

Structure Cristalline et Moléculaire du π -Cyclopentadiényl Dicarbonyle (Méthylvinylcétone) Manganèse(I), $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3)$

PAR GUY LE BORGNE, ELIANE GENTRIC ET DANIEL GRANDJEAN

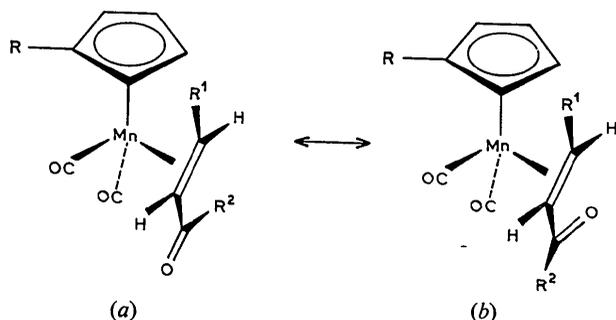
Laboratoire de Cristallogénie, Equipe de Recherche associée au CNRS, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 25 avril 1975, accepté le 7 mai 1975)

The crystal and molecular structure of (π -cyclopentadienyl)dicarbonyl(methyl vinyl ketone)manganese(I), $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3)$, has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in the orthorhombic system with space group $P2_12_12_1$ in a unit-cell of dimensions $a=7.718$ (2), $b=10.402$ (5), $c=13.723$ (4) Å, with $Z=4$. Data were collected on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved by a combination of direct methods and the heavy-atom method, and refined to R and R'' values of 0.040 and 0.033 respectively, for 794 independent reflexions. Coordination of the organic ligand to the metal occurs uniquely through the ethylenic double bond. The ligand lies in the *s-cis* conformation but without interaction between the metal and the ketonic carbonyl group. The substitution of one CO by the organic ligand does not affect in a significant way the bonding between Mn and the π -cyclopentadienyl ring and between Mn and the two remaining carbonyl groups.

Introduction

Giffard & Dixneuf (1975) ont récemment préparé plusieurs complexes par réaction photochimique entre le cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle et des molécules à double liaison conjuguée avec un carbonyle. Les études spectroscopiques montrent que le ligand organique se substitue à un groupement CO de $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ et qu'il se coordine au métal par l'intermédiaire de la seule double liaison éthylénique. Le ligand peut exister soit en conformation *s-trans* (a), soit *s-cis* (b):



Des complexes de doubles liaisons conjuguées avec un carbonyle, dans lesquels la coordination du ligand au métal se fait uniquement par l'intermédiaire de la double liaison éthylénique, existent également avec le fer carbonyle. Mais ces dérivés conduisent rapidement, par perte d'un CO, à des complexes hétérobutadiéniques stables où la coordination au métal se fait à la fois par la double liaison et par le CO conjugué. La structure cristalline d'un complexe de ce type, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$, est connue (De Cian & Weiss, 1972).

Il nous a paru intéressant de déterminer la structure cristalline et moléculaire d'un des complexes préparés par Giffard & Dixneuf ($\text{R}=\text{H}$; $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{CH}_3$), le π -cyclopentadiényl dicarbonyle (méthylvinylcétone) manganèse(I), afin de confirmer le mode de coordination établi par ces auteurs, de déterminer si le ligand organique est en conformation *s-trans* (a) ou *s-cis* (b), et d'étudier l'influence du remplacement d'un CO par la double liaison éthylénique comparativement à la structure de $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Berndt & Marsh, 1963), ainsi qu'à celle, relativement proche, du complexe $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_2$ où une double liaison C=C est également substituée à un carbonyle (Granoff & Jacobson, 1968).

Partie expérimentale

Les cristaux de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3)$ nous ont été fournis par Giffard et Dixneuf. Ils sont de couleur jaune foncé, sans formes géométriques bien définies, et assez peu stables à l'air et sans doute aussi à l'exposition aux rayons X. Lors de l'étude préliminaire sur chambres de Weissenberg et de précession, nous avons en effet constaté une décomposition rapide des monocristaux après quelques jours d'utilisation. Aussi, lors de l'enregistrement des intensités sur diffractomètre automatique, nous avons soigneusement étudié la variation en fonction du temps des intensités de trois réflexions standard. Après trois journées d'enregistrement, on remarque une diminution lente et continue de ces intensités. L'enregistrement a été arrêté lorsque cette diminution a atteint 10% des valeurs de départ.

Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des angles θ de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

Données radiocristallographiques

$C_{11}H_{11}O_3Mn$; $M=246,15$. Système orthorhombique: $a=7,718$ (2), $b=10,402$ (5), $c=13,723$ (4) Å; $V=1101,6$ Å³. Groupe spatial: $P2_12_12_1$. $d_c=1,48$ g cm⁻³ pour $Z=4$.

Un monocristal de dimensions suffisamment faibles pour que les corrections d'absorption puissent être négligées a été utilisé pour la mesure des intensités diffractées, sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les paramètres de l'enregistrement sont les suivants:

- radiation Mo $K\alpha=0,71069$ Å
- monochromateur graphite
- balayage $\omega/2\theta$
- angle de balayage: $S=1,10+0,40 \text{ tg } \theta$ (en degrés)
- ouverture du compteur: $D=2,50+0,30 \text{ tg } \theta$ (en mm).

Un total de 2299 réflexions, avec équivalentes en hkl et $hk\bar{l}$, a été enregistré pour des valeurs de θ comprises entre 2° et 35°, avec un contrôle des intensités de trois réflexions standard comme indiqué précédemment.

Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées, après corrections de Lorentz-polarisation et rejet des plans pour lesquels $\sigma(I)/I > 1$, à l'aide du programme *MAXE* (Le Marouille, 1972). Nous disposons finalement de 794 réflexions indépendantes non nulles.

Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure a été menée par une utilisation conjointe des méthodes directes et de la méthode de l'atome lourd. La méthode de multisolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a permis de localiser l'atome de manganèse sur une synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés E résultant de la série de phases présentant la meilleure figure de mérite. La plupart des autres atomes de la molécule y apparaissent également, mais leurs positions n'ont pu

être obtenues avec certitude que par une suite de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles calculées avec la contribution de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées et des facteurs de température de ces 15 atomes de l'unité asymétrique (hydrogènes non compris), d'abord isotropes, ensuite anisotropes, conduit à un facteur $R = \sum(|F_o| - K|F_c|) / \sum|F_o|$ de 0,054. Les affinements par moindres carrés sont effectués à l'aide d'un programme dérivé du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomiques, les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de la dispersion anormale pour l'atome de manganèse, ainsi que le schéma de pondération employés sont décrits dans un précédent mémoire (Le Borgne & Grandjean, 1973).

Les coordonnées des 11 atomes d'hydrogène correspondant aux positions théoriques (dans le plan du cycle cyclopentadiénique, dans le plan du ligand organique pour ceux de la double liaison, et suivant la géométrie tétraédrique pour le groupement méthyle) ont été vérifiées sur une synthèse de Fourier-différence où elles correspondent à des pics faiblement positifs (0,2-0,4 e Å⁻³). L'introduction de ces atomes d'hydrogène dans l'affinement, avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des carbones porteurs, abaisse le facteur R de manière significative, mais un essai d'affinement de leurs coordonnées donne des résultats non satisfaisants, sans doute en raison du nombre trop important de paramètres affinés comparé au nombre de réflexions indépendantes disponibles. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes des 15 premiers atomes amène le facteur R à une valeur finale de 0,040 et le facteur pondéré $R' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2]^{1/2}$ à 0,033.

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de Mn, O et C sont donnés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle des Figs. 1 et 2, vues de la molécule suivant deux directions quasiment perpendiculaires, dessinées à l'aide du programme

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn	5102,5 (1,5)	4857,8 (0,8)	3932,0 (0,7)	127,2 (1,6)	67,7 (0,9)	44,8 (0,5)	-5,3 (1,9)	-6,0 (1,6)	7,6 (0,8)
O(1)	4707 (10)	5448 (5)	1869 (4)	456 (21)	190 (8)	73 (4)	0 (16)	-70 (10)	34 (5)
O(2)	5494 (9)	7615 (5)	4303 (5)	446 (22)	78 (6)	147 (6)	-14 (10)	-70 (10)	-13 (5)
O(3)	8860 (8)	5460 (6)	2453 (5)	334 (16)	162 (9)	72 (4)	-68 (11)	61 (8)	0 (6)
C(1)	4940 (13)	5205 (7)	2659 (5)	266 (16)	116 (9)	47 (4)	-25 (21)	-29 (12)	30 (6)
C(2)	5348 (11)	6539 (7)	4158 (5)	228 (24)	84 (8)	90 (7)	-5 (12)	-35 (11)	12 (6)
C(3)	7768 (9)	4976 (11)	4439 (5)	192 (15)	145 (14)	42 (5)	24 (15)	5 (7)	-13 (9)
C(4)	7652 (10)	4098 (9)	3678 (6)	126 (14)	129 (14)	89 (8)	-10 (12)	5 (9)	43 (9)
C(5)	8361 (11)	4385 (9)	2688 (8)	193 (18)	127 (11)	50 (9)	-18 (13)	22 (10)	0 (8)
C(6)	8535 (14)	3280 (8)	2012 (6)	356 (29)	163 (11)	59 (7)	-25 (16)	26 (12)	-16 (7)
C(7)	3137 (13)	4830 (11)	5012 (8)	286 (23)	136 (13)	116 (7)	-35 (18)	105 (11)	-42 (11)
C(8)	2424 (10)	4523 (10)	4097 (10)	139 (16)	136 (17)	143 (12)	-8 (12)	16 (13)	43 (13)
C(9)	3209 (12)	3368 (9)	3790 (6)	274 (21)	147 (11)	61 (7)	-129 (13)	-10 (10)	1 (8)
C(10)	4360 (11)	3009 (7)	4512 (7)	238 (22)	71 (8)	78 (7)	-47 (11)	26 (10)	6 (7)
C(11)	4325 (13)	3917 (9)	5263 (6)	329 (30)	135 (10)	51 (6)	-101 (14)	33 (11)	12 (7)

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B (\AA^2)
H(31)	8369	5837	4330	4,7
H(32)	7286	4822	5125	4,7
H(4)	6989	3236	3874	5,1
H(61)	9563	3392	1570	6,7
H(62)	7462	3191	1570	6,7
H(63)	8665	2415	2354	6,7
H(7)	2819	5599	5490	7,1
H(8)	1532	5075	3752	6,7
H(9)	2932	2875	3180	5,8
H(10)	5172	2186	4487	4,9
H(11)	5102	3900	5889	5,8

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.
A est le milieu de C(3)-C(4)

(a) Distances interatomiques (\AA)

Mn—C(1)	1,788 (7)	C(7)—C(8)	1,408 (16)
Mn—C(2)	1,786 (7)	C(8)—C(9)	1,410 (13)
Mn—C(3)	2,175 (7)	C(9)—C(10)	1,382 (12)
Mn—C(4)	2,149 (8)	C(10)—C(11)	1,399 (12)
Mn...A	2,047 (8)	C(11)—C(7)	1,365 (14)
Mn—C(7)	2,121 (10)	C(1)...C(2)	2,501 (10)
Mn—C(8)	2,109 (7)	C(1)...C(4)	2,768 (12)
Mn—C(9)	2,139 (9)	C(2)...C(3)	2,505 (12)
Mn—C(10)	2,159 (7)	C(1)...A	2,956 (12)
Mn—C(11)	2,158 (8)	C(2)...A	2,770 (12)
Mn...O(1)	2,913 (5)	C(3)—H(31)	1,02
Mn...O(2)	2,929 (5)	C(3)—H(32)	1,03
Mn...C(5)	3,079 (9)	C(4)—H(4)	1,07
Mn...O(3)	3,594 (6)	C(6)—H(61)	1,01
C(1)—O(1)	1,128 (8)	C(6)—H(62)	1,03
C(2)—O(2)	1,143 (8)	C(6)—H(63)	1,02
C(3)—C(4)	1,390 (12)	C(7)—H(7)	1,06
C(4)—C(5)	1,494 (13)	C(8)—H(8)	1,01
C(5)—O(3)	1,226 (11)	C(9)—H(9)	1,01
C(5)—C(6)	1,483 (12)	C(10)—H(10)	1,06
		C(11)—H(11)	1,05

(b) Angles de liaison ($^\circ$)

C(1)—Mn—C(2)	88,8 (0,4)	C(4)—C(3)—H(31)	120
C(1)—Mn—C(4)	88,8 (0,4)	C(4)—C(3)—H(32)	124
C(2)—Mn—C(3)	77,8 (0,4)	H(31)—C(3)—H(32)	116
C(1)—Mn—A	100,6 (0,4)	C(3)—C(4)—H(4)	113
C(2)—Mn—A	92,3 (0,4)	C(5)—C(4)—H(4)	125
C(3)—Mn—C(4)	37,5 (0,3)		
		C(5)—C(6)—H(61)	111
Mn—C(1)—O(1)	174,6 (0,5)	C(5)—C(6)—H(62)	111
Mn—C(2)—O(2)	179,5 (0,7)	C(5)—C(6)—H(63)	114
		H(61)—C(6)—H(62)	107
C(3)—C(4)—C(5)	121,9 (0,8)	H(61)—C(6)—H(63)	108
C(4)—C(5)—O(3)	122,4 (0,9)	H(62)—C(6)—H(63)	106
C(4)—C(5)—C(6)	116,6 (0,9)		
O(3)—C(5)—C(6)	120,9 (0,7)	C(8)—C(7)—H(7)	129
		C(11)—C(7)—H(7)	122
C(11)—C(7)—C(8)	109,3 (1,0)	C(7)—C(8)—H(8)	124
C(7)—C(8)—C(9)	107,0 (0,6)	C(9)—C(8)—H(8)	129
C(8)—C(9)—C(10)	107,0 (0,6)	C(8)—C(9)—H(9)	126
C(9)—C(10)—C(11)	109,5 (0,9)	C(10)—C(9)—H(9)	127
C(10)—C(11)—C(7)	107,3 (0,6)	C(9)—C(10)—H(10)	125
		C(11)—C(10)—H(10)	125
		C(7)—C(11)—H(11)	127
		C(10)—C(11)—H(11)	126

ORTEP (Johnson, 1965). Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques (non affinées) des atomes d'hydrogène, avec les facteurs d'agitation thermique isotropes des carbones porteurs.*

Description de la structure et discussion

Les principales longueurs de liaison intramoléculaires et les angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le Tableau 3. Le Tableau 4 donne les écarts des atomes aux plans moyens les plus importants de la molécule. Les valeurs relatives aux atomes d'hydrogène, bien que les coordonnées de ceux-ci n'aient pas été affinées, figurent cependant dans ces deux tableaux à titre indicatif.

Le modèle proposé par Giffard & Dixneuf (1975) pour la coordination entre le métal et le ligand organique se trouve confirmé par la présente détermination structurale. Le ligand $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ se trouve en conformation *s-cis* (b). Cependant, et contrairement à ce qu'on observe dans le dérivé $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}.\text{Fe}(\text{CO})_3$ (De Cian & Weiss, 1972), il n'y a dans le cas présent aucune liaison entre le métal et le CO conjugué, comme le montrent les distances Mn—C(5) et Mn—O(3) respectivement de 3,079 (9) \AA et 3,594 (6) \AA . La coordination au métal se fait uniquement par l'intermédiaire de la double liaison éthylénique C(3)—C(4). La moyenne des deux distances Mn—C(=) est de 2,162 (8) \AA . Cette valeur est tout à fait comparable à la valeur moyenne de 2,169 (6) \AA trouvée dans un complexe assez comparable où un CO est substitué par une des doubles liaisons du norbornadiène, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_2$

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31115: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

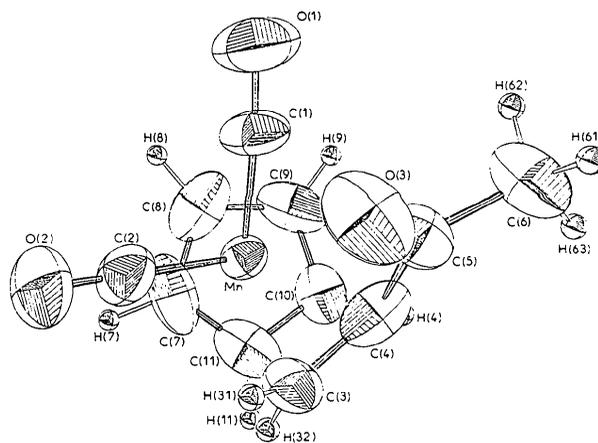


Fig. 1. Vue de la molécule de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3)$ perpendiculairement au plan du cycle cyclopentadiénique.

(Granoff & Jacobson, 1968). Quant aux distances Mn-A (milieu de la double liaison), elles sont respectivement de 2,047 (8) Å dans le présent complexe et de 2,051 (11) Å dans le dérivé du norbornadiène.

Cependant, alors que dans $(C_5H_5)Mn(C_7H_8)(CO)_2$ la double liaison se trouve liée à Mn de manière rigoureusement symétrique relativement aux deux CO, donnant une symétrie C_s à cette portion de la molécule, la présence du substituant $COCH_3$ sur la double liaison dans $Mn(C_5H_5)(CO)_2(CH_2=CHCOCH_3)$ en-

traîne la disparition de cette symétrie C_s . La double liaison se trouve nettement décalée du côté de C(2)-O(2), comme le montre la différence entre les angles C(1)-Mn-A et C(2)-Mn-A ou entre C(1)-Mn-C(4) et C(2)-Mn-C(3), ainsi que la différence entre les distances C(1)-C(4) et C(2)-C(3) ou entre C(1)-A et C(2)-A (cf. Tableau 3).

La double liaison C(3)-C(4) a une longueur de 1,390 (12) Å, tout à fait comparable à la valeur de 1,397 (13) Å de la double liaison liée à Mn dans le dérivé du norbornadiène, et en accord avec les valeurs trouvées dans de nombreux complexes où une double liaison oléfinique est coordonnée à un métal de transition. Dans $C_6H_5CH=CH-CHO.Fe(CO)_3$ (De Cian & Weiss, 1972), la double liaison a une longueur légèrement supérieure [1,412 (7) Å]. Les autres longueurs de liaison du ligand organique, non concernées par la coordination au métal, sont respectivement de 1,494 (13) Å pour C(4)-C(5) et de 1,226 (11) Å pour C(5)-O(3). Les valeurs correspondantes dans le dérivé hétérobutadiénique de $Fe(CO)_3$, où ces mêmes liaisons interviennent dans la coordination au métal, sont respectivement de 1,411 (8) Å et 1,293 (7) Å. La nature différente de la coordination au métal dans les deux complexes se traduit donc par des différences très nettes sur les longueurs de liaison de la partie identique du ligand organique.

Les liaisons Mn-C (cycle) présentent une dispersion assez importante [2,109 (7) Å à 2,159 (7) Å]. La valeur moyenne de 2,137 (8) Å est sensiblement plus faible que dans $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ (Berndt & Marsh, 1963) et dans $(C_5H_5)Mn(C_7H_8)(CO)_2$ (Granoff & Jacobson, 1968). Une comparaison des distances et angles moyens

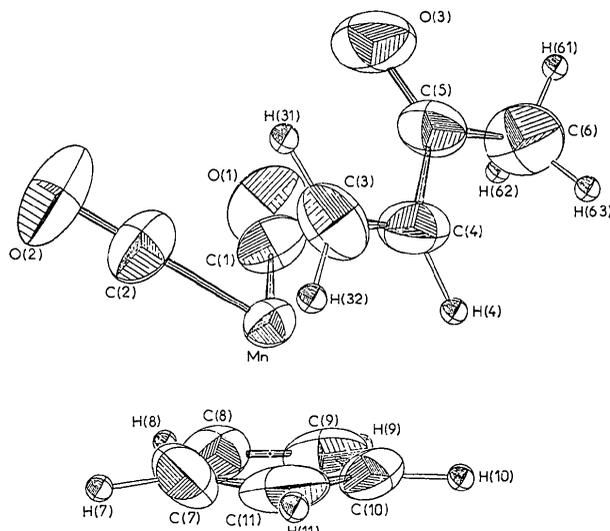


Fig. 2. Vue de la molécule suivant une direction quasiment parallèle au plan du cycle.

Tableau 4. Distances des atomes aux plans moyens

(a) Plan I: plan du cycle C(7), C(8), C(9), C(10), C(11)

$$\text{Equation du plan: } 0,7213X + 0,5231Y - 0,4540Z - 1,2556 = 0^\dagger$$

Mn	1,778 (1) Å	C(5)	4,109 (9) Å	C(11)	0,004 (10) Å
O(1)	3,165 (7)	O(3)	5,118 (7)	H(7)	-0,06
O(2)	3,265 (7)	C(6)	4,027 (9)	H(8)	0,02
C(1)	2,670 (9)	C(7)	-0,004 (10)	H(9)	-0,04
C(2)	2,689 (8)	C(8)	0,001 (10)	H(10)	0,02
C(3)	3,010 (9)	C(9)	0,001 (9)	H(11)	0,04
C(4)	2,942 (9)	C(10)	-0,003 (9)		

(b) Plan II: plan du ligand C(3), C(4), C(5), O(3), C(6)

$$\text{Equation du plan: } -0,9347X + 0,2126Y - 0,2850Z + 6,1507 = 0^\dagger$$

Mn	2,006 (1) Å	C(3)	-0,088 (7) Å	H(31)	-0,29 Å
O(1)	3,229 (8)	C(4)	0,098 (8)	H(32)	-0,04
O(2)	2,189 (7)	C(5)	0,037 (9)	H(4)	0,31
C(1)	2,698 (10)	O(3)	0,007 (7)		
C(2)	2,112 (9)	C(6)	-0,068 (10)		

(c) Plan III: plan de C(3), C(4), C(5)

$$\text{Equation du plan: } -0,8796X + 0,3928Y - 0,2684Z + 4,8750 = 0^\dagger$$

Mn	1,947 (1) Å	C(3)	0,000 Å	H(31)	-0,02 Å
O(1)	3,217 (7)	C(4)	0,000	H(32)	0,01
O(2)	2,672 (7)	C(5)	0,000	H(4)	0,03
C(1)	2,668 (9)	O(3)	0,187 (7)		
C(2)	2,384 (8)	C(6)	-0,320 (10)		

† X, Y et Z sont les coordonnées en Å dans le système d'axes orthonormés: a, c* λ a, c*.

les plus importants dans les trois complexes est donnée dans le Tableau 5. Cette distance moyenne Mn-C (cycle) est comparable à celle trouvée dans plusieurs autres dérivés: 2,15 (1) Å dans $(C_5H_5)Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (Barbeau, Dichmann & Ricard, 1973); 2,16 (1) Å dans $(C_5H_5)Mn(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ (Barbeau & Dubey, 1974); 2,09 (2) Å dans $(C_5H_5)Mn(CO)_2SO_2$ (Barbeau & Dubey, 1973). La distance du manganèse au plan moyen I du cycle [1,778 (1) Å] est également parfaitement comparable aux valeurs trouvées dans tous ces dérivés. La distance moyenne C-C du cycle cyclopentadiénique est de 1,393 (13) Å, en excellent accord avec les distances moyennes trouvées dans les deux autres complexes du Tableau 5. La moyenne des angles du cycle est de 108,0 (0,7)°. Au total, il apparaît donc que à l'état solide, au niveau des résultats cristallographiques, le remplacement d'un CO par le ligand $CH_2=CHCOCH_3$ n'affecte ni le cycle C_5H_5 , ni sa liaison avec le métal, alors qu'en solution les études par RMN concluent à un transfert de la densité électronique du métal vers le noyau cyclopentadiénique (Giffard & Dixneuf, 1975).

En ce qui concerne les liaisons Mn-CO, les valeurs moyennes trouvées pour Mn-C [1,787 (7) Å] et pour C-O [1,135 (8) Å] sont tout à fait comparables à celles des deux autres dérivés du Tableau 5. Les angles Mn-C-O ont une valeur moyenne de 177,1 (0,6)°, également en accord avec celle des deux autres dérivés, mais on doit noter dans le cas présent une différence assez importante entre les deux angles considérés, et la valeur relativement faible de l'angle Mn-C(1)-O(1), sans doute due à une répulsion intramoléculaire entre O(1) et l'oxygène O(3) du ligand organique. Mais au total le remplacement d'un CO par ce ligand n'influe pas de manière significative sur les longueurs de liaison Mn-C(O) et C-O.

Les cinq atomes de carbone du cycle cyclopentadiénique sont rigoureusement coplanaires, l'écart maximum au plan moyen I étant de 0,004 Å (cf. Tableau 4). En ce qui concerne le ligand $CH_2=CHCOCH_3$, un calcul du plan moyen II des cinq atomes (carbone et oxygène) montre des écarts au plan allant jusqu'à 0,1 Å. Le ligand n'est donc pas rigoureusement plan. Si l'on considère le plan moyen III défini par les atomes C(3), C(4) et C(5), l'atome d'oxygène O(3) s'en écarte

de 0,187 Å du côté du manganèse, et l'atome de carbone C(6) du groupement méthyle de 0,320 Å du côté opposé.

L'empilement moléculaire est représenté en vue

Tableau 6. Distances intermoléculaires les plus courtes relativement à la molécule I (x, y, z)

O(1)···O(2 ^{IX})	3,36 Å	C(2)···H(62 ^{VIII})	2,94 Å
O(1)···C(7 ^{III})	3,38	C(3)···C(8 ^{II})	3,65
O(1)···C(10 ^{VIII})	3,35	C(3)···C(10 ^{VI})	3,64
O(1)···H(10 ^{VIII})	2,60	C(3)···H(8 ^{II})	3,06
O(2)···C(7 ^V)	3,48	C(4)···C(10 ^{VI})	3,57
O(2)···H(7 ^V)	2,60	C(4)···C(11 ^{VI})	3,69
O(2)···H(62 ^{VIII})	2,64	C(5)···C(8 ^{II})	3,69
O(3)···C(11 ^{IV})	3,38	C(5)···H(8 ^{II})	2,94
O(3)···H(8 ^{II})	2,75	C(11)···H(4 ^{VII})	3,11
O(3)···H(11 ^{IV})	2,39		

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

(II)	x+1	y	z	(VI)	x+½	y+½	z+1
(III)	x+½	y+1	z-½	(VII)	x-½	y+½	z+1
(IV)	x+½	y+1	z-½	(VIII)	x+1	y+½	z+½
(V)	x+½	y+½	z+1	(IX)	x+1	y-½	z+½

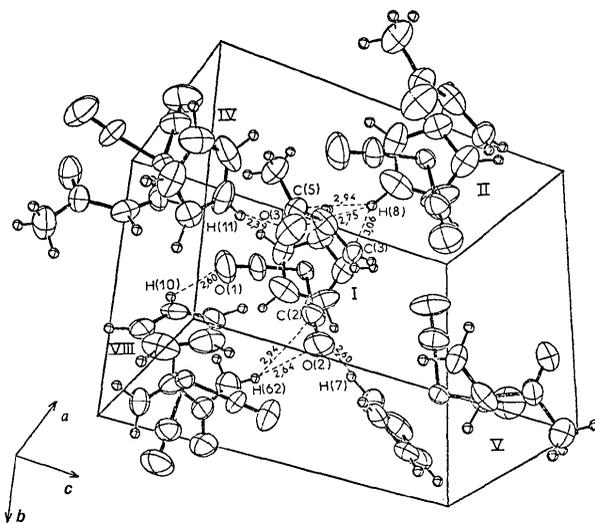


Fig. 3. Empilement moléculaire de $Mn(C_5H_5)(CO)_2(CH_2=CHCOCH_3)$, montrant certaines des plus courtes distances intermoléculaires.

Tableau 5. Comparaison des distances (Å) et angles moyens (°) principaux dans $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_5H_5)Mn(C_7H_8)(CO)_2$ et $(C_5H_5)Mn(CH_2=CHCOCH_3)(CO)_2$

	$(C_5H_5)Mn(CO)_3$ (1)	$(C_5H_5)Mn(C_7H_8)(CO)_2$ (2)	$(C_5H_5)Mn(CH_2=CHCOCH_3)(CO)_2$ (3)
Mn-C carbonyle	1,797 (20)	1,794 (7)	1,787 (7)
C-O carbonyle	1,134 (30)	1,154 (8)	1,135 (8)
Mn-C cycle	2,151 (25)	2,168 (9)	2,137 (8)
C-C cycle	1,394 (30)	1,397 (14)	1,393 (13)
Mn-cycle	1,80	1,805 (9)	1,778 (1)
Mn-C(=)		2,169 (6)	2,162 (8)
C=C liée à Mn		1,397 (13)	1,390 (12)
Mn-C-O	178	177,8 (7)	177,1 (6)
C(O)-Mn-C(O)	92	91,9 (4)	88,8 (4)

(1) Berndt & Marsh (1963); (2) Granoff & Jacobson (1968); (3) ce travail.

perspective sur la Fig. 3, et les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 6. L'empilement résulte de liaisons normales de van der Waals, essentiellement par des contacts O-H et C-H. L'une de ces distances, entre O(3) et l'hydrogène H(11) du cycle d'une molécule voisine, est assez nettement inférieure à la somme des rayons de van der Waals de l'oxygène et de l'hydrogène [2,39 Å comparé à 2,60 Å]. Cette forte liaison intermoléculaire pourrait contribuer en partie à maintenir le ligand organique dans la conformation *s-cis* observée.

En conclusion, la présente détermination de la structure cristalline et moléculaire de $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3)$ confirme le caractère non hétérobutadiénique du complexe, la liaison entre le ligand organique et le manganèse se faisant uniquement par la double liaison éthylénique. Le ligand organique se trouve en conformation *s-cis* (*b*). Dans la limite de précision des résultats cristallographiques, le remplacement d'un CO par le ligand $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ n'affecte pas de manière significative les liaisons Mn-cycle et Mn-CO.

Références

- BARBEAU, C., DICHMANN, K. S. & RICARD, L. (1973). *Canad. J. Chem.* **51**, 3027-3031.
 BARBEAU, C. & DUBÉY, R. J. (1973). *Canad. J. Chem.* **51**, 3684-3689.
 BARBEAU, C. & DUBÉY, R. J. (1974). *Canad. J. Chem.* **52**, 1140-1146.
 BERNDT, A. F. & MARSH, R. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 118-123.
 DE CIAN, A. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3273-3280.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 GIFFARD, M. & DIXNEUF, P. (1975). *J. Organometal. Chem.* **85**, C26-C28.
 GRANOFF, B. & JACOBSON, R. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2328-2333.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1040-1046.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème cycle. Rennes.
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program, SFLS-5*.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2829

The Crystal and Molecular Structure of Diglycollic Anhydride, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$

BY FRANÇOIS BRISSE AND JURGEN SYGUSCH

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210 Montréal, Province de Québec, H3C 3V1, Canada

(Received 19 February 1975; accepted 7 May 1975)

Crystals of diglycollic anhydride are monoclinic with $a=17.080$ (4), $b=5.143$ (1), $c=11.716$ (3) Å, $\beta=111.33$ (2)° and space group $P2_1/c$. The structure was solved by direct methods. There are two independent molecules in the asymmetric unit. The molecules are in the boat conformation with the carbonyl groups staggered with respect to the methylene hydrogens.

Introduction

Diglycollic anhydride $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ is the cyclized product resulting from the dehydration of diglycollic acid (Morrill, Steahly & Zienty, 1961). The crystal structure determination of diglycollic anhydride was undertaken to provide the initial atomic positions for an analysis of the charge distribution (Sygusch, Brisse & Cyr, 1975). This particular molecule was chosen because of its low molecular weight and because it is expected to be fairly rigid and free from hydrogen bonds in the solid state.

Experimental

Crystals of diglycollic anhydride were easily obtained by recrystallization from an ether solution. A crystal,

$0.43 \times 0.41 \times 0.18$ mm, was mounted on a carefully aligned Picker FACS-I diffractometer with its *b* axis approximately coinciding with the ϕ axis of the diffractometer. The unit-cell constants were obtained by a least-squares refinement of the angular measurements of 12 reflexions occurring at medium 2θ values. These dimensions and other pertinent data are presented below.

Crystal data

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, F.W. 116.08, $F(000)=416$, monoclinic, $a=17.080$ (4), $b=5.143$ (1), $c=11.716$ (3) Å, $\beta=111.33$ (2)°, $V=958.76$ Å³, $D_x=1.61$, $D_o=1.60$ g cm⁻³ (flotation), space group $P2_1/c$ ($0k0$, $k=2n$; $h0l$, $l=2n$), $Z=8$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.60$ cm⁻¹, $T=20$ (1)°C.

There are two independent molecules of diglycollic