

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Frères Mentouri Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre
Série

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie
OPTION : CRISTALLOCHIMIE

Par
Mme Naouel MAKOUF Ép. BOUKRINA
Intitulée

**Contribution à l'Etude de la Réaction de Substitution de
Carbonyles dans des Complexes [Fe-Fe] modèle
d'hydrogénases. Synthèses et Etudes Structurales**

Soutenue le 26/ 06/ 2018 devant la Commission d'Examen

Président : Mr. D. A. ROUAG	Professeur Université des frères Mentouri Constantine1
Directeur de thèse : Mr. A. MOUSSER	Professeur Université des frères Mentouri Constantine1
Rapporteur : Mme. H. MOUSSER	Professeur Ecole Normale Supérieure Assia Djebbar Constantine
Examinateur : Mr. T. DOUADI	Professeur Université Ferhat Abbes Sétif
Examinateur : Mr. C. BOUDAREN	Professeur Université des frères Mentouri Constantine1
Examinateur : Mme. A. DJEDOUANI	Professeur Ecole Normale Supérieure Assia Djebbar Constantine

A la mémoire de mon PERE

A ma MERE

A mon mari ISMAIL

A mes FRERES et SŒURS

A Med EL AMINE

et

AMIR

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie Analytique et Cristallochimie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires (LPCCMOB) dirigé par le professeur A.MOUSSER à l'université des frères Mentouri Constantine.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Mr. A. MOUSSER, Directeur de thèse, professeur à l'université Constantine pour m'avoir aidé le long de ce travail, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que pour les nombreux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer dans les moments difficiles.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mme. H. MOUSSER, Rapporteur de thèse, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure Constantine, Je tiens à vous remercier de m'avoir fait profiter de votre longue expérience et de m'avoir aidé dans la rédaction des articles.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Mr. D. A. ROUAG, Professeur à l'université frères Mentouri Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux Mr. T. DOUADI Professeur à l'Université de Farhet Abbes Sétif et Mr. C. BOUDAREN, Professeur à l'Université de frères Mentouri Constantine, qui a accepté de juger ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mademoiselle A. DJADOUANI, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure Constantine qui a accepté de juger ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Bibliographie.....	3

Chapitre I

Les hydrogénases

Introduction.....	4
I. Présentation des hydrogénases.....	4
II. Les classes d'hydrogénases.....	6
II.1. Les hydrogénases FeFe.....	6
II.2 Les hydrogénases Hmd.....	8
II.3. Les hydrogénases NiFe.....	9
III. Mécanisme.....	10
IV. Hydrogénases catalyseurs bio inspirés.....	11
IV.1. Analogues synthétiques du site actif des hydrogénases.....	11
IV.1.1 Modèles structuraux.....	11
a. Modèles structuraux des hydrogénases FeFe.....	11
b. Modèles structuraux des hydrogénases NiFe.....	13
IV.1.2 Modèles fonctionnels.....	16
a. Complexes [Fe-Fe] actifs en catalyse.....	16
b. Complexes [Ni-Fe] actifs en catalyse.....	18
Références.....	21

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des complexes modèles du site actif des hydrogénases [FeFe]

Introduction.....	24
I – Partie expérimentale.....	
I – 1- Les techniques expérimentales.....	26
I- 2- Préparation des complexes di fer hexacarbonyles.....	26
a - Préparation du complexe dithiole-1,2 diphenyle-1,2 éthylène di fer hexacarbonyle <u>1</u>	26
b - Préparation du complexe dithiol-1,2 benzène di fer hexacarbonyle <u>2</u>	27
I – 3- Préparation des complexes substitués.....	27
a - Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u> par P(OMe) ₃	27
b - Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>2</u> par CNPhMe ₂	28
II- Résultats et discussion.....	29
II-1- Préparation du complexe (μ - η^2 PhC(S)=C(S)Ph)Fe ₂ (CO) ₆ <u>1</u>	29
II – 1 – 1- Caractérisation du composé <u>1</u>	30
II – 2 – Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u> par P(OMe) ₃	31
II – 2 – 1-Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u> sous activation thermique.....	31

II-2 – 2- Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u> catalysé par transfert d'électron	31
II – 2 – 3- Caractérisation des complexes substitués <u>1a</u> , <u>1b</u> et <u>1c</u>	33
II – 3 – Préparation du complexe (μ -(o)SPhS-) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <u>2</u>	34
II – 3 – 1- Caractérisation du composé <u>2</u>	35
II – 4 – Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>2</u> par CNPhMe_2	35
II –4 –1-Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>2</u> sous activation thermique	35
II-4-2-Remplacement de carbonyles dans le complexe <u>1</u> catalysé par transfert d'électron.....	35
II – 4 – 3- Caractérisation du composé <u>2a</u> et <u>2b</u>	35
Conclusion	36
Référence	37

Chapitre III

Etudes structurales des complexes modèles du site actif des hydrogénases [FeFe]

Introduction	38
I- Étude structurale du complexe (μ - $\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph}$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <u>1</u>	38
I-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	38
I-2- Description de la structure du complexe <u>1</u>	41
I-3- Interactions hydrogène dans le complexe <u>1</u>	42
II- Étude structurale du complexe (μ -PhC(S)=C(S)Ph) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ <u>1a</u>	45
II-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.....	45
II-2- Description de la structure du complexe <u>1a</u>	47
III- Étude structurale du complexe ($\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph}$) $\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ <u>1b</u>	51
III-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	51
III-2- Description de la structure du complexe <u>1b</u>	53
IV- Étude structurale du complexe (μ -(o)SPhS-) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <u>2</u>	57
IV-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	57
IV-2- Description de la structure du complexe <u>2</u>	59
V- Étude structurale du complexe (μ -(o)SPhS-) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CNPhMe}_2)_2$ <u>2a</u>	62
V-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	62
V-2- Description de la structure du complexe <u>2a</u>	64
Conclusion	67
Références	69

Chapitre IV

Comparaison des caractéristiques géométriques et électroniques des complexes synthétisés

Introduction	71
I- Comparaison des caractéristiques spectroscopiques, géométriques et électrochimiques des complexes binucléaires du fer hexacarbonyle <u>1</u> , <u>2</u> et <u>3</u>	72
II-Comparaison des caractéristiques spectroscopiques, géométriques et électrochimiques des complexes binucléaires substitués du fer carbonyle	74
Conclusion	78
Références	79
Conclusion générale	80
Annexes	
Publication	
Résumés	

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouvelles sources d'énergie alternatives propres et renouvelables est un défi pour l'humanité, afin de réduire le risque de consommation des carburants et leurs conséquences néfastes sur l'environnement. L'hydrogène moléculaire (H_2), prend toute sa place dans cette optique au travers de la pile à combustible. En effet, ce dispositif permet de produire de l'énergie électrique à partir de la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air en formant de l'eau comme unique sous-produit. C'est donc un procédé énergétique propre. Cependant l'hydrogène n'est pas disponible directement, il existe sous forme oxydée. Il semble cependant que la nature est déjà trouvée des catalyseurs efficaces, car dans de nombreux organismes la réduction du proton et l'oxydation de l'hydrogène joue un rôle primordial dans le métabolisme bioénergétique. Ces catalyseurs biologiques sont des enzymes appelées l'hydrogénases [1,2]. Leurs structures ont été résolues dans la fin des années 90 [3,4] et leurs mécanismes catalytiques sont partiellement déterminés.

Les hydrogénases ne sont pas facilement isolables, elles sont en effet sensibles à l'air, nécessitent d'être surexprimées abondamment chez un organisme hôte et ne sont pas commerciales.

Des modèles moléculaires de faible masse moléculaire avec des métaux abondants associeraient les avantages des approches chimiques et biochimiques sans leurs inconvénients, économiques notamment. Le greffage à l'électrode de complexes métalliques est une technique beaucoup mieux maîtrisée que le greffage de protéine.

Il existe deux grandes classes des hydrogénases, les hydrogénases à fer seul et les hydrogénases [Ni-Fe].

Les complexes organométalliques $(\mu-SR)_2Fe_2(CO)_6$ et leurs dérivés dans lequel un ou plusieurs ligands carbonyle sont substitués par des ligands plus donneurs se sont avérés à la fois modèles structurels et fonctionnels de [FeFe] hydrogénases[5-8].

La mise en évidence de relations structure-activité a progressivement permis d'améliorer l'efficacité de ces catalyseurs.

Notre contribution dans ce domaine consiste en la préparation et à l'étude structurale des complexes inspirés du site actifs des hydrogénases [Fe-Fe].

La présentation de ces travaux s'articulera autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est une introduction bibliographique consacrée à la description des hydrogénases ainsi qu'à celle des principaux modèles structuraux et/ou fonctionnels de son site actif décrits dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons la préparation et la caractérisation des complexes dinucléaires du fer inspirés des sites actifs des hydrogénases [Fe-Fe] :

1- Le complexe $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1** et leurs substitués par P(OMe)_3 **1a** ($\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$, **1b** ($\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ et **1c** ($\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$.

2- Le complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2** et leurs substitués par CNPhMe_2 **2a** ($\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{CNPhMe}_2]$ et **2b** ($\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{CNPhMe}_2]_2$.

Le troisième chapitre est consacré aux études cristallographiques des complexes **1**, **1a**, **1b**, **2** et **2a**.

Dans le quatrième chapitre, une comparaison des données spectroscopiques (IR), géométriques (DRX) et électrochimiques (VC) du complexe **1** et de ses complexes substitués par P(OMe)_3 avec le complexe **2**, modèle fonctionnel d'hydrogénase [9,10], du complexe **3**, modèle structural [11] et les complexes **3a** et **3b** modèles fonctionnels [8].

Références

- [1] M. Stephenson, L. H. Stickland, *The Biochemical journal* 1931, 25, 205-14.
- [2] M. Stephenson, L. H. Stickland, *Biochemical Laboratory* 1930, XXVII.
- [3] A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecillacamps. *Nature* 1995, 373, 580-587.
- [4] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* 1998, 282, 1853-1858.
- [5] J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1476-1494.
- [6] G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2681-2699.
- [7] S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2340-2352.
- [8] G. Durgaprasad, S.K. Das. *J. Organomet. Chem.* 717 (2012) 29–40.
- [9] J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 47-52.
- [10] G. A. N. Felton, A. K. Vannucci, J. Z. Chen, L. T. Lockett, N. Okumura, B. J. Petro, U. I. Zakai, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12521-12530.
- [11] G. Durgaprasad, S.K. Das, *J. Organomet. Chem.* 706-707 (2012) 37-45.

Chapitre I

Les hydrogénases

Introduction

L'épuisement des réserves de carburants et la prise de conscience des conséquences néfastes des gaz à effet de serre, sous-produits de leur combustion, sur l'environnement ont favorisé la recherche de nouvelles ressources énergétiques, propres et renouvelables. L'hydrogène moléculaire (H₂), que l'on appellera hydrogène par la suite par souci de simplicité, prend toute sa place dans cette optique au travers de la pile à combustible. En effet, ce dispositif permet de produire de l'énergie électrique à partir de la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air en formant de l'eau comme unique sous-produit. Cependant, contrairement à d'autres sources d'énergies primaires comme par exemple les ressources carbonées fossiles, l'hydrogène n'est pas disponible directement. En effet l'élément hydrogène n'est présent que sous forme oxydée sur terre dans différentes sources secondaires comme par exemple dans la molécule d'eau. Il faut donc produire l'hydrogène moléculaire à partir d'autres sources d'énergies. L'enjeu actuel est ainsi de mettre au point un procédé rentable pour produire l'hydrogène à partir de sources renouvelables. Il semble cependant que la nature est déjà trouvée des catalyseurs efficaces, car dans de nombreux organismes la réduction du proton et l'oxydation de l'hydrogène joue un rôle primordial dans le métabolisme bioénergétique. Ces catalyseurs biologiques sont des enzymes appelées l'hydrogénases.

I. Présentation des hydrogénases

En 1887, Hoppe-Seyler découvre que des bactéries peuvent décomposer le formiate en H₂ et CO₂. Il fallut attendre 1930 et le travail de Stephenson et Stickland sur plusieurs bactéries [1,2], pour que le nom d'hydrogénase soit donné aux enzymes capables d'activer l'hydrogène moléculaire et/ou de le produire par réaction avec les protons de l'eau (Schéma 1). Elles le font à l'équilibre thermodynamique et dans des conditions biologiques, donc souvent douces, c'est-à-dire dans l'eau à pH relativement neutre, à température faible et pression ambiante sauf pour les organismes extrêmophiles.

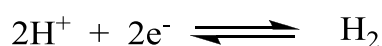


Schéma 1

Une enzyme est une protéine dotée de propriétés catalytiques. Pratiquement toutes les biomolécules capables de catalyser des réactions chimiques dans les cellules sont des enzymes. Ainsi les méthylthiotransférases (MiaB par exemple) sont capables de

réaliser une réaction particulièrement difficile à mettre en œuvre pour le chimiste: l'insertion radicalaire d'un atome de soufre dans une liaison C-H. D'autres enzymes font également des réactions plus faciles du point de vue du chimiste comme par exemple l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde par l'alcool déshydrogénase. Cependant alors qu'industriellement cette réaction se fait à haute température (480°C) avec de l'argent comme catalyseur [3], l'alcool déshydrogénase réalise cette réaction en conditions physiologiques et ne possède comme métaux que deux atomes de zinc. Les métaux jouent un rôle important dans le monde biologique. En effet on estime à l'heure actuelle qu'un tiers des protéines du monde vivant nécessitent la présence d'un ou plusieurs ions métalliques comme cofacteurs afin de réaliser leur fonction biologique [4]. Les métaux présents dans ces protéines, appelées alors métalloprotéines ou métallo-enzymes, sont majoritairement des métaux abondants de la première série de transition (à l'exception du scandium, titane et chrome) ainsi que quelques métaux de la seconde et de la troisième série comme le molybdène ou le tungstène par exemple. Ils constituent alors, avec leurs ligands, un groupement prosthétique souvent lié à la chaîne polypeptidique par liaison avec certain(s) acide(s) aminé(s) (comme par exemple les résidus cystéines par l'atome de soufre ou les résidus histidine via l'atome d'azote de l'imidazole) servant alors de ligand(s) complémentaire(s). L'environnement apporté par la protéine module les propriétés physico-chimiques du complexe inorganique aboutissant, lorsque ce dernier est situé au niveau du site actif, lieu de la catalyse enzymatique, à la formation d'un catalyseur optimisé pour la réaction enzymatique voulue. Les hydrogénases font partie de la grande famille des métallo-enzymes puisqu'elles renferment, dans leur forme active, des cofacteurs biologiques métalliques. Elles ont diverses fonctions métaboliques suivant leur position dans la cellule [5]. Ainsi dans certains organismes photosynthétiques par exemple, comme l'algue verte *Scenedesmus obliquus* [6], l'hydrogénase exploite les électrons amenés par le photosystème I par l'intermédiaire d'une ferrédoxine (Fd). Cette variante de la photosynthèse conduit à la production d'hydrogène par décomposition de l'eau, le dégagement d'oxygène étant effectué au niveau du photosystème II (figure 1). Le transfert des électrons entre les deux photosystèmes est assuré par des médiateurs mobiles, la plastoquinone PQ et la plastocyanine PC, et par un médiateur fixe le cytochrome b₆f.

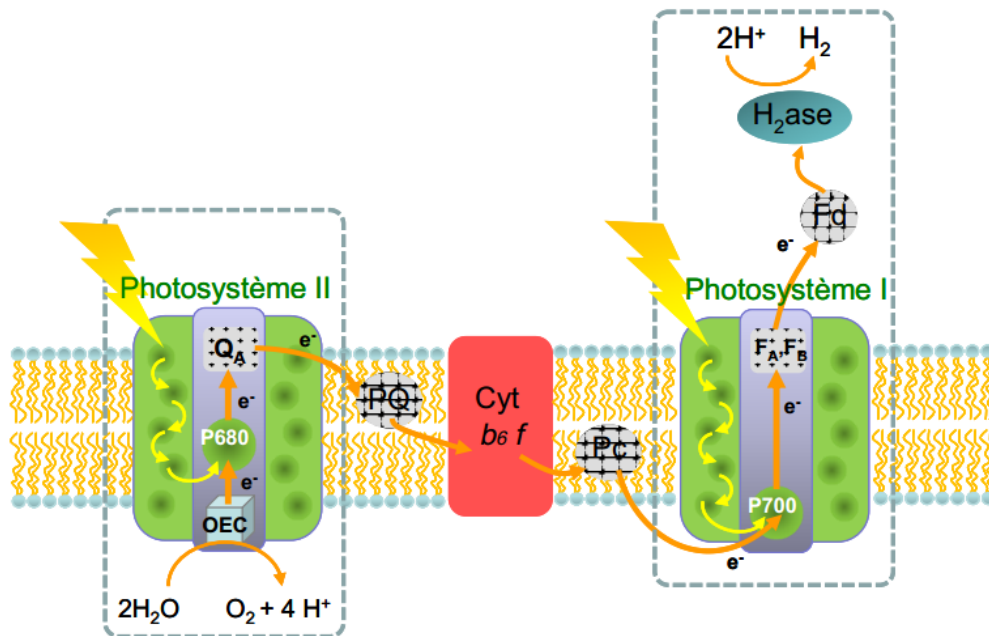


Figure 1. Organisation des différents acteurs de la voie de photosynthèse du dihydrogène moléculaire dans les organismes photosynthétiques (ici l'algue verte *Scenedesmus obliquus*). OEC: «Oxygen Evolving Complex», P680, P700: Chlorophylles absorbant respectivement à 680nm et 700nm, QA: Quinone, PQ: PlastoQuinone, PC: Plastocyanine, FA, FB: centres Fer-Soufre.

Chez les bactéries fermentatives par exemple de type clostridiale les hydrogénases permettent d'évacuer l'excédent d'électrons générés lors de la dégradation de substrat organique comme par exemple le glucose [7]. Chez certaines autres bactéries comme la bactérie pourpre non sulfureuse *Rhodobacter sphaeroides* on peut également trouver des hydrogénases associées à des nitrogénases afin d'éliminer l'hydrogène produit par ces dernières lors de la réduction du diazote en ammoniacque [7].

II. Les classes d'hydrogénases

Les classes d'hydrogénases se distinguent par leurs activités ainsi que par leurs sites actifs.

II.1. Les hydrogénases FeFe

Les hydrogénases [FeFe] se retrouvent chez des organismes anaérobies, telles que les bactéries acétogènes et les bactéries réductrices des sulfates. Le cœur de l'enzyme est formé d'un centre [FeFe] lié à un groupe [4Fe-4S] par un pont cystéine [8] (Figure 2). Un canal hydrophobe conduit les molécules d' H_2 jusqu'au site actif, même si ces dernières peuvent, par diffusion, l'atteindre par d'autres voies. Ces hydrogénases sont inactivées de manière irréversible en présence d' O_2 . La fonction principale de la plupart

des hydrogénases [FeFe] est la production d' H_2 , et les différents homologues faisant partie de ce groupe peuvent avoir évolué pour interagir différemment avec le métabolisme cellulaire. Les plus connus des microorganismes possédant l'hydrogénase [FeFe] sont les Clostridia. Ce sont des bactéries anaérobies strictes utilisant principalement la pyruvate-ferrédoxine oxydoréductase (FOR) pour convertir le pyruvate en acétyl-CoA et en CO_2 , impliquant la production de ferrédoxine réduite. La ferrédoxine réduite transfère ses électrons à l'hydrogénase [FeFe], menant à une production d' H_2 .

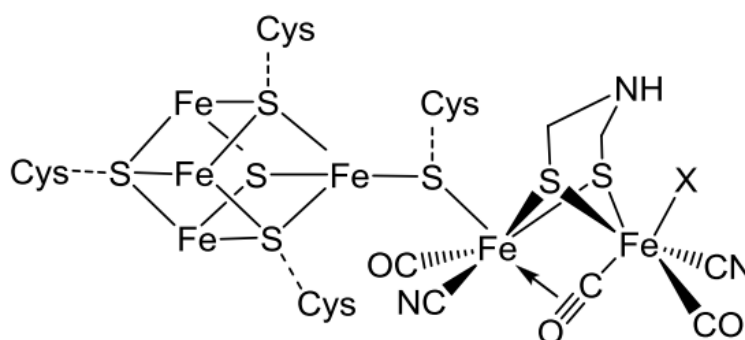


Figure 2. Structure du site actif de l'hydrogénase FeFe. X= H_2O , HO ou H_2 suivant les conditions. Cys: résidus cystéines de la protéine.

La 1^{ère} structure a été résolue en 1998 [9]. Il s'agit de l'hydrogénase FeFe de *Clostridium pasteurianum*. Elle peut être divisée en 4 domaines, le premier possédant le site actif et les trois autres possédant chacun un cluster 4Fe4S comme représenté (Figure 3).

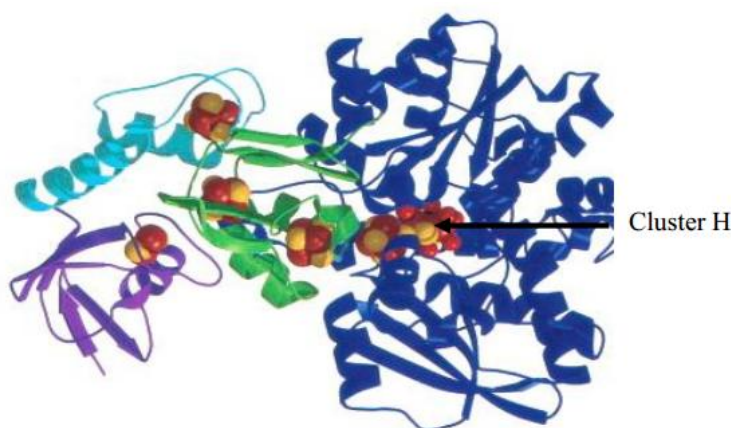


Figure 3. Structure de l'hydrogénase Fer-Fer de *Clostridium pasteurianum* à une résolution de 1.8Å avec les 4 domaines de couleur différentes, le site actif (cluster H) et les 4 clusters 4Fe4S.

II.2. Les hydrogénases Hmd

Les hydrogénases [Fe], ou Hmd, sont spécialisées dans la méthanogénèse hydrogéntrophique. Les archées méthanogènes hydrogéntrophiques utilisent l' H_2 comme source d'énergie et le CO_2 comme source de carbone pour produire de la biomasse et du CH_4 . Le site actif de l'hydrogénase [Fe], dimérique, est constitué d'un atome de fer sur chaque monomère, et nécessite un cofacteur ferreux. ces enzymes ont été rattachées aux hydrogénases car elles catalysent réversiblement la réduction du N5,N10-methenyl-tetrahydromethanopterin (methenyl- H_4MPT^+) avec du dihydrogène en N5,N10-methylene-tetrahydromethanopterin (methylene- H_4MPT), d'où leur nom Hmd [10](Figure 4).

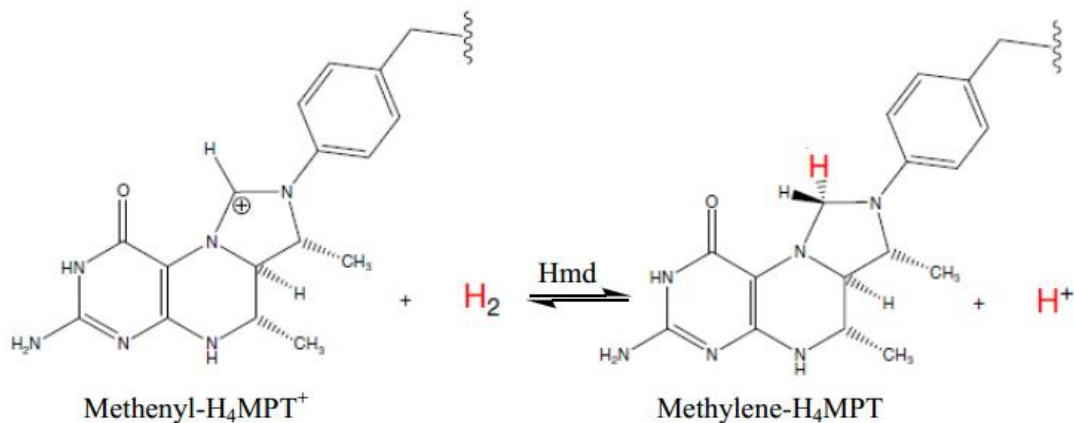


Figure 4. Réaction enzymatique mise en œuvre par l'hydrogénase Hmd.

Initialement appelées hydrogénases sans métal, elles ont été renommées en 2004 après la découverte de la présence d'un atome de fer dans l'enzyme [11,12] possédant au moins un ligand carbonyle [13].

La structure de l'hydrogénase Hmd de *Methanocaldococcus jannaschii* est élucidée en 2008[14] et permet, outre le fait de savoir que l'enzyme est structurée en une seule unité d'environ 38kDa, de proposer une structure partielle de son site actif. La structure de son mutant C176A permet de proposer finalement une structure complète en 2009 [15](Figure 5).

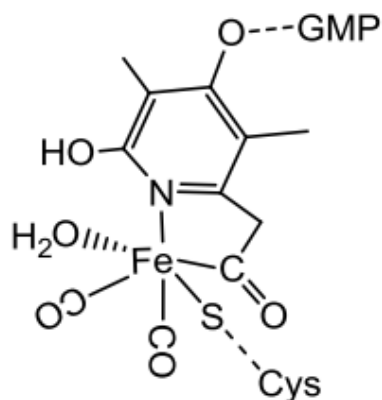


Figure 5. Structure du site actif de l'hydrogénase Hmd, GMP: Guanidine MonoPhosphate.

Le rôle de cet atome de fer n'est pas complètement élucidé. Il semble qu'il ne soit pas impliqué de manière redox dans la réaction mais reste nécessaire à l'activité catalytique.

II.3. Les hydrogénases NiFe

L'enzyme est composée de deux sous-unités, une grande (*A*) et une petite (*B*) (Figure 6). Un atome de fer et un de nickel sur la sous-unité *A* forment le site actif de l'enzyme, l'interaction des deux sous-unités formant un hétérodimère globulaire. Des analyses structurales ont révélé que, le site actif est situé dans la grande sous-unité *A*. Il comprend un atome de nickel et un atome de fer reliés entre eux par deux cystéinates. La sphère de coordination du nickel est complétée par deux autres cystéinates tandis que celle du fer est complétée par deux ligands cyanure et un ligand carbonyle (Figure 7).

Ces hydrogénases sont résistantes à l' O_2 grâce à la présence de résidus cystéine de part et d'autre du centre fer-soufre [FeS] proximal, permettant un transfert d'électrons plus rapide vers le site actif lors d'une attaque par l' O_2 [16]. Dans la petite sous-unité *B*, à proximité du site actif, se trouvent trois [FeS] servant au passage des électrons depuis le site actif vers le transporteur physiologique d'électrons [17]. Le [FeS] proximal au cœur métallique est essentiel à l'activation du site actif de l'enzyme. Contrairement aux hydrogénases [FeFe] qui produisent du H_2 , les hydrogénases [NiFe] sont plus souvent impliquées dans l'oxydation du H_2 in vivo.

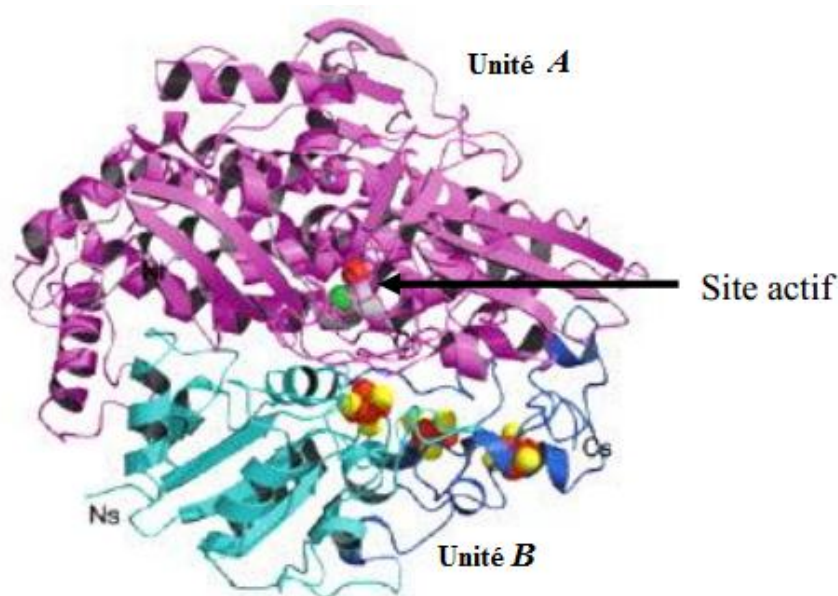


Figure 6. Structure de l'hydrogénase NiFe de *Desulfovibrio gigas*. La grande sous-unité A est représentée en rose avec le site actif. La petite sous-unité B est en bleue avec les 2 clusters 4Fe4S et le cluster 3Fe4S.

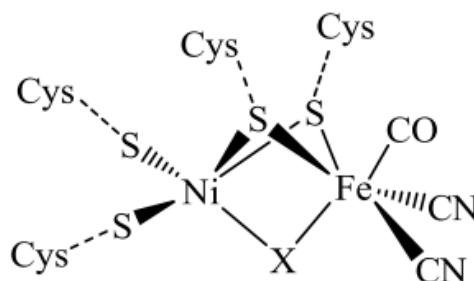


Figure 7. Structure du site actif de l'hydrogénase NiFe. X=H₂O, HO ou H₂ suivant les conditions. Cys: résidus cystéines de la protéine.

III. Mécanisme

Lorsque le dihydrogène est oxydé sur le platine dans une pile à combustible, la liaison H-H est coupée de façon symétrique pour former deux atomes d'hydrogène adsorbés. Dans les hydrogénases, le mécanisme est entièrement différent l'oxydation du dihydrogène commence par sa fixation sur le site actif et la rupture asymétrique de la liaison H-H, pour former un hydrure (H⁻) et un proton (H⁺). Le proton est capté par une base voisine, il s'agit sans doute de l'azote du ligand dithiométhylamine dans le cas des hydrogénases FeFe, ou d'un soufre de cystéine dans le cas des hydrogénases NiFe. Le site actif est ensuite réoxydé en deux étapes, chaque électron étant transporté le long du chapelet d'agrégats FeS, et un deuxième proton est libéré du site actif. Une nouvelle

molécule de dihydrogène peut alors s'en approcher, en diffusant le long du tunnel, et s'y lier, pour compléter le cycle catalytique. L'efficacité de certaines hydrogénases est telle que cette série complète d'événements se produit plusieurs milliers de fois par seconde, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces hydrogénases comme catalyseurs supportés de l'oxydation du dihydrogène dans des biopiles. La nature est donc une formidable source d'inspiration pour les chimistes. Une nouvelle approche permet d'ailleurs de synthétiser des composés chimiques mimant les sites actifs des hydrogénases.

IV. Hydrogénases catalyseurs bio inspirés

Le biomimétisme, ou la bio-inspiration, copie et « invente » de nouvelles molécules, de nouveaux processus. La philosophie du chimiste bio-inspiré à laquelle j'adhère n'est pas tant de se restreindre aux éléments chimiques ou aux combinaisons d'atomes et de molécules qu'on voit dans le système vivant, mais plutôt de comprendre les principes biologiques d'organisation, de structure et de composition chimique, de fonctionnement, pour ensuite les traduire, les reproduire – y compris avec des éléments ou des molécules, voire des assemblages de molécules, qui sont assez éloignés des systèmes naturels d'origine.

IV.1. Analogues synthétiques du site actif des hydrogénases

IV.1.1 Modèles structuraux

a. Modèles structuraux des hydrogénases FeFe

La résolution de la structure du site actif des hydrogénases FeFe a mis en évidence la ressemblance entre ce dernier et la famille de complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2]$ (R = groupe organique)(Figure 8) développée par le groupe de Reihlen dès 1929 [18]. Seyferth et ses collaborateurs [19] ont continué à développer cette chimie des complexes renfermant un motif (2Fe2S).

En 1999 les groupes de Rauchfuss [20], Darensbourg [21] et Pickett [22] montrent que la substitution de deux ligands carbonyles par deux ligands cyanures **3** permet d'obtenir des complexes solubles dans l'eau. L'autre modification majeure est apportée par la modification du pont propylène avec le remplacement du groupe CH_2 centrale par un oxygène, un azote ou une amine tertiaire fonctionnalisée (**4-6**).

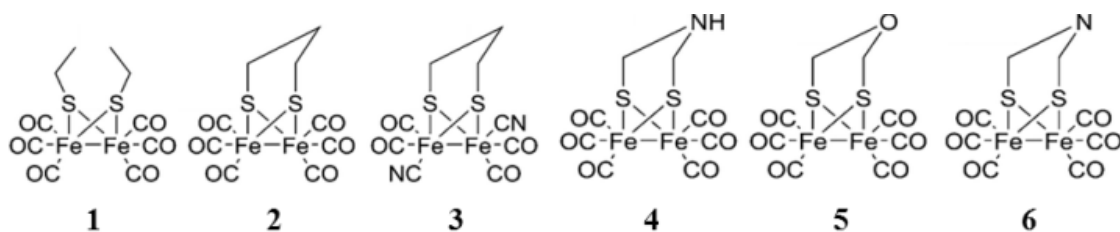


Figure 8. Complexes dinucléaires de Fer mimant le site actif des hydrogénases FeFe.

Chaque modification influence les propriétés électrochimiques des complexes en plus de leur solubilité dans l'eau et de leur stabilité.

Il y a chaque année un grand nombre de publications sur ce domaine présentant la synthèse de complexes plus ou moins proches structurellement du site actif. On peut noter dans ce cadre l'utilisation de ligands phosphine, comme substitut des ligands cyanure par les groupes de Rauchfuss [23], Ott [24] ou Darensbourg [25]. Ainsi le groupe de Rauchfuss [23] a inséré un groupement phosphine à la place d'un ligand carbonyle dans le complexe **3**. Cette modification a permis d'améliorer la stabilité du composé (**3** forme un précipité par polymérisation en présence de protons [20]) et de lui conférer une activité catalytique avec la production de quatre molécules d'hydrogène pour une molécule de complexe.

La modification des ligands originaux a également permis de se rapprocher de la structure du site actif avec le développement de modèles complets du cluster H: Le groupe de Pickett [26] a notamment remplacé le ligand propanedithiolate par un ligand tridentate composé de trois thiolates et a ainsi utilisé ce troisième thiolate comme ligand pontant entre un des atomes de fer du complexe binucléaire et le fer différencié d'un cluster 4Fe4S synthétique (Figure 9).

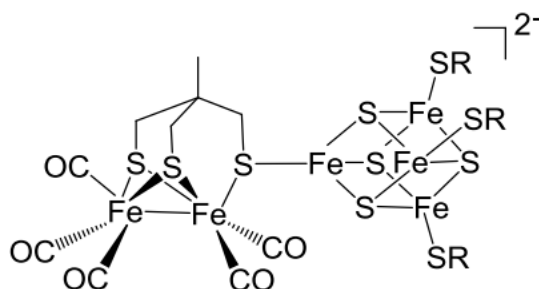


Figure 9. Structure du complexe dinucléaire FeFe coordonné à un cluster 4Fe4S modifié.

R= 1,3,5-tris (4,6-diméthyl-3-mercaptophénylthio)-2,4,6-tris (p-tolyl-thio)benzène).

Il a été alors montré par études électrochimiques qu'il existe une communication électronique entre l'entité dinucléaire et le cluster.

b. Modèles structuraux des hydrogénases NiFe

Un des défis qu'il convient de relever pour accomplir la synthèse de complexes [NiFe] biomimétiques des hydrogénases [NiFe] est l'assemblage des deux centres métalliques Ni et Fe en une seule molécule, avec une distance NiFe comprise entre 2.5 et 3 Å comme pour la vaste majorité des hydrogénases [NiFe], que ce soit dans leur forme active ou inactive [27]. Les complexes [NiFe] biomimétiques des hydrogénases [NiFe] ont été obtenus pour la première fois en préparant un précurseur de nickel comportant des ligands azotés et soufrés. Ces derniers permettent la formation d'un pont avec le précurseur de fer, pauvre en électrons et chargé positivement, ou possédant des ligands électroattracteurs, comme des carbonyles par exemple.

Afin de se rapprocher au plus près de la forme native du site actif de ces enzymes, d'autres paramètres importants sont à prendre en considération comme :

- La géométrie tétraédrique déformée du nickel dans sa forme active (alors qu'il est pseudo pyramidal à base carrée dans son état oxydé) et son environnement S_4 purement thiolate.
- La nature du motif {fer} qui comporte des ligands CO et CN et est de géométrie pseudo pyramidal à base carré dans sa forme active.

Après la publication de la première structure d'hydrogénase [NiFe], *Darensbourg et al.*[28] ont synthétisé le premier complexe modèle [NiFe], comportant le motif {Ni μ SFe}, un complexe [Ni(bme-daco)Fe(CO)₄] (complexe **7** figure 10). Il comporte une seule liaison thiolate entre les deux métaux, séparés par une distance de 3.76 Å, plus longue que dans les hydrogénases. Les ligands carbonyles autour du Fe(0), de géométrie trigonale bipyramidale, le maintiennent probablement dans cet état 0.

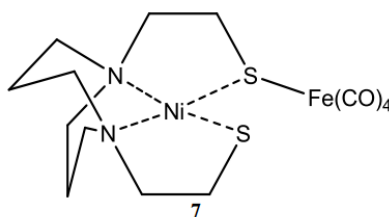


Figure 10. Complexes dinucléaires NiFe avec un centre Fe(CO)_x rattaché à un complexe de nickel.

En 1997, Pohl [29] a décrit la synthèse d'un premier complexe bis-thiolatoponté (**8**) (Figure 11) donnant une géométrie plus ressemblante au site actif et rapprochant le nickel et le fer avec une distance de 2,9Å similaire à celle que l'on observe dans l'hydrogénase. La sphère de coordination du fer est alors complétée par des ligands nitrosyle.

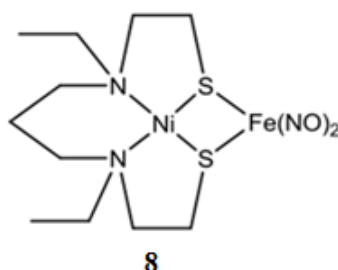


Figure 11. Complexe dinucléaire NiFe bis-thiolatoponté.

En 1999 *Evans et al.* [30] ont eu accès à divers complexes dinucléaires [Ni-Fe], dont la distance Ni-Fe est comprise entre 3.02 et 3.36 Å. Un exemple (complexe **9**), avec deux ligands CO sur le fer, est donné dans la figure 12. Les complexes ainsi synthétisés ont un atome de nickel de géométrie trigonale bipyramide et un atome fer de géométrie octaédrique.

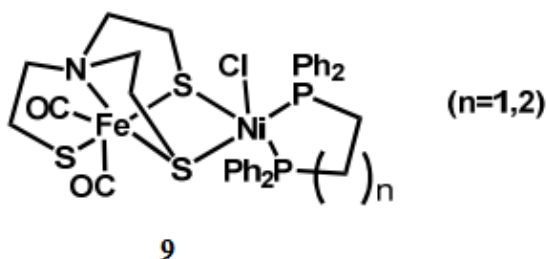


Figure 12. Complexe dinucléaire NiFe avec un pont dithiolate entre le nickel et le fer ainsi que des ligands carbonyle pour le fer.

En 2005, un autre complexe dinucléaire intéressant (**10**) (Figure 13), été décrit par le groupe de Schröder [31] puisque la distance Ni-Fe de 2.54 Å se rapproche de celle trouvée dans la forme réduite de l'enzyme. Ce complexe stable à l'état réduit $\text{Ni}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ présentant un pont propylènedithiolate comme ligand commun au nickel et au fer. La sphère de coordination du nickel est encore complétée par des ligands phosphines.

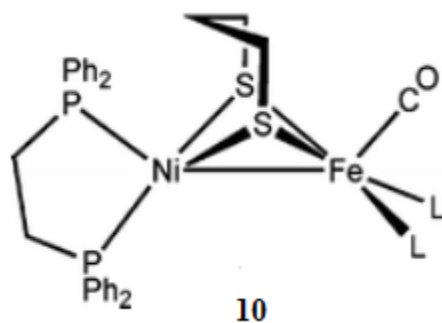


Figure 13. Structure du complexe 10

Cependant les complexes décrits jusqu'à présent ne possèdent pas d'activité catalytique pour la réduction de protons, ou du moins elle n'a jamais été testée.

En 2009, *Rauchfuss et al.* [32,33] ont développés une nouvelle voie de synthèse permettant l'isolation d'une série de complexes dinucléaires NiFe (Figure 14) avec des ligands phosphine pour la première fois actifs pour la production d'hydrogène.

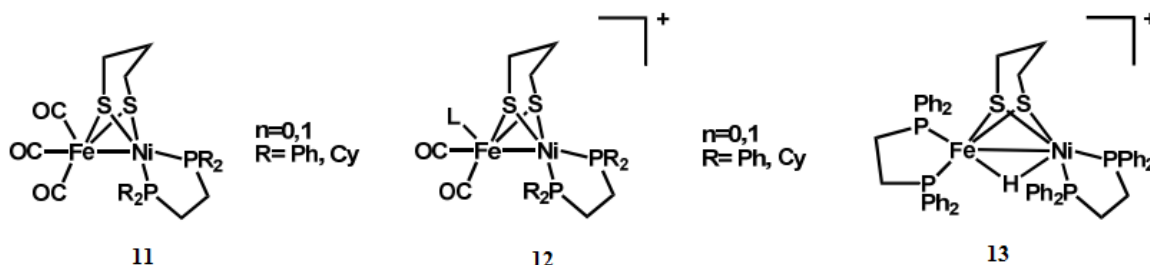


Figure 14. Structures des complexes synthétisés par le groupe de Rauchfuss.

Artero et al. [34] (Figure 15) ont proposé un autre complexe dinucléaire **14** également catalytiquement actif pour la production d'hydrogène moléculaire avec une surtension de 730mV.

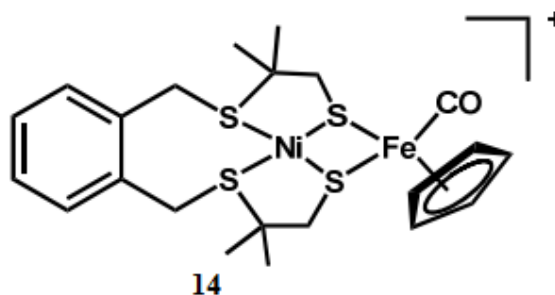


Figure 15. Structure du complexe synthétisé par le groupe d'Artero.

D'autre complexe binucléaire NiFe (**15**) (Figure 16) actif à la fois en réduction de protons et pour l'activation de H₂ a été reporté par l'équipe de S. Ogo [35].

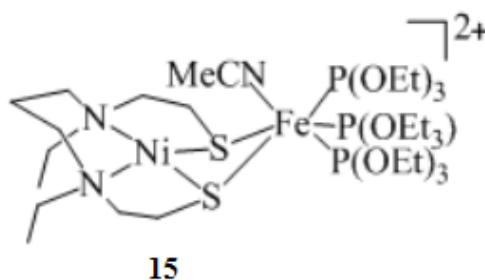


Figure 16. Structure du complexe synthétisé par le groupe de S. Ogo.

IV.1.2 Modèles fonctionnels

a. Complexes [Fe-Fe] actifs en catalyse

Les différents complexes biomimétiques du site actif des hydrogénases FeFe ont montré dans la grande majorité des activités catalytiques pour la production d'hydrogène. Ils restent cependant encore loin de l'activité catalytique des hydrogénases FeFe. On peut majoritairement noter trois points caractéristiques de l'activité d'un complexe inorganique que l'on peut illustrer au travers des modèles dinucléaire de fer. Le premier point est relatif au potentiel négatif (appelé surtension) qu'il faut appliquer en électrolyse pour observer l'activité catalytique des modèles chimiques. Tout l'enjeu est donc de mettre au point des catalyseurs nécessitant des surtensions faibles pour se rapprocher de l'activité des hydrogénases qui réalisent la réduction de protons à une surtension nulle. Le deuxième point, souvent relié à la surtension, concerne la réaction de protonation de l'hydrure formé. En effet, il est souvent nécessaire d'utiliser des acides forts comme donneurs de protons dans le cas des catalyseurs biomimétiques alors que l'hydrogénase est active autour de pH 7. La présence de l'amine pontante joue un rôle majeur que ce soit dans l'hydrogénase que dans les complexes mimétiques. En effet il a été montré [36] que la présence d'une amine dans le pont azadithiolate (adt) présent entre les deux atomes de fer du site actif de l'hydrogénase est indispensable à son activité catalytique puisque l'hydrogénase reconstituée avec le même complexe dinucléaire de fer portant un atome d'oxygène (odt pour oxodithiolate) ou de carbone (pdt pour propanedithiolate) comme atome central du pont disulfure n'a pas d'activité catalytique.

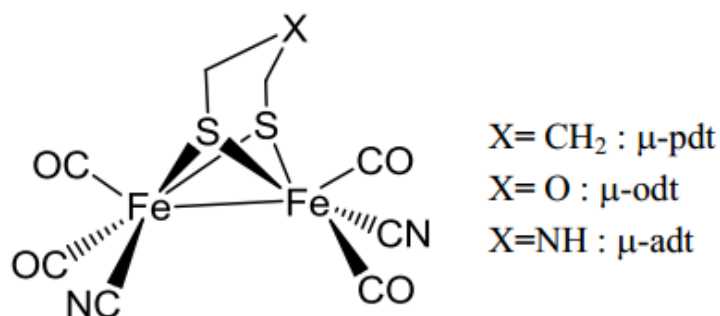


Figure 17. Structure des complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2(\mu\text{-(SCH}_2\text{XCH}_2\text{S)})]$ avec la nomenclature associée dans le cas où $\text{X}=\text{CH}_2$, $\text{X}=\text{O}$ et $\text{X}=\text{NH}$.

On peut noter une différence structurale majeure entre le site actif de l'hydrogénase FeFe et la majorité des complexes biomimétiques développés jusqu'alors relative à la formation de l'hydrure sur le complexe. Dans le cas de l'hydrogénase FeFe il y a formation d'un hydrure terminal sur le site vacant du fer comme on l'a vu sur la structure du site actif (Figure 2). Les modèles synthétisés jusqu'alors forment majoritairement un hydrure pontant entre les deux atomes de fer. L'existence de cet hydrure pontant rend le transfert de protons et la formation de la liaison H-H plus difficile et plus lent [37]. De plus, il a été montré que les hydrures terminaux se réduisent à des potentiels plus faibles [38].

De la même manière, Rauchfuss a pu montrer qu'en présence d'acide faible ($\text{pK}_a=6.8$), le complexe $[\text{Fe}_2(\mu\text{-adt})(\text{CO})_2(\text{dppv})_2]$ (dont les deux atomes de fer sont substitués par des ligands phosphines, $\text{dppv} = \text{cis-1,2 bis(diphénylphosphino)éthylène}$) est actif alors que les complexes similaires avec un pont oxodithiolate ou propane dithiolate ne le sont pas. Ces derniers sont pourtant actifs si on stabilise la formation de l'hydrure terminal associé en travaillant à faible température (-20°C). Cette différence d'activité catalytique est donc due à une protonation plus difficile des hydrures associés aux complexes $[\text{Fe}_2(\mu\text{-odt})(\text{CO})_2(\text{dppv})_2]$ et $[\text{Fe}_2(\mu\text{-pdt})(\text{CO})_2(\text{dppv})_2]$ par rapport à $[\text{Fe}_2(\mu\text{-adt})(\text{CO})_2(\text{dppv})_2]$ [39].

Enfin, le dernier point concerne l'activité catalytique globale des systèmes. Ces trois paramètres sont dépendants les uns des autres et sont influencés considérablement par la nature de l'atome central du pont dithiolate entre les deux fers comme on l'a vu mais plus généralement par la nature de tous les ligands. Des progrès constants sont réalisés avec la mise au point de catalyseurs de plus en plus performants. Il s'agit d'un domaine vaste de par la grande versatilité des ligands possibles comme cela est représenté (figure 18) [26,40,41].

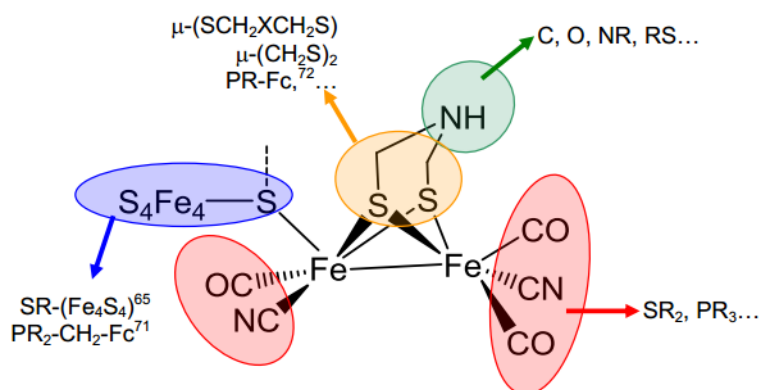


Figure 18. Modifications possibles du cluster H.

On peut noter par exemple l'activité du catalyseur $[\text{Fe}_2(\mu\text{-R-adt})(\text{CO})_6]$ pour lequel le pont azadithiolate est fonctionnalisé par un groupement bromophényl. Ce complexe catalyse la production d'hydrogène en milieu acide (H_2SO_4 0.5M) avec une surtension faible de -0.5V.

Il possède une des meilleures activités catalytiques à l'heure actuelle pour cette famille de complexe avec environ 6000 cycles catalytiques par seconde pendant au moins 8h.[42]

On peut noter également le complexe synthétisé par le groupe de Rauchfuss [43] possédant une activité catalytique à la fois en réduction et en oxydation. L'activité catalytique en oxydation est apportée par un motif ferrocène couplé au complexe dinucléaire. Le ferrocène joue le rôle d'accepteur d'électrons de faible potentiel et de ce fait peut mimer la présence du cluster $4\text{Fe}_4\text{S}$ relié au complexe dinucléaire de fer dans le cluster H [44]. Même si l'activité catalytique d'oxydation du dihydrogène est faible avec 0.4 cycles catalytiques/h il s'agit de l'unique complexe mimétique réversiblement actif comme l'hydrogénase.

b. Complexes [Ni-Fe] actifs en catalyse

Parmi tous les complexes Ni-Fe synthétisés, peu se sont révélés actifs en catalyse de réduction des protons en hydrogène. En 2004 Sellmann [45] a synthétisé un complexe trinucléaire Ni_2Fe (**Se₁**, Figure 19) possédant une activité catalytique. L'activité catalytique ne fut pas reportée par électrochimie ni par électrolyse mais par deux autres méthodes spectroscopiques : IR et RMN. L'IR se base sur l'étude de la vibration $\nu(\text{CO})$ du complexe; cette bande originellement à 1916 cm^{-1} se déplace à 1976 cm^{-1} après traitement et réduction par NBu_4BH_4 . La réaction fut aussi suivie par RMN ^1H qui présente quatre signaux d'une

espèce diamagnétique avant addition de HBF_4 , et un seul signal à 4.6 ppm après, attribué au dihydrogène libre, les autres disparaissant, dû au probable paramagnétisme du complexe cationique obtenu.

Schröder et al. ont observé pour leur complexe trimétallique NiFe_2 (**Sc₄**, Figure 19) par électrochimie, la réduction catalytique des protons dans une solution du complexe dans du dichlorométhane,[46] en utilisant de l'acide trifluoroacétique (TFA) comme acide (jusqu'à 50 mM) avec un i_c/i_p maximal calculé d'environ 12. Des analyses par UV/Vis et IR (déplacement des bandes $\nu(\text{CO})$) ont également permis de montrer l'oxydation quantitative du complexe en un complexe anionique après ajout de 1.1 équivalent de TFA, et donc par déduction de prouver la réduction des protons.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})](\text{BF}_4)$, (**Ar₁**, Figure 19) d'*Artero et al.*[34] a été le premier à montrer une activité de réduction des protons dans le DMF réellement efficace, par ajout successifs de TFA, (l'acide Et_3NHCl n'étant pas assez fort pour observer une activité catalytique), avec une surtension de 760 mV et un i_c/i_p maximal de 13 à 13 équivalents d'acide.

Enfin, un complexe [Ni-Fe-hydrure], le $[\text{HNiFe}(\text{pdt})(\text{dppe})(\text{CO})_3]^+$, synthétisé par *Rauchfuss et al.* en 2009, (**Ra₄**, Figure 19) se révéla actif en terme de réduction des protons [33]. D'autres complexes du même type, où seuls les ligands phosphines et thiolates varient (dppe ou dcpe et edt ou pdt), ont été synthétisés et ont montré une activité catalytique très intéressante; [33,32] ces complexes ont des surtensions comprises entre 590 et 260 mV pour le meilleur d'entre eux ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{Py}$). Ces résultats encourageants n'ont été confirmés par aucune expérience d'électrolyse ni de mesure de production d'hydrogène.

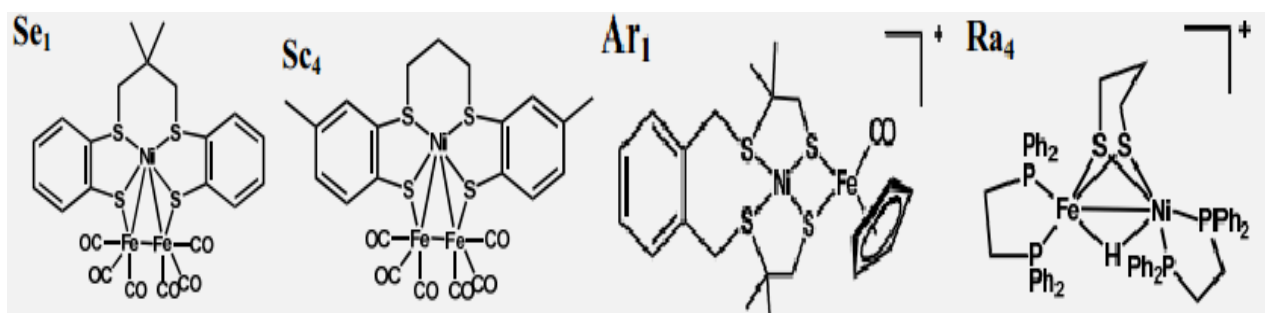


Figure 19. Complexes [Ni-Fe] actifs en catalyse

Il est intéressant de noter que la plupart de ces complexes (hormis ceux de Rauchfuss (**Ra₄**)) ont un environnement purement sulfuré de type S_4 autour du nickel (pour

ceux de Sellmann **Se₁** et Schröder **Sc₄** purement thiolate), mais qu'aucun n'arrive à respecter la géométrie tétraédrique autour du nickel. Par ailleurs, les deux complexes de Sellmann et Schröder sont certes actifs, mais sont des modèles plus éloignés des hydrogénases [NiFe] car ce sont des complexes trinucéaires.

Références

- [1] M. Stephenson, L. H. Stickland, *The Biochemical journal* 25 (1931) 205-14.
- [2] M. Stephenson, L. H. Stickland, *Biochemical Laboratory* 1930, XXVII.
- [3] INERIS Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 2011, Version N°2.4- septembre 2011.
- [4] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2239-2314.
- [5] P. M. Vignais, B. Billoud, Meyer, J. *FEMS Microbiol. Rev.* 25 (2001) 455-501.
- [6] R. Mertens, A. Liese, *Curr. Opin. Biotechnol.* 15 (2004) 343-348.
- [7] D. H. Kim, M. S. Kim, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8423-8431.
- [8] Y. Nicolet, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps, *Journal of Inorganic Biochemistry* 91 (2002) 1-8.
- [9] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* 282 (1998) 1853-1858.
- [10] D. M. J. Heinekey, *Organomet. Chem.* 694 (2009) 2671-2680.
- [11] G. Buurman, S. Shima, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* 485 (2000) 200-204.
- [12] E. J. Lyon, S. Shima, G. Buurman, S. Chowdhuri, A. Batschauer, K. Steinbach, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* 271 (2004) 195-204.
- [13] E. J. Lyon, S. Shima, R. Boecher, R. K. Thauer, F. W. Grevels, E. Bill, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14239-14248.
- [14] S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, U. Ermler, *Science* 321 (2008) 572-575.
- [15] T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, S. Shima, U. Ermler, *FEBS Lett.* 583 (2009) 585-590.
- [16] M. J. Lukey, M. M. Roessler, A. Parkin, R. M. Evans, R. A. Davies, O. Lenz, B. Friedrich, F. Sargent, F. A. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society* 133(42) (2011) 16881-16892.
- [17] A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* 373(6515) (1995) 580-587.
- [18] H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling, *Liebigs Ann. Chem.* (1929) 472.
- [19] D. Seyferth, R. S. Henderson, L. C. Song, *Organometallics* 1 (1982) 125-133.
- [20] M. Schmidt, S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9736-9737.
- [21] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3178-3180.

- [22] A. Le Cloirec, S. P. Best, S. Borg, S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, C. Pickett, *J. Chem. Commun.* (1999) 2285-2286.
- [23] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9476-9477.
- [24] S. Ezzaher, A. Gogoll, C. Bruhn, S. Ott, *Chem. Commun.*, 46, 5775-5777.
- [25] C. M. Thomas, O. Rudiger, T. Liu, C. E. Carson, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Organometallics* 26 (2007) 3976-3984.
- [26] C. Tard, X. M. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. De Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L. S. Wang, G. Sawers, C. Pickett, *J. Nature* 433(2005) 610-613.
- [27] W. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. C. Cooke, Wilson, M. Schröder, *P.N.A.S* 102 (51) (2005) 18280-18285.
- [28] C. H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Ang. Chem. Int. Ed* 35(20) (1996) 2390-2393.
- [29] F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* (1997) 979-980.
- [30] S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, S. Longhurst, J. R. Sanders, *Chem. Commun.* (1999) 1935-1936.
- [31] W. F. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schroder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 18280-18285.
- [32] B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14877-14885.
- [33] B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6942-6943.
- [34] S. Canaguier, M. Field, Y. Oudart, J. Pecaut, M. Fontecave, V. Artero, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5876-5878.
- [35] S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, *Science* 339 (2013) 682-684.
- [36] G. Berggren, A. Adamska, C. Lambertz, T. R. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, J. M. Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero, M. Fontecave, *Nature* 499 (2013) 66-69.
- [37] K. W. Kramarz, J. R. Norton, *Progress in Inorganic Chemistry* 42 (1994) 1-65.
- [38] B. E. Barton, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2261-2263.
- [39] B. E. Barton, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16834-16835.
- [40] J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1664-1676.
- [41] C. Gimbert-Surinach, M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Organometallics* 31 (2012) 3480-3491.

- [42] S. Dey, A. Rana, S. G. Dey, A. Dey, *Acs Catalysis*, 3, 429-436.
- [43] J. M. Camara, T. B. Rauchfuss, *Nature Chemistry* 4 (2012) 26-30.
- [44] C. Greco, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 1901-1908.
- [45] D. Sellmann, F. Lauderbach, W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2005) 371-377.
- [46] A. Perra, E. S. Davies, J. R. Hyde, Q. Wang, J. McMaster, M. Schröder, *Chem. Comm.* (2006) 1103-1105.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des complexes modèles du site actif des hydrogénases [FeFe]

Introduction

La conception de nouveaux complexes organométalliques dinucléaires du fer inspirés des sites actifs des hydrogenases [Fe-Fe] et l'étude de leur activité vis à vis de la réduction des protons en dihydrogène font l'objet de nombreuses études [1-5], depuis la résolution de la structure des hydrogénases à fer en 1998 [6]. La réaction du fer carbonyle $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ou $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec des molécules organiques soufrées constitue une voie générale d'accès à de nombreux complexes du type $(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [7-10]. 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.

Les complexes organométalliques $(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ et leurs dérivés dans lequel un ou plusieurs ligands carbonyle sont substitués par des ligands plus donneurs se sont avérés à la fois modèles structurels et fonctionnels de [FeFe] -hydrogénases[11-14]. Ces ligands tels que les phosphines, les phosphites, les carbènes, les nitrosides ou les isocyanures permettent de mimer les propriétés électroniques des ligands cyanures tout en évitant les problèmes dus à leur nucléophilie et à leur basicité[15]. Parmi ceux-ci, les ligands phosphites offrent une grande variabilité tant au niveau de leurs propriétés électroniques que de leur encombrement stérique.

Nous décrivons dans ce chapitre la préparation et la caractérisation des complexes dinucléaires du fer inspirés des sites actifs des hydrogenases [Fe-Fe] :

- 1- Le complexe $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1** et leurs substitués par P(OMe)_3 **1a** $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$, **1b** $(\eta^2\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe(CO)[P(OMe)}_3]_2$ et **1c** $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$. (Schéma 1).
- 2- Le complexe $(\mu\text{-(o)SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2** et leurs substitués par CNPhMe_2 **2a** $(\mu\text{-(o)SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{CNPhMe}_2)$ et **2b** $(\mu\text{-(o)SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CNPhMe}_2)_2$. (Schéma 2).

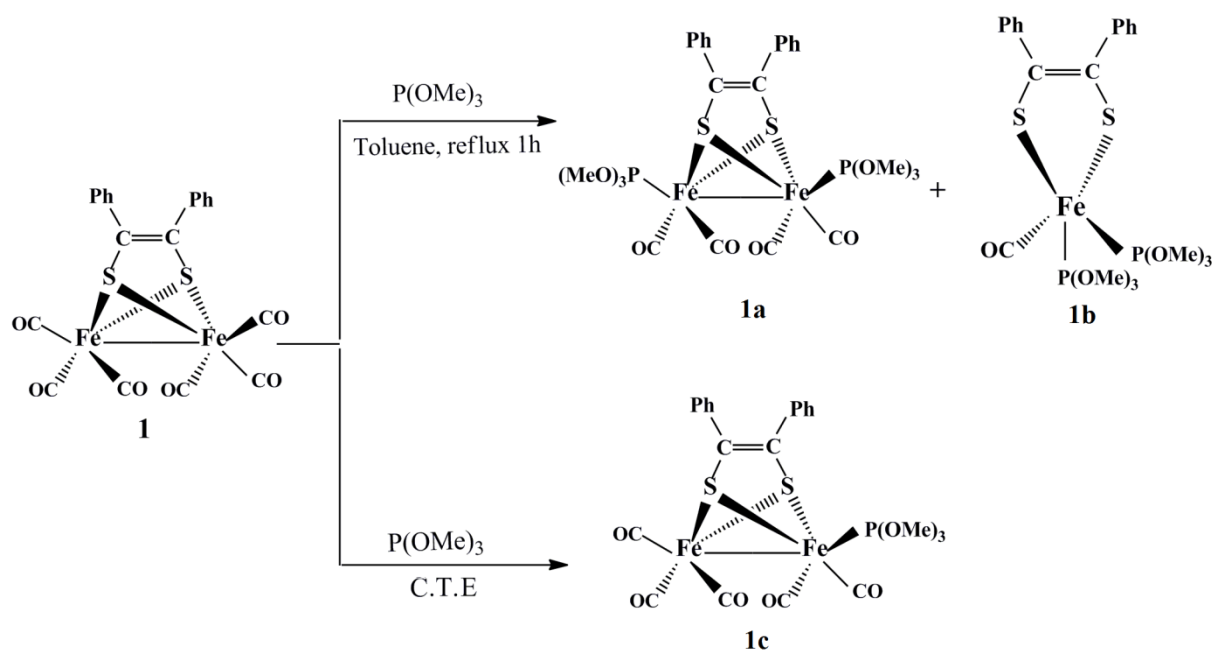


Schéma 1

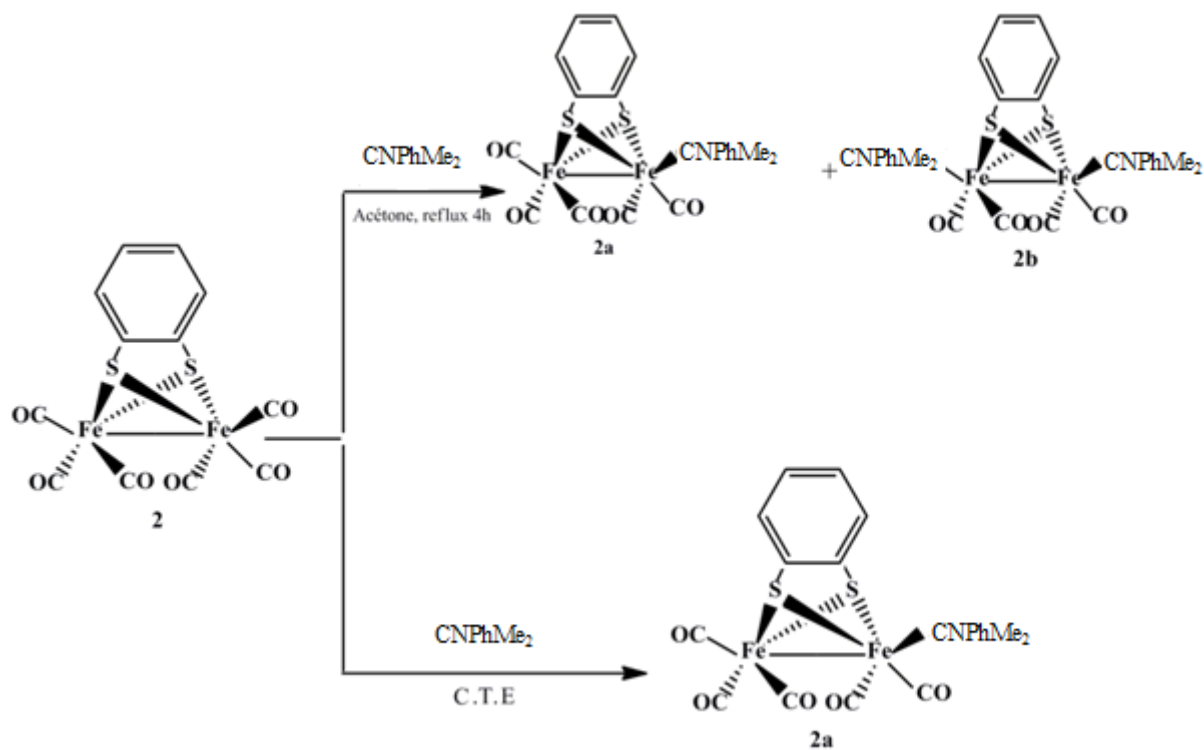


Schéma 2

I - Partie expérimentale

I – 1 – 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.

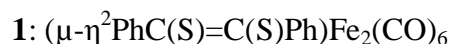
Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 210 FT-IR et Shimadzu FT-IR 8201PC. Les fréquences des bandes sont exprimées en cm^{-1} .

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

I – 2- Préparation des complexes di fer hexacarbonyles

a - Préparation du complexe dithiole-1,2 diphenyle-1,2 éthylène di fer hexacarbonyle **1**

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. Des cristaux de **1**, sont obtenus par recristallisation dans l'éthanol.



Rdt: 25%

Fusion: 140°C

RMN¹H(CDCl₃, δ ppm): 7,3(m).

I.R.(CH₂Cl₂): $\nu_{\text{C=O}} = 2000; 2040 \text{ et } 2080 \text{ cm}^{-1}$.

b - Préparation du complexe dithiol-1,2 benzène di fer hexacarbonyle 2

Le complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 2 a été préparés par action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ou de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur le dithiol-1,2 benzène.

2: $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Rdt: 63%.

Fusion: 119°C [Litt. 116°C [12]].

RMN¹H(CDCl₃, δ ppm): 6,8(m, 2H); 7,3(m, 2H).

I.R.(CH₂Cl₂): $\nu_{\text{C=O}}$ = 2010; 2050 et 2090 cm⁻¹.

I – 3 – Préparation des complexes substitués**a - Remplacement de carbonyles dans le complexe 1 par P(OMe)₃****➤ Sous activation thermique**

Dans un tricol de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, on place $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol (0,78 g) du complexe 1 $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole (0.62 g) de P(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 violet et rouge, présentent des polarités supérieures à celle du complexe de départ 1. Les complexes isolés sont recristallisés dans le mélange pentane-dichlorométhane.

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

Rdt: 30%

Fusion: 137°C

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

Masse calc. = 685.9348

Masse tr. = 685.9329

RMN¹H(CDCl₃, δ ppm) 7,2 (m, 10H) ; 3,9 (d, j = 12 Hz, 18H)

I.R.(suspension dans KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1920 ; 1930 ; 1950 et 2020 cm⁻¹

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

Rdt: 25%

Fusion: 148°C

Spectre de masse: ion moléculaire M^+ calc. = 574.0100 M^+ tr. = 574.0071

RMN¹H(CDCl₃, δ ppm) : 7,2 (m, 10H) ; 3,6 (t, j = 6 Hz, 18H)

I.R.(suspension dans KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ = 1950 cm⁻¹

➤ **Activation par C.T.E**

On dissout $0,38 \times 10^{-3}$ M (0,2g) du complexe **1** et 5×10^{-3} M (0,2g de $P(OMe)_3$) dans 25 mL de $CH_2Cl_2-Bu_4N^+BF_4^-$ 0,1 M. L'électrolyse est effectuée à $-0,8$ VECS, à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'azote. Le courant résiduel est atteint après 45 minutes d'électrolyse. Le solvant est évaporé puis le résidu est chromatographié sur plaques de gel de silice en éluant à l'éther de pétrole. Le complexe **1c** est isolé et est recristallisé dans l'éthanol.

1c: $(\mu-SC(Ph)=C(Ph)S-)Fe_2(CO)_5[P(OMe)_3]$

Rdt: 70%.

Fusion: $101^\circ C$.

Spectre de masse: ion fragment $(SC(Ph)=C(Ph)S)Fe_2(CO)_4P(OMe)_3$

Masse calc.: = 589,90084.

Masse tr.: = 589,90017.

RMN¹H($CDCl_3$, δ ppm): 3,8(d, $J=12H_2$, 9H); 7,2(m, 10H).

I.R.(C_2Cl_4): $\nu_{C=O} = 1950 ; 1990 ; 2000$ et 2060 cm^{-1} .

b - Remplacement de carbonyles dans le complexe 2 par CNPhMe₂

Dans un tricol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant, on place 2×10^{-3} M du complexe hexacarbonylé **2**, 5×10^{-3} M (0,7g) de $CNPhMe_2$ et 40 mL d'acétone. Le mélange est agité sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière jusqu'à disparition totale du complexe de départ. Après environ quatre heures de réaction, la chromatographie sur gel de silice permet d'isoler deux complexes de polarités supérieures à celle du précurseur. Les complexes isolés sont recristallisés dans l'éthanol.

2a: $(\mu-(o)SPhS-)Fe_2(CO)_5(CNPhMe_2)$

Rdt: 10%.

Fusion: $149^\circ C$.

Analyse élémentaire:

% Calc.: C 45,88; H 2,48; N 2,67; S 12,23; Fe 21,41.

% Tr.: C 45,77; H 2,54; N 2,65; S 12,25; Fe 20,91.

RMN¹H($CDCl_3$, δ ppm):

7,2(m, 4H); 6,7(m, 3H) et 2,3(s, 6H).

I.R.(C₂Cl₄):

$\nu_{C=O} = 1970; 1980; 1990; 2020 \text{ et } 2060 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_{C=N} = 2140 \text{ cm}^{-1}$.

2b: (μ -(o)SPhS-)Fe₂(CO)₄ (CNPhMe₂)₂

Rdt: 75%.

Fusion: 150°C.

Analyse élémentaire:

% Calc.: C 53,76; H 3,52; N 4,48; S 10,24; Fe 17,92.

% Tr: C 51,59; H 3,83; N 4,11; S 9,27; Fe 16,10.

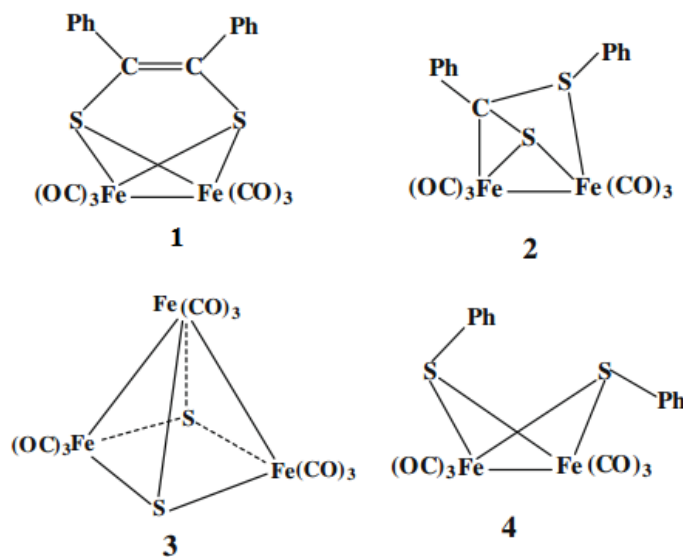
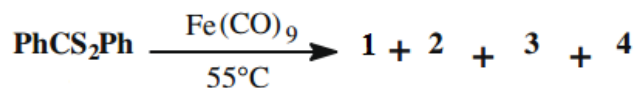
RMN¹H(CDCl₃, δ ppm): 7,1(m, 10H) et 2,2(s, 12H).

I.R.(C₂Cl₄): $\nu_{C=O} = 1960; 1980; 1990 \text{ et } 2030 \text{ cm}^{-1}$.

II- Résultats et discussion

II – 1 – Préparation du complexe (μ - η^2 PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** [7]

La réaction du dithiobenzoate de phényle (PhCS₂Ph) avec un excès de Fe₂(CO)₉ à 55°C, dans le toluène ou l'acétone et sous atmosphère d'azote conduit au bout de 30 minutes à la formation de quatre composés colorés. La séparation de ces composés est réalisée par chromatographie sur couches minces de silice. Le complexe **1** est isolé avec un rendement de 24 %. (Schéma 3).



II – 1 – 1- Caractérisation du composé 1

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 $\text{PhC}=\text{CPh}]^+$, $\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$ et $\text{Fe}_2\text{S}]^+$.

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 carbonyles des deux cycles aromatiques.

II – 2 – Remplacement de carbonyles dans le complexe 1 par P(OMe)₃

II – 2 – 1- Remplacement de carbonyles dans le complexe 1 sous activation thermique

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°C conduit, au bout d'une heure, à deux produits substitués 1a et 1b (Schéma 1) [16]. Ces composés de couleur rouge et violet respectivement, présentent des polarités supérieures à celle du complexe de départ 1.

II – 2 – 2- Remplacement de carbonyles dans le complexe 1 catalysé par transfert d'électron

L'addition d'un excès de ligand P(OMe)₃ à une solution du complexe 1 entraîne également une diminution du courant de pic et l'apparition d'un large pic cathodique C2 de faible intensité vers - 1,25 VECS (Figure 1) [16]. Au deuxième cycle de balayage des potentiels, on distingue un épaulement vers -de réduction C1 du complexe 1 et 1,15 VECS et un pic vers -1,30 VECS. Nous avons vérifié que ce dernier pic correspond à la réduction du complexe monosubstitué 1c.

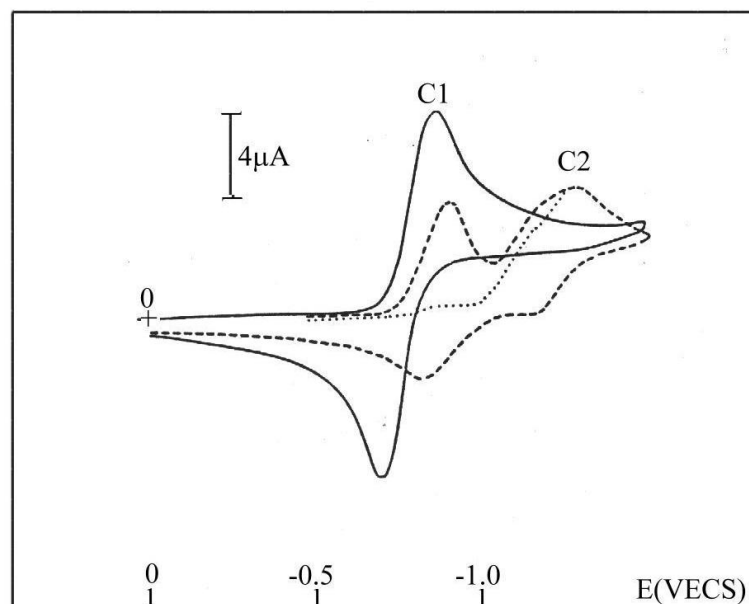
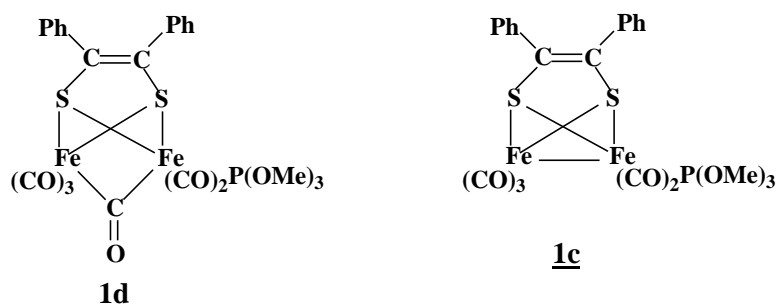


Figure 1: Réduction du complexe **1** (2×10^{-3} M). Milieu: $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 0,1M. Electrode : platine. Vitesse de balayage des potentiels 0,1V/s.
 — **1** en l'absence de $\text{P}(\text{Ome})_3$. En présence de $\text{P}(\text{Oe})_3$ (8×10^{-3}) :
 - - - - - 1^{er} cycle ; 2^{ème} cycle.

L'électrolyse à potentiel contrôlé conduit effectivement au complexe **1c** que nous avons isolé et caractérisé. Les données spectroscopiques sont en accord avec une monosubstitution. Ce résultat est confirmé par le comportement voltammétrique du complexe **1c** (Figure 2). Sur la base de ces observations, nous proposons un mécanisme $\bar{E}C\bar{E}$ pour le remplacement de carbonyle par $\text{P}(\text{Ome})_3$ en tenant compte de l'insertion catalytique de ligand dans le complexe **1** (Schéma 4). Cette insertion conduit à un complexe, pour lequel nous proposons la structure **1d** et qui serait le précurseur du complexe monosubstitué **1c**.



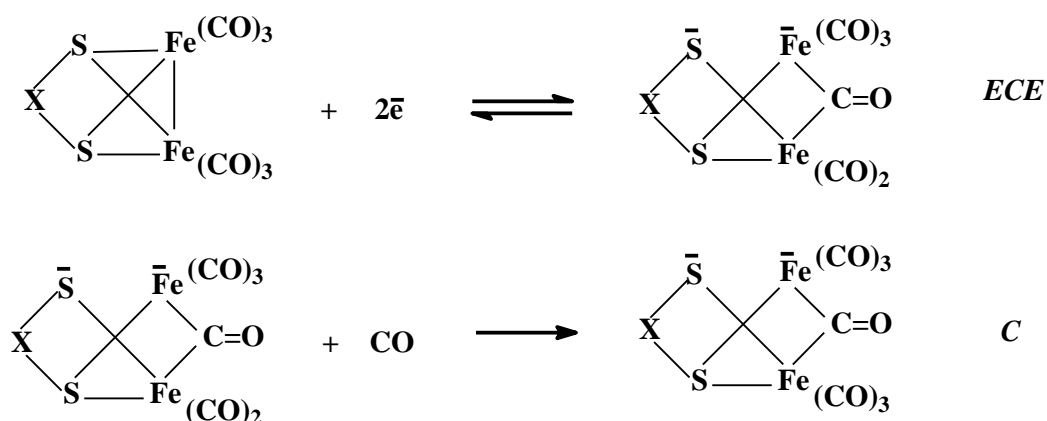


Schéma 4

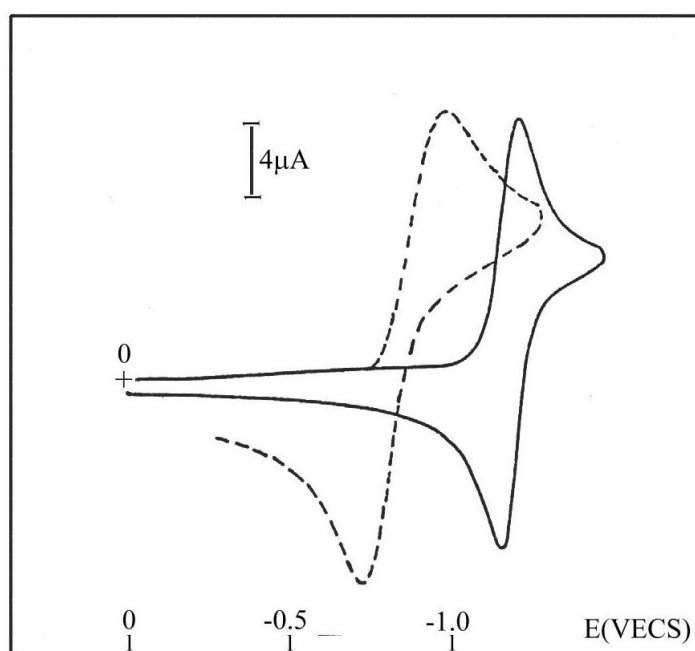


Figure 2 : Réduction du complexe **1c** ($\mu\text{-SC(Ph)=C(Ph)S-Fe}_2(\text{CO})_5\text{P(OMe)}_3$ 2.10^{-3} M. Milieu: $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 0,1M. Electrode: platine. Vitesse de balayage des potentiels 0,1V/s. ----- **1** (2×10^{-3} M) dans les mêmes conditions.

II – 2 – 3- Caractérisation des complexes substitués **1a**, **1b** et **1c**

a) Spectroscopie I.R

Le spectre I.R. du composé **1a** présente deux bandes d'absorption à 1950 et 2020 cm^{-1} correspondants à des carbonyles terminaux. Le spectre I.R. du composé **1b** montre une seule vibration de carbonyle à 1950 cm^{-1} . Le spectre infrarouge du complexe **1c** présente quatre bandes d'absorption à 1950, 1990, 2000 et 2060 cm^{-1} caractéristiques de carbonyles terminaux liés à un centre métallique. Par rapport au complexe **1**, le déplacement des bandes

des carbonyles vers les faibles fréquences confirme la présence de ligands plus donneurs que CO.

b) Spectroscopie RMN¹H

Les spectres RMN¹H des composés **1a**, **1b** et **1c** 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**. Pour le composé **1a**, le doublet observé à 3.9 ppm avec une constante de couplage J = 12 Hz est compatible avec une monosubstitution d'un carbonyle par site métallique. Pour **1b**, les protons des ligands P(OMe)₃ résonnent à 3.8 ppm sous la forme d'un triplet d'intensité (1/2/1). Des observations analogues avaient été effectuées pour des complexes mononucléaires [17], et seraient caractéristiques d'une disubstitution sur même site métallique. Pour le composé **1c**, le doublet observé à 3.9 ppm avec une constante de couplage J = 12 Hz est compatible avec une monosubstitution d'un carbonyle.

c) Spectroscopie de masse

Le spectre de masse du composé **1a** montre le départ successif des quatre carbonyles et d'un ligand P(OMe)₃. Pour le composé **1b**, le pic de masse 574 est attribuable à l'ion moléculaire qui libère successivement un carbonyle puis deux P(OMe)₃. Pour le complexe **1c**, le pic de masse 589 est attribuable à l'ion fragment (SC(Ph)=C(Ph)S)Fe₂(CO)₄P(OMe)₃⁺. Les pics de masse 422, 278, 178 et 124 correspondent respectivement aux ions fragments (Ph₂C₂S₂)Fe[P(OMe)₃]⁺, [(Ph₂C₂S₂)Fe]⁺, [Ph₂C₂]⁺ et [P(OMe)₃]⁺, sont observés sur les spectres des trois composés **1a**, **1b** et **1c**.

II – 3 – Préparation du complexe (μ-(o)SPhS-)Fe₂(CO)₆ **2**

Le complexe (μ-(o)SPhS-)Fe₂(CO)₆ **2** est préparé par action de Fe₂(CO)₉ ou de Fe₃(CO)₁₂ sur le dithiol-1,2 benzène selon le mode opératoire décrit dans la littérature [18](Schéma 5).

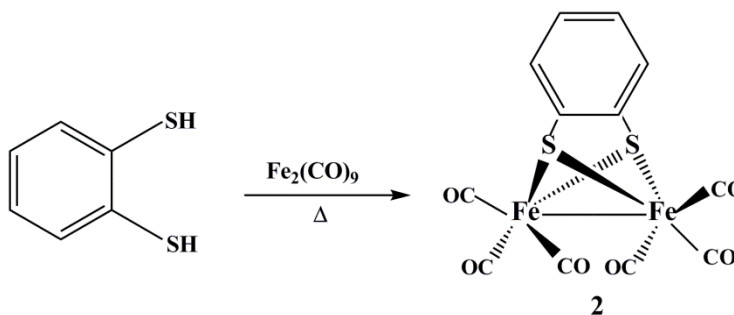


Schéma 5

II – 3 – 1- Caractérisation du composé 2

a) Spectroscopie I.R

Le spectre I.R du composé 2 montre trois bandes d'absorption intenses à 2010, 2050 et 2090 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 6,8 et 7,3 ppm.

II – 4 – Remplacement de carbonyles dans le complexe 2 par CNPhMe₂

II – 4 –1- Remplacement de carbonyles dans le complexe 2 sous activation thermique

La réaction de substitution de carbonyles par CNPhMe₂ dans le complexe 2 sous activation thermique conduit à deux produits substitués 2a et 2b (Schéma 2). Ces composés présentent des polarités supérieures à celle du complexe de départ 2.

II – 4 – 2- Remplacement de carbonyles dans le complexe 1 catalysé par transfert d'électron

Le complexe 2a est obtenu par électrolyse (-1 VECS) du complexe 2 avec un excès de diméthyle phényle isonitrile dans l'acétone (Schéma 2) [9].

II – 4 – 3- Caractérisation du composé 2a et 2b

a) Spectroscopie I.R

Le spectre I.R. du composé 2a présente cinq bandes d'absorption à 1970, 1980, 1990, 2020 et 2060 cm^{-1} correspondants à des carbonyles terminaux. La bande d'absorption à 2140 cm^{-1} est attribuable à la fonction C=N. Le spectre I.R du composé 2b montre quatre bandes d'absorption à 1950, 1960, 1990 et 2020 cm^{-1} caractéristiques de carbonyles terminaux liés à un centre métallique et deux bandes d'absorption à 2100 et 2140 cm^{-1} sont attribuables à la fonction C=N. Par rapport au complexe 2, le déplacement des bandes des carbonyles vers les faibles fréquences confirme la présence de ligands plus donneurs que CO.

b) Spectroscopie RMN¹H

Le spectre RMN¹H du complexe **2a** révèle la présence des protons aromatiques qui résonnent sous la forme d'un multiplet centré à 6,8 et 7,3 ppm. Pour **2b**, les protons aromatiques résonnent à 7,1 ppm sous la forme d'un multiplet centré. Les protons des groupes méthyles dans les complexes **2a** et **2b** résonnent à 2,3 et 2,2 ppm respectivement sous la forme d'un singulier. L'intégration indique la présence d'un seul ligand CNPhMe₂ dans le complexe **2a** et deux ligands CNPhMe₂ dans le composé **2b**.

Conclusion

La réaction du fer nonacarbonyle Fe₂(CO)₉ sur le diphenyle dithioester PhC(S)SPh et le dithiol-1,2benzène conduit aux complexes (μ-η²PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** et (μ-(o)SPhS-)Fe₂(CO)₆ **2** respectivement.

A partir d'une réaction de substitution des carbonyles par P(OMe)₃ sous activation thermique dans le complexe **1**, on obtient deux complexes **1a** (μ-PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₄[P(OMe)₃]₂ et **1b**(η²PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)₃]₂. La caractérisation spectroscopique (IR, RMNH¹) montre que le complexe **1a** est bimétallique disubstitué et le complexe **1b** est monométallique disubstitué.

D'autre part, cette réaction catalysée par transfert d'électron conduit au complexe bimétallique monosubstitué **1c** (μ-PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₅[P(OMe)₃].

La réaction de substitution de carbonyles par CNPhMe₂ dans le complexe **2** sous activation thermique mener à deux produits substitués **2a** et **2b**. Ces complexes ont été identifiés par les différentes méthodes d'analyses (IR, RMNH¹), le complexe **2a** est bimétallique monosubstitué et le complexe **2b** est bimétallique disubstitué. On revanche la réaction de substitution par CNPhMe₂ dans le complexe **2** catalysée par transfert d'électron conduit seulement aux complexe monosubstitué **2a**. Ces composés substitués (**1a**, **1b**, **1c**, **2a** et **2b**) présentent des polarités supérieures à celle des complexes de départs **1** et **2**.

Références

- [1] B.J. Petro, A.K. Vannucci, L.T. Lockett, C. Mebi, R. Kottani, N.E. Gruhn, G.S. Nichol, P.A.J. Goodyer, D.H. Evans, R.S. Glass, D.L. Lichtenberger, *J. Mol. Struct.* 890 (2008) 281–288.
- [2] X.-F. Liu, *Polyhedron* 119 (2016) 71–76.
- [3] J. Windhager, R. A. Seidel, U. P. Apfel, H. Görls, G. Linti, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2008) 2023–2041.
- [4] T. B. Rauchfuss, *Acc. Chem. Res.* 48, 7 (2015) 2107–2116.
- [5] X. Yu, C.-H. Tung, W.G. Wang, M.T. Huynh, D.L. Gray, S. Hammes-Schiffer, T.B. Rauchfuss, *Organometallics* 36 (2017) 2245–2253.
- [6] Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. *Science* 282 (1998) 1853-1858.
- [7] H. Mousser, A. Darchen, A. Mousser, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 786–791.
- [8] Y.-C. Shi, H.-R. Cheng, L.-M. Yuan, Q.-K. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E* 67 (2011) 1534.
- [9] H. Mousser, Thèse d'Etat, Mentouri Constantine, 2003.
- [10] A. I. Nekhaev, B. I. Kolobkov, M. T. Tashev, K. B. Dustov, G. G. Aleksandrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* (1989) 1705.
- [11] J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1476-1494.
- [12] G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2681-2699.
- [13] S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2340-2352.
- [14] G. Durgaprasad, S.K. Das. *J. Organomet. Chem.* 717 (2012) 29–40.
- [15] C. Tard, C. J. Pickett. *Chem. Rev.* 109 (2009) 2245.
- [16] N. B. Makouf, H. B. Mousser, A. Darchen, A. Mousser, *J. Organometallics. Chem.* 866 (2018) 35-42.
- [17] M. Le Plouzennec, F. Le Moigne, R. Dabard. *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 355.
- [18] J.S. McKennis, E.P. Kyba, *Organometallic* 2 (1983) 1249–1251.

Chapitre III

**Etudes structurales des complexes
modèles du site actif des
hydrogénases [FeFe]**

Introduction

De nombreux complexes modèles du site actif des hydrogénases FeFe ont ainsi été décrits au cours des dernières années [1-6]. Ces composés, qui incorporent le motif $\{\text{Fe}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}\}$ présent dans l'enzyme, sont actifs en catalyse de production l'hydrogène. La mise en évidence de relations structure-activité a progressivement permis d'améliorer l'efficacité de ces catalyseurs. Pour cela, nous avons élaboré les cristaux des complexes : $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**, $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1a**, $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1b**, $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2** et $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ **2a**, afin de déterminer leur structure cristalline par diffraction des rayons X.

I- Étude structurale du complexe $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**

I-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

Les cristaux du composé **1** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles du type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073$ Å). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo[7]. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (Sir 2002)[8] puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-97[9] intégré dans la suite de programme WinGx [10].

Les atomes autres que les hydrogènes, ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope. L'absorption n'a pas été corrigée.

L'affinement conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré $R_1 = 3,97$ % et pondéré $\omega R_2 = 9,76$ % avec une estimée de la variance de 1,013. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentés dans les tableaux 2 et 3 respectivement.

Les représentations des structures (molécule, maille et packing) ont été réalisées à l'aide des programmes graphiques Ortep III [11] et MERCURY 1.4.1 [12].

Tableau 1: Données cristallographiques du complexe **1**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₀ Fe ₂ O ₆ S ₂
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille	
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	2163.83 (34)
Z	4
d _x	1.60
Coefficient d'absorption (mm)	1.567
F (000)	1048
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexion mesurées	13748
Réflexion indépendantes (R _{int})	7431
θ _{min} - θ _{max} (°)	2.270 - 25.372
h ; k ; l	-11/9 ; -18/18 ; -21/19
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data)	0.0689
R ₁ (obs data)	0.0397
wR ₂	0.0976
S (GooF)	1.013

Tableau 2: Distances interatomiques (Å) dans le complexe **1**

Atomes	Molécule A	Molécule B
Fe(1)- Fe(2)	2.483	2.482
Fe(1)- S(1)	2.267	2.264
Fe(1)- C(1)	1.795	1.798
Fe(2)- S(1)	2.267	2.263
Fe(2)- S(2)	2.258	2.267
Fe(2)- C(4)	1.782	1.796
Fe(1)- S(2)	2.269	2.264
C(1) - O(1)	1.143	1.139
C(4) - O(4)	1.137	1.141
S(1) – C(7)	1.820	1.814
S(2) – C(8)	1.810	1.816
C(7) – C(8)	1.321	1.326
C(7) – C(9)	1.485	1.486
C(10) – C(11)	1.388	1.381

Tableau 3: Principaux angles de valence (°) dans le complexe **1**

Atomes	Molécule A	Molécule B
C(3)-Fe(1)-C(1)	97.5(2)	98.41(19)
C(3)-Fe(1)-S(1)	162.26 (14)	92.57 (17)
S(1)-Fe(1)-Fe(2)	56.80 (3)	79.53 (4)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	66.53 (4)	66.50 (3)
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	147.76 (14)	149.37 (13)
S(1)-Fe(1)-S(2)	79.31 (4)	79.53 (4)
Fe(1)-S(1)-C(7)	100.91 (13)	101.95 (13)
C(8)-C(7)-C(9)	129.5 (3)	129.1 (3)

I-2- Description de la structure du complexe **1**

L'unité asymétrique du complexe **1** est formée par deux molécules similaires **A** et **B** de formule $C_{20}H_{10}Fe_2O_6S_2$ (Fig. 1). L'analyse par diffraction des rayons X révèle que le complexe **1** contient une géométrie papillon Fe_2S_2 dans laquelle les atomes de soufres sont pontés via un fragment $PhC=PhC$ dans une position apicale. Les distance C(7)-C(8) du groupe $PhC=PhC$ sont de 1.321 Å dans la molécule **A** et de 1.326 Å dans **B**, et caractéristiques d'une double liaison C=C. Les cycles des phényles (C9-C14) et (C15-C20) sont planes avec des déviations maximales de (0.004, 0.011 Å) des atomes C(11A), C(14B) et de (0.08, 0.01 Å) des atomes C(11A), C(14B). Chaque atome de fer est hexacoordonné (dans les deux molécules **A** et **B**), 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 déformée comme indiqué dans des modèles similaires [13,14, 15-19]. La distance Fe-Fe dans les molécules **A** et **B** sont 2.483 et 2.482 Å respectivement qui sont relativement plus courtes que ceux trouvés dans les hydrogénases D. desulfuricans[20] et Clostridium pasteurianum[21](2.6 Å). Les valeurs moyennes des liaisons Fe-S, Fe-C dans **A** et **B** sont (2.265, 1.788 Å) et (2.264, 1.786 Å) respectivement, sont comparables aux celles observées dans la littérature [22-33].

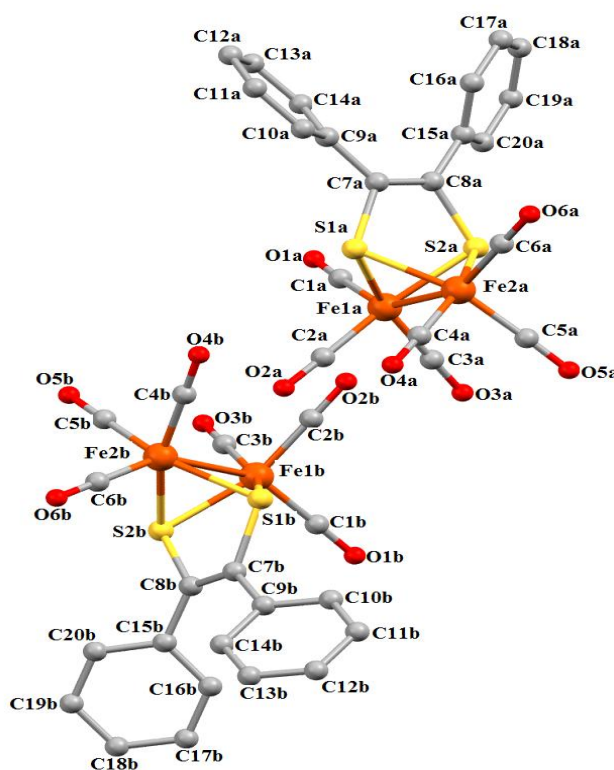


Figure .1: Structure du complexe $(\mu\text{-}\eta^2\text{-PhC(S)=C(S)Ph)Fe}_2\text{(CO)}_6$ **1**

L'empilement cristallin du complexe **1** est formé de couches dimériques des molécules **A** et d'autres couches dimériques des molécules **B**. Ces couches s'alternent suivant l'axe c à $c = 0$ et $1/2$ et se développent parallèlement à l'axe b suite à la présence d'un centre d'inversion (Fig. 2).

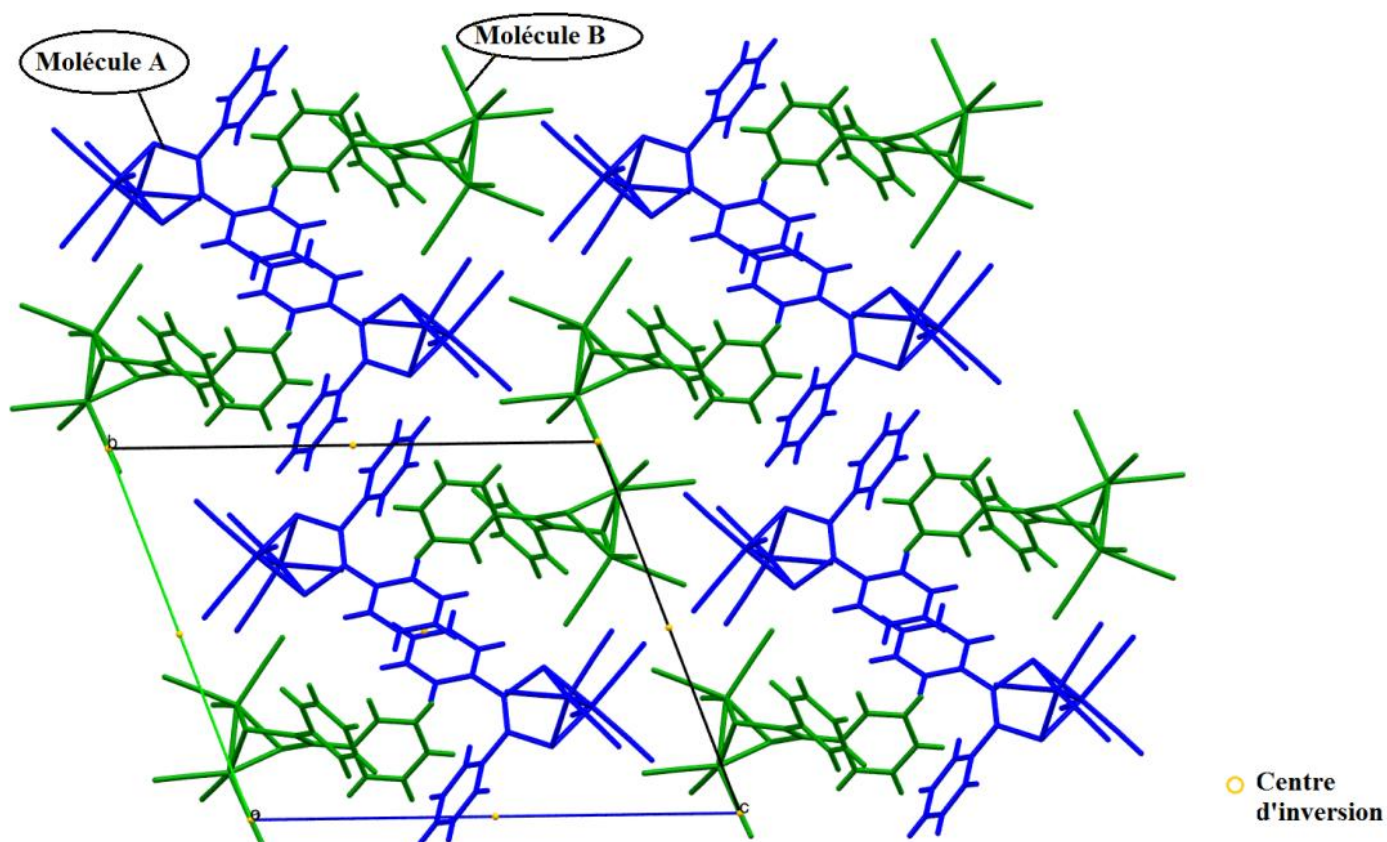


Figure .2: Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c})

I-3- Interactions hydrogène dans le complexe **1**

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par un seul type d'interaction :

➤ Interaction de type hydrogène

Selon Steiner [34] les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories différentes basées sur les distances $D \dots A$, $H \dots A$ et sur les angles $D-H \dots A$ (tableau .4).

Tableau .4: Classification de Steiner

Liaison hydrogène	Forte	Modérée	Faible
A...D (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
A...H (Å)	1.2 -1.5	1.5 -2.2	> 2,2
D-H...A (°)	170-180	> 130	> 90

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé **1** a mis en évidence l'existence de deux liaisons hydrogène faibles de type C-H...O (Tableau.5)

Tableau .5: Liaisons hydrogène du complexe **1**

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C18A-H18A...O1A ⁱ	0.930	2.703	3.460	139.10
C10B-H10B...O2B ⁱⁱ	0.930	2.611	3.537	172.82

Codes de symétrie: (i) 2-x,-y, -1-z; (ii) 3-x,-y,-z.

Ces liaisons assurent la jonction entre les dimères appartenant à la même couche des molécules **A** et **B** via des cycles $R^2_2(20)$ et $R^2_2(16)$ respectivement (Fig. 3).

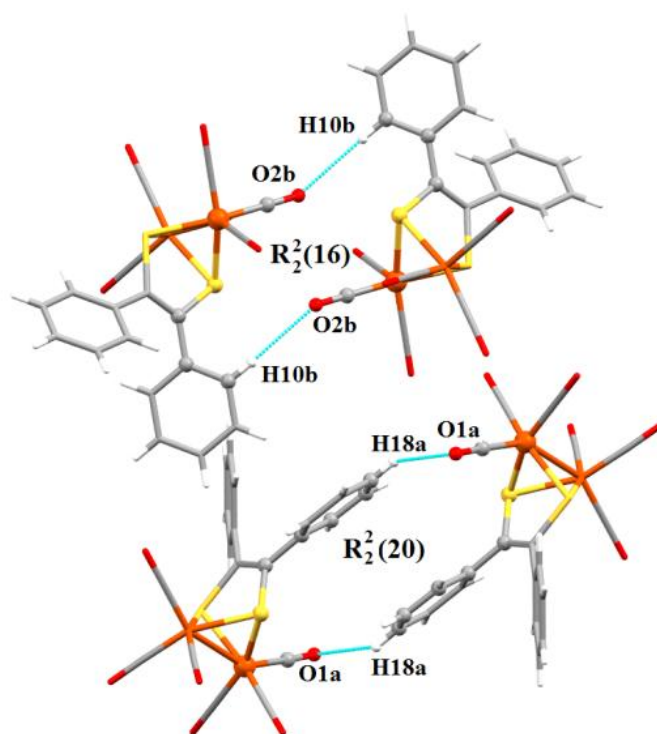


Figure .3: Liaisons hydrogène de type C-H...O

Les cycles $R_2^2(20)$ et $R_2^2(16)$ s'alternent suivant l'axe \vec{c} à $c = 0$ et $1/2$ et se développent parallèlement à l'axe \vec{b} (Fig. 4).

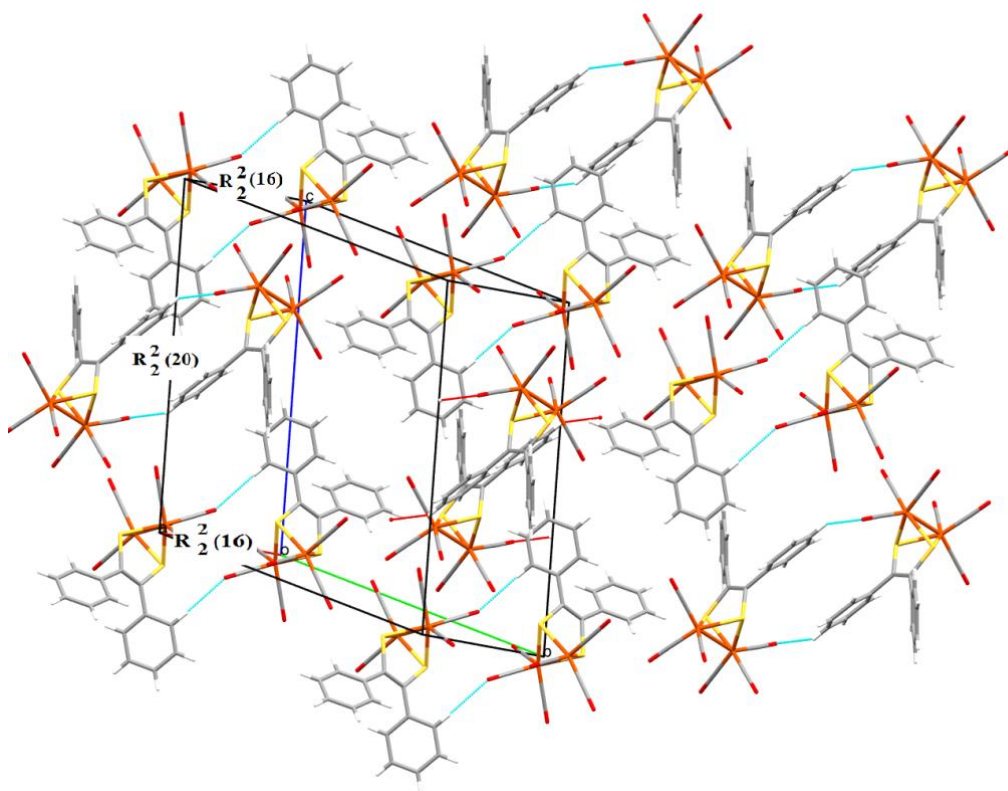


Figure .4: Vue en perspective des liaisons hydrogène dans le complexe **1**

II- Étude structurale du complexe $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1a**

II-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles de type Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure est résolue dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique, avec les paramètres des mailles indiqués dans le tableau 6. La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans le package WinGX [10]. Le programme Sir 92 a été utilisé pour déterminer le modèle structural. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences. L'affinement final du modèle structural a été effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [9], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. L'affinement conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R_1 = 3,44 \%$ et pondéré $\omega R_2 = 4,57 \%$ avec une estimée de la variance de 1.614. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 6. Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 6: Données cristallographiques du complexe **1a**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₈ Fe ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille	
a (Å)	11.7332(6)
b (Å)	14.5531(6)
c (Å)	10.5775(6)
α(°)	103.35(5)
β(°)	101.02(3)
γ(°)	71.20(3)
V	1591.7
Z	2
d _x	1.490
Coefficient d'absorption (mm)	1.191
F (000)	721.9
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexion mesurées	5559
Réflexion indépendantes (R _{int})	2304
θ _{min} - θ _{max} (°)	1 - 25
h ; k ; l	-11/9 ; -18/18 ; -21/19
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data)	0.040
R ₁ (obs data)	0.03446
wR ₂	0.04570
S (GooF)	1.614

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe (μ -PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₄[P(OMe)₃]₂ **1a**

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Fe (1) - Fe (2)	2.4797(1)	S (1)-Fe (1)-S (2)	78.95(1)
Fe (1) - S (1)	2.2821(1)	S (1)-Fe (1)-P (1)	100.11(1)
Fe (1) - S (2)	2.2771(1)	S (2)-Fe (1)-C (1)	89.86(1)
Fe (1) - P (1)	2.1681(1)	S (1)-Fe (1)-C (1)	160.73(1)
Fe (1) - C (1)	1.7545(1)	S (2)-Fe (1)-P (1)	103.77(2)
Fe (1) - C (2)	1.7659(3)	S (1)-C (5)-C (6)	116.14(1)
S (1) - C (5)	1.8179(3)	Fe (1)-S (1)-C (5)	101.98(1)
S (2) - C (6)	1.8219(9)	Fe (1)-S (2)-C (6)	102.61(1)
C (5) - C (6)	1.3273(5)	Fe (2)-Fe (1)-P (1)	150.57(1)
Fe (2) - S (1)	2.2921(1)	Fe (1)-Fe (2)-P (2)	149.98(1)
Fe (2) - S (2)	2.2615(1)	S (1)-Fe (2)-S (2)	79.06(1)
Fe (2) - P (2)	2.1725(1)	S (1)-Fe (2)-P (2)	103.59(2)
Fe (2) - C (3)	1.7643(3)	S (2)-Fe (2)-P (2)	99.31(1)
Fe (2) - C (4)	1.7651(13)	Fe (2)-Fe (1)-S (1)	57.37(1)

II-2- Description de la structure du complexe 1a

Une vue en perspective de la structure du complexe **1a** est donnée dans la figure 5 avec le système de numérotation atomique utilisé dans le texte. Le complexe **1a** est bimétallique et disubstitué, avec un ligand P(OMe)₃ sur chaque centre métallique. Les deux ligands P(OMe)₃ occupent des positions apicales en trans par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2) (Fig. 6), avec des distances Fe1-P1 de 2.1681(1)Å et Fe2-P2 de 2.1725(1)Å et des angles Fe (2)-Fe (1)-P (1) de 150.57(1) (°) et Fe (1)-Fe (2)-P (2) de 149.98(1)(°) et sont comparables aux celles observées dans des complexes des sélénium analogues [35]. 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. La distance Fe-Fe dans le complexe **1a** est 2.4797(1) est en accord avec celle observé dans le complexe [Fe₂(μ -btdt)(CO)₄(P(OEt)₃)₂] et qui est plus courte que ceux trouvés dans le complexe non substitué **1** [36] et dans les hydrogénases D. desulfuricans[20] et Clostridium

pasteurianum[21]. L'examen des longueurs de liaison révèle un allongement de la distance Fe-S de 0.0137 Å par rapport à la distance des liaison Fe-S dans le complexe nom substitué **1**, cette variation est due à l'effet électronique donneur du ligand entrant P(OMe)₃.

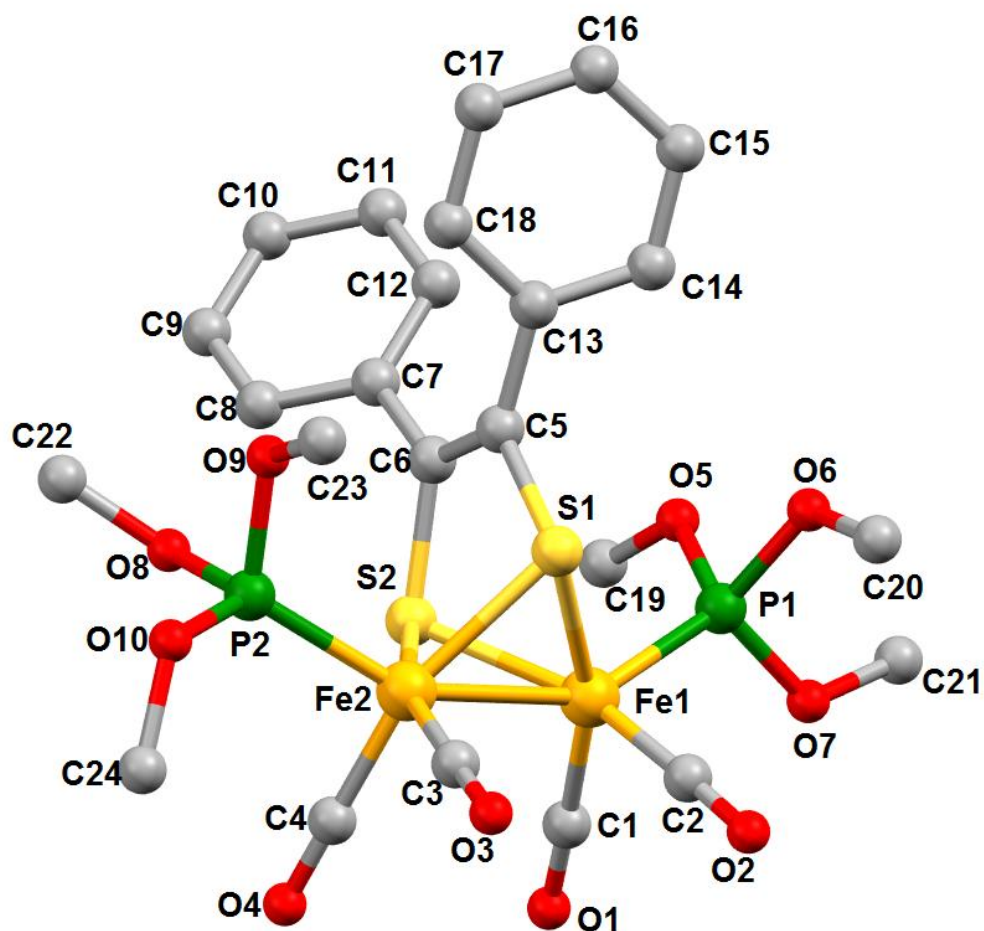


Figure .5: Structure du complexe $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1a**

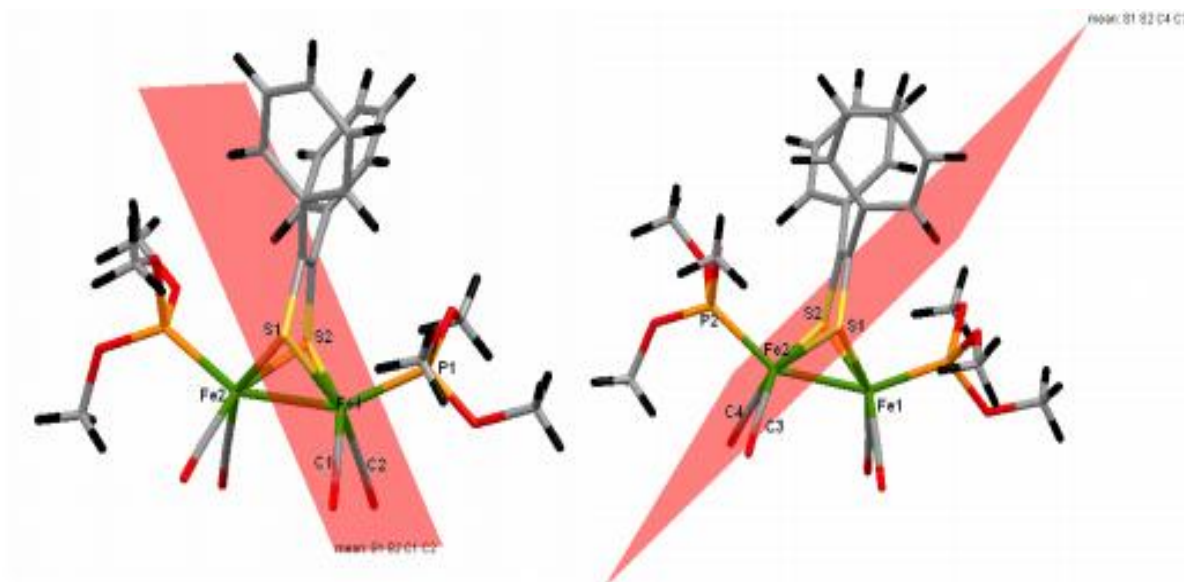


Figure. 6 : Position apicale des deux phosphites.

L'empilement cristallin du complexe **1a** est formé de couches dimériques parallèlement à l'axe \vec{c} . Mais l'arrangement suivant \vec{b} est en zigzag (Fig. 7).

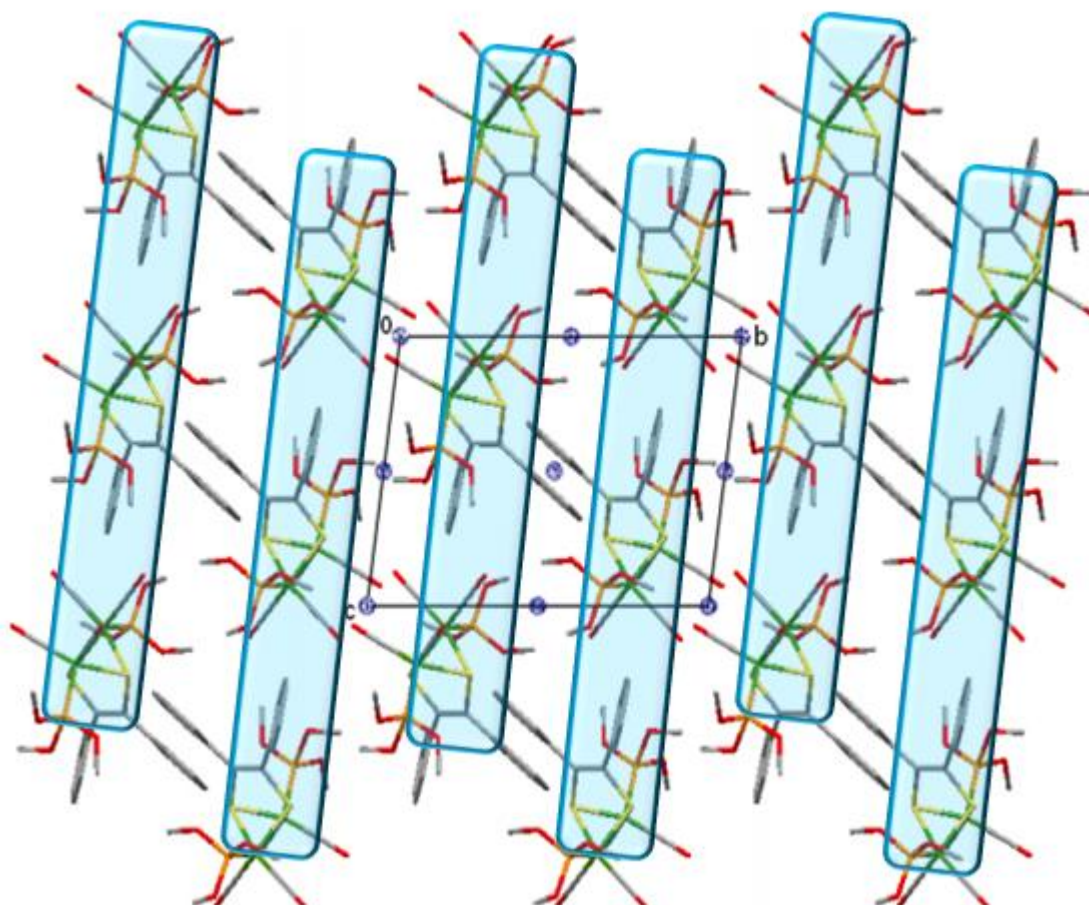


Figure .7: Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c})

La cohésion dans le cristal est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type C-H...O et C-H...S (Tableau 8).

Tableau .8: Liaisons hydrogène du complexe **1a**

D – H...A	D – H	H...A	D ...A	D – H...A
C11 – H4 ...O5 ⁽ⁱ⁾	0.99	2.36	3.261(2)	148
C9 – H2 ...S2 ⁽ⁱⁱ⁾	1	2.99	3.246(6)	176

Codes de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Les liaisons hydrogènes C11 – H4 ...O5 et C9 – H2 ...S2 assurent la jonction entre les molécules via des cycles $R^2_2(18)$ et $R^2_2(12)$ respectivement (Fig. 8).

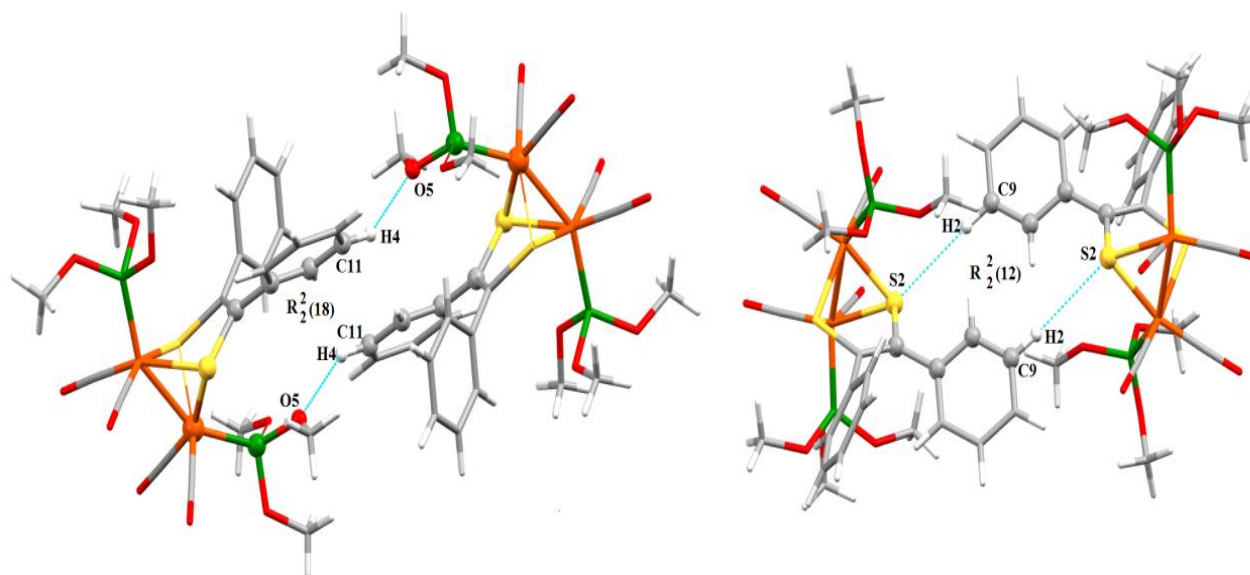


Figure .8: Liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...S

Ces cycles s'alternent selon l'axe \vec{a} pour former des doubles chaînes dimériques (Fig. 9).

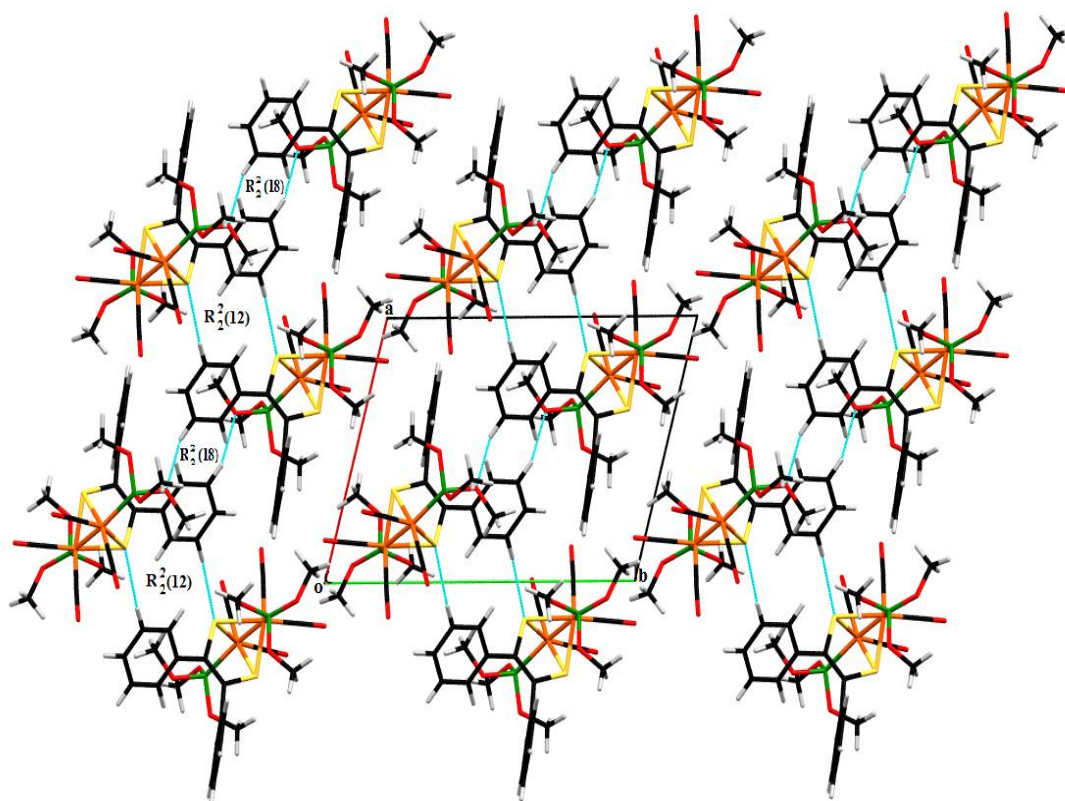


Figure. 9: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé **1a** via les liaisons hydrogène.

III- Étude structurale du complexe $(\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ **1b**

III-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La structure a été résolue dans le groupe d'espace $Pcab$ du système orthorhombique, avec les paramètres des mailles indiqués dans le tableau 9. Les intensités collectées sont corrigées systématiquement du facteur Lorentz polarisation grâce au programme XCAD4 [10]. Sur les 5559 réflexions mesurées, 2304 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 [10]. Nous avons utilisé le programme Sir92 [9] pour déterminer le modèle structural. Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique. L'affinement final du modèle structural effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [9], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de réalisabilités non pondéré $R = 0.0695$ et pondéré $R_w = 0.1762$ avec une estimée de la variance de 1.077 (Tableau 9). Les distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont présentés dans les tableaux 10.

Tableau 9: Données cristallographiques du complexe **1b**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₁ H ₂₈ FeO ₇ P ₂ S ₂
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pcab
Paramètres de maille	
a (Å)	13,0590(5)
b (Å)	14,7910(5)
c (Å)	27,4550(5)
α(°)	90
β(°)	90
γ(°)	90
V	5303,09(29)
Z	8
d _x	1,440
Coefficient d'absorption (mm)	8,84
F (000)	2382.7
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexion mesurées	63108
Réflexion indépendantes (R _{int})	5417
θ _{min} - θ _{max} (°)	1.5 – 26.4
h ; k ; l	-16/16 ; -18/18 ; -32/34
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data)	0.0801
R ₁ (obs data)	0.0695
wR ₂	0.1762
S (GooF)	1.077

Tableau 10 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe **1b**

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Fe (1) - S (1)	2.1932(14)	S (1)-Fe (1)-S (2)	88.10(4)
Fe (1) - S (2)	2.1523(13)	S (1)-Fe (1)-P (1)	89.04(5)
Fe (1) - P (1)	2.1452(14)	S (1)-Fe (1)-P (2)	95.87(5)
Fe (1) - C (7)	1.740(5)	S (2)-Fe (1)-C (7)	87.38(14)
S (1) - C (8)	1.727(4)	S (1)-Fe (1)-C (7)	170.47(15)
S (2) - C (9)	1.736(4)	S (2)-Fe (1)-P (1)	144.05(5)
C (8) - C (9)	1.364(6)	S (1)-C (8)-C (9)	119.1(3)
Fe (1) - P (2)	2.1220(14)	Fe (1)-S (1)-C (8)	106.66(15)
		Fe (1)-S (2)-C (9)	107.95(14)
		P (2)-Fe (1)-P (1)	98.20(5)
		S (2)-Fe (1)-P (2)	117.74(5)
		S (1)-Fe (2)-S (2)	79.06(1)

III-2- Description de la structure du complexe **1b**

Une vue en perspective de la structure du complexe **1b** est donnée dans la figure 10 avec le système de numérotation atomique utilisé dans le texte. En accord avec les données spectroscopiques, ce complexe possède un seul centre métallique Fe auquel sont liés deux ligands P(OMe)₃ en position équatoriales et un carbonyle en position apicale (Fig. 11). Le fer 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 144.05(5) (°), S2-Fe1-P2 de 117.74(5) (°) et P2-Fe1-P1 de 98.20(5) (°) et des distances Fe1-P1 de 2.1452(14) Å et Fe1-P2 de 2.1220(14) Å. Les atomes S1 et C7 constitue l'axe de la bipyramide avec un angle S1-Fe1-C7 de 170.47(15) (°). Les distances fer-phosphore dans le complexe disubstitué **1b** sont comparables aux celles observées dans la littérature [37]. 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 [38]. L'examen de longueur

de liaison dans le complexe **1b** révèle un renforcement de la liaison fer-carbonyle autour de l'atome de fer Fe1 :Fe1-CO = 1.740(5)Å contre 1.777 Å dans le complexe non substitué **1** [36]. 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) [39]. Le groupe [C₆H₅CS]₂ est coordonné à l'atome de fer par deux liaisons Fe-S. Ces distances de 2.1932 (14) Å et 2.1523 (13) Å sont comparables aux ceux observés pour les analogues des soufres[37] et sont plus courtes que celles obtenus dans les complexes **1** [36]et **1a**. Le groupe dithio diphényléthylène est lié au centre métallique par deux liaisons similaires -S-C (Ph) avec une distance moyenne de 1.7315Å plus courte que celles observés dans le complexe non substitué **1** et le complexe bimétallique disubstitué **1a**. Les atomes O₂ et C₂ du groupe P(OMe)₃ sont désordonnés avec un taux d'occupation de 0,70 et 0,60 pour O₂ et C₂ respectivement.

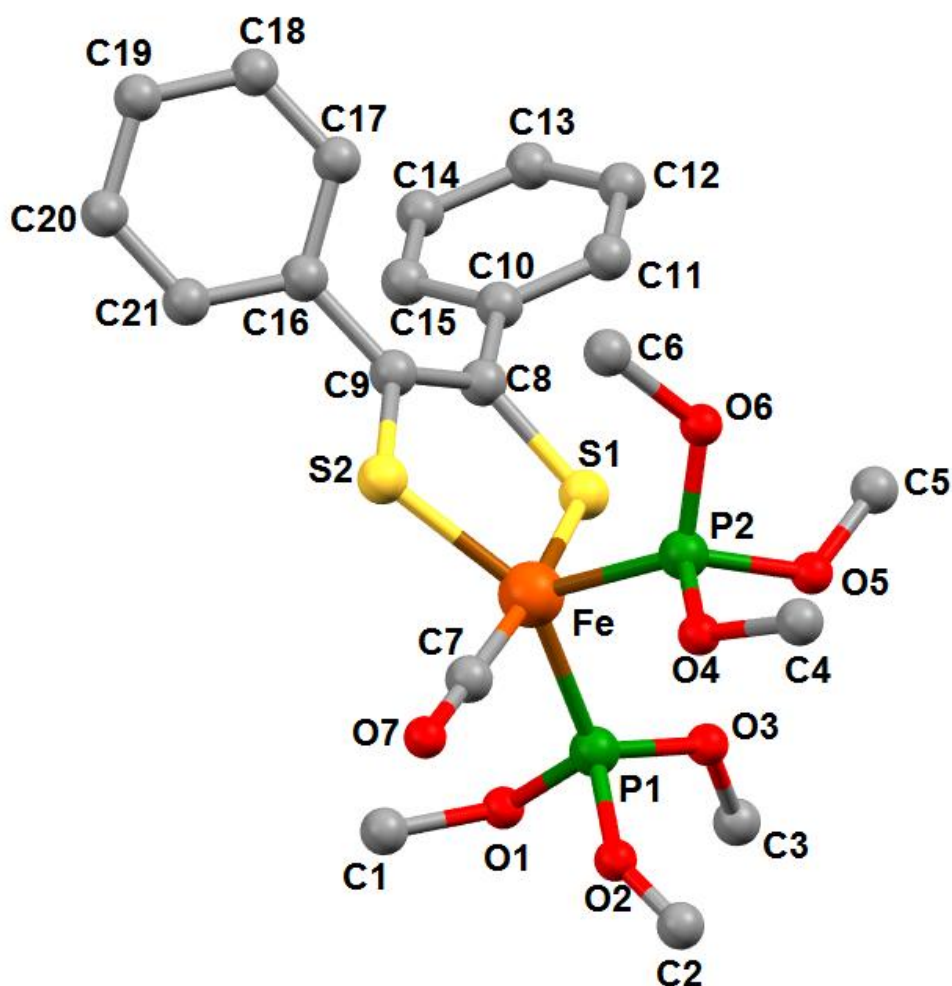


Figure .10: Structure du complexe (η^2 PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)₃]₂ **1b**

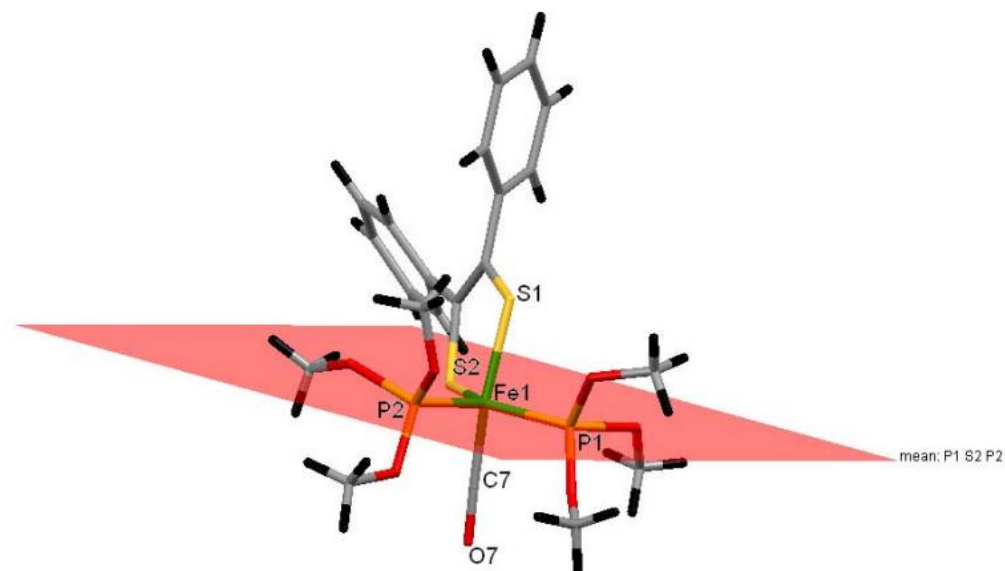


Figure. 11 : Position équatoriale des deux phosphites.

Dans l'empilement moléculaire du complexe **1b**, chaque deux molécule sont interpénétrées et ils forment des couches qui s'enfilent en zigzag le long de l'axe \vec{b} à $c = 0$ et $1/2$ (Fig. 12).

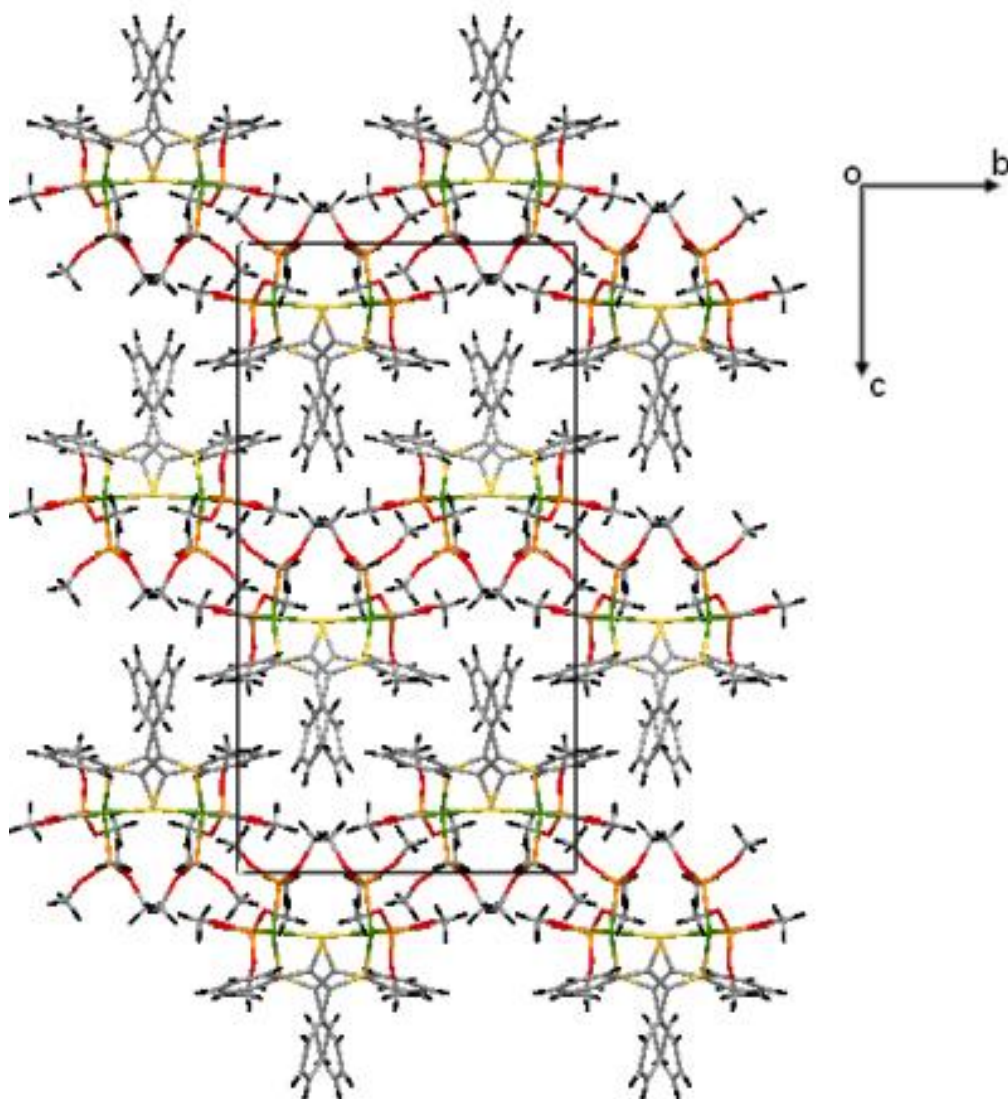


Figure .12: Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c})

La liaison hydrogène de type C-H...O (Tableau 11) assure la jonction entre les dimères appartenant à la même couche, en formant des chaînes infinies selon l'axe \vec{b} (Fig. 13).

Tableau .11: Liaisons hydrogène du complexe **1b**

D – H...A	D – H	H...A	D ...A	D – H...A
C19– H19...O7 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.62	3.993(3)	125

Codes de symétrie: (i) $x, y-1/2, -z+1/2$.

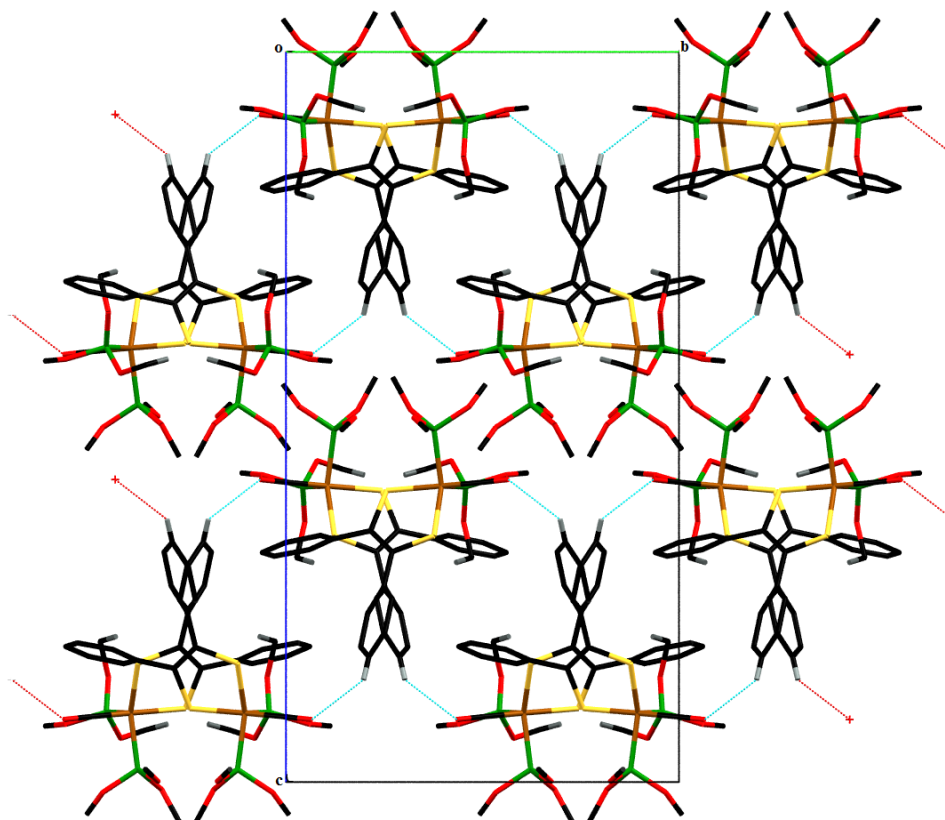


Figure. 13: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé **1b** via les liaisons hydrogène.

IV- Étude structurale du complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2**

IV-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

Les cristaux du composé **1** ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles du type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073$ Å). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo[7]. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (Sir 2002)[8] puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-97[9] intégré dans la suite de programme WinGx[10]. Les atomes autres que les hydrogènes, ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope. L'absorption n'a pas été corrigée. L'affinement conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R_1 = 2,60$ % et pondéré $\omega R_2 = 6,51$ % avec une estimée de la variance de 1,038. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées

sont regroupées dans le tableau 12. Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentés dans les tableaux 13.

Tableau 12: Données cristallographiques du complexe **2**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₁₂ H ₄ Fe ₂ O ₆ S ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Paramètres de maille	
a (Å)	8.363 (6)
b (Å)	15.122 (12)
c (Å)	12.774 (10)
α(°)	90
β(°)	107.56 (2)
γ(°)	90
V	1540 (2)
Z	4
d _x	1.811
Coefficient d'absorption (mm)	2.18
F (000)	832
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexion mesurées	19672
Réflexion indépendantes (R _{int})	4322
θ _{min} - θ _{max} (°)	2.2 – 29.6
h ; k ; l	-11/1 ; -20/21 ; -17/17
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data)	0.029
R ₁ (obs data)	0.026
wR ₂	0.065
S (GooF)	1.038

Tableau 13 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe **2**

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Fe (1) - Fe (2)	2.5033 (12)	S (1)-Fe (1)-S (2)	80.66 (5)
Fe (1) - S (1)	2.2866 (14)	S (2)-Fe (1)-C (10)	155.60 (6)
Fe (1) - S (2)	2.2864 (14)	S (1)-Fe (1)-C (10)	91.23 (8)
Fe (1) - C (10)	1.803 (2)	S (1)-C (2)-C (1)	115.66 (13)
S (1) - C (2)	1.7935 (19)	Fe (1)-S (1)-C (2)	100.65 (8)
S (2) - C (1)	1.798 (2)	Fe (1)-S (2)-C (1)	100.56 (8)
C (1) - C (2)	1.391 (3)	S (1)-Fe (2)-S (2)	80.51 (5)
Fe (2) - S (1)	2.2960 (16)	Fe (2)-Fe (1)-S (1)	57.07 (4)
Fe (2) - S (2)	2.2840 (16)	S (2)-Fe (2)-C (7)	103.70 (6)
Fe (2) - C (7)	1.825 (2)	Fe (2)-S (2)-C (1)	101.83 (6)

IV-2- Description de la structure du complexe **2**

La structure du composé **2** été établie par la diffraction des rayons X. Cette étude a montré que le complexe **2** est un composé binucléaire du fer contient une géométrie papillon Fe_2S_2 dans laquelle les atomes de soufres sont pontés via un groupe phényle dans une position apicale (Fig. 14). Chaque atome de fer est hexacoordonné, 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 déformée comme indiqué dans des modèles similaires [13,14,15-19]. Les atomes (S1, S2, C11 et C12) et (S1, S2, C8 et C9) constituent la base de la pyramide pour Fe1 et Fe2 respectivement. La distance Fe-Fe est de 2.5033 (12) Å dans la gamme des valeurs attendues pour les complexes contenant le squelette Fe_2S_2 . Cette distance est plus courte que ceux trouvés dans les sites actifs des hydrogénases FeFe [20,21]. Les valeurs moyennes des liaisons Fe-S, Fe-C sont (2.2882 et 1.8111 Å) respectivement, sont comparables aux celles observées dans la littérature [22-33].

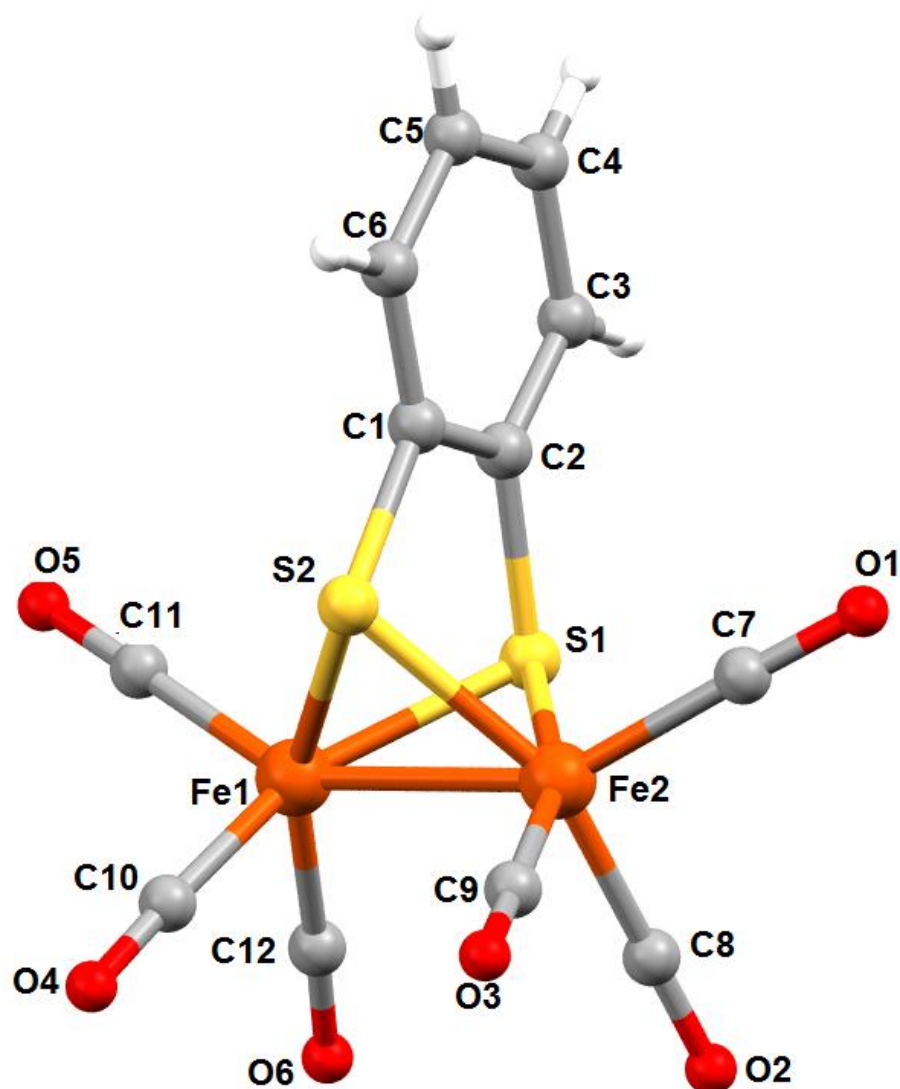


Figure .14: Structure du complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \underline{2}$

La représentation en perspective du contenu de la maille montre la disposition des quatre molécules $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ dans l'espace qui se traduit par les opérations de symétrie relative à l'élément de symétrie du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$.

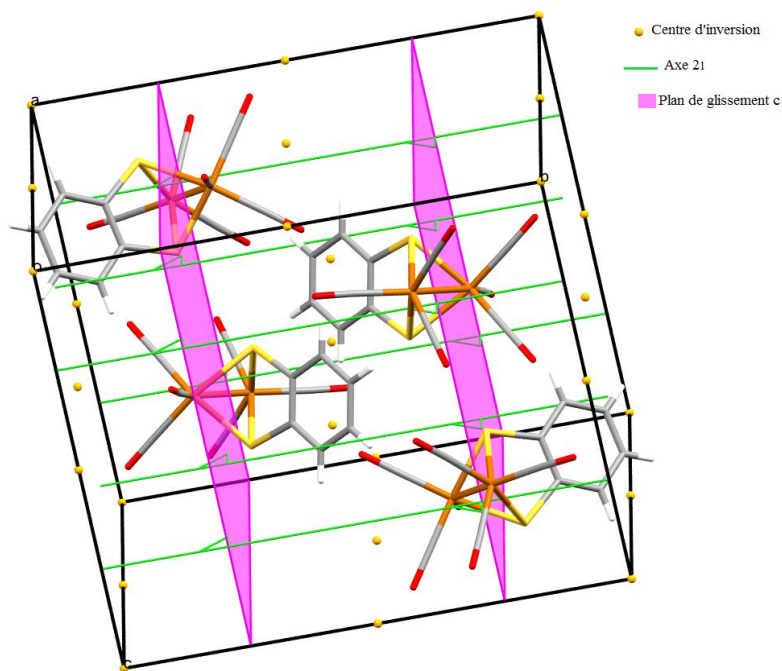


Figure 15: Vue en perspective de la maille du complexe **2** avec les éléments de symétries

L'empilement cristallin de la structure est formé de couches dimériques. Ces couches se développent parallèlement à l'axe \vec{b} à $c = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ (Fig.16).

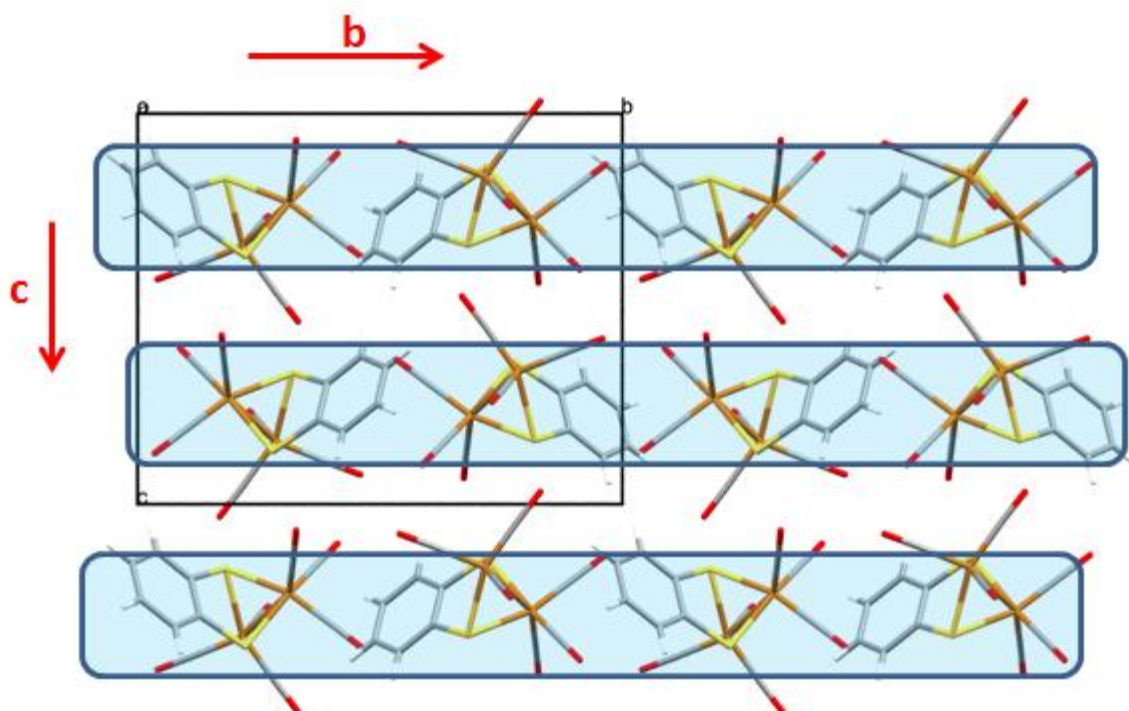


Figure .16: Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

La jonction entre les couches dimériques est assurée par des interactions de Van Der Waals pour former des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de l'axe \vec{c} (Fig. 17).

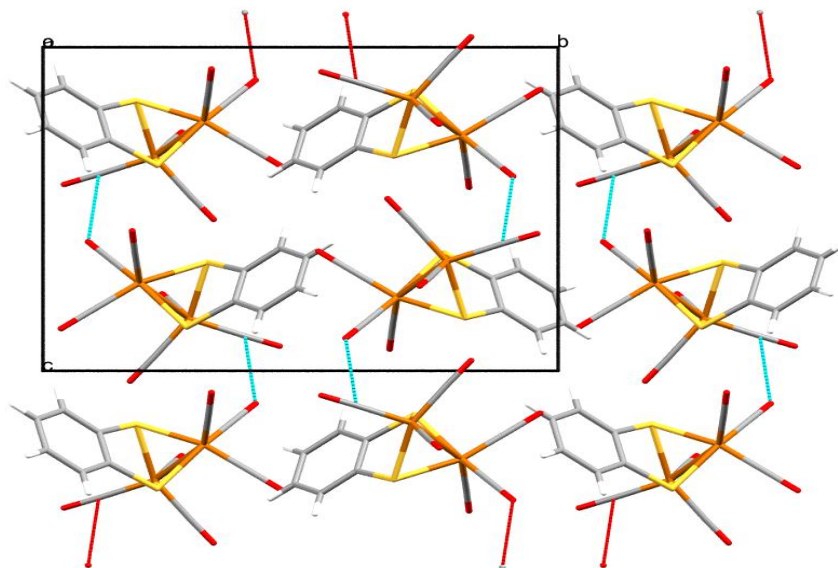


Figure .17: Jonction entre les couches dimériques, vue selon l'axe \vec{a} .

V- Étude structurale du complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ **2a**

V-1- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles de type Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure est résolue dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique, avec les paramètres des mailles indiqués dans le tableau 14. La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans le package WinGX [10]. Le programme Sir 2002 [8] a été utilisé pour déterminer le modèle structural. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences. L'affinement final du modèle structural a été effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [9], en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. L'affinement conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R1 = 4,10 \%$ et pondéré $\omega R2 = 11,45 \%$ avec une estimée de la variance de 1.093. Les données

cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupées dans le tableau 14. Les distances interatomiques et les angles de valences sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 14: Données cristallographiques du complexe **2a**

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₃ Fe ₂ NO ₅ S ₂
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille	
a (Å)	21.5736 (8)
b (Å)	6.9366 (2)
c (Å)	29.8516 (10)
α(°)	90
β(°)	101.496 (1)
γ(°)	90
V	4377.6 (3)
Z	8
d _x	1.588
Coefficient d'absorption (mm)	1.55
F (000)	2112
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Température (K)	293
Réflexion mesurées	30604
Réflexion indépendantes (R _{int})	4928
θ _{min} - θ _{max} (°)	1.9 – 27.3
h ; k ; l	-27/27 ; -8/8 ; -38/36
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data)	0.041
R ₁ (obs data)	0.022
wR ₂	0.115
S (GooF)	1.093

Tableau 15 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe **2a**

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Fe (1) - Fe (2)	2.4737 (6)	S (1)-Fe (1)-S (2)	80.66 (5)
Fe (1) - S (1)	2.2738 (9)	S (2)-Fe (1)-C (10)	155.60 (6)
Fe (1) - S (2)	2.2834 (8)	S (1)-Fe (1)-C (10)	91.23 (8)
Fe (1) - C (10)	1.783 (3)	S (1)-C (2)-C (1)	115.66 (13)
S (1) - C (2)	1.783 (3)	Fe (1)-S (1)-C (2)	100.65 (8)
S (2) - C (1)	1.784 (3)	Fe (1)-S (2)-C (1)	100.56 (8)
C (1) - C (2)	1.383 (5)	S (1)-Fe (2)-S (2)	80.51 (5)
Fe (2) - S (1)	2.2724 (9)	Fe (2)-Fe (1)-S (1)	57.07 (4)
Fe (2) - S (2)	2.2815 (9)	S (2)-Fe (2)-C (7)	103.70 (6)
Fe (2) - C (7)	1.782 (5)	Fe (2)-S (2)-C (1)	101.83 (6)
Fe (1) - N (1)	1.884 (3)	Fe (2)-Fe (1)-N (1)	148.91 (9)
N (1) - C (11)	1.137 (4)	N (1)-Fe (1)-S (1)	101.11 (9)
C (11) - C (12)	1.389 (4)	N (1)-Fe (1)-C (10)	95.91 (14)
C (12) - C (13)	1.388 (5)	N (1)-C (11)-C (12)	176.1 (3)
C (17) - C (18)	1.497 (6)	C (11)-C (12)-C (13)	117.2 (3)

V-2- Description de la structure du complexe **2a**

Une vue en perspective de la structure du complexe **1a** est donnée dans la figure 18 avec le système de numérotation atomique utilisé dans le texte. Le complexe **2a** est bimétallique et monosubstitué, avec un seul ligand CNPh(Me)₂ sur le centre métallique Fe1. Le ligand CNPh(Me)₂ occupe une position apicale en trans par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2) (Fig. 19), avec une distance Fe1-N1 de 1.884 (3) Å et l'angle Fe (2)-Fe (1)-N (1) de 148.91 (9) (°). Ce dernier est relativement linéaire un angle N(1)-C(11)-C(12) de 176.1 ° et est comparable à celui des carbonyles axiaux liés à Fe(1) dans le complexe non substitué **2**. La distance Fe-Fe dans le complexe **2a** est 2.4737 (6) est plus courte que ce trouvé dans le complexe non substitué **2**. Les centres métalliques sont liés par deux ponts symétriques

soufrés. La valeur moyenne de la distance Fe-S est de 2.277 Å est plus courte que cet observé dans le complexe non substitué 2.

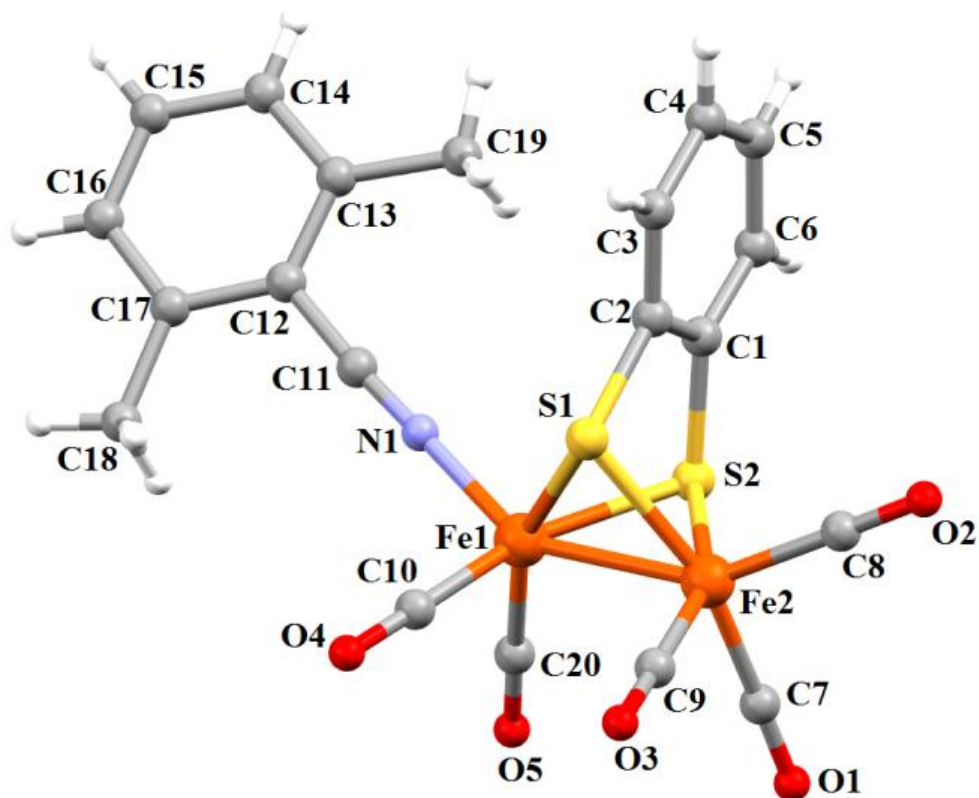


Figure .18: Structure du complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ 2a

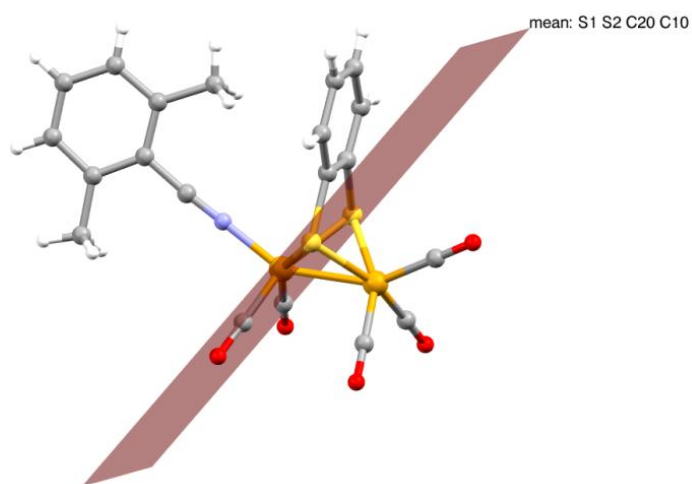


Figure. 19 : Position apicale du ligand $\text{CNPh}(\text{Me})_2$ dans le complexe 2a

L'empilement cristallin de la structure est formé de doubles couches dimériques. Ces couches se développent parallèlement à l'axe \vec{a} à $c=0$ et $\frac{1}{2}$ (Fig.20).

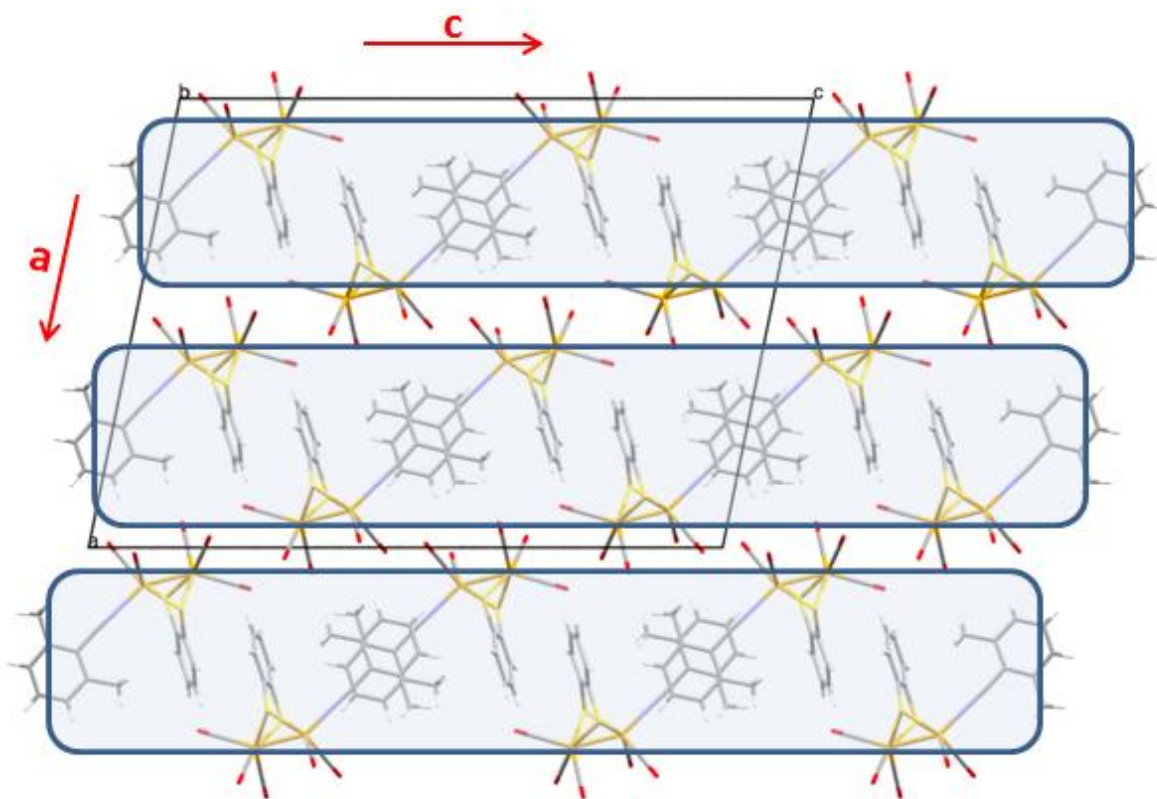


Figure .20: Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) .

La jonction entre les dimères appartenant à la même couche est assurée par la liaison hydrogène de type C-H...O (Tableau 16), en formant des chaînes infinies selon l'axe \vec{a} (Fig. 21).

Tableau .16: Liaisons hydrogène du complexe **2a**

D – H...A	D – H	H...A	D ...A	D – H...A
C19– H11...O3 ⁽ⁱ⁾	0.96	2.53	3.304	138

Codes de symétrie: (i) $-1/2+x, 1/2 +y,z$.

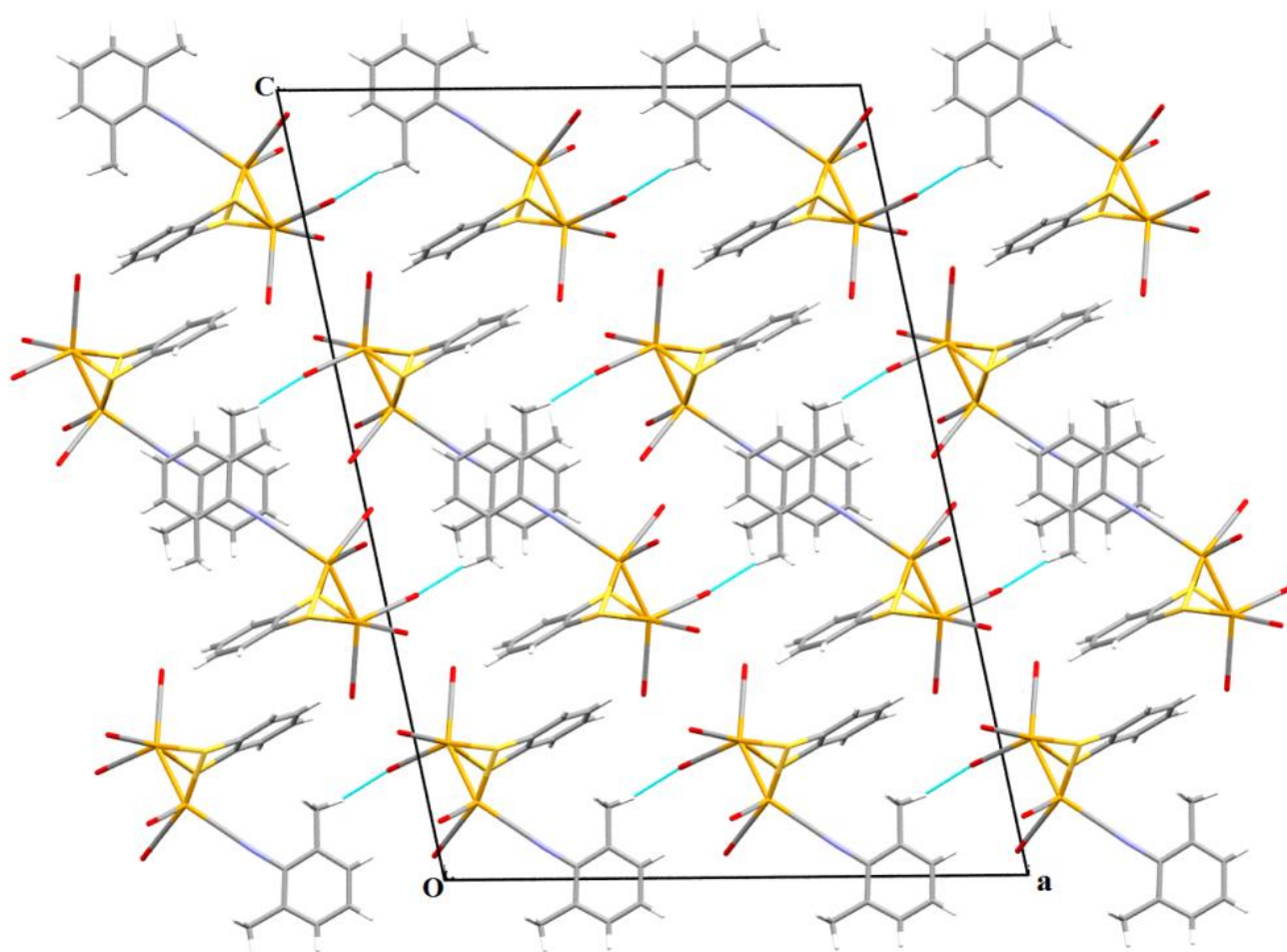


Figure. 21: Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du composé **2a** via les liaisons hydrogène.

Conclusion

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des cinq composés a montré que le complexe $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1** et leur substitué par P(OMe)_3 **1a** $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ cristallisent dans le groupe d'espace P-1, et le composé $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1b** cristallise dans le groupe d'espace Pcab, alors que le complexe $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2** et leur substitué par $(\text{Me})_2\text{PhNC}$ **2a** $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ cristallisent dans les groupes d'espace P21/c et C2/c respectivement.

Le complexe **1** est formé par deux molécules similaires **A** et **B** de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$. Ce composé contient une géométrie papillon Fe_2S_2 dans laquelle les atomes de soufres sont pontés via un fragment PhC=PhC dans une position apicale. Chaque atome de fer est hexacoordonné (dans les deux molécules **A** et **B**), sont entourés par 3 carbonyles associés ainsi que les deux atomes de soufres S(1) et S(2).

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

Le complexe **1b** est monométallique, disubstitué avec deux phosphites occupent une position équatoriales et un carbonyle en position apicale.

Le complexe **2** est un composé binucléaire du fer contient une géométrie papillon Fe_2S_2 dans laquelle les atomes de soufres sont pontés via un groupe phényle dans une position apicale. Chaque atome de fer est hexacoordonné, sont entourés par 3 carbonyles associés ainsi que les deux atomes de soufres S(1) et S(2) .

Le complexe **2a** est bimétallique et monosubstitué, avec un seul ligand CNPh(Me)_2 sur le centre métallique Fe1 . Le ligand CNPh(Me)_2 occupe une position apicale en trans par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2) .

Les complexes binucléaires **1**, **1a**, **2** et **2a** contient une géométrie papillon Fe_2S_2 similaire à ceux observés dans le site actif des hydrogénases FeFe [20,21] avec une distance Fe-Fe plus courte. L'étude structurale de ces complexes montre qu'ils sont des modèles structurales des hydrogénases FeFe .

Références

- [1] M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, J. J. Smee, *Coord. Chem. Rev.* 206 (2000) 533-561.
- [2] X. M. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1641-1652.
- [3] J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1664-1676.
- [4] S. Jiang, J. H. Liu, Y. Shi, Z. Wang, B. Akermark, L. C. Sun, *Dalton Trans.* (2007) 896-902.
- [5] G. A. N. Felton, A. K. Vannucci, J. Z. Chen, L. T. Lockett, N. Okumura, B. J. Petro, U. I. Zakai, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12521-12530.
- [6] B. E. Barton, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16834-16835.
- [7] Z. Otwinowski, W. Minor, in: C.W. Carter, R.M. Sweet (Eds.), *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, vol. 276, Academic Press, New York (1997) 307-326.
- [8] M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1103.
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32(1999) 837-838.
- [11] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30(1997) 565.
- [12] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler & Van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 453-457.
- [13] F. Gloaguen, J.D. Lawrence, M. Schmidt, S.R. Wilson, T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12518-12527.
- [14] J.F. Capon, S.E. Hassnaoui, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Organometallics* 24 (2005) 2020-2022.
- [15] A.L. Cloirec, S.P. Best, S. Borg, S.C. Davies, D.J. Evans, D.L. Hughes, C.J. Pickett, *Chem. Commun.* (1999) 2285-2286.
- [16] E.J. Lyon, I.P. Georgakaki, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3178-3180.
- [17] X. Zhao, I.P. Georgakaki, M.L. Miller, J.C. Yarbrough, M.Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9710-9711.
- [18] J.L. Nehring, D.M. Heinekey, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 4288e4292.
- [19] J.D. Lawrence, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6193-6195.

- [20] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C.E. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Structure* 7 (1999) 13-23.
- [21] J.W. Peters, W.N. Lanzilotta, B.J. Lemon, L.C. Seefeldt, *Science* 282 (1998)1853-1858.
- [22] E.J. Lyon, I.P. Georgakaki, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3178–3180.
- [23] M.G.I. Galinato, C.M. Whaley, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3201–3215.
- [24] H. Li, T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 726–727.
- [55] L. Schwartz, G. Eilers, L. Eriksson, A. Gogoll, R. Lomoth, S. Ott, *Chem. Commun.* (2006) 520–522.
- [26] Y. Si, C. Ma, M. Hu, H. Chen, C. Chen, Q. Liu, *New J. Chem.* 31 (2007) 1448–1454.
- [27] S. Ott, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, R. Lomoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1006–1009.
- [28] T. Liu, M. Wang, Z. Shi, H. Cui, W. Dong, J. Chen, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 4474–4479.
- [29] J. Hou, X. Peng, J. Liu, Y. Gao, X. Zhao, S. Gao, K. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4679–4686.
- [30] W.-G. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Dalton Trans.* (2009) 2712–2720.
- [31] S. Jiang, J. Liu, Y. Shi, Z. Wang, B. Åkermark, L. Sun, *Polyhedron* 26 (2007) 1499–1504.
- [32] P. Li, M. Wang, J. Pan, L. Chen, N. Wang, L. Sun, *J. Inorg. Biochem.* 102 (2008)952–959.
- [33] F. Xu, C. Tard, X. Wang, S.K. Ibrahim, D.L. Hughes, W. Zhong, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, C.J. Pickett, *Chem. Commun.* (2008) 606–608.
- [34] Steiner. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002) 41-48.
- [35] M.K. Harb, J. Windhager, A. Daraosheh, H. Görls, L.T. Lockett, N. Okumura, D.H. Evans, R.S. Glass, D.L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand. *Eur. J. Inorg. Chem* (2009) 3414–3420.
- [36] H. Mousser, A. Darchen, A. Mousser. *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 786–791.
- [37] A. Orthaber, M. Karnahl, S. Tschierlei, D. Streich, M. Stein, S. Ott. *Dalton Trans.* 43 (2014) 4537–4549.
- [38] E.A. Laifa, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2003.
- [39] E. K.Lhadi, C. Mahe, H. Patin, A. Darchen, *J. Organomet. Chem.* 246, 2 (1983) C61–C64.

Chapitre IV

Comparaison des caractéristiques géométriques et électroniques des complexes synthétisés

Introduction

Les complexes décrits dans le chapitre II ont été caractérisés par électrochimie [1-3]. Cette caractérisation est importante car elle permet de comparer les caractéristiques électroniques des composés synthétisés, susceptibles d'être des modèles structuraux du site actif d'hydrogénase Fe-Fe, comme décrit dans le chapitre 3 et les caractéristiques électroniques des modèles structuraux et fonctionnels d'hydrogénase.

Dans ce chapitre, une comparaison des données spectroscopiques (IR), géométriques (DRX) et électrochimiques (VC) du complexe **1** et de ses complexes substitués par P(OMe)_3 avec le complexe **2**, modèle fonctionnel d'hydrogénase [4,5], du complexe **3**, modèle structural [6] et les complexes **3a** et **3b** modèles fonctionnels [7] (Schéma 1) a été effectuée.

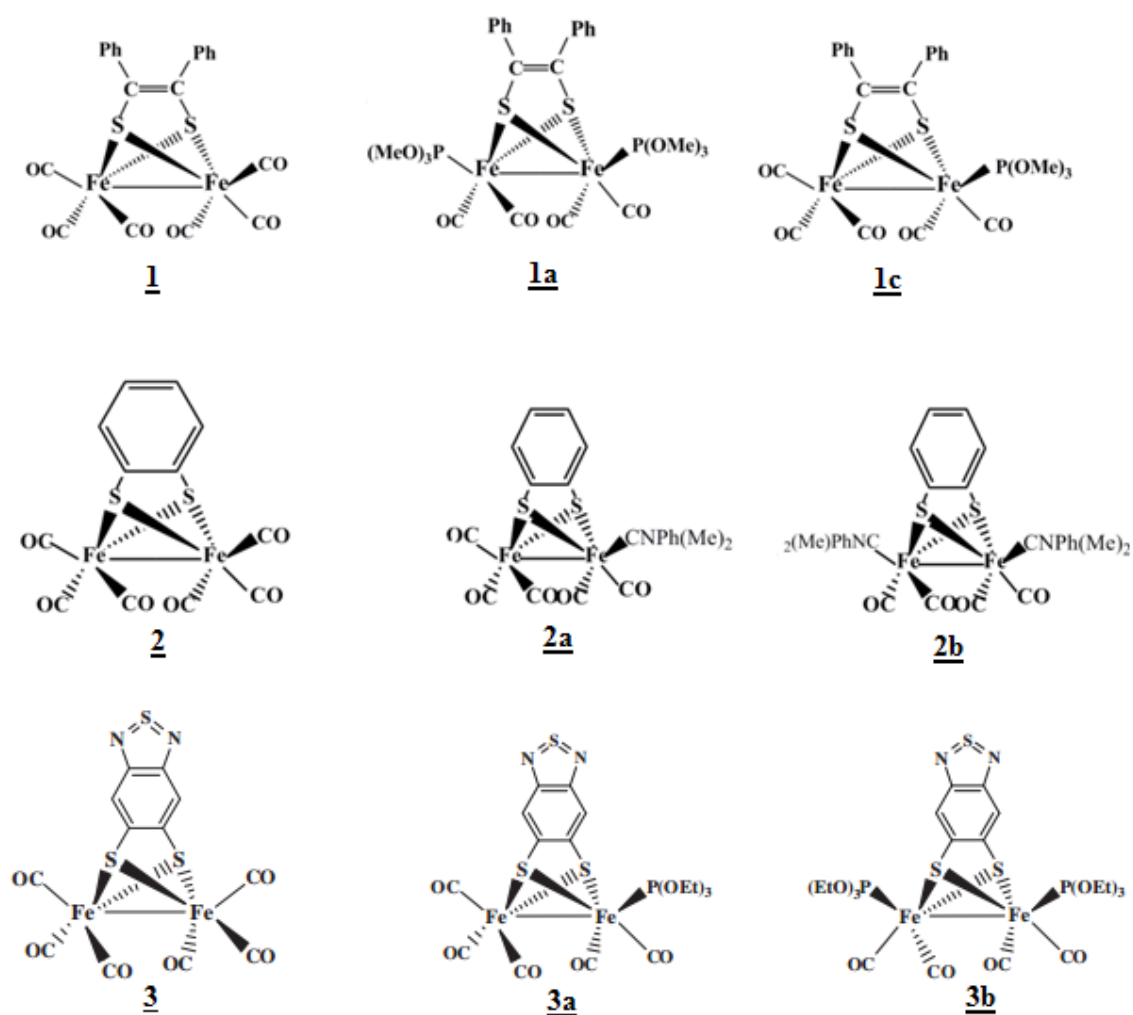


Schéma 1

I- Comparaison des caractéristiques spectroscopiques, géométriques et électrochimiques des complexes binucléaires du fer hexacarbonyle 1, 2 et 3

Les fréquences des bandes $\nu_{C=O}$ peuvent être considérées comme des indicateurs utiles pour étudier la variation de la densité électronique au niveau du noyau $2Fe_2S$ en fonction de la nature du ligand pontant. La comparaison des données spectroscopiques (IR) des trois complexes 1, 2 et 3, montre que le ligand benzène dithiolate est plus électro-attracteur que le ligand dithiole-1,2 diphényle-1,2 éthylène et le benzothiadiazol dithiol (Tableau 1). En effet, les bandes CO sont observées entre 2010 et 2090 cm^{-1} dans le cas du complexe 2 et entre 1950 et 2080 cm^{-1} dans le cas des complexes 1 et 3.

Tableau 1 : Données IR, DRX et électrochimiques des complexes 1, 2 et 3.

Complexe	Géométrie de la coordination des atomes de Fe	Longueur de liaison Fe-Fe (Å)	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	$E_{1/2}$ (VECS)	Nombre d'électrons
$(\mu-\eta^2PhC(S)=C(S)Ph)Fe_2(CO)_6$ <u>1</u>	pyramide à base carrée déformée	2.48	2000-2080	-0.83	2
$(\mu-(o)SPhS-)Fe_2(CO)_6$ <u>2</u>	pyramide à base carrée déformée	2.50	2010-2090	-0.81	2
$(\mu-btdt)Fe_2(CO)_6$ <u>3</u>	pyramide à base carrée déformée	2.49	1950-2080	-1.25	2

Dans les trois structures 1, 2 et 3 (Figure 1), les atomes de fer adoptent une géométrie pyramidale à base carrée déformée. Les longueurs des liaisons Fe-Fe dans les complexes 1, 2 et 3 sont de 2.48, 2.50 et 2.49 Å, respectivement (Tableau 1). La comparaison de ces valeurs montre que le caractère électro attracteur du ligand pontant est sans effet significatif sur la longueur de la liaison Fe-Fe.

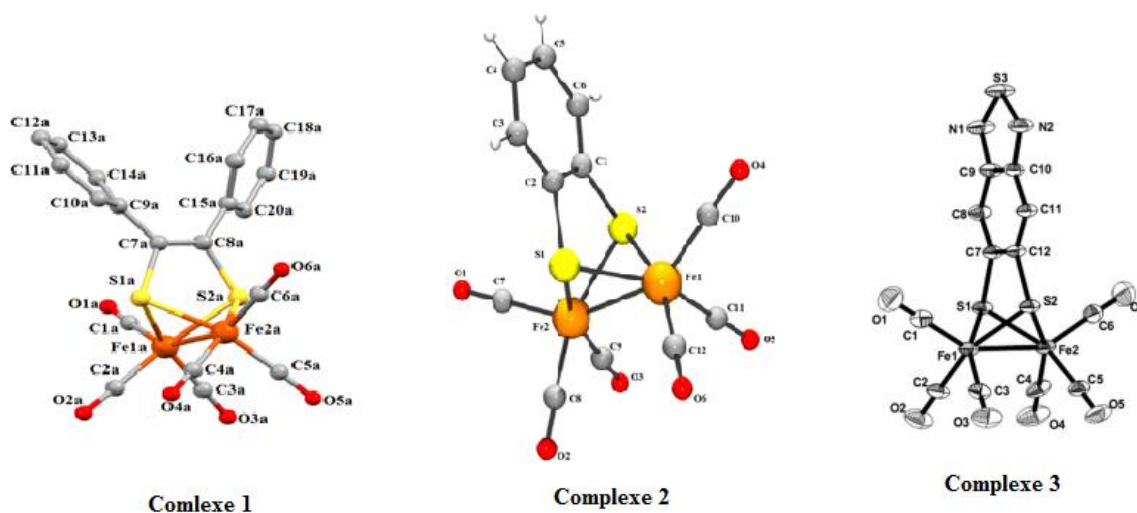


Figure 1 : Structures des complexes 1, 2 et 3.

Les complexes 1 et 2 se réduisent en une seule étape réversible à $E_{1/2} = -0.83$ VECS (Figure 2) et à $E_{1/2} = -0.81$ VECS (Figure 2), respectivement [1]. Cette réduction consomme deux électrons.

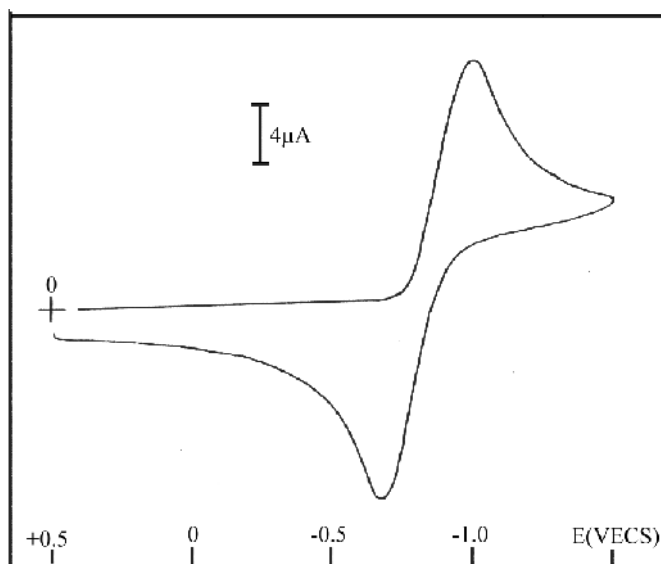


Figure 2 : Réduction du complexes 1 ($\text{PhC(S)=C(S)PhFe}_2(\text{CO})_6$) (2×10^{-3} M). Milieu CH_2Cl_2 , $\text{nBu}_4 \text{N}^+ \text{BF}_4^-$ 0,1M. Electrode: Platine. Vitesse de balayage des potentiels 0,5V/s. Sous atmosphère d'azote.

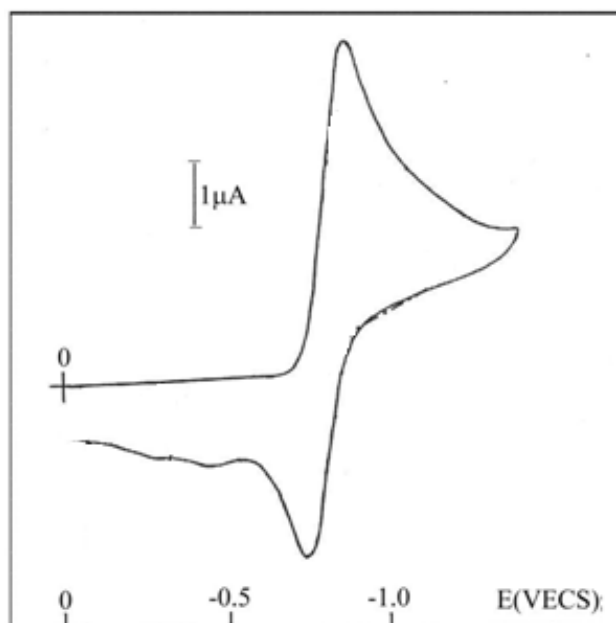


Figure 3: Réduction du complexe **2** [μ -(o)SC₆H₄S-]Fe₂(CO)₆ (2×10^{-3} M). Milieu: DMF, nBu₄N⁺BF₄⁻ 0,1M. Electrode: Electrode: platine. Vitesse de balayage des potentiels 0,2V/s. Sous atmosphère d'azote.

Les comportements électrochimiques de ces deux complexes sont similaires. Le complexe **2** est un modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe [4,5]. Le complexe **1** est susceptible d'être un modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe. Des enregistrements de voltammogrammes de ce complexe en présence de l'acide p-toluènesulfonique confirmeraient ou non cette hypothèse.

II- Comparaison des caractéristiques spectroscopiques, géométriques et électrochimiques des complexes binucléaires substitués du fer carbonyle

Dans le cas des complexes substitués, la variation de la densité électronique au niveau du noyau 2Fe2S est influencée par le caractère électro-donneur de ligands plus donneurs que CO. En effet, la présence des ligands P(OMe)₃, P(OEt)₃ et (Me)₂PhNC, dans les complexes **1a**, **1c**, **2a**, **2b**, **3a** et **3b**, affecte les valeurs des bandes $\nu_{C=O}$, observées pour ces complexes. En effet, dans les complexes monosubstitués **1c**, **2a** et **3a** les bandes de vibrations des carbonyles sont décalées, dans la région de 2060-1940 cm d'environ 30 cm⁻¹, vers les faibles fréquences par rapport à celles observées dans le cas des complexes non substitués **1**, **2** et **3**, respectivement (Tableau 2). En outre, dans les complexes **1a**, **2b** et **3b**, la di-substitution augmente la densité

électronique sur les centres métalliques, induisant un décalage supplémentaire des bandes CO, d'environ 70 cm^{-1} par rapport aux complexes hexacarbonyles **1**, **2** et **3**, respectivement (Tableau 2).

Tableau 2 : Données IR, DRX et électrochimiques des complexes substitués **1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, **3a** et **3b**.

Complexe	Géométrie de la coordination des atomes de Fe	Longueur de liaison Fe-Fe (Å)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$E_{1/2}$ (VECS)	Nombre d'électrons
$(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ 1a	pyramide à base carrée déformée	2.48	1920-2020	-1,5	2
$(\eta^2\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ 1b	bipyramide à base triangulaire	//	1950	-1,25	2
$(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$ 1c	//	//	1950-2060	-1.15	2
$(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ 2a	pyramide à base carrée déformée	2.47	1970-2060	-1.25	2
$(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ 2b	//	//	1960-2030	-1,45	2
$(\mu\text{-btdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OEt)}_3]$ 3a	pyramide à base carrée déformée	2.49	1940-2048	-1.60	2
$(\mu\text{-btdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OEt)}_3]_2$ 3b	pyramide à base carrée déformée	2.48	1926-2004	-1.86	2

Les géométries globales des molécules disubstituées **1a**, **3b** et monosubstituées **2a**, **3a** sont analogues à celles de leurs complexes parents (Figure 4) et les distances Fe – Fe ne sont pas affectées (Tableau 2). Les atomes de fer adoptent la même géométrie pyramide à base carrée déformée.

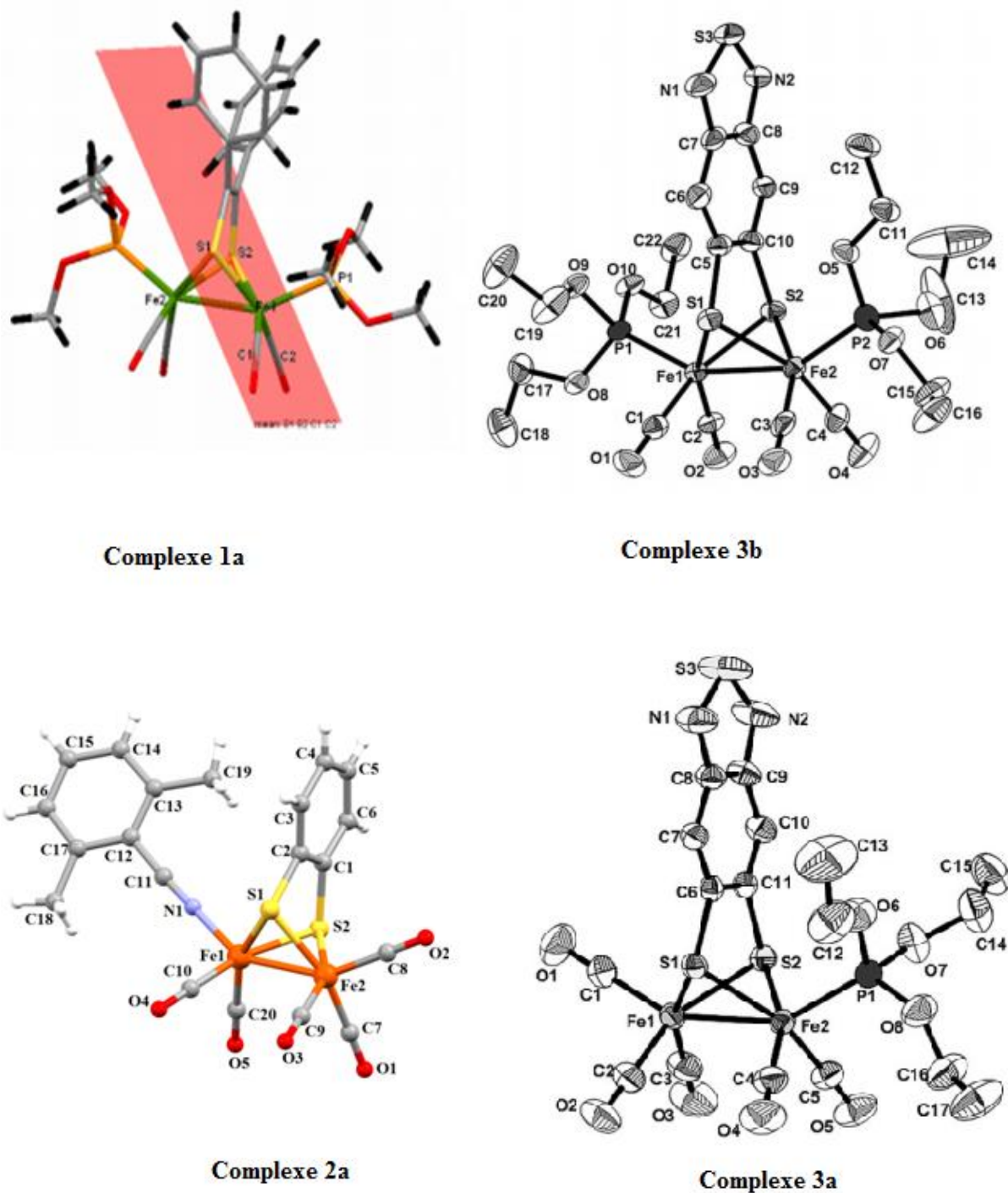


Figure 4 : Structures des complexes substitués

Les complexes monosubstitués **1c** [3], et **3a** [7] montrent également une seule étape de réduction réversible biélectronique à $E_{1/2} = -1.15$ VECS (Figure 5) et à $E_{1/2} = -1.60$ VECS, respectivement.

La réduction des complexes **1c** et **3a** est observée à des potentiel d'environ 300 mV plus négatif, par rapport aux complexes de départ **1** et **3**, respectivement (Tableau 2). Ce décalage

vers des potentiels plus négatifs indique une augmentation de la densité électronique sur le noyau $2\text{Fe}_2\text{S}_2$.

Le comportement voltammétrique du complexe **1c** est similaire à celui du complexe **3a**, modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe [7] et laisse supposer que le complexe **1c** pourrait également être un modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe.

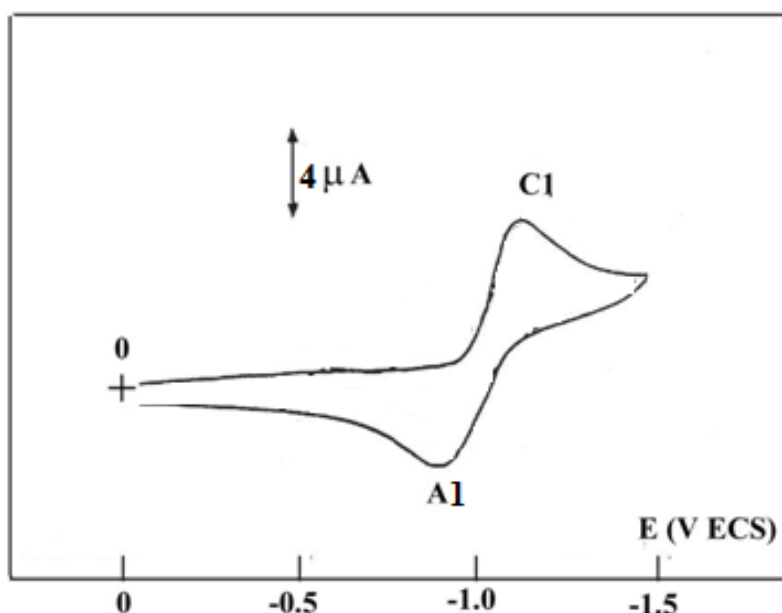


Figure 5: Réduction de **1c** ($\mu\text{-SC(Ph)=C(Ph)S-}$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{P(OMe)}_3$ (2×10^{-3} M). Milieu: CH_2Cl_2 , $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 0,1M. Electrode: platine. Vitesse de balayage des potentiels: 0,2V/s. Sous atmosphère d'azote.

Les complexes disubstitués **1a** [3], et **3b** [7] présentent une seule étape de réduction réversible à deux électrons, observable à $E_{1/2} = -1,5$ VECS (Figure 6) et à $E_{1/2} = -1.86$ VECS, respectivement. La réduction des complexes **1a** et **3b** est observée à des potentiel d'environ 600 mV plus négatif, par rapport aux complexes hexacarbonyles **1** et **3**, respectivement (Tableau 2). Ce décalage vers des potentiels plus négatifs indique une augmentation de la densité électronique sur le noyau Fe_2S_2 et la réduction du site Fe-Fe est rendue plus difficile, contrairement à l'oxydation devenue plus facile [7-11]. Ainsi, le remplacement de deux carbonyles par deux ligands P(OMe)_3 et P(OEt)_3 augmente la densité électronique sur les centres métalliques dans les complexes **1a** et **3b**, respectivement.

Le comportement électrochimique du complexe **1a** est similaire à celui du complexe **3b**, modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe [7]. Selon Dugraprasad *et al.*, le complexe **3** ne

possède pas d'activité catalytique d'hydrogénase [6], mais les complexes substitués par les phosphites **3a** et **3b** catalysent la réduction de l'acide p-toluènesulfonique [7]. Ces observations laissent supposer que le complexe **1a** pourrait être un modèle fonctionnel d'hydrogénase Fe-Fe.

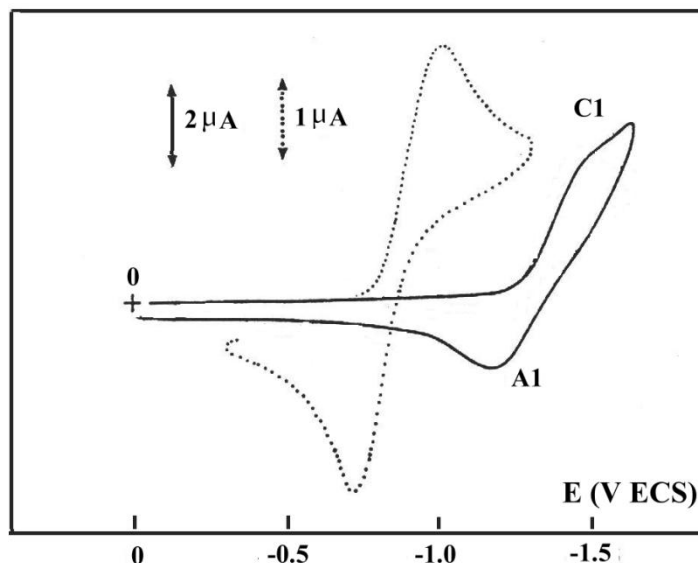


Figure 6: Réduction de **1a** (μ -SC(Ph)=C(Ph)S-)Fe₂(CO)₄[P(OMe)]₂ (2×10^{-3} M). Milieu: CH₂Cl₂-Bu₄N⁺BF₄⁻ 0,1M. Electrode: platine. Vitesse de balayage des potentiels: 0,2V/s.

———— **1a** sous atmosphère d'azote.
 Réduction de **1** sous atmosphère d'azote.

Conclusion

Les études spectroscopiques IR, cristallographiques et électrochimiques montrent que les ligands P(OMe)₃, P(OEt)₃ et (Me)₂PhNC jouent un rôle important sur l'activité catalytique des complexes modèles des hydrogénases Fe-Fe. En effet, les changements des fréquences des vibrations des carbonyles et les déplacements des potentiels de réduction vers des potentiels plus négatifs dans les complexes substitués indiquent une augmentation de la densité électronique sur le noyau Fe₂S₂ et confirment l'augmentation de la basicité du noyau Fe₂S₂ par la substitution des carbonyles par P(OMe)₃ et P(OEt)₃ dans les complexes **1** et **3** respectivement. La substitution de carbonyles, par des ligands plus donneurs [P(OMe)₃ et P(OEt)₃], dans des complexes modèles structuraux devrait conduire à des complexes modèles fonctionnels d'hydrogénase Fe-Fe.

Références

- [1] H. Mousser, Thèse de doctorat d'Etat, Université des Frères Mentouri Constantine, 2003.
- [2] H. Mousser, A. Darchen, A. Mousser, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 786–791.
- [3] N. B. Makouf, H. B. Mousser, A. Darchen, A. Mousser, *J. Organometallics. Chem.* 866 (2018) 35-42.
- [4] J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 47-52.
- [5] G. A. N. Felton, A. K. Vannucci, J. Z. Chen, L. T. Lockett, N. Okumura, B. J. Petro, U. I. Zakai, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12521-12530.
- [6] G. Durgaprasad, S.K. Das, *J. Organomet. Chem.* 706-707 (2012) 37-45.
- [7] G. Durgaprasad, S.K. Das, *J. Organomet. Chem.* 717 (2012) 29-40.
- [8] J.S. McKennis, E.P. Kyba, *Organometallics* 2 (1983) 1249-1251.
- [9] F. Gloaguen, D. Morvan, J.-F. Capon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.* 603 (2007) 15–20.
- [10] P. Li, M. Wang, C. He, G. Li, X. Liu, C. Chen, B. Akermark, L. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 2506.
- [11] S. Roy, T-A. Nguyen, L. Gan, A. K. Jones, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14865-14876.
- [12] Y.-L. Li, Z.-Y. Ma, J. He, M.-Y. Hu, P.-H. Zhao, *J. Organomet. Chem.* 851 (2017) 14-21.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

En guise de conclusion, nous allons essayer de dégager les éléments essentiels de ce travail de thèse et également essayer de présenter les perspectives pour de prochaines études.

Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des complexes organométalliques $(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (R= dithiole-1,2 diphenyle-1,2 éthylène et dithiol-1,2 benzène) et leurs dérivés dans lequel un ou plusieurs ligands carbonyle sont substitués par les ligands $\text{P}(\text{OMe})_3$ et $(\text{Me})_2\text{PhNC}$, au vu de leurs application future dans le domaine en catalyse de production d'hydrogène.

Le travail a abouti aux résultats suivants :

- Deux complexes binucléaires hexacarbonyles :
 - $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2**
- Trois complexes issus de la réaction de substitution de carbonyles par $\text{P}(\text{OMe})_3$ dans le complexe **1**:
 - $(\mu\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ **1a**.
 - $(\eta^2\text{PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ **1b**.
 - $(\mu\text{-PhC}(\text{S})=\text{C}(\text{S})\text{Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **1c**.
- Deux complexes issus de la réaction de substitution de carbonyles par $(\text{Me})_2\text{PhNC}$ dans le complexe **2**:
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ **2a**.
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ **2b**.

Tous les composés ont été caractérisés par les analyses spectroscopiques (RMN¹H, I.R et spectroscopie de masse).

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des cinq composés a montré que le complexe **1** et leur substitué par $\text{P}(\text{OMe})_3$ **1a** cristallisent dans le groupe d'espace P-1, et le composé mononucléaire disubstitué **1b** cristallise dans le groupe d'espace Pcab, alors que le complexe **2** et leur substitué par $(\text{Me})_2\text{PhNC}$ **2a** cristallisent dans les groupes d'espace P21/c et C2/c respectivement.

Le complexe **1** est formé par deux molécules similaires **A** et **B** de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$.

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

Le complexe **1b** est monométallique, disubstitué avec deux phosphites occupent une position équatoriales et un carbonyle en position apicale.

Le complexe **2** est un composé binucléaire du fer contient une géométrie papillon Fe_2S_2 dans laquelle les atomes de soufres sont pontés via un groupe phényle dans une position apicale.

Le complexe **2a** est bimétallique et monosubstitué, avec un seul ligand $CNPh(Me)_2$ sur le centre métallique Fe1. Le ligand $CNPh(Me)_2$ occupe une position apicale en trans par rapport à la liaison Fe(1)-Fe(2).

Les complexes binucléaires **1**, **1a**, **2** et **2a** contient une géométrie papillon Fe_2S_2 similaire à ceux observés dans le site actif des hydrogénases [Fe-Fe] avec une distance Fe-Fe plus courte. L'étude structurale de ces complexes montre qu'ils sont des modèles structuraux des hydrogénases [Fe-Fe].

Vu l'intérêt des modèles fonctionnels des hydrogénases [Fe-Fe] en catalyses, un autre prolongement indispensable du projet est l'étude des propriétés catalytiques des complexes synthétisés.

Annexe : Données Cristallographiques

ANNEXE 1

Complexe ($\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph}$) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1B	1.32073 (6)	0.12720 (4)	-0.00656 (3)	0.04023 (16)
Fe2A	0.73560 (7)	0.31694 (5)	-0.25892 (3)	0.04950 (18)
Fe2B	1.47259 (7)	0.30705 (4)	0.06121 (3)	0.04512 (17)
Fe1A	0.97623 (7)	0.29178 (4)	-0.21864 (3)	0.04864 (17)
S2A	0.80508 (12)	0.18567 (8)	-0.33043 (6)	0.0510 (3)
S1B	1.46376 (11)	0.18894 (8)	0.11743 (6)	0.0447 (2)
S1A	0.96931 (13)	0.39795 (8)	-0.28519 (6)	0.0491 (3)
S2B	1.21600 (11)	0.24302 (8)	0.06072 (6)	0.0436 (2)
O3B	1.1760 (4)	0.1102 (3)	-0.16343 (18)	0.0758 (10)
C2A	0.9129 (5)	0.2026 (4)	-0.1680 (3)	0.0665 (13)
O1A	1.2699 (4)	0.2686 (2)	-0.2641 (2)	0.0797 (10)
O2B	1.5610 (4)	0.0569 (3)	-0.0830 (2)	0.0767 (10)
O1B	1.1192 (4)	-0.0618 (3)	0.0042 (2)	0.0899 (12)
O5B	1.4121 (4)	0.3861 (3)	-0.0638 (2)	0.0874 (11)
C9A	1.0638 (5)	0.3782 (3)	-0.4378 (2)	0.0455 (10)
O6B	1.5610 (5)	0.4870 (3)	0.2065 (2)	0.1040 (13)
C8A	0.8980 (4)	0.2254 (3)	-0.4091 (2)	0.0449 (10)
C7B	1.3202 (5)	0.2021 (3)	0.1846 (2)	0.0432 (9)
C10A	1.0075 (5)	0.3604 (3)	-0.5171 (2)	0.0573 (11)
H10A	0.9113	0.3131	-0.5407	0.069*
O4B	1.7756 (4)	0.3092 (3)	0.0134 (3)	0.1033 (13)
O6A	0.5282 (5)	0.3335 (3)	-0.3793 (2)	0.1030 (13)
C16B	1.0014 (5)	0.3029 (3)	0.1917 (2)	0.0554 (11)
H16B	1.0480	0.3481	0.1663	0.066*
C3B	1.2339 (5)	0.1178 (3)	-0.1021 (2)	0.0505 (10)
C15B	1.0639 (4)	0.2316 (3)	0.1943 (2)	0.0436 (9)

C9B	1.3534 (4)	0.1911 (3)	0.2639 (2)	0.0450 (10)
C17B	0.8703 (5)	0.3088 (4)	0.2261 (3)	0.0693 (13)
H17B	0.8298	0.3578	0.2240	0.083*
C1B	1.1957 (5)	0.0117 (3)	-0.0003 (2)	0.0539 (11)
C14B	1.3463 (5)	0.2623 (3)	0.3356 (2)	0.0564 (11)
H14B	1.3158	0.3155	0.3339	0.068*
C7A	0.9731 (4)	0.3222 (3)	-0.3889 (2)	0.0429 (9)
C15A	0.8872 (5)	0.1426 (3)	-0.4855 (2)	0.0489 (10)
C1A	1.1553 (5)	0.2762 (3)	-0.2455 (3)	0.0551 (11)
C8B	1.2043 (4)	0.2241 (3)	0.1578 (2)	0.0436 (9)
C20B	0.9895 (5)	0.1635 (3)	0.2315 (3)	0.0576 (11)
H20B	1.0285	0.1138	0.2336	0.069*
C14A	1.2065 (5)	0.4485 (3)	-0.4041 (3)	0.0663 (13)
H14A	1.2451	0.4613	-0.3508	0.080*
C6B	1.5275 (6)	0.4176 (4)	0.1496 (3)	0.0638 (12)
C16A	0.7479 (6)	0.0669 (4)	-0.5204 (3)	0.0739 (14)
H16A	0.6599	0.0692	-0.4965	0.089*
C20A	1.0173 (6)	0.1366 (3)	-0.5212 (3)	0.0658 (13)
H20A	1.1119	0.1862	-0.4982	0.079*
C18B	0.7997 (5)	0.2425 (4)	0.2636 (3)	0.0686 (14)
H18B	0.7128	0.2473	0.2877	0.082*
C10B	1.3946 (5)	0.1112 (3)	0.2677 (3)	0.0585 (12)
H10B	1.3988	0.0624	0.2199	0.070*
C19B	0.8573 (5)	0.1703 (4)	0.2652 (3)	0.0710 (14)
H19B	0.8076	0.1244	0.2893	0.085*
C5A	0.7432 (5)	0.4245 (4)	-0.1748 (3)	0.0638 (13)
C11A	1.0952 (7)	0.4137 (4)	-0.5613 (3)	0.0725 (14)
H11A	1.0569	0.4023	-0.6144	0.087*
C6A	0.6080 (6)	0.3264 (4)	-0.3326 (3)	0.0699 (14)
C12A	1.2373 (7)	0.4827 (4)	-0.5275 (3)	0.0809 (16)

H12A	1.2957	0.5173	-0.5578	0.097*
C13B	1.3846 (6)	0.2549 (4)	0.4101 (3)	0.0728 (14)
H13B	1.3836	0.3043	0.4582	0.087*
C11B	1.4296 (7)	0.1030 (4)	0.3417 (3)	0.0811 (16)
H11B	1.4572	0.0490	0.3436	0.097*
C12B	1.4238 (7)	0.1743 (4)	0.4122 (3)	0.0844 (17)
H12B	1.4466	0.1682	0.4619	0.101*
C17A	0.7386 (8)	-0.0115 (4)	-0.5902 (3)	0.098 (2)
H17A	0.6446	-0.0616	-0.6136	0.117*
C2B	1.4667 (5)	0.0835 (3)	-0.0532 (2)	0.0509 (10)
C13A	1.2934 (6)	0.5008 (4)	-0.4495 (3)	0.0868 (18)
H13A	1.3899	0.5480	-0.4265	0.104*
C3A	1.0515 (6)	0.3916 (4)	-0.1239 (3)	0.0724 (14)
C19A	1.0074 (9)	0.0571 (4)	-0.5909 (3)	0.0905 (19)
H19A	1.0954	0.0532	-0.6143	0.109*
C5B	1.4381 (5)	0.3561 (3)	-0.0144 (3)	0.0580 (12)
C4A	0.5992 (5)	0.2363 (4)	-0.2193 (3)	0.0611 (12)
C18A	0.8690 (11)	-0.0152 (4)	-0.6251 (3)	0.104 (2)
H18A	0.8626	-0.0676	-0.6726	0.125*
C4B	1.6588 (5)	0.3095 (3)	0.0328 (3)	0.0635 (13)
O5A	0.7495 (5)	0.4922 (3)	-0.1195 (2)	0.0944 (12)
O4A	0.5151 (4)	0.1829 (3)	-0.1945 (2)	0.0951 (12)
O3A	1.1015 (5)	0.4564 (3)	-0.0637 (2)	0.1125 (15)
O2A	0.8689 (5)	0.1447 (3)	-0.1382 (3)	0.1070 (14)

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1B	0.0406 (3)	0.0426 (3)	0.0379 (3)	0.0124 (3)	0.0070 (2)	0.0158 (2)
Fe2A	0.0508 (4)	0.0591 (4)	0.0449 (3)	0.0217 (3)	0.0168 (3)	0.0222 (3)
Fe2B	0.0434 (3)	0.0436 (4)	0.0450 (3)	0.0089 (3)	0.0075 (3)	0.0163 (3)
Fe1A	0.0509 (4)	0.0553 (4)	0.0426 (3)	0.0196 (3)	0.0131 (3)	0.0185 (3)
S2A	0.0557 (7)	0.0453 (6)	0.0473 (6)	0.0086 (5)	0.0162 (5)	0.0171 (5)
S1B	0.0387 (5)	0.0563 (7)	0.0424 (5)	0.0163 (5)	0.0076 (4)	0.0208 (5)
S1A	0.0588 (7)	0.0424 (6)	0.0416 (5)	0.0132 (5)	0.0160 (5)	0.0115 (5)
S2B	0.0438 (6)	0.0502 (6)	0.0410 (5)	0.0182 (5)	0.0082 (4)	0.0186 (5)
O3B	0.083 (2)	0.100 (3)	0.0511 (18)	0.037 (2)	0.0028 (18)	0.0299 (19)
C2A	0.056 (3)	0.090 (4)	0.067 (3)	0.028 (3)	0.014 (2)	0.039 (3)
O1A	0.061 (2)	0.077 (2)	0.107 (3)	0.0296 (19)	0.031 (2)	0.032 (2)
O2B	0.080 (2)	0.093 (3)	0.082 (2)	0.055 (2)	0.036 (2)	0.035 (2)
O1B	0.062 (2)	0.078 (3)	0.128 (3)	-0.0064 (19)	-0.007 (2)	0.064 (2)
O5B	0.107 (3)	0.085 (3)	0.076 (2)	0.021 (2)	0.006 (2)	0.048 (2)
C9A	0.050 (2)	0.044 (2)	0.040 (2)	0.012 (2)	0.0114 (19)	0.0153 (18)
O6B	0.126 (4)	0.074 (3)	0.076 (3)	0.018 (2)	-0.023 (2)	-0.004 (2)
C8A	0.047 (2)	0.043 (2)	0.039 (2)	0.0102 (19)	0.0115 (18)	0.0120 (18)
C7B	0.046 (2)	0.046 (2)	0.0333 (19)	0.0095 (19)	0.0074 (18)	0.0134 (18)
C10A	0.068 (3)	0.057 (3)	0.048 (2)	0.019 (2)	0.014 (2)	0.020 (2)
O4B	0.066 (3)	0.109 (3)	0.146 (4)	0.030 (2)	0.049 (3)	0.056 (3)
O6A	0.096 (3)	0.153 (4)	0.082 (3)	0.048 (3)	0.007 (2)	0.064 (3)
C16B	0.052 (3)	0.059 (3)	0.060 (3)	0.022 (2)	0.009 (2)	0.025 (2)
C3B	0.056 (3)	0.053 (3)	0.046 (2)	0.021 (2)	0.012 (2)	0.019 (2)
C15B	0.040 (2)	0.046 (2)	0.040 (2)	0.0107 (19)	0.0058 (18)	0.0120 (18)
C9B	0.040 (2)	0.054 (3)	0.043 (2)	0.013 (2)	0.0100 (19)	0.022 (2)
C17B	0.050 (3)	0.083 (4)	0.079 (3)	0.031 (3)	0.017 (3)	0.025 (3)

C1B	0.046 (3)	0.062 (3)	0.054 (3)	0.012 (2)	-0.002 (2)	0.027 (2)
C14B	0.064 (3)	0.058 (3)	0.040 (2)	0.014 (2)	0.002 (2)	0.014 (2)
C7A	0.044 (2)	0.046 (2)	0.038 (2)	0.0126 (19)	0.0091 (18)	0.0146 (18)
C15A	0.068 (3)	0.036 (2)	0.040 (2)	0.016 (2)	0.006 (2)	0.0109 (18)
C1A	0.059 (3)	0.049 (3)	0.059 (3)	0.017 (2)	0.013 (2)	0.021 (2)
C8B	0.041 (2)	0.050 (2)	0.038 (2)	0.0122 (19)	0.0079 (18)	0.0156 (18)
C20B	0.047 (3)	0.059 (3)	0.067 (3)	0.013 (2)	0.013 (2)	0.024 (2)
C14A	0.062 (3)	0.072 (3)	0.052 (3)	0.004 (3)	0.007 (2)	0.022 (2)
C6B	0.065 (3)	0.056 (3)	0.059 (3)	0.012 (3)	-0.003 (2)	0.015 (2)
C16A	0.078 (4)	0.059 (3)	0.062 (3)	0.008 (3)	-0.007 (3)	0.008 (3)
C20A	0.087 (4)	0.058 (3)	0.052 (3)	0.026 (3)	0.024 (3)	0.016 (2)
C18B	0.035 (3)	0.102 (4)	0.066 (3)	0.017 (3)	0.014 (2)	0.030 (3)
C10B	0.065 (3)	0.069 (3)	0.049 (2)	0.026 (2)	0.013 (2)	0.026 (2)
C19B	0.050 (3)	0.093 (4)	0.078 (3)	0.016 (3)	0.019 (3)	0.046 (3)
C5A	0.061 (3)	0.083 (4)	0.055 (3)	0.034 (3)	0.020 (2)	0.024 (3)
C11A	0.103 (4)	0.074 (4)	0.049 (3)	0.031 (3)	0.019 (3)	0.031 (3)
C6A	0.069 (3)	0.095 (4)	0.056 (3)	0.030 (3)	0.016 (3)	0.037 (3)
C12A	0.101 (4)	0.071 (4)	0.081 (4)	0.022 (3)	0.046 (4)	0.043 (3)
C13B	0.089 (4)	0.074 (4)	0.042 (2)	0.017 (3)	0.004 (3)	0.014 (2)
C11B	0.112 (5)	0.087 (4)	0.067 (3)	0.045 (3)	0.013 (3)	0.045 (3)
C12B	0.116 (5)	0.093 (4)	0.050 (3)	0.032 (4)	0.002 (3)	0.034 (3)
C17A	0.137 (6)	0.056 (4)	0.065 (4)	0.005 (4)	-0.025 (4)	0.004 (3)
C2B	0.060 (3)	0.049 (3)	0.049 (2)	0.020 (2)	0.011 (2)	0.021 (2)
C13A	0.074 (4)	0.080 (4)	0.084 (4)	-0.013 (3)	0.026 (3)	0.035 (3)
C3A	0.078 (4)	0.084 (4)	0.054 (3)	0.034 (3)	0.011 (3)	0.017 (3)
C19A	0.145 (6)	0.067 (4)	0.073 (4)	0.050 (4)	0.050 (4)	0.024 (3)
C5B	0.062 (3)	0.051 (3)	0.058 (3)	0.010 (2)	0.009 (2)	0.023 (2)
C4A	0.054 (3)	0.083 (4)	0.056 (3)	0.026 (3)	0.019 (2)	0.033 (3)
C18A	0.201 (8)	0.056 (4)	0.052 (3)	0.049 (5)	0.030 (4)	0.009 (3)
C4B	0.056 (3)	0.058 (3)	0.073 (3)	0.009 (2)	0.018 (3)	0.028 (2)

O5A	0.113 (3)	0.093 (3)	0.072 (2)	0.049 (2)	0.027 (2)	0.008 (2)
O4A	0.077 (3)	0.128 (3)	0.113 (3)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.080 (3)
O3A	0.127 (4)	0.120 (4)	0.062 (2)	0.046 (3)	-0.005 (2)	-0.009 (2)
O2A	0.100 (3)	0.143 (4)	0.131 (3)	0.049 (3)	0.047 (3)	0.108 (3)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Fe1B—C3B	1.781 (4)	C16B—C15B	1.374 (5)
Fe1B—C2B	1.783 (4)	C16B—C17B	1.383 (6)
Fe1B—C1B	1.798 (4)	C16B—H16B	0.9300
Fe1B—S1B	2.2640 (11)	C15B—C20B	1.398 (5)
Fe1B—S2B	2.2642 (11)	C15B—C8B	1.481 (5)
Fe1B—Fe2B	2.4821 (8)	C9B—C10B	1.383 (6)
Fe2A—C4A	1.782 (4)	C9B—C14B	1.383 (5)
Fe2A—C5A	1.784 (5)	C17B—C18B	1.372 (6)
Fe2A—C6A	1.791 (5)	C17B—H17B	0.9300
Fe2A—S2A	2.2577 (12)	C14B—C13B	1.392 (6)
Fe2A—S1A	2.2670 (11)	C14B—H14B	0.9300
Fe2A—Fe1A	2.4830 (9)	C15A—C20A	1.384 (6)
Fe2B—C5B	1.772 (5)	C15A—C16A	1.387 (6)
Fe2B—C6B	1.788 (5)	C20B—C19B	1.389 (6)
Fe2B—C4B	1.796 (5)	C20B—H20B	0.9300
Fe2B—S2B	2.2629 (11)	C14A—C13A	1.392 (6)
Fe2B—S1B	2.2666 (11)	C14A—H14A	0.9300
Fe1A—C3A	1.785 (5)	C16A—C17A	1.378 (7)
Fe1A—C1A	1.795 (5)	C16A—H16A	0.9300
Fe1A—C2A	1.795 (5)	C20A—C19A	1.384 (6)
Fe1A—S1A	2.2668 (12)	C20A—H20A	0.9300
Fe1A—S2A	2.2690 (13)	C18B—C19B	1.352 (6)
S2A—C8A	1.810 (3)	C18B—H18B	0.9300

S1B—C7B	1.814 (4)	C10B—C11B	1.381 (6)
S1A—C7A	1.820 (4)	C10B—H10B	0.9300
S2B—C8B	1.816 (4)	C19B—H19B	0.9300
O3B—C3B	1.144 (5)	C5A—O5A	1.142 (5)
C2A—O2A	1.130 (5)	C11A—C12A	1.366 (7)
O1A—C1A	1.143 (5)	C11A—H11A	0.9300
O2B—C2B	1.139 (5)	C12A—C13A	1.359 (7)
O1B—C1B	1.139 (5)	C12A—H12A	0.9300
O5B—C5B	1.146 (5)	C13B—C12B	1.373 (7)
C9A—C14A	1.377 (6)	C13B—H13B	0.9300
C9A—C10A	1.384 (5)	C11B—C12B	1.366 (7)
C9A—C7A	1.485 (5)	C11B—H11B	0.9300
O6B—C6B	1.138 (5)	C12B—H12B	0.9300
C8A—C7A	1.321 (5)	C17A—C18A	1.374 (9)
C8A—C15A	1.484 (5)	C17A—H17A	0.9300
C7B—C8B	1.326 (5)	C13A—H13A	0.9300
C7B—C9B	1.486 (5)	C3A—O3A	1.145 (5)
C10A—C11A	1.388 (6)	C19A—C18A	1.361 (9)
C10A—H10A	0.9300	C19A—H19A	0.9300
O4B—C4B	1.141 (5)	C4A—O4A	1.137 (5)
O6A—C6A	1.137 (5)	C18A—H18A	0.9300
C3B—Fe1B—C2B	91.04 (18)	C11A—C10A—H10A	120.2
C3B—Fe1B—C1B	98.41 (19)	C15B—C16B—C17B	121.1 (4)
C2B—Fe1B—C1B	98.78 (19)	C15B—C16B—H16B	119.4
C3B—Fe1B—S1B	162.26 (14)	C17B—C16B—H16B	119.4
C2B—Fe1B—S1B	91.20 (14)	O3B—C3B—Fe1B	178.8 (4)
C1B—Fe1B—S1B	98.63 (13)	C16B—C15B—C20B	118.1 (4)
C3B—Fe1B—S2B	91.44 (13)	C16B—C15B—C8B	122.0 (3)
C2B—Fe1B—S2B	155.99 (14)	C20B—C15B—C8B	119.9 (4)
C1B—Fe1B—S2B	104.47 (14)	C10B—C9B—C14B	118.9 (4)

S1B—Fe1B—S2B	79.56 (4)	C10B—C9B—C7B	120.9 (4)
C3B—Fe1B—Fe2B	105.46 (13)	C14B—C9B—C7B	120.2 (4)
C2B—Fe1B—Fe2B	99.68 (14)	C18B—C17B—C16B	120.2 (5)
C1B—Fe1B—Fe2B	149.37 (13)	C18B—C17B—H17B	119.9
S1B—Fe1B—Fe2B	56.83 (3)	C16B—C17B—H17B	119.9
S2B—Fe1B—Fe2B	56.72 (3)	O1B—C1B—Fe1B	178.6 (4)
C4A—Fe2A—C5A	91.6 (2)	C9B—C14B—C13B	120.4 (4)
C4A—Fe2A—C6A	99.4 (2)	C9B—C14B—H14B	119.8
C5A—Fe2A—C6A	99.6 (2)	C13B—C14B—H14B	119.8
C4A—Fe2A—S2A	89.11 (15)	C8A—C7A—C9A	129.5 (3)
C5A—Fe2A—S2A	156.75 (16)	C8A—C7A—S1A	115.4 (3)
C6A—Fe2A—S2A	103.21 (17)	C9A—C7A—S1A	115.1 (3)
C4A—Fe2A—S1A	157.61 (16)	C20A—C15A—C16A	118.7 (4)
C5A—Fe2A—S1A	91.43 (15)	C20A—C15A—C8A	120.7 (4)
C6A—Fe2A—S1A	101.90 (15)	C16A—C15A—C8A	120.6 (4)
S2A—Fe2A—S1A	79.54 (4)	O1A—C1A—Fe1A	177.5 (4)
C4A—Fe2A—Fe1A	100.85 (15)	C7B—C8B—C15B	129.2 (3)
C5A—Fe2A—Fe1A	100.18 (16)	C7B—C8B—S2B	115.4 (3)
C6A—Fe2A—Fe1A	151.09 (15)	C15B—C8B—S2B	115.4 (3)
S2A—Fe2A—Fe1A	56.95 (4)	C19B—C20B—C15B	119.8 (4)
S1A—Fe2A—Fe1A	56.79 (3)	C19B—C20B—H20B	120.1
C5B—Fe2B—C6B	100.6 (2)	C15B—C20B—H20B	120.1
C5B—Fe2B—C4B	90.9 (2)	C9A—C14A—C13A	120.4 (4)
C6B—Fe2B—C4B	99.8 (2)	C9A—C14A—H14A	119.8
C5B—Fe2B—S2B	89.93 (15)	C13A—C14A—H14A	119.8
C6B—Fe2B—S2B	102.21 (16)	O6B—C6B—Fe2B	178.8 (5)
C4B—Fe2B—S2B	157.41 (15)	C17A—C16A—C15A	120.7 (5)
C5B—Fe2B—S1B	157.46 (14)	C17A—C16A—H16A	119.7
C6B—Fe2B—S1B	101.04 (15)	C15A—C16A—H16A	119.7
C4B—Fe2B—S1B	91.47 (15)	C19A—C20A—C15A	120.4 (5)

S2B—Fe2B—S1B	79.53 (4)	C19A—C20A—H20A	119.8
C5B—Fe2B—Fe1B	100.85 (14)	C15A—C20A—H20A	119.8
C6B—Fe2B—Fe1B	149.69 (15)	C19B—C18B—C17B	119.7 (4)
C4B—Fe2B—Fe1B	100.98 (15)	C19B—C18B—H18B	120.2
S2B—Fe2B—Fe1B	56.78 (3)	C17B—C18B—H18B	120.2
S1B—Fe2B—Fe1B	56.73 (3)	C11B—C10B—C9B	120.6 (4)
C3A—Fe1A—C1A	97.5 (2)	C11B—C10B—H10B	119.7
C3A—Fe1A—C2A	91.3 (2)	C9B—C10B—H10B	119.7
C1A—Fe1A—C2A	101.1 (2)	C18B—C19B—C20B	121.1 (4)
C3A—Fe1A—S1A	92.57 (17)	C18B—C19B—H19B	119.5
C1A—Fe1A—S1A	97.54 (13)	C20B—C19B—H19B	119.5
C2A—Fe1A—S1A	160.30 (15)	O5A—C5A—Fe2A	178.2 (5)
C3A—Fe1A—S2A	158.53 (17)	C12A—C11A—C10A	120.6 (5)
C1A—Fe1A—S2A	103.23 (14)	C12A—C11A—H11A	119.7
C2A—Fe1A—S2A	90.17 (16)	C10A—C11A—H11A	119.7
S1A—Fe1A—S2A	79.31 (4)	O6A—C6A—Fe2A	179.2 (5)
C3A—Fe1A—Fe2A	102.41 (17)	C13A—C12A—C11A	120.1 (4)
C1A—Fe1A—Fe2A	147.76 (14)	C13A—C12A—H12A	119.9
C2A—Fe1A—Fe2A	103.51 (15)	C11A—C12A—H12A	119.9
S1A—Fe1A—Fe2A	56.80 (3)	C12B—C13B—C14B	119.6 (4)
S2A—Fe1A—Fe2A	56.52 (3)	C12B—C13B—H13B	120.2
C8A—S2A—Fe2A	103.35 (13)	C14B—C13B—H13B	120.2
C8A—S2A—Fe1A	100.90 (13)	C12B—C11B—C10B	120.1 (5)
Fe2A—S2A—Fe1A	66.53 (4)	C12B—C11B—H11B	119.9
C7B—S1B—Fe1B	101.95 (13)	C10B—C11B—H11B	119.9
C7B—S1B—Fe2B	101.96 (13)	C11B—C12B—C13B	120.4 (4)
Fe1B—S1B—Fe2B	66.44 (3)	C11B—C12B—H12B	119.8
C7A—S1A—Fe1A	100.91 (13)	C13B—C12B—H12B	119.8
C7A—S1A—Fe2A	103.09 (13)	C18A—C17A—C16A	119.6 (6)
Fe1A—S1A—Fe2A	66.41 (3)	C18A—C17A—H17A	120.2

C8B—S2B—Fe2B	102.85 (13)	C16A—C17A—H17A	120.2
C8B—S2B—Fe1B	101.41 (13)	O2B—C2B—Fe1B	179.1 (4)
Fe2B—S2B—Fe1B	66.50 (3)	C12A—C13A—C14A	120.0 (5)
O2A—C2A—Fe1A	177.7 (5)	C12A—C13A—H13A	120.0
C14A—C9A—C10A	119.1 (4)	C14A—C13A—H13A	120.0
C14A—C9A—C7A	119.8 (4)	O3A—C3A—Fe1A	178.9 (5)
C10A—C9A—C7A	121.0 (4)	C18A—C19A—C20A	120.0 (6)
C7A—C8A—C15A	129.4 (3)	C18A—C19A—H19A	120.0
C7A—C8A—S2A	116.0 (3)	C20A—C19A—H19A	120.0
C15A—C8A—S2A	114.5 (3)	O5B—C5B—Fe2B	178.2 (4)
C8B—C7B—C9B	129.1 (3)	O4A—C4A—Fe2A	177.7 (4)
C8B—C7B—S1B	115.9 (3)	C19A—C18A—C17A	120.7 (5)
C9B—C7B—S1B	114.9 (3)	C19A—C18A—H18A	119.7
C9A—C10A—C11A	119.7 (4)	C17A—C18A—H18A	119.7
C9A—C10A—H10A	120.2	O4B—C4B—Fe2B	178.5 (5)

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$	$V = 2163.8 (2) \text{ \AA}^3$
	$M_r = 522.10$	$Z = 4$
	Triclinic, $P-1$	$F(000) = 1048$
	$a = 9.2280 (6) \text{ \AA}$	$D_x = 1.603 \text{ Mg m}^{-3}$
	$b = 14.9718 (10) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 17.5488 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 1.57 \text{ mm}^{-1}$
	$\alpha = 108.622 (3)^\circ$	
	$\beta = 91.688 (3)^\circ$	
$\gamma = 107.939 (2)^\circ$		

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Nonius Kappa-CCD	4878 réflexions avec $I \geq 2\sigma(I)$
	Monochromateur : graphite	$\theta_{\max} = 25.4^\circ$, $\theta_{\min} = 2.3^\circ$
	$R_{\text{int}} = 0.046$	$h = \underline{-11} \quad \underline{9}$
	13748 réflexions mesurées	$k = \underline{-18} \quad \underline{18}$
	7431 réflexions indépendantes	$l = \underline{-21} \quad \underline{19}$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	542 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.040$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0329P)^2]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.098$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
	$S = 1.01$	$\Delta\rho_{\max} = 0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	7431 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

ANNEXE 2

Complexe ((μ -(o)SPhS-)Fe₂(CO)₆)2Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.88976 (3)	0.31240 (2)	0.22753 (2)	0.03207 (7)
Fe2	1.12333 (3)	0.21630 (2)	0.33853 (2)	0.03281 (7)
S1	0.95994 (5)	0.18106 (3)	0.16425 (3)	0.03567 (10)
S2	0.86485 (5)	0.22102 (3)	0.36437 (3)	0.03510 (10)
O1	1.2600 (2)	0.04082 (10)	0.42388 (14)	0.0665 (4)
O2	1.4066 (2)	0.26893 (12)	0.26205 (16)	0.0695 (5)
O3	1.2648 (2)	0.33084 (12)	0.53184 (13)	0.0670 (4)
O4	1.0702 (2)	0.41236 (12)	0.10114 (13)	0.0682 (5)
O5	0.5512 (2)	0.32705 (13)	0.06715 (15)	0.0750 (5)
O6	0.8837 (2)	0.46499 (12)	0.36972 (15)	0.0709 (5)
C1	0.7625 (2)	0.12751 (12)	0.28523 (14)	0.0352 (3)
C2	0.8060 (2)	0.10913 (11)	0.19068 (13)	0.0352 (3)
C3	0.7307 (2)	0.03966 (13)	0.12151 (16)	0.0453 (4)
H4	0.7595	0.0277	0.0581	0.054*
C4	0.6105 (3)	-0.01167 (14)	0.14984 (18)	0.0541 (5)
H3	0.5587	-0.0583	0.1048	0.065*
C5	0.5685 (3)	0.00645 (14)	0.24432 (18)	0.0553 (5)
H2	0.4887	-0.0283	0.2622	0.066*
C6	0.6444 (2)	0.07641 (14)	0.31374 (17)	0.0470 (4)
H1	0.6161	0.0882	0.3774	0.056*
C7	1.2052 (2)	0.10823 (13)	0.39253 (15)	0.0430 (4)
C8	1.2953 (2)	0.24796 (14)	0.28964 (16)	0.0436 (4)
C9	1.2095 (2)	0.28544 (13)	0.45865 (15)	0.0427 (4)
C10	1.0006 (2)	0.37350 (13)	0.14992 (15)	0.0425 (4)
C11	0.6801 (2)	0.32191 (13)	0.13155 (16)	0.0441 (4)
C12	0.8876 (2)	0.40642 (13)	0.31450 (16)	0.0443 (4)

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.02886 (12)	0.03503 (14)	0.03166 (12)	0.00069 (9)	0.00812 (9)	0.00324 (9)
Fe2	0.02609 (12)	0.03883 (14)	0.03259 (12)	0.00159 (10)	0.00747 (9)	0.00169 (9)
S1	0.0356 (2)	0.0418 (2)	0.0320 (2)	-0.00233 (17)	0.01378 (16)	-0.00165 (16)
S2	0.0334 (2)	0.0428 (2)	0.03113 (19)	-0.00010 (17)	0.01277 (16)	0.00146 (16)
O1	0.0691 (10)	0.0439 (9)	0.0813 (11)	0.0115 (8)	0.0147 (9)	0.0093 (8)
O2	0.0526 (9)	0.0769 (12)	0.0929 (12)	-0.0101 (8)	0.0430 (9)	-0.0067 (10)
O3	0.0658 (10)	0.0799 (12)	0.0515 (9)	-0.0100 (9)	0.0119 (8)	-0.0217 (8)
O4	0.0792 (11)	0.0714 (11)	0.0644 (10)	-0.0255 (9)	0.0373 (9)	0.0021 (8)
O5	0.0407 (8)	0.1015 (15)	0.0678 (10)	-0.0015 (9)	-0.0063 (8)	0.0186 (9)
O6	0.0789 (11)	0.0593 (10)	0.0796 (11)	-0.0010 (9)	0.0316 (9)	-0.0223 (9)
C1	0.0293 (8)	0.0370 (9)	0.0380 (8)	0.0017 (7)	0.0081 (6)	0.0055 (7)
C2	0.0307 (8)	0.0353 (9)	0.0377 (8)	0.0010 (7)	0.0073 (7)	0.0037 (7)
C3	0.0423 (10)	0.0431 (11)	0.0454 (10)	-0.0012 (8)	0.0054 (8)	-0.0027 (8)
C4	0.0466 (11)	0.0415 (11)	0.0636 (13)	-0.0088 (9)	0.0006 (9)	0.0014 (9)
C5	0.0404 (10)	0.0504 (12)	0.0727 (14)	-0.0099 (9)	0.0137 (10)	0.0133 (11)
C6	0.0392 (9)	0.0503 (12)	0.0547 (11)	-0.0006 (8)	0.0191 (8)	0.0115 (9)
C7	0.0348 (9)	0.0452 (11)	0.0473 (10)	0.0002 (8)	0.0094 (8)	0.0004 (8)
C8	0.0358 (9)	0.0465 (11)	0.0489 (10)	-0.0004 (8)	0.0135 (8)	-0.0044 (8)
C9	0.0354 (9)	0.0516 (11)	0.0400 (9)	0.0011 (8)	0.0098 (7)	0.0018 (8)
C10	0.0430 (10)	0.0431 (10)	0.0408 (9)	-0.0054 (8)	0.0117 (8)	-0.0008 (7)
C11	0.0375 (10)	0.0484 (11)	0.0447 (10)	-0.0006 (8)	0.0100 (8)	0.0088 (8)
C12	0.0385 (9)	0.0458 (11)	0.0490 (10)	0.0014 (8)	0.0138 (8)	0.0010 (8)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Fe1—C10	1.803 (2)	O3—C9	1.140 (2)
Fe1—C12	1.808 (2)	O4—C10	1.137 (2)
Fe1—C11	1.817 (2)	O5—C11	1.144 (2)
Fe1—S2	2.2864 (14)	O6—C12	1.139 (2)
Fe1—S1	2.2866 (14)	C1—C6	1.386 (3)
Fe1—Fe2	2.5033 (12)	C1—C2	1.391 (3)
Fe2—C8	1.797 (2)	C2—C3	1.395 (3)
Fe2—C9	1.817 (2)	C3—C4	1.401 (3)
Fe2—C7	1.825 (2)	C3—H4	0.9300
Fe2—S2	2.2840 (16)	C4—C5	1.382 (3)
Fe2—S1	2.2960 (16)	C4—H3	0.9300
S1—C2	1.7935 (19)	C5—C6	1.403 (3)
S2—C1	1.798 (2)	C5—H2	0.9300
O1—C7	1.140 (2)	C6—H1	0.9300
O2—C8	1.135 (2)		
C10—Fe1—C12	92.11 (10)	C2—S1—Fe1	100.65 (8)
C10—Fe1—C11	98.04 (10)	C2—S1—Fe2	102.08 (7)
C12—Fe1—C11	99.55 (10)	Fe1—S1—Fe2	66.22 (3)
C10—Fe1—S2	155.60 (6)	C1—S2—Fe2	101.83 (6)
C12—Fe1—S2	89.17 (9)	C1—S2—Fe1	100.56 (8)
C11—Fe1—S2	105.77 (7)	Fe2—S2—Fe1	66.42 (2)
C10—Fe1—S1	91.23 (8)	C6—C1—C2	120.71 (18)
C12—Fe1—S1	162.09 (6)	C6—C1—S2	123.15 (15)
C11—Fe1—S1	97.39 (7)	C2—C1—S2	116.14 (13)
S2—Fe1—S1	80.66 (5)	C1—C2—C3	120.95 (17)
C10—Fe1—Fe2	99.57 (8)	C1—C2—S1	115.66 (13)
C12—Fe1—Fe2	105.02 (8)	C3—C2—S1	123.38 (15)
C11—Fe1—Fe2	149.03 (7)	C2—C3—C4	118.41 (19)
S2—Fe1—Fe2	56.74 (4)	C2—C3—H4	120.8

S1—Fe1—Fe2	57.07 (4)	C4—C3—H4	120.8
C8—Fe2—C9	89.15 (10)	C5—C4—C3	120.44 (19)
C8—Fe2—C7	97.00 (9)	C5—C4—H3	119.8
C9—Fe2—C7	100.84 (10)	C3—C4—H3	119.8
C8—Fe2—S2	158.96 (7)	C4—C5—C6	121.05 (19)
C9—Fe2—S2	90.65 (7)	C4—C5—H2	119.5
C7—Fe2—S2	103.70 (6)	C6—C5—H2	119.5
C8—Fe2—S1	91.69 (8)	C1—C6—C5	118.44 (19)
C9—Fe2—S1	157.07 (6)	C1—C6—H1	120.8
C7—Fe2—S1	101.79 (7)	C5—C6—H1	120.8
S2—Fe2—S1	80.51 (5)	O1—C7—Fe2	177.52 (18)
C8—Fe2—Fe1	102.59 (8)	O2—C8—Fe2	177.79 (19)
C9—Fe2—Fe1	100.79 (8)	O3—C9—Fe2	177.74 (19)
C7—Fe2—Fe1	150.88 (6)	O4—C10—Fe1	179.7 (2)
S2—Fe2—Fe1	56.84 (4)	O5—C11—Fe1	176.8 (2)
S1—Fe2—Fe1	56.71 (4)	O6—C12—Fe1	178.69 (19)

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

$C_{12}H_4Fe_2O_6S_2$	$F(000) = 832$
$M_r = 419.97$	$D_x = 1.811 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$	Melting point: 293 K
$a = 8.363 (6) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 15.122 (12) \text{ \AA}$	$\mu = 2.18 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12.774 (10) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 107.56 (2)^\circ$	$Z = 4$
$V = 1540 (2) \text{ \AA}^3$	

2-Conditions d'enregistrement

Diffractomètre Nonius Kappa-CCD	<u>4878</u> réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
Monochromateur : graphite	$\theta_{\max} = \underline{29.6}^\circ$, $\theta_{\min} = \underline{2.2}^\circ$
$R_{\text{int}} = \underline{290.046}$	$h = \underline{-11}$ $\underline{11}$
<u>19672</u> réflexions mesurées	$k = \underline{-20}$ $\underline{21}$
<u>4322</u> réflexions indépendantes	$l = \underline{-17}$ $\underline{719}$

3- Affinement de la structure

Refinement on F^2	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
Least-squares matrix: <u>full</u>	<u>H-atom parameters constrained</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = \underline{0.026}$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0298P)^2 + 0.392P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = \underline{0.065}$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = \underline{0.001}$
$S = \underline{1.04}$	$\Delta\rho_{\max} = \underline{0.37} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
<u>4322</u> reflections	$\Delta\rho_{\min} = \underline{-0.19} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
<u>199</u> parameters	Extinction correction: <u>none</u>

ANNEXE 3

 $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)}_3]_2$ **1b**Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Fe1	0.27714 (4)	0.39556 (4)	0.09446 (2)	0.0474 (3)	
S1	0.22117 (8)	0.25623 (7)	0.10069 (4)	0.0539 (3)	
S2	0.35451 (8)	0.37675 (7)	0.16293 (4)	0.0554 (3)	
P2	0.13049 (9)	0.45730 (8)	0.09568 (5)	0.0596 (4)	
P1	0.29023 (9)	0.37698 (8)	0.01722 (5)	0.0597 (4)	
O3	0.2082 (2)	0.3167 (2)	-0.01001 (13)	0.0775 (10)	
O6	0.0681 (3)	0.4520 (3)	0.14395 (15)	0.0939 (12)	
O5	0.0419 (3)	0.4207 (3)	0.05994 (15)	0.0953 (12)	
O7	0.3871 (3)	0.5654 (2)	0.08562 (13)	0.0771 (10)	
O4	0.1310 (3)	0.5593 (2)	0.07946 (17)	0.0908 (12)	
O1	0.3927 (3)	0.3255 (3)	0.00085 (14)	0.0906 (11)	
C17	0.2981 (3)	0.2078 (3)	0.26882 (17)	0.0620 (11)	
H17	0.2311	0.1930	0.2605	0.074*	
C16	0.3618 (3)	0.2479 (3)	0.23408 (16)	0.0514 (10)	
C8	0.2651 (3)	0.2153 (3)	0.15578 (15)	0.0491 (10)	
O2	0.2905 (9)	0.4745 (6)	-0.0108 (4)	0.102 (3)	0.70
C9	0.3240 (3)	0.2698 (3)	0.18452 (15)	0.0493 (9)	
C20	0.4951 (4)	0.2519 (3)	0.29496 (19)	0.0727 (13)	
H20	0.5615	0.2675	0.3038	0.087*	
C10	0.2392 (3)	0.1198 (3)	0.16692 (17)	0.0535 (10)	
C15	0.3152 (4)	0.0595 (3)	0.18155 (19)	0.0650 (12)	
H15	0.3821	0.0798	0.1853	0.078*	
C18	0.3331 (4)	0.1899 (3)	0.31510 (18)	0.0715 (13)	
H18	0.2894	0.1632	0.3377	0.086*	
C21	0.4608 (3)	0.2699 (3)	0.24870 (19)	0.0677 (13)	

H21	0.5047	0.2976	0.2266	0.081*	
C11	0.1404 (3)	0.0870 (3)	0.16224 (19)	0.0633 (12)	
H11	0.0886	0.1259	0.1522	0.076*	
C19	0.4313 (4)	0.2107 (3)	0.32843 (18)	0.0711 (13)	
H19	0.4548	0.1973	0.3596	0.085*	
C7	0.3417 (4)	0.4981 (3)	0.08944 (15)	0.0568 (11)	
C14	0.2920 (4)	-0.0299 (3)	0.1905 (2)	0.0797 (15)	
H14	0.3434	-0.0698	0.1999	0.096*	
C12	0.1172 (4)	-0.0021 (3)	0.1722 (2)	0.0843 (17)	
H12	0.0499	-0.0223	0.1697	0.101*	
C1	0.4912 (4)	0.3578 (5)	0.0176 (3)	0.112 (2)	
H1A	0.5444	0.3199	0.0047	0.168*	
H1B	0.4932	0.3560	0.0526	0.168*	
H1C	0.5013	0.4188	0.0067	0.168*	
C13	0.1924 (5)	-0.0604 (3)	0.1856 (2)	0.0864 (16)	
H13	0.1769	-0.1208	0.1915	0.104*	
C4	0.0377 (5)	0.6128 (4)	0.0768 (3)	0.116 (2)	
H4A	0.0541	0.6730	0.0663	0.174*	
H4B	0.0061	0.6150	0.1083	0.174*	
H4C	-0.0086	0.5856	0.0539	0.174*	
C2	0.2407 (10)	0.5205 (8)	-0.0310 (6)	0.105 (3)	0.60
H2A	0.2788	0.5731	-0.0405	0.158*	0.60
H2B	0.1842	0.5381	-0.0108	0.158*	0.60
H2C	0.2153	0.4905	-0.0596	0.158*	0.60
C6	0.1112 (5)	0.4731 (6)	0.1925 (2)	0.122 (3)	
H6A	0.0593	0.4651	0.2169	0.183*	
H6B	0.1347	0.5346	0.1930	0.183*	
H6C	0.1676	0.4334	0.1992	0.183*	
C3	0.2223 (5)	0.2724 (6)	-0.0548 (3)	0.137 (3)	
H3A	0.1608	0.2405	-0.0633	0.205*	

H3B	0.2780	0.2303	-0.0521	0.205*	
H3C	0.2376	0.3161	-0.0796	0.205*	0.57
C5	-0.0287 (6)	0.3573 (5)	0.0711 (3)	0.129 (3)	
H5A	-0.0727	0.3477	0.0435	0.194*	
H5B	-0.0688	0.3775	0.0983	0.194*	
H5C	0.0051	0.3018	0.0793	0.194*	
O22	0.3184 (12)	0.4467 (11)	-0.0217 (8)	0.056 (4)	0.30
C22	0.3013 (13)	0.4873 (11)	-0.0598 (5)	0.089 (4)	0.40
H22A	0.3530	0.5325	-0.0648	0.133*	0.40
H22B	0.2353	0.5157	-0.0580	0.133*	0.40
H22C	0.3021	0.4454	-0.0865	0.133*	0.74

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0501 (4)	0.0440 (4)	0.0481 (4)	-0.0008 (2)	-0.0021 (2)	0.0042 (2)
S1	0.0623 (7)	0.0447 (6)	0.0548 (7)	-0.0028 (4)	-0.0074 (5)	0.0028 (4)
S2	0.0568 (6)	0.0517 (6)	0.0577 (7)	-0.0065 (4)	-0.0098 (5)	0.0070 (5)
P2	0.0532 (6)	0.0609 (7)	0.0649 (8)	0.0034 (5)	0.0058 (5)	0.0082 (5)
P1	0.0681 (8)	0.0605 (7)	0.0506 (7)	-0.0044 (5)	-0.0001 (5)	0.0047 (5)
O3	0.083 (2)	0.090 (2)	0.060 (2)	-0.0114 (18)	-0.0080 (16)	-0.0136 (18)
O6	0.070 (2)	0.132 (3)	0.080 (3)	0.011 (2)	0.0181 (19)	0.010 (2)
O5	0.067 (2)	0.129 (3)	0.090 (3)	0.001 (2)	-0.0105 (19)	0.001 (2)
O7	0.090 (2)	0.059 (2)	0.082 (3)	-0.0257 (18)	0.0016 (18)	0.0002 (17)
O4	0.078 (2)	0.063 (2)	0.131 (3)	0.0185 (17)	0.018 (2)	0.022 (2)
O1	0.076 (2)	0.116 (3)	0.080 (3)	0.001 (2)	0.0185 (19)	-0.014 (2)
C17	0.061 (2)	0.071 (3)	0.055 (3)	-0.001 (2)	0.002 (2)	0.005 (2)
C16	0.050 (2)	0.050 (2)	0.053 (3)	0.0055 (17)	-0.0052 (18)	0.0059 (18)
C8	0.049 (2)	0.046 (2)	0.052 (3)	0.0050 (16)	0.0029 (18)	0.0077 (17)
O2	0.177 (10)	0.060 (6)	0.068 (6)	-0.002 (5)	-0.018 (6)	0.017 (4)

C9	0.047 (2)	0.050 (2)	0.051 (2)	0.0018 (16)	0.0007 (18)	0.0056 (18)
C20	0.068 (3)	0.081 (3)	0.069 (3)	-0.002 (2)	-0.021 (3)	0.015 (3)
C10	0.059 (2)	0.045 (2)	0.057 (3)	0.0032 (17)	0.001 (2)	0.0030 (18)
C15	0.059 (2)	0.061 (3)	0.075 (3)	0.010 (2)	0.000 (2)	0.006 (2)
C18	0.079 (3)	0.080 (3)	0.056 (3)	-0.007 (2)	0.008 (2)	0.011 (2)
C21	0.059 (3)	0.073 (3)	0.070 (3)	-0.009 (2)	-0.007 (2)	0.018 (2)
C11	0.059 (2)	0.052 (2)	0.078 (3)	-0.0019 (19)	0.002 (2)	0.004 (2)
C19	0.086 (3)	0.072 (3)	0.055 (3)	0.001 (3)	-0.011 (2)	0.015 (2)
C7	0.064 (3)	0.057 (3)	0.050 (3)	0.006 (2)	-0.002 (2)	0.0029 (19)
C14	0.088 (4)	0.056 (3)	0.094 (4)	0.014 (3)	0.004 (3)	0.011 (3)
C12	0.075 (3)	0.060 (3)	0.118 (5)	-0.021 (2)	-0.002 (3)	0.011 (3)
C1	0.066 (4)	0.148 (6)	0.122 (6)	0.006 (3)	0.015 (3)	0.007 (5)
C13	0.099 (4)	0.050 (3)	0.110 (5)	-0.006 (3)	0.001 (3)	0.011 (3)
C4	0.090 (4)	0.089 (4)	0.168 (8)	0.028 (3)	0.025 (5)	0.014 (4)
C2	0.117 (9)	0.089 (8)	0.110 (10)	0.021 (7)	-0.004 (8)	0.008 (7)
C6	0.086 (4)	0.202 (8)	0.078 (5)	0.019 (4)	0.005 (3)	-0.033 (5)
C3	0.113 (5)	0.162 (7)	0.136 (7)	-0.013 (5)	-0.006 (4)	-0.088 (6)
C5	0.127 (6)	0.136 (6)	0.125 (7)	-0.058 (5)	-0.010 (5)	-0.020 (5)
O22	0.056 (6)	0.041 (8)	0.071 (11)	0.007 (5)	-0.005 (6)	-0.008 (7)
C22	0.118 (12)	0.103 (11)	0.044 (8)	0.000 (9)	0.006 (8)	0.022 (8)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Fe1—C7	1.740 (5)	C15—H15	0.9300
Fe1—P2	2.1220 (14)	C18—C19	1.369 (7)
Fe1—P1	2.1452 (14)	C18—H18	0.9300
Fe1—S2	2.1523 (13)	C21—H21	0.9300
Fe1—S1	2.1932 (14)	C11—C12	1.380 (6)
S1—C8	1.727 (4)	C11—H11	0.9300
S2—C9	1.736 (4)	C19—H19	0.9300
P2—O6	1.557 (4)	C14—C13	1.384 (7)

P2—O4	1.574 (4)	C14—H14	0.9300
P2—O5	1.611 (4)	C12—C13	1.357 (7)
P1—O22	1.53 (2)	C12—H12	0.9300
P1—O3	1.581 (3)	C1—H1A	0.9600
P1—O1	1.604 (4)	C1—H1B	0.9600
P1—O2	1.635 (10)	C1—H1C	0.9600
O3—C3	1.406 (7)	C13—H13	0.9300
O6—C6	1.481 (7)	C4—H4A	0.9600
O5—C5	1.350 (8)	C4—H4B	0.9600
O7—C7	1.164 (5)	C4—H4C	0.9600
O4—C4	1.454 (7)	C2—H2A	0.9600
O1—C1	1.448 (7)	C2—H2B	0.9600
C17—C18	1.376 (6)	C2—H2C	0.9600
C17—C16	1.398 (6)	C6—H6A	0.9600
C17—H17	0.9300	C6—H6B	0.9600
C16—C21	1.392 (6)	C6—H6C	0.9600
C16—C9	1.484 (6)	C3—H3A	0.9600
C8—C9	1.364 (6)	C3—H3B	0.9600
C8—C10	1.485 (6)	C3—H3C	0.9600
O2—C2	1.093 (14)	C5—H5A	0.9600
C20—C21	1.373 (7)	C5—H5B	0.9600
C20—C19	1.382 (7)	C5—H5C	0.9600
C20—H20	0.9300	O22—C22	1.23 (2)
C10—C11	1.384 (6)	C22—H22A	0.9600
C10—C15	1.394 (6)	C22—H22B	0.9600
C15—C14	1.379 (6)	C22—H22C	0.9600
C7—Fe1—P2	93.66 (15)	C16—C21—H21	119.2
C7—Fe1—P1	89.69 (15)	C12—C11—C10	121.4 (4)
P2—Fe1—P1	98.20 (5)	C12—C11—H11	119.3
C7—Fe1—S2	87.38 (14)	C10—C11—H11	119.3

P2—Fe1—S2	117.74 (5)	C18—C19—C20	119.1 (5)
P1—Fe1—S2	144.05 (5)	C18—C19—H19	120.5
C7—Fe1—S1	170.47 (15)	C20—C19—H19	120.5
P2—Fe1—S1	95.87 (5)	O7—C7—Fe1	178.2 (4)
P1—Fe1—S1	89.04 (5)	C15—C14—C13	120.1 (5)
S2—Fe1—S1	88.10 (4)	C15—C14—H14	120.0
C8—S1—Fe1	106.66 (15)	C13—C14—H14	120.0
C9—S2—Fe1	107.95 (14)	C13—C12—C11	120.1 (5)
O6—P2—O4	106.9 (2)	C13—C12—H12	120.0
O6—P2—O5	97.2 (2)	C11—C12—H12	120.0
O4—P2—O5	98.8 (2)	O1—C1—H1A	109.5
O6—P2—Fe1	117.64 (16)	O1—C1—H1B	109.5
O4—P2—Fe1	113.86 (14)	H1A—C1—H1B	109.5
O5—P2—Fe1	119.59 (16)	O1—C1—H1C	109.5
O22—P1—O3	102.3 (7)	H1A—C1—H1C	109.5
O22—P1—O1	85.6 (5)	H1B—C1—H1C	109.5
O3—P1—O1	99.5 (2)	C12—C13—C14	120.0 (4)
O22—P1—O2	22.4 (5)	C12—C13—H13	120.0
O3—P1—O2	106.0 (4)	C14—C13—H13	120.0
O1—P1—O2	106.5 (4)	O4—C4—H4A	109.5
O22—P1—Fe1	128.6 (6)	O4—C4—H4B	109.5
O3—P1—Fe1	119.06 (15)	H4A—C4—H4B	109.5
O1—P1—Fe1	113.85 (16)	O4—C4—H4C	109.5
O2—P1—Fe1	110.7 (3)	H4A—C4—H4C	109.5
C3—O3—P1	126.0 (4)	H4B—C4—H4C	109.5
C6—O6—P2	123.9 (4)	O2—C2—H2A	109.5
C5—O5—P2	125.9 (5)	O2—C2—H2B	109.5
C4—O4—P2	122.2 (4)	H2A—C2—H2B	109.5
C1—O1—P1	119.7 (4)	O2—C2—H2C	109.5
C18—C17—C16	120.9 (4)	H2A—C2—H2C	109.5

C18—C17—H17	119.6	H2B—C2—H2C	109.5
C16—C17—H17	119.6	O6—C6—H6A	109.5
C21—C16—C17	117.1 (4)	O6—C6—H6B	109.5
C21—C16—C9	121.5 (4)	H6A—C6—H6B	109.5
C17—C16—C9	121.3 (4)	O6—C6—H6C	109.5
C9—C8—C10	124.8 (4)	H6A—C6—H6C	109.5
C9—C8—S1	119.1 (3)	H6B—C6—H6C	109.5
C10—C8—S1	116.0 (3)	O3—C3—H3A	109.5
C2—O2—P1	141.9 (12)	O3—C3—H3B	109.5
C8—C9—C16	126.1 (4)	H3A—C3—H3B	109.5
C8—C9—S2	118.0 (3)	O3—C3—H3C	109.5
C16—C9—S2	115.8 (3)	H3A—C3—H3C	109.5
C21—C20—C19	120.3 (5)	H3B—C3—H3C	109.5
C21—C20—H20	119.9	O5—C5—H5A	109.5
C19—C20—H20	119.9	O5—C5—H5B	109.5
C11—C10—C15	117.8 (4)	H5A—C5—H5B	109.5
C11—C10—C8	121.8 (4)	O5—C5—H5C	109.5
C15—C10—C8	120.4 (4)	H5A—C5—H5C	109.5
C14—C15—C10	120.6 (5)	H5B—C5—H5C	109.5
C14—C15—H15	119.7	C22—O22—P1	151.8 (16)
C10—C15—H15	119.7	O22—C22—H22A	109.5
C19—C18—C17	121.0 (4)	O22—C22—H22B	109.5
C19—C18—H18	119.5	H22A—C22—H22B	109.5
C17—C18—H18	119.5	O22—C22—H22C	109.5
C20—C21—C16	121.6 (4)	H22A—C22—H22C	109.5
C20—C21—H21	119.2	H22B—C22—H22C	109.5

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

$C_{21}H_{28}FeO_7P_2S_2$	$D_x = 1.439 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 574.27$	Melting point: ? K
Orthorhombic, $Pcab$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: $-P 2bc 2ac$	Cell parameters from 3595 reflections
$a = 13.059 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 1.0\text{--}26.4^\circ$
$b = 14.791 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.88 \text{ mm}^{-1}$
$c = 27.455 (5) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 5303 (3) \text{ \AA}^3$	Prism, purple
$Z = 8$	$0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}$
$F(000) = 2383.3$	

2-Conditions d'enregistrement

Bruker SMART 1K CCD area-detector diffractometer	5424 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	3595 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.080$
Detector resolution: 8.192 pixels mm^{-1}	$\theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.5^\circ$
ω scan	$h = -16 \text{ } 16$
Absorption correction: multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]	$k = -18 \text{ } 18$
$T_{\text{min}} = 0.915$, $T_{\text{max}} = 0.915$	$l = -32 \text{ } 34$
63108 measured reflections	

3- Affinement de la structure

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = \underline{0.070}$	<u>H-atom parameters constrained</u>
$wR(F^2) = \underline{0.213}$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1292P)^2 + 1.9611P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = \underline{1.08}$	$(\Delta/\sigma)_{\max} \leq \underline{0.001}$
<u>5417</u> reflections	$\Delta\rho_{\max} = \underline{1.57} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
<u>317</u> parameters	$\Delta\rho_{\min} = \underline{-0.63} \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
<u>0</u> restraints	Extinction correction: <u>SHELXL</u> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
<u>?</u> constraints	Extinction coefficient: <u>0.0066 (7)</u>
Primary atom site location: <u>structure-invariant direct methods</u>	

ANNEXE 4

 $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}] \underline{2a}$ Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.08361 (2)	0.02136 (6)	0.09832 (2)	0.04203 (13)
Fe2	0.05564 (2)	0.09122 (8)	0.17310 (2)	0.05323 (15)
S1	0.11249 (4)	0.29763 (12)	0.13801 (3)	0.04893 (19)
S2	0.13667 (4)	-0.10916 (12)	0.16528 (3)	0.0521 (2)
O1	-0.0235 (2)	-0.2331 (7)	0.18726 (19)	0.157 (2)
O2	0.09170 (15)	0.2289 (6)	0.26719 (9)	0.0989 (11)
O3	-0.05527 (15)	0.3276 (7)	0.13964 (12)	0.1183 (14)
O4	-0.00866 (13)	0.2271 (5)	0.03061 (9)	0.0834 (8)
O5	0.01427 (15)	-0.3380 (5)	0.07467 (11)	0.0884 (9)
N1	0.14588 (14)	0.0060 (4)	0.06227 (10)	0.0616 (7)
C1	0.20210 (14)	0.0515 (5)	0.18010 (10)	0.0509 (7)
C2	0.19077 (14)	0.2421 (5)	0.16742 (9)	0.0483 (7)
C3	0.23761 (18)	0.3787 (6)	0.17721 (12)	0.0638 (9)
H1	0.2296	0.5069	0.1689	0.077*

C4	0.2974 (2)	0.3204 (8)	0.19985 (15)	0.0840 (13)
H2	0.3299	0.4104	0.2064	0.101*
C5	0.30882 (19)	0.1338 (8)	0.21244 (15)	0.0856 (14)
H3	0.3492	0.0982	0.2275	0.103*
C6	0.26151 (17)	-0.0055 (6)	0.20326 (12)	0.0697 (10)
H4	0.2695	-0.1328	0.2124	0.084*
C7	0.0079 (2)	-0.1093 (8)	0.18200 (17)	0.0888 (13)
C8	0.07775 (16)	0.1734 (6)	0.23096 (12)	0.0640 (9)
C9	-0.01232 (18)	0.2358 (7)	0.15294 (13)	0.0745 (11)
C10	0.02698 (15)	0.1483 (5)	0.05716 (11)	0.0551 (8)
C11	0.18286 (12)	0.0035 (4)	0.03994 (9)	0.0369 (5)
C12	0.23119 (15)	0.0022 (4)	0.01538 (11)	0.0475 (7)
C13	0.29283 (16)	0.0064 (4)	0.04025 (13)	0.0565 (8)
C14	0.3406 (2)	0.0030 (5)	0.0150 (2)	0.0800 (13)
H10	0.3826	0.0047	0.0302	0.096*
C15	0.3269 (3)	-0.0030 (6)	-0.0314 (2)	0.0900 (17)
H9	0.3596	-0.0056	-0.0475	0.108*
C16	0.2652 (3)	-0.0052 (5)	-0.05478 (16)	0.0807 (14)
H8	0.2568	-0.0085	-0.0866	0.097*
C17	0.21519 (19)	-0.0026 (4)	-0.03194 (12)	0.0591 (9)
C18	0.1476 (2)	-0.0041 (6)	-0.05663 (15)	0.0817 (12)
H5	0.1459	-0.0055	-0.0890	0.122*
H6	0.1266	0.1090	-0.0486	0.122*
H7	0.1270	-0.1170	-0.0481	0.122*
C19	0.3065 (2)	0.0136 (6)	0.09128 (15)	0.0810 (12)
H13	0.2843	0.1201	0.1013	0.122*
H11	0.3512	0.0297	0.1023	0.122*
H12	0.2929	-0.1044	0.1031	0.122*
C20	0.04232 (16)	-0.1996 (5)	0.08360 (11)	0.0569 (8)

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0365 (2)	0.0504 (2)	0.0390 (2)	0.00335 (17)	0.00711 (16)	-0.00065 (17)
Fe2	0.0438 (2)	0.0739 (3)	0.0442 (2)	0.0033 (2)	0.01400 (18)	-0.0016 (2)
S1	0.0479 (4)	0.0514 (4)	0.0466 (4)	0.0071 (3)	0.0073 (3)	-0.0016 (3)
S2	0.0495 (4)	0.0552 (5)	0.0498 (4)	0.0055 (3)	0.0059 (3)	0.0077 (3)
O1	0.153 (4)	0.145 (4)	0.197 (5)	-0.077 (3)	0.093 (4)	-0.020 (3)
O2	0.095 (2)	0.149 (3)	0.0526 (16)	-0.007 (2)	0.0147 (14)	-0.0209 (18)
O3	0.0672 (18)	0.187 (4)	0.098 (2)	0.052 (2)	0.0112 (17)	0.018 (3)
O4	0.0758 (17)	0.096 (2)	0.0664 (16)	0.0240 (16)	-0.0137 (14)	0.0085 (15)
O5	0.089 (2)	0.0759 (19)	0.093 (2)	-0.0283 (17)	-0.0003 (16)	-0.0020 (16)
N1	0.0647 (18)	0.0512 (16)	0.0630 (17)	0.0021 (13)	-0.0012 (14)	-0.0021 (13)
C1	0.0440 (15)	0.069 (2)	0.0382 (14)	0.0051 (14)	0.0036 (12)	-0.0035 (13)
C2	0.0425 (15)	0.0621 (19)	0.0395 (14)	-0.0005 (14)	0.0064 (11)	-0.0090 (13)
C3	0.067 (2)	0.071 (2)	0.0522 (18)	-0.0100 (18)	0.0089 (16)	-0.0161 (16)
C4	0.059 (2)	0.108 (4)	0.079 (3)	-0.023 (2)	-0.001 (2)	-0.031 (3)
C5	0.052 (2)	0.121 (4)	0.072 (3)	0.005 (2)	-0.0164 (18)	-0.018 (3)
C6	0.058 (2)	0.089 (3)	0.0548 (19)	0.0149 (19)	-0.0062 (16)	-0.0013 (18)
C7	0.080 (3)	0.104 (4)	0.091 (3)	-0.015 (3)	0.039 (2)	-0.011 (3)
C8	0.0528 (18)	0.091 (3)	0.0508 (18)	0.0034 (18)	0.0174 (15)	0.0004 (18)
C9	0.0517 (19)	0.117 (3)	0.056 (2)	0.013 (2)	0.0128 (16)	0.001 (2)
C10	0.0504 (17)	0.066 (2)	0.0478 (16)	0.0061 (16)	0.0060 (14)	-0.0044 (15)
C11	0.0370 (13)	0.0310 (12)	0.0486 (14)	0.0038 (10)	0.0229 (11)	-0.0007 (10)
C12	0.0553 (17)	0.0305 (13)	0.0634 (18)	0.0025 (12)	0.0282 (14)	0.0004 (12)
C13	0.0522 (18)	0.0383 (16)	0.083 (2)	0.0088 (13)	0.0223 (16)	0.0005 (15)
C14	0.064 (2)	0.046 (2)	0.141 (4)	0.0082 (17)	0.047 (3)	0.000 (2)
C15	0.104 (4)	0.049 (2)	0.144 (5)	0.003 (2)	0.091 (4)	0.002 (2)
C16	0.136 (4)	0.044 (2)	0.080 (3)	-0.002 (2)	0.066 (3)	-0.0001 (17)
C17	0.088 (3)	0.0319 (15)	0.063 (2)	-0.0025 (15)	0.0286 (18)	-0.0009 (13)

C18	0.111 (4)	0.061 (2)	0.067 (2)	-0.006 (2)	0.003 (2)	-0.0009 (18)
C19	0.069 (2)	0.081 (3)	0.086 (3)	0.018 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C20	0.0523 (18)	0.065 (2)	0.0514 (17)	-0.0018 (16)	0.0060 (14)	0.0000 (15)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Fe1—C10	1.783 (3)	C4—C5	1.357 (7)
Fe1—C20	1.783 (4)	C4—H2	0.9300
Fe1—N1	1.884 (3)	C5—C6	1.392 (6)
Fe1—S1	2.2738 (9)	C5—H3	0.9300
Fe1—S2	2.2834 (8)	C6—H4	0.9300
Fe1—Fe2	2.4737 (6)	C11—C12	1.389 (4)
Fe2—C9	1.779 (4)	C12—C17	1.386 (5)
Fe2—C7	1.782 (5)	C12—C13	1.388 (5)
Fe2—C8	1.791 (4)	C13—C14	1.391 (5)
Fe2—S1	2.2724 (9)	C13—C19	1.494 (6)
Fe2—S2	2.2815 (9)	C14—C15	1.359 (7)
S1—C2	1.783 (3)	C14—H10	0.9300
S2—C1	1.784 (3)	C15—C16	1.374 (7)
O1—C7	1.124 (6)	C15—H9	0.9300
O2—C8	1.131 (4)	C16—C17	1.386 (5)
O3—C9	1.129 (5)	C16—H8	0.9300
O4—C10	1.129 (4)	C17—C18	1.497 (6)
O5—C20	1.137 (4)	C18—H5	0.9600
N1—C11	1.137 (4)	C18—H6	0.9600
C1—C2	1.383 (5)	C18—H7	0.9600
C1—C6	1.387 (4)	C19—H13	0.9600
C2—C3	1.374 (5)	C19—H11	0.9600
C3—C4	1.391 (6)	C19—H12	0.9600
C3—H1	0.9300		
C10—Fe1—C20	90.84 (16)	C5—C4—C3	120.8 (4)
C10—Fe1—N1	95.91 (14)	C5—C4—H2	119.6

C20—Fe1—N1	100.87 (14)	C3—C4—H2	119.6
C10—Fe1—S1	91.25 (11)	C4—C5—C6	121.4 (4)
C20—Fe1—S1	157.58 (11)	C4—C5—H3	119.3
N1—Fe1—S1	101.11 (9)	C6—C5—H3	119.3
C10—Fe1—S2	162.59 (11)	C1—C6—C5	117.9 (4)
C20—Fe1—S2	90.78 (11)	C1—C6—H4	121.0
N1—Fe1—S2	100.81 (9)	C5—C6—H4	121.0
S1—Fe1—S2	80.82 (3)	O1—C7—Fe2	178.3 (6)
C10—Fe1—Fe2	105.56 (10)	O2—C8—Fe2	178.6 (4)
C20—Fe1—Fe2	101.02 (11)	O3—C9—Fe2	179.2 (4)
N1—Fe1—Fe2	148.91 (9)	O4—C10—Fe1	179.0 (3)
S1—Fe1—Fe2	57.01 (2)	N1—C11—C12	176.1 (3)
S2—Fe1—Fe2	57.15 (3)	C17—C12—C13	124.3 (3)
C9—Fe2—C7	91.6 (2)	C17—C12—C11	118.5 (3)
C9—Fe2—C8	100.96 (18)	C13—C12—C11	117.2 (3)
C7—Fe2—C8	98.9 (2)	C12—C13—C14	116.3 (4)
C9—Fe2—S1	88.46 (14)	C12—C13—C19	121.3 (3)
C7—Fe2—S1	160.33 (16)	C14—C13—C19	122.3 (4)
C8—Fe2—S1	100.35 (13)	C15—C14—C13	121.2 (4)
C9—Fe2—S2	154.87 (12)	C15—C14—H10	119.4
C7—Fe2—S2	90.98 (16)	C13—C14—H10	119.4
C8—Fe2—S2	103.31 (12)	C14—C15—C16	120.7 (4)
S1—Fe2—S2	80.89 (3)	C14—C15—H9	119.7
C9—Fe2—Fe1	97.93 (12)	C16—C15—H9	119.7
C7—Fe2—Fe1	103.52 (15)	C15—C16—C17	121.3 (4)
C8—Fe2—Fe1	150.08 (11)	C15—C16—H8	119.3
S1—Fe2—Fe1	57.06 (2)	C17—C16—H8	119.3
S2—Fe2—Fe1	57.22 (2)	C12—C17—C16	116.2 (4)
C2—S1—Fe2	100.49 (11)	C12—C17—C18	121.5 (3)
C2—S1—Fe1	102.05 (11)	C16—C17—C18	122.3 (4)

Fe2—S1—Fe1	65.93 (3)	C17—C18—H5	109.5
C1—S2—Fe2	100.29 (11)	C17—C18—H6	109.5
C1—S2—Fe1	101.72 (11)	H5—C18—H6	109.5
Fe2—S2—Fe1	65.63 (3)	C17—C18—H7	109.5
C11—N1—Fe1	177.4 (3)	H5—C18—H7	109.5
C2—C1—C6	120.3 (3)	H6—C18—H7	109.5
C2—C1—S2	116.2 (2)	C13—C19—H13	109.5
C6—C1—S2	123.5 (3)	C13—C19—H11	109.5
C3—C2—C1	121.2 (3)	H13—C19—H11	109.5
C3—C2—S1	122.7 (3)	C13—C19—H12	109.5
C1—C2—S1	116.1 (2)	H13—C19—H12	109.5
C2—C3—C4	118.3 (4)	H11—C19—H12	109.5
C2—C3—H1	120.8	O5—C20—Fe1	177.7 (3)
C4—C3—H1	120.8		
Fe2—S2—C1—C2	-34.2 (2)	S2—C1—C6—C5	179.4 (3)
Fe1—S2—C1—C2	32.8 (2)	C4—C5—C6—C1	1.0 (7)
Fe2—S2—C1—C6	145.4 (3)	C17—C12—C13—C14	-0.9 (5)
Fe1—S2—C1—C6	-147.6 (3)	C11—C12—C13—C14	179.4 (3)
C6—C1—C2—C3	0.2 (5)	C17—C12—C13—C19	179.3 (3)
S2—C1—C2—C3	179.7 (2)	C11—C12—C13—C19	-0.5 (4)
C6—C1—C2—S1	-179.8 (3)	C12—C13—C14—C15	0.4 (5)
S2—C1—C2—S1	-0.2 (3)	C19—C13—C14—C15	-179.8 (4)
Fe2—S1—C2—C3	-145.2 (2)	C13—C14—C15—C16	0.2 (6)
Fe1—S1—C2—C3	147.4 (2)	C14—C15—C16—C17	-0.4 (6)
Fe2—S1—C2—C1	34.7 (2)	C13—C12—C17—C16	0.7 (5)
Fe1—S1—C2—C1	-32.7 (2)	C11—C12—C17—C16	-179.5 (3)
C1—C2—C3—C4	0.8 (5)	C13—C12—C17—C18	-179.1 (3)
S1—C2—C3—C4	-179.3 (3)	C11—C12—C17—C18	0.6 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.8 (6)	C15—C16—C17—C12	-0.1 (5)
C3—C4—C5—C6	0.0 (7)	C15—C16—C17—C18	179.8 (4)

C2—C1—C6—C5

-1.0 (5)

1-Données cristallographiques

$C_{20}H_{13}Fe_2NO_5S_2$	$F(000) = 2112$
$M_r = 523.13$	$D_x = 1.588 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $C2/c$	Melting point: ? K
$a = 21.5736 (8) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 6.9366 (2) \text{ \AA}$	$Z = 8$
$c = 29.8516 (10) \text{ \AA}$	$\theta = ?^\circ$
$\beta = 101.496 (1)^\circ$	$\mu = 1.55 \text{ mm}^{-1}$
$V = 4377.6 (3) \text{ \AA}^3$	$T = 296 \text{ K}$

2-Conditions d'enregistrement

Diffractomètre Nonius Kappa-CCD	$R_{\text{int}} = 0.022$
Monochromateur : graphite	$\theta_{\text{max}} = 27.3^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
30604 measured reflections	$h = -27 \ 27$
4928 independent reflections	$k = -8 \ 8$
4148 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -38 \ 36$

3- Affinement de la structure

Refinement on F^2	Hydrogen site location: <u>inferred from neighbouring sites</u>
Least-squares matrix: <u>full</u>	H-atom parameters <u>constrained</u>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0511P)^2 + 8.2239P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.115$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 1.09$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.78 \text{ e \AA}^{-3}$
4928 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.55 \text{ e \AA}^{-3}$
273 parameters	Extinction correction: <u>none</u>

Publication



Carbon monoxide substitutions by trimethyl phosphite in diiron dithiolate complex: Fe-Fe bond cleavage, selectivity of the substitutions, crystal structures and electrochemical studies

Naouel Boukrina Makouf^a, Hénia Bouzidi Mousser^{a, b, *}, André Darchen^c, Abdelhamid Mousser^a

^a Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie de Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algeria

^b Ecole Normale Supérieure Assia Djebar Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjeli Constantine, Algeria

^c UMR CNRS No. 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ENSCR, 11 Allée de Beaulieu CS 50837, 35708, Rennes Cedex 7, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2018

Received in revised form

1 April 2018

Accepted 5 April 2018

Available online 6 April 2018

Keywords:

[FeFe] hydrogenase

Carbon monoxide substitution

Diiron hexacarbonyl complex

Thermal activation

Electron transfer catalysis

Single-crystal X-ray study

ABSTRACT

The reaction of substitution of carbon monoxide by P(OMe)₃ in the complex (μ-η²PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** under thermal activation afforded two colored compounds: a binuclear disubstituted complex (μ-PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₄[P(OMe)₃]₂ **2** and a mononuclear iron disubstituted complex (η²PhC(S)=C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)₃]₂ **3**. Mass spectrometry, ¹H NMR, IR and electrochemical studies established that two (CO) have been substituted by P(OMe)₃ in complexes **2** and **3**. The X-ray studies show that the two P(OMe)₃ ligands are in apical positions in trans of the iron – iron bond of complex **2** and in equatorial positions in complex **3**. However, the substitution reaction of (CO) by P(OMe)₃ in complex **1** under electron transfer catalysis (ETC) led to the monosubstituted compound (μ-PhC(S)=C(S)Ph)Fe₂(CO)₅[P(OMe)₃] **4**.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Among vital hydrogenase enzymes, [FeFe] hydrogenases are receiving a special attention, due to their unusual structures and their catalytic power in production of hydrogen. The crystal structure of the [FeFe] hydrogenase was first reported in 1998 by Peters et al. [1] and later by Nicolet et al. [2]. The binuclear complexes of iron whose structures are close to those of the [FeFe] hydrogenase complexes have been known for more than 80 years [3]. Since [FeFe] hydrogenase crystal structure publication [1], some complexes containing a Fe₂S₂ core have attracted the interest of chemists [4–8]. These complexes are easily synthesized and have been studied as structural and functional mimics of enzyme active site [9]. The catalytic properties for hydrogen generation by models of [FeFe] hydrogenases can be modified by substitution of one or

two (CO) by more donor ligands in order to increase the electron density at the iron atoms enhancing its basicity. This substitution reactions can be carried out under thermal activation [10,11], photochemical activation [12,13] and Electron Transfer Catalysis (ETC) or electrochemical activation [14,15] and is of major importance in organometallic and coordination chemistry in connection with catalytic processes.

The carbon monoxide substitution by a ligand L more donor than (CO) has been largely investigated in iron polynuclear complexes [16–27]. Binuclear compounds (μ-η²-ROCS) (μ-SMe)Fe₂(CO)₆ [16] and [(μ-RS)₂Fe₂(CO)₆] [25] reacted with P(OMe)₃ under ETC activation to afford monosubstituted compounds firstly and then the disubstituted products [17,18,28]. The results are apparently consistent with the empirical rule that one (CO) substitution occurs at each metal centre [29]. However kinetic studies [30] and sequential use of P(OMe)₃ and P(OCD₃)₃ [31] have revealed that the participation of bridging ligands does not be neglected and the second (CO) substitution may be not exclusively on the unsubstituted metal center. Under thermal activation, Lagadec et al. [32] studied the (CO) substitution in the binuclear complexes

* Corresponding author. École Normale Supérieure Assia Djebar Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjeli, Constantine, Algérie.

E-mail address: bouzidi_henia@yahoo.fr (H.B. Mousser).

[R1C(S)SR2]Fe₂(CO)₆ and established that, with ligands such as L = P(OMe)₃, CNR or PPh₂, monosubstituted products were exclusively obtained. For all carbon monoxide substitutions by trimethyl phosphate in diiron hexacarbonyl complexes carried out under thermal or electron transfer catalysis activations [23], the same monosubstitution regioselectivity was observed in each case. Binuclear iron complexes with sulfured organic bridges are generally stable during their thermal reaction with ligands more donor than (CO) [27,33]. Surprisingly, we have observed an unusual Fe-Fe bond cleavage in the complex (μ-η²PhC(S) = C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** [34] during its thermal reaction with P(OMe)₃.

This work is a part of aiming to perform substitution reactions of (CO) by ligands more donor in iron complexes having close resemblance to the diiron unit of the [FeFe] hydrogenase under thermal and ETC activations. In complex **1** when P(OMe)₃ was used in substitution under thermal activation two complexes **2** and **3** were obtained (Scheme 1). The X-ray studies show that the two P(OMe)₃ are in apical positions in trans of the iron – iron bond in complex **2** and in equatorial positions in complex **3**. However the ETC substitution reaction led to the monosubstituted compound **4** (Scheme 1) according with spectroscopy and electrochemical analysis. In order to understand these exchange ligand reactions, the electrochemical behavior of complexes **1**, **2**, **3** and **4** was investigated and the results are reported here.

2. Experimental

2.1. Physical measurements

¹H NMR spectra were recorded at 89.55 MHz, in CDCl₃ with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded with a Varian MAT 311 spectrophotometer at 70 eV at CRMPO (Rennes, France). Elemental analyses were carried out by Service Central d'Analyse (Vernaison, France). The electrochemical experiments were carried out in a three – electrode thermostated cell with a PAR 362 potentiostat coupled to a Kipp and Zonem XY recorder. Pt micro disc and a saturated calomel electrode (SCE) were used as working and reference electrodes, respectively. Diffraction measurements of single crystals of complexes **2** and **3** were made at 293 K on a Kappa CCD diffractometer (Bruker AXS BV, 1997–2004) equipped with a graphite monochromatic using Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). Crystal data collection reduction and refinement were accomplished with COLLECT (Nonius, 1998), SCALEPACK and DENZO [35]

programs. The structure was solved by SIR 2002 [36] and refined by using SHELXL-97 [37]. The hydrogen atoms were located in Fourier maps but introduced in calculated positions and treated as riding on their parent C atom, with 0.95 (aromatic) and with Uiso(H) = 1.2 Ueq (aromatic C atoms). The molecular graphical was showed with ORTEP – 3 [38] program and material for publication was prepared with WinGX 1.7 software [39,40].

2.2. Reagents

The supporting electrolyte Bu₄NBF₄ (Fluka, Purum) was recrystallized in a mixture of methanol and water (1/1), dried at 120 °C and used at 0.1 M concentration. Diiron nonacarbonyl (Strem Chemical, 99%), trimethylphosphite (Fluka, Purum, 97%) and diphenylacetylene (Aldrich, 99%) were used as received. Toluene, petroleum ether, ethanol, CH₂Cl₂ and DMF (SDS, analytical grade) were stored over 4 Å molecular sieves before use.

2.3. Preparations

2.3.1. Reaction of (μ-η²PhC(S) = C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** with P(OMe)₃ under thermal activation

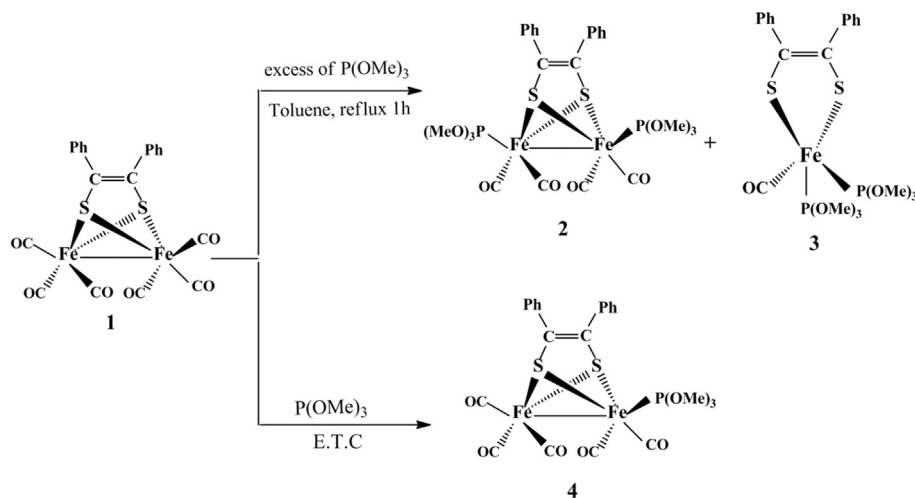
Diiron hexacarbonyl compound **1** was prepared according to the literature [34]. P(OMe)₃ (5 mmol) was added to compound **1** (1.5 mmol) in dry toluene (20 ml). The mixture, in the dark and under nitrogen, was heated at 45 °C for 1 h. The progress of the reaction was followed by thin layer chromatography. The reaction products were separated by chromatography on thin layer of silica gel and elution with petroleum ether. The isolated complexes were: **2** (30%) and **3** (25%). They were purified by crystallization from ethanol solution. All yields are based on (Ph(CS)₂Ph)Fe₂(CO)₆.

2.3.1.1. Complex 2. (μ-PhC(S) = C(S)Ph)Fe₂(CO)₄ [P(OMe)₃]₂, m p. 137 °C. ¹H NMR δ: 7.2(m) ppm. IR (KBr): ν CO = 1920; 1930; 1950; 2020 cm⁻¹. Mass spectrum: M⁺ found 685.9329; M⁺ calc. 685.9348.

2.3.1.2. Complex 3. (η²PhC(S) = C(S)Ph)Fe(CO)[P(OMe)₃]₂, m p. 148 °C. ¹H NMR δ: 7.2(m) ppm. IR (KBr): ν CO = 1950 cm⁻¹. Mass spectrum: M⁺ found 574.0071; M⁺ calc. 574.0100.

2.3.2. Reaction of (μ-η²PhC(S) = C(S)Ph)Fe₂(CO)₆ **1** with P(OMe)₃ under ETC

P(OMe)₃ (5 mmol) was added to complex diiron hexacarbonyl **1**



Scheme 1. Reaction under thermal and ETC activations.

[34] (0.38 mmol) in CH_2Cl_2 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (25 ml), in the dark and under nitrogen. The electrolysis was carried out by holding the potential at -0.85 V versus SCE and was stopped when the electrolyzing current dropped sharply and the change in current reached minimal. After filtration, evaporation of the solvent and chromatography on silica gel the complex **4** (70%) was isolated and was purified by crystallization from ethanol solution.

2.3.2.1. Complex 4. (μ -PhC(S)=C(S)Ph) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$, m.p. 101°C . $^1\text{H NMR}$ δ : 7.2(m) ppm. IR (C_2Cl_4): ν_{CO} = 1950; 1990; 2000; 2060 cm^{-1} . Mass spectrum: M^+ found 589.90017; M^+ calc. 589.90084.

3. Results and discussion

3.1. Thermal reaction of **1** with $\text{P}(\text{OMe})_3$

Under thermal activation an excess of $\text{P}(\text{OMe})_3$ reacted with $\text{Ph}(\text{CS})_2\text{PhFe}_2(\text{CO})_6$ **1** and afforded two colored compounds: **2** (30%) and **3** (25%). Spectroscopic (Mass, $^1\text{HNMR}$, IR) analysis showed that complex **2** was a disubstituted binuclear compound. The IR spectrum of **2** on KBr pellet displayed intense bands between 1920 and 2020 cm^{-1} which were assigned to the terminal carbonyl coordinated to iron atoms. Mass spectrometry confirmed the presence of two $\text{P}(\text{OMe})_3$ in the compound **2**. The aromatic proton resonance was assigned to the complex multiplet centered at δ 7.2 ppm. Compound **3** was a mononuclear complex carrying two $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligands. The formation of complex **3** involves the occurrence of a fragmentation on the iron carbonyl complex **1** during its thermal reaction with $\text{P}(\text{OMe})_3$. In order to understand this reaction, we investigated the cyclic voltammetry of complex **1** in the presence of $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligand.

3.2. Reaction of **1** with $\text{P}(\text{OMe})_3$ under ETC

3.2.1. Cyclic voltammetry of complex **1**

In CH_2Cl_2 , at room temperature, complex **1** underwent one two-electron reversible reduction step and the reduction potential was observed at -0.99 V versus SCE (Fig. 1). However, the lability of **1** may be disclosed in the presence of a donor ligand. When a ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ was added into solution of **1**, the cyclic voltammogram (Fig. 1) showed the typical behavior of a (CO) substitution by $\text{P}(\text{OMe})_3$ catalyzed by electron transfer occurring at the cathode

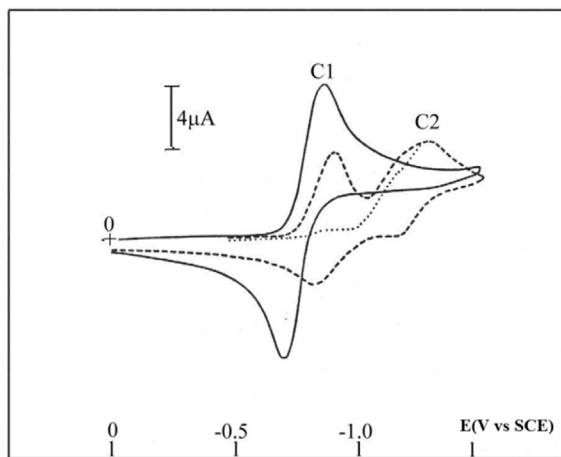


Fig. 1. Cyclic voltammetry of 2 mM of complex **1** in CH_2Cl_2 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$; Pt electrode; scan rate 0.1 V s^{-1} . — Complex **1** alone; - - - - and First and second scan in the presence of an excess of $\text{P}(\text{OMe})_3$.

surface [41,42]. The cathodic peak C1 ($E_{\text{pc}} = -0.90\text{ V}$ versus SCE) of **1** decreased while a peak C2, corresponding to the superposition of two peaks, appeared at more negative potential ($E_{\text{pc}} = -1.30\text{ V}$ versus SCE) and indicated the formation of mono and disubstituted complexes.

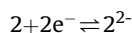
3.2.2. Electrolysis of complex **1** in the presence of $\text{P}(\text{OMe})_3$

The addition of an excess of $\text{P}(\text{OMe})_3$ to a solution of **1** under ETC led to the monosubstituted complex **4**. The electrolysis (45 min) was carried out at -0.85 V versus SCE, in the dark and under nitrogen atmosphere. The mixture was treated and separated by chromatography on silica gel. No fragmentation of the iron carbonyl complex **1** was observed and the expected monosubstituted complex **4** (70%) was isolated.

3.2.3. Voltammetric studies

To understand the mechanism substitution reaction, voltammetric studies of the complexes **2**, **3** and **4** were performed.

3.2.3.1. Cyclic voltammetry of complex 2. Under N_2 atmosphere complex **2** was reduced in CH_2Cl_2 solution in a single chemically reversible two-electron step (C_1/A_1) at -1.5 V versus SCE (Fig. 2). These observations indicate that the bielectronic reduction of complex **2** is made according to a mechanism ECE where the chemical step may be the Fe-S bond cleavage leading to the anion 2^{2-} according to the described reduction of $(\mu^2\text{-SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ with 2 equiv of electrons [43]. The chemical step of this mechanism is also reversible.



Under CO atmosphere, the dianion 2^{2-} is not stable. The coordination of (CO) induced replacement of the two $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligands and at the reverse scan, voltammogram revealed the formation of the hexacarbonyl complex **1** (Fig. 2, system C_2/A_2). At more negative potentials an insertion of (CO) on the dianion 2^{2-} can lead, after Fe-Fe bond cleavage, to an heptacarbonyl complex **5** (Scheme 2) whose oxidation is observed at -0.5 V versus SCE (peak A_3) according to an ECEC mechanism.

3.2.3.2. Cyclic voltammetry of complex 3. Under N_2 atmosphere complex **3** was reduced in CH_2Cl_2 solution in a single chemically reversible two-electron step (Fig. 3, system C_1/A_1) at -1.25 V versus SCE in comparison with the intensity of the reduction current of the complex **1**. The obtained dianion 3^{2-} was also stable and involved

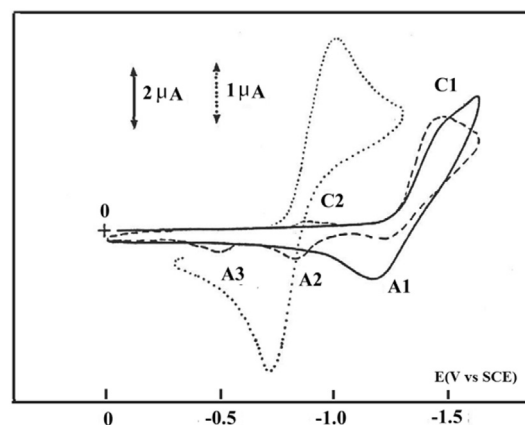
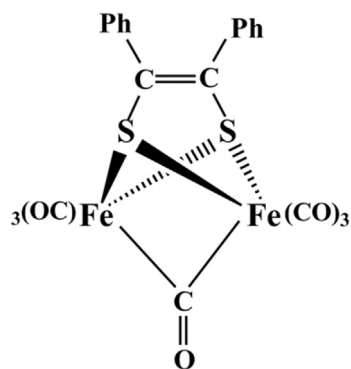
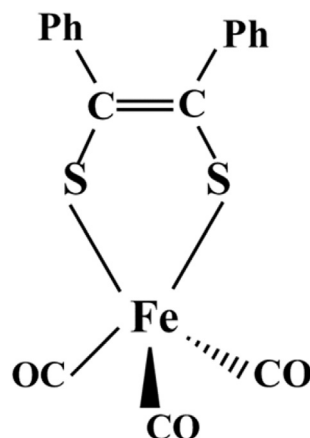


Fig. 2. Cyclic voltammetry of 2 mM of complex **2** in CH_2Cl_2 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$; Pt electrode; scan rate 0.2 V s^{-1} . — Complex **2** under N_2 atmosphere; - - - - Complex **2** under CO atmosphere. Complex **1** (2 mM) under N_2 atmosphere.

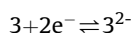


Scheme 2. Complex 5.



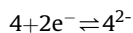
Scheme 3. Complex 6.

an ECE mechanism with a reversible chemical step where the chemical step may be the Fe-S bond cleavage leading to the anion 3^{2-} .



Under CO atmosphere, the voltammogram shows a high reactivity of the dianion 3^{2-} . Indeed, during the first potential scan a new reversible system C_2/A_2 appeared at -0.9 V versus SCE assigned to tricarbonyl mononuclear complex **6** (Scheme 3) which oxidizes around -0.5 V versus SCE (Fig. 3, peak A_3) according to an ECEC mechanism.

3.2.3.3. Cyclic voltammetry of complex 4. Under N_2 atmosphere the binuclear compound **4** was reduced in CH_2Cl_2 solution in a single chemically reversible two-electron step (Fig. 4, peaks C_1 and A_1) observed at -1.15 V versus SCE (Fig. 4) in comparison with the intensity of the reduction current of the complex **1**. These observations indicate that the dianion 4^{2-} was stable and involved an ECE mechanism with a reversible chemical step where the chemical step may be the Fe-S bond cleavage.



The difference between the reduction potentials of complexes **1**

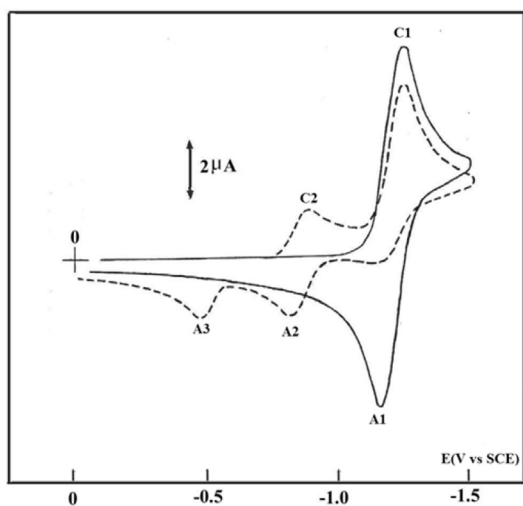


Fig. 3. Cyclic voltammetry of 2 mM of complex **3** in CH_2Cl_2 0.1 M $Bu_4N^+BF_4^-$; Pt electrode; scan rate $0.2 V s^{-1}$. — Complex **3** under N_2 atmosphere; ... Complex **3** under CO atmosphere.

and **4** is about of 300 mV and is in agreement with a mono-substitution of (CO) by $P(OMe)_3$.

Under CO atmosphere the voltammogram of **4** (Fig. 4) showed that $P(OMe)_3$ can be replaced by (CO) after reduction of complex **4** into dianion 4^{2-} . During the reverse scan, two reversible systems A_2/C_2 and A_3/C_3 were observed at -0.9 V and -0.5 versus SCE, respectively. A_2/C_2 was attributed to $1/1^{2-}$ system and A_3/C_3 may be assigned to system $5/5^{2-}$ oxidation and reduction, according to the hypothesis that we have already formulated during the study of precedent complexes studies under CO atmosphere (Scheme 2).

The structures of **2** and **3** were not clearly specified and an X-ray determination was needed to prove the proposed formulas in order to follow all the discussions on our results. However, the crystal structure of complex **4** could not be determined because of the poor quality of the relevant crystals.

3.3. X-ray crystal analysis

3.3.1. X-ray crystal analysis of compound **2**

Crystals of complex **2** were triclinic with space group P-1. The X-Ray study of **2** established that it was a binuclear disubstituted complex. As expected, the molecular geometry of complex **2** is analogous to that of its parent arene dithiolate diiron complex **1**. The molecular structure (Fig. 5) shows that one CO substitution occurs on each metal center, according to the empirical rule [29].

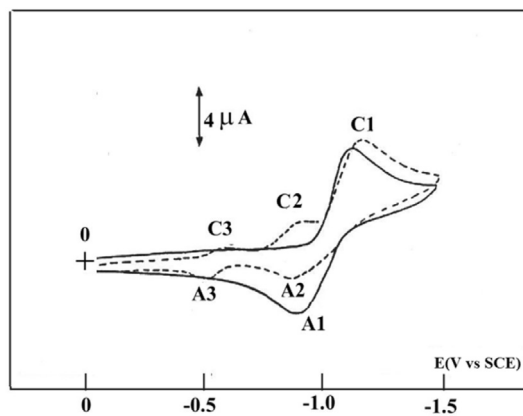


Fig. 4. Cyclic voltammetry of 2 mM of complex **4** in CH_2Cl_2 0.1 M $Bu_4N^+BF_4^-$; Pt electrode; scan rate $0.2 V s^{-1}$. — Complex **4** under N_2 atmosphere; Complex **4** under CO atmosphere.

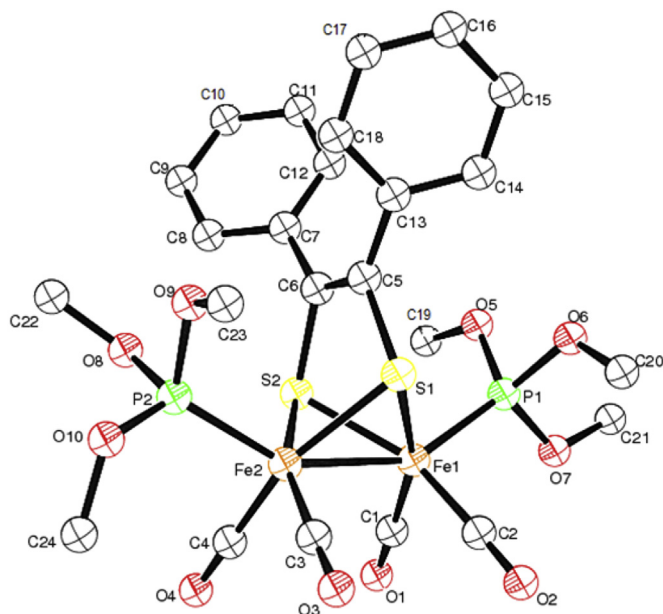


Fig. 5. Molecular structure of complex **2** with thermal ellipsoids at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The two $\text{P}(\text{OME})_3$ are in apical positions in trans of the iron – iron bound (Fig. 5). The Fe–Fe bond length [2.4797 (1) Å] is in accordance with that observed in $[\text{Fe}_2(\mu\text{-btdt})(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ complex [33] and is slightly shorter than that observed in the starting complex **1** [34]. The average Fe–P distances and Fe–Fe–P angles are 2.1703 Å and 150.275° , respectively and are comparable to those observed for the selenium analogous complexes [44]. The average Fe–S–Fe angle and C–O distances of 65.94° and 1.1469 Å, respectively are in the same ranges of similar complexes [33]. The Fe–S bonds in **2** are slightly longer (ca. 0.0137 Å) than that in the unsubstituted

compound **1** due to the stronger σ -donor properties of phosphite ligands compared to carbonyl groups [34]. Crystal data collection parameters and some of selected bond lengths and bond angles were given in Tables 1 and 2, respectively. In the crystal packing, the components of the structure are linked via intermolecular C–H...O and C–H...S hydrogen bonds (Table 3) to form a zigzag chain along the *a*-axis (Fig. 6).

Collection parameters are shown in Table 1, and selected bond distances and angles are tabulated in Table 2.

3.3.2. X – ray crystal analysis of compound **3**

Crystals of complex **3** were orthorhombic with space group P_{cab} . The X – Ray study of **3** established that it was a mononuclear disubstituted iron complex with trigonal-bipyramidal geometry. The $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]_2$ group was coordinated to the iron atom through the two Fe – S bounds. The Fe – S bond lengths 2.1932 (14) Å and 2.1523 (13) Å are comparable to those observed for sulfur analogues [45] and were shorter than those obtained in complexes **1** [34] and **2**. The dithio diphenylethylene groups were coordinated to the single iron with the two similar –S–C(Ph) and the mean (1.7315 Å) of the –S–C(Ph) bond lengths was shorter than that observed in complexes **1** [34] and **2**. The P atoms were coordinated in an equatorial position with Fe–P bond lengths [2.1452 (14) Å and 2.1220 (14) Å] and S–Fe–P angles [$117.74(5)^\circ$, $144.05(5)^\circ$, $89.04(5)^\circ$ and $95.87(5)^\circ$] are in accordance with those observed in similar complexes [45]. The coordination of the metal center was completed by one carbonyl in apical position [$170.56(16)^\circ$]. The Fe–CO bond (1.740 (5) Å) is slightly shorter than that observed in the complex **1** [34] and can be due to the π back-donation of the iron atom towards the carbonyl [23]. O2 and C2 atoms of $\text{P}(\text{OME})_3$ group present a severe disorder. The refined model using constraints corresponds to a distribution of these two atoms with 0.70 and 0.60 for O2 and C2 respectively (Fig. 7). Its crystal and collection parameters are shown in Table 1, and selected bond distances and angles are tabulated in Table 2. In the molecular stacking up of the complex **3**, every two molecules are interpenetrated and linked via

Table 1
Crystal data and refinement details for X-ray structure determination of complexes **2** and **3**.

	Complex 2	Complex 3
Molecular formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeO}_7\text{P}_2\text{S}_2$
Formula weight (g mol^{-1})	714.25	574.40
T(K)	293 (2)	293 (2)
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P_{cab}
a (Å)	11.7332 (6)	13.0590 (5)
b (Å)	14.5531 (6)	14.7910 (5)
c (Å)	10.5775 (6)	27.4550 (5)
α ($^\circ$)	103.35 (5)	90
β ($^\circ$)	101.02 (3)	90
γ ($^\circ$)	71.20 (3)	90
Volume (Å ³)	1591.7	5303.09 (29)
Z	2	8
Color	red	violet
ρ_{cal} (g cm^{-3})	1.490	1.440
μ (cm^{-1})	11.91	8.84
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	1–25	1.5–26.4
Measured data	5559	63108
Reflections used	2304	5417
F_{000}	721.9	2382.7
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ (Graphite Monochromated)	$\text{MoK}\alpha$ (Graphite Monochromated)
Wave length (Å)	0.71073	0.71073
No. data with $I > 2\sigma$	3929	3595
number of parameters	380	317
R_{int}	0.040	0.0801
$R_1(I > 2\sigma)$	0.03446	0.0695
wR_2	0.04570	0.1762
GOF	1.614	1.077

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) in complexes 2 and 3.

Complex 2	Complex 3
Bond lengths (Å)	Bond lengths (Å)
Fe (1) - S (1) 2.2821 (1)	Fe (1) - S (1) 2.1932 (14)
Fe (1) - S (2) 2.2771 (1)	Fe (1) - S (2) 2.1523 (13)
Fe (1) - P (1) 2.1681 (1)	Fe (1) - P (1) 2.1452 (14)
Fe (1) - C (1) 1.7545 (1)	Fe (1) - C (7) 1.740 (5)
Fe (1) - C (2) 1.7659 (3)	//
S (1) - C (5) 1.8179 (3)	S (1) - C (8) 1.727 (4)
S (2) - C (6) 1.8219 (9)	S (2) - C (9) 1.736 (4)
C (5) - C (6) 1.3273 (5)	C (8) - C (9) 1.364 (6)
//	Fe (1) - P (2) 2.1220 (14)
Fe (2) - S (1) 2.2921 (1)	//
Fe (2) - S (2) 2.2615 (1)	//
Fe (2) - P (2) 2.1725 (1)	//
Fe (2) - C (3) 1.7643 (3)	//
Fe (2) - C (4) 1.7651 (13)	//
Fe (1) - Fe (2) 2.4797 (1)	//
Angles (°)	Angles (°)
S (1)-Fe (1)-S (2) 78.95 (1)	S (1)-Fe (1)-S (2) 88.10 (4)
S (1)-Fe (1)-P (1) 100.11 (1)	S (1)-Fe (1)-P (1) 89.04 (5)
//	S (1)-Fe (1)-P (2) 95.87 (5)
S (2)-Fe (1)-C (1) 89.86 (1)	S (2)-Fe (1)-C (7) 87.38 (14)
S (1)-Fe (1)-C (1) 160.73 (1)	S (1)-Fe (1)-C (7) 170.47 (15)
S (2)-Fe (1)-P (1) 103.77 (2)	S (2)-Fe (1)-P (1) 144.05 (5)
S (1)-C (5)-C (6) 116.14 (1)	S (1)-C (8)-C (9) 119.1 (3)
Fe (1)-S (1)-C (5) 101.98 (1)	Fe (1)-S (1)-C (8) 106.66 (15)
Fe (1)-S (2)-C (6) 102.61 (1)	Fe (1)-S (2)-C (9) 107.95 (14)
//	P (2)-Fe (1)-P (1) 98.20 (5)
//	S (2)-Fe (1)-P (2) 117.74 (5)
Fe (2)-Fe (1)-P (1) 150.57 (1)	//
Fe (1)-Fe (2)-P (2) 149.98 (1)	//
S (1)-Fe (2)-S (2) 79.06 (1)	//
S (1)-Fe (2)-P (2) 103.59 (2)	//
S (2)-Fe (2)-P (2) 99.31 (1)	//
Fe (2)-Fe (1)-S (1) 57.37 (1)	//
Fe (2)-Fe (1)-S (2) 56.58 (1)	//

Table 3
Hydrogen bonds (Å) and angles (°) in complexes 2 and 3.

	D - H ... A	D - H	H ... A	D ... A	D - H ... A
Complex 2	C11 - H4 ... O5 ⁽ⁱ⁾	0.99	2.36	3.261 (2)	148
	C9 - H2 ... S2 ⁽ⁱⁱ⁾	1	2.99	3.246 (6)	176
Complex 3	C19 - H19 ... O7 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.62	3.993 (3)	125

Symmetry codes: (i) -x+1,-y+1,-z+1; (ii) -x,-y+1,-z+1. (iii) x,y-1/2,-z+1/2.

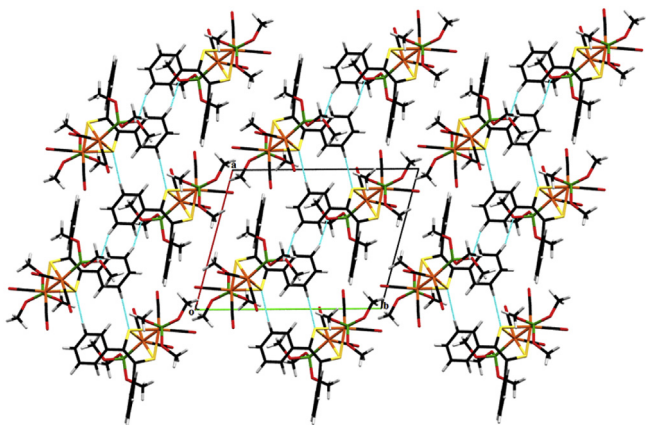


Fig. 6. The crystal packing viewed along axis *c*. Dashed lines indicate intermolecular C-H...O and C-H...S hydrogen bonds which join molecules into endless chains along the *a*-axis direction.

intermolecular C-H...O hydrogen bond (Table 3), forming a zigzag chain along the *b* axis at *c* = 0 or *c* = 1/2 (Fig. 8). The double bond

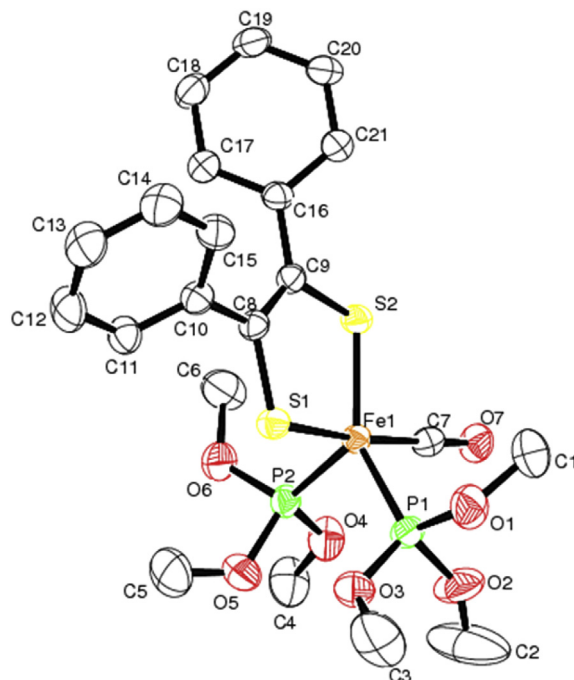


Fig. 7. Molecular structure of complex 3 with thermal ellipsoids at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

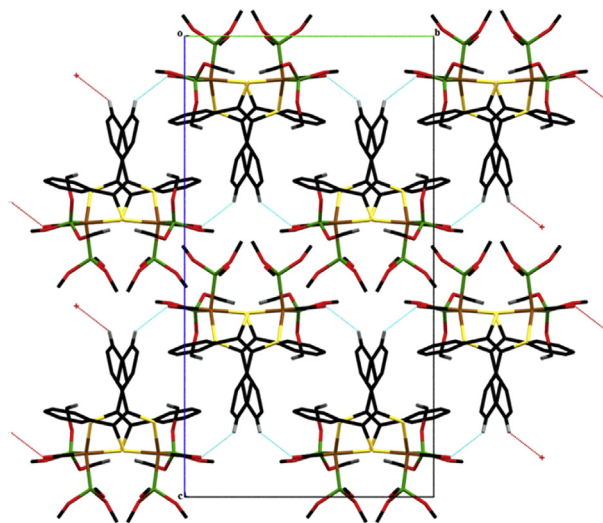
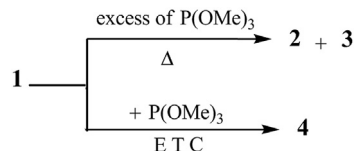
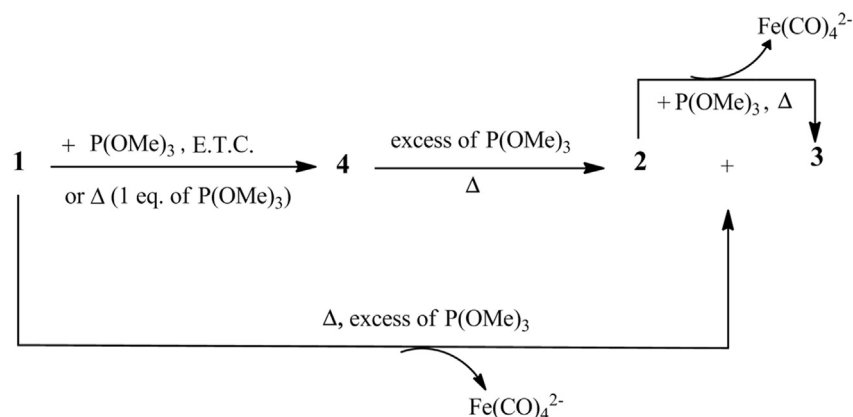


Fig. 8. The crystal packing viewed along axis *a*. Dashed lines indicate C-H...O intermolecular hydrogen bond, forming a zigzag chain along the *b* axis at *c* = 0 and *c* = 1/2.



Scheme 4. Reactions of complex 1 with P(OMe)₃ under ETC and thermal activations.

PhC(S)=C(S)Ph (C5=C6 of 1.3273 (5) Å) in complex 2 is shorter than that observed in complex 3 (C8=C9 of 1.364 (6) Å) and can be explained by a greater steric consideration in the complex 2.



Scheme 5. Proposed mechanism of reaction of **1** with P(OMe)_3 .

3.4. Proposed mechanism for the formation of complexes **2**, **3** and **4**

The formation of **2**, **3** and **4** are summarized in Scheme 4. However the mechanism of the reaction of complex **1** with an excess of P(OMe)_3 could proceed according to a system composed of consecutive and competitive reactions. Thus the mono-substituted complex **4** is firstly formed, whatever the thermal [33] or E.T.C [46] activation. Starting from an excess of the P(OMe)_3 , under thermal activation, complex **4** could be involved in two competitive substitution reactions (Scheme 5). The first one would be a (CO) exchange reaction consistent with the empirical rule that one (CO) substitution occurs at each metal center [29] leading to the complex **2**. The second (CO) substitution could occur on the same already substituted iron atom of **2** or **4** leading to a fragmentation resulting from the important steric effect and the resulting high charge density on this iron leading to the complex **3**. Fe(CO)_4^{2-} fragment could be formed as decomposition product of complexes **2** or **4**.

4. Conclusion

In this study, we have reported that exchange carbonyl reactions by P(OMe)_3 in complex $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1** lead to three complexes, depending on the used activation. A binuclear disubstituted complex $(\mu\text{-PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ and a mononuclear iron disubstituted complex $(\eta^2\text{PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ were obtained under thermal activation. When using electron transfer catalysis the monosubstituted compound $(\mu\text{-PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$ was obtained. All the synthesized complexes were characterized by spectroscopic analysis (Mass, ^1H NMR, IR). Cyclic voltammetry of complexes **1–4** were carried out and showed that they underwent in a single chemically reversible two-electron reduction step. Exchange of CO by P(OMe)_3 induced by electron transfer were observed in the complex $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Under CO atmosphere P(OMe)_3 were replaced by CO ligand in a chemical reversible step. The X-ray studies of $(\mu\text{-PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ and $(\eta^2\text{PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ were established and showed that the P(OMe)_3 are in apical positions in the binuclear disubstituted complex and are in equatorial positions in the mononuclear iron disubstituted complex. Finally the exchange reaction of carbonyl by P(OMe)_3 in the complex $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)}=\text{C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ is not selective and the two ways (thermal activation and electron transfer catalysis) did not lead to the same compounds.

Formatting of funding sources

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Acknowledgements

The authors express their thanks to the Algerian « Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique » and the Algerian « Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique » for financial support.

References

- [1] J.W. Peters, W.N. Lanzilotta, B.J. Lemon, L.C. Seefeldt, *Science* 282 (1998) 1853–1858.
- [2] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C.E. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, *Structure* 7 (1999) 13–23.
- [3] H. Reihlen, A. Gruhl, G.V. Hessling, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 472 (1929) 268–287.
- [4] B.J. Petro, A.K. Vannucci, L.T. Lockett, C. Mebi, R. Kottani, N.E. Gruhn, G.S. Nichol, P.A.J. Goodyer, D.H. Evans, R.S. Glass, D.L. Lichtenberger, *J. Mol. Struct.* 890 (2008) 281–288.
- [5] X.-F. Liu, *Polyhedron* 119 (2016) 71–76.
- [6] J. Windhager, R.A. Seidel, U.P. Apfel, H. Görls, G. Linti, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2008) 2023–2041.
- [7] T.B. Rauchfuss, *Acc. Chem. Res.* 48 (7) (2015) 2107–2116.
- [8] X. Yu, C.-H. Tung, W.G. Wang, M.T. Huynh, D.L. Gray, S. Hammes-Schiffer, T.B. Rauchfuss, *Organometallics* 36 (2017) 2245–2253.
- [9] Y. Si, M. Hu, C. Chen, *CR Chim* 11 (2008) 932–937.
- [10] A. Rahaman, F.R. Alam, S. Ghosh, D.A. Tocher, M. Haukkae, S.E. Kabir, E. Nordlander, G. Hogarth, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 326–335.
- [11] J. He, C.-L. Deng, Y. Li, Y.-L. Li, Y. Wu, L.-K. Zou, Ch Mu, Q. Luo, B. Xie, J. Wei, J.-W. Hu, P.-H. Zhao, W. Zheng, *Organometallics* 36 (7) (2017) 1322–1330.
- [12] B. Pfister, R. Stauber, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 131–141.
- [13] P.H. Zhao, D.L. Gray, T.B. Rauchfuss, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 2681–2683.
- [14] W. Jiang, Z. Li, X. Zeng, G. Wei, *Asian J. Chem.* 25 (14) (2013) 7655–7659.
- [15] H. Hartmann, B. Sarkar, W. Kaim, J. Fielder, *J. Organomet. Chem.* 687 (2003) 100–107.
- [16] A. Darchen, E. Lhadi, H. Patin, D. Grandjean, A. Mousser, *J. Organomet. Chem.* 385 (1990) C4–C8.
- [17] A. Darchen, H. Mousser, H. Patin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 968–970.
- [18] A. Darchen, E. Lhadi, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 189–206.
- [19] M. Natarajan, I.K. Pandey, S. Kaur-Ghumaan, *Dalton Trans.* DOI: 10.1039/C7DT01994G.
- [20] W. Weia, T. Zheng, G. Zhao, G. Zeng, Z. Chi, L. Zhu, *J. Organomet. Chem.* 777 (2015) 67–70.
- [21] P. Zhao, X.-Y. Yu, X.-F. Liu, Y.-L. Li, *Polyhedron* 139 (2018) 116–124.
- [22] Y.-D. Sheng, X.-Y. Yu, X.-F. Liu, Y.-L. Li, *Polyhedron* 137 (2017) 134–139.
- [23] E.K. Lhadi, C. Mahe, H. Patin, A. Darchen, *J. Organomet. Chem.* 246 (2) (1983) C61–C64.
- [24] L.-C. Song, W. Gao, X. Luo, Z.-X. Wang, X.-J. Sun, Hai-Bin Song, *Organometallics* 31 (2012) 3324–3332.
- [25] D. Seyferth, R.S. Henderson, Li-Cheng Song, G.B. Womack, *J. Organomet. Chem.* 292 (1985) 9–17.

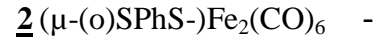
- [26] Y.-L. Li, Z.-Y. Ma, J. He, M.-Y. Hu, P.-H. Zhao, *J. Organomet. Chem.* 851 (2017) 14–21.
- [27] S. Ghosh, B.E. Sanchez, I. Richards, M.N. Haque, K.B. Holt, M.G. Richmond, G. Hogarth, *J. Organomet. Chem.* 812 (2016), 274–258.
- [28] H. Patin, A. Le Rouzic, E.K. Lhadi, A. Darchen, A. Mousser, D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* 375 (1989) 101–114.
- [29] M.I. Bruce, J.G. Matison, B.K. Nicholson, M.L. Williams, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C57–C60.
- [30] A. Darchen, E. Lhadi, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 137–149.
- [31] A. Darchen, E. Lhadi, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 327 (1987) C37–C40.
- [32] A. Lagadec, B. Misterkiewicz, H. Patin, A. Mousser, J.Y. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 201–210.
- [33] G. Durgaprasad, S.K. Das, *J. Organomet. Chem.* 717 (2012) 29–40.
- [34] H. Mousser, A. Darchen, A. Mousser, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 786–791.
- [35] Z. Otwinowski, W. Minor, in: C.W. Carter, R.M. Sweet (Eds.), *Methods in Enzymology. Macromolecular Crystallography. Part a*, vol 276, Academic Press, New York, 1997, pp. 307–326.
- [36] M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1103.
- [37] G.M. Sheldrick, SHELXL–97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.
- [38] M.N. Burnette, C.K. Johnson, ORTEP III, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.
- [39] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [40] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838.
- [41] A.J. Downard, B.H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* 5 (1986) 1132–1140.
- [42] H.H. Ohst, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2066–2074.
- [43] J.S. McKennis, E.P. Kyba, *Organometallics* 2 (1983) 1249–1251.
- [44] M.K. Harb, J. Windhager, A. Daraosheh, H. Görls, L.T. Lockett, N. Okumura, D.H. Evans, R.S. Glass, D.L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3414–3420.
- [45] A. Orthaber, M. Karnahl, S. Tschierlei, D. Streich, M. Stein, S. Ott, *Dalton Trans.* 43 (2014) 4537–4549.
- [46] A. Darchen, E.K. Lhadi, D. Grandjean, A. Mousser, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) C15–C19.

ملخص

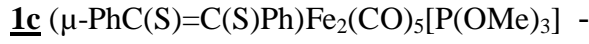
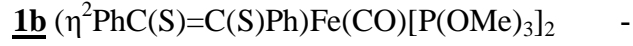
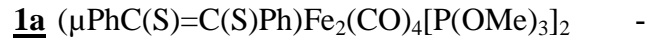
تتركز هذه الأطروحة على التحضير و الدراسة البنوية للمعقدات المستوحاة من الموقع النشط الهيدروجيناز الحديدي.

خلال هذا العمل تحصلنا على :

- معقدين ثنائيي النواة لمعدن الحديد ناتجين عن تفاعل $Fe_2(CO)_9$ مع $PhC(S)=C(S)Ph$ و $C_6H_4(SH)_2$ بالترتيب:



- ثلاثة معقدات ناتجة عن تفاعل استبدال احادي الكربونيل بثلاثي ميثيل الفوسفيت في المركب 1:



- معقدين ثنائيي النواة لمعدن الحديد ناتجين عن تفاعل استبدال احادي الكربونيل ب $(Me)_2PhN$ في المركب 1:



توضح الدراسة البنوية للمعقدات 1a، 2 و 2a ان لها بنية مشابهة الوقع النشط في إنزيم الهيدروجيناز الحديدي.

الكلمات الدالة: الهيدروجيناز الحديدي/ معقدات تنائي الحديد الكربونيلية/ تفاعل استبدال الكربونيل/ انكسار الاشعة السينية (DRX).

Abstract :

This thesis concerns the synthesis and the structural characterization of organometallic complexes inspired by the active site of [Fe-Fe] hydrogenases.

During this work, we have obtained:

- Two binuclear hexacarbonyl complexes resulting from the reaction of nonacarbonyl iron $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ on the phenyldithiobenzoate and 1,2-dithiolene respectively:
 - $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2**
- Three complexes resulting from the substitution reaction of carbonyls by P(OMe)_3 in complex **1**:
 - $(\mu\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1a**.
 - $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1b**.
 - $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$ **1c**.
- Two complexes resulting from the reaction of carbonyl substitution by $(\text{Me})_2\text{PhNC}$ in complex **2**:
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ **2a**.
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ **2b**.

The structural study of complexes **1**, **1a**, **2** and **2a** shows that they are structural models of [Fe-Fe] hydrogenases.

Key words: [FeFe] hydrogenase/ Diiron hexacarbonyl complex/ Carbon monoxide substitution/ DRX.

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation structurale des complexes organométalliques inspirés du site actifs des hydrogénases [Fe-Fe].

Au cours de ce travail, nous avons obtenus :

- Deux complexes binucléaires hexacarbonyles, issues de la réaction du fer nonacarbonyle $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur le diphenyle dithioester et le dithiol-1,2benzène respectivement:
 - $(\mu\text{-}\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **1**
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ **2**
- Trois complexes issus de la réaction de substitution de carbonyles par P(OMe)_3 dans le complexe **1**:
 - $(\mu\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1a**.
 - $(\eta^2\text{PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}(\text{CO})[\text{P(OMe)}_3]_2$ **1b**.
 - $(\mu\text{-PhC(S)=C(S)Ph})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{P(OMe)}_3]$ **1c**.
- Deux complexes issus de la réaction de substitution de carbonyles par $(\text{Me})_2\text{PhNC}$ dans le complexe **2**:
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_5[(\text{Me})_2\text{PhNC}]$ **2a**.
 - $(\mu\text{-}(o)\text{SPhS-})\text{Fe}_2(\text{CO})_4[(\text{Me})_2\text{PhNC}]_2$ **2b**.

L'étude structurale des complexes **1**, **1a**, **2** et **2a** montre qu'ils sont des modèles structuraux des hydrogénases [Fe-Fe].

Mots clés : Hydrogénases [Fe-Fe]/ Complexes di fer hexacarbonyles/
Substitution du carbonyle/ DRX.