

## Structures du Bis( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)( $\eta^2$ -disulfure de carbone)méthylniobium et du Bis( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)(disulfuro)méthylniobium

PAR RENÉ MERCIER ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

JACQUES AMAUDRUT

Laboratoire de Chimie Générale, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET JEAN SALA-PALA ET JACQUES GUERCHAIS

Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, 29283 Brest, France

(Reçu le 17 décembre 1979, accepté le 29 juillet 1980)

### Abstract

Crystals of  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NbS}_2$ , (I), and  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NbS}_2$ , (II), belong to the monoclinic system, space group  $P2_1/n$  with  $Z = 4$ ; (I)  $a = 12.817$  (3),  $b = 12.161$  (8),  $c = 7.842$  (3) Å,  $\beta = 90.95$  (2)°,  $V = 1222$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 1.65 \pm 0.05$ ,  $d_x = 1.70$  Mg m<sup>-3</sup>; (II)  $a = 11.521$  (2),  $b = 13.264$  (5),  $c = 7.489$  (1) Å,  $\beta = 90.90$  (2)°,  $V = 1144$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 1.75 \pm 0.05$ ,  $d_x = 1.75$  Mg m<sup>-3</sup>. The structures were solved with 1165 (I) and 1120 (II) independent reflexions measured on a four-circle X-ray diffractometer [ $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å]. Refinement by block-diagonal least squares of the parameters of all atoms (except methyl H atoms) gave unweighted  $R$  values of 0.030 (I) and 0.032 (II). In each compound the two cyclopentadienyl rings have a staggered conformation, the dihedral angles between the ring planes being 49.1 (I) and 51.1° (II). The ligands  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (I) and  $\text{S}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (II) are located with Nb in the bisecting plane of the rings (planarity within 0.025 Å). The ( $\sigma$ -methyl)-Nb bond lengths are quite similar in (I) [2.346 (8) Å] and (II) [2.327 (11) Å]. In (I), the  $\text{CS}_2$  group is bonded to Nb *via* an S atom [2.503 (4) Å] and the C atom [2.206 (8) Å]; this C-S bond length is 1.675 (11) Å, while the other C-S bond is shorter [1.605 (10) Å], the S-C-S angle being 137.7 (5)°. In (II), the  $\text{S}_2$  ligand [S-S = 2.010 (5) Å] is bidentate [Nb-S(1) = 2.515 (3), Nb-S(2) = 2.432 (3) Å]; the S-S length is comparable to that of S-S (2.04 Å) in the analogous cyano compound but is very different from the S-S bond length (1.73 Å) in the chloro molecule.

### Introduction

L'intérêt de la réactivité des complexes  $\text{C}_5\text{H}_5$ -métaux de transition est particulièrement marqué depuis une

vingtaine d'années. Nous avons entrepris une série d'études structurales par diffraction X de complexes du niobium élaborés par des synthèses originales au Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire de Brest dans le but d'accéder à des dérivés 'alkyls' variés sans briser la liaison Nb-C. Les deux composés dont nous reportons les structures  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  (I) et  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2]$  (II) possèdent un groupe méthyle lié à Nb. Ne possédant pas de références sur cette liaison, nous pensions ainsi faire une comparaison à ce niveau entre (I) et (II) et également avec les composés voisins  $[\text{Nb}(\sigma\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  (III) (Drew & Pu, 1977) et  $[\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_4)(\sigma\text{-CH}_2\text{-CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  (IV) (Guggenberger, Meakin & Tebbe, 1974).

Par ailleurs, nous avons voulu parfaire la connaissance des coordinats  $\text{CS}_2$  et  $\text{S}_2$  et comparer leur géométrie et le type de liaisons avec les composés du Nb possédant ces ligands, à savoir le composé (III) ( $\text{CS}_2$ ) et les composés (V)  $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CN})(\text{S}_2)]$  et (VI)  $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{S}_2)]$  étudiés par Roder (1974). La liaison S-S étant de 2,04 Å (V), il était intéressant de connaître celle-ci dans (III) pour discuter de la nature chimique de ce groupement.

### Résultats expérimentaux

Les cristaux (I) et (II) de couleur rouge ont été obtenus par des synthèses originales par action respectivement de  $\text{CS}_2$  et de  $\text{S}_8$  sur  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  sous irradiation UV (Amaudrut, Guerchais & Sala-Pala, 1978). Les études cristallographiques préalables en chambres de Weissenberg et de Buerger indiquent que les deux corps cristallisent dans le système monoclinique. Un choix judicieux des axes  $a^*$  et  $c^*$  permet d'obtenir un angle  $\beta$  voisin de 90°; ce choix conduit aux extinctions

systématiques  $h0l$ :  $h + l = 2n + 1$ , et  $0k0$ :  $k = 2n + 1$  caractéristiques du groupe d'espace  $P2_1/n$  commun aux deux composés. Les densités, mesurées par pycnométrie dans le  $n$ -tétradécane sont voisines de 1,65 (I) et de 1,75 Mg m<sup>-3</sup> (II), ce qui implique l'existence de quatre molécules par maille. Les mesures d'intensité ont été faites sur des monocristaux, de dimensions (I): 0,25 × 0,20 × 0,15 mm; (II): 0,15 × 0,10 × 0,10 mm, montés sur le diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon. La radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å) obtenue avec un monochromateur à lame de graphite a été choisie de façon à avoir un coefficient d'absorption très faible [ $\mu$ (I) = 1.21 mm<sup>-1</sup>;  $\mu$ (II) 1.3 mm<sup>-1</sup>].

La collection des intensités a été effectuée dans le quart de sphère de l'espace réciproque ( $h$  et  $k \geq 0$ ;  $\theta \leq 33^\circ$ ) avec un défilement:  $\omega - 2\theta$ . Sur environ 4300 réflexions analysées, seules ont été retenues 1164 (I) et 1120 (II) réflexions indépendantes satisfaisant au test  $I > 2,5\sigma(I)$ . L'absorption a été négligée et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

### Détermination des structures

Les structures ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd après localisation de celui-ci (Nb) par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, la multiplicité (4) de la position générale impliquant la présence d'un atome Nb dans l'unité asymétrique.

#### Composé (I)

La distribution de l'intensité des réflexions est telle que la valeur moyenne de  $I(h + l \text{ pair})$  est huit fois supérieure à l'intensité moyenne  $I(h + l \text{ impair})$ . Ce test indique que l'atome lourd Nb dans le groupe  $P2_1/n$  est situé sur les plans de glissement (cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  sur  $y$ ). Un affinement intéressant les coordonnées de l'atome Nb en position générale sur ces plans conduit à un indice résiduel  $R$  de 0,28. Une synthèse de Fourier consécutive permet de localiser les deux atomes de soufre en position générale; après affinement de leurs coordonnées ( $R = 0,16$ ), les douze atomes de carbone apparaissent sur la carte de Fourier, ces atomes étant situés à des distances comprises entre 2,2 et 2,5 Å de Nb. L'affinement des coordonnées de ces 15 atomes et de leurs coefficients d'agitation thermique isotrope abaisse l'indice résiduel  $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$  à 0,058. L'introduction, pour tous ces atomes, de coefficients d'agitation thermique anisotrope de la forme  $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  permet d'abaisser la valeur de  $R$  à 0,038. Une synthèse de Fourier différence autour des cycles pentagonaux permet de localiser les dix atomes d'hydrogène

Tableau 1. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) des atomes dans  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  et écarts types

Le facteur de température isotrope équivalent est défini par  $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$ .

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Nb(1)	1532 (1)	2549 (1)	-33 (1)	2,45
S(1)	-381 (2)	2169 (2)	179 (3)	3,77
S(2)	371 (2)	1149 (2)	3546 (3)	4,02
C(1)	441 (6)	1759 (7)	1736 (11)	3,05
C(2)	860 (9)	3381 (9)	-2517 (12)	4,01
C(11)	2828 (8)	1168 (9)	256 (14)	4,68
C(12)	1913 (9)	623 (7)	-141 (15)	4,15
C(13)	1577 (8)	919 (8)	-1757 (14)	4,31
C(14)	2309 (9)	1600 (9)	-2400 (14)	4,29
C(15)	3096 (7)	1760 (8)	-1187 (14)	4,02
C(21)	2822 (9)	3526 (9)	1591 (14)	4,72
C(22)	2562 (8)	4177 (8)	273 (13)	4,19
C(23)	1578 (10)	4509 (7)	523 (15)	4,82
C(24)	1190 (8)	4024 (9)	1947 (16)	4,74
C(25)	1988 (10)	3399 (9)	2593 (13)	4,85

attendus; nous n'avons pas cherché à positionner les trois atomes H du groupe méthyle. Les coordonnées de ces atomes H ont été affinées en affectant à ces atomes un coefficient  $B$  bloqué à 5 Å<sup>2</sup> tout en poursuivant l'affinement anisotrope pour les autres atomes. La convergence des affinements se produit pour un indice résiduel  $R$  final de 0,030\* pour les 1164 réflexions. Les variations des coordonnées atomiques, lors du dernier cycle, sont inférieures au dixième des écarts types correspondants.

Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 1.

#### Composé (II)

La résolution de cette structure a été faite d'une façon analogue par synthèses de Fourier consécutives à des affinements prenant en compte successivement les coordonnées de Nb ( $R = 0,24$ ), de Nb, S(1) et S(2) ( $R = 0,18$ ) et des 11 atomes de carbone ( $R = 0,055$ ). L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit à un facteur  $R$  de 0,041. Les coordonnées des dix atomes d'hydrogène, localisés sur synthèse de Fourier différence, ont été affinées ( $B$  bloqué à 5 Å<sup>2</sup>) jusqu'à l'obtention d'un indice résiduel  $R$  de 0,032\* (1120 réflexions).

Les coordonnées atomiques avec leurs écarts types sont présentés dans le Tableau 2.

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances interatomiques et angles valentiels faisant intervenir les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35564: 30 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) des atomes dans  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$  et écarts types*

La facteur de température isotrope équivalent est défini par

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ ( $\text{Å}^2$ )
Nb	2537 (1)	2015 (1)	-251 (1)	2,21
S(1)	2138 (3)	2137 (3)	-3555 (3)	4,98
S(2)	3623 (3)	1446 (3)	-2820 (4)	5,11
C(1)	4234 (8)	1321 (9)	945 (18)	4,72
C(11)	1887 (9)	298 (7)	153 (12)	3,14
C(12)	1037 (8)	759 (7)	-835 (11)	3,53
C(13)	554 (8)	1520 (7)	194 (13)	3,03
C(14)	1104 (8)	1455 (8)	1866 (12)	3,09
C(15)	1957 (9)	741 (7)	1850 (11)	3,83
C(21)	2128 (10)	3794 (7)	-684 (15)	3,51
C(23)	3789 (9)	3378 (7)	806 (13)	3,79
C(24)	2867 (9)	3273 (6)	1998 (12)	3,57
C(25)	1841 (9)	3551 (7)	1090 (14)	3,75
C(22)	3332 (9)	3675 (7)	-799 (13)	3,51

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans ces déterminations sont ceux des atomes neutres Nb, S, C, H figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

### Description des molécules (I) et (II)

Ces deux structures consistent en des empilements de molécules (quatre équivalentes par maille) en contact par des liaisons de van der Waals, essentiellement entre atomes de carbone de cycles différents [ $\text{C}(1i) \cdots \text{C}(2j) = 3,6\text{--}3,7 \text{ Å}$ ], si l'on ne tient pas compte des atomes d'hydrogène. La numérotation des atomes de chacune des molécules apparaît sur les Figs. 1 et 2 qui correspondent aux projections sur le plan bissecteur des cycles.

Dans le composé (I), les plans des deux cycles  $\text{C}_5\text{H}_5$  [définis par les atomes de carbone (planéité à moins de  $0,026 \text{ Å}$ )] forment entre eux un angle dièdre de  $49,1 (5)^\circ$ ; l'angle  $\text{GR}(1)\text{--Nb--GR}(2)$ , où  $\text{GR}(1)$  et

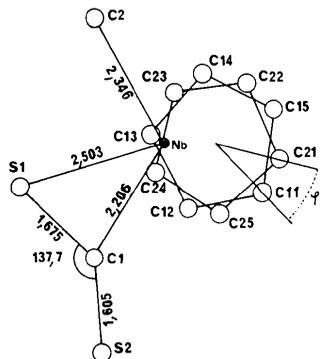


Fig. 1. Projection orthogonale d'une molécule  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  sur le plan bissecteur interne des deux cycles. L'angle d'éclipse  $\varphi$  est l'angle dièdre entre les plans  $\text{GR}(1)\text{--GR}(2)\text{--C}(11)$  et  $\text{GR}(1)\text{--GR}(2)\text{--C}(21)$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. (Distances en Å, angles en deg.)

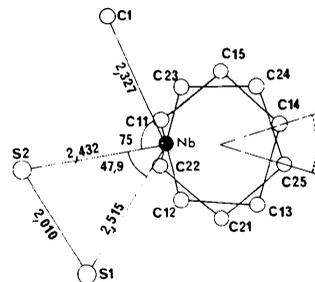


Fig. 2. Projection orthogonale d'une molécule  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$  sur le plan bissecteur interne des deux cycles. L'angle d'éclipse  $\varphi$  est l'angle dièdre entre les plans  $\text{GR}(1)\text{--GR}(2)\text{--C}(14)$  et  $\text{GR}(1)\text{--GR}(2)\text{--C}(25)$ . Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. (Distances en Å, angles en deg.)

$\text{GR}(2)$  désignent les centres de gravité des cycles 1 et 2, est de  $131,9 (5)^\circ$  (I). La projection de la molécule sur le plan moyen défini pour Nb,  $\text{CS}_2$  et C (de  $\text{CH}_3$ ) indique que les deux cycles sont en configuration étoilée [l'angle d'éclipse  $\varphi$  étant de  $35 (1)^\circ$ ] (Fig. 1). L'atome C(21) le plus proche ( $1,385 \text{ Å}$ ) de ce plan se trouve à égale distance des atomes C(11) et C(15) ( $3,04\text{--}3,08 \text{ Å}$ ).

Dans le composé (II), les deux cycles (planéité à moins de  $0,026 \text{ Å}$ ) font un angle de  $51,1 (5)^\circ$  [angle  $\text{GR}(1)\text{--Nb--GR}(2)$  égal à  $130,1^\circ$ ]. Ces cycles sont également en position étoilée comme on peut le voir sur la Fig. 2 [angle  $\varphi$  égal à  $35 (1)^\circ$ ]; dans ce cas, l'atome C(25) est le plus proche ( $1,37 \text{ Å}$ ) du plan horizontal défini par les atomes Nb, S(1), S(2) et C (de  $\text{CH}_3$ ).

Prout, Allison, Delbaere & Gore (1972) ont démontré que la conformation (étoilée ou éclipsée) des cycles

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et écarts types dans la molécule (I)*

Liantes			
Nb—C(1)	2,206 (8)	Nb—S(1)	2,503 (4)
Nb—C(2)	2,346 (8)	C(1)—S(1)	1,675 (11)
		C(1)—S(2)	1,605 (10)
Nb—C(11)	2,370 (8)	Nb—C(21)	2,388 (10)
Nb—C(12)	2,394 (9)	Nb—C(22)	2,389 (9)
Nb—C(13)	2,401 (9)	Nb—C(23)	2,425 (8)
Nb—C(14)	2,415 (8)	Nb—C(24)	2,418 (9)
Nb—C(15)	2,412 (8)	Nb—C(25)	2,368 (8)
Moyenne	2,398	Moyenne	2,398
Nb—GR(1)	2,093	Nb—GR(2)	2,109
C(11)—C(12)	1,378 (13)	C(21)—C(22)	1,339 (14)
C(12)—C(13)	1,381 (14)	C(22)—C(23)	1,341 (15)
C(13)—C(14)	1,355 (14)	C(23)—C(24)	1,366 (13)
C(14)—C(15)	1,389 (14)	C(24)—C(25)	1,365 (14)
C(15)—C(11)	1,389 (13)	C(25)—C(21)	1,348 (13)
Moyenne	1,378	Moyenne	1,352
Non liantes			
Nb—S(2)	3,623 (5)	S(1)—C(2)	3,04 (2)
C(1)—C(12)	2,78 (2)	C(12)—C(14)	2,85 (2)
C(1)—C(24)	2,92 (2)	C(2)—C(23)	2,89 (2)
C(1)—C(25)	2,88 (2)	C(11)—C(21)	3,04 (2)
		C(15)—C(21)	3,08 (2)

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et écarts types dans la molécule (II)

Liantes			
Nb—S(1)	2,515 (3)	S(1)—S(2)	2,010 (5)
Nb—S(2)	2,432 (3)	Nb—C(1)	2,327 (11)
Nb—C(11)	2,418 (9)	Nb—C(21)	2,427 (8)
Nb—C(12)	2,434 (9)	Nb—C(22)	2,423 (9)
Nb—C(13)	2,405 (9)	Nb—C(23)	2,437 (9)
Nb—C(14)	2,424 (8)	Nb—C(24)	2,392 (8)
Nb—C(15)	2,411 (9)	Nb—C(25)	2,414 (9)
Moyenne	2,419	Moyenne	2,417
Nb—GR(1)	2,112	Nb—GR(2)	2,108
C(11)—C(12)	1,363 (13)	C(21)—C(22)	1,400 (14)
C(12)—C(13)	1,391 (13)	C(22)—C(23)	1,363 (13)
C(13)—C(14)	1,397 (14)	C(23)—C(24)	1,400 (13)
C(14)—C(15)	1,365 (12)	C(24)—C(25)	1,400 (12)
C(15)—C(11)	1,401 (14)	C(25)—C(21)	1,411 (13)
Moyenne	1,384	Moyenne	1,395
Non liantes			
C(1)—S(2)	2,899 (14)	C(14)—C(25)	2,969 (14)
C(1)—C(15)	2,823 (16)		
C(1)—C(23)	2,778 (16)		

Tableau 5. Distances (Å) des atomes de la molécule (I) à trois plans moyens de la forme  $AX + BY + CZ + D = 0$ , où  $X, Y$ , et  $Z$  sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $a, b, c^*$ 

	A	B	C	D
Plan 1: Cycle 1 défini par les cinq atomes C(1i)	0,5068	-0,7823	-0,3622	-0,6731
Plan 2: Cycle 2 défini par les cinq atomes C(2i)	-0,3059	-0,7839	-0,5404	5,1249
Plan 3: Les cinq atomes Nb, C(1), C(2), S(1), S(2)	0,1331	-0,8699	-0,4749	2,4497
	Plan 1	Plan 2	Plan 3	
Nb	-2,093 (3)	2,108 (3)	0,027 (3)	
S(1)	-3,04 (1)	3,13 (1)	0,022 (6)	
S(2)	-2,55 (1)	2,40 (1)	-0,030 (5)	
C(1)	-2,57 (1)	2,54 (1)	0,012 (8)	
C(2)	-2,59 (1)	2,63 (1)	-0,031 (8)	
C(11)	-0,020 (7)	2,79 (1)	1,60 (1)	
C(12)	0,023 (7)	3,84 (1)	2,17 (1)	
C(13)	-0,017 (8)	4,37 (1)	2,40 (1)	
C(14)	0,004 (8)	3,70 (1)	2,05 (1)	
C(15)	0,010 (7)	2,72 (1)	1,56 (1)	
C(21)	-2,63 (1)	-0,021 (7)	-1,39 (1)	
C(22)	-3,06 (1)	0,021 (7)	-1,63 (1)	
C(23)	-4,09 (1)	-0,013 (7)	-2,25 (1)	
C(24)	-4,30 (1)	0,001 (8)	-2,34 (1)	
C(25)	-3,37 (1)	0,012 (7)	-1,78 (1)	
GR(1)	0	3,49	1,95	
GR(2)	-3,49	0	-1,88	

Angles dièdres (°)

Plan 1—plan 2: 49,1 (5); plan 1—plan 3: 23,1 (5); plan 2—plan 3: 26,1 (5). L'angle entre le plan 3 et le plan bissecteur des plans des cycles 1 et 2 est de 1,8°.

Tableau 6. Distances (Å) des atomes de la molécule (II) à trois plans moyens de la forme  $AX + BY + CZ + D = 0$ , où  $X, Y$ , et  $Z$  sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $a, b, c^*$ 

	A	B	C	D
Plan 1: Cycle 1 défini par les cinq atomes C(1i)	0,6752	0,6629	-0,3235	-1,6956
Plan 2: Cycle 2 défini par les cinq atomes C(2i)	-0,1244	-0,9538	-0,2734	4,9695
Plan 3: Les quatre atomes Nb, S(1), S(2), C(1)	0,4620	0,8860	-0,0403	-3,7511
	Plan 1	Plan 2	Plan 3	
Nb	-2,112 (3)	2,108 (3)	-0,024 (3)	
S(1)	-2,74 (1)	2,68 (1)	0,022 (6)	
S(2)	-3,10 (1)	3,19 (1)	-0,023 (5)	
C(1)	-2,52 (1)	2,50 (1)	0,021 (5)	
C(11)	-0,004 (6)	4,29 (1)	2,40 (1)	
C(12)	-0,012 (7)	4,03 (1)	2,28 (1)	
C(13)	0,023 (7)	2,93 (1)	1,68 (1)	
C(14)	-0,025 (6)	2,59 (1)	1,52 (1)	
C(15)	0,018 (6)	3,38 (1)	1,90 (1)	
C(21)	-3,47 (1)	0,003 (6)	-1,86 (1)	
C(22)	-4,33 (1)	0,005 (6)	-2,37 (1)	
C(23)	-4,02 (1)	-0,011 (6)	-2,21 (1)	
C(24)	-2,91 (1)	-0,013 (7)	-1,55 (1)	
C(25)	-2,58 (1)	-0,010 (7)	-1,36 (1)	
GR(1)	0	3,45	1,96	
GR(2)	-3,46	0	-1,87	

Angles dièdres (°)

Plan 1—plan 2: 51,1 (5); plan 1—plan 3: 24,2 (5); plan 2—plan 3: 26,9 (5). L'angle entre le plan 3 et le plan bissecteur des plans des cycles 1 et 2 est de 1,3°.

dépend essentiellement de l'empilement des molécules. Prout, Cameron, Forder, Critchley, Denton & Rees (1974), sur une collection de 20 molécules [ $M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2$ ] ont montré une égale distribution des deux types de conformation. Il peut arriver que dans le même cristal, deux molécules aient des conformations différentes [ $Nb(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2$ ] (Prout *et al.*, 1974) et il existe également des complexes dans lesquels les cycles ont des conformations intermédiaires ( $\varphi = 21^\circ$  dans  $[TiCp_2\{S_2C_2(CN)_2\}]$  (Chiesi Villa, Gaetani Manfredotti & Guastini, 1976)). L'examen des longueurs de liaison (Tableau 3) du composé (I) montre que l'atome Nb échange des liaisons avec  $CS_2$  par l'atome C(1), 2,206 (8) Å, et par l'atome S(1), 2,503 (4) Å. Le groupe  $CH_3$  est lié à Nb [Nb—C(2) = 2,346 (8) Å]. Dans le composé (II), le groupe  $S_2$  est bidenté sur Nb [2,515 (3) et 2,432 (3) Å], la liaison  $\sigma$  Nb— $CH_3$  étant de même longueur [2,327 (11) Å] que dans (I) (Tableau 4).

Les liaisons  $\pi$  Nb—C entre Nb et les atomes de carbone des cycles sont équivalentes [2,398 Å dans (I) et (II)]; on peut les rapprocher des valeurs récentes trouvées dans (III), entre 2,372 et 2,500 Å (Drew & Pu, 1977), et dans (IV), moyenne 2,402 (5) Å (Guggenberger *et al.*, 1974), qui sont également des composés

Tableau 7. Angles ( $^\circ$ ) dans la molécule (I)Les écarts types sont voisins de  $0,8^\circ$  pour les angles C—C—C.

C(11)—C(12)—C(13)	109,5	C(21)—C(22)—C(23)	106,8
C(12)—C(13)—C(14)	107,1	C(22)—C(23)—C(24)	110,2
C(13)—C(14)—C(15)	109,3	C(23)—C(24)—C(25)	105,3
C(14)—C(15)—C(11)	107,4	C(24)—C(25)—C(21)	108,4
C(15)—C(11)—C(12)	106,6	C(25)—C(21)—C(22)	109,1
Moyenne	108,0	Moyenne	108,0
GR(1)—Nb—GR(2)	131,9	GR(2)—Nb—C(1)	101,8
GR(1)—Nb—C(1)	103,1	GR(2)—Nb—C(2)	101,8
GR(1)—Nb—C(2)	101,3		
GR(2)—Nb—S(1)	112,2	GR(2)—Nb—S(1)	113,7
C(1)—Nb—C(2)	118,6 (7)	C(2)—Nb—S(1)	77,6 (4)
C(1)—Nb—S(1)	41,1 (7)		
Nb—C(1)—S(1)	79,0 (7)	S(1)—C(1)—S(2)	137,7 (5)

Tableau 8. Angles ( $^\circ$ ) dans la molécule (II)Les écarts types sont voisins de  $0,8^\circ$  pour les angles C—C—C.

C(11)—C(12)—C(13)	108,6	C(21)—C(22)—C(23)	110,2
C(12)—C(13)—C(14)	105,4	C(22)—C(23)—C(24)	107,6
C(13)—C(14)—C(15)	110,8	C(23)—C(24)—C(25)	108,2
C(14)—C(15)—C(11)	105,4	C(24)—C(25)—C(21)	107,7
C(15)—C(11)—C(12)	109,6	C(25)—C(21)—C(22)	106,3
Moyenne	108,0	Moyenne	108,0
GR(1)—Nb—GR(2)	130,1		
GR(1)—Nb—C(1)	100,2	GR(2)—Nb—C(2)	99,5
GR(1)—Nb—S(1)	104,1	GR(2)—Nb—S(1)	102,5
GR(1)—Nb—S(2)	113,5	GR(2)—Nb—S(2)	115,6
C(1)—Nb—S(2)	75,0 (3)		
C(1)—Nb—S(1)	122,9 (1)		
S(1)—Nb—S(2)	47,9 (1)		

du Nb<sup>v</sup>. Cette équivalence des deux cycles apparaît encore mieux lorsque l'on considère les distances (Tableaux 5 et 6) de Nb aux plans moyens des cycles [2,093–2,108 Å dans (I) et 2,112–2,108 Å dans (II)].

La valeur moyenne des longueurs des liaisons C—C des cycles est de 1,364 Å dans (I) et de 1,392 Å dans (II); ces valeurs concordent avec l'ensemble des distances trouvées pour les 'ligands' cyclopentadiényl (Wheatley, 1967). La valeur moyenne des angles C—C—C est de  $108,0^\circ$  qui est la valeur correspondant à un pentagone régulier (Tableaux 7 et 8). Les atomes d'hydrogène sont relativement bien localisés puisque les angles H—C—C ont une valeur moyenne de  $125\text{--}126^\circ$ , la longueur moyenne de 0,88 (I) et de 0,90 Å (II) des liaisons C—H est comparable aux longueurs habituellement trouvées par diffraction X, signalons que ces atomes H s'écartent peu des plans moyens des cycles définis par les atomes de carbone (l'écart maximum est de 0,15 Å).

### Discussion

#### Composé (I) $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$

Les deux coordinats  $\text{CS}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont coplanaires avec Nb (Tableau 5) à moins de 0,03 Å; ce plan moyen

Tableau 9. Comparaison des paramètres géométriques de  $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  (I) et  $[\text{Nb}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CS}_2)]$  (III) (Drew & Pu, 1977)

	(I)	(III)
Nb—C(1) ( $\text{CS}_2$ )	2,206 (8) Å	2,241 (21) Å
Nb—S(1)	2,504 (4)	2,516 (9)
Nb—S(2)	3,623 (5)	3,649 (10)
C—S(1)	1,675 (11)	1,720 (24)
C—S(2)	1,605 (10)	1,574 (23)
Nb—C(2)	2,346 (8)	2,309 (31)
	(méthyl)	(allyl)
S(1)—C(1)—S(2)	$137,7^\circ$	$136,8^\circ$
S(1)—Nb—C(2)	77,6	76,1
C(1)—Nb—C(2)	118,6	118,6
S(1)—Nb—C(1)	41,1	41,8

est quasiment le plan bissecteur des cycles puisque leur angle dièdre est de  $1,8^\circ$ . Les géométries comparées de  $\text{CS}_2$  dans (I) et (III) figurant dans le Tableau 9 sont voisines: l'angle de la 'molécule' est pratiquement le même [ $137,7^\circ$  (I),  $136,8^\circ$  (III)] qui est également comparable à l'angle correspondant dans la molécule  $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CS}_2)]$ :  $136,2^\circ$  (Mason & Rae, 1970); les longueurs des liaisons C—S sont, par contre, relativement différentes dans (I) et (III) puisque leur éclatement (1,605; 1,675 Å) dans (I) est nettement plus faible que dans (III) (1,574; 1,720 Å); cette différence est significative lorsque l'on tient compte des écarts types. Ce resserrement des liaisons C—S (autour d'une valeur moyenne de 1,64 Å) dans (I) vis-à-vis de (III) est d'autant plus certain que les distances Nb—S(1) et Nb—S(2) sont très voisines dans les deux composés: Nb—S(1) 2,503 (I), 2,516 Å (III); Nb—S(2) 3,623 (I), 3,649 (III) Å; il semble que cette différence soit en relation étroite avec le renforcement de la liaison entre C (de  $\text{CS}_2$ ) et le métal Nb [2,206 (8) Å dans (I); 2,241 (21) Å dans (II)].

La valeur de 1,605 Å pour la liaison courte est à comparer à la valeur de 1,554 Å de  $\text{CS}_2$  (Guenther, 1959) typique d'une double liaison C=S; on peut donc penser qu'une liaison Nb—C forte contribue effectivement à l'allongement de cette liaison; la longueur de la liaison C—S {1,54(5) Å dans  $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CS}_2)]$ } est, de ce fait, relativement invraisemblable, si l'on ne tient pas compte de l'écart type important donné par Mason & Rae (1970). Les paramètres géométriques du coordinaat  $\text{CS}_2$  sont quasiment identiques à ceux observés par Le Bozec (1978) dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})(\eta^2\text{-CS}_2)]$ .

#### Composé (II) $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$

Les atomes Nb, S(1) et C(1) (de  $\text{CH}_3$ ) sont coplanaires (à moins de 0,026 Å), le plan moyen ainsi

défini faisant un angle de  $1,3^\circ$  avec le plan bissecteur des cycles (Tableau 6).

La liaison S—S a une longueur de 2,010 (5) Å qui est voisine de celle trouvée dans le composé (V) (2,04 Å) et donc nettement supérieure à la longueur de la liaison S—S de (VI) (1,71 Å). Cette longueur est comparable à celle trouvée dans des ponts S—S, par exemple dans  $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$  où les longueurs S—S sont voisines de 2,06 Å (Epstein, Bernal & Kopt, 1971) ou dans des groupes  $\text{S}_2$  bidentés sur le même métal tel que dans  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$  où leur longueur est de 2,043 (5) Å (Muller, Nolte & Krebs, 1978) et même dans un complexe étudié par Meunier & Prout (1979) où il existe un cycle  $\text{Mo}_2\text{S}_2$  dans lequel les deux atomes de soufre sont à 2,019 (3) Å. Ces longueurs sont intermédiaires entre celle de l'ion  $\text{S}_2^{2-}$  (2,12 Å dans  $\text{CoS}_2$ ; Elliott, 1960) et celle de la molécule  $\text{S}_2$  à l'état vapeur dans son état fondamental  $^3\Sigma_g^-$  (1,887 Å; Meyer, 1976).

La liaison latérale Nb—S(1) [2,515 (2) Å] a une longueur identique aux liaisons Nb—S entre  $\text{CS}_2$  et Nb dans (I) et (III), par contre la liaison centrale Nb—S(2) [2,432 (3) Å] est nettement plus courte. Cette différenciation peut être comparée aux deux liaisons ' $\sigma$ - $\pi$ ' Nb— $(\text{C}_2\text{H}_4)$  de (IV), la liaison centrale Nb—C proche de la liaison  $\sigma$  Nb— $\text{C}_2\text{H}_5$  étant plus courte que l'autre.

La liaison  $\sigma$  Nb— $\text{CH}_3$  a quasiment la même longueur dans (I) et (II): 2,346 (8) et 2,327 (11) Å. Cette longueur est légèrement plus grande que dans le cas du groupe éthyl (IV): 2,316 Å, et du groupe  $\sigma$ -allyl (III): 2,309 (31) Å.

## Références

- AMAUDRUT, J., GUERCHAIS, J. E. & SALA-PALA, J. (1978). *J. Organomet. Chem.* **157**, C10–C12.
- CHIESI VILLA, A., GAETANI MANFREDOTTI, A. & GUASTINI, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 909–914.
- DREW, M. G. B. & PU, L. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1207–1211.
- ELLIOTT, N. (1960). *J. Chem. Phys.* **33**, 903–905.
- EPSTEIN, E. F., BERNAL, I. & KOPF, H. (1971). *J. Organomet. Chem.* **26**, 229–245.
- GUENTHER, A. H. (1959). *J. Chem. Phys.* **31**, 1095–1099.
- GUGGENBERGER, L. J., MEAKIN, P. & TEBBE, F. N. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5420–5427.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LE BOZEC, H. (1978). Thèse, Rennes, France.
- MASON, R. & RAE, A. I. M. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1767–1770.
- MEUNIER, B. & PROUT, K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 172–174.
- MEYER, B. (1976). *Chem. Rev.* **76**, 367–370.
- MULLER, A., NOLTE, W. O. & KREBS, B. (1978). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 279–284.
- PROUT, K., ALLISON, G. B., DELBAERE, L. T. J. & GORE, E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3043–3056.
- PROUT, K., CAMERON, T. S., FORDER, R. A., CRITCHLEY, S. R., DENTON, B. & REES, C. V. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2290–2304.
- RODER, P. (1974). *Diss. Abstr. Int. B*, **34** (10), 4866.
- WHEATLEY, P. J. (1967). *Perspectives in Structural Chemistry*, Tome I, édité par J. D. DUNITZ & J. A. IBERS. London: John Wiley.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2991–2997

## The Structure of the 2 : 1 Complex of Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato)copper(II) with 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane

BY ROSEMARY C. E. DURLEY (NÉE BELFORD)

*Chemistry Department, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, England*

AND DAVID L. HUGHES AND MARY R. TRUTER\*

*Molecular Structures Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Hertfordshire AL5 2JQ, England*

(Received 15 April 1980; accepted 14 August 1980)

### Abstract

Three-dimensional X-ray crystal-structure analysis has shown that the 2:1 complex, systematically named in the title, consists in the solid of discrete molecules of

formula corresponding to the stoichiometry, *viz*  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2]_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{F}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ . In a monoclinic crystal having dimensions  $a = 22.854$  (6),  $b = 25.548$  (4),  $c = 12.601$  (2) Å,  $\beta = 92.26$  (2)° and space group  $I2/c$  there are eight of these formula units, two independent sets of four molecules. Each molecule lies on a twofold axis of symmetry: for one set this axis

\* Author to whom correspondence should be addressed.