

Journal of Organometallic Chemistry, 363 (1989) 137-149
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands
 JOM 09527

Étude cinétique de la réaction thermique de remplacement d'un carbonyle, par un ligand L, dans des complexes carbéniques binucléaires du fer carbonyle

André Darchen, El Kbir Lhadi

Laboratoire d'Electrochimie, Unité Associée au CNRS No. 439, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042-Rennes Cédex (France)

et Henri Patin

Laboratoire de Chimie Organique, Unité Associée au CNRS No. 704, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 35700-Rennes Beaulieu (France)

(Reçu le 23 juillet 1988)

Abstract

The kinetics of the replacement of carbon monoxide by another ligand L in some carbenic binuclear compounds $[(\mu-\eta^2-R^1OCS)Fe_2(CO)_6(\mu-SR^2)]$ under thermal activation have been studied (L = P(OMe)₃ or Me₃CNC; R¹ = adamantyl-CH₂ or 2,4,6-trimethylphenyl; R² = CH₃ or CH₂CN). The concentrations of complexes have been determined electrochemically. The replacement of carbon monoxide follows an associative path after an equilibrium period during which a coordinatively unsaturated metal center is created by a reversible partial decooordination of the bridging ligand $\mu-SR^2$. Rate constants show that the carbene ligand is not involved in the entry of the ligand L. The values of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger have been calculated for the reaction.

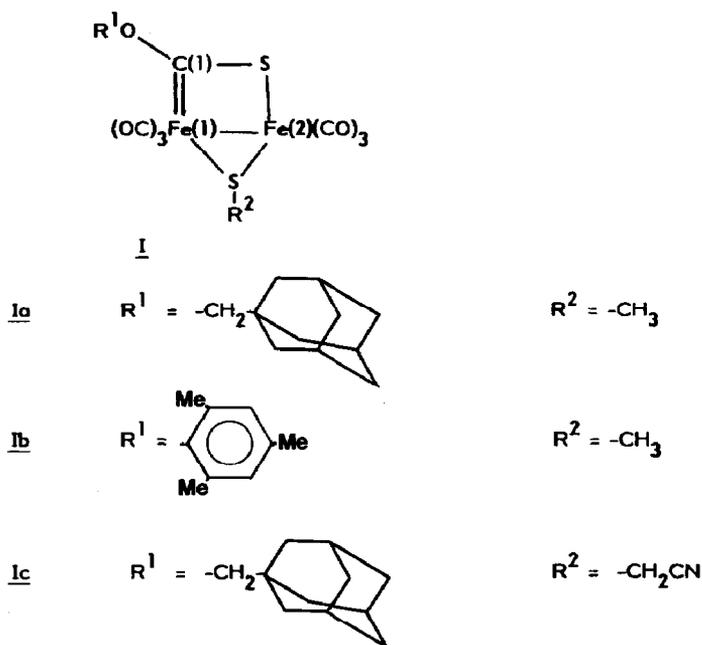
Résumé

Les cinétiques du remplacement de l'oxyde de carbone par un autre ligand L dans des complexes carbéniques binucléaires $[(\mu-\eta^2-R^1OCS)Fe_2(CO)_6(\mu-SR^2)]$ sont étudiées sous activation thermique (L = P(OMe)₃ ou Me₃CNC; R¹ = adamantyl-CH₂ ou triméthyl-2,4,6 phényl; R² = CH₃ ou CH₂CN). Les concentrations des complexes sont obtenus par des mesures électrochimiques. La substitution de carbonyle s'effectue selon une étape associative précédée d'un équilibre au cours duquel un centre métallique insaturé est créé par la décooordination partielle réversible du ligand pontant $\mu-SR^2$. Les constantes de vitesse montrent que le ligand carbénique ne joue aucun rôle lors de l'entrée du ligand L. Les paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger sont calculés.

Introduction

Le remplacement d'un ligand L par un autre ligand L constitue une réaction fondamentale de la chimie de coordination qui se produit nécessairement à l'occasion de tout acte catalytique. Il n'est donc pas étonnant de trouver une abondante littérature consacrée à l'étude cinétique de ce type de réaction [1]. A priori, le mécanisme des réactions d'échange de ligand sur un centre métallique dépend du nombre d'électrons dans la sphère de coordination. Ainsi, des mécanismes associatifs (type S_N2) et dissociatifs (type S_N1) sont respectivement attendus pour des réactions sur des centres métalliques à 16 et 18 électrons de valence [2]. Cependant, de nombreux processus associatifs ont été mis en évidence sur des centres métalliques à 18 électrons [3,4 *]. Ces réactions se déroulent alors via un état de transition impliquant une diminution temporaire du nombre de coordination d'un ligand polyhapto.

La cinétique du remplacement successif de plusieurs carbonyles par des ligands phosphines ou phosphites, dans des complexes polynucléaires, a été étudiée par Atwood et al. [5]. Pour rendre compte des constantes de vitesses et de l'observation d'une monosubstitution par site métallique, ces auteurs formulent l'hypothèse d'un transfert de site vacant. Selon cette hypothèse un ligand plus donneur que CO labilise un carbonyle situé en position *cis*. Après décoordination de ce ligand, le site vacant créé se transfère sur un métal adjacent, grâce à la migration d'un carbonyle. Le remplacement de CO par L devient de plus en plus rapide à mesure que le



* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

nombre de ligands L augmente dans le cluster. Il en résulte un manque de sélectivité des réactions de substitutions dans les composés polynucléaires.

Les deux aspects de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité du remplacement de carbonyles par des ligands plus donneurs dans des complexes polynucléaires nous intéressent depuis quelques années [6]. Dans les complexes carbéniques Ia et Ib nous avons en particulier comparé les réactions effectuées sous activation thermique à celles catalysées par transfert d'électron [7,8]. Nous en concluons que les réactions catalytiques, mettant en jeu des intermédiaires paramagnétiques, sont plus rapides et plus sélectives que les substitutions réalisées sous activation thermique. En outre, la stéréochimie des produits substitués dépend du mode d'activation utilisé. Sous activation thermique, la seconde substitution de carbonyle est plus lente que la première. Mais surtout, la structure des composés disubstitués par deux ligands différents ($\text{P}(\text{OMe})_3$ et Me_3CNC [8] ou $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{OCD}_3)_3$ [7c]) montre que les réactions d'échange de ligand dans les complexes I ne confirment pas l'hypothèse d'un transfert de site vacant [5]. L'étude cinétique de la réaction thermique que nous décrivons dans ce mémoire permet d'élucider les rôles respectifs du carbène et du squelette bimétallique lors du remplacement de carbonyles par des ligands L plus donneurs.

Résultats et discussion

Les études cinétiques relatives à la substitution de carbonyles par des ligands donneurs sont généralement effectuées à l'aide de la spectroscopie infra-rouge. En effet, le remplacement d'un carbonyle par un ligand plus donneur diminue les fréquences de vibration des autres carbonyles, de telle sorte que le dérivé substitué

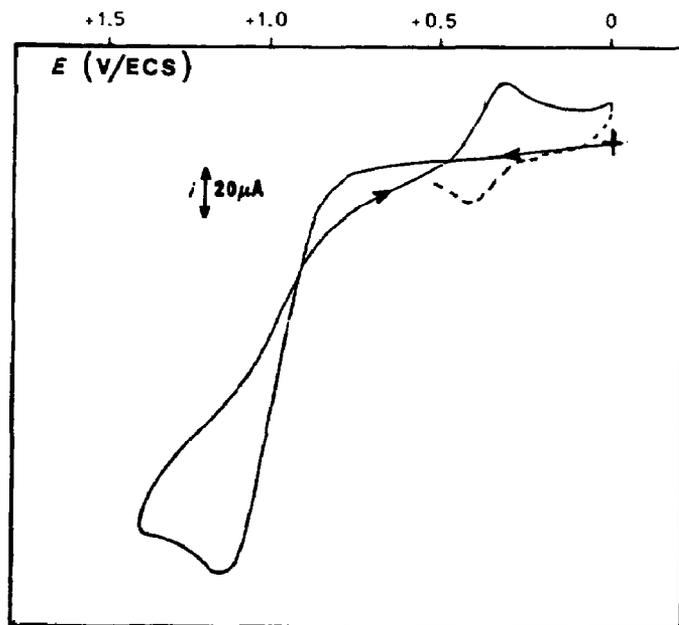
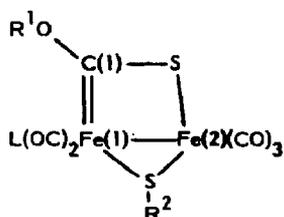


Fig. 1. Voltammogramme relatif à l'oxydation du complexe Ib ($4 \times 10^{-3} M$) (Milieu: DMF/ $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ BF_4^- 0.1 M; électrode carbone vitreux; température 20°C ; vitesse de balayage des potentiels 0.2 V s^{-1}).

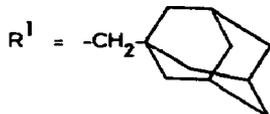
se distingue aisément du substrat de départ. L'étude électrochimique des métaux carbonyles polynucléaires montre que le remplacement d'un carbonyle par un ligand plus donneur diminue les potentiels d'oxydation et de réduction d'environ 0.2 à 0.3 volt [9]. Cette observation, vérifiée pour les complexes I [7a] nous a incité à utiliser une méthode électrochimique d'analyse pour suivre la cinétique de la réaction thermique de substitution de carbonyles par $P(OMe)_3$ ou Me_3CNC . Cette réaction conduit successivement aux composés monosubstitués II puis disubstitués III dont les structures ont été établies par ailleurs [7b,8].

La voltammétrie cyclique des complexes I, sans addition de ligand dans la solution, montre une oxydation et une réduction irréversibles respectivement vers +1.2 et -1.3 V ECS [7a]. En présence de $P(OMe)_3$ ou Me_3CNC dans la solution, les voltammogrammes enregistrés sont caractéristiques de l'intervention d'une réaction d'échange de carbonyle dans les complexes I, catalysée à la cathode, conduisant successivement aux dérivés mono et disubstitués II et III. La mesure des courants cathodiques ne permet donc pas d'accéder aux concentrations des complexes en



II

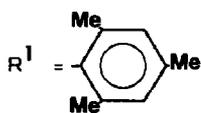
IIa1



$R^2 = CH_3$

$L = P(OMe)_3$

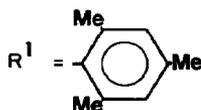
IIb1



$R^2 = CH_3$

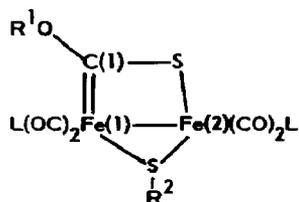
$L = P(OMe)_3$

IIb2



$R^2 = CH_3$

$L = Me_3CNC$



III

solution. En revanche, le comportement anodique des complexes I n'est pas modifié par la présence des ligands dans la solution.

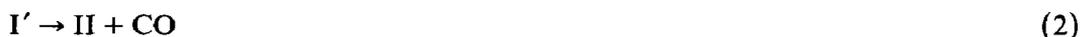
L'oxydation des complexes I est un processus multielectronique conduisant à une décomposition et à la libération des atomes métalliques. Dans le DMF, cette décomposition donne lieu à un croisement des courbes, lors du balayage retour, et à l'apparition d'un système réversible, vers +0.4 V ECS, attribuable au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Fig. 1). Les ligands utilisés (P(OMe)_3 et Me_3CNC) pour la substitution de carbonyle ne sont pas électroactifs dans le domaine des potentiels anodiques explorés. Dès l'addition du ligand dans la solution, les hauteurs des pics anodiques des complexes I sont identiques à celles mesurées en l'absence de ligand. Puis, sur les enregistrements ultérieurs, on constate une diminution progressive du pic anodique de I, tandis que le pic anodique du dérivé monosubstitué II, situé à potentiel moins positif, croît au cours du temps. Ainsi, même en présence de ligands, la mesure des courants des pics anodiques I_p permet, à tout instant, d'accéder à la concentration des complexes dans la solution. Nous avons vérifié, en l'absence de ligand, que les courants anodiques sont proportionnels aux concentrations des complexes dans le domaine 4×10^{-3} à 2×10^{-4} M.

1. Ordre de la réaction de monosubstitution

A partir des voltammogrammes enregistrés à intervalles réguliers, nous avons tracé les courbes $I_p = f(\text{temps})$ relatives à l'avancement de la réaction de substitution. Ces courbes présentent une décroissance régulière du courant du pic anodique de I au profit de celui du complexe monosubstitué formé dans la solution.

Pour des concentrations faibles et égales du ligand et du complexe, ce dernier disparaît toujours selon une cinétique du deuxième ordre, comme le montre l'alignement des points expérimentaux dans la représentation graphique de $(1/I_t - 1/I_0)$ en fonction du temps (I_0 et I_t sont respectivement les courants de pics mesurés aux instants 0 et t).

En revanche, lorsque la concentration du ligand est supérieure à celle du complexe, la réaction de remplacement de carbonyle ne suit plus une cinétique simple du deuxième ordre. En effet, le tracé de $1/(b-a) \ln a(b-x)/b(a-x)$, en fonction du temps, n'est pas une droite (a , b , x représentent respectivement les concentrations initiales du complexe I, du ligand et la concentration du complexe II formé au temps t). Les résultats sont cependant compatibles avec une coordination bimoléculaire du ligand L associée à un prééquilibre. L'intervention d'un prééquilibre associatif (éq. 1 et 2) pourrait rendre compte de nos mesures cinétiques à condition que l'intermédiaire I' soit en concentration suffisante et qu'il ne se distingue pas du substrat de départ I.



En l'absence d'intermédiaire détecté * nous préférons retenir l'hypothèse d'un prééquilibre de type dissociatif conduisant à un intermédiaire I'' selon les éq. 3 et 4. Cet intermédiaire, plus réactif que le substrat de départ vis-à-vis du remplacement

* Dans des conditions analogues à celles utilisées dans ce travail, la voltammétrie et la spectroscopie IR permettent l'observation d'intermédiaire dans des réactions de remplacement de carbonyle [13].

de carbonyle, présenterait un site de coordination vacant, après décoordination réversible d'un ligand. Remarquons que ce mécanisme offre l'avantage de ne pas avoir à formuler un état de transition, peu probable, présentant un centre métallique à 20 électrons.



En écrivant un état stationnaire pour l'intermédiaire I'' , la vitesse de disparition de I est donnée par la relation:

$$v = \frac{-k_1 k_3 [L][I]}{k_2 + k_3 [L]} \quad (5)$$

Lorsque la concentration du ligand est faible ($k_3[L]$ est négligeable devant k_2) la vitesse s'exprime alors par la relation classique d'une cinétique d'ordre deux:

$$v = \frac{-k_1 k_3}{k_2} [L][I] \quad (6)$$

Des mécanismes analogues, où une étape bimoléculaire suit un prééquilibre, ont déjà été proposés pour des réactions d'échange de ligands [10].

Pour des concentrations du ligand supérieures à celle du complexe, nous avons analysé la disparition de ce dernier selon une cinétique du pseudo-premier ordre. L'inverse de la constante de vitesse observée varie linéairement en fonction de l'inverse de la concentration du ligand (Fig. 2). La pente des droites donne le rapport k_2/k_3 et l'extrapolation quand $[L]$ augmente conduit à des valeurs de k_1 voisines pour les deux ligands utilisés (Tableau 1).

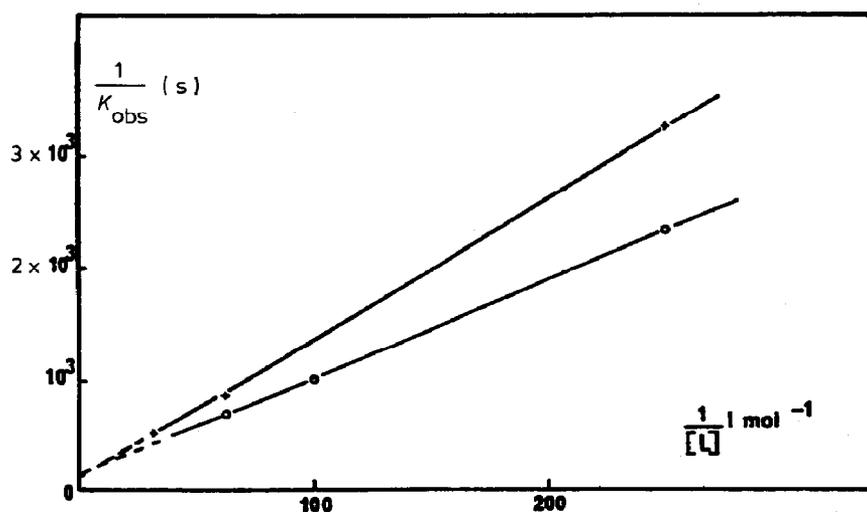


Fig. 2. Variation de l'inverse de la constante de vitesse expérimentale en fonction de l'inverse de la concentration du ligand L en excès par rapport au complexe Ib ($4 \times 10^{-3} M$): (+) $L = P(OMe)_3$; (O) $L = CNCMe_3$. (milieu: $DMF/n-Bu_4N^+ BF_4^- 0.1 M$; température $20^\circ C$).

Tableau 1

Constantes de vitesse relatives au remplacement d'un carbonyle de Ib ($4 \times 10^{-3} M$) (Milieu: DMF/n-Bu₄N⁺ BF₄⁻ 0.1 M; température 20 °C)

Ligand	k_1 (s ⁻¹)	k_2/k_3 ^a (mol l ⁻¹)	k_2/k_3 ^b (mol l ⁻¹)
P(OMe) ₃	10 ⁻²	0.156	0.128
Me ₃ CNC	0.72 × 10 ⁻²	0.062	0.087

^a En présence d'un excès de ligand. ^b En présence de ligand à la concentration $4 \times 10^{-3} M$, en utilisant une valeur moyenne $k_1 = 8.6 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Pour de faibles concentrations du ligand L ($4 \times 10^{-3} M$) nous observons un déroulement de la réaction en accord avec une cinétique d'ordre deux. Dans ces conditions la constante de vitesse expérimentale correspond à $k_1 k_3 / k_2$. En utilisant une valeur moyenne de k_1 ($8.6 \times 10^{-3} s^{-1}$) et les constantes de vitesses observées (6.7×10^{-2} et $9.8 \times 10^{-2} l mol^{-1} s^{-1}$ pour le remplacement d'un carbonyle de Ib respectivement par P(OMe)₃ et Me₃CNC), il est possible de calculer les rapports k_2/k_3 . Les valeurs trouvées (Tableau 1) sont voisines de celles obtenues en présence d'un excès de ligand, ce qui justifie, a posteriori, l'approximation faite $k_3[L] \ll k_2$. Dans la suite de ce travail et malgré la lenteur de certaines réactions, toutes les constantes de vitesse ont été déterminées en présence d'une faible concentration de ligand ($4 \times 10^{-3} M$). Dans ces conditions, les réactions se déroulent selon une cinétique d'ordre deux et les constantes observées s'expriment par $k_{obs} = k_1 k_3 / k_2$.

L'intervention d'un prééquilibre dissociatif (éq. 3 et 4) dans la réaction de remplacement d'un carbonyle permettrait d'exclure tous les mécanismes associatifs impliquant une coordination directe du ligand L sur les centres métalliques des complexes I. Nous montrerons plus loin que l'entrée du ligand sur le carbène, selon un mécanisme associatif analogue à celui proposé par Fischer [11] pour des complexes carbéniques du chrome n'est pas compatible avec nos observations.

Il est admis que la substitution de carbonyle, par des ligands plus donneurs, dans des complexes polynucléaires, s'effectue selon un mécanisme dissociatif qui implique le départ préalable de CO pour libérer un site de coordination [5]. Une constatation, qui s'impose à partir de nos résultats, est que la cinétique observée exclut une étape déterminante de décooordination irréversible de CO dans les complexes I. En outre, la présence d'une atmosphère d'oxyde de carbone (vide infra) ne suffit pas pour stopper la réaction de substitution, ce qui serait le cas dans l'hypothèse d'une décooordination réversible de CO dans les complexes I. En revanche, une décooordination partielle d'un ligand pontant peut constituer une étape réversible, susceptible de libérer un site de coordination sur un centre métallique.

2. Influence d'une atmosphère d'oxyde de carbone

Nous avons examiné l'influence de l'oxyde de carbone sur la vitesse de remplacement d'un carbonyle par P(OMe)₃ dans le complexe Ib. A 20 °C, la réaction sous atmosphère d'azote ou de monoxyde de carbone (P 1 atm) se déroule avec des constantes de vitesses respectives de $(6.7 \pm 0.7) \times 10^{-2}$ et $(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-2} l mol^{-1} s^{-1}$. Si l'on exclut une décooordination cinétiquement déterminante de CO dans les complexes I, l'effet inhibiteur constaté de l'oxyde de carbone pourrait résulter d'une

Tableau 2

Constantes de vitesse k_{obs} relatives au remplacement d'un carbonyle par un ligand L dans le complexe Ib (Température 20 °C).

Solvant	L	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
DMF	P(OMe) ₃	6.7 ± 0.7
	Me ₃ CNC	9.8 ± 0.9
Acétone	P(OMe) ₃	6.2 ± 0.6
	Me ₃ CNC	8.6 ± 0.9
Acétonitrile	P(OMe) ₃	6.7 ± 0.6
	Me ₃ CNC	9.5 ± 0.9

compétition entre les coordinations de P(OMe)₃ et CO sur l'intermédiaire I'', ou encore d'un ralentissement du départ de CO après coordination de P(OMe)₃. Nous avons vérifié que les complexes monosubstitués II ne donnent pas lieu à un remplacement du ligand L par CO, ce qui se traduirait en définitive par un ralentissement de la substitution dans les composés I.

3. Influence du solvant

L'influence du solvant a été étudiée dans le cas de la substitution d'un carbonyle de Ib. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. On constate que la constante de vitesse n'est pas modifiée de manière significative lorsque l'on change de solvant, et ceci quelque soit le ligand L = P(OMe)₃ ou Me₃CNC. Des effets de solvation influençant le prééquilibre des éq. 3 et 4 ne peuvent cependant pas être exclus car tous les solvants étudiés sont coordinants.

4. Influence du ligand L

La vitesse de substitution d'un carbonyle par un ligand P(OMe)₃ ou Me₃CNC a été déterminée pour différents complexes I et II. L'analyse des résultats (Tableau 3) montre que la réaction de remplacement d'un carbonyle dépend de la nature du ligand entrant.

Toutes choses égales par ailleurs, le remplacement d'un carbonyle par un ligand isonitrile est toujours plus rapide que par P(OMe)₃. La différence de vitesse entre

Tableau 3

Constantes de vitesse k_{obs} relatives au remplacement d'un carbonyle par un ligand L dans des complexes I et II (solvant DMF)

Complexe	L	Température (°C)	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Ia	P(OMe) ₃	20	6.9 ± 0.8
	Me ₃ CNC	20	9.6 ± 0.9
Ib	P(OMe) ₃	20	6.7 ± 0.7
		50	31.5 ± 3.0
	Me ₃ CNC	20	9.8 ± 0.9
		40	33.0 ± 3.1
IIb1	P(OMe) ₃	50	1.2 ± 0.2
		40	9.2 ± 0.9
IIb2	Me ₃ CNC	40	9.2 ± 0.9

ces deux ligands résulte d'une réactivité de l'isonitrile plus grande que celle du phosphite comme le montrent les valeurs de la constante k_3 (éq. 3 et 4, Tableau 1). La comparaison des résultats relatifs aux complexes I est permise puisque la réaction de substitution conduit à des complexes monosubstitués II contenant P(OMe)_3 ou Me_3CNC coordonné à Fe(1) en position équatoriale [8]. En revanche, il n'est pas possible d'interpréter aussi rigoureusement la différence de réactivité entre les ligands lors de la substitution d'un carbonyle dans les complexes II. En effet, dans les complexes IIb1 et IIb2 les ligands L, déjà présents, occupent des positions différentes sur Fe(1): équatoriale et axiale respectivement pour P(OMe)_3 et Me_3CNC [8].

La substitution d'un carbonyle par un ligand L dans les complexes monosubstitués II conduit aux dérivés disubstitués III. La constante de vitesse de cette réaction ne représente pas la réactivité du ligand L sur le centre métallique non-substitué. En effet, nous avons déjà montré, en utilisant séquentiellement $\text{P(OCH}_3)_3$ et $\text{P(OCD}_3)_3$ [7c] que le ligand lié à Fe(1) dans IIa1 et IIb1 est partiellement remplacé par le ligand libre de la solution et cette substitution n'entraîne pas la disparition du complexe initial. Nous pouvons déduire, du rapport des ligands $\text{P(OCH}_3)_3$ et $\text{P(OCD}_3)_3$ dans les produits finals, que le centre métallique Fe(1) de II, déjà substitué, est cependant plus réactif que Fe(2) vis-à-vis du remplacement d'un ligand carbonyle (dans le rapport 3/2).

Quel que soit le ligand considéré, P(OMe)_3 ou Me_3CNC , le remplacement d'un carbonyle dans II est toujours plus lent que la réaction équivalente dans I. Ces mesures cinétiques et les résultats des réactions de remplacements de carbonyles [7c,8] montrent que les complexes polynucléaires étudiés I ne suivent pas l'hypothèse du transfert de site vacant [5]. Selon cette hypothèse, la vitesse de la substitution du second carbonyle serait plus grande que celle du premier.

5. Influence de la nature du complexe

Les spectres de RMN ^{13}C des complexes Ia, Ib et Ic révèlent que les ligands organiques ont une influence sur les déplacements chimiques du carbène C(1) et des carbonyles (Tableau 4). La comparaison de Ia et Ib montre que le groupe R^1 du pont $\text{R}^1\text{OC(1)S}$ est sans influence sur les carbonyles. En revanche, ce groupe a un effet prononcé sur le déplacement chimique du carbène C(1). La comparaison de Ia et Ic montre que l'effet attracteur de CH_2CN dans Ic se manifeste davantage sur le centre métallique Fe(1). En effet, deux des carbonyles liés à Fe(1) dans Ic subissent un

Tableau 4

Déplacements chimiques significatifs du carbène C(1) et des carbonyles des complexes I (CDCl_3 , 36°C , $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$)

Complexe	$\delta(\text{C(1)})$	$\delta(^{13}\text{CO})^a$	$\delta(^{13}\text{CO(1)})^b$	$\delta(^{13}\text{CO(2)})^b$	$\delta(^{13}\text{CO(3)})^b$
		Fe(2)	Fe(1)	Fe(1)	Fe(1)
Ia	295.9	210.2	209.8	207.3	212.3
Ib	300.1	210.0	209.9	206.9	212.2
Ic	294.3	209.7	207.1	206.1	212.1

^a A la température de 36°C les trois carbonyles liés à Fe(2) sont fluxionnels. ^b Les attributions des carbonyles de Ia et Ib ont été effectuées sur la base d'une corrélation entre δ et longueur de liaison [7b].

Tableau 5

Constantes de vitesse k_{obs} relatives au remplacement d'un carbonyle par $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans les complexes I

Complexe	Solvant	Température (°C)	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Ia	Acétone	20	6.9 ± 0.8
Ia	DMF	30	12.0 ± 1.1
Ib	Acétone	20	6.7 ± 0.7
Ib	DMF	30	12.2 ± 1.2
Ic	Acétone	20	11.5 ± 1.1
Ic	DMF	30	29.6 ± 2.7

blindage par rapport aux mêmes carbonyles du complexe Ia (Tableau 4). En revanche, le ligand SR^2 influence peu le déplacement chimique du carbène C(1).

L'étude cinétique de la réaction de remplacement d'un carbonyle par un ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans les complexes Ia et Ib ne révèle aucune différence significative entre les constantes de vitesse (Tableau 5). Il apparaît ainsi que le groupe R^1 , dont l'effet se manifeste sur le déplacement chimique du carbène C(1), n'a aucune influence sur la vitesse de remplacement de carbonyle. Ce résultat montre que l'entrée du ligand par l'intermédiaire du carbène peut être exclue.

En revanche, l'effet électronique du ligand ponteur SR^2 s'exerce sur les sites métalliques et modifie la vitesse de la réaction de substitution de carbonyle. Les constantes de vitesse du Tableau 5 montrent que le remplacement d'un carbonyle par $\text{P}(\text{OMe})_3$ est plus rapide dans le complexe Ic que dans Ia ou Ib. Ce résultat suggère que l'effet électroattracteur de CH_2CN , par rapport à CH_3 , favoriserait la décoordination du ligand ponteur SR^2 , lors du prééquilibre conduisant à l'intermédiaire I'' (éq. 3 et 4).

Le comportement dynamique des complexes I et II a déjà fait l'objet d'études par RMN ^{13}C [7b,8,12] d'où il ressort que les carbonyles liés à Fe(1) ne sont pas fluxionnels tandis que les autres carbonyles coordonnés à Fe(2) sont coalescents à une température qui dépend du composé étudié. La nature des ligands liés aux deux sites métalliques modifie l'énergie d'activation qui permet ce phénomène de fluxionnalité autour de Fe(2). Les études en RMN ^{13}C démontrent que la température de coalescence augmente avec l'effet donneur des ligands. En effet, de tous les complexes I et II étudiés ce sont Ic et IIa (ou IIb) qui présentent respectivement les températures de coalescence, la plus basse et la plus élevée. Ces résultats montrent que la fluxionnalité autour de Fe(2) et la vitesse de remplacement d'un carbonyle sont favorisées par un effet accepteur des ligands.

6. Paramètres d'activation

Les paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger ont été calculés pour les réactions de remplacement de carbonyle par $\text{P}(\text{OMe})_3$ ou Me_3CNC dans les complexes Ib et IIb2, à partir des constantes de vitesse obtenues à différentes températures (Tableau 6). La droite d'Arrhénius tracée pour chaque réaction permet de déterminer les paramètres énergétiques rassemblés dans le Tableau 6. On peut constater que les valeurs ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger de ces trois réactions sont voisines. Les valeurs de ΔS^\ddagger sont conformes aux données de la littérature [14] pour des réactions du second ordre.

Tableau 6

Influence de la température sur les constantes de vitesse k_{obs} relatives au remplacement d'un carbonyle par un ligand L dans des complexes I et II (solvant DMF)

Complexe et ligand L	Température (°C)	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ib P(OMe) ₃	20	6.7 ± 0.7	10.17 ± 0.39	- 30.1 ± 1.4
	30	12.0 ± 1.1		
	40	19.2 ± 2.1		
	50	31.5 ± 3.0		
Ib Me ₃ CNC	20	9.8 ± 0.9	11.28 ± 0.44	- 25.3 ± 1.1
	30	19.9 ± 1.8		
	40	33.0 ± 3.1		
IIb2 Me ₃ CNC	40	9.2 ± 0.9	10.21 ± 0.40	- 29.1 ± 1.4
	50	19.1 ± 1.8		
	60	37.3 ± 3.2		

Des valeurs de ΔS^\ddagger du même ordre de grandeur ont déjà été observées pour d'autres réactions bimoléculaires d'échange de ligand [15].

Conclusion

L'étude cinétique du remplacement de carbonyle dans les complexes binucléaires I révèle que la réaction implique une étape associative déterminante sur un centre métallique d'un intermédiaire en équilibre avec le substrat étudié. L'intervention de ce prééquilibre et les relations existant entre l'effet des ligands et les constantes de vitesse montrent que le ligand pontant $\mu\text{-SR}^2$, qui peut facilement devenir terminal, joue le principal rôle dans ces réactions de remplacement de carbonyles. Cette constatation, établie sur la base de données cinétiques, rejoint la conclusion formulée à l'issue de réactions de substitutions réalisées sur les mêmes complexes [7c,8].

Partie expérimentale

Mesures cinétiques

Les mesures relatives à l'étude cinétique de la réaction de remplacement de carbonyle sont effectuées, sous atmosphère d'azote, dans une cellule thermostatée à $\pm 1^\circ\text{C}$. Les concentrations des complexes sont déterminées à partir des courants des pics anodiques (à + 1.2 V ECS pour les complexes I et à + 0.9 V ECS pour les complexes II). Les voltammogrammes sont enregistrés à l'aide d'un appareil potentiostat (PAR 362), équipé d'un enregistreur XY (Kipp et Zonen BD 90). L'électrode de travail est une microélectrode de carbone vitreux, nettoyée avant chaque enregistrement voltammétrique, afin d'éviter une perturbation, dans la mesure des courants, provoquée par un phénomène de passivation. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). Les solvants utilisés (DMF, acétone, acétonitrile) sont distillés avant usage. L'électrolyte $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ (origine Fluka) à la concentration 0.1 M, est recristallisé dans le n-butanol. Sauf indications contraires, nous avons utilisé des concentrations initiales égales du complexe et du ligand (4×10^{-3} M). Les ligands P(OMe)₃ et Me₃CNC sont des produits commerciaux (Fluka) utilisés sans purification supplémentaire.

Préparation des substrats étudiés

Les préparations et caractérisations des complexes étudiés sont décrites par ailleurs: Ia [16], Ib [7a], IIa1 [7a], IIb1 [7a], IIb2 [8]. Le complexe Ic est original.

Le ligand 1-adamantyl-CH₂OCS₂CH₂CN est préparé en suivant le mode opératoire général décrit par Barton et al. [17]. A une solution de 5 g (0.03 mole) de 1-adamantaneméthanol dans 50 cm³ de THF anhydre, on ajoute 1.5 g de NaH (à 50%). Après un chauffage au reflux pendant 3 h, sous atmosphère d'azote, 6 cm³ de CS₂ sont additionnés à l'alcoolate formé. Une heure après cette addition, l'alkylation du dithiocarbonate obtenu est effectuée à l'aide de ICH₂CN. Le xanthate formé est extrait à l'éther éthylique. Après distillation de l'éther, le résidu est recristallisé dans l'acétone (rendement 72%). F 82°C. Masse moléculaire: M^+ calc. 281.0908; M^+ trouvée 281.0920. RMN ¹H (CDCl₃, 36°C, δ(ppm)/TMS): 4.24 (CH₂O); 3.89 (CH₂S); 2.02; 1.76; 1.72; 1.64 et 1.61 (adamantyl). RMN ¹³C (CDCl₃, 36°C, δ(ppm)/TMS): 209.4 (C=S); 115.4 (CN); 84.4 (CH₂O); 39.2; 36.9; 34.0 et 28.0 (adamantyl); 21.2 (SCH₂).

Le complexe Ic est obtenu lors de la réaction du xanthate précédent avec Fe₂(CO)₉, selon la méthode utilisée pour la préparation de Ia et Ib [7a,16]. Le complexe Ic ($R_f = 0.69$) est séparé de Fe₃(CO)₉S₂ ($R_f = 0.92$) par chromatographie sur couche mince de silice (éluant: éther de pétrole) (rendement 40%). F 98°C. Masse moléculaire: M^+ calc. 560.945; M^+ trouvée 560.944. RMN ¹H (CDCl₃, 36°C, δ(ppm)/TMS): 3.96 (CH₂O); 3.25 (CH₂S); 2.02; 1.72 et 1.63 (adamantyl). RMN ¹³C (CD₂Cl₂, -80°C, δ(ppm)/TMS): 292.8 (C(1)); 212.4; 211.8; 209.9; 208.7; 206.7 et 206.4 (carbonyles); 117.7 (CN); 87.5 (CH₂O); 38.8; 36.8; 34.0 et 28.0 (adamantyl); 24.3 (CH₂S).

Bibliographie

- 1 J.A.S. Howell et P.M. Burkinshaw, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 557.
- 2 C.H. Langford et H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W.A. Benjamin, New York, 1965.
- 3 (a) C.P. Casey et W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6154; (b) M.E. Rerek et F. Basolo, *Organometallics*, 2 (1983) 372; (c) J.S. Merola, R.T. Kacmarcik et D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 329; (d) D.L. Kershner, A.L. Rheingold et F. Basolo, *Organometallics*, 6 (1987) 196; (e) D.L. Kershner et F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7396.
- 4 Pour une mise au point, voir (a) F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 33; (b) D.L. Kershner et F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, 79 (1987) 279; (c) J.M. O'Connor et C.P. Casey, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 307.
- 5 J.D. Atwood, M.J. Wovkulich et D.C. Sonnenberger, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 350.
- 6 (a) A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 243; (b) A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, *Nouv. J. Chim.*, 6 (1982) 539; (c) E.K. Lhadi, C. Mahe, H. Patin et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C61; (d) A. Darchen, E.K. Lhadi, D. Grandjean, A. Mousser et H. Patin, *ibid.*, 342 (1988) C15; (e) A. Darchen, H. Mousser et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 968; (f) A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *New J. Chem.*, 12 (1988) 377.
- 7 (a) A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 189; (b) E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et A. Darchen, *ibid.*, 259 (1983) 321; (c) A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, *ibid.*, 327 (1987) C37.
- 8 E.K. Lhadi, Thèse ès Sciences, Rennes, 1986.
- 9 (a) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 56; (b) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 83 (1988) 169.
- 10 (a) R.W. Wegman et T.L. Brown, *Organometallics*, 1 (1982) 47; (b) D.J. Taube et P.C. Ford, *ibid.*, 5 (1986) 99.
- 11 F.R. Kreissl, E.O. Fisher, C.G. Kreiter et H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 12 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit et M.J. McGlinchey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1278.

- 13 B. Dadamoussa, Thèse d'Université, Rennes, 1988.
- 14 J.F. Bunnett, *Techniques of Chemistry*, vol. VI, Investigation of rates and mechanisms of reactions (éditeur A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 367.
- 15 J.R. Fox, W.L. Gladfelter et G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2574.
- 16 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 17 D.H.R. Barton et S.W. MacCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1975) 1574.