

COMPLEXES BINUCLEAIRES DU FER CARBONYLE A LIAISON σ -METAL-CARBONE: SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE ET PROPRIÉTÉS

HENRI PATIN* *, BOGUSLAW MISTERKIEWICZ,

Laboratoire de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 35700 Rennes-Beaulieu (France)

JEAN-YVES LE MAROUILLE * et ABDELHAMID MOUSSER,

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

(Reçu le 13 mars 1986)

Summary

Dithioesters $R^1C(S)SR^2$ react with $[Fe_2(CO)_9]$ to afford binuclear complexes $(CO)_3FeC(R^1)S(R^2)SFe(CO)_3$ (I) in which the organic ligand gives six electrons to the $Fe_2(CO)_6$ skeleton. Spectroscopic data show the existence of a carbon-iron σ bond with creation of a chiral center. This is confirmed by single-crystal X-ray structure determination of complex Ig ($R^1 = C_4H_3S$, $R^2 = Me$). This structure shows that coordination imposes important geometrical constraints. ^{13}C NMR studies reveal a temperature dependant dynamic behaviour for complexes I in solution. The carbonyl fluxionality occurs around each metal atom independently. Electrophilic substitution of the coordinated organic ligand may occur despite the complex fragility in a basic medium or in the presence of oxidizing agents.

Résumé

Les dithioesters $R^1C(S)SR^2$ réagissent avec $[Fe_2(CO)_9]$ pour conduire aux complexes $(CO)_3FeC(R^1)S(R^2)SFe(CO)_3$ (I) dans lesquels le ligand organique stabilise le squelette bimétallique $Fe_2(CO)_6$ en lui apportant six électrons. Les études spectroscopiques révèlent l'existence d'une liaison σ carbone-fer ce qui entraîne la formation d'un centre chiral. Ceci est confirmé par la détermination de la structure cristalline du complexe Ig ($R^1 = C_4H_3S$, $R^2 = Me$) par diffraction des rayons X. Cette structure montre que la coordination impose des contraintes géométriques importantes. L'étude en RMN ^{13}C révèle un comportement dynamique en solution des complexes I qui dépend de la température; la fluxionnalité des carbonyles s'effectue indépendamment autour de chaque atome métallique. La substitution

* Associé au CNRS, Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, UA 704, Rennes (France).

électrophile du ligand organique complexé est possible, en dépit de la fragilité des complexes en milieu basique et en présence d'oxydants.

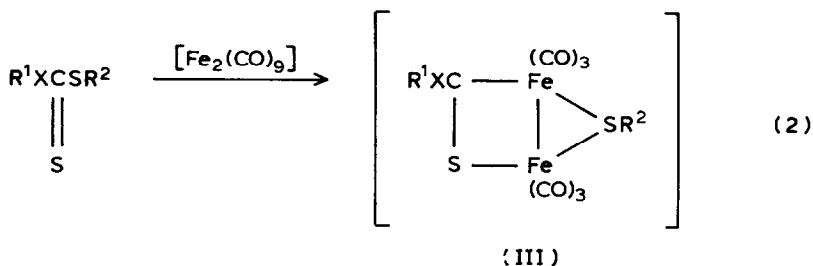
Introduction

Dans une note préliminaire [1] nous avons décrit la structure des complexes binucléaires du fer carbonyle $((\text{CO})_3\text{FeC}(\text{R}^1)\text{S}(\text{R}^2)\text{SFe}(\text{CO})_3)$ (I) qui s'obtiennent en faisant réagir $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ sur des dithioesters. Nos résultats ont été utilisés à plusieurs reprises, notamment pour établir la structure de complexes de dithioformiates [2] et de trithiocarbonates cycliques [3]. La synthèse, la structure, les propriétés chimique et spectroscopiques de nos complexes sont décrites en détail dans ce mémoire. La réaction d'échange d'un ligand carbonyle de I par des ligands phosphorés ainsi que la structure et les propriétés de ces nouveaux complexes font l'objet d'un autre article [4].

Les dithioacides et leurs dérivés occupent une place de choix dans la chimie des composés organiques du soufre [5]. Cependant, bien que l'aptitude des dérivés soufrés à former des complexes avec les métaux de transition soit bien connue la complexation des dithioesters n'avait pas été étudiée en dépit de leur accès facile [6]. Nous avons montré [7] que la réaction des dithioesters avec le cobalt carbonyle conduit aux clusters alkylidine tricobalt nonacarbonyle II (éq. 1); cette réaction de désulfuration constitue une voie d'accès absolument générale à ces clusters.



L'étude de la complexation des dithioesters par $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ a été entreprise pour les raisons suivantes (i) comparer leur réactivité à celle des xanthates ($\text{X} = \text{O}$) et des trithiocarbonates ($\text{X} = \text{S}$) qui donnent lieu à une fragmentation carbone-soufre avec formation d'une liaison carbène-fer [8,9] (équation 2).



(ii) comparer leur réactivité à celles des thiones et des thioesters qui conduisent à des produits d'*ortho*-métallation lorsque R^1 est un cycle benzénique [10].

Résultats et discussion

Caractérisation des complexes I

Au sein du toluène à 55°C pendant 30 min ou dans l'acétone à 25°C pendant 24 h la complexation d'un dithioester $(\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{SR}^2)$ par $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ conduit à un

complexe majoritaire de couleur orange qui est facilement isolé et purifié par chromatographie. La réaction est générale et les rendements en complexe I sont bons ou moyens selon la nature de R^1 . La présence de substituants ou de groupes fonctionnels n'est pas compétitive avec la coordination des deux atomes de soufre. Par exemple, le complexe avec $R^1 = CH_2=CHPh$ s'obtient facilement et peut être par la suite polymérisé ou copolymérisé [11]. Les complexes I sont stables et on établit aisément par les méthodes analytiques et spectroscopiques habituelles que leur formule générale correspond à $[R^1C(S)SR^2]Fe_2(CO)_6$. Tous les carbonyles sont terminaux ce qui entraîne globalement une participation de trois paires d'électrons en provenance du dithioester pour stabiliser le squelette bimétallique. L'enregistrement des spectres de RMN 1H montre seulement un léger blindage des protons R^2 par rapport au ligand libre. Par contre, les spectres de RMN ^{13}C indiquent qu'il n'y a eu ni fragmentation ni *ortho*-métallation. En particulier le carbone fonctionnel sp^2 (230 ppm dans les ligands) est considérablement déplacé dans les complexes I (70–85 ppm) en accord avec une formulation tétraédrique plutôt qu'avec un carbène (290 ppm dans les complexes xanthates III) [8]. La création d'une liaison carbone-fer sans rupture d'autres liaisons transforme le carbone fonctionnel trigonal en carbone asymétrique. Ceci est confirmé par le spectre de RMN 1H du complexe II ($R^1 = isopropyl$) qui montre deux méthyles diastéréotopiques. Devant l'originalité de ces résultats et le petit nombre de complexes à liaisons σ carbone-fer complètement caractérisés [12] nous avons réalisé une détermination structurale par diffraction des rayons X.

A côté des complexes majoritaires I on constate la formation de produits secondaires. Parmi ceux-ci $[Fe_3(CO)_9S_2]$ et $[Fe_2(CO)_6(\mu-SCH_3)_2]$ sont bien connus et facilement identifiés; leur présence montre que la désulfuration et des ruptures de liaisons C–S sont en compétition avec la complexation. Des complexes plus polaires peu stables se forment également; dans un cas le complexe $[i-Pr-C(S)SMe]Fe_2(CO)_7$ a pu être isolé et caractérisé.

Etude structurale du complexe Ig

Le complexe Ig pour lequel $R^1 = \alpha$ -thiophényle et $R^2 = Me$ (F 105–106°C) a fourni des cristaux convenables après recristallisation dans l'hexane. La structure moléculaire de Ig est représentée sur la Fig. 1. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Il est donc confirmé que le carbone fonctionnel C(7) est tétraédrique et asymétrique par suite de la formation d'une liaison avec un des atomes de fer. La complexation se fait sans fragmentation et les six électrons du ligand impliqués dans la coordination proviennent pour une paire du thiométhyle et pour deux paires de la thione. Il en résulte une géométrie irrégulière avec des contraintes intramoléculaires importantes qui se manifestent au niveau des angles de liaison autour de C(7) et de la conformation des ligands carbonyles. En effet alors que dans les complexes carbéniques issus des xanthates les CO sont éclipsés [8] on trouve pour le complexe Ig des carbonyles légèrement décalés. Une représentation de la molécule considérée selon l'axe fer-fer est reproduite sur la Fig. 2; l'angle de torsion C(2)–Fe(1)–Fe(2)–C(5) vaut 19.7°. La longueur de la liaison métal-métal est de 2.618(1) Å; cette valeur est très proche de celles déjà mesurées pour les distances Fe–Fe dans les complexes III [8,9]. Ce résultat n'est pas étonnant si l'on remarque que les atomes des ponts sont les mêmes dans tous ces complexes: un point C–S donneur de trois

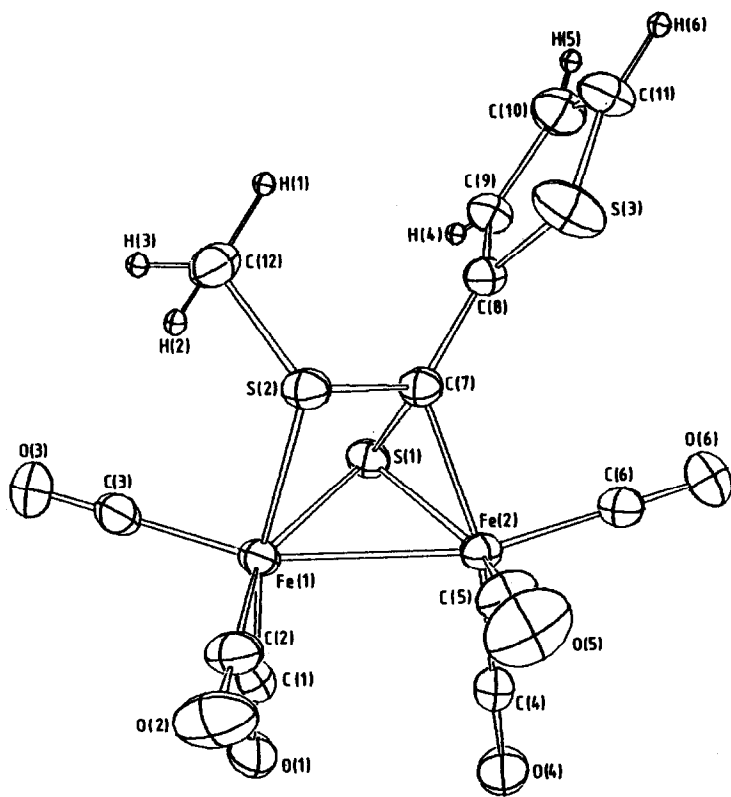


Fig. 1. Structure moléculaire du complex Ig.

électrons et un pont monoatomique du soufre apportant lui-aussi trois électrons. La différence entre les complexes I et III réside cependant dans la distribution des électrons des ligands ponteurs et dans l'existence de la liaison C(7)–S(1) qui impose la géométrie de la molécule I. Bien que les deux atomes de soufre occupent des

TABLEAU 1

PRINCIPALES LONGUEURS DE LIAISONS (Å) DANS Ig

Fe(1)–Fe(2)	2.618(1)	Fe(2)–S(1)	2.188(1)
Fe(1)–S(1)	2.270(1)	Fe(2)–C(4)	1.792(4)
Fe(1)–S(2)	2.282(1)	Fe(2)–C(5)	1.774(4)
Fe(1)–C(1)	1.793(4)	Fe(2)–C(6)	1.786(4)
Fe(1)–C(2)	1.791(4)	Fe(2)–C(7)	2.007(3)
Fe(1)–C(3)	1.811(4)	S(1)–C(7)	1.772(3)
S(2)–C(7)	1.781(3)	C(7)–C(8)	1.465(4)
S(2)–C(12)	1.803(4)	O(1)–C(1)	1.119(4)
C(8)–C(9)	1.396(5)	O(2)–C(2)	1.127(5)
C(8)–S(3)	1.705(4)	O(3)–C(3)	1.124(5)
C(9)–C(10)	1.434(6)	O(4)–C(4)	1.132(4)
C(10)–C(11)	1.314(8)	O(5)–C(5)	1.139(5)
C(11)–S(3)	1.691(6)	O(6)–C(6)	1.124(4)

TABLEAU 2

PRINCIPAUX ANGLES DE LIAISON (°) DANS Ig

Fe(2)-Fe(1)-S(1)	52.59(2)	Fe(1)-Fe(2)-S(1)	55.51(2)
Fe(2)-Fe(1)-S(2)	75.42(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(4)	96.48(11)
Fe(2)-Fe(1)-C(1)	92.52(11)	Fe(1)-Fe(2)-C(5)	93.49(14)
Fe(2)-Fe(1)-C(2)	99.71(13)	Fe(1)-Fe(2)-C(6)	162.86(11)
Fe(2)-Fe(1)-C(3)	158.25(11)	Fe(1)-Fe(2)-C(7)	70.30(9)
S(1)-Fe(1)-S(2)	77.46(3)	S(1)-Fe(2)-C(4)	105.91(11)
S(1)-Fe(1)-C(1)	94.67(11)	S(1)-Fe(2)-C(5)	141.75(13)
S(1)-Fe(1)-C(2)	152.01(13)	S(1)-Fe(2)-C(6)	108.45(12)
S(1)-Fe(1)-C(3)	106.24(11)	S(1)-Fe(2)-C(7)	49.74(9)
S(2)-Fe(1)-C(1)	167.91(11)	C(4)-Fe(2)-C(5)	98.77(17)
S(2)-Fe(1)-C(2)	92.74(13)	C(4)-Fe(2)-C(6)	93.97(15)
S(2)-Fe(1)-C(3)	96.53(12)	C(4)-Fe(2)-C(7)	155.65(14)
C(1)-Fe(1)-C(2)	90.09(16)	C(5)-Fe(2)-C(6)	98.31(19)
C(1)-Fe(1)-C(3)	94.48(16)	C(5)-Fe(2)-C(7)	102.29(15)
C(2)-Fe(1)-C(3)	100.84(17)	C(6)-Fe(2)-C(7)	94.95(14)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	71.90(3)	Fe(1)-S(2)-C(7)	82.65(10)
Fe(1)-S(1)-C(7)	83.20(10)	Fe(1)-S(2)-C(12)	110.23(14)
Fe(2)-S(1)-C(7)	59.83(10)	C(7)-S(2)-C(12)	103.38(17)
Fe(2)-C(7)-S(1)	70.43(11)	S(1)-C(7)-S(2)	106.57(17)
Fe(2)-C(7)-S(2)	105.00(15)	S(1)-C(7)-C(8)	120.64(23)
Fe(2)-C(7)-C(8)	127.52(23)	S(2)-C(7)-C(8)	117.15(22)

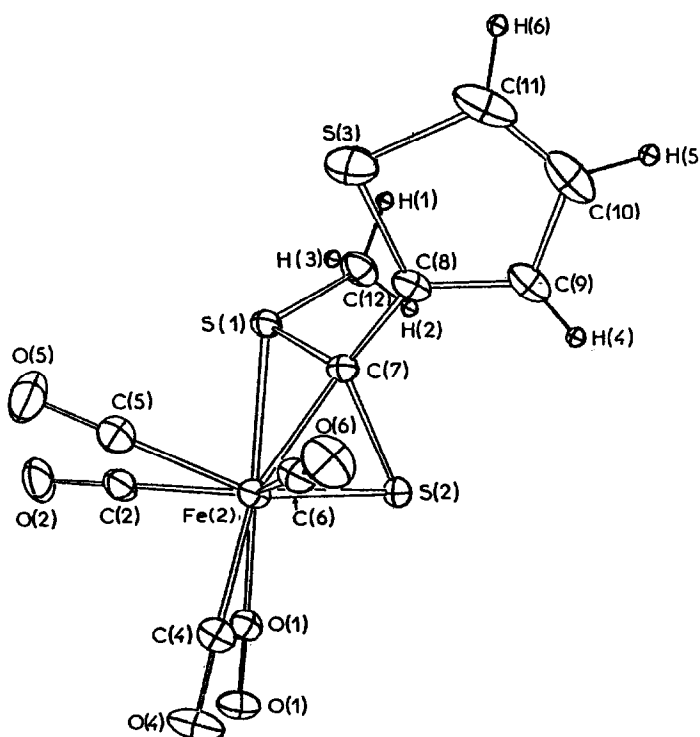


Fig. 2. Représentation de Ig en projection selon l'axe Fe(1)-Fe(2).

positions analogues dans l'espace (l'angle dièdre entre les plans Fe(2)–Fe(1)–S(2) et Fe(2)–Fe(1)–S(1) vaut 85 contre 90° dans les complexes I), l'atome de carbone C(7) ne peut plus être coplanaire avec Fe(1), Fe(2) et S(2) (l'angle dièdre entre le plan formé par ces trois atomes et le plan Fe(1)–Fe(2)–C(7) vaut 31°). Les longueurs des liaisons C(7)–S(1) et C(7)–S(2) sont peu différentes et leurs valeurs sont proches de celles d'une liaison simple carbone–soufre (dans le *para*-*t*-butylphényl, *S*-méthyl dithioester on trouve 1.630 Å pour C=S; 1.724 et 1.788 Å pour C–S [13]). D'autre part les distances S(1)–Fe(1) et S(2)–Fe(1) sont voisines (2.270(1) et 2.282(1) Å) et nettement plus longues que la distance S(1)–Fe(2) qui vaut 2.188(1) Å.

Les distances interatomiques autour de Fe(2) sont significativement plus courtes qu'autour de Fe(1) qu'il s'agisse des liaisons fer–soufre ou fer–carbonyle. De même la liaison Fe(2)–C(7) apparaît plus courte de 0.1 Å par rapport à la valeur moyenne attendue pour une liaison σ fer–carbone [14]. Cette caractéristique ne peut cependant pas être mise en doute étant donné le nombre de liaisons autour de C(7) et la résonance à champ fort de cet atome. D'ailleurs la valeur calculée en se basant sur la somme des rayons de covalence est de 2.01 Å pour une liaison fer–carbone sp^3 [12]. Il est signalé à ce propos que la longueur de la simple liaison fer–carbone dépend fortement de l'électronégativité des autres atomes [12].

Fluxionnalité des carbonyles dans les complexes I

Comme la plupart des complexes polymétalliques possédant des ligands carbonyles les complexes I présentent des spectres de RMN ^{13}C dont l'aspect dans la région des carbonyles terminaux (190–200 ppm) dépend de la température. Alors que les complexes carbéniques III présentent un comportement original de fluxionnalité limitée à l'un des deux atomes de fer [15,16] les six carbonyles des complexes I participent à l'échange de site. Le spectre limite de basse température est obtenu dès –50°C (Fig. 3) et à 0°C les signaux sont pratiquement coalescents. Par rapport à d'autres complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ qui sont fluxionnels jusqu'à –100°C on peut donc conclure que l'énergie d'activation nécessaire à l'échange de site est assez importante. Les six carbonyles sont bien distincts à –40°C, montrant en accord avec la structure (Fig. 1) que leurs environnements sont différents. Les deux singulets d'intensités voisines observés dans le spectre limite de haute température correspondent aux trois carbonyles équivalents et fluxionnels coordonnés à Fe(1) et aux trois carbonyles liés à Fe(2) qui eux-aussi changent rapidement de site. A toutes les températures on remarque l'absence de signaux significatifs dans la région des carbonyles ponteurs (vers 250 ppm); cette observation va dans le sens de l'échange

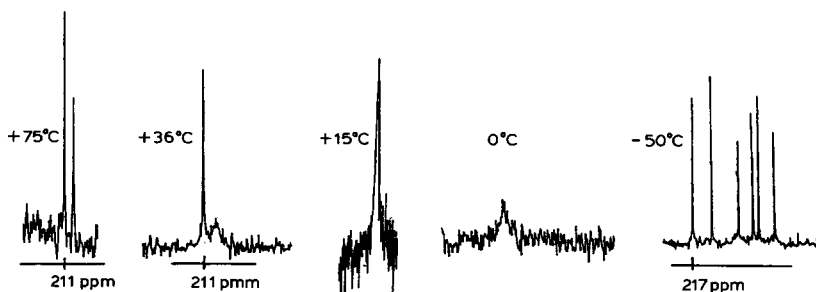


Fig. 3. Spectres de RMN ^{13}C du complexe Ig dans la région des carbonyles.

de site des ligands CO localisé autour de chaque atome de métal. Cet échange s'effectue d'ailleurs avec des énergies d'activation assez différentes comme le montrent les spectres intermédiaires reproduits sur la Fig. 3. Dans le spectre enregistré à 36°C on remarque la persistance d'un signal fin caractéristique de trois carbonyles fluxionnels et d'un massif qui correspond à la coalescence des trois autres CO.

L'échange de site des carbonyles autour d'un des deux atomes de fer persiste encore à 15°C mais on voit qu'à 0°C la fluxionnalité est presque nulle. Cette étude ne permet pas de préciser autour de quel atome de fer la mobilité est la plus grande; on peut cependant estimer que les contraintes conformationnelles sont moins grandes autour de Fe(2). Dans les complexes carbéniques III c'est également autour du métal lié au carbone que l'on observe la rigidité la plus grande empêchant d'ailleurs dans ce cas aux ligands carbonyles de changer de site autour de cet atome [15,16].

Réactivité des complexes I

Nous n'étudions pas dans ce mémoire les propriétés du squelette bimétallique mais plutôt son influence sur le ligand organique complexé. L'une des caractéristiques les plus originales des complexes I est l'existence de la liaison σ fer-carbone qui a pour conséquence de créer un carbone asymétrique. La possession de tels énantiomères serait d'un intérêt considérable dans les études que nous menons actuellement sur le mécanisme de l'échange de carbonyles par des ligands phosphorés [17,18,19] ainsi que sur le réarrangement de complexes à liaisons σ fer-carbone en complexes à liaisons carbone-fer [20]. Nos tentatives de dédoublement des complexes I ont consisté à y introduire des fonctions susceptibles de donner des combinaisons diastéréoisomères avec des acides et des bases actives. Les fonctions acide ou ester ne sont pas compatibles avec la première étape de la synthèse des dithioesters; elles peuvent cependant s'introduire par fonctionnalisation du complexe ou du ligand. Les complexes I possédant un noyau aromatique peuvent par exemple être acétylés en présence d'acides de Lewis. Les conditions douces préconisées par Lillya [21] pour l'acylation des complexes (butadiène) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ permettent d'obtenir les complexes acétylés IV avec des rendements moyens. Ces rendements ne reflètent pas la différence de réactivité des cycles aromatiques mais plutôt la différence de stabilité des complexes en présence de AlCl_3 . Les cétones IV ne sont pas stables ni dans les conditions d'oxydation en acides (hypoiodite de sodium) ni dans les conditions de réduction en alcools (NaBH_4/DME aqueux). Le dithioester $\text{PhC}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ se complexe normalement (If) mais il n'est pas possible de saponifier la fonction ester sans détruire le complexe. Les possibilités de transformation des complexes I sont donc limitées du fait de la fragilité de la liaison fer-carbone qui supporte mal les milieux basiques ou oxydants. L'obtention d'un complexe à fonction amine (Id) est facile; cependant on constate une perte totale de la basicité même en présence de HCl 5 *N* ce qui interdit le dédoublement par les acides optiquement actifs. Le groupement $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ apparaît donc fortement électroattracteur vis à vis des fonctions organiques en position conjuguée. Les mauvais rendements des substitutions électrophiles s'expliquent en partie par cette propriété. Ces conclusions nous ont donc conduit à rechercher d'autres voies d'accès aux complexes I optiquement actifs. Dans le mémoire suivant [4] nous décrivons les essais préliminaires d'échange de carbonyles par des ligands phosphorés dans le but de réaliser des combinaisons diastéréoisomères grâce à l'emploi de ligands chiraux.

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. Les spectres de RMN ^{13}C sont enregistrés avec un appareil Bruker WP 80 par le Dr. S. Sinbandhit (Centre de Mesures Physiques de l'Ouest). Les spectres de masse sont obtenus avec un appareil Varian MAT 311 (Dr. Guenot du C.M.P.O.). Les déplacements chimiques en RMN sont en ppm (δ) par rapport au TMS avec CDCl_3 comme solvant. Les microanalyses sont effectuées par le CNRS (Vernaison) et des résultats satisfaisants ont été obtenus pour tous les composés nouveaux ($\pm 0.4\%$ pour les éléments C, H, Fe, S). 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 .

Préparation des dithioesters

Ils sont préparés comme décrit dans la réf. 6 à partir de dérivés halogénés commerciaux. Selon la quantité préparée ils sont distillés ou chromatographiés. Les rendements sont généralement supérieurs à 70% et les structures sont établies sans ambiguïté par IR, spectrographie de masse et RMN ^1H .

Synthèse des complexes I

Un mélange de 10^{-3} mole de dithioester en solution dans 30 ml de toluène et de 1.5×10^{-3} mole de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ est agité et chauffé à 55°C, sous N_2 , pendant 30 min. Le toluène est distillé et le résidu est repris par de l'éther. Cette solution est filtrée sur une colonne de gel de silice et après concentration, le résidu est chromatographié sur plaques de gel de silice éluées par de l'éther de pétrole. La bande de couleur rouge-orangé majoritaire est récupérée, elle correspond aux complexes I qui sont recristallisés dans l'hexane (les rendements sont en produits purs après cristallisation). Des petites quantités de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2]$ et de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_3)_2]$ peuvent être isolées et caractérisées parmi les produits moins polaires, leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques sont identiques à celles de la littérature [22]. Des complexes plus polaire de couleur rouge, peu stables sont également séparés; leurs spectres IR montrent en plus des carbonyles terminaux (massif large autour de 2000 cm^{-1}) une bande à 1680 cm^{-1} attribuable à un carbonyle ponteur; dans un cas un complexe dithioester- $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ a été caractérisé (Ik).

Tous les spectres IR des complexes I sont enregistrés en suspension dans le Nujol, ils présentent toujours cinq ou six bandes d'absorption dans la région 1950–2100 cm^{-1} . Tous les spectres de masse permettent de mesurer de pic moléculaire sauf lh pour lequel on trouve $M^+ - 2\text{CO}$; les fragmentations correspondent généralement aux départs successifs des six carbonyles à partir de M^+ . En RMN ^1H les protons du S-méthyle coordonné sont blindés de 0.4 à 0.6 ppm par rapport au ligand de départ; les protons aliphatiques en α de la fonction $\text{C}=\text{S}$ sont également blindés de 0.8 à 1 ppm dans le complexe. En RMN ^{13}C , les déplacements chimiques caractéristiques des carbonyles sont situés vers 210 ppm à 40°C et 217, 214, 210, 208, 207 et 205 ppm dans le spectre limite de basse température (-50°C); le carbone fonctionnel lié au fer résonne vers 74 ppm si R^1 est un cycle aromatique

et vers 87 ppm si R^1 est un radical aromatique; le signal caractéristique de $S-CH_3$ est toujours situé vers 32 ppm.

Ia: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ ($C_{14}H_8Fe_2O_6S_2$) 62%, F 95°C; Ib: $R^1 = CH_2Ph$, $R^2 = Me$ ($C_{15}H_{10}Fe_2O_6S_2$) 33%, F 86°C; Ic: $R^1 = p-MeOPh$, $R^2 = Me$ ($C_{15}H_{10}Fe_2O_7S_2$) 42%, F 105°C; Id: $R^1 = p-Me_2NPh$, $R^2 = Me$ ($C_{16}H_{13}Fe_2NO_6S_2$) 47%, F 134°C; Ie: $R^1 = p-BrPh$, $R^2 = Me$ ($C_{14}H_7BrFe_2O_6S_2$) 46%, F 112°C; If: $R^1 = Ph$, $R^2 = CH_2CO_2Me$ ($C_{16}H_{10}Fe_2O_8S_2$) 60%, huile; Ig: $R^1 = C_4H_3S$, $R^2 = Me$ ($C_{12}H_6Fe_2O_6S_3$) 35%, F 106°C; Ih: $R^1 = \alpha$ -naphtyl, $R^2 = Me$ ($C_{18}H_{10}Fe_2O_6S_2$) 80%, F 98°C; Ii: $R^1 = i-Pr$, $R^2 = Me$ ($C_{11}H_{10}Fe_2O_6S_2$) 22%, F 61°C; Ij: $R^1 = C_6H_{11}$, $R^2 = Me$ ($C_{14}H_{14}Fe_2O_6S_2$) 45%, F 97°C.

Dans le cas de Ii ($R^1 = i-Pr$ et $R^2 = Me$) on isole un complexe plus polaire Ik: $C_{12}H_{10}Fe_2O_7S_2$, 19%, F 53°C, $\nu(CO)$ 2000 (large), 2100 et 1680 cm^{-1} montrant en RMN 1H des méthyles diastéréotopiques (deux doublets à 1.2 et 1.3 ppm avec J 7 Hz). La structure de Ik doit être voisine de celle de Ii avec un carbonyle ponteur et sans liaison métal-métal. L'obtention de Ii parfaitement pur nécessite trois chromatographies successives pour éliminer un produit moins polaire Il, 10% ($C_{11}H_{10}Fe_2O_6S_2$) F 70°C. En RMN 1H les caractéristiques de Ii sont: 2.20 (s, 3H), 2.04 (m, 1H, J 7 Hz), 1.01 et 0.78 (deux doublets, 6H, J 7 Hz); celles de Il sont: 2.5 (m, 1H), 2.2 (s, 3H), 1.3 (s, large) et 0.9 ppm (deux raies). En RMN ^{13}C (40°C) les signaux observés pour Ii sont à 212.0 (CO), 86.8, 41.4, 33.4 (SMe), 21.7 et 16.9 et ceux de Il sont à 212.0 (CO), 93.6, 50.8, 29.3 (SMe), 26.0 et 21.4.

Acétylation des complexes Ia, Ig, Ih

A 30 ml de CH_2Cl_2 refroidi à 0°C on ajoute successivement 10^{-3} mole de CH_3COCl et 10^{-2} mole de $AlCl_3$. Le mélange est agité pendant 20 min à 0°C sous N_2 et une solution de 10^{-3} mole de complexe est ajoutée goutte à goutte à 0°C. L'addition terminée la température est ramenée à 25°C et le contrôle TLC indique la fin de réaction par disparition totale du produit de départ (2 h pour Ia, 1 h 30 min pour Ih et 30 min pour Ig). Hydrolyse par HCl dilué, extraction à l'éther et traitement habituel suivi de chromatographie (éther de pétrole/éther 9/1). Les complexes acétylés IV sont recristallisés dans l'hexane.

IVa: 28%, F 170°C, $C_{16}H_{10}Fe_2O_7S_2$, $\nu(C=O)$ 1695 cm^{-1} , pic moléculaire $M^+ - CO$, RMN 1H : 7.6 (d, 2H) et 7.4 ppm (d, 2H) avec J 6 Hz en accord avec une substitution en *para*. IVg: 55%, F 127°C, $C_{14}H_8Fe_2O_7S_3$, $\nu(C=O)$ 1665 cm^{-1} , pic moléculaire $M^+ - CO$, RMN 1H : 7.5 (d, 1H) et 6.8 ppm (d, 1H) avec J 4 Hz en accord avec une substitution en α du soufre de l'hétérocycle R^1 . IVh: 19%, F 135°C $C_{20}H_{12}Fe_2O_7S_2$, pic moléculaire $M^+ - 2CO$, $\nu(C=O)$ 1685 cm^{-1} .

Collection des données RX et affinement de la structure de Ig

Des cristaux convenables de Ig (couleur rouge) ont été obtenus à partir d'une solution dans l'hexane. $M = 454.06$, monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec 4 molécules par maille: a 11.360 (3); b 11.469(3); c 12.770(4); β 94.80(6)°; v 1657.9 Å³; d_{calc} 1.819 g cm^{-3} ; d_{obs} 1.80 g cm^{-3} . Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions réparties de façon homogène dans l'espace réciproque et centrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD4 à la longueur d'onde Mo- K_α . Un cristal de dimensions (0.15 $\times$ 0.20 $\times$ 0.30) mm a servi à la mesure de 3073 réflexions indépendantes utilisant la technique de balayage $\theta-2\theta$. L'enregistrement a été effectué à température ambiante. Aucune

TABLEAU 3

POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION ANISOTROPIQUES DEFINIS PAR $\sum_{ij} B_{ij} h_i h_j$. LES ECARTS TYPES ASSOCIES SONT DONNES ENTRE PARENTHESES

Atom	x	y	z	$B_{1,1}$	$B_{2,2}$	$B_{3,3}$	$B_{1,2}$	$B_{1,3}$	$B_{2,3}$
Fe(1)	-0.35633(4)	0.22119(4)	0.07896(3)	0.00434(3)	0.00643(4)	0.00411(2)	0.00042(6)	0.00005(5)	-0.00057(5)
Fe(2)	-0.29523(4)	0.40991(4)	0.18531(3)	0.00436(3)	0.00583(3)	0.00468(3)	0.00062(6)	0.00143(5)	-0.00033(5)
S(1)	-0.24997(7)	0.23252(7)	0.23722(6)	0.00505(6)	0.00666(6)	0.00397(4)	0.0002(1)	0.00050(8)	0.00095(9)
S(2)	-0.17112(7)	0.26326(8)	0.03311(6)	0.00492(6)	0.00796(7)	0.00424(4)	0.0015(1)	0.00145(9)	-0.00028(9)
S(3)	0.05641(10)	0.43492(13)	0.15186(12)	0.00728(9)	0.01612(14)	0.01229(10)	-0.0075(2)	0.00267(16)	0.00334(21)
O(1)	-0.5857(2)	0.2094(2)	0.1646(2)	0.0057(2)	0.0103(2)	0.0084(2)	-0.0026(4)	0.0036(3)	-0.0024(4)
O(2)	-0.4698(3)	0.3256(3)	-0.1120(2)	0.0123(3)	0.0195(4)	0.0058(2)	0.0136(6)	-0.0017(4)	0.0045(5)
O(3)	-0.3579(3)	-0.0250(2)	0.0163(3)	0.0104(3)	0.0078(2)	0.0106(2)	0.002(4)	0.0000(4)	-0.0067(4)
O(4)	-0.5263(2)	0.4579(3)	0.2611(2)	0.0058(2)	0.0108(3)	0.0119(2)	0.0000(4)	0.0071(3)	-0.0064(4)
O(5)	-0.3114(3)	0.5586(3)	-0.0002(3)	0.0183(4)	0.0138(3)	0.0095(2)	0.0077(6)	0.0073(5)	0.0114(4)
O(6)	-0.1729(3)	0.5730(3)	0.3312(2)	0.0091(2)	0.0095(2)	0.0098(2)	-0.0035(4)	-0.0031(4)	-0.0050(4)
C(1)	-0.4966(3)	0.2137(3)	0.1334(3)	0.0059(3)	0.0069(3)	0.0051(2)	-0.0010(5)	-0.0008(4)	-0.0014(4)
C(2)	-0.4255(3)	0.2860(4)	-0.0381(3)	0.0063(3)	0.0109(4)	0.0055(2)	0.0046(5)	0.0012(4)	-0.0008(5)
C(3)	-0.3561(3)	0.0690(3)	0.0412(3)	0.0052(3)	0.0093(3)	0.0056(2)	-0.0001(5)	-0.0006(40)	-0.0015(5)
C(4)	-0.4378(3)	0.4393(3)	0.2299(3)	0.0061(3)	0.0061(3)	0.0060(2)	-0.0001(4)	0.0008(4)	-0.0019(4)
C(5)	-0.3052(3)	0.4998(4)	0.0719(3)	0.0080(3)	0.0091(3)	0.0073(3)	0.0047(6)	0.0037(5)	0.0021(5)
C(6)	-0.2205(3)	0.5100(3)	0.2750(3)	0.0052(2)	0.0068(3)	0.0066(2)	0.0005(5)	0.0015(4)	-0.0001(4)
C(7)	-0.1512(3)	0.3137(3)	0.1653(2)	0.0048(2)	0.0063(2)	0.0043(2)	0.0006(4)	0.0020(3)	0.0000(4)
C(8)	-0.0298(3)	0.3355(3)	0.2089(3)	0.0046(2)	0.0073(3)	0.0059(2)	0.0006(4)	0.0013(4)	-0.0032(4)
C(9)	0.0315(3)	0.2820(3)	0.2952(3)	0.0050(3)	0.0091(3)	0.0082(3)	0.0011(5)	-0.0022(5)	-0.0041(5)
C(10)	0.1497(4)	0.3268(5)	0.3090(4)	0.0065(3)	0.0128(4)	0.0118(4)	0.0027(7)	-0.0060(6)	-0.0071(7)
C(11)	0.1729(4)	0.4059(4)	0.2392(4)	0.0048(3)	0.0143(5)	0.0145(4)	-0.0029(7)	0.0014(6)	-0.0107(8)
C(12)	-0.0827(3)	0.1326(4)	0.0349(3)	0.0070(3)	0.0098(3)	0.0068(2)	0.0046(5)	0.0015(4)	-0.0038(5)

TABLEAU 4

POSITIONS ATOMIQUES POUR LES ATOMES D'HYDROGENE; LE FACTEUR DE TEMPERATURE A ETE FIXE A 5 Å²

Atom	x	y	z
H(1)	0.0070(0)	0.1628(0)	0.0465(0)
H(2)	-0.0962(0)	0.0905(0)	0.0884(0)
H(3)	-0.0982(0)	0.0883(0)	-0.0271(0)
H(4)	0.0007(0)	0.2252(0)	0.3383(0)
H(5)	0.2065(0)	0.3027(0)	0.3611(0)
H(6)	0.2473(0)	0.4443(0)	0.2381(0)

correction d'absorption n'a été effectuée; le facteur d'absorption est égal à 21.78 cm⁻¹ et les valeurs minimales et maximales de la transmission sont respectivement de 64.1 et 64.5%.

La structure a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme MULTAN en utilisant les 2244 réflexions indépendantes telles que $I > 2\sigma(I)$. Les atomes d'hydrogène localisés par Fourier-différence ont été simplement introduits dans le calcul des facteurs de structure avec des facteurs d'agitation thermique isotrope fixés à 5 Å². L'affinement par la méthode des moindres carrés et matrice totale des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur: $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.023$ et $R_w = |\Sigma_w ||F_o| - |F_c||^2 / \Sigma_w |F_o|^2|^{1/2} = 0.045$, avec un écart type d'une observation de poids unitaire (GOF) égal à 1.125 pour 2244 observables et 209 variables. En fin d'affinement, aucun pic résiduel significatif n'apparaît sur les cartes de Fourier-différence. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programme SDP [23]. Les listes de facteurs des structure observés et calculés peuvent être obtenus auprès des auteurs. Les facteurs d'agitation thermique et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4. La Fig. 1 montre une vue de la molécule avec la numérotation des atomes. Les longueurs de liaison et les principaux angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

References

- 1 A. Benoit, J.-Y. Le Marouille, C. Mahe et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) C67.
- 2 D. Seyferth, G.B. Womack, Li-Chen Song, M. Cowle et B.W. Hames, *Organometallics*, 2 (1983) 928.
- 3 G.T. Kruger, L. Linford, H. Raubenheimer et A.A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 69.
- 4 A. Lagadec, B. Misterkiewicz, H. Patin, A. Mousser et J.-Y. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 5 F. Scheithauer et R. Mayer. Thio- and dithio-carboxylic acids and their derivatives, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- 6 J. Meijer, P. Vermeer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92 (1973) 601.
- 7 H. Patin, G. Mignani et M.T. van Hulle, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2441.
- 8 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J.-Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 9 H. Patin, G. Mignani, C. Mahe, J.-Y. Le Marouille, T.G. Southern, A. Benoit et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 315.
- 10 H. Alper et Chen Ko FOO, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2928.
- 11 J.C. Gressier, G. Levesque, H. Patin et F. Varret, *Macromolécules*, 16 (1983) 1577.
- 12 C. Kruger, *Structure and Bonding in Organic Iron Compounds*, in *Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, London, 1978, vol. 1, page 4.
- 13 G. Adiwidjaja et J. Voss, *J. Chem. Res.*, 10 (1977) 2923.

- 14 M.R. Churchill et S.W.Y. Nichang J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 5931.
- 15 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit et M. McGlinchey, J. Chem. Soc. Dalton, (1981) 1278.
- 16 E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.-Y. Le Marouille et A. Darchen, J. Organomet. Chem., 259 (1983) 321.
- 17 A. Darchen, C. Mahe et H. Patin, Nouv. J. Chimie, 6 (1982) 539.
- 18 E.K. Lhadi, C. Mahe, H. Patin et A. Darchen, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C61.
- 19 A. Darchen, E.K. Lhadi et H. Patin, J. Organomet. Chem., 259 (1983) 189.
- 20 E.K. Lhadi, H. Patin et A. Darchen, Organometallics, 3 (1984) 1128.
- 21 R.E. Graf et C.P. Lillya, J. Organomet. Chem., 122 (1976) 377.
- 22 D. Seyferth et R.S. Handerson, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 508.
- 23 B.A. Frenz, 1978, Computing in Crystallography, M. Schenk et R. Olthof-Hazekamp (Eds), Enraf-Nonius CAD4-SDP, A real-time system for concurrent X-Ray data collection and crystal structure determination.