

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MENTOURI CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

ANNÉE : 2009

SÉRIE :

N° D'ORDRE :

MÉMOIRE

PRESENTE DEVANT L'UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
POUR OBTENIR

LE DIPLÔME DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ : CRISTALLOCHIMIE.

PAR

Melle MAKOUF NAOUEL

INTITULÉ

*Synthèse, et études Structurales de Complexes issus de la
Réaction de Remplacement de Carbonyles par des Ligands
plus Donneurs dans le Complexe $[\mu-\eta^2]_{1,2}$ -(dithio)-
1,2(diphényléthylène)-di-fer hexacarbonyle.*

SOUTENUE LE:

JURY:

Mr.D.A.ROUAG

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Président

Mr.A.MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Rapporteur

Mr.M.MOKHTARI

Maitre de conférences à l'Université-Larbi Ben Mhidi-Oum El Boughi

Examineur

Mme.H.MOUSSER

Maitre de conférences à l'Université Mentouri-Constantine

Examinatrice

Mr.C.BOUDAREN

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Examineur

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mes parents, qu'ils sachent combien je les aime.

A mes sœurs Amel et Asma et mes frères Fateh et Nassir. Trouvez dans ce travail l'expression de mon éternel amour.

A mon fiancé Ismaïl, pour m'avoir soutenue moralement. Trouve dans ce travail l'expression de ma grande affection et mon profond amour.

A mes beaux parents et frères. Trouvez dans ce travail le témoignage de mon grand respect.

A mes très chères amies Sabrina, Nadia, Amel, Fatima et Nabila, pour avoir toujours été à ma côté pendant ces années, pour avoir partagé mes doutes et mes espoirs.

A toute ma famille.

A toute la promotion de cristallographie 2007.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des matériaux de département de chimie à l'université Mentouri-Constantine.

Je remercie tout particulièrement Mr A.MOUSSEK, professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui a accepté de diriger cette thèse. Je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance dans la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Mr D. A. ROUAG, professeur à l'université Mentouri Constantine, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mme H. MOUSSEK, d'avoir acceptée de juger et d'examiner cette thèse.

Un merci tout particulier à Mr C. BOUDAREN, professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour le très grand honneur qu'il m'a fait en jugeant ce travail.

Je remercie sincèrement Mr M. MOKHTARI, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci à Nabila et Fatiha pour leurs aides.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	3
Chapitre I : Les Métaux carbonyles	4
Introduction.....	5
I- Les métaux.....	5
II- La liaison métal-métal.....	5
III- Les Ligands.....	7
III – 1 – Les types des ligands.....	8
III – 2 – Le ligand CO.....	9
BIBLIOGRAPHIE.....	15
Chapitre II : Les réactions des composés de coordination	16
Introduction.....	17
I – L'addition oxydante.....	17
II – L'élimination réductrice.....	18
III – L'insertion et la désinsertion.....	20
IV – La substitution de ligand	21
IV– 1 – Mécanisme associatif.....	22
IV – 2 – Mécanisme dissociatif.....	23
IV – 3 – Les mécanismes d'échange intramoléculaire I.....	24
V – Effets influant sur les réactions de substitution.....	25
BIBLIOGRAPHIE.....	28

Chapitre III : Structure du complexe de départ	29
Introduction.....	30
I – Préparation du complexe <u>1</u>.....	30
I – 1 – Complexation du dithiobenzoate de phényle par Fe₂(CO)₉	31
II – Caractérisation du composé <u>1</u>.....	31
BIBLIOGRAPHIE.....	38
 Chapitre IV : Etude structurale des deux complexes	 39
1a et 1b	
Introduction.....	40
I – Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u>	40
II – Etude structurale du complexe mononucléaire disubstitué 1a...	41
II – 1 – Caractérisation	41
II – 2 – Etude cristallographique	41
II – 3 – Etude structurale.....	45
III – Etude structurale du complexe binucléaire disubstitué 1b.....	52
III – 1 – Caractérisation	52
III – 2 – Etude cristallographique.....	52
III – 3 – Etude structurale.....	56
Conclusion	61
Partie expérimentale	63
BIBLIOGRAPHIE	64
Conclusion générale.....	65
 ANNEXE.....	 66
RESUME.....	81

Introduction générale

La chimie organométallique occupe actuellement une grande place dans la chimie moderne grâce à la variété de ses produits et à leur vaste champ d'applications notamment dans les domaines de la synthèse organique [1] et catalytique [2].

La famille des métaux-carbonyles constitue l'une des plus importantes de la chimie des composés de coordination, car ils sont des produits de départ particulièrement utiles en chimie organométallique. Le monoxyde de carbone peut être remplacé par divers ligands. La substitution d'un ligand CO par d'autres ligands L plus donneurs, dans les complexes carbonylés des métaux de transition constitue une réaction fondamentale de la chimie organométallique. Cette réaction est très étudiée en raison de l'importance accordée aux étapes de coordination-décoordination dans de nombreux processus catalytiques [3].

Le remplacement d'un ligand L_1 par un autre ligand L_2 sur un centre métallique M implique au moins deux réactions successives ou simultanées correspondant à la formation d'une liaison M- L_2 et à la rupture de la liaison M- L_1 . Les études antérieures ont montré que les réactions de substitution de ligand peuvent être induites par voie électrochimique [4] thermique [5], ou sous activation photochimique.

Les investigations spectroscopiques classiques RMN, ^{13}C , ^1H , IR... permettent la caractérisation des complexes. Cependant, l'étude de la régio et de la stéréo spécificité du remplacement partiel de CO nécessite l'établissement des structures cristallines par la diffraction des rayons X.

Ce travail se divise en six sections principales: une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale.

- Les deux premiers chapitres seront consacrés aux études bibliographiques. On présentera d'abord dans le premier chapitre la description et l'étude théorique des métaux-carbonyles, on parlera dans la seconde à la préparation des composés de coordination.
- Ensuite le troisième chapitre traite la synthèse et l'étude structurale de produit de départ $[\mu-\eta^2]1,2\text{-(dithio)-1,2(diphényléthylène)-Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**.
- Le quatrième chapitre présente la synthèse et l'étude structurale des deux complexes **1a** $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)}_3]_2$ et **1b** $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph)Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ issus de la réaction de substitution thermique de CO par le ligand $L = \text{P(OMe)}_3$ dans le complexe **1** avec la partie expérimentale.

➤ Les modes opératoires et les techniques expérimentales utilisés lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés sont présentés à la fin dans la partie expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: H. Alper, Transition metal organometallics in organic synthesis, Academic Press, New York, Vol. 1, **1976**.
- [2]: G. Jaouen, A. Vessières et I. S. Bulter, Acc. Chem. Res., 26, **1993**, 361.
- [3]: C. H. Langford et H. B. Gray, «Ligand Substitution Processes », W. A. Benjamin, Inc. New York, **1965**.
- [4]: H. H Ohst et J. K. Kochi, J. Organomet. Chem., 300, 1986, 139.
- [5]: A. Darchen, E. K.Lhadi, D. Grandjean, A. Mousser et H. Patin, J. Organomet. Chem., 342, **1988**, C15.

CHAPITRE I

LES METAUX CARBONYLES

Introduction

La famille des métaux-carbonyles constitue l'une des plus importantes de la chimie inorganique. Ceci tient à leur intérêt structural et théorique ainsi qu'à leurs applications en synthèse organique et organométallique et en catalyse.

I- Les métaux [1-2]

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d (ou f pour les éléments de transition profonde) avec au moins un des degrés d'oxydation (bloc d ou f). Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes. Ce sont des métaux, relativement durs, possèdent en général une forte densité et une température de fusion élevée. Les atomes des métaux sont liés entre eux par des liaisons métalliques. Les métaux conduisent la chaleur, l'électricité et ils peuvent former des alliages.

L'existence de *plusieurs états d'oxydation* est une caractéristique des éléments de transition. Avec le changement d'état d'oxydation il y a un changement de la configuration électronique. Lorsqu'un composé ou un ion ne présente aucun électron célibataire, il est *diamagnétique* ; Par contre, lorsque le composé contient un ou plusieurs électrons célibataires, il est *paramagnétique* et il est possible par une mesure expérimentale du moment magnétique de trouver le nombre d'électrons célibataires et donc la configuration électronique.

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales nd et (n+1)s totalement ou partiellement occupées, les orbitales (n+1)p qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison.

II- La liaison métal-métal

La liaison métal-métal [3] concerne le plus souvent deux métaux identiques et même deux groupements organométalliques identiques. Chacun des deux métaux dispose d'orbitales d_z^2 , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ pour interagir avec son voisin. Suivant le nombre d'électrons de valence du métal disponibles dans ces orbitales, il en résultera une interaction de type axial (σ) et éventuellement deux interactions de type latéral (π et δ) représentées dans la figure 2. Les orbitales d_z^2 de chaque métal se recouvrent coaxialement pour former la liaison σ . Les orbitales d_{xz} de chaque métal peuvent se recouvrir latéralement pour donner une liaison π . Il en va de

même pour les orbitales d_{yz} de chaque métal. Les orbitales d_{xz} de chacun des deux métaux peuvent se recouvrir suivant un autre mode latéral pour donner lieu à une liaison δ et il en va théoriquement de même pour les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de chaque métal (Figure 1).

Ce dernier type de recouvrement correspondant à la liaison δ est nettement plus faible que les précédents et l'énergie de l'orbitale moléculaire correspondante est donc plus élevée que celles des orbitales correspondant aux recouvrements σ et π . Ceci signifie que cette orbitale δ , quoique de nature liante, est peuplée en dernier dans le diagramme d'orbitales moléculaires. Il existe deux orbitales δ , la deuxième $\delta_{x^2-y^2}$ est d'énergie trop élevée (en raison de sa forte sensibilité au champ des ligands) pour donner lieu à une interaction liante efficace.

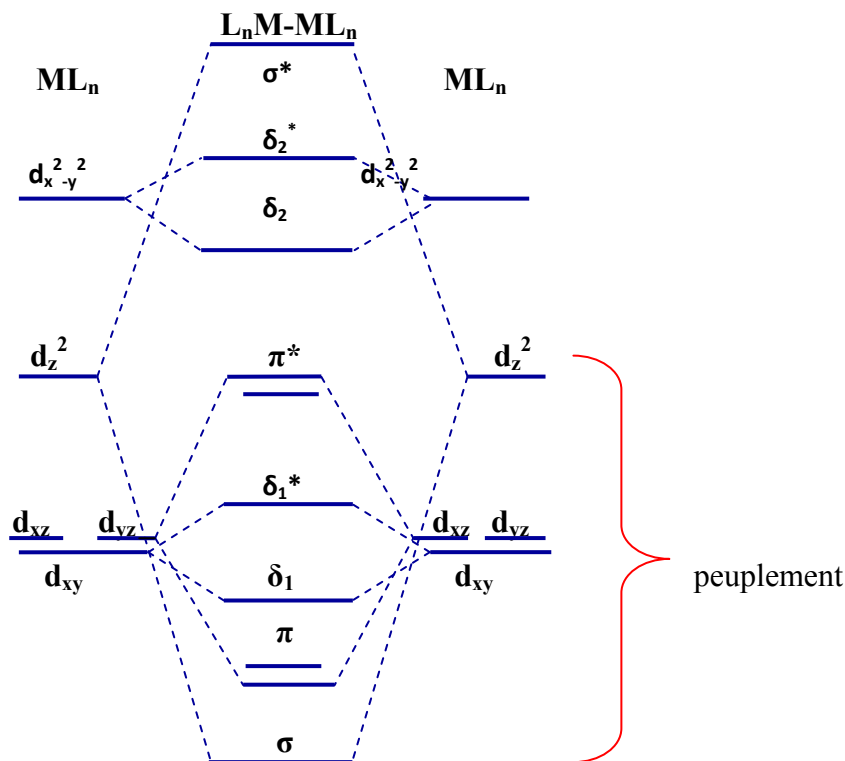


Figure 1 : Diagramme général d'orbitales moléculaires pour la liaison métal-métal dans les complexes bimétalliques [3].

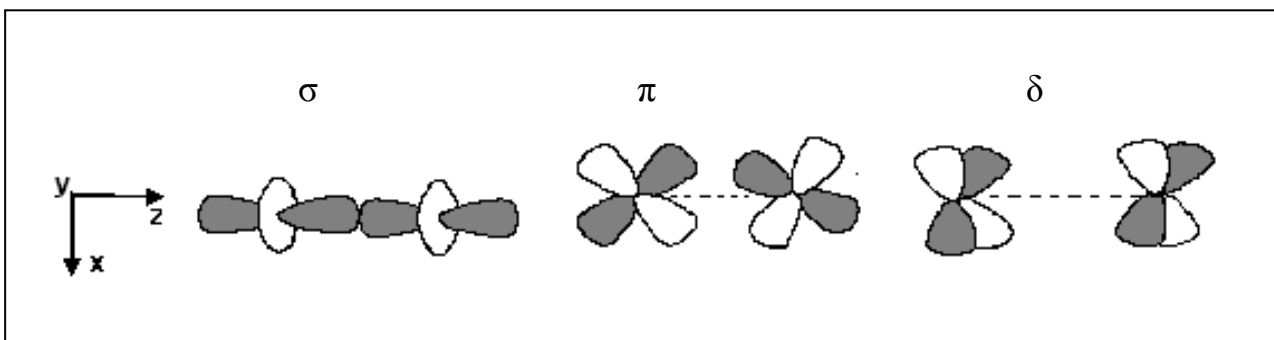


Figure 2 : Interactions de type axial et latéral.

Il est utile de traduire cette réalité en en termes de représentation simple conventionnelle matérialisée par des traits de liaison comme en chimie organique. Il convient donc de définir l'ordre de la liaison métal-métal (Tableau 1):

$$\text{L'ordre de la liaison métal-métal} = \frac{1}{2} (n_1 - n_2)$$

n_1 est le nombre d'électrons dans les orbitales liantes (σ , π , δ)

n_2 est le nombre d'électrons dans les orbitales antiliantes (π^*)

Tableau 1 : Ordre de la liaison métal-métal

n	structure électronique	Type de liaison			Ordre de liaison
		σ	π	δ	
2	$(\sigma)^2$	1	0	0	1
4	$(\sigma)^2(\pi)^2$	1	1	0	2
6	$(\sigma)^2(\pi)^4$	1	2	0	3
8	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$	1	2	1	4
10	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2$	1	2	0	3
12	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^2$	1	1	0	2
14	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$	1	0	0	1

- **Les liaisons simples** : la liaison métal-métal simple avec des métaux apportant chacun 1 ou 7 électrons.
- **Les liaisons doubles** : la liaison double avec des métaux apportant chacun 2 ou 6 électrons.
- **Les liaisons triples** : la liaison triple avec des métaux apportant chacun 3 ou 5 électrons.
- **Les liaisons quadruples** : la liaison quadruple avec des métaux apportant chacun 4 électrons.

III- Les Ligands

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), connectés au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être :

- des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-).
- des ions moléculaires neutres (l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3).
- des molécules organiques (l'acétate CH_3COO^-) ou minéraux: (le phosphate PO_4^{3-}).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions [4,5].

III – 1 – Les types des ligands

On peut classer les ligands en trois types, selon le caractère des liaisons formées entre les atomes donneurs des ligands et le centre métallique [6].

a. Les ligands de type X

Ils apportent un électron au métal et exigent un autre pour former une liaison covalente (Figure 3). C'est pour ce la qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Ils existent des ligands X monofonctionnel tel que l'hydrogène, les halogènes. Si les ligands établissent deux liaisons M–X ils sont des ligands X₂, exemple les carbènes (Figure 4).

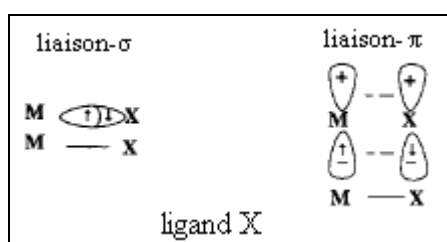


Figure 3: relation entre le ligand X et le métal

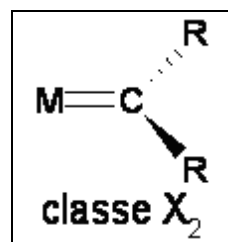


Figure 4: ligand de type X₂

b. Ligands de type L

C'est des ligands à nombre pair d'électrons qui apportent deux électrons à la fois à l'orbital vide du métal (Figure 5).

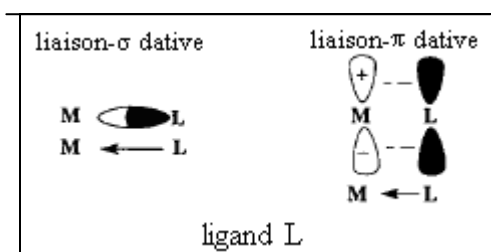


Figure 5 : relation entre le ligand L et le métal

c. Les ligands de type Z

Ce sont des acides de Lewis qui acceptent la donation d'une paire de l'électron du métal (Figure 6). Ils modifient le nombre de valence de deux unités. Par exemples : BH_3 , BF_3 , BCl_3 , BR_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, AlMe_3 , SiF_4 .

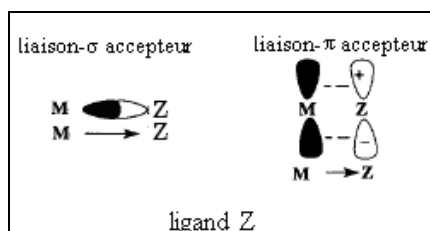


Figure 6: relation entre le ligand Z et le métal

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au ligand carbonyle CO.

III – 2 – Le ligand CO

Le ligand CO est le plus important dans la chimie organométallique, il est de type L. Comme tous les ligands L, il donne un doublet d'électrons au métal de manière coaxiale, il s'agit d'une liaison σ d'une orbitale p du carbone vers une orbitale d vacante du métal. C'est cette liaison qui est comptabilisée formellement dans les caractéristiques des complexes. Il en est une autre qui, bien que non comptabilisée, est tout aussi importante, c'est la liaison en retour, latérale (d'une orbitale d pleine vers l'orbitale antiliante vide de CO). Cette liaison en retour π est de direction opposée à la liaison σ . Elle compense partiellement la liaison σ et permet au métal de transition de se décharger de son excès de densité électronique et par conséquent, d'exister dans un degré d'oxydation bas, voire négatif.

Ils existent deux modes de liaisons de CO :

a – Mode classiques (CO terminal)

Le ligand CO est généralement un donneur σ (ligand L à 2 électrons) et un accepteur π . Ceci se traduit par l'interaction orbitalaire avec un métal de transition (Figure 7) :

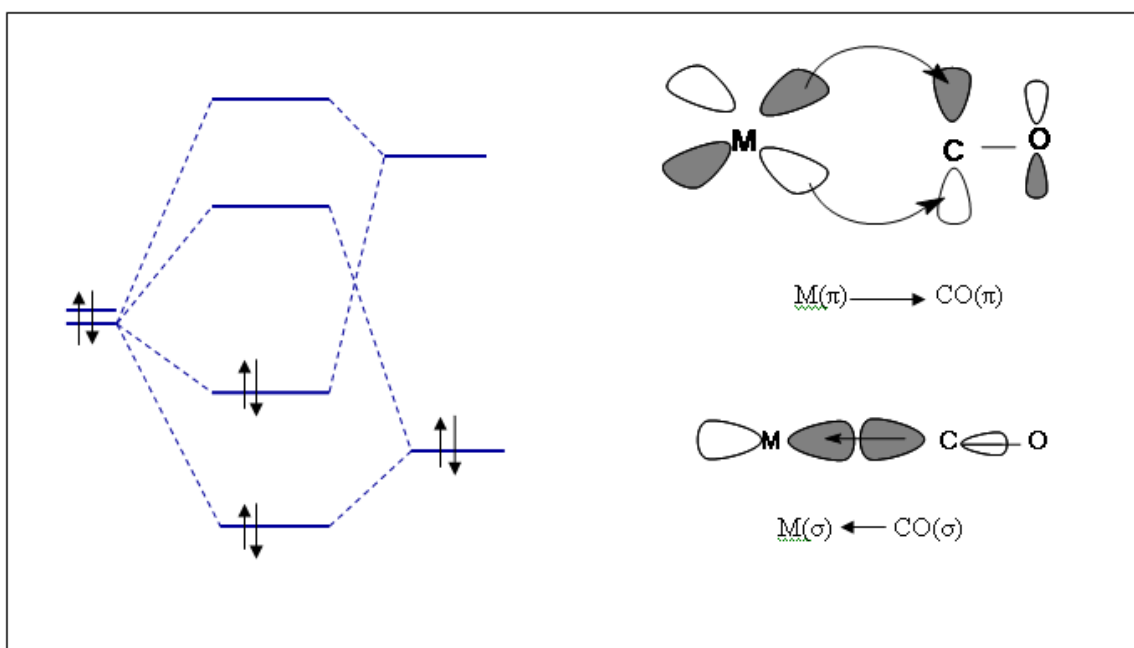


Figure 7 : relation entre le ligand CO et le métal [7].

Pour décrire le formalisme de l'enchaînement M-C-O, on peut utiliser deux formes mésomères : l'une neutre et l'autre ionique :



Le don σ par le carbonyle au métal appauvrit le carbone et le retour π dans l'orbitale antiliante du carbonyle enrichit à la fois le carbone et l'oxygène. Il en résulte que le carbone est globalement appauvri par la coordination alors que celle-ci enrichit l'oxygène. Le ligand est donc polarisé par la coordination et subit les attaques nucléophiles sur le carbone polarisé positivement. Plus le retour π du métal est important, plus on peuple l'orbitale π^* antiliante du carbonyle, et plus on affaiblit la liaison entre le carbone et l'oxygène, c'est-à-dire plus on l'allonge (en même temps, la liaison métal-carbone se renforce). On peut corrélérer l'ordre de liaison avec la longueur de liaison déterminée par diffraction des rayons X. Par exemple, pour $[Mo(CO)_3(NR_3)_3]$, la distance d'une simple liaison Mo-C serait de 2.33 Å et la distance expérimentale, 1.93 Å, indique un caractère prononcé de double liaison, c'est-à-dire un retour π important. La méthode la plus pratique pour ces corrélations demeure cependant la spectroscopie infra-rouge puisque l'affaiblissement de la liaison C-O, provoqué par le retour π , se traduit par diminution de la fréquence d'absorption. La zone de fréquence se situe entre 1820 et 2150 cm^{-1} pour un carbonyle terminal. La corrélation entre la fréquence de vibration et l'ordre de liaison est possible dans la mesure où la fréquence d'élongation de la liaison C-O est,

en première approximation, indépendante des autres vibrations de la molécule. Examinons, par exemple à l'aide des fréquences d'absorption en infra-rouge et des déplacements chimiques ^{13}C (Tableau 2), la diminution du retour π (concrétisé par la constante de force de la liaison C-O) lorsque l'on diminue la charge sur le métal en se déplaçant vers la droite du tableau périodique pour une série de complexes octaédriques de la ligne 5d des métaux de transition :

Tableau 2 : Fréquences d'absorption ν_{CO} (élongation asymétrique) et déplacements chimiques ^{13}C des complexes $[\text{M}(\text{CO})_6]^x$ de la 3^{ème} ligne des métaux de transition

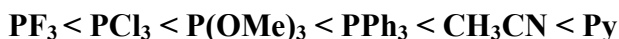
	ν_{CO} (cm^{-1})	δ (^{13}C), (ppm)
$[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$	1757	244
$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$	1850	211
$\text{W}(\text{CO})_6$	1977	192
$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$	2085	171
$[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$	2190	147
$[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$	2254	121

Il est possible d'appliquer ce principe à l'utilisation de la fréquence du carbonyle comme sonde permettant de comparer les effets électroniques d'un autre ligand L, par exemple dans $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$. Ainsi une série de ligands L peut être comparée (Tableau 3) :

Tableau 3 : Les fréquences du carbonyle dans $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$

Complexe	ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3]$	2055,2090
$[\text{Mo}(\text{PCl}_3)_3(\text{CO})_3]$	1991,2040
$[\text{Mo}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3(\text{CO})_3]$	1888,1977
$[\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_3]$	1835,1934
$[\text{Mo}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_3]$	1758,1898
$[\text{Mo}(\text{Py})_3(\text{CO})_3]$	1746,1888

PF_3 est le meilleur accepteur π . La pyridine et l'acétonitrile ne sont pas accepteur π , mais seulement donneurs σ . L'ordre des pouvoirs donneurs (inverse de celui des accepteurs π) est le suivant :



D'autre part, dans un complexe contenant des ligands carbonyles, le nombre de bandes d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique du carbonyle dépend de la symétrie locale autour du métal central. Cette symétrie peut même se déduire directement en comptant le nombre de bandes dans la région carbonyle en infra-rouge.

b – Autres modes : CO pontant

Les principaux modes de liaison de CO sont représentés avec leur fréquence caractéristique d'absorption en infra-rouge (Tableau 4). Ils comprennent, outre le mode terminal détaillé au paragraphe précédent, les modes pontant deux ou trois métaux :

Tableau 4 : Les principaux modes de liaison de CO

Libre	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 2143$
Terminal	$\text{OC} - \text{M}$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 1850-2120$
$\mu_2\text{-CO}$	$\begin{array}{c} \text{OC} \begin{array}{l} / \text{M} \\ \backslash \text{M} \end{array} \end{array}$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 1750-1850$
$\mu_3\text{-CO}$	$\begin{array}{c} \text{OC} \begin{array}{l} / \text{M} \\ \text{M} \\ \backslash \text{M} \end{array} \end{array}$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 1620-1730$

Les fréquences de vibration des ligands carbonyles sont si bien différenciées en IR, que l'infra-rouge constitue une très bonne méthode pour le diagnostic d'attribution du mode de liaison de CO. Par exemple, dans la figure 8 sont représentés les spectres IR de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ à l'état solide (CO terminaux et pontants) et de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (CO seulement terminaux)[10.19]. Pour chacun de ces deux composés, il existe plusieurs possibilités de structures répondant à la règle des 18 électrons. Le spectre IR de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ montre clairement de fortes bandes dans chacune des deux régions des CO terminaux et pontants tandis que celui de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ne présente que des bandes fortes dans la région des CO terminaux.

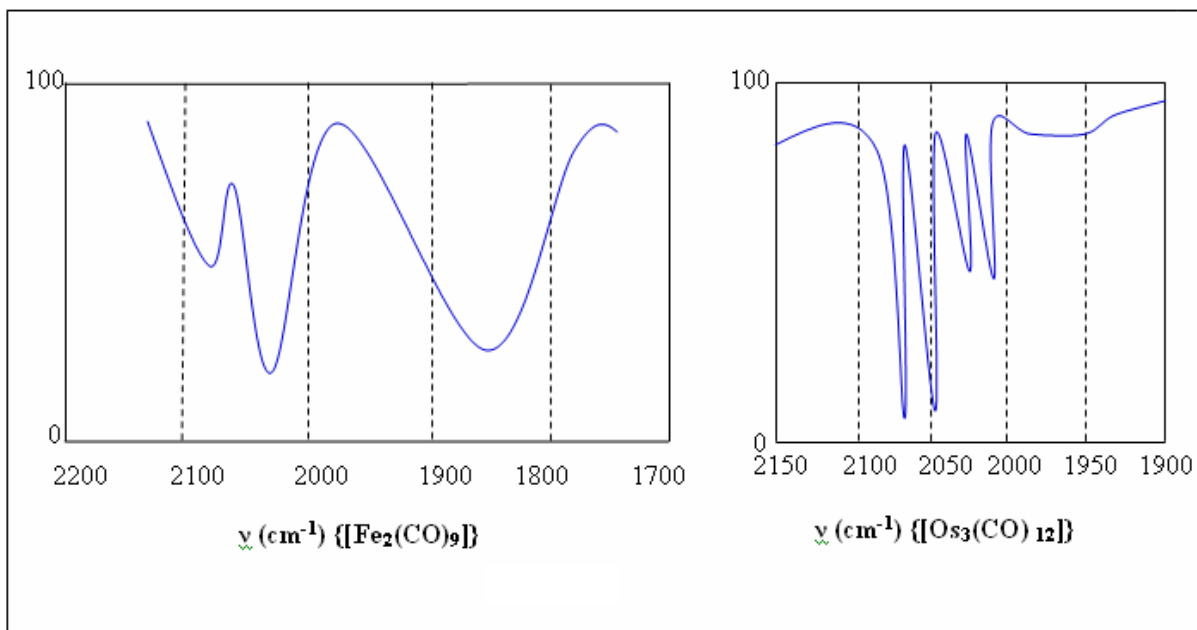
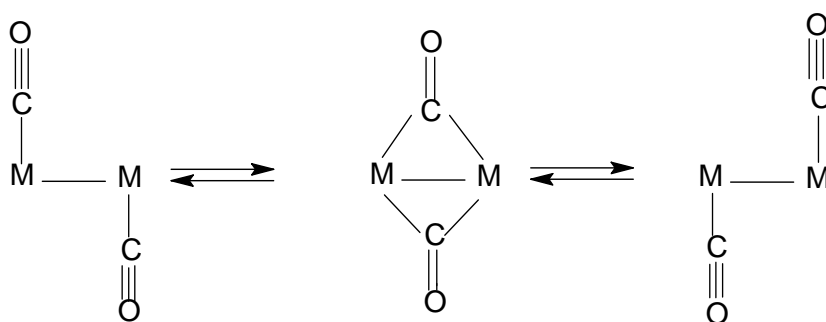


Figure 8 : les spectres IR de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ et de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

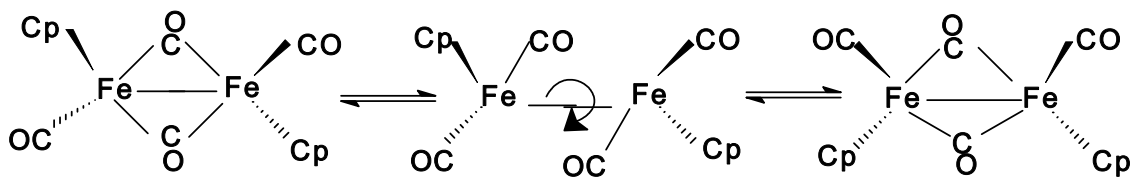
La tendance au pontage des carbonyles diminue pour une famille de composés analogues lorsque l'on descend dans une colonne de métaux de transition.

Le ligand CO peut ponter deux métaux (μ_2 -CO) de plusieurs façons. Le type le plus connu est le mode symétrique dans le quel CO apporte un électron à chacun des deux métaux. Les ligands CO passent facilement d'un métal à l'autre via ce mode de carbonyle pontant, d'énergie très voisine de celle du composé ayant uniquement les carbonyles terminaux.



Le complexe est alors dit **“fluxionnel”**. Un exemple classique est celui de $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ qui possède deux carbonyles pontants et deux terminaux dans son état le plus stable. En dessous de -50°C , on peut observer les deux structures correspondant aux complexes dans lesquels les Cp sont soit *cis*, soit *trans*. Au dessus de cette température, les deux formes s'inter convertissent rapidement via une structure intermédiaire dans laquelle les carbonyles

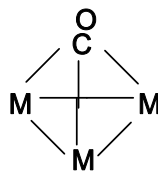
sont tous terminaux. Cette structure est détectable et représente 1% pour ce complexe [7]. La rotation autour de la liaison Fe-Fe est libre dans cette structure non pontée et conduit à la “fermeture” par pontage de deux carbonyles, positionnant les Cp en *cis* ou en *trans*. Suivant ce mécanisme, la “reouverture” en carbonyle pontant peut se faire indifféremment avec le même carbonyle pontant qu’au départ ou avec un carbonyle originellement terminal. Ainsi, les quatre CO tournent rapidement autour des deux sites métalliques.



Trois variantes dissymétriques, de ce mode de liaison de CO pontants deux métaux sont à considérer. Le carbonyle est ligand L pour l’un des métaux de la liaison C-M, la liaison C-O ou l’atome d’oxygène est un ligand L pour l’autre métal. Dans le premier cas, il s’agit de la liaison à 2 électrons et 3 centres, tandis que dans les deux derniers cas, on a un vrai ligand L₂ donneur de 4 électrons. L’atome d’oxygène du ligand CO est en effet un bon ligand pour les acides de Lewis classiques.



Le carbonyle peut aussi ponter plus de deux métaux. Dans les clusters, on rencontre souvent le carbonyle, ligand à 2 électrons, symétriquement lié à 3 métaux. On écrit alors M(μ_3 -CO). Le décompte d’électron donné par chaque CO est de 2/3 d’électron par métal.



BIBLIOGRAPHIE

- [1]: D.H.Busch; Chem Rev., 93, **1993**, 847-860.
- [2]: W.M.Latimer, Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solution, 2nd Edn, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., **1952**.
- [3]: a) F.A. Cotton – Quadruple Bonds and Other Metal Bonds, Chem. Soc. Rev. **1975**, 4, 27; Acc. Chem. Res. **1969**, 2, 240.
- b) F.A. Cotton, R.A. Walton – Multiple Bonds Between Metal Atoms, Wiley, New York, **1982**.
- [4]: G.W.Parshall, S.D.Ittel, Homogeneous Catalysis, John Wiley, New York., **1992**.
- [5]: A.Dedieu(ed); Transition metal hydrides VCH, Newyork., **1992**.
- [6]: P. R. Mitchell, R. V. Parish, J. Chem. Ed., **1969**, 46, 811.
- [7]: D. Astruc. Chimie Organométallique, France., **2000**.

CHAPITRE II

LES REACTIONS DES COMPOSES DE COORDINATION

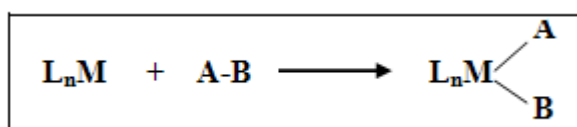
Introduction

Les complexes des métaux de transition peuvent réagir avec des substrats (réactions intermoléculaires) ou se réorganiser (réactions intramoléculaires).

La très grande majorité des réactions observées sont: la substitution de ligands, l'addition oxydante ou son contraire l'élimination-réductrice, l'insertion ou son contraire la désinsertion.

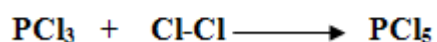
I – L'addition oxydante

Elle correspond au schéma suivant :



L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe L_nM consiste pour le métal à couper la liaison entre A et B pour former deux liaisons M-A et M-B. A et B devenant ligands X pour le métal, et L_nM un complexe possédant au plus 16é. Dans un tel processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination croissent tous trois de deux unités. Ce type de réactions concerne principalement des complexes à bas degrés d'oxydation (0, 1, 2).

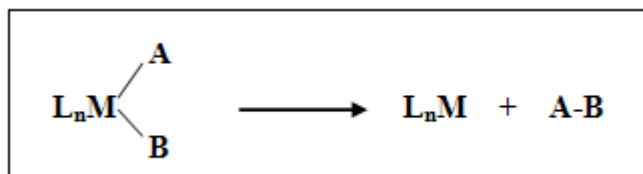
La réaction d'addition oxydante est connue depuis bien longtemps avec les éléments des groupes principaux.



Cependant, elle est beaucoup plus souvent rencontrée dans la chimie des métaux de transition pour laquelle elle revêt une importance capitale dans les processus catalytiques. Elle concerne, le plus souvent, les halogénures organiques et les hydrures de type RH (R=H, CN, SiMe₃), ces deux catégories de molécules intervenant fréquemment en catalyse. D'autres substrats très importants tels que les alcanes subissent parfois l'addition oxydante stoechiométriquement, le plus souvent avec certains métaux de 3^{ème} ligne des métaux de transition.

II – L'élimination réductrice

C'est donc le contraire de la réaction d'addition oxydante. Elle correspond au schéma général suivant:



Dans un tel processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination décroissent tous trois de deux unités. Il est, très logiquement, favorisé par les hauts degrés d'oxydation et de coordination et facilité par la stabilité de A-B.

En général, le mécanisme de cette réaction fait intervenir un état intermédiaire à trois centres. Il faut donc que A et B soient voisins dans la sphère de coordination du métal ce qui impose une géométrie *cis*.

Un exemple issu de la chimie du palladium éclaire ce point: le complexe de palladium, illustré dans la figure (1) libère une molécule d'éthane quand on le chauffe dans du DMSO, car les deux groupements méthyles sont en position *cis* dans ce complexe plan carré. Dans un deuxième complexe la présence de la biphosphine (groupement encombrant), force les deux groupements méthyles à être en position *trans*, dans ce cas (Figure 2), l'élimination réductrice ne se produit pas dans les mêmes conditions.

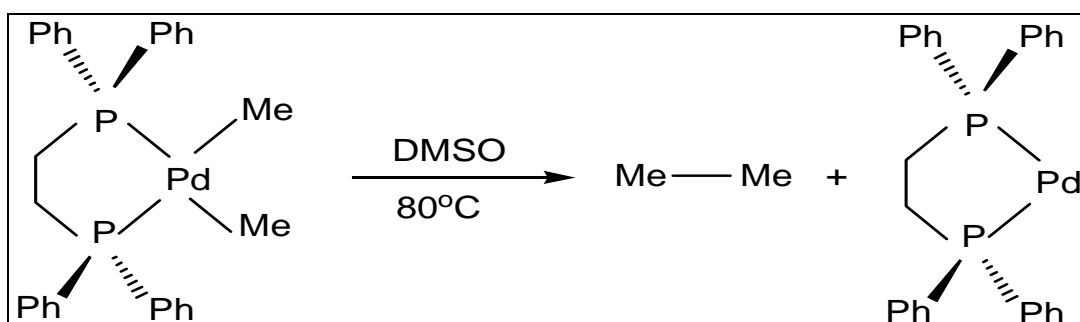


Figure 1: Elimination réductrice.

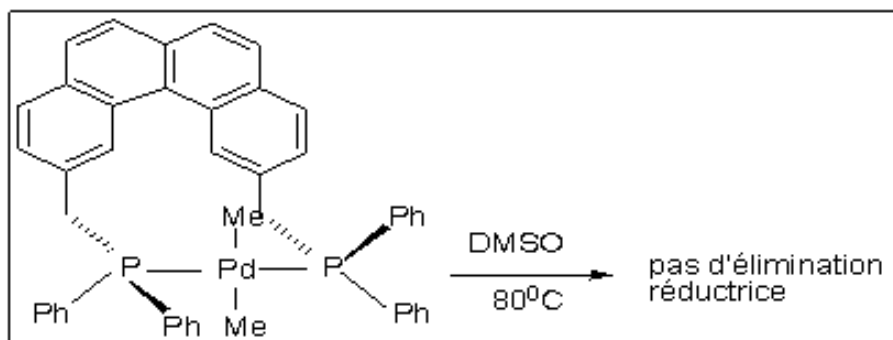
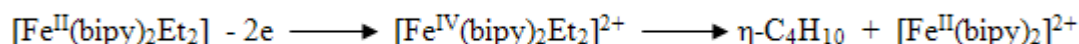


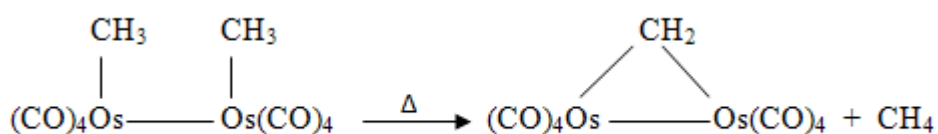
Figure 2: Pas d'élimination réductrice

L'élimination réductrice est favorisée par les hauts degrés d'oxydation du métal que l'on peut éventuellement atteindre par oxydation. Par exemple, Kochi a montré que le complexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{Et}_2]$ est stable, mais que son oxydation biélectronique par électrochimie provoquait la formation sélective et irréversible de butane résultant de l'élimination réductrice des deux ligands éthyloxy dans un intermédiaire de Fe^{IV} .

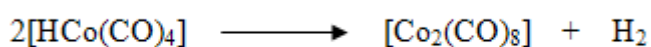


Un autre moyen d'appauvrir le métal en électrons est souvent la décooordination préalable d'un ligand donneur.

L'élimination réductrice peut également avoir lieu à partir de deux centres métalliques :

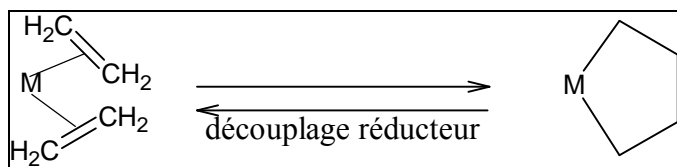


On rencontre aussi les mécanismes radicalaires pour l'élimination réductrice. Un exemple important est celui, procédant en chaîne, de la déshydrogénation de l'hydrure de cobalt carbonyle :



➤ Le couplage oxydant et le découplage réducteur

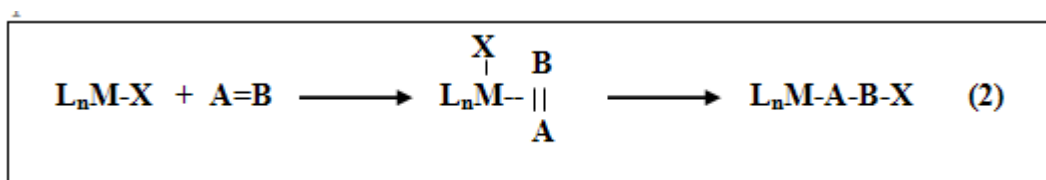
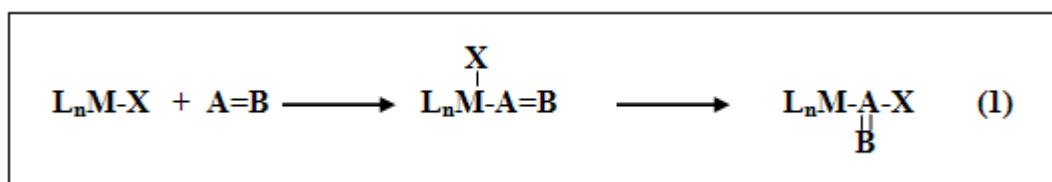
Ces réactions peuvent être considérées comme des cas particuliers de l'élimination réductrice et de l'addition oxydante. Le schéma de principale du couplage oxydant est le suivant :



Dans un tel processus, deux ligands de type L formant initialement des complexes π sont transformés en un nouveau ligand chélatant de type XL. Au cours de cette transformation, le nombre d'électrons du métal décroît de deux unités et son degré d'oxydation croît de deux unités mais il n'y a pas changement du degré de coordination.

III – L'insertion et la désinsertion

Généralement, une insertion peut se décrire de la façon suivante : un ligand de type L insaturé ($A=B$) s'insère dans une liaison σ M-X. On distingue deux types d'insertion (réactions 1,2):



En fait, ces processus d'insertion recouvrent deux étapes bien différentes. La première étape consiste à incorporer le ligand $A=B$ dans la sphère de coordination du métal:

Il faut donc que L_nM-X ait un site de coordination vacant c'est-à-dire qu'il ait au plus 16 électrons.

La deuxième étape est l'insertion proprement dite de $A=B$ dans $M-X$. Elle résulte en général d'une migration de X du métal vers le ligand. C'est pourquoi cette étape est souvent appelée insertion migratoire.

On constate que, dans les deux cas, le degré d'oxydation du métal ne change pas. Comme on peut s'en douter, la migration de X sur $A=B$ nécessite une géométrie *cis*. D'autre part, X peut migrer sur un autre site que le ligand $A=B$ incorporé dans la sphère de coordination lors de la première étape.

Enfin, lors de cette insertion migratoire, le nombre d'électrons et le degré de coordination du métal décroissent de deux et une unités respectivement.

IV – La substitution de ligand

Le remplacement d'un ligand L_1 par un autre ligand L_2 sur un centre métallique M implique au moins deux réactions successives ou simultanées correspondant à la formation d'une liaison $M-L_2$ et à la rupture de $M-L_1$. Selon la séquence de ces étapes, Langford et Gray [5] distinguent trois classes de mécanismes dits « stœchiométriques » (Figure 3).

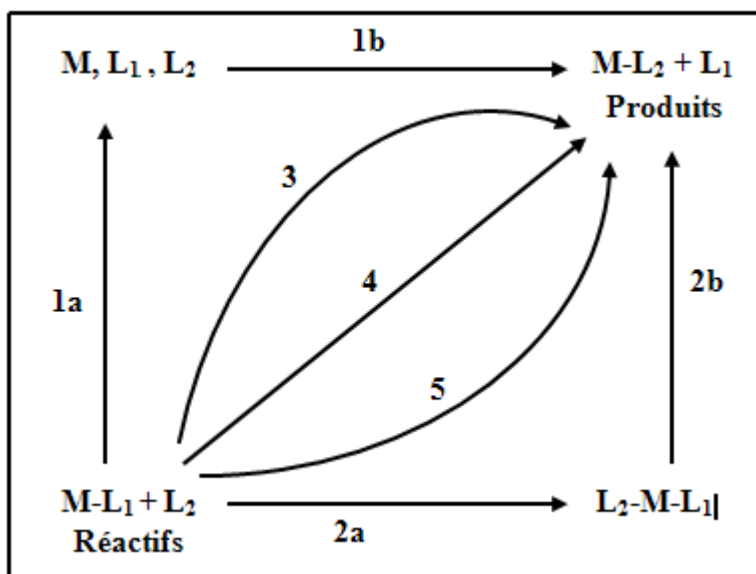
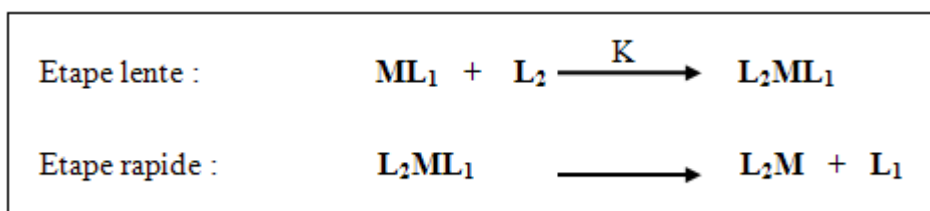


Figure 3 : Diagramme schématique d'une réaction de remplacement d'un ligand

Les chemins 1 et 2 représentent respectivement des réactions dissociative et associative s'effectuant par des intermédiaires. Les autres chemins (3, 4 et 5) représentent des processus concertés.

IV- 1 – Mécanisme associatif

On le rencontre la plupart du temps dans les échanges de ligands des complexes à 16 électrons [6], les cas classiques étant les complexes d^8 à géométrie plan-carrée de Pb^{II} , Pt^{II} et Rh^I . Le mécanisme et la cinétique (vitesse = $k [ML_1][L_2]$) sont analogues à ceux de la réaction organique S_N2 :



Les réactions de substitution de ligand dans les complexes plan-carrés à 16 électrons sont typiques de cette classe de mécanisme avec un intermédiaire de structure bipyramide trigonale. Les ions métalliques de configuration d^8 [Au^{III} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Rh^I , Ir^I] forment habituellement des complexes plans carrés, surtout avec les ligands à champ fort. Nous pouvons anticiper que le manque de l'encombrement stérique de l'ion métallique et la disponibilité d'un orbital p vide perpendiculaire au plan moléculaire mènerait à un mécanisme associatif ou à un échange.

Le caractère associatif est montré par l'importance d'identité du groupe entrant (Figure 4). Evidemment, cela explique la stéréospécificité. Dans quelques cas, par exemple dans les réactions de $[AuCl_4]^-$ avec NCS^- [7], réellement, cinq coordinats intermédiaires ont été détectées. Également, beaucoup d'espèces d^8 à cinq coordinats existent, tel $[Ni(CN)_4]^{2-}$ avec excès de CN^- donne $[Ni(CN)_5]^{3-}$.

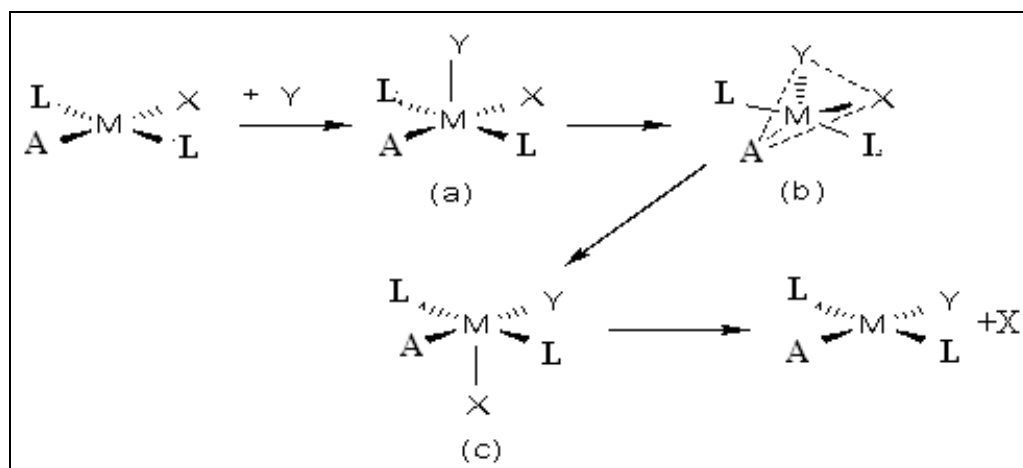


Figure 4: mécanisme associatif

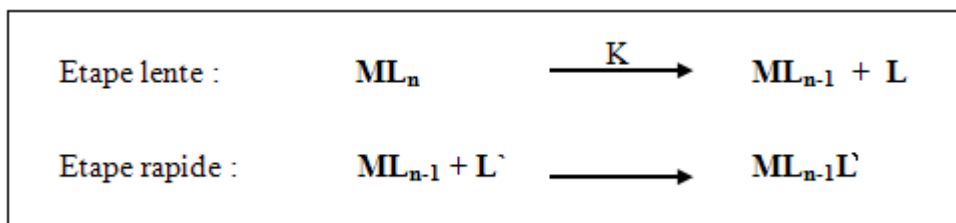
La majorité de données a été accumulée sur les complexes inertes de Pt(II). L'ordre de la réactivité pour le groupe (10) est Ni(II) > Pd(II) > Pt(II). La complication dans l'étude des réactions incluent la tendance de Ni(II) à formée des complexes octaédriques avec les ligands à faible champ et la facilité de la réduction de Pd(II) en Pd(0).

Les complexes plan-carrés du palladium et du platine sont parmi les complexes les plus simples, du point de vue structural, mais ils sont très étudiés pour leurs diverses applications [8-9]. L'évidence pour la configuration plan carré a été rapportée au deux métaux Pd(II) et Pt(II) [10].

Le problème du mécanisme des complexes plan carrés est mieux compris, parce que la sphère de coordination est moins encombrée par ses coordinats. Cependant, des liaisons plus faibles peuvent être formées dans les sites apicaux pour donner une configuration octaédrique tétragonalement tordue.

IV – 2 – Mécanisme dissociatif

On le rencontre dans les échanges de ligands des complexes à 18 électrons [11], [12], typiquement dans les réactions des métaux carbonyles avec les phosphines étudiées par Basolo.



La cinétique (vitesse = $k [ML_n]$) comme pour les réactions organiques S_N1 . La stéréochimie de la réaction, observable quand le complexe de départ à 18 électrons dispose d'une chiralité centrée sur le métal, peut varier selon les cas suivant : Brunner a montré que, si l'étape de recombinaison est plus rapide que le réarrangement de l'état de transition ou intermédiaire à 16 électrons, la réaction a lieu avec rétention de configuration et que, dans le cas contraire, on observe la racémisation, avec le mécanisme dans la figure 5 :

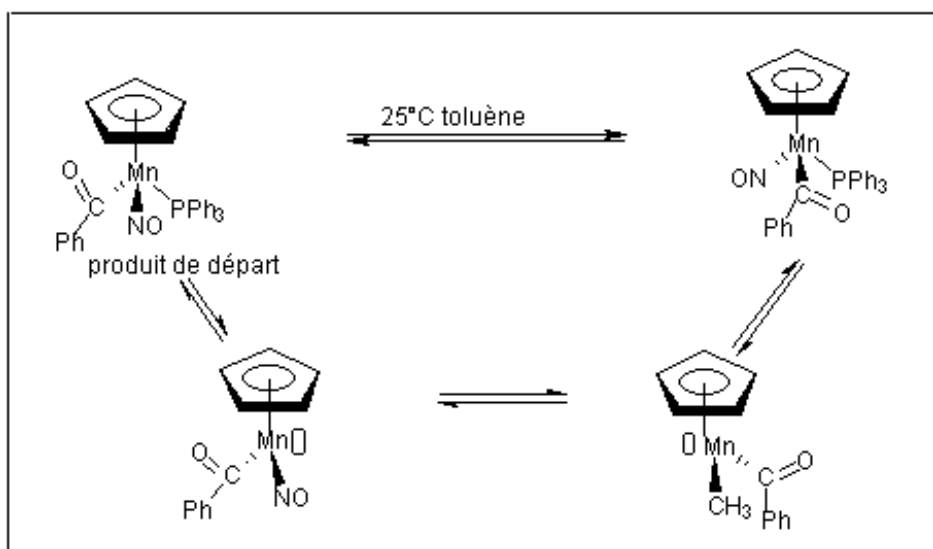
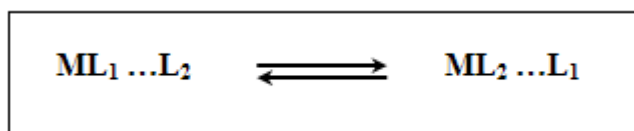


Figure 5: mécanisme dissociatif

Le mécanisme dissociatif s'applique aux ligands L, mais pas aux ligands X, LX ou L₂X. L'échange des ligands impairs ne pourra se faire qu'en mettant en jeu un réactif acide de Lewis tel que AlCl₃ ou Ag⁺ capable d'arracher X⁻, LX⁻ ou L₂X⁻. L'échange des ligands L peut aussi être facilité par la présence de réactifs tels que Me₃NO dans le cas où L = CO, mais aussi par divers autres moyens tels que la photochimie, les ultrasons, les micro-ondes et l'électrochimie ou les processus rédox, avec des incidences souvent profondes sur le mécanisme. Une méthode utilisant avantageusement le mécanisme dissociatif consiste à préparer un complexe possédant un ou plusieurs ligands labiles tels que NH₃, N₂ ou les molécules de solvant THF, CH₃CN, CH₃COCH₃. Ces molécules de ligands sont très facilement échangées par d'autres ligands suivant le processus dissociatif car leur énergie de liaison avec le métal est faible.

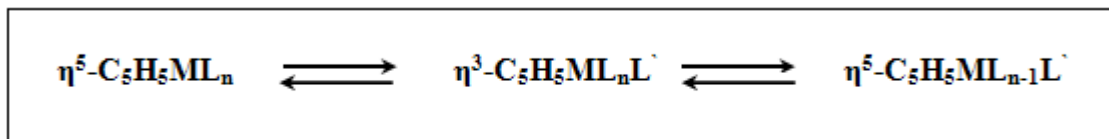
IV – 3 – Les mécanismes d'échange intramoléculaire I (interchange [4])

Correspondent à des processus concertés pouvant faire intervenir plusieurs états de transition. Ces mécanismes sont caractérisés par l'absence d'intermédiaire présentant une variation du nombre de coordination du métal du complexe initial.



Selon Langford et Gray [4] ces mécanismes de substitution dans les composés de coordination se déroulent selon un échange des deux ligands L₁ et L₂ présents dans les sphères

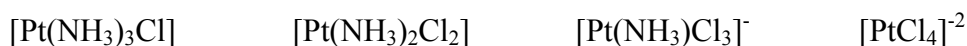
interne et externe du complexe. Dans le cas des composés organométalliques un mécanisme d'échange intramoléculaire peut se concevoir en faisant participer les ligands auxiliaires dans le processus. Ainsi une décoordination partielle d'un ligand polyhapto [13] peut assurer l'entrée d'un autre ligand sans modifier le nombre de coordination du métal.



V – Effets influant sur les réactions de substitution

➤ Effets de charge

Considérons la série de complexes de Pt (II) ayant des charges variant de +1 à -2 :



Les constantes de réaction k_1 observées pour l'équation dans l'eau varient seulement d'un facteur deux, ce qui est particulièrement petit en considérant la grande différence de charge entre les complexes. Sur ce point, le bris d'une liaison Pt-Cl devrait être plus difficile pour les complexes chargés positivement. De même, ceux-ci devraient grandement favoriser l'approche par un nucléophile (H_2O). Ces deux points ne produisent aucune tendance (attendue), donc un procédé associatif est tout indiqué :

Bris de la liaison Pt-Cl et formation de Pt-OH₂ d'importance comparable.

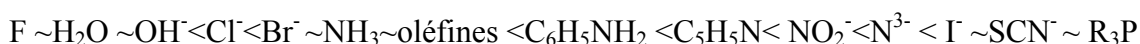
➤ Effets stériques

Pour les complexes plan-carrés, des réactions de substitution sont retardées par un encombrement stérique du centre métallique. Ce résultat est conforme à un mécanisme associatif ou à un échange.

➤ Effets du ligand entrant [1-2]

La mesure de la nucléophilicité de certains ligands a fait l'objet d'études sur les complexes plan-carrés du $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{dien})\text{py}]^{2+}$. Si le mécanisme de réaction est associatif, nous pouvons prévoir la nature du ligand entrant.

D'après la nature du ligand entrant, nous pouvons tirer une série en ordre croissant pour les classer.



➤ **Stéréochimie**

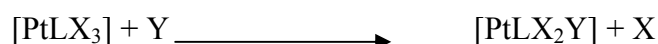
Les substitutions sont stéréospécifiques: un réactif trans donne le produit trans, et un réactant cis donne un produit cis.

➤ **Ligands non-labiles, Effet trans**

Les premières investigations systématiques sur le cours stéréochimique de n'importe quel genre de réaction en chimie de coordination étaient celles qui étudiaient les réactions de substitution des complexes plan-carrés de Pt^{II} par Chernyaev [3] dès 1926. Dans une tentative, réussie, pour synthétiser chacun des trois diastéréoisomères d'un complexe plan carré à quatre ligands différents [Mabcd], Chernyaev a effectué un grand nombre des réactions de substitution sur des complexes de Pt^{II} [4].

Il a observé une régularité "saisissante" dans l'influence d'un ligand coordonné lors de la substitution du ligand en position *trans*.

C'est un aspect particulier aux complexes plan carrés est le rôle très important joué par les ligands non labiles, en position trans par rapport au ligand partant. Considérons:



N'importe lequel des ligands X peut être remplacé par le ligand entrant Y. Le remplacement peut se faire en cis ou en trans par rapport à L. La proportion relative de chaque conformation des produits cis ou trans varie grandement selon la nature du ligand L. Les ligands qui favorisent fortement la substitution pour donner des produits *trans* sont les directeurs forts de l'*effet trans*.

La synthèse des cis- et trans-[Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ à partir de [PtCl₄]²⁻ en fournit un bon exemple (Figure 6).

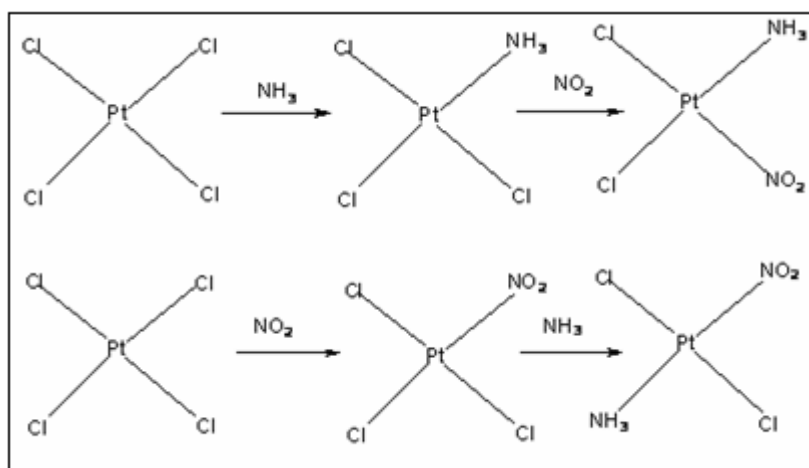
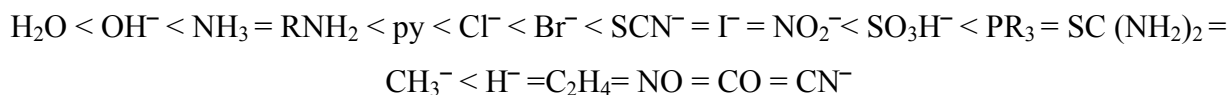


Figure 6 : *synthèse* du cis- et trans-[Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻

Par ce que le NO₂ possède un effet trans- plus fort que NH₃, on fait traiter le [PtCl₄]⁻² avec NH₃ pour l'obtention de la forme cis et on le traite avec NO₂ pour obtenir l'isomère trans.

A la suite d'un grand nombre d'observations, Chernyaev a présenté une série de ligands exerçant une influence croissante du ligand entrant en position *trans*. C'est la série d'*effet trans*:



On peut voir d'après cette liste la difficulté de proposer une explication générale pour l'effet trans. Pratiquement tous les ligands exerçant un effet trans important sont π -liants. L'effet trans n'est pas limité au Pt(II) ; les autres éléments ont été moins étudiés. Ce point est valable pour Au(III) et Pd(II), mais il n'est pas général. Il faut rappeler que *l'effet trans est un effet cinétique, associé à la rupture et à la formation des liaisons*. Cela pourrait être un phénomène dû à la formation d'intermédiaire réactionnel ou d'état de transition plus qu'à l'état de départ.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: T.Chiness, K.S.Dhaththreyan, L.Lensink and J.F.Richardson, *Inorg. Chem.*, 27, **1988**, 1570.
- [2]: J.Weiss, *Z.Anorg. Ally Chem.*, 137, **1986**, 542.
- [3]: I.I. Chernyaev, *Izv. Inst. Izuch. Plat. Drugikh Blagorodn. Metal.*, 4, **1926**, 243-275.
- [4]: P.Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry.*, **1999**, 2.
- [5]: C.H. Langford et H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W.A. Benjamin, Inc. New York, **1965**.
- [6]: F. Basolo et al., Rates and mechanism of Substitution Reactions of Nitrosyltetracarbonyl-manganese (0) and trinitrosylcarbonyl-manganese (0) and Nitrosyltricarbonyl-cobalt (0), *J.Am. Chem. Soc.* **1966**, 85, 3929 et **1967**, 89, 4626.
- [7]: S. Koamiya, *Synthesis Of Organometallic Compounds - John Wiley and Sons.*, **1997**.
- [8]: F.A.Cotton, G.Wilkinson, P.L.Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, Third Edition. John Wiley and Sons., **1995**.
- [9]: H.Brunner, *Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality- From Weak Bosons To The A-Helix*, R.Jonoskey (Ed), **1991**, 166-179
- [10]: R.Short, M.B.Hursthouse, T.G.Pural and J.D.Woollins, *J.Chem.Soc.Chem Commun.*, 407, **1987**.
- [11]: J.A.S. Howell, P.M. Buckinshow – *Ligand Substitution Reactions at Low-Valent Four, Five-, and Six-Coordinate Transition-Metal Complexes*, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 557.
- [12]: D.J. Darensbourg – *Mechanistic Pathway for Ligand Substitution Processes in Metal Carbonyls*, *Advan. Organomet. Chem.* **1982**, 21,113.
- [13]: F. Basolo, *Inorg. Chem. Acta*, **1985**, 100, 33.

CHAPITRE III

STRUCTURE DU COMPLEXE DE DEPART



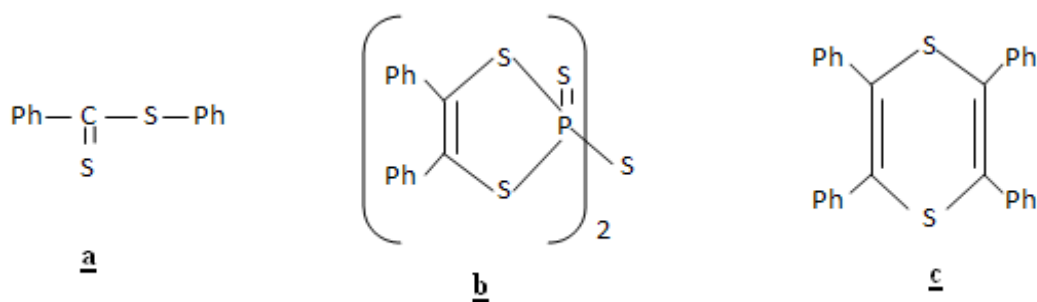
Introduction

La réaction thermique du fer carbonyle $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ avec des molécules organiques soufrées constitue une voie générale d'accès à de nombreux complexes du fer contenant un ou plusieurs atomes de soufre coordonnés au métal [1-2]. Dans la majorité des cas, le bilan de la réaction est une substitution de trois ligands CO par un ligand à six électrons, sans fragmentation du substrat organique. Cependant, certaines molécules possédant un hétéroatome situé en α du thiocarbonyle, comme les xanthates [3], les trithiocarbonates linéaires [2], les S,S dithiocarbonates substitués [4] et les thia-azabutadiènes-3, se fragmentent lors de leur complexation et conduisent à un mélange d'espèces polynucléaires. Les dithioesters $\text{R}^1\text{CS}_2\text{R}^2$, malgré les analogies structurales qu'ils présentent avec les composés précédents, restent stables. Cette stabilité est surprenante dans la mesure où les complexes des dithioesters présentent des contraintes géométriques importantes que révèlent les structures aux rayons-x [2, 5].

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse et la caractérisation de complexe $(\mu-\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**.

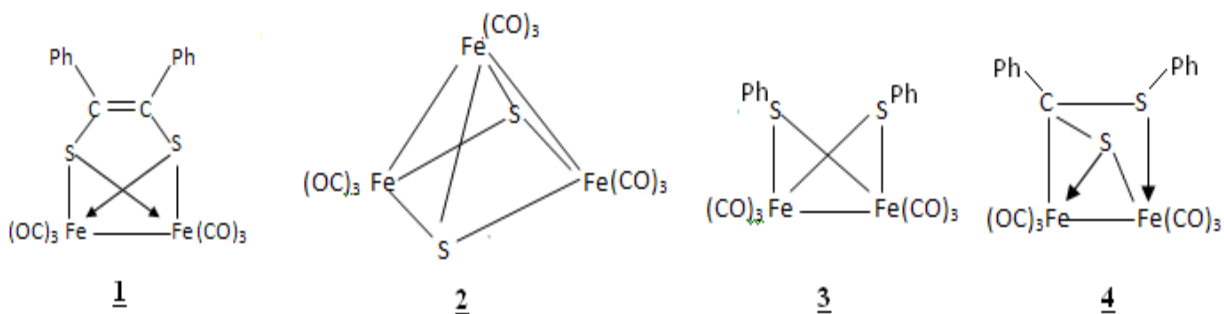
I – Préparation du complexe **1**

Le complexe **1** est déjà décrit dans la littérature [6.7.8]. L'accès à ce complexe s'effectue au départ soit du dithiobenzoate de phényle **a** et de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [6], soit de l'ester thiophosphorique **b** et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [7], ou bien du tétraphényl-2,3,5,6 dithiacyclohexadiène **c** et de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [8]. On peut remarquer que ces trois méthodes de préparation du complexe **1** utilisent des composés organiques contenant déjà le motif $\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph}$.



I – 1 – Complexation du dithiobenzoate de phényle par $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [6]

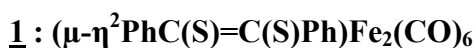
La réaction d'un excès de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur le dithioester PhCS_2Ph , en solution dans le toluène, est totale au bout de 30 minutes à 55°C . Le contrôle chromatographique indique la disparition du dithioester et la formation de quatre composés colorés 1, 2, 3 et 4.



➤ Mode opératoire

Dans un tricol de 150 ml, équipé d'un réfrigérant, on place 0,230 g (10^{-3} mole) de dithiobenzoate de phényle, 0,550 g ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ et 40 ml de toluène anhydre. Le mélange, agité magnétiquement, est chauffé à 55°C sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière. La réaction est contrôlée par chromatographie sur couches minces de gel de silice. Le chauffage est arrêté au bout de 30 minutes lorsque tout le dithioester a disparu. Après retour à la température ambiante, le mélange est filtré, le toluène est distillé sous vide puis le résidu est repris par 10 ml d'éther éthylique. La séparation chromatographique est effectuée sur plaques de gel de silice en éluant avec de l'éther de pétrole. On récupère quatre bandes d'éluion correspondantes aux complexes 1, 2, 3 et 4. Les complexes isolés sont recristallisés dans le mélange pentane-dichlorométhane. Des cristaux de 1, sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol.

II – Caractérisation du composé 1



Rdt : 25%

Fusion : 140°C

a) Spectroscopie I.R

Le spectre I.R du composé **1** montre trois bandes d'absorption intenses à 2000, 2040 et 2080 cm^{-1} caractéristiques de carbonyles terminaux liés à un centre métallique.

b) Spectroscopie RMN¹H

Le spectre RMN¹H révèle la présence des protons aromatiques qui résonnent sous la forme d'un multiplet centré à 7,3 ppm.

c) Spectroscopie de masse

Sur le spectre de masse le pic relatif à l'ion moléculaire n'est pas très intense, mais les pics correspondants aux départs successifs des six carbonyles sont caractéristiques d'un complexe contenant le motif $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. En outre, on observe également les pics de masse 178, 176 et 144 correspondants respectivement aux ions fragments $\text{P}\bar{\text{h}}\text{C}=\text{CPh}^+$, Fe_2S_2^+ et Fe_2S^+ .

d) Spectroscopie RMN¹³C

Un processus de fluxionnalité des six carbonyles est mis en évidence par l'unicité du signal observé à 207,8 ppm. Les deux atomes de carbones, doublement liés, qui pontent les deux atomes de soufre, sont équivalents et résonnent à 150,2 ppm. Les autres signaux, entre 128 et 136 ppm, correspondent aux carbones des deux cycles aromatiques.

III – Etude cristallographique

a) Données cristallographiques du complexe **1 [6]**

Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le tableau I.

Les distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont présentés dans les tableaux II et III respectivement.

Tableau I : Données cristallographique et condition d'enregistrement et d'affinement du Complexe 1

Formule chimique	C ₂₀ H ₁₀ Fe ₂ O ₆ S ₂
Masse moléculaire	522.1
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	9.2280 (6)
b (Å)	14.9718 (10)
c (Å)	17.5488 (10)
α (°)	108.622 (3)
β (°)	91.688 (3)
γ (°)	107.939 (2)
V(Å ³)	2163.83 (34)
Z	4
Dcal (g/cm ³)	1.60
Diffractomètre	ENRAF-NONIUS CAD4
Radiation (λ, Å)	MoKα (0,71073)
Monochromateur	Graphite
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	1.567
Mode de balayage	ω/2θ
Limites θ (°)	2.3-25.4
Nombres de réflexions utilisées	7431
Valeur finale de ωR ₂	0.098

Tableau II : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 1

Distances (Å)	
Fe (1) - Fe (2)	2.4821(8)
Fe (1) - S (1)	2.2629(11)
Fe (1) - S (2)	2.2666(11)
Fe (1) - C (1)	1.772(5)
Fe (2) - S (1)	2.2642(11)
Fe (2) - S (2)	2.2640(11)
Fe (2) - C (4)	1.783(4)
C (13) - C (14)	1.326(5)
C (13) - C (23)	1.481(5)
C (14) - C (17)	1.486(5)
S (1) - C (13)	1.816(4)
S (2) - C (14)	1.8144(4)
O (1) - C (1)	1.146(5)
O (4) - C (4)	1.139(5)

Tableau III : angles de liaisons (°) dans le complexe 1

Angles (°)	
Fe(1) – (S1) – Fe(2)	66.50(3)
Fe(1) – S(2) – Fe(2)	66.44(3)
C(1) – Fe(1) – Fe(2)	100.85(14)
C(1) – Fe(1) – C(3)	100.6(2)
C(5) – Fe(2) – Fe(1)	105.46(13)
C(5) – Fe(2) – C(4)	91.04(18)
S(1) – Fe(1) – S(2)	79.53(4)
S(1) – Fe(1) – C(1)	89.93(15)
S(1) – Fe(2) – S(2)	79.56(4)
S(1) – Fe(2) – C(6)	104.47(13)
Fe(1) – S(1) – C(13)	102.85(13)
Fe(2) – S(2) – C(14)	101.95(13)
C(23) – C(13) – C(14)	129.2(3)
C(13) – C(14) – C(17)	129.1(3)

b) Structure cristalline du complexe 1

La structure du composé 1 a été établie par la diffraction des rayons X [9]. Cette étude a montré que le complexe 1 est un composé binucléaire du fer et que les deux atomes de soufre, liés aux centres métalliques, sont pontés par le groupement PhC=PhC. Une vue en perspective de la structure du complexe 1 est donnée dans la figure 1. La distance Fe-Fe est de 2,48 Å dans la gamme des valeurs attendues pour les complexes contenant le squelette Fe₂S₂. Chaque atome de fer est hexacoordonné, Fe(1) comme Fe(2) sont entourés par 3 carbonyles associés ainsi que les deux atomes de soufres S(1) et S(2). L'arrangement des ligands autour des atomes de fer peut être décrit comme une pyramide à base carrée légèrement déformée. Les atomes S1, S2, C4 et C5 constitue la base de la pyramide (Figure 2).

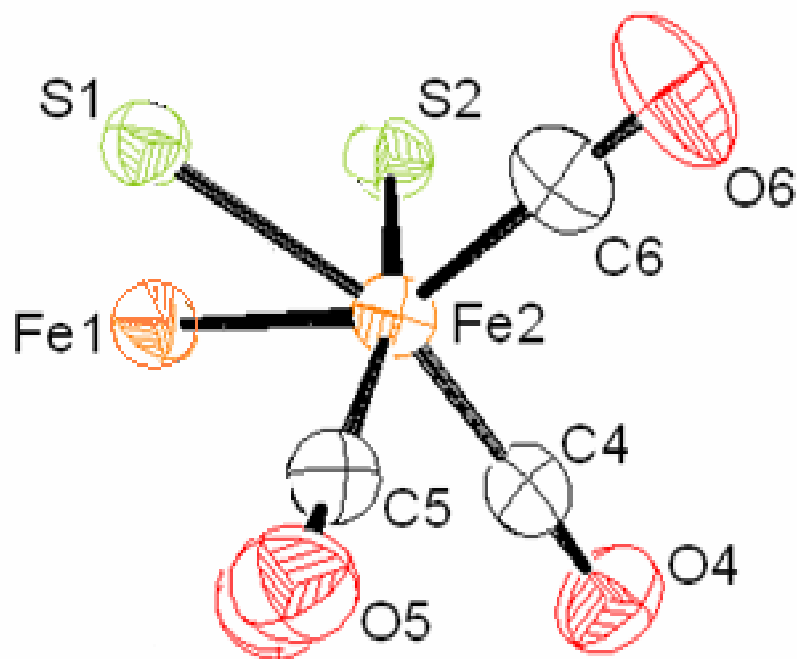


Figure 2 : L'arrangement des ligands autour des atomes de fer

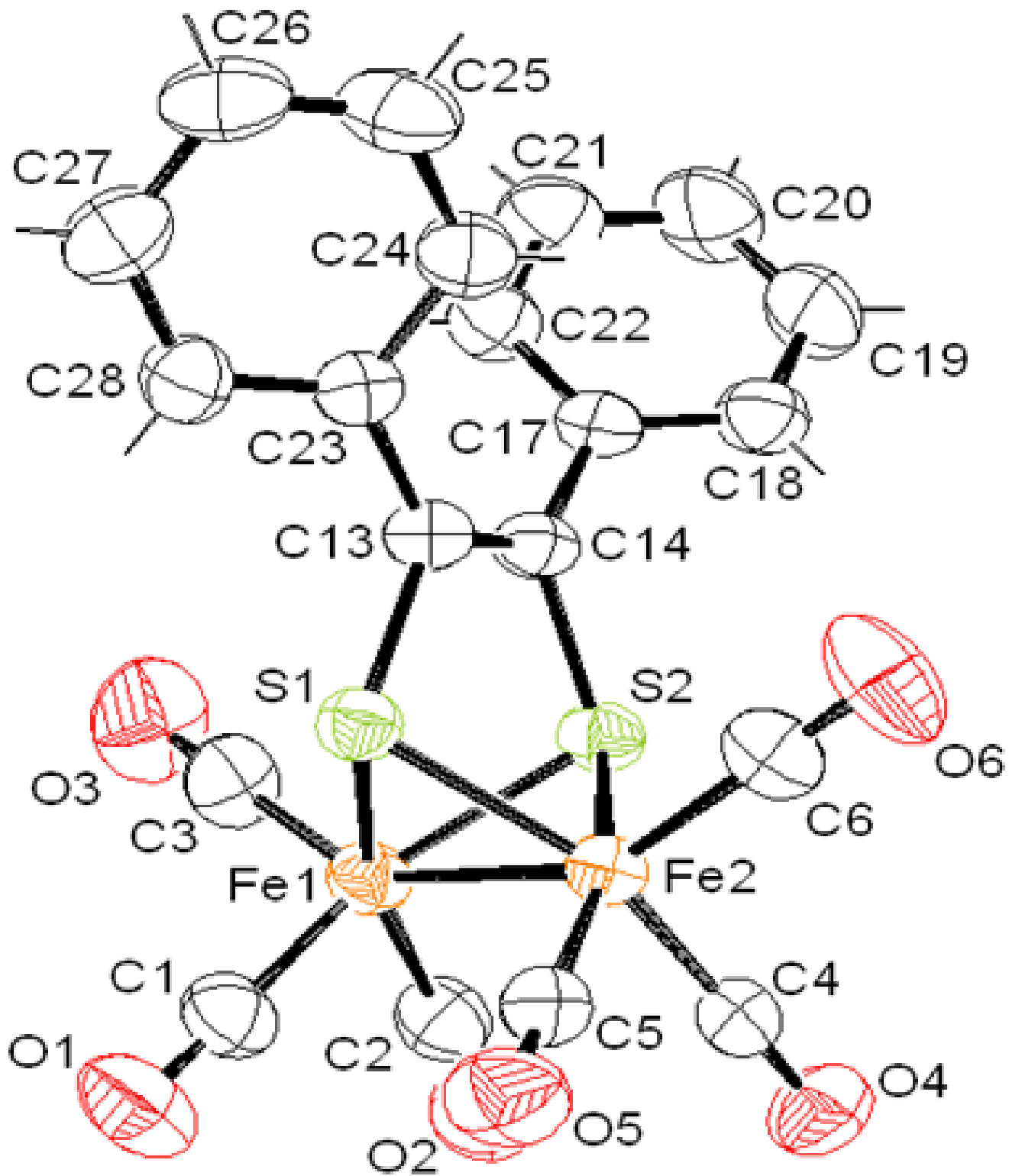


Figure 1 : structure moléculaire du complexe 1

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, *J. Organomet. Chem.*, **168** (1979) C21.
- [2]: A. Darchen, C. Mahé et H. Patin, *Nouv. J. Chem.*, **6** (1982) 539.
- [3]: A. Darchen, C. Mahé et H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 243.
- [4]: A. Lagadec, R. Dabard, B. Misterkiewicz, A. Le Rouzic et H. Patin, *J. Organomet. Chem.*, **326** (1987) 381.
- [5]: A. Lagadec, B. Misterkiewicz, H. Patin, A. Mousser et J. Y. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 201.
- [6]: H. Mousser, Thèse de 3ème Cycle, Rennes **1987**.
- [7]: G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg et W. Heinrich, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1615.
- [8]: C.W. Bird, E.M. Hollins, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 4, 245.
- [9]: A. Mousser, Résultats non publiés.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPLEXES "1a" ET "1b"

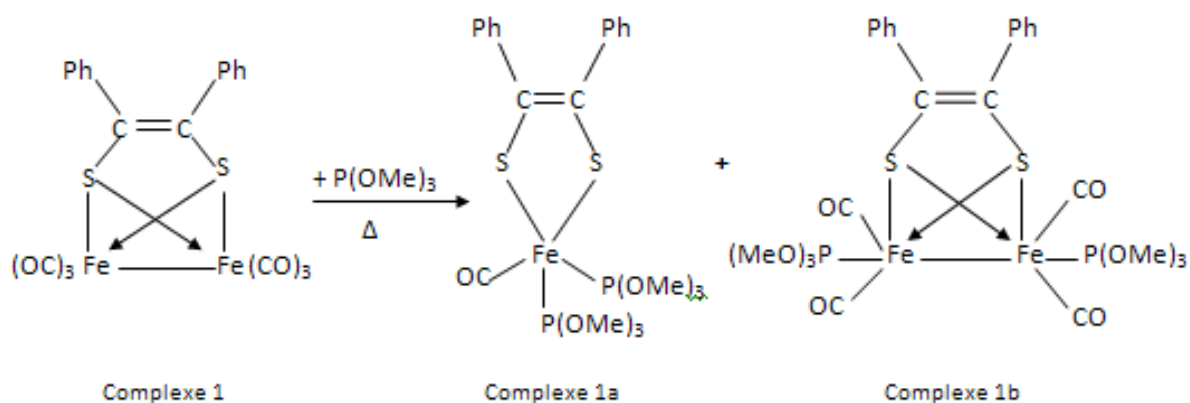
Introduction

Les réactions de substitution du monoxyde de carbone par des ligands L plus donneurs dans des complexes polynucléaire de fer à ligands soufrés on fait l'objet d'un nombre important de travaux [1,2].

Nous présentons dans se chapitre les structures cristalline du complexes **1a** et **1b** issus de la réaction de substitution de carbonyles par le ligand $P(OMe)_3$ dans le complexe binucléaire du fer **1**.

I – Remplacement de carbonyles dans le complexe **1**

A la température ambiante aucun échange de carbonyle par $P(OMe)_3$ n'est observé pour le complexe **1**. En revanche, le chauffage à $45^\circ C$ conduit, au bout d'une heure, à deux produits substitués **1a** et **1b**. Ces composés de couleur rouge et violet, présentent des polarités supérieures à celle du complexe de départ **1**.



Le spectre I.R. du composé **1a** montre une seule vibration de carbonyle à 1950 cm^{-1} . Le spectre I.R. du composé **1b** présente deux bandes d'absorption à 1950 et 2020 cm^{-1} correspondants à des carbonyles terminaux. Par rapport au complexe **1**, le déplacement des bandes des carbonyles vers les faibles fréquences confirme la présence de ligands plus donneurs que CO .

Les spectres RMN^1H des composés **1a** et **1b** ne montrent pas de différences dans les signaux des protons aromatiques. L'intégration indique la présence de deux ligands $P(OMe)_3$ dans chacun des complexes **1a** et **1b**.

Le spectre de masse du composé **1b** montre le départ successif des quatre carbonyles et d'un ligand $P(OMe)_3$. Pour le composé **1a**, le pic de masse 574 est attribuable à l'ion moléculaire qui libère successivement un carbonyle puis deux $P(OMe)_3$.

II – Etude structurale du complexe mononucléaire disubstitué 1a

II – 1 – Caractérisation [3]

1a: $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe(CO)[P(OMe)}_3\text{]}_2$

Rdt : 25%

Fusion : 148°C

Spectre de masse : ion moléculaire

M^+ calc. = 574.0100

M^+ tr. = 574.0071

RMN¹H (CDCl₃, δ ppm)

7,2 (m, 10H) ; 3,6 (t, $j = 6$ Hz, 18H)

I.R. (suspension dans KBr)

$\nu_{\text{C=O}} = 1950 \text{ cm}^{-1}$

II – 2 – Etude cristallographique

II – 2 – a – Enregistrement des intensités

La collection des intensités a été réalisée sur un diffractomètre à quatre cercles de marque ENRAF-NONIUS CAD4, muni d'un monochromateur de graphite, en utilisant la radiation K_{α} du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le tableau 1.

II – 2 – b – Résolution et affinement de la structure

Les intensités collectées sont corrigées systématiquement du facteur Lorentz-polarisation grâce au programme XCAD4 [4]. Sur les 5417 réflexions mesurées, 3595 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour l'affinement.

La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX [5]. Nous avons utilisé le programme Sir92 [6] pour déterminer le modèle structural.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences.

L'affinement final du modèle structural effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [6], en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes,

conduit aux facteurs de réalisabilités non pondéré $R = 0,068$ et pondéré $R_w = 0,181$ avec une estimée de la variance de 1.057 (Tableau I).

Dans les tableaux 1, 2 et 3 sont rapportés les coordonnées atomiques finales des atomes non hydrogène, des hydrogènes et les facteurs d'agitation thermique anisotropes U_{ij} (Annexe), les distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont présentés dans les tableaux II et III respectivement.

Tableau I : Données cristallographique et condition d'enregistrement et d'affinement du Complexe 1a

Formule chimique	$C_{21}H_{28}FeO_7P_2S_2$
Masse moléculaire	574,40
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pcab
a (Å)	13,0590(50)
b (Å)	14,7910(50)
c (Å)	27,4550(50)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	5303,09(29)
Z	8
Dcal (g/cm ³)	1,440
Diffractomètre	ENRAF-NONIUS CAD4
Radiation (λ , Å)	MoK α (0,71073)
Monochromateur	Graphite
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	0,884
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Limite h	$-16 \leq h \leq 16$
Limite k	$-18 \leq k \leq 18$
Limite l	$-32 \leq l \leq 34$
Limites θ (°)	1,5 – 26,4
Nombres de réflexions mesurées	5417
Nombres de réflexions utilisées	3595
Valeur finale de R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,068
Valeur finale de ωR_2	0,181
Estimée de la variance GOOF	1,057
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å ³)	0,935
$\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	-0,769

Tableau II : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 1a

Distances (Å)			
Fe (1) - S (1)	2.194(2)	C (8) - C (10)	1.487(6)
Fe (1) - S (2)	2.153(2)	C (10) - C (11)	1.383(7)
Fe (1) - P (1)	2.144(2)	C (10) - C (15)	1.395(7)
Fe (1) - P (2)	2.122(2)	C (11) - C (12)	1.382(7)
Fe (1) - C (7)	1.739(5)	C (12) - C (13)	1.359(9)
S (1) - C (8)	1.728(5)	C (13) - C (14)	1.387(9)
S (2) - C (9)	1.734(5)	C (14) - C (15)	1.377(8)
P (1) - O (1)	1.608(5)	C (9) - C (16)	1.485(7)
P (1) - O (2)	1.581(6)	C (16) - C (17)	1.399(7)
P (1) - O (3)	1.582(4)	C (17) - C (18)	1.372(8)
P (2) - O (4)	1.573(5)	C (18) - C (19)	1.377(8)
P (2) - O (5)	1.610(5)	C (19) - C (20)	1.378(8)
P (2) - O (6)	1.558(5)	C (20) - C (21)	1.372(8)
O (7) - C (7)	1.166(6)		
O (1) - C (1)	1.442		
O (2) - C (2)	1.114(17)		
O (3) - C (3)	1.399(10)		
O (4) - C (4)	1.457		
O (5) - C (5)	1.353(10)		
O (6) - C (6)	1.484		

Tableau III : angles de liaisons (°) dans le complexe 1a

Angles (°)			
S (1)-Fe (1)-S (2)	88.1(1)	S (1)-Fe (1)-P (2)	95.9(1)
S (1)-Fe (1)-P (1)	89.0(1)	S (1)-Fe (1)-C (7)	170.6(2)
S (2)-Fe (1)-P (2)	117.7(1)	S (2)-Fe (1)-P (1)	144.1(1)
S (2)-Fe (1)-C (7)	87.4(2)	P (2)-Fe (1)-P (1)	98.2(1)
P (2)-Fe (1)-C (7)	93.6(2)	P (1)-Fe (1)-C (7)	89.8(2)
Fe (1)-S (1)-C (8)	106.6(2)	Fe (1)-S (2)-C (9)	107.9(2)
Fe (1)-P (2)-O (6)	117.7(2)	Fe (1)-P (2)-O (5)	119.6(2)
Fe (1)-P (2)-O (4)	113.9(2)	O (6)-P (2)-O (5)	97.3(3)
O (6)-P (2)-O (4)	107.0(3)	O (5)-P (2)-O (4)	98.7(3)
Fe (1)-P (1)-O (3)	119.2(2)	Fe (1)-P (1)-O (1)	113.8(2)
Fe (1)-P (1)-O (2)	116.0(3)	O (3)-P (1)-O (1)	99.5(3)
O (3)-P (1)-O (2)	105.4(3)	O (1)-P (1)-O (2)	100.2(3)
P (1)-O (3)-C (3)	126.5(5)	P (2)-O (5)-C (5)	125.7(5)
C (16)-C (17)-C (18)	120.8(5)	C (17)-C (16)-C (9)	121.2(4)
C (17)-C (16)-C (21)	117.3(5)	C (9)-C (16)-C (21)	121.4(5)
S (1)-C (8)-C (9)	119.2(4)	S (1)-C (8)-C (10)	115.8(4)
C (9)-C (8)-C (10)	124.9(4)	P (1)-O (2)-C (2)	145.8(9)
S (2)-C (9)-C (16)	115.9(4)	S (2)-C (9)-C (8)	118.1(4)
C (16)-C (9)-C (8)	126.0(4)	C (21)-C (20)-C (19)	120.5(5)
C (8)-C (10)-C (15)	120.4(5)	C (8)-C (10)-C (11)	121.8(4)
C (15)-C (10)-C (11)	117.9(5)	C (17)-C (18)-C (19)	120.9(5)
C (10)-C (15)-C (14)	120.8(5)	C (16)-C (21)-C (20)	121.4(5)
Fe (1)-C (7)-O (7)	178.0(5)	C (10)-C (11)-C (12)	121.3(5)
C (15)-C (14)-C (13)	119.8(6)	C (20)-C (19)-C (18)	119.0(5)
C (14)-C (13)-C (12)	120.2(6)	C (11)-C (12)-C (13)	120.0(6)

II – 3 – Etude structurale

Une vue en perspective de la structure du complexe **1a** est donnée dans la figure 1 avec le système de numérotation atomique utilisé dans le texte. En accord avec les données spectroscopiques, ce complexe possède un seul centre métallique Fe1 auquel sont liés deux ligands P(OMe)₃. Le fer Fe1 se trouve en coordinance cinq avec une géométrie bipyramide à base triangulaire. Les atomes S2, P1 et P2 constitue le triangle de la bipyramide avec des angles S2-Fe1-P1 de 144.1(1) (°), S2-Fe1-P2 de 117.7(1) (°) et P2-Fe1-P1 de 98.2(1) (°) et des distances Fe1-P1 de 2.144(2) Å et Fe1-P2 de 2.122(2) Å. Les atomes S1 et C7 constitue l'axe de la bipyramide avec un angle S1-Fe1-C7 de 170.6(2) (°) (Figure 2).

Les distances fer-phosphore dans le complexe disubstitué **1a** sont comparables aux celles observées dans la littérature [7,8]. Les valeurs moyennes des liaisons <P-O> et <O-C> du ligand P(OMe)₃ sont de 1.585 Å et de 1.375 Å sont comparables aux celles observées dans la littérature [7,8]. L'examen de longueur de liaison dans le complexe **1a** révèle un renforcement de la liaison fer-carbonyle autour de l'atome de fer Fe1 : Fe1-CO = 1.739 Å contre 1.777 Å dans le complexe non substitué **1**. Ce phénomène peut être relié à un retour π du métal vers les carbonyles par suite de l'accroissement de la densité électronique autour du centre métallique Fe(1) [9].

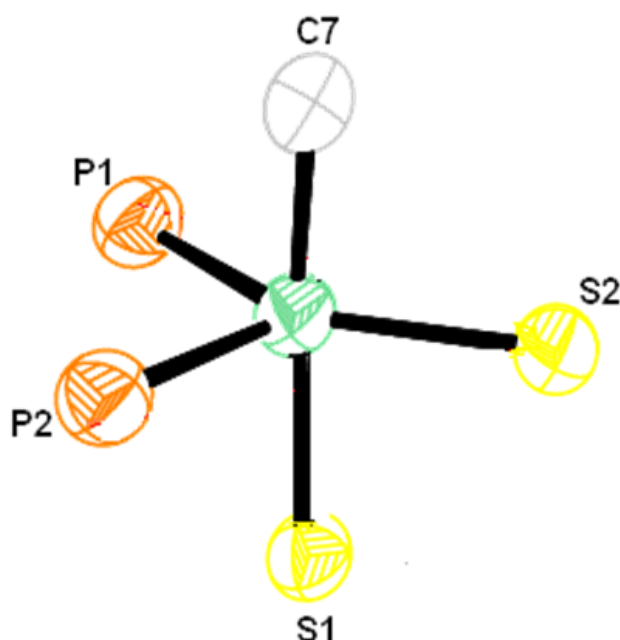


Figure 2 : L'arrangement des ligands autour des atomes de fer dans le complexe 1a.

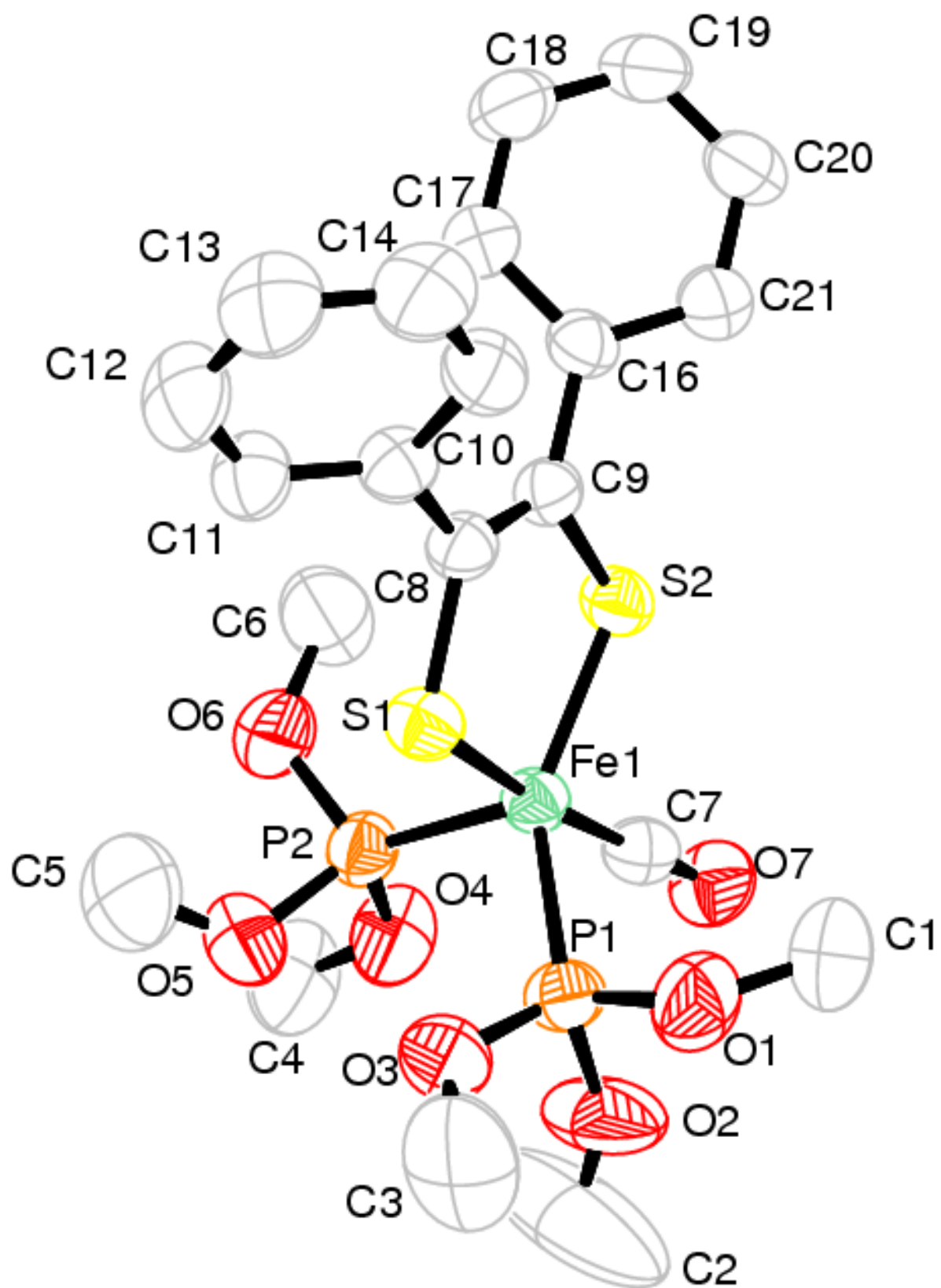


Figure 1 : Structure moléculaire du complexe 1a.

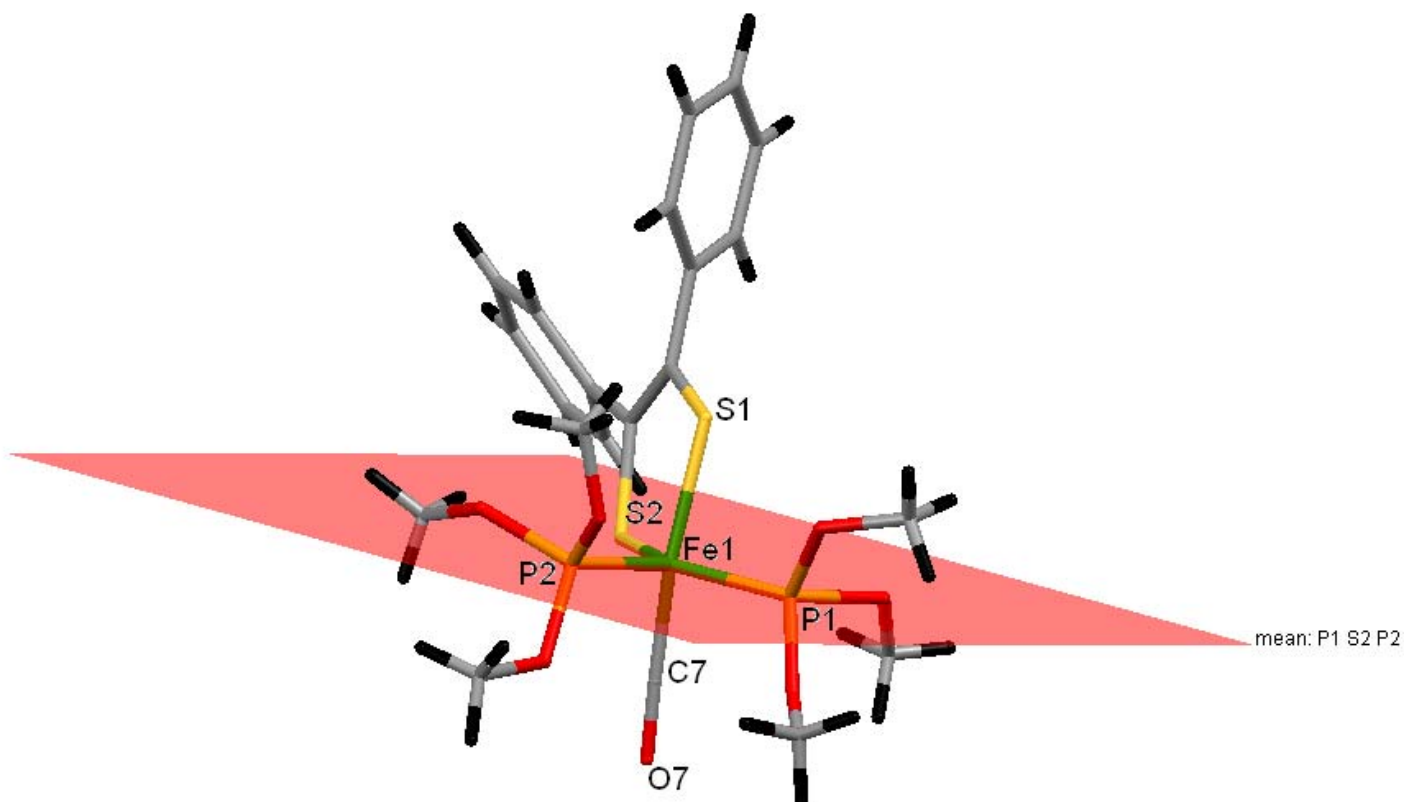


Figure 2 : Position équatoriale des deux phosphites.

Le composé **1a** établie quatre liaisons hydrogène (Tableau IV) :

- Trois liaisons intramoléculaires de type C-H...S et C-H...O.
- Une liaison intermoléculaire de type C-H...O.

Tableau IV : Liaisons hydrogène du composé

D	H	A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
C4	H4C	O5	0.9600	2.5300	2.878(8)	101.00
C6	H6C	S2	0.9600	2.7700	3.575(7)	142.00
C5	H5C	S1	0.9600	2.9570	3.678(9)	132.92
C19	H19	O7	0.9300	2.6220	3.246(6)	125.04

La cohésion cristalline et la stabilité de la structure sont assurées essentiellement par un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène (Figure 3).

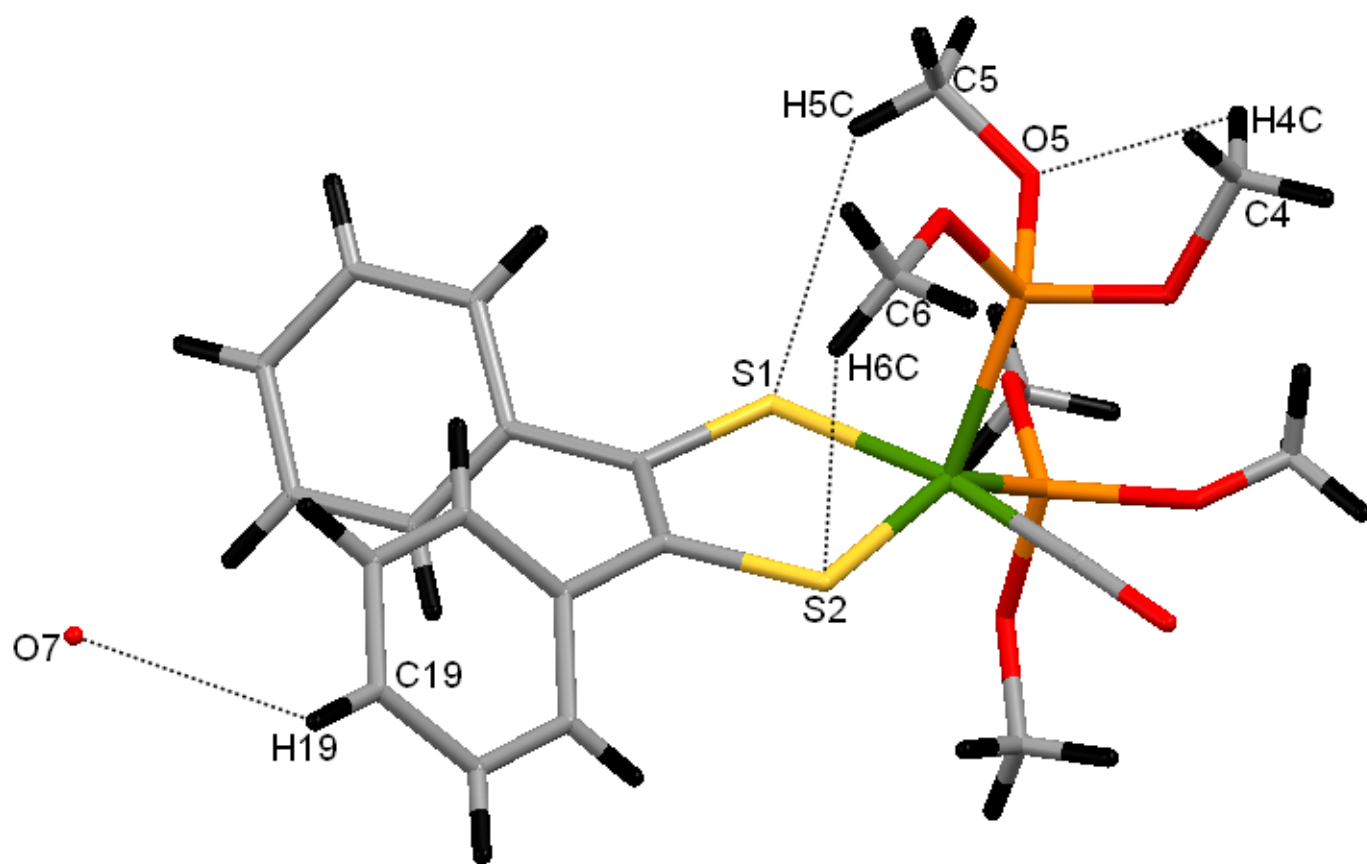


Figure 3 : liaisons hydrogène dans le composé **1a**.

Dans l'empilement moléculaire du complexe **1a**, chaque deux molécules sont interpénétrées et ils forment des chaînes qui s'enfilent en zigzag le long de l'axe b à $c = 0$ et $1/2$ (Figure 4).

Les éléments de symétrie présents dans le complexe étudié sont représentés dans les figures a, b, c et d.

- Centre d'inversion (Figure a)
- Les plans de glissements types c et b perpendiculairement à \vec{a} et \vec{c} respectivement (Figure b).
- Plan de glissement type a perpendiculaire à \vec{b} (Figure c).
- Les axes hélicoïdaux (Figure d).

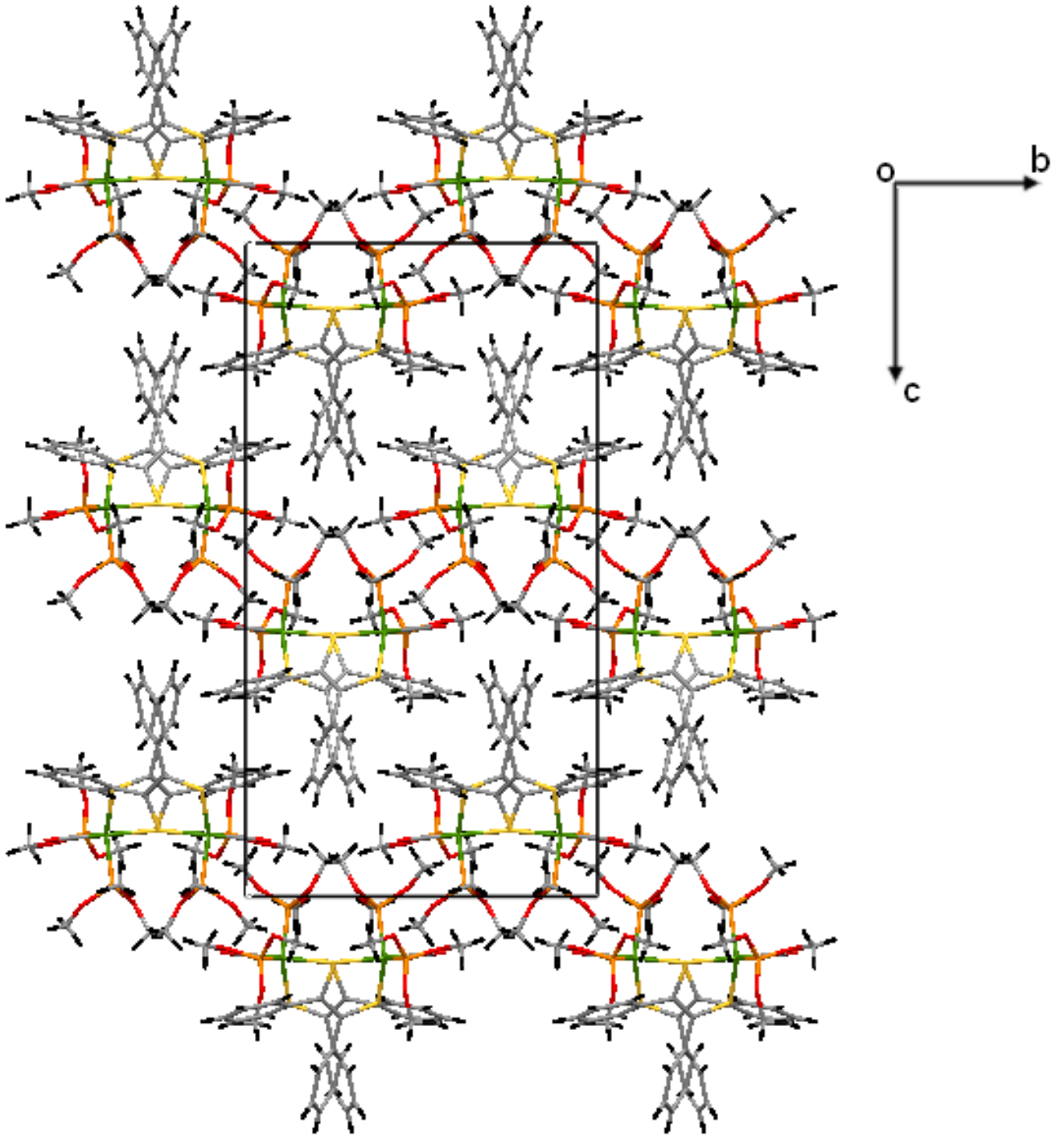


Figure 4 : Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

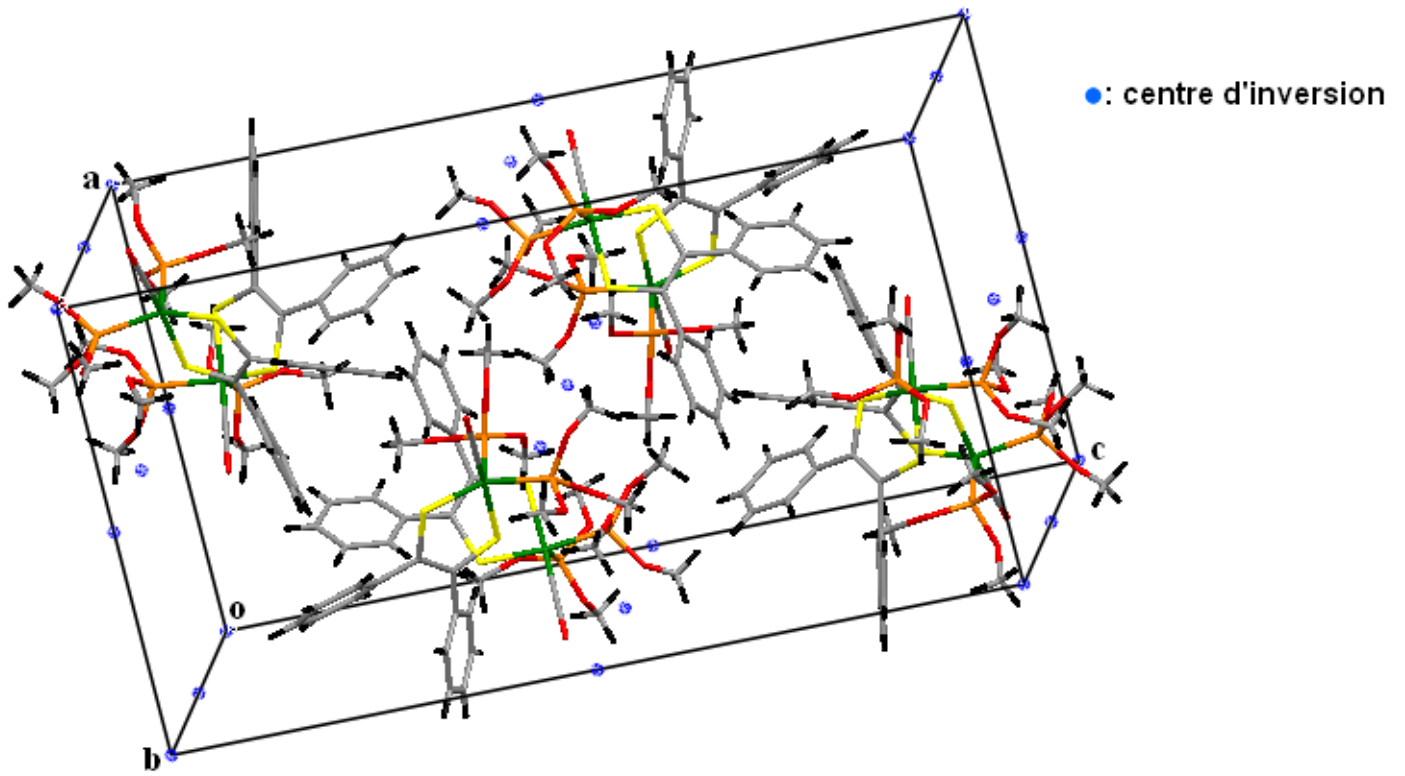


Figure a : Centre d'inversion.

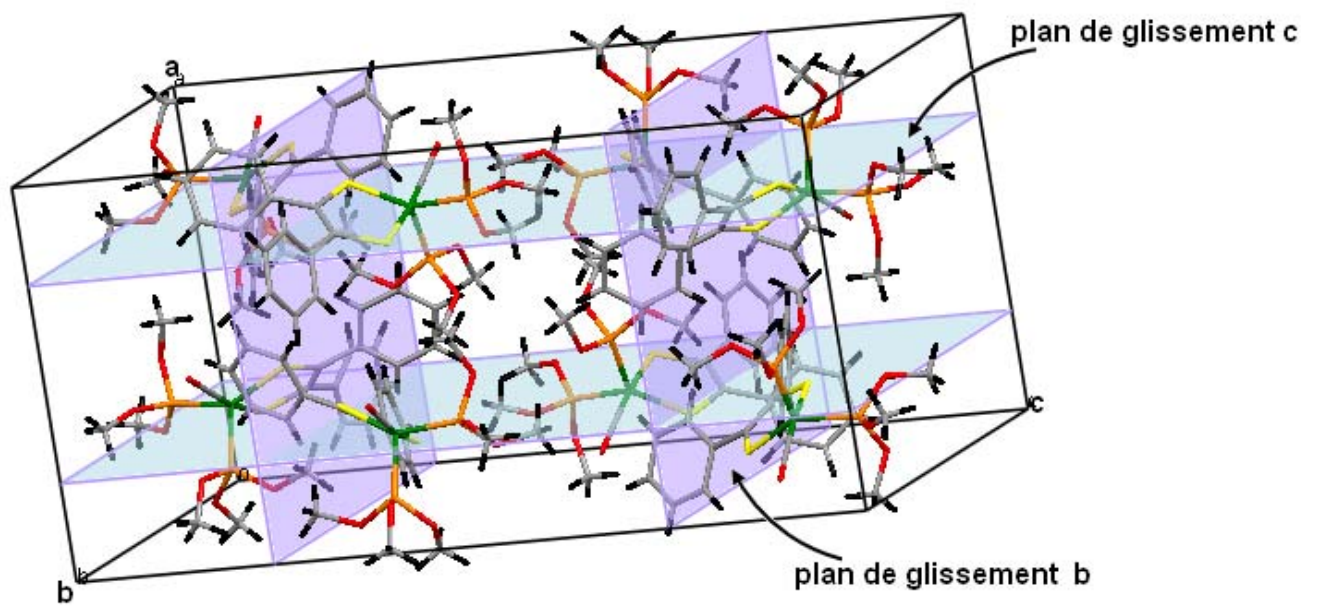


Figure b : Les plans de glissements types c et b.

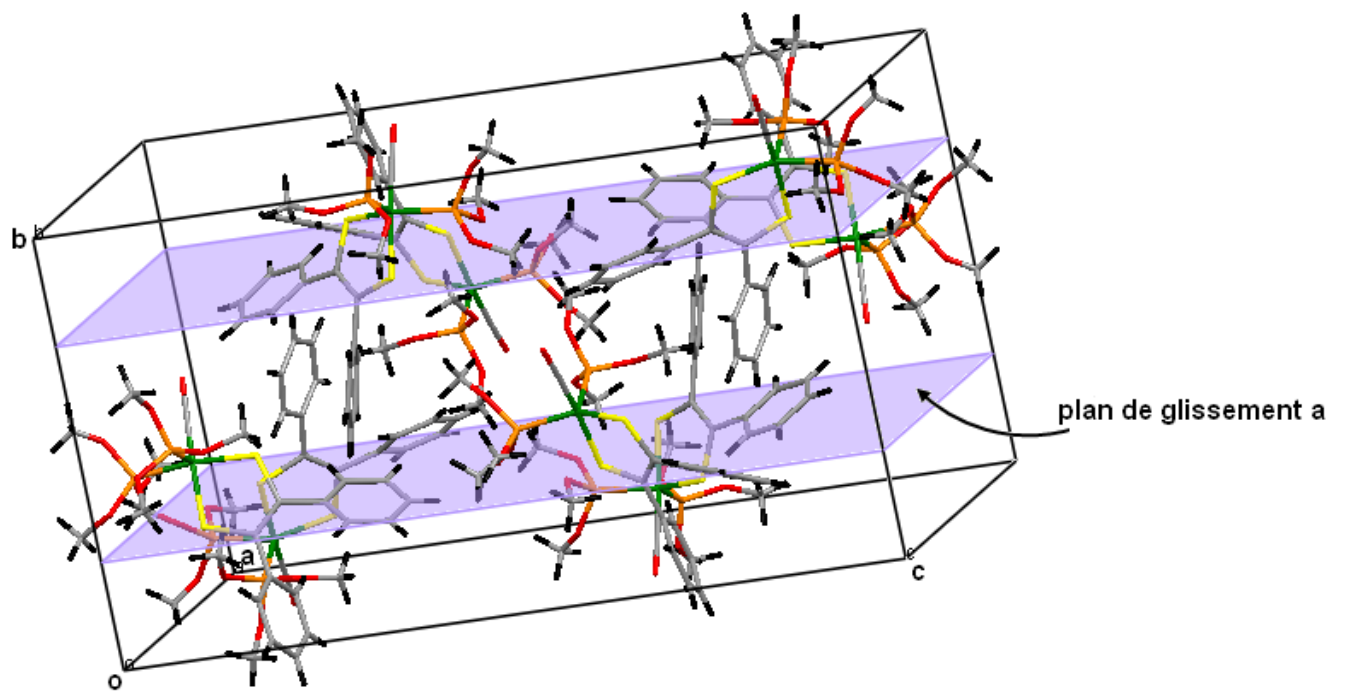


Figure c : plan de glissement type a.

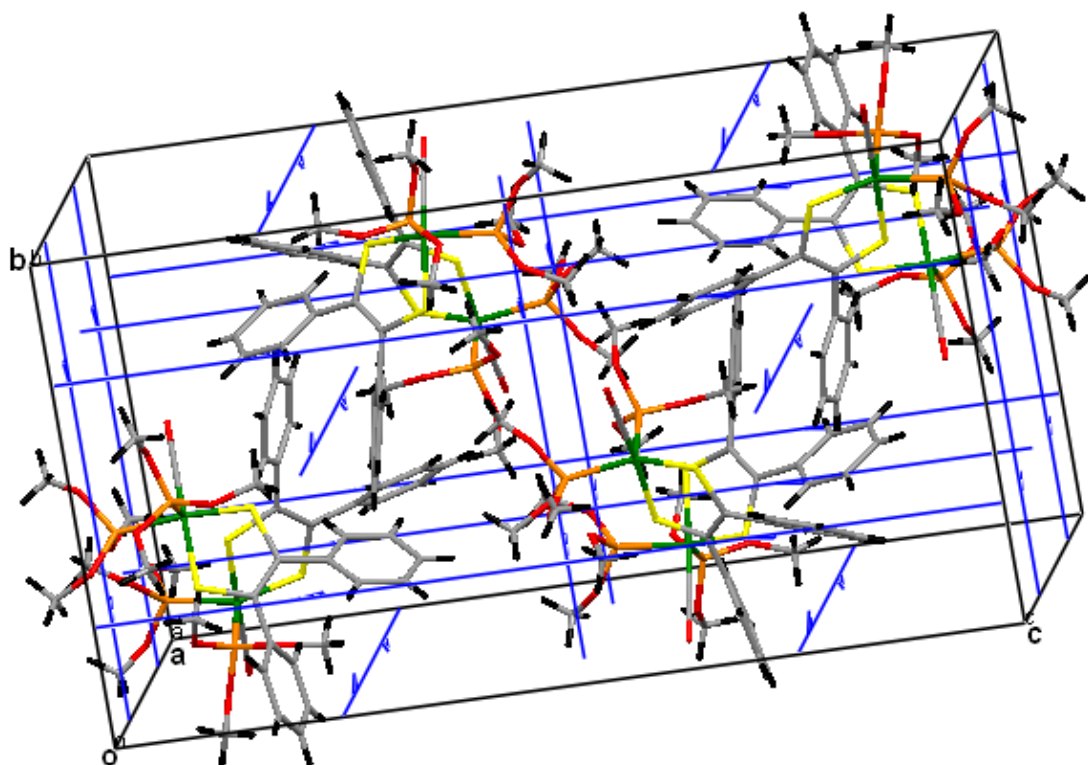


Figure d : les axes hélicoïdaux.

III – Etude structurale du complexe binucléaire disubstitué **1b**

III – 1 – Caractérisation [3]

1b: (μ -PhC(S)=C(S) Ph) Fe₂ (CO)₄ [P (OMe)₃]₂:

Rdt : 30%

Fusion : 137°C

Spectre de masse : ion fragment (PhC(S)=C(S) Ph) Fe₂(CO)₃ [P(OMe)₃]₂⁺

Masse calc. = 685.9348

Masse tr. = 685.9329

RMN¹H (CDCl₃, δ ppm)

7,2 (m, 10H) ; 3,9 (d, j = 12 Hz, 18H)

I.R. (suspension dans KBr)

$\nu_{C=O}$ = 1920 ; 1930 ; 1950 et 2020 cm⁻¹

III – 2 – Etude cristallographique

III – 2 – a – Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de ENRAF-NONIUS CAD4, muni d'un monochromateur de graphite, en utilisant la radiation K α du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau III.

III – 2 – a – Résolution et affinement de la structure

Suite à une correction du facteur Lorentz-polarisation, un rejet des réflexions répondant au critère $I < 2\sigma(I)$ a été effectué.

Le traitement des données de diffraction à l'aide des programmes disponibles dans le logiciel WinGX [4] nous a permis de déterminer la structure.

Le modèle structural a été effectué par Sir92 [5]. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés sur des cartes de Fourier différences lors de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL-97 [6].

L'affinement final a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 0,03446 et pondéré R_w = 0,04570 avec une estimée de la variance de 1,614.

Les tableaux 4, 5 et 6 rassemblent les coordonnées atomiques finales des atomes non hydrogène et des hydrogène ainsi que les facteurs d'agitation thermique U_{ij} (Annexe) respectivement. Les tableaux IV et V sont rapportés les distances interatomiques et les angles de liaisons ainsi que les facteurs d'agitation thermique U_{ij} .

Tableau III : Données cristallographique et condition d'enregistrement et d'affinement du Complexe 1b

Formule chimique	$C_{24}H_{28}Fe_2O_{10}P_2S_2$
Masse moléculaire	714,25
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	11,7332(6)
b (Å)	14,5531(6)
c (Å)	10,5775(6)
α (°)	103,35(3)
β (°)	110,02(3)
γ (°)	71,20(3)
V(Å ³)	1591,7
Z	2
Dcal (g/cm ³)	1,490
Diffractomètre	ENRAF-NONIUS CAD4
Radiation (λ , Å)	MoK α (0,71073)
Monochromateur	Graphite
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	1,191
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Limite h	$-13 \leq h \leq 13$
Limite k	$-17 \leq k \leq 17$
Limite l	$0 \leq l \leq 12$
Limites θ (°)	1 – 25
Valeur finale de R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,03446
Valeur finale de ωR_2	0,04570
Estimée de la variance GOOF	1,614

Tableau IV : Distances interatomiques (Å) dans le complexe 1b

Distances (Å)			
Fe (1) - Fe (2)	2.480(1)	O (8) - C (22)	1.436(4)
Fe (1) - S (1)	2.282(1)	O (9) - C (23)	1.367(5)
Fe (1) - S (2)	2.277(1)	O (10) - C (24)	1.478(6)
Fe (1) - P (1)	2.168(1)	C (5) - C (13)	1.486(4)
Fe (1) - C (1)	1.755(3)	C (6) - C (7)	1.475(4)
Fe (1) - C (2)	1.766(3)	C (7) - C (8)	1.393(4)
Fe (2) - S (1)	2.292(1)	C (7) - C (12)	1.389(4)
Fe (2) - S (2)	2.262(1)	C (8) - C (9)	1.381(4)
Fe (2) - P (2)	2.172(1)	C (9) - C (10)	1.377(4)
Fe (2) - C (3)	1.765(3)	C (11) - C (12)	1.379(4)
Fe (2) - C (4)	1.766(3)	C (13) - C (14)	1.381(4)
S (1) - C (5)	1.817(3)	C (13) - C (18)	1.383(4)
S (2) - C (6)	1.823(3)	C (14) - C (15)	1.386(4)
P (1) - O (5)	1.596(2)	C (15) - C (16)	1.370(6)
P (1) - O (6)	1.601(2)	C (16) - C (17)	1.359(5)
P (1) - O (7)	1.595(2)	C (17) - C (18)	1.385(4)
P (2) - O (8)	1.551(3)		
P (2) - O (9)	1.664(3)		
P (2) - O (10)	1.569(3)		
O (1) - C (1)	1.151(4)		
O (2) - C (2)	1.137(4)		
O (3) - C (3)	1.146(4)		
O (4) - C (4)	1.153(4)		
O (5) - C (19)	1.440(4)		
O (6) - C (20)	1.437(4)		
O (7) - C (21)	1.446(4)		

Tableau V : angles de liaisons (°) dans le complexe 1b

Angles (°)			
Fe (2)-Fe (1)-S (1)	57.37(2)	O (6)-P (1)-O (7)	104.4(1)
Fe (2)-Fe (1)-S (2)	56.58(2)	Fe (2)-P (2)-O (8)	112.2(1)
Fe (2)-Fe (1)-P (1)	150.57(3)	Fe (2)-P (2)-O (9)	118.2(1)
Fe (2)-Fe (1)-C (1)	103.4(1)	Fe (2)-P (2)-O (10)	123.2(2)
Fe (2)-Fe (1)-C (2)	100.7(1)	O (8)-P (2)-O (9)	91.9(2)
S (1)-Fe (1)-S (2)	78.94	O (8)-P (2)-O (10)	110.3(2)
S (1)-Fe (1)-P (1)	100.11(3)	O (9)-P (2)-O (10)	95.9(2)
S (1)-Fe (1)-C (1)	160.7(1)	P (1)-O (5)-C (19)	120.6(2)
S (1)-Fe (1)-C (2)	93.2(1)	P (1)-O (6)-C (20)	119.4(2)
S (2)-Fe (1)-P (1)	103.77(3)	P (1)-O (7)-C (21)	120.8(3)
S (2)-Fe (1)-C (1)	89.9(1)	P (2)-O (8)-C (22)	125.0(3)
S (2)-Fe (1)-C (2)	156.8(1)	P (2)-O (10)-C (24)	120.8(3)
P (1)-Fe (1)-C (1)	97.7(1)	Fe (1)-C (1)-O (1)	178.2(3)
P (1)-Fe (1)-C (2)	99.1(1)	Fe (1)-C (2)-O (2)	177.9(3)
C (1)-Fe (1)-C (2)	91.1(2)	Fe (2)-C (3)-O (3)	177.4(3)
Fe (1)-Fe (2)-S (1)	56.98(2)	Fe (2)-C (4)-O (4)	177.2(3)
Fe (1)-Fe (2)-S (2)	57.18(2)	S (1)-C (5)-C (6)	116.1(2)
Fe (1)-Fe (2)-P (2)	149.98(3)	S (1)-C (5)-C (13)	117.3(2)
Fe (1)-Fe (2)-C (3)	101.9(1)	C (6)-C (5)-C (13)	126.5(3)
Fe (1)-Fe (2)-C (4)	100.2(1)	S (2)-C (6)-C (5)	115.0(2)
S (1)-Fe (2)-S (2)	79.05(3)	S (2)-C (6)-C (7)	116.3(2)
S (1)-Fe (2)-P (2)	103.59(3)	C (5)-C (6)-C (7)	128.7(2)
S (1)-Fe (2)-C (3)	92.0(1)	C (6)-C (7)-C (8)	120.6(2)
S (1)-Fe (2)-C (4)	157.1(1)	C (6)-C (7)-C (12)	121.6(2)
S (2)-Fe (2)-P (2)	99.31(3)	C (8)-C (7)-C (12)	117.8(3)
Fe (1)-P (1)-O (5)	119.97(9)	C (7)-C (8)-C (9)	120.7(3)
Fe (1)-P (1)-O (6)	119.86(9)	C (8)-C (9)-C (10)	120.8(3)
Fe (1)-P (1)-O (7)	112.24(9)	C (9)-C (10)-C (11)	119.2(3)
O (5)-P (1)-O (6)	92.8(1)	C (10)-C (11)-C (12)	120.5(3)
O (5)-P (1)-O (7)	104.8(1)		

III – 3 – Etude structurale

Une vue en perspective de la structure du complexe **1b** est donnée dans la figure 6 avec le système de numérotation atomique utilisé dans le texte. Le complexe **1b** est bimétallique et disubstitué, avec un ligand P(OMe)₃ sur chaque centre métallique. Les deux ligands P(OMe)₃ occupent des positions axiales par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2), avec des distances Fe1-P1 de 2.168(1) Å et Fe2-P2 de 2.172(1) Å et des angles Fe (2)-Fe (1)-P (1) de 150.57(3) (°) et Fe (1)-Fe (2)-P (2) de 149.98(3) (°) (Figure 7). Les valeurs moyennes des liaisons P-O et O-C du ligand P(OMe)₃ sont de 1.596 Å et de 1.434 Å respectivement.

L'examen des longueurs de liaison révèle un allongement de la distance Fe(1)-Fe(2) de 0.007 Å par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2) dans le complexe non substitué **1**, cette variation est due à l'effet électronique donneur du ligand entrant P(OMe)₃, qui a été traduit par un allongement des liaisons Fe(1)-Fe(2), Fe(1) – S(1), Fe(1) – S(2) et Fe(2) – S(1), alors que les autres distances sont significativement plus courtes (Schéma 1).

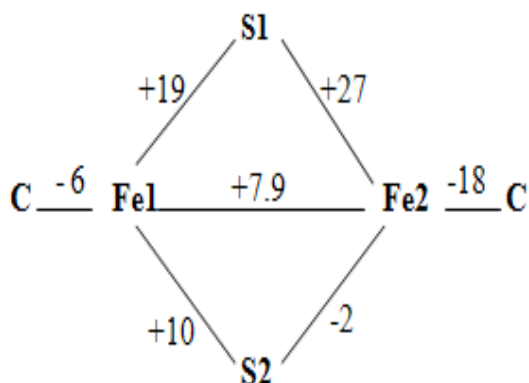


Schéma 1 : Variation des longueurs de liaison (unité 10^{-3}Å) dans le complexe **1b** par rapport au complexe non substitué **1**. Le signe – indique un raccourcissement et le signe + indique un allongement de la liaison.

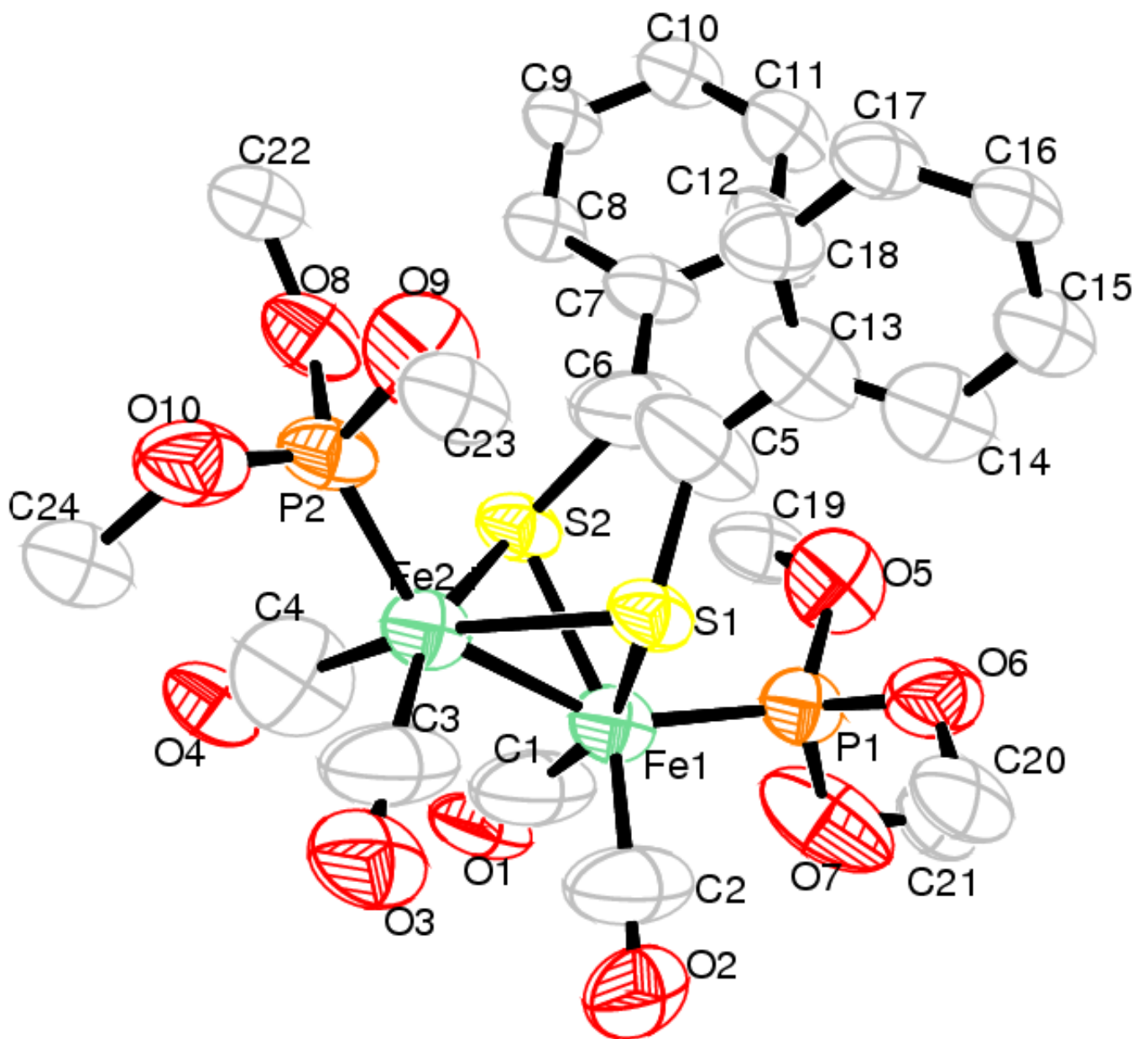


Figure 6 : Structure moléculaire du complexe 1b

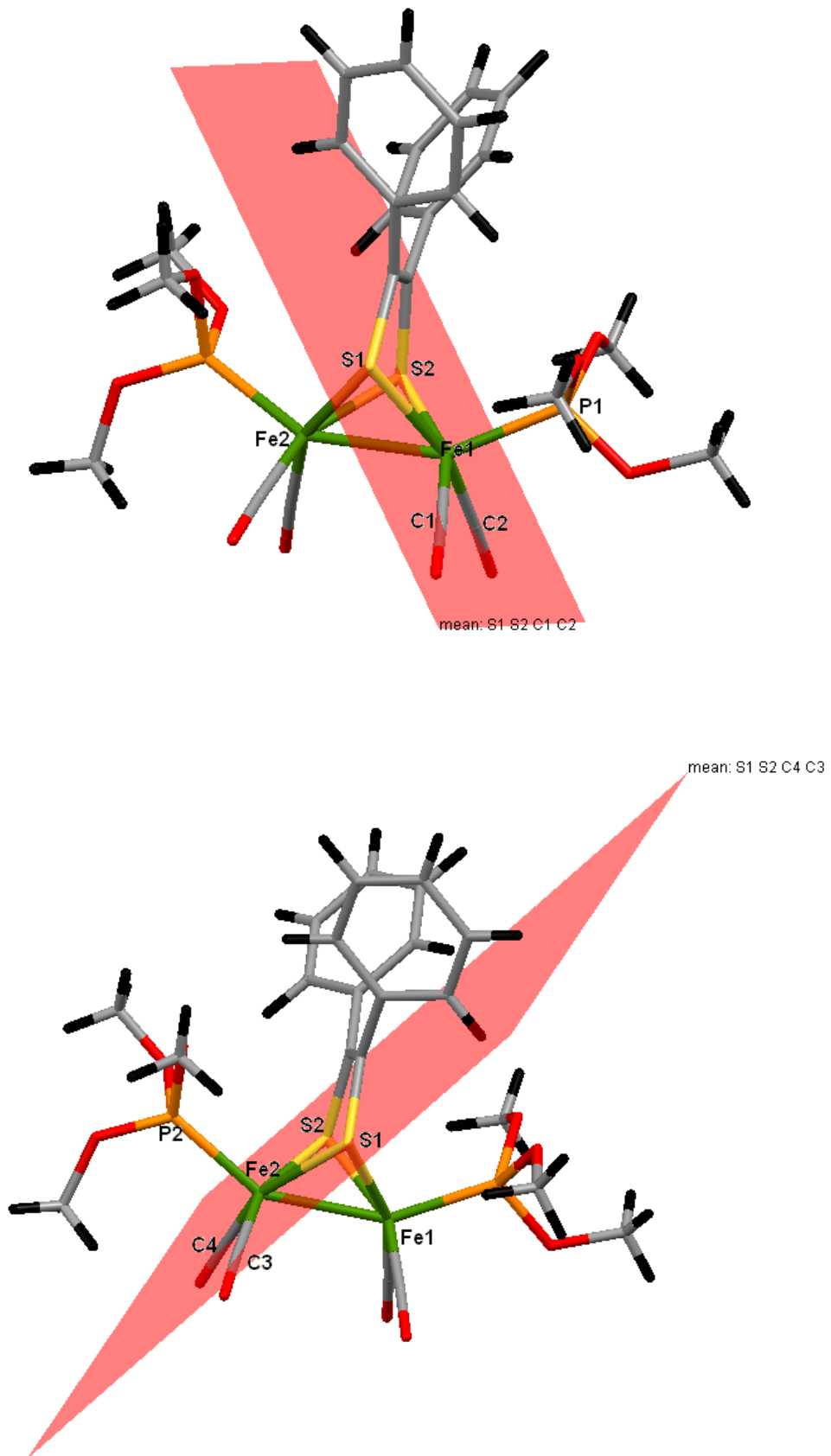


Figure 7 : Position axiale des deux phosphites.

Le composé **1b** établie trois liaisons hydrogène (Tableau VI) :

- Deux liaisons intramoléculaires de type C-H...S et C-H...O.
- Une liaison intermoléculaire de type C-H...O.

Tableau VI : Liaisons hydrogène du composé

D	H	A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A(Å)	D - H...A(°)
C11	H4	O5	1.00	2.3700	3.2614	149.00
C14	H6	O6	1.00	2.6000	3.5451	158.00
C19	H13	S2	1.00	2.7400	3.5665	140.00

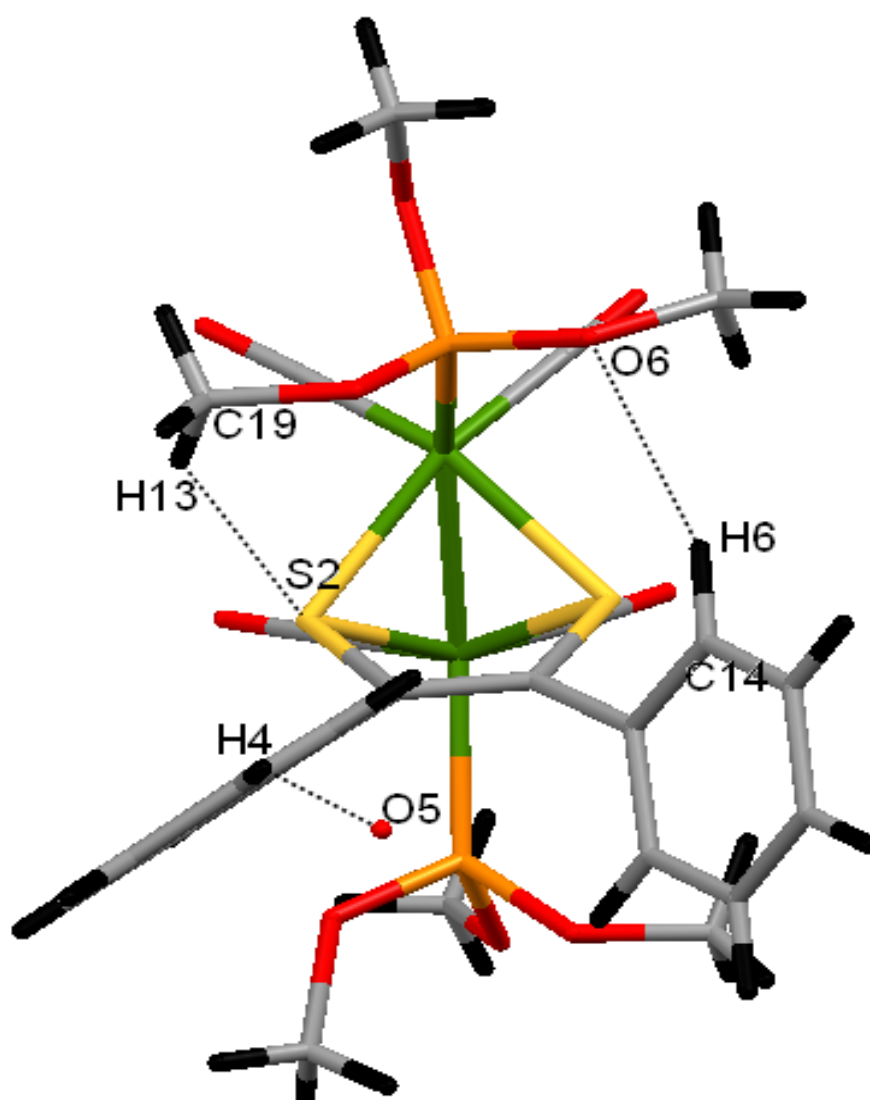


Figure 8 : liaisons hydrogène dans le composé 1b.

Les molécules de notre composé s'enchaînent parallèlement à l'axe \vec{c} . Mais l'arrangement suivant \vec{b} est en zigzag (Figure (8)).

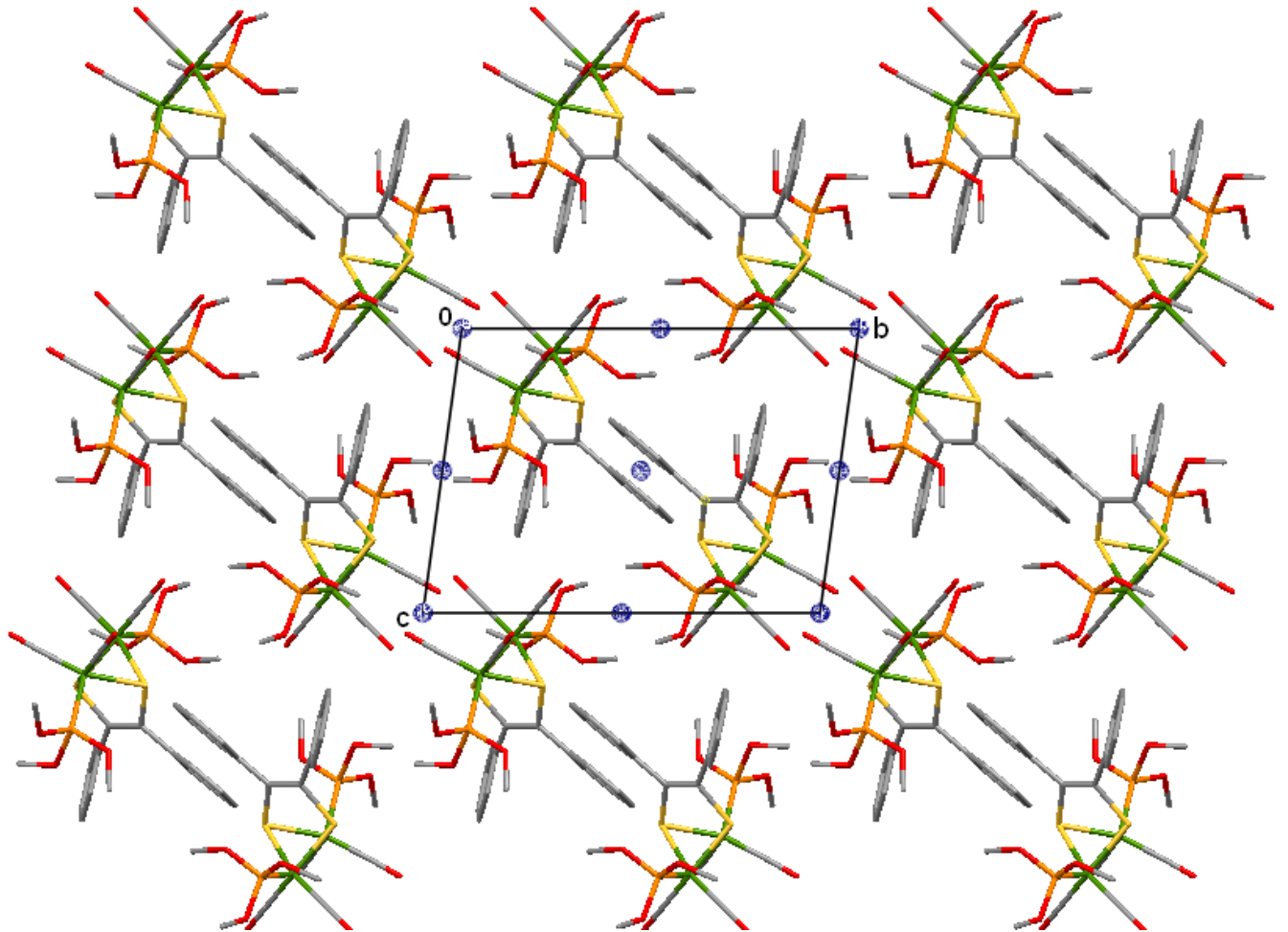


Figure 8 : Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

Conclusion :

A partir d'une réaction de substitution sous activation thermique d'un CO par un autre ligand plus donneur ($\text{P}(\text{OMe})_3$) dans le complexe **1**, on obtient deux complexes disubstitué **1a** et **1b**.

La résolution structurale par diffraction des rayons X de **1a** montre qu'il cristallise dans le système Orthorhombique avec le groupe d'espace Pcab . Le complexe **1a** est monométallique, disubstitué et les deux phosphites occupent une position équatoriale par rapport au soufre S1.

La résolution structurale par diffraction des rayons X de **1b** montre qu'il cristallise dans le système Triclinique avec le groupe d'espace P-1 . Le complexe **1b** est bimétallique, disubstitué et les deux phosphites occupent les positions axiales par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2).

Ce sont principalement les liaisons métal – carbonyle, pour les quelles le composant métal – CO (retour π) est important, qui sont raccourcies. Ces variations ont été déjà interprétées pour le complexe mononucléaire [10, 11], les complexes binucléaires [12], et dans les complexes tétranucléaire [7], on considérant que le remplacement de carbonyle par un ligand plus donneur σ et moins accepteur π comme $\text{P}(\text{OMe})_3$, aura comme conséquence une augmentation de la donation π – retour du métal vers les autres carbonyles. Il en résulte un raccourcissement des liaisons métal – CO qui se traduit en IR par une diminution des fréquences $\nu(\text{CO})$.

Partie expérimentale

I – Les techniques expérimentales

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil pour point de fusion à capillaire « Fine Control Electrothermal Capillary » et « Electothermal Digital Melting Points Apparatus IA 9200 ».

Le suivi des réactions a été réalisé par les CCM. Ces analyses chromatographiques ont été effectuées sur plaques de gel de silice MERCK 60 F254 de 0.2 mm d'épaisseur, sur support d'aluminium. Les séparations chromatographiques à l'échelle préparative ont été réalisées sur des plaques de gel de silice de 1 mm d'épaisseur, les plaques ont été préparées au laboratoire.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 210 FT-IR et Shimadzu FT-IR 8201PC. Les fréquences des bandes sont exprimées en cm^{-1} .

L'analyse par diffraction a été réalisée sur diffractomètre à quatre cercles KCCD (ENRAF NONIUS).

II – Remplacement de carbonyles dans le complexe **1**

Dans un tricol de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, on place $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol (0,78 g) du complexe **1**, $5 \cdot 10^{-3}$ mole (0.62 g) de $\text{P}(\text{OMe})_3$ et 20 ml de toluène anhydre. Le mélange, agité magnétiquement, est chauffé à 45°C sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière. La réaction est contrôlée par chromatographie sur couches minces de gel de silice. Après élution à l'éther éthylique - l'éther de pétrole (3/7), on isole deux composés **1a** et **1b**, ces composés respectivement de couleur rouge et violet, présentent des polarités supérieures à celle du complexe de départ **1**.

Les complexes isolés sont recristallisés dans le mélange pentane-dichlorométhane.

1a: $(\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$

Rdt : 25%

Fusion : 148°C

Spectre de masse : ion moléculaire

M^+ calc. = 574.0100

M^+ tr. = 574.0071

RMN¹H (CDCl_3 , δ ppm)

7,2 (m, 10H) ; 3,6 (t, $j = 6$ Hz, 18H)

I.R. (suspension dans KBr)

$\nu_{\text{C=O}} = 1950 \text{ cm}^{-1}$

1b: ($\mu\text{-PhC(S)=C(S) Ph}$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4 [\text{P}(\text{OMe})_3]_2$:

Rdt : 30%

Fusion : 137°C

Spectre de masse : ion fragment (PhC(S)=C(S) Ph) $\text{Fe}_2(\text{CO})_3 [\text{P}(\text{OMe})_3]_2^+$

Masse calc. = 685.9348

Masse tr. = 685.9329

RMN¹H (CDCl_3 , δ ppm)

7,2 (m, 10H) ; 3,9 (d, $j = 12 \text{ Hz}$, 18H)

I.R. (suspension dans KBr)

$\nu_{\text{C=O}} = 1920 ; 1930 ; 1950 \text{ et } 2020 \text{ cm}^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: D.C. Sonnenberger et J.D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, **1982**, 2113
- [2]: H. Patin, A. Darchen et E.K. Lhadi, *J. Organomet. Chem.*, 375, **1989**, 91.
- [3]: H. Mousser, Thèse de 3ème Cycle, Rennes **1987**.
- [4]: L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838, **1999**.
- [5]: Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350, **1993**.
- [6]: Sheldrick G. M, SHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [8]: E.A. Laifa, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, **2003**.
- [9]: Z. Setifi, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, **2004**.
- [10]: E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et A. Darchen, *J. Organomet. Chem.*, 259, **1983**, 321.
- [11]: G. M. Bodner et L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1335.
- [12]: G. M. Bodner, M. P. May et L. E. McKinney, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1951.
- [13]: E.K. Lhadi, H. Patin, A. Benoit et J.Y. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 259, 321.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, consacré à l'étude structurale du remplacement de carbonyle par un ligand L ($L=P(OMe)_3$) plus donneur dans un complexe binucléaire de fer nous rappelons les principaux résultats.

La substitution par voie thermique d'un CO par un ligand $P(OMe)_3$ dans le complexe **1** conduit aux deux complexes **1a** et **1b**.

Le complexe **1a** est monométallique, disubstitué et les deux phosphites occupent une position équatoriale par rapport au soufre S1.

L'obtention du complexe mononucléaire **1a**, lors de l'échange de carbonyle de complexe **1** par $P(OMe)_3$, présente un aspect original. L'intérêt de cette observation est du au fait que la formation du composé **1a** résulte peut-être d'un défaut de sélectivité dans la réaction de remplacement de carbonyle.

Le complexe **1b** est bimétallique et disubstitué, avec un ligand $P(OMe)_3$ sur chaque centre métallique. Les deux $P(OMe)_3$ occupent des positions axiales par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2).

ANNEXE

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) du complexe 1a :

Atome	x/a	y/b	z/c	U
Fe (1)	0.22285(4)	0.10444(4)	0.09446(2)	0.046
S (1)	0.27887(8)	0.24379(8)	0.10069(4)	0.053
S (2)	0.14548(9)	0.12327(7)	0.16296(5)	0.054
P (1)	0.20984(9)	0.12304(9)	0.01725(5)	0.059
P (2)	0.36951(9)	0.04266(9)	0.09567(5)	0.059
O (1)	0.1071(3)	0.1746(3)	0.0008(2)	0.08
O (2)	0.2003(5)	0.0339(3)	-0.0142(2)	0.124
O (3)	0.2918(3)	0.1833(3)	-0.0100(1)	0.077
O (4)	0.3690(3)	-0.0593(3)	0.0793(2)	0.090
O (5)	0.4580(3)	0.0793(3)	0.0599(2)	0.094
O (6)	0.4320(3)	0.0479(3)	0.1440(2)	0.093
O (7)	0.1129(3)	-0.0655(2)	0.0856(1)	0.076
C (1)	0.0090(5)	0.1422(5)	0.0175(3)	0.110
C (2)	0.2338(12)	-0.0070(8)	-0.0443(6)	0.291
C (3)	0.2781 (6)	0.2283 (6)	-0.0544 (3)	0.135
C (4)	0.4626(6)	-0.1128(5)	0.0767 (3)	0.116
C (5)	0.5287(7)	0.1428(6)	0.0712 (3)	0.129
C (6)	0.3888(5)	0.0272(6)	0.1927 (3)	0.121
C (7)	0.1585(4)	0.0019(3)	0.0895 (2)	0.056
C (8)	0.2348(3)	0.2846(3)	0.1558 (2)	0.048
C (9)	0.1762(3)	0.2301(3)	0.1846 (2)	0.048

Suite

Atome	x/a	y/b	z/c	U
C (10)	0.2608 (3)	0.3802 (3)	0.1669 (2)	0.053
C (11)	0.3596 (3)	0.4129 (3)	0.1622 (2)	0.062
C (12)	0.3829 (5)	0.5021 (3)	0.1722 (3)	0.083
C (13)	0.3075 (5)	0.5603 (4)	0.1856 (3)	0.084
C (14)	0.2076 (4)	0.5300 (3)	0.1905 (2)	0.079
C (15)	0.1848 (4)	0.4406 (3)	0.1817 (2)	0.065
C (16)	0.1382 (3)	0.2522 (3)	0.2341 (2)	0.050
C (17)	0.2022 (4)	0.2921 (3)	0.2689 (2)	0.060
C (18)	0.1674 (4)	0.3100 (3)	0.3150 (2)	0.071
C (19)	0.0685 (4)	0.2891 (3)	0.3284 (2)	0.070
C (20)	0.0050 (4)	0.2482 (3)	0.2949 (2)	0.072
C (21)	0.0392 (4)	0.2300 (3)	0.2487 (2)	0.067

Tableau 2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) des atomes d'hydrogène dans le complexe 1a :

Atome	x/a	y/b	z/c	U
H (1A)	-0.04426	0.18002	0.00461	0.165
H (1B)	0.00695	0.14375	0.05242	0.165
H (1C)	-0.00095	0.08123	0.00646	0.165
H (2A)	0.19030	-0.05782	-0.05093	0.437
H (2B)	0.30048	-0.02807	-0.03490	0.437
H (2C)	0.23956	0.02973	-0.07299	0.437
H (3A)	0.33984	0.26001	-0.06276	0.203
H (3B)	0.22278	0.27066	-0.05147	0.203
H (3C)	0.26244	0.18513	-0.07942	0.203
H (4A)	0.44628	-0.17302	0.06625	0.174
H (4B)	0.49401	-0.11500	0.10830	0.174
H (4C)	0.50897	-0.08558	0.05391	0.174
H (5A)	0.57274	0.15257	0.04368	0.193
H (5B)	0.56867	0.12266	0.09842	0.193
H (5C)	0.49475	0.19834	0.07940	0.193
H (6A)	0.44081	0.03511	0.21703	0.182
H (6B)	0.36494	-0.03418	0.19327	0.182
H (6C)	0.33266	0.06728	0.19932	0.182
H (11)	0.41136	0.37397	0.15210	0.075
H (12)	0.45015	0.52228	0.16976	0.099
H (13)	0.32303	0.62072	0.19154	0.101
H (14)	0.15616	0.56989	0.19981	0.095

Suite

Atome	x/a	y/b	z/c	U
H (15)	0.11796	0.42017	0.18556	0.078
H (17)	0.26923	0.30680	0.26057	0.072
H (18)	0.21110	0.33662	0.33758	0.086
H (19)	0.04505	0.30239	0.35958	0.084
H (20)	-0.06156	0.23288	0.30376	0.086
H (21)	-0.00476	0.20228	0.22662	0.080

Tableau 3 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) pour le complexe 1a :

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe (1)	0.0492(4)	0.0428(4)	0.0470(4)	-0.0007(2)	0.0022(3)	-0.0041(3)
S (1)	0.0612(7)	0.0437(6)	0.0539(7)	-0.0028(5)	0.0073(5)	-0.0027(5)
S (2)	0.0557(6)	0.0506(6)	0.0562(7)	-0.0061(5)	0.0098(5)	-0.0068(5)
P (1)	0.0662(8)	0.0595(7)	0.0499(8)	-0.0047(6)	0.0003(6)	-0.0045(6)
P (2)	0.0522(7)	0.0599(8)	0.0637(8)	0.0037(5)	-0.0056(5)	-0.0082(6)
O (1)	0.075(2)	0.114(3)	0.078(3)	0.001(2)	-0.018(2)	0.014(2)
O (2)	0.173(5)	0.110(4)	0.090(4)	-0.058(3)	0.048(3)	-0.050(3)
O (3)	0.082(2)	0.089(3)	0.059(2)	-0.011(2)	0.008(2)	0.016(2)
O (4)	0.079(2)	0.061(2)	0.130(4)	0.019(2)	-0.018(2)	-0.023(2)
O (5)	0.066(2)	0.127(3)	0.088(3)	0.000(2)	0.010(2)	-0.002(3)
O (6)	0.068(2)	0.130(4)	0.081(3)	0.012(2)	-0.019(2)	-0.010(3)
O (7)	0.088(3)	0.058(2)	0.082(3)	-0.025(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C (1)	0.067(4)	0.143(6)	0.120(6)	0.006(4)	-0.016(4)	-0.004(5)
C (2)	0.36(2)	0.18(1)	0.33(2)	-0.15(1)	0.26(2)	-0.18(1)
C (3)	0.121(6)	0.156(7)	0.129(7)	-0.013(5)	0.007(5)	0.084(6)
C (4)	0.092(5)	0.089(5)	0.167(8)	0.029(4)	-0.025(5)	-0.015(5)
C (5)	0.126(6)	0.133(6)	0.127(7)	-0.057(5)	0.012(5)	0.019(5)
C (6)	0.087(4)	0.203(9)	0.074(5)	0.019(5)	-0.005(4)	0.032(5)
C (7)	0.064(3)	0.053(3)	0.050(3)	0.006(2)	0.002(2)	-0.003(2)
C (8)	0.048(2)	0.045(2)	0.051(3)	0.005(2)	-0.003(2)	-0.008(2)
C (9)	0.047(2)	0.049(2)	0.050(3)	0.001(2)	-0.002(2)	-0.006(2)
C (10)	0.058(3)	0.043(2)	0.057(3)	0.003(2)	-0.001(2)	-0.003(2)

Suite

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C (11)	0.058(3)	0.051(3)	0.077(4)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.005(2)
C (12)	0.075(3)	0.057(3)	0.116(5)	-0.020(3)	0.003(3)	-0.011(3)
C (13)	0.095(4)	0.049(3)	0.109(5)	-0.005(3)	-0.001(4)	-0.012(3)
C (14)	0.087(4)	0.055(3)	0.097(5)	0.014(3)	-0.006(3)	-0.012(3)
C (15)	0.061(3)	0.059(3)	0.073(3)	0.010(2)	0.002(2)	-0.006(2)
C (16)	0.050(2)	0.049(2)	0.052(3)	0.005(2)	0.005(2)	-0.006(2)
C (17)	0.059(3)	0.068(3)	0.054(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.005(2)
C (18)	0.081(3)	0.079(3)	0.054(3)	-0.007(3)	-0.008(3)	-0.011(3)
C (19)	0.084(3)	0.072(3)	0.054(3)	0.001(3)	0.012(3)	-0.014(3)
C (20)	0.066(3)	0.081(3)	0.068(4)	-0.002(2)	0.020(3)	-0.015(3)
C (21)	0.058(3)	0.072(3)	0.070(3)	-0.008(2)	0.007(2)	-0.018(3)

Tableau 4 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) du complexe 1b :

Atome	x/a	y/b	z/c	U
Fe (1)	0.22159(4)	0.23701(3)	0.08217(5)	3.27(1)
Fe (2)	0.13878(4)	0.16771(3)	0.21483(5)	3.30(1)
S (1)	0.34908(7)	0.15109(6)	0.25755(8)	3.39(2)
S (2)	0.14218(7)	0.32646(6)	0.25487(8)	3.17(2)
P (1)	0.34605(8)	0.31610(7)	0.07290(9)	3.72(2)
P (2)	0.12379(9)	0.15447(7)	0.4086(1)	4.39(2)
O (1)	0.0060(3)	0.3328(3)	0.1113(3)	7.2(1)
O (2)	0.2695(3)	0.0700(2)	-0.1223(3)	7.5(1)
O (3)	0.1619(3)	-0.0315(2)	-0.0743(3)	7.1(1)
O (4)	-0.1295(3)	0.2308(2)	0.0752(3)	6.53(9)
O (5)	0.3553(2)	0.4169(2)	0.1699(3)	4.96(7)
O (6)	0.4953(2)	0.2699(2)	0.1200(3)	4.90(7)
O (7)	0.3166(2)	0.3408(2)	-0.0762(2)	5.32(7)
O (8)	0.0749(3)	0.2556(2)	0.4875(3)	7.00(1)
O (9')	0.1911(8)	0.0661(6)	-0.4826(8)	5.2(2)
O (9)	0.2556(3)	0.1282(3)	0.5353(4)	5.0(1)
O (10)	0.0657(4)	0.0768(3)	0.4265(4)	6.7(1)
O (10')	-0.0253(7)	0.1442(6)	0.3902(8)	4.7(2)
C (1)	0.0853(3)	0.2952(3)	-0.0357(3)	4.6(1)
C (2)	0.2525(4)	0.1359(3)	-0.0423(4)	4.7(1)

Suite

Atome	x/a	y/b	z/c	U
C (3)	0.1525 (3)	0.0463 (3)	0.1321 (4)	4.5(1)
C (4)	-0.0238 (3)	0.2073 (3)	0.1305(4)	4.31(9)
C (5)	0.3783 (3)	0.2468 (2)	0.3967 (3)	3.17(7)
C (6)	0.2836 (3)	0.3288 (2)	0.3970 (3)	3.06(7)
C (7)	0.2796 (3)	0.4199 (2)	0.4937 (3)	3.14(7)
C (8)	0.1734 (3)	0.4674 (3)	0.5378 (4)	4.5(1)
C (9)	0.1695 (3)	0.5529 (3)	0.6281 (4)	5.1(1)
C (10)	0.2701 (4)	0.5927 (3)	0.6769 (4)	4.8(1)
C (11)	0.3756 (3)	0.5467 (3)	0.6341 (4)	4.8(1)
C (12)	0.3808 (3)	0.4610 (3)	0.5444 (4)	4.15(9)
C (13)	0.5046 (3)	0.2309 (2)	0.4983 (3)	3.40(8)
C (14)	0.6099 (3)	0.2245 (3)	0.4625 (4)	4.7(1)
C (15)	0.7261 (3)	0.2144 (3)	0.5599 (5)	6.2(1)
C (16)	0.7388 (4)	0.2080 (4)	0.6915 (5)	6.5(1)
C (17)	0.6362 (4)	0.2121 (4)	0.7270 (4)	6.2(1)
C (18)	0.5192 (3)	0.2235 (3)	0.6312 (4)	4.8(1)
C (19)	0.2460 (4)	0.4994 (3)	0.1620 (5)	6.4(1)
C (20)	0.5479 (4)	0.1719 (4)	0.0635 (5)	6.8(1)
C (21)	0.3851 (4)	0.3976 (4)	-0.1023 (5)	7.7(1)
C (22)	0.0614 (5)	0.2706 (4)	0.6212 (4)	7.1(1)
C (23)	0.3339 (5)	0.0354 (4)	0.5313 (6)	7.5(2)
C (24)	-0.0471 (4)	0.0538 (4)	0.3231 (5)	8.4(1)

Tableau 5 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) des atomes d'hydrogène dans le complexe 1b :

Atome	x/a	y/b	z/c	U
H (1)	0.0993	0.4393	0.5036	6*
H (2)	0.0923	0.5861	0.6582	6*
H (3)	0.2668	0.6543	0.7427	6*
H (4)	0.4490	0.5755	0.6683	6*
H (5)	0.4586	0.4280	0.5154	6*
H (6)	0.6023	0.2271	0.3662	6*
H (7)	0.8014	0.2116	0.5338	6*
H (8)	0.8230	0.2003	0.7609	6*
H (9)	0.6452	0.2068	0.8227	6*
H (10)	0.4443	0.2263	0.6585	6*
H (11)	0.2693	0.5557	0.2297	6*
H (12)	0.2133	0.5185	0.0685	6*
H (13)	0.1794	0.4811	0.1821	6*
H (14)	0.6414	0.1541	0.1030	6*
H (15)	0.5128	0.1252	0.0853	6*
H (16)	0.5259	0.1680	-0.0372	6*
H (17)	0.3541	0.4056	-0.2007	6*
H (18)	0.3717	0.4636	-0.0463	6*
H (19)	0.4769	0.3630	-0.0777	6*
H (20)	0.0281	0.3422	0.6494	6*
H (21)	0.0013	0.2348	0.6209	6*

Tableau4 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) du complexe 1b

Atome	x/a	y/b	z/c	U
Fe (1)	0.22159(4)	0.23701(3)	0.08217(5)	3.27(1)
Fe (2)	0.13878(4)	0.16771(3)	0.21483(5)	3.30(1)
S (1)	0.34908(7)	0.15109(6)	0.25755(8)	3.39(2)
S (2)	0.14218(7)	0.32646(6)	0.25487(8)	3.17(2)
P (1)	0.34605(8)	0.31610(7)	0.07290(9)	3.72(2)
P (2)	0.12379(9)	0.15447(7)	0.4086(1)	4.39(2)
O (1)	0.0060(3)	0.3328(3)	0.1113(3)	7.2(1)
O (2)	0.2695(3)	0.0700(2)	-0.1223(3)	7.5(1)
O (3)	0.1619(3)	-0.0315(2)	-0.0743(3)	7.1(1)
O (4)	-0.1295(3)	0.2308(2)	0.0752(3)	6.53(9)
O (5)	0.3553(2)	0.4169(2)	0.1699(3)	4.96(7)
O (6)	0.4953(2)	0.2699(2)	0.1200(3)	4.90(7)
O (7)	0.3166(2)	0.3408(2)	-0.0762(2)	5.32(7)
O (8)	0.0749(3)	0.2556(2)	0.4875(3)	7.00(1)
O (9')	0.1911(8)	0.0661(6)	-0.4826(8)	5.2(2)
O (9)	0.2556(3)	0.1282(3)	0.5353(4)	5.0(1)
O (10)	0.0657(4)	0.0768(3)	0.4265(4)	6.7(1)
O (10')	-0.0253(7)	0.1442(6)	0.3902(8)	4.7(2)
C (1)	0.0853(3)	0.2952(3)	-0.0357(3)	4.6(1)
C (2)	0.2525(4)	0.1359(3)	-0.0423(4)	4.7(1)

Suite

Atome	x/a	y/b	z/c	U
C (3)	0.1525 (3)	0.0463 (3)	0.1321 (4)	4.5(1)
C (4)	-0.0238 (3)	0.2073 (3)	0.1305(4)	4.31(9)
C (5)	0.3783 (3)	0.2468 (2)	0.3967 (3)	3.17(7)
C (6)	0.2836 (3)	0.3288 (2)	0.3970 (3)	3.06(7)
C (7)	0.2796 (3)	0.4199 (2)	0.4937 (3)	3.14(7)
C (8)	0.1734 (3)	0.4674 (3)	0.5378 (4)	4.5(1)
C (9)	0.1695 (3)	0.5529 (3)	0.6281 (4)	5.1(1)
C (10)	0.2701 (4)	0.5927 (3)	0.6769 (4)	4.8(1)
C (11)	0.3756 (3)	0.5467 (3)	0.6341 (4)	4.8(1)
C (12)	0.3808 (3)	0.4610 (3)	0.5444 (4)	4.15(9)
C (13)	0.5046 (3)	0.2309 (2)	0.4983 (3)	3.40(8)
C (14)	0.6099 (3)	0.2245 (3)	0.4625 (4)	4.7(1)
C (15)	0.7261 (3)	0.2144 (3)	0.5599 (5)	6.2(1)
C (16)	0.7388 (4)	0.2080 (4)	0.6915 (5)	6.5(1)
C (17)	0.6362 (4)	0.2121 (4)	0.7270 (4)	6.2(1)
C (18)	0.5192 (3)	0.2235 (3)	0.6312 (4)	4.8(1)
C (19)	0.2460 (4)	0.4994 (3)	0.1620 (5)	6.4(1)
C (20)	0.5479 (4)	0.1719 (4)	0.0635 (5)	6.8(1)
C (21)	0.3851 (4)	0.3976 (4)	-0.1023 (5)	7.7(1)
C (22)	0.0614 (5)	0.2706 (4)	0.6212 (4)	7.1(1)
C (23)	0.3339 (5)	0.0354 (4)	0.5313 (6)	7.5(2)
C (24)	-0.0471 (4)	0.0538 (4)	0.3231 (5)	8.4(1)

Tableau 5 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2) des atomes d'hydrogène dans le complexe 1b

Atome	x/a	y/b	z/c	U
H (1)	0.0993	0.4393	0.5036	6*
H (2)	0.0923	0.5861	0.6582	6*
H (3)	0.2668	0.6543	0.7427	6*
H (4)	0.4490	0.5755	0.6683	6*
H (5)	0.4586	0.4280	0.5154	6*
H (6)	0.6023	0.2271	0.3662	6*
H (7)	0.8014	0.2116	0.5338	6*
H (8)	0.8230	0.2003	0.7609	6*
H (9)	0.6452	0.2068	0.8227	6*
H (10)	0.4443	0.2263	0.6585	6*
H (11)	0.2693	0.5557	0.2297	6*
H (12)	0.2133	0.5185	0.0685	6*
H (13)	0.1794	0.4811	0.1821	6*
H (14)	0.6414	0.1541	0.1030	6*
H (15)	0.5128	0.1252	0.0853	6*
H (16)	0.5259	0.1680	-0.0372	6*
H (17)	0.3541	0.4056	-0.2007	6*
H (18)	0.3717	0.4636	-0.0463	6*
H (19)	0.4769	0.3630	-0.0777	6*
H (20)	0.0281	0.3422	0.6494	6*
H (21)	0.0013	0.2348	0.6209	6*

Suite

Atome	x/a	y/b	z/c	U
H (22)	0.1451	0.2453	0.6868	6*
H (23)	0.4082	0.0314	0.6140	6*
H (24)	0.2875	-0.0122	0.5285	6*
H (25)	0.3629	0.0192	0.4482	6*
H (26)	-0.0702	0.0030	0.3515	6*
H (27)	-0.1185	0.1145	0.3137	6*
H (28)	-0.0286	0.0283	0.2338	6*
H (23)'	0.3628	-0.0240	0.5778	6*
H (24)'	0.3677	0.0201	0.4517	6*
H (25)'	0.3649	0.0900	0.5962	6*
H (26)'	-0.1340	0.0538	0.3167	6*
H (27)'	-0.0381	0.0428	0.2296	6*
H (28)'	0.0155	0.0002	0.3748	6*

Tableau 6 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) pour le complexe 1b :

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
FE(1)	0.0522	0.0600	0.0637	0.0037	0.0056	0.0082
FE(2)	0.0522	0.0600	0.0637	0.0037	0.0056	0.0082
P(1)	0.0522	0.0600	0.0637	0.0037	0.0056	0.0082
P(2)	0.0663	0.0595	0.0499	-0.0047	-0.0003	0.0045
S(1)	0.0500	0.0595	0.0499	-0.0047	-0.0003	0.0045
S(2)	0.0542	0.0595	0.0499	-0.0047	-0.0003	0.0045
O(1)	0.0823	0.0891	0.0593	-0.0111	-0.0084	-0.0158
O(2)	0.0675	0.1300	0.0812	0.0121	0.0190	0.0105
O(3)	0.0664	0.1265	0.0882	0.0005	-0.0102	0.0020
O(4)	0.0877	0.0577	0.0822	-0.0248	0.0008	0.0016
O(5)	0.0786	0.0613	0.1302	0.0189	0.0184	0.0228
O(6)	0.0754	0.1142	0.0778	0.0011	0.0177	-0.0144
C(17)	0.0588	0.0683	0.0536	-0.0013	0.0012	0.0052
C(16)	0.0497	0.0486	0.0525	0.0051	-0.0052	0.0057
C(8)	0.0481	0.0450	0.0512	0.0050	0.0028	0.0080
O(7)	0.1730	0.1102	0.0899	-0.0580	-0.0479	0.0503
O(8)	0.0877	0.0577	0.0822	-0.0248	0.0008	0.0016
O(9)	0.0786	0.0613	0.1302	0.0189	0.0184	0.0228
O(10)	0.0754	0.1142	0.0778	0.0011	0.0177	-0.0144
C(9)	0.0467	0.0488	0.0495	0.0012	0.0022	0.0058
C(20)	0.0661	0.0811	0.0679	-0.0017	-0.0200	0.0150
C(10)	0.0582	0.0435	0.0567	0.0033	0.0011	0.0031
C(15)	0.0614	0.0595	0.0730	0.0097	-0.0017	0.0055
C(18)	0.0814	0.0787	0.0540	-0.0065	0.0079	0.0115
C(22)	0.0582	0.0435	0.0567	0.0033	0.0011	0.0031
C(23)	0.0614	0.0595	0.0730	0.0097	-0.0017	0.0055
C(21)	0.0581	0.0721	0.0696	-0.0078	-0.0072	0.0176
C(24)	0.0614	0.0595	0.0730	0.0097	-0.0017	0.0055
C(11)	0.0581	0.0511	0.0773	-0.0020	0.0018	0.0046
C(19)	0.0841	0.0720	0.0536	0.0007	-0.0116	0.0139
C(7)	0.0637	0.0534	0.0504	0.0058	-0.0016	0.0031
C(14)	0.0870	0.0548	0.0965	0.0142	0.0059	0.0122
C(12)	0.0753	0.0570	0.1165	-0.0204	-0.0033	0.0108
C(13)	0.0947	0.0491	0.1092	-0.0055	0.0009	0.0117
C(4)	0.0920	0.0895	0.1668	0.0289	0.0248	0.0152
C(6)	0.0868	0.2026	0.0739	0.0193	0.0048	-0.0321
C(5)	0.1262	0.1331	0.1266	-0.0570	-0.0123	-0.0188
C(1)	0.0868	0.2026	0.0739	0.0193	0.0048	-0.0321
C(2)	0.0868	0.2026	0.0739	0.0193	0.0048	-0.0321
C(3)	0.0868	0.2026	0.0739	0.0193	0.0048	-0.0321

Résumé

Dans ce travail on s'est intéressé à la préparation et l'étude structurale des complexes **1a** et **1b** issues de la réaction de substitution thermique de carbonyle par un ligand L (L=P(OMe)₃) plus donneur que CO dans le complexe binucléaire **1** de formule générale $(\mu-\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

- Le complexe **1a** est monométallique disubstitué qui a la formule $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$. Les deux phosphites sont liés en position équatoriale par rapport au soufre S1. La cohésion cristalline et la stabilité de la structure sont assurées essentiellement par un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène.
- Le complexe **1b** est bimétallique disubstitué de formule générale $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$. Les deux ligands P(OMe)₃ occupent des positions axiales en trans par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2).

Les investigations spectroscopiques classiques RMN, ¹³C, ¹H, IR... permettent la caractérisation des deux complexes obtenus. Cependant, l'étude de la régio et de la stéréospecificité du remplacement partiel de CO nécessite l'établissement des structures cristallines par la diffraction des rayons X.

Mots Clés : Complexe, Métaux de transition, Coordination, Structures cristallines, remplacement de carbonyle.

Abstract

In this work we were interested in the preparation and the structural study of the complexes 1a and 1b stemming from the reaction of thermal replacement of carbonyl by a ligand L (L=P (OMe)₃) more donor than CO in the complex binuclear 1 of the general formula (μ - η^2 PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₆.

- The complex 1a is monometallic disubstituted who has the formula (η^2 PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)₃]₂. Both phosphites are connected in equatorial position with regard to the sulfur S1. The crystalline cohesion and the stability of the structure are essentially insured by a three-dimensional network of hydrogen bonds.
- The complex 1b is bimetallic disubstituted of general formula (μ -PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₄[P(OMe)₃]₂. Both ligands P(OMe)₃ occupy axial positions there trans with regard to the bond Fe (1)-Fe (2).

The spectroscopic investigations classic RMN, ¹³C, ¹H, IR allows the characterization of both obtained complexes. However, the study of the regio and of stereo specificity of CO's partial replacement requires the establishment of the crystalline structures by the diffraction of the X-rays.

Keywords: complex, Metals of transition, Coordination, crystalline Structures, replacement of carbonyl.

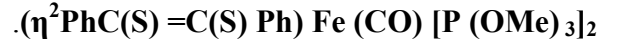
ملخص

في هذا العمل اهتمنا بتحضير و الدراسة البنوية للمعقدين **1a** و **1b** الناتجين عن تفاعل الاستبدال الحراري للكربونيل برابط

الأكثر مناحة للالكترونات من أكسيد الكربون في المعقد ثنائي الأنوية **1** ذو الصيغة الكيميائية المجملة



الناتج الأول عبارة عن معقد أحادي النواة ثنائي الاستبدال ذو الصيغة الكيميائية المجملة الآتية:



كلا الرابطان يحتلان المواقع الاستوائية بالنسبة لدرية الكبريت الأولى. ثبات البنية البلورية للمركب مبني على الروابط الهيدروجينية.

الناتج الثاني عبارة عن معقد ثنائي الاستبدال و يحتوي على نواتين ذو الصيغة الكيميائية المجملة التالية



كلا الرابطان يحتلان المواقع المحورية بالنسبة للرابطة Fe(1)-Fe(2).

و لقد تم تحديد البنية الكيميائية لكل معقد بالاستعانة بالطرق السباكتروسكوبية الكلاسيكية بينما الأشعة السينية من اجل الدراسة البلورية للمعقدات الناتجة.

الكلمات الدالة:

المعقدات، المعادن الناقلة، الكيمياء التنسيقية، البنية البلورية، استبدال أكسيد الكربون.