3)	0.0145(5)	0.0004(6)	0.0036(7)	0.0068(7)
C(1)	0.3104(4)	0.2163(4)	0.8239(5)	0.0071(4)	0.0081(4)	0.0120(6)	0.0010(7)	0.0048(8)	0.0072(7)
C(2)	0.5023(4)	0.1661(4)	0.9573(5)	0.0060(4)	0.0093(4)	0.0112(6)	0.0005(7)	0.0021(8)	0.0094(7)
C(3)	0.5521(5)	0.0596(4)	0.8854(5)	0.0094(4)	0.0082(4)	0.0119(6)	-0.0006(7)	0.0058(8)	0.0072(7)
C(4)	0.6748(5)	0.0471(4)	0.9266(5)	0.0094(4)	0.0085(4)	0.0141(6)	0.0056(7)	0.0095(8)	0.0100(7)
C(5)	0.7465(4)	0.1349(5)	0.0328(6)	0.0069(4)	0.0103(4)	0.0136(6)	0.0015(7)	0.0036(8)	0.0104(8)
C(6)	0.6930(5)	0.2381(5)	0.0995(6)	0.0073(4)	0.0089(4)	0.0132(7)	-0.0018(7)	0.0015(9)	0.0056(8)
C(7)	0.5696(5)	0.2554(4)	0.0646(6)	0.0085(5)	0.0076(4)	0.0117(6)	0.0021(7)	0.0036(9)	0.0040(8)
C(8)	0.4758(6)	-0.0346(5)	0.7660(7)	0.0128(6)	0.0092(5)	0.0181(9)	-0.0020(9)	0.004(1)	0.007(1)
C(9)	0.8805(6)	0.1190(6)	0.0745(8)	0.0090(5)	0.0151(6)	0.025(1)	0.003(1)	0.006(1)	0.014(1)
C(10)	0.5105(6)	0.3678(6)	0.1405(7)	0.0115(6)	0.0108(6)	0.019(1)	0.005(1)	0.004(1)	0.002(1)
C(11)	0.1729(5)	0.1609(5)	0.4457(6)	0.0120(6)	0.0108(5)	0.0151(7)	0.0058(9)	0.009(1)	0.0094(9)
C(12)	0.0436(5)	0.3412(4)	0.5046(6)	0.0115(5)	0.0084(4)	0.0126(6)	-0.0016(8)	0.0058(9)	0.0083(8)
C(13)	0.2618(6)	0.3741(5)	0.5048(7)	0.0143(6)	0.0112(5)	0.0209(9)	-0.0042(9)	0.010(1)	0.011(1)
C(14)	0.1266(5)	0.0927(0)	0.6935(6)	0.0070(4)	0.0103(5)	0.0168(7)	0.0004(7)	0.0042(9)	0.0106(9)
C(15)	0.1449(4)	0.2508(5)	0.9775(6)	0.0067(4)	0.0099(5)	0.0157(7)	0.0031(7)	0.0066(8)	0.0087(9)
C(16)	0.0560(6)	0.5195(5)	0.8304(6)	0.0138(6)	0.0068(4)	0.0168(8)	0.0032(9)	0.011(1)	0.0048(9)
C(17)	-0.0278(4)	0.2684(4)	0.7352(5)	0.0076(4)	0.0069(4)	0.0109(6)	-0.0008(7)	0.0035(8)	0.0045(7)
C(18)	-0.2607(4)	0.2855(4)	0.6592(6)	0.0056(4)	0.0083(4)	0.0151(7)	0.0025(7)	0.0023(8)	0.0062(9)
C(19)	-0.2994(6)	0.2884(6)	0.5003(8)	0.0114(6)	0.0160(6)	0.026(1)	-0.004(1)	-0.002(1)	0.022(1)
C(20)	-0.3026(5)	0.1754(6)	0.5552(7)	0.0090(5)	0.0134(6)	0.025(1)	0.0002(9)	0.009(1)	0.015(1)
C(21)	-0.3041(6)	0.3867(7)	0.769(1)	0.0091(6)	0.0150(8)	0.036(2)	0.004(1)	0.007(2)	-0.015(2)

Tableau 4

Déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}$  du carbone C(1) et distances interatomiques Fe(1)–C(1)

Composé	$\delta$ (ppm)	distance (Å)	Référence
<b>1a</b>	295.9	1.949(2)	2
<b>1b</b>	300.1	1.927(3)	6
<b>3b</b>	306.4	1.908(4)	Ce travail
<b>5a</b>	299.6	1.923(9)	3
<b>4b</b>	307.7	1.901(5)	Ce travail

(géométriques, stériques) peuvent intervenir. Dans la série des complexes binucléaires où nous disposons des structures cristallines de **1a** [2], **1b** [6], **5a** [3], **3b** et **4b**, nous avons également examiné la corrélation entre le déplacement chimique du carbène C(1) et les valeurs des distances interatomiques Fe(1)–C(1) (Tableau 4). La relation est  $d$  (Å) =  $3.638 \times 10^{-3} \delta$  (ppm) + 3.020 et le coefficient de corrélation  $r = 0.968$  est satisfaisant. Cette étude confirme l'influence du radical R sur la stabilisation du carbène et démontre qu'un ligand axial contribue beaucoup plus qu'un ligand équatorial pour le même processus.

### Partie expérimentale

Les complexes **3a**, **3b**, **4a** et **4b** sont décrits dans le mémoire précédent [1]. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été obtenus au Centre de Mesures Physiques de l'Ouest à l'aide d'un appareil Bruker WP 80 à partir de solution dans  $\text{CDCl}_3$  (sauf indication contraire) contenant du tétraméthylsilane.

#### Collection des données RX et affinement de la structure de **3b**

Des cristaux convenables de **3b** ont été obtenus à partir d'une solution dans le pentane refroidie à  $-10^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques sont:  $M = 561.24$ , triclinique, groupe d'espace  $P_1$  avec 2 molécules par maille:  $a$  11.633(5) Å;  $b$  12.672(8) Å;  $c$  9.778(8) Å;  $\alpha$  112.00(7)°;  $\beta$  106.04(6)°;  $\gamma$  82.17(9)°;  $V$  1283.5 Å<sup>3</sup>;  $d$  calc. 1.45;  $d$  obs. 1.44.

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- $K_\alpha$  ( $\lambda$  0.70926 Å). Un cristal de dimensions 0.08 × 0.15 × 0.17 mm a servi à la mesure de 4775 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 du compteur de  $(2 + 0.50 \text{ tg } \theta)$  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, 2410 réflexions indépendantes telles que  $I > 3\sigma(I)$  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 de Fourier-différence ont permis de localiser tous les atomes de la molécule. Les positions des 23 atomes d'hydrogène ont été calculées sur la base de géométries idéales, trigonale pour les groupements phényle et tétraédrique pour les méthyle. L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation

Tableau 6

Positions atomiques pour les atomes d'hydrogène; le facteur de température a été fixé à 4.5 Å<sup>2</sup>

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H(1)	0.7116	-0.0245	0.8805	H(13)	-0.0050	0.4924	0.7390
H(2)	0.7417	0.2992	0.1713	H(14)	0.0265	0.5259	0.9148
H(3)	0.5251	-0.1001	0.7303	H(15)	-0.3844	0.2925	0.4695
H(4)	0.4200	-0.0526	0.8083	H(16)	-0.2680	0.3532	0.4983
H(5)	0.4337	-0.0109	0.6834	H(17)	-0.2701	0.2211	0.4323
H(6)	0.9147	0.1878	0.1485	H(18)	-0.3877	0.1761	0.6276
H(7)	0.9016	0.0594	0.1150	H(19)	-0.2724	0.1123	0.5826
H(8)	0.9100	0.0994	0.9861	H(20)	-0.2740	0.1693	0.7531
H(9)	0.4260	0.3632	0.1019	H(21)	-0.3981	0.3907	0.7416
H(10)	0.5303	0.3844	0.2473	H(22)	-0.2773	0.3814	0.8682
H(11)	0.5378	0.4264	0.1198	H(23)	-0.2737	0.4530	0.7707
H(12)	0.0796	0.5920	0.8422				

thermique anisotrope a conduit à un facteur  $R = \Sigma \|F_o\| - \|F_c\| / \Sigma \|F_o\| = 0.043$  et  $R_w = [\Sigma_w \|F_o\| - \|F_c\|^2 / \Sigma_w \|F_o\|^2]^{1/2} = 0.054$ , avec un écart type d'une observation de poids unitaire (GOF) égal à 1.276 pour 2410 observables et 290 variables. Au dernier cycle d'affinement aucun paramètre ne variait de plus de 0.03 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 [8]. Les listes des facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenues auprès des auteurs. Les facteurs d'agitation thermique et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans les Tableaux 5 et 6; les équations des plans moyens figurent dans le Tableau 7. La Fig. 1 montre une vue de la molécule avec la numérotation des atomes. Les principaux angles de liaisons et les longueurs de liaisons sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

#### Etude structurale de 4b

$M = 613.37$ , groupe d'espace  $P2_1/c$  avec 4 molécules par maille;  $a$  10.299(5) Å;  $b$  27.009(4) Å;  $c$  11.647(2) Å;  $\alpha$  90.00(0)°;  $\beta$  105.64 (4)°;  $\gamma$  90.00(0) Å;  $V$  3120(5)

Tableau 7

Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes au plan

(a) Equation du plan Fe(1), Fe(2), C(1), S(1), O(1):

$$-0.0782x - 0.7562y - 0.6496z + 4.8281 = 0$$

Distances des atomes au plan (Å)

Fe(1) -0.005

Fe(2) 0.005

C(1) 0.005

S(1) -0.007

O(1) 0.002

(b) Equation du plan Fe(1), Fe(2), S(2):

$$-0.8816x + 0.3414y - 0.3259z + 2.0601 = 0$$

Distances des atomes au plan (Å)

Fe(1) 0.000

Fe(2) 0.000

S(2) 0.000

(c) Angle dièdre entre les plans: 88.7°

Tableau 8

Principaux angles ( $^{\circ}$ ) dans **4b**

S(2)–Fe(1)–C(1)	84.2(2)	S(2)–Fe(1)–C(2)	108.4(2)
S(2)–Fe(1)–C(3)	147.1(2)	S(2)–Fe(1)–C(6)	94.1(2)
C(1)–Fe(1)–C(2)	91.2(2)	C(1)–Fe(1)–C(3)	87.8(2)
C(1)–Fe(1)–C(6)	176.3(2)	C(2)–Fe(1)–C(3)	103.7(3)
C(2)–Fe(1)–C(6)	92.5(2)	C(3)–Fe(1)–C(6)	91.8(2)
S(1)–Fe(2)–S(2)	82.95(6)	S(1)–Fe(2)–C(4)	95.6(2)
S(1)–Fe(2)–C(5)	168.1(2)	S(1)–Fe(2)–C(7)	86.5(2)
S(2)–Fe(2)–C(4)	105.8(2)	S(2)–Fe(2)–C(5)	94.4(2)
S(2)–Fe(2)–C(7)	156.7(2)	C(4)–Fe(2)–C(5)	96.3(3)
C(4)–Fe(2)–C(7)	95.8(3)	C(5)–Fe(2)–C(7)	91.6(3)
Fe(2)–S(1)–C(1)	88.9(2)	Fe(1)–S(2)–Fe(2)	71.11(5)
Fe(1)–S(2)–C(16))	114.2(2)	Fe(2)–S(2)–C(16)	113.8(2)
C(1)–O(1)–C(17)	119.7(4)	C(6)–N(1)–C(8)	172.2(6)
C(7)–N(2)–C(12)	180.0(7)	Fe(1)–C(1)–S(1)	118.6(3)
Fe(1)–C(1)–O(1)	121.0(4)	S(1)–C(1)–O(1)	120.3(4)
Fe(1)–C(6)–N(1)	176.9(5)	Fe(2)–C(7)–N(2)	177.8(5)

Tableau 9

Principales longueurs de liaison ( $\text{\AA}$ ) dans **4b**

Fe(1)–Fe(2)	2.622(1)	Fe(1)–S(2)	2.269(2)
Fe(1)–C(1)	1.901(5)	Fe(1)–C(2)	1.753(7)
Fe(1)–C(3)	1.772(7)	Fe(1)–C(6)	1.903(6)
Fe(2)–S(1)	2.232(2)	Fe(2)–S(2)	2.240(2)
Fe(2)–C(4)	1.794(7)	Fe(2)–C(5)	1.759(7)
Fe(2)–C(7)	1.854(7)	S(1)–C(1)	1.669(6)
S(2)–C(16)	1.819(6)	O(1)–C(1)	1.354(6)
O(1)–C(17)	1.436(6)	N(1)–C(6)	1.156(6)
N(1)–C(8)	1.436(6)	N(2)–C(7)	1.145(7)
N(2)–C(12)	1.454(8)		

$\text{\AA}^3$ ;  $d$  calc. 1.312;  $d$  obs. 1.32; dimensions du cristal  $0.22 \times 0.16 \times 0.12$  mm. Le nombre de réflexions utilisées dans l'affinement est de 2452 sur 5478 réflexions indépendantes enregistrées. Les facteurs sont  $R = 0.042$  et  $R_w = 0.052$  avec GOF = 1.296 pour 326 variables.

L'étude détaillée des structures des complexes **1b** et **4b** sera publiée ailleurs [6]. Dans les Tableaux 8 et 9, nous avons rassemblé les valeurs des principaux angles de liaisons et des longueurs de liaisons pour **4b**. La structure moléculaire de **4b** est représentée sur la Fig. 3.

## Bibliographie

- 1 H. Patin, A. Darchen et E.K. Lhadi, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 93.
- 2 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 3 E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 321.
- 4 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit et M.J. Mc Glinchey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 5 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 189.

- 6 (a) D. Grandjean, A. Mousser, A. Darchen et H. Patin, à paraître; (b) A. Mousser, Thèse d'Etat, Rennes, 1987.
- 7 G.M. Bodner et L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1335; G.M. Bodner, M.P. May et L.E. McKinney, *ibid.*, 19 (1980) 1951.
- 8 B.A. Frenz, 1978, dans M. Schenk and R. Olthof. Hazekamp (Eds.), *Computing in Crystallography*, Enraf-Nonius CAD4-SDP, A real-time system for concurrent X-Ray data collection and crystal structure determination.