

rapport à celle observée dans le diphenyl-1,4 butadiène fertricarbone n'est plus la même, et une légère différence est même observée dans la géométrie des deux variétés cristallines I_m et I_o . Dans le Tableau 5 sont données les équations des plans moyens passant par les groupements phényles, pour les complexes I_m et I_o . Les écarts des atomes de carbone des cycles aux plans moyens sont faibles (écart maximum 0,014 Å). Les angles formés par les plans 1: C(1')-C(2')-C(3'), 4: Cycle C(4)-C(9) et 5: Cycle C(10)-C(15) sont les suivants:

	Angle 1-4	Angle 1-5	Angle 4-5
I_m (variété monoclinique)	22,6°	31,4°	53,8°
I_o (variété orthorhombique)	16,3	40,9	55,9
Diphényl-1,4 butadiène fertricarbone	22,9	17,7	10,9

La délocalisation totale des électrons π sur toute la molécule étant en partie détruite dans les complexes, la rotation autour des liaisons C(1')-C(4) et N(C4')-C(10) est facilitée. Les différences angulaires observées entre les différents plans sont donc surtout liées au mode d'empilement des molécules à l'intérieur des cristaux.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Edited by R. PEPINSKY. Oxford: Pergamon Press.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.*, p. 348.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* A paraître.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- GUTOWSKY, H. S., RETCOFSKY, H. L. & FRANKEL, E. W. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2710.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 473.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 758.
- MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1170.
- OTSUKA, S., YOSHIDA, T. & NAKAMURA, R. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 20.
- PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, *SFLS-5*.
- STARK, K., LANCASTER, J. E., MURDOCH, H. D. & WEISS, E. (1964). *Z. Naturforsch.* **19b**, 284.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WEISS, E., STARK, K., LANCASTER, J. E. & MURDOCH, H. D. (1963). *Helv. Chim. Acta*, **46**, 288.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3273

Structure de Complexes π Carbonylés du Fer.

II. Structure Cristalline et Moléculaire de l'Aldéhyde Cinnamique Fertricarbone: $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_3$

PAR A. DE CIAN ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS, Institut de Chimie, BP 296/R8,
67008-Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 25 mai 1972)

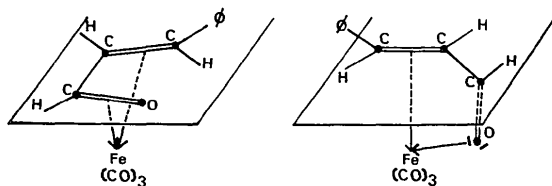
The crystal structure of tricarbonyl(cinnamaldehyde)iron, $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_3$, has been determined using molybdenum $K\alpha$ radiation and counter techniques. Crystals are monoclinic with $a = 9.723 \pm 0.010$, $b = 7.116 \pm 0.007$, $c = 18.938 \pm 0.018$ Å; $\beta = 115.05 \pm 0.15^\circ$; $Z = 4$; space group $P2_1/c$. The tricarbonyl(cinnamaldehyde)iron must be considered as a π complex. The two oxygen lone pairs do not play a part in the bonding with the metal and the structure is similar to that found in tricarbonyl-(*N*-cinnamylideneaniline)iron.

Introduction

Lors de la réaction de l'aldéhyde cinnamique $C_6H_5CH=CH-CHO$ avec le diferrocène $Fe_2(CO)_9$, deux complexes différents sont obtenus: l'aldéhyde cinnamique fertricarbone (Weiss, Stark, Lancaster & Murdoch, 1963) et l'aldéhyde cinnamique fertricarbone (Stark, Lancaster, Murdoch & Weiss,

1964). L'étude de ces complexes par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire permet aux auteurs de montrer sans ambiguïté que, pour le complexe tétracarbone, seule la double liaison carbone-carbone est coordonnée au métal par liaison π . Par contre, il ne leur est pas possible d'affirmer que le complexe tricarbonylé est un complexe π analogue au butadiène fertricarbone (Mills & Robinson, 1963) et

que les doublets libres de l'atome d'oxygène du fragment acroléinique n'interviennent pas dans la liaison avec le métal. Les deux modes de liaison envisagés sont représentés sur le schéma suivant :

1. Complexe π

2. Complexe mixte

Dans le complexe mixte, un doublet de l'oxygène formant une liaison dirigée avec le fer, le fragment acroléinique ne sera plus plan.

D'autres complexes analogues dans lesquels le métal semble coordonné à la fonction $-C=O$ par les électrons π de la double liaison plutôt que par l'un des deux doublets libres de l'atome d'oxygène sont connus mais n'ont fait l'objet d'aucune étude structurale. C'est le cas par exemple du di(acroléine) molybdénedicarbonyle $(CH_2=CHCHO)_2Mo(CO)_2$ (Tate *et al.*, 1965) et du tri(méthylvinylcétone)tungstène $(CH_2=CHCMeO)_3W$ (King & Fronzaglia, 1966). Dans le but de préciser le rôle de l'atome d'oxygène dans ces complexes, nous avons déterminé la structure cristalline et moléculaire de l'aldéhyde cinnamique fertricarbonyle. Ce travail a déjà fait l'objet d'une publication préliminaire (De Cian & Weiss, 1970).

Partie expérimentale

1. Préparation

Nous avons utilisé la méthode décrite par Stark, Lancaster, Murdoch & Weiss (1964). En solution benzénique l'aldéhyde cinnamique réagit avec le difer-noncarbonyle pour donner dans un premier temps le complexe tétracarbonylé. Celui-ci se présente sous forme d'aiguilles jaunes stables à l'air. Ces cristaux sont redissous dans du benzène, un excès de $Fe_2(CO)_9$ est ajouté et le tout est agité énergiquement pendant 24 heures à 35° . Par chromatographie de la solution obtenue, la fraction d'éluat de couleur rouge est concentrée sous vide et par refroidissement lent l'aldéhyde cinnamique fertricarbonyle cristallise sous forme d'aiguilles, de couleur rouge foncée, relativement stables à l'air.

2. Données cristallographiques

Les paramètres de la maille cristalline et le groupe spatial ont été déterminés sur une chambre de précession étalonée. Les cristaux appartiennent au système monoclinique; l'axe d'allongement est **b**. Les extinctions systématiques $l=2n+1$ sur la strate $h0l$ et $k=2n+1$ sur la rangée $0k0$ conduisent sans ambiguïté au

groupe spatial centré $P2_1/c$. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 9,723 \pm 0,010 \text{ \AA} & V &= 1187 \text{ \AA}^3 \\ b &= 7,116 \pm 0,007 & Z &= 4 \\ c &= 18,938 \pm 0,018 & M &= 272 \\ \beta &= 115,05 \pm 0,15^\circ & d_o &= 1,51 \pm 0,02 \end{aligned}$$

La densité d_o a été mesurée par flottaison, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. Elle est en accord avec la densité théorique de 1,52 calculée pour quatre molécules par maille.

3. Enregistrement des intensités

La mesure des intensités diffractées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED, à la longueur d'onde du molybdène ($\lambda Mo K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$). Le monocristal utilisé avait pour dimensions $0,22 \times 0,90 \times 0,42$ mm. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu Mo K\alpha = 13,0 \text{ cm}^{-1}$).

L'axe d'allongement **b** a été aligné avec l'axe ω de l'appareil. Le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111) et le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène, laissait passer 95 % du faisceau transmis. L'ouverture du compteur à scintillation valait 2° et le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion.

Nous avons enregistré les strates $h0l-h7l$. Le demi-angle de balayage a varié de 1 à $1,2^\circ$ pour les taches correspondant à une élévation γ du compteur supérieure à 24° et de $1,2$ à $1,6^\circ$ pour les autres. La vitesse de balayage était de 1° par minute.

Pour la détermination et l'affinement de la structure, nous avons utilisé les intensités diffractées dont la valeur de l'écart type relatif, calculée suivant la loi de Poisson, était inférieure à 0,2 soit 1190 réflexions indépendantes. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination et affinement de la structure

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de trouver les coordonnées de l'atome de fer et par la méthode de l'atome lourd, nous avons pu placer tous les autres atomes de la molécule à l'exception des atomes d'hydrogène.

Les facteurs de diffusion ont été calculés par la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) améliorée par Forsyth & Wells (1959). Les constantes intervenant dans cette relation ont été tabulées par Moore (1963). Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour le fer. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS 5 (Prewitt, 1966). La fonction à minimiser était $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés et w une pondération calculée selon un schéma dû à Hughes (1941). Les bornes de cette pondération ont été choisies égales à 10, 15, 60 et 110 de telle sorte

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température ($\times 10^5$) sont de la forme:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents calculés à partir des β_{ij} .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq} (\AA^2)
Fe	0,06447 (5)	0,22116 (6)	0,39104 (3)	1145 (6)	1272 (10)	279 (2)	7 (9)	301 (2)	-16 (5)	3,01
C(1)	0,22864 (45)	0,07747 (62)	0,44425 (25)	1308 (62)	1954 (107)	496 (20)	250 (67)	325 (29)	34 (35)	4,66
O(1)	0,33254 (36)	-0,01151 (50)	0,47866 (22)	1732 (53)	3061 (102)	952 (21)	833 (60)	376 (28)	231 (28)	8,02
C(2)	0,14610 (39)	0,45138 (54)	0,39093 (20)	1247 (55)	1599 (98)	323 (15)	-119 (59)	322 (24)	-2 (27)	3,53
O(2)	0,19820 (31)	0,59343 (42)	0,39140 (16)	2013 (49)	2066 (82)	557 (14)	-603 (50)	554 (21)	-14 (24)	5,44
C(3)	0,03897 (35)	0,25308 (52)	0,47689 (18)	1354 (49)	1755 (102)	278 (12)	-31 (54)	268 (20)	-57 (28)	3,67
O(3)	0,02105 (27)	0,26937 (44)	0,53227 (13)	1945 (42)	3285 (85)	290 (9)	-32 (54)	366 (16)	-57 (25)	5,30
C(1')	-0,16164 (37)	0,30587 (56)	0,31297 (18)	1163 (53)	1574 (103)	243 (12)	-243 (57)	172 (20)	-82 (26)	3,33
C(2')	-0,14819 (39)	0,10976 (54)	0,32546 (20)	1303 (62)	1565 (108)	271 (14)	-230 (61)	228 (24)	-131 (27)	3,52
C(3')	-0,03540 (48)	0,01877 (56)	0,30962 (21)	2128 (72)	1604 (93)	314 (16)	-116 (66)	342 (28)	-113 (29)	4,55
O	0,04827 (29)	0,12383 (38)	0,28796 (14)	2227 (49)	1847 (66)	391 (11)	-39 (46)	631 (20)	-138 (20)	4,61
C(4)	-0,26244 (34)	0,42455 (52)	0,33363 (18)	802 (45)	1888 (89)	240 (13)	-133 (52)	61 (19)	-49 (26)	3,31
C(5)	-0,30718 (37)	0,59964 (57)	0,29709 (20)	945 (49)	1924 (101)	343 (15)	-194 (57)	69 (21)	31 (29)	3,99
C(6)	-0,40772 (40)	0,71283 (66)	0,31143 (25)	1003 (50)	2401 (105)	574 (19)	127 (75)	58 (26)	-90 (41)	5,51
C(7)	-0,46661 (45)	0,65325 (78)	0,36275 (30)	1071 (63)	3673 (164)	639 (24)	349 (72)	265 (32)	-292 (46)	6,33
C(8)	-0,42358 (50)	0,48119 (82)	0,39973 (27)	1324 (65)	4651 (169)	507 (21)	419 (94)	415 (31)	20 (52)	6,37
C(9)	-0,32280 (38)	0,36709 (62)	0,38546 (21)	1126 (53)	2954 (111)	349 (15)	179 (64)	267 (24)	139 (33)	4,53
	B (\AA^2)									
H(1')	-0,13789 (648)	0,35402 (918)	0,27251 (345)	4,50						
H(2')	-0,20803 (637)	0,04173 (902)	0,34952 (322)	4,50						
H(3')	-0,02382 (598)	-0,10257 (947)	0,31443 (319)	5,50						
H(5)	-0,26486 (636)	0,64115 (908)	0,25969 (327)	5,00						
H(6)	-0,43869 (708)	0,84185 (1078)	0,28452 (385)	6,50						
H(7)	-0,54377 (696)	0,73664 (1039)	0,37397 (366)	7,00						
H(8)	-0,46755 (681)	0,42708 (1041)	0,43463 (370)	7,00						
H(9)	-0,28625 (650)	0,24660 (1028)	0,41495 (352)	5,50						

l'oxygène s'écarte de 0,048 Å du plan formé par les trois atomes de carbone C(1'), C(2'), C(3'), et se situe du même côté de ce plan que l'atome de fer (Tableau 4). Les liaisons C(1')-C(2') et C(2')-C(3') sont égales [1,411 (8) Å]. La liaison carbone-oxygène de la fonction aldéhyde vaut 1,293 (7) Å; elle est comparable aux longueurs de liaison C-O trouvées dans un hétérocycle à caractère aromatique. Dans l'acide furoïque (Sutton, 1965) les deux liaisons C-O du cycle valent 1,30 et 1,31 Å. Les angles C(1')-C(2')-C(3') et C(2')-C(3')-O sont respectivement égaux à 116,32° (33) et 116,89° (29); l'écart angulaire à la valeur théorique

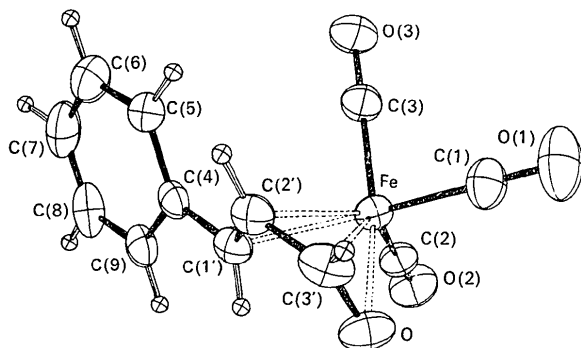


Fig. 1. La molécule complexée; géométrie et nomenclature des atomes.

de 120° pour des atomes hybridés sp^2 est donc du même ordre de grandeur que pour l'aniline *N* cinnamylidène fertricarboxyle.

Les longueurs des liaisons fer-fragment acroléinique sont, comme pour tous les complexes analogues au butadiène fertricarboxyle (Mills & Robinson, 1963) de deux types: deux liaisons courtes [Fe-C(2')=2,067 (4) Å; Fe-C(3')=2,031 (5) Å] et une liaison bien plus grande [Fe-C(1')=2,152 (4) Å], C(1') étant l'atome de carbone terminal du fragment. La liaison Fe-O est égale à 2,013 (3) Å soit plus de 0,13 Å plus courte que la liaison Fe-C(1') correspondante.

Les atomes C(1), C(3), C(1') et O sont dans un même plan aux erreurs expérimentales près (Tableau 4). L'atome de fer se situe à 0,27 Å de ce plan. La géométrie de l'entourage du fer peut être décrite comme étant celle d'un octaèdre déformé en prenant *M*, milieu de C(2')-C(3') pour sixième sommet (Fe-M=1,94 Å).

Les écarts des atomes C(4), H(1') et H(2') au plan C(1')-C(2')-C(3') sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans l'aniline *N* cinnamylidène fertricarboxyle. Par contre, l'atome H(3') se situe du côté opposé au fer par rapport à ce plan, mais la précision sur les positions atomiques des hydrogènes est trop faible pour que cet écart soit significatif.

Le cycle benzénique ne présente aucune particularité; les angles de valence restent proches de 120° et les liai-

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs de liaison (Å)							
Fe—C(1)	1,802 (5)	Fe—C(3')	2,031 (5)	O—C(3')	1,293 (7)	C(5)—C(6)	1,380 (8)
Fe—C(2)	1,821 (5)	Fe—O	2,013 (3)	C(3')—C(2')	1,411 (8)	C(6)—C(7)	1,387 (10)
Fe—C(3)	1,760 (5)	C(1)—O(1)	1,135 (6)	C(2')—C(1')	1,412 (7)	C(7)—C(8)	1,385 (10)
Fe—C(1')	2,152 (4)	C(2)—O(2)	1,129 (6)	C(1')—C(4)	1,467 (7)	C(8)—C(9)	1,385 (9)
Fe—C(2')	2,067 (4)	C(3)—O(3)	1,139 (6)	C(4)—C(5)	1,402 (6)	C(9)—C(4)	1,401 (8)
C(1')—H(1')	0,953 (73)	C(3')—H(3')	0,871 (67)	C(6)—H(6)	1,031 (75)	C(8)—H(8)	1,003 (80)
C(2')—H(2')	1,003 (71)	C(5)—H(5)	1,003 (72)	C(7)—H(7)	1,047 (67)	C(9)—H(9)	1,003 (68)
Angles de valence (°)							
C(1)—Fe—C(2)	103,17 (24)	C(2)—Fe—C(2')	132,08 (21)	Fe—C(1)—O(1)	179,05 (30)	C(1')—C(4)—C(9)	122,97 (32)
C(1)—Fe—C(3)	89,71 (24)	C(2)—Fe—C(3')	134,89 (23)	Fe—C(2)—O(2)	179,27 (25)	C(4)—C(5)—C(6)	121,31 (34)
C(2)—Fe—C(3)	96,71 (22)	C(2)—Fe—O	99,43 (18)	Fe—C(3)—O(3)	178,31 (23)	C(5)—C(6)—C(7)	119,78 (38)
C(1)—Fe—C(1')	161,56 (22)	C(3)—Fe—C(1')	95,48 (20)	O—C(3')—C(2')	116,89 (29)	C(6)—C(7)—C(8)	119,92 (42)
C(1)—Fe—C(2')	122,85 (23)	C(3)—Fe—C(2')	96,19 (21)	C(3')—C(2')—C(1')	116,32 (33)	C(7)—C(8)—C(9)	120,49 (40)
C(1)—Fe—C(3')	92,73 (25)	C(3)—Fe—C(3')	125,69 (23)	C(2')—C(1')—C(4)	123,33 (27)	C(8)—C(9)—C(4)	120,44 (37)
C(1)—Fe—O	91,94 (20)	C(3)—Fe—O	162,95 (18)	C(1')—C(4)—C(5)	118,89 (30)	C(9)—C(4)—C(5)	118,07 (33)
C(2)—Fe—C(1')	93,80 (21)						

Tableau 4. Equation des plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Les équations sont rapportées au système d'axes orthonormés $\mathbf{a}, \mathbf{c}^* \wedge \mathbf{a}, \mathbf{c}^*$

Plan 1	C(1')-C(2')-C(3'): 0,2900 x + 0,1514 y + 0,9450 z = 4,2201
	Fe: 1,630 O: 0,048 C(4): 0,130
	H(1'): -0,44 H(2'): 0,09 H(3'): -0,03
Plan 2	C(1)-C(2)-C(3): 0,4280 x + 0,3472 y + 0,8345 z = 5,9784
	Fe: -0,907
Plan 3	C(1)-C(3)-C(1')-O: 0,5050 x + 0,8631 y + 0,0060 z = -0,1432
	Fe: 0,275 C(1): 0,007 C(3): -0,011 C(1'): -0,007
	O: 0,004
Plan 4	Cycle C(4)-C(9): 0,4907 x + 0,4361 y + 0,7543 z = 3,0713
	C(4): 0,000 C(5): 0,000 C(6): 0,002 C(7): -0,003
	C(8): 0,001 C(9): 0,000 H _{max} : † 0,06

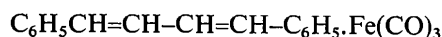
† Ecart maximum des atomes d'hydrogène au plan moyen.

sons carbone-carbone voisins de 1,39 Å. Les écarts des atomes de carbone du cycle au plan moyen calculé sont très faibles (Tableau 4). La valeur de l'angle formé par ce plan et le plan C(1')-C(2')-C(3') est égale à 22,9°.

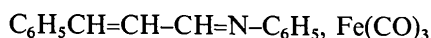
La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des contacts de van der Waals classiques. Nous avons représenté sur la Fig. 2 l'empilement des molécules dans la maille cristalline. Dans le Tableau 5 sont donnés tous les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,7 Å.

Discussion

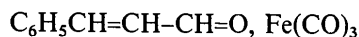
Nous avons comparé directement la géométrie du diphenyl-1,4 butadiène fertricarbonyle (complexe I)



de l'aniline *N* cinnamylidène fertricarbonyle (complexe II)



et de l'aldéhyde cinnamique fertricarbonyle (complexe III)



en nous rapportant à un système d'axes moléculaires que nous avons défini de la façon suivante: pour (I), *z* est normal au plan C(1')-C(2')-C(3') et *x* est parallèle à la liaison C(2')-C(3'); pour (II) et (III) l'orientation des axes est celle qui minimise la somme des car-

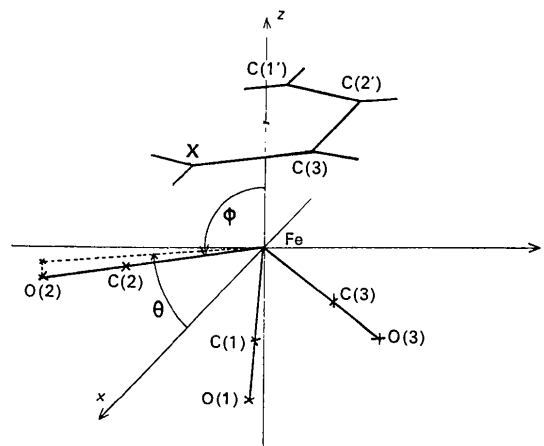


Fig. 3. Dénomination des atomes et choix des axes.

Tableau 5. Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,7 Å

Contacts I·····II*	Position*	Distance (Å)	Contacts I·····II*	Position*	Distance (Å)	Contacts I·····II*	Position*	Distance (Å)	Contacts I·····II*	Position*	Distance (Å)
C(1)·····O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,56	O(2)·····C(1)	1/010	3,56	C(1')·····O	4/000	3,43	C(4)·····C(6)	4/ $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	3,55
C(1)·····O(3)	2/001	3,62	O(2)·····C(8)	2/011	3,66	C(2')·····O(3)	2/001	3,64	C(5)·····O(3)	2/011	3,38
O(1)·····O(1)	2/101	3,01	O(2)·····C(8)	1/100	3,70	C(3')·····O	4/0 $\bar{1}$ 0	3,34	C(5)·····O	4/000	3,52
O(1)·····O(2)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,24	C(3)·····O(3)	2/011	3,44	C(3')·····O(2)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,49	C(6)·····C(4)	4/ $\bar{1}$ 00	3,55
O(1)·····C(9)	2/001	3,64	O(3)·····O(2)	2/011	3,19	C(3')·····C(2)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,51	C(6)·····O(3)	2/011	3,67
C(2)·····O(3)	2/011	3,27	O(3)·····C(2)	2/011	3,27	C(3')·····C(2)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,51	C(7)·····O(2)	1/ $\bar{1}$ 00	3,55
C(2)·····O	4/000	3,34	O(3)·····C(5)	2/011	3,38	C(3')·····O(3)	2/001	3,58	O·····O(2)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,23
C(2)·····C(3')	4/000	3,51	O(3)·····C(4)	2/011	3,41	O·····O(2)	4/000	3,34	O·····C(3')	4/000	3,34
O(2)·····O(3)	2/011	3,19	O(3)·····C(3)	2/011	3,44	O·····C(2)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,34	O·····C(1')	4/0 $\bar{1}$ 0	3,43
O(2)·····O	4/000	3,23	O(3)·····O(3)	2/011	3,47	O·····C(5)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,52	O·····C(1')	4/0 $\bar{1}$ 0	3,43
O(2)·····O(1)	1/010	3,24	O(3)·····C(3')	2/001	3,58	C(4)·····O(3)	2/011	3,41	O·····C(5)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,52
O(2)·····C(3')	4/000	3,49	O(3)·····C(1)	2/001	3,62						
O(2)·····C(7)	1/100	3,55	O(3)·····C(2')	2/001	3,64						
			O(3)·····O(6)	2/011	3,67						

Les positions équivalentes sont:

1: x, y, z ; 2: $-x, -y, -z$; 3: $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; 4: $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

* L'atome I est en position équivalente 1 dans la maille (0,0,0);

II est dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres indiquant les translations unitaires apportées à la maille (0,0,0) suivant les trois axes cristallographiques.

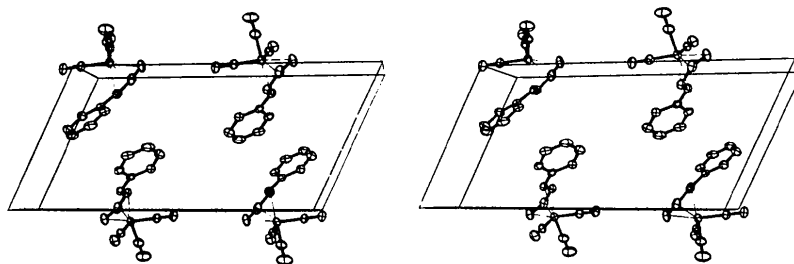


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille cristalline.

rés des écarts entre les coordonnées des atomes C(1'), C(2'), C(3') de (I) et (II) d'une part et de (I) et (III) d'autre part.

Seuls les atomes C(4) et C(10) des cycles benzéniques ont été pris en considération. Pour le complexe (II),

nous avons choisi la variété monoclinique car la précision sur les coordonnées atomiques est plus grande que pour la variété orthorhombique. La dénomination des atomes et le choix des axes sont indiqués sur la Fig. 3. Les coordonnées polaires sont données dans le Tableau 6. La Fig. 4 représente les projections du groupement Fe(CO)₃-fragment butadiénique suivant les axes z et x.

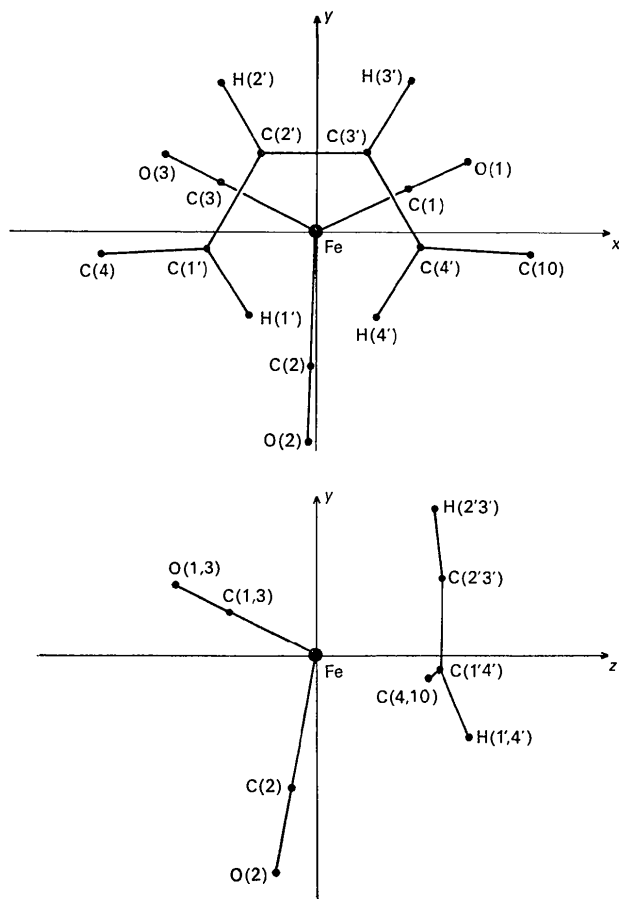


Fig. 4. Projection suivant z et x du groupement Fe(CO)₃-fragment butadiénique.

1. Le groupement Fe(CO)₃

Il est généralement admis (Churchill & Mason, 1967) que le transfert de charge en retour des orbitales occupées du métal vers l'orbitale antiliante de plus faible énergie du fragment butadiénique est fonction du coordinaat situé en *trans* de ce fragment mais également des substituants attachés à celui-ci. Ainsi, la présence dans le fragment butadiénique d'un hétéroatome électroattracteur, tel l'azote ou l'oxygène, devrait favoriser la rétro-coordination fer-fragment hétérobutadiénique et, de ce fait, affaiblir le transfert de charge en retour du métal vers les groupements carbonyles, donc diminuer le caractère de double liaison partielle des liaisons Fe-C(O). L'augmentation des longueurs de liaison Fe-C(1) et Fe-C(2) sont en accord avec cette hypothèse (Tableau 7) mais les variations sont bien trop faibles pour être significatives. Ainsi les liaisons Fe-C(3) restent pratiquement égales [C(3) étant l'atome de carbone situé en *trans* de l'hétéroatome par rapport au fer].

Tableau 7. Longueurs (Å) et angles de liaison (°) dans les groupements carbonyles des complexes (I), (II) et (III)

	(I)	(II)	(III)
Fe—C(1)	1,769 (6)	1,794 (7)	1,802 (5)
Fe—C(2)	1,782 (5)	1,789 (6)	1,821 (5)
Fe—C(3)	1,774 (6)	1,784 (5)	1,760 (5)
C(1)—O(1)	1,145 (8)	1,127 (9)	1,135 (6)
C(2)—O(2)	1,141 (7)	1,140 (8)	1,129 (6)
C(3)—O(3)	1,142 (7)	1,124 (6)	1,139 (6)
C(1)—Fe—C(2)	102,4 (5)	101,3 (3)	103,2 (3)
C(1)—Fe—C(3)	88,6 (5)	88,9 (3)	89,7 (3)
C(2)—Fe—C(3)	100,5 (5)	98,0 (3)	96,7 (2)

Tableau 6. Coordonnées polaires pour les complexes (I), (II) et (III)

X=C(4'), N, O.

	r _I	r _{II}	r _{III}	θ _I	θ _{II}	θ _{III}	φ _I	φ _{II}	φ _{III}
C(1)	1,769	1,794	1,802	23,33	25,48	26,24	129,57	128,50	125,83
O(1)	2,912	2,920	2,938	23,70	25,77	26,27	130,58	129,18	126,20
C(2)	1,782	1,789	1,821	-92,82	-91,87	-93,20	101,23	104,23	105,48
O(2)	2,923	2,930	2,950	-92,85	-91,63	-93,00	100,43	104,30	105,70
C(3)	1,774	1,784	1,760	-26,50	-25,35	-26,45	129,81	129,80	130,40
O(3)	2,916	2,909	2,899	-27,13	-26,00	-27,25	130,77	129,85	130,11
C(1')	2,184	2,134	2,152	9,58	10,02	9,52	-40,37	-40,80	-40,32
C(2')	2,076	2,068	2,067	-54,95	-55,47	-54,70	-37,13	-37,22	-37,37
C(3')	2,078	2,086	2,032	55,98	55,78	55,55	-36,65	-36,97	-36,67
X	2,165	2,063	2,013	-9,55	-8,11	-7,40	-40,03	-39,02	-38,75
C(4)	3,237	3,227	3,234	5,90	7,21	7,77	-62,92	-61,90	-61,94
C(10)	3,241	3,104	-	-6,20	-4,83	-	-62,10	-61,02	-
H(1')	2,283	2,571	2,462	52,68	44,55	45,77	-37,95	-34,35	-32,52
H(2')	2,803	2,593	2,741	-57,33	-58,48	-56,60	-55,70	-54,15	-55,32
H(3')	2,778	2,719	2,663	57,83	56,38	56,67	-57,08	-56,32	-51,42
H(4')	2,241	-	-	-54,28	-	-	-38,28	-	-

La rétro-coordination fer-groupements carbonyles étant affaiblie, la population électronique des orbitales antiliantes des carbonyles diminuera. On devrait donc observer une augmentation de la force des liaisons C=O. La précision des résultats obtenus par diffraction des rayons X est trop faible pour détecter une telle variation, les liaisons carbone-oxygène des différents carbonyles restant égales aux erreurs expérimentales près (Tableau 7). Par contre, si l'on compare la position des bandes d'absorption infrarouge de ces carbonyles (Tableau 8) on observe une augmentation des fréquences d'absorption de l'ordre de 30 cm^{-1} , donc un renforcement des liaisons C=O en passant du complexe (I) au complexe (III).

Tableau 8. Fréquences d'absorption (cm^{-1}) des carbonyles dans les trois complexes (pastille de KBr)

(I)	2036	1960	1950
(II)	2053	1988	1972
(III)	2072	2002	1980

Les angles C(1)-Fe-C(2) d'une part, et C(1)-Fe-C(3) d'autre part, sont égaux aux erreurs expérimentales près (Tableau 7) pour les trois complexes. Par contre, l'angle C(2)-Fe-C(3) situé en trans de la liaison C=X (X=C, N, O) par rapport à l'atome de fer présente une diminution en passant du complexe (I) au complexe (III). Les valeurs des coordonnées polaires des atomes de carbone (ou d'oxygène) des groupements carbonyles, groupés dans le Tableau 6 montrent que la variation observée sur la grandeur de l'angle C(2)-Fe-C(3) est principalement due à l'augmentation de l'angle ($\varphi-90^\circ$) formé par la liaison Fe-C(2) et le plan C(1')-C(2')-C(3'). Cet angle est de $11,2^\circ$ dans (I) et de $15,5^\circ$ dans (III). Pour C(1)-O(1) nous observons simultanément une diminution de l'angle φ et une augmentation de l'angle θ qui se traduira par un léger renforcement du contact intermoléculaire C(1)···C(3'). La position du carbonyle C(3)-O(3) reste identique dans les trois complexes.

Comme nous pouvons le constater sur la Fig. 4, la liaison Fe-C(2) n'est pas rigoureusement orthogonale à la liaison médiane C(2')-C(3') du fragment butadiénique; l'écart est semblable dans les trois complexes (de l'ordre de 2 à 3°). Il est essentiellement dû au mode d'empilement des molécules dans les cristaux, car pour le butadiène fertricarbone par exemple il existe un plan cristallographique passant par C(2)-O(2) et le milieu de C(2')-C(3').

2. Le groupement fer-coordinat organique

La distance de l'atome de fer au plan formé par C(1')-C(2')-C(3') est respectivement égale à 1,662, 1,639 et 1,630 pour les complexes (I), (II) et (III). Les variations des longueurs des liaisons Fe-C(1', 2', 3') sont faibles d'un complexe à l'autre. Par contre pour la liaison Fe-X on observe une diminution de $0,15 \text{ \AA}$ en passant de (I) à (III): Fe-C(4'): $2,165 (9) \text{ \AA}$; Fe-N = $2,063 (5)$ et Fe-O = $2,013 (3) \text{ \AA}$. Ces différences sont

à attribuer principalement à la diminution du rayon de covalence de l'hétéroatome, mais également au déplacement, hors du plan C(1')-C(2')-C(3') et dans la direction de l'atome de fer de l'atome d'azote et d'oxygène. En effet, bien que l'écart de l'hétéroatome au plan C(1')-C(2')-C(3') ne soit pas très important (de l'ordre de $0,05 \text{ \AA}$) il ne peut être imputé exclusivement aux erreurs expérimentales car dans tous les complexes du même type, le fragment butadiénique reste toujours très proche d'un plan vrai.

Dans le Tableau 9, nous avons groupé les valeurs des longueurs des liaisons et des angles de valence trouvées dans le fragment C(1')-C(2')-C(3')-X. Les liaisons carbone-carbone restent, aux erreurs expérimentales près, semblables et ont une valeur moyenne de $1,42 \text{ \AA}$. Donc, malgré le caractère électro-négatif de l'hétéroatome qui favorise le transfert de charge en retour du métal vers le fragment hétérobutadiénique, on n'observe pas de variations significatives sur les longueurs des liaisons C-C. De même, les angles C(1')-C(2')-C(3') et C(2')-C(3')-X restent voisins; la légère diminution de l'angle C(2')-C(3')-X est directement liée au raccourcissement de la liaison Fe-X.

Tableau 9. Longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) de liaison dans le fragment C(1')-C(2')-C(3')X (X=C(4'),N,O)

	I	II	III
C(1')-C(2')	1,429 (10)	1,433 (9)	1,412 (7)
C(2')-C(3')	1,419 (10)	1,413 (7)	1,411 (8)
C(3')-X	1,429 (10)	1,351 (7)	1,293 (7)
C(1')-C(2')-C(3')	118,3 (3)	117,9 (4)	116,9 (3)
C(2')-C(3')-X	118,3 (6)	115,1 (4)	116,3 (3)

Références

- CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1967). *Advanc. Organometal. Chem.* **5**, 93.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 119. Edited by R. PEPINSKY. Oxford: Pergamon Press.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1970). *Natures et Propriétés des Liaisons de Coordination*. Coll. Internation., Paris, p. 261.
- DE CIAN, A. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3264.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- KING, R. B. & FRONZAGLIA, A. (1966). *Chem. Commun.* p. 274.
- MILLS, O. S. & ROBINSON, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 758.
- MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1170.
- PREWITT, C. T. (1966). Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5.
- STARK, K., LANCASTER, J. E., MURDOCH, H. D. & WEISS, E. (1964). *Z. Naturforsch.* **19b**, 284.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.
- TATE, D. P., BUSS, A. A., AUGL, J. H., ROSS, B. L., GRASSELLI, J. G., RITCHEY, W. H. & KNOLL, F. J. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1323.
- VAND, V., EILAND, P. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WEISS, E., STARK, K., LANCASTER, J. E. & MURDOCH, H. D. (1963). *Helv. Chim. Acta*, **46**, 288.