

Complexes du Fer-Carbonyle avec l'Acétylène et ses Dérivés.
I. Structure du 1,5-Di(fer-tricarbonyle)-3-méthylène-1,4-pentadiène,
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, Isomère Rouge-Orange (p.f. 62°C)

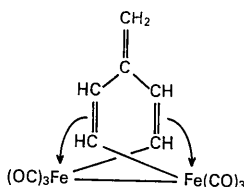
PAR PAUL PIRET*, JACQUELINE MEUNIER-PIRET, ET MAURICE VAN MEERSSCHE
Laboratoire de Chimie physique, 39 rue des Moutons, Université de Louvain, Belgique

ET G. S. D. KING

Union Carbide European Research Associates, S.A., 95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique

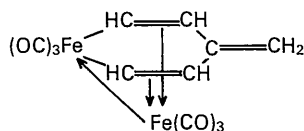
(Reçu le 12 octobre 1964)

An X-ray analysis of the crystal structure of the red-orange coloured isomer of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, (m.p. 62°C), has been carried out by three-dimensional Fourier methods. The monoclinic crystals belong to the space group Cc ; the dimensions of the unit cell are $a=14.75$, $b=13.26$, $c=7.036$ Å, $\beta=94.6^\circ$; $Z=4$. The three molecules of C_2H_2 are condensed as 3-methylene-penta-1,4-dienylene. Each iron atom is bound to another iron atom and to three carbonyl groups, and also to three carbon atoms of the pentadiene. The molecule has a twofold axis, and can be formulated as:



Introduction

Dans leur mémoire sur la réaction des fer-carbonyles avec l'acétylène sous pression, Weiss, Hübel & Merényi (1962) décrivent deux isomères de formule empirique $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, obtenus par réaction de l'acétylène avec le fer-dodécacarbonyle. Nous avons déterminé la structure de ces deux composés par diffraction des rayons X. L'un d'entre eux (cristaux rouge-orange, point de fusion 62–63°C) est décrit ci-dessous, l'autre (cristaux rouge foncé, point de décomposition 140°C), dans un article suivant (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965). Sur la base de diverses données, Weiss *et al.* proposaient le schéma



dans lequel les atomes de fer jouent des rôles très différents. Nous verrons qu'au contraire, dans la structure réelle, leur rôle est identique.

* Chercheur Qualifié du Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique.

Partie expérimentale

Les cristaux, que nous devons à l'obligeance des Drs Hübel et Braye, ont été préparés dans les laboratoires de l'Union Carbide European Research Associates. Ils sont volatils et doivent être enfermés dans des tubes en verre de Lindemann.

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des films de rotation et de Weissenberg, grâce à des cristaux montés suivant les axes [010], [001] et [101]. Les films étaient étalonnés par le spectre d'un fil d'argent ($a=4,086$ Å).

Nous avons enregistré par la méthode des films superposés, dans une caméra de Weissenberg intégrante, 765 réflexions hkl , pour l variant de 0 à 5. Le rayonnement incident était $\text{Co } K\alpha$ ($\lambda=1,790$ Å). Les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle de noircissement. Elles ont été corrigées par les facteurs habituels et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique. Cette méthode a permis également de calculer une constante globale de température ($2,8$ Å²).

La volatilité des cristaux nous a obligés à utiliser deux échantillons dont les sections valaient initialement $(0,3 \times 0,1)$ et $(0,5 \times 0,1)$ mm². Ce fait rendait aléatoires des corrections d'absorption; elles n'ont donc

pas été appliquées. Comme d'autre part on verra plus loin que l'agitation thermique des atomes légers est déjà importante à température ordinaire, la précision des résultats finaux est moindre que celle que l'on a obtenue dans les deux composés décrits dans les parties II et III de notre étude sur les complexes du fer-carbonyle.

Données cristallographiques

Paramètres de la maille:

$$a = 14,75 \pm 0,02, \quad b = 13,26 \pm 0,02, \\ c = 7,036 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad \beta = 94,6 \pm 0,2^\circ.$$

Densité calculée pour 4 molécules par maille: 1,733.

Densité mesurée (méthode de 'flottation'): 1,724.

Groupe spatial: Cc .

Le groupe spatial $C2/c$, qui donne lieu aux mêmes extinctions systématiques, a pu être écarté dès l'abord par application de tests statistiques aux réflexions $hk0$. Le Tableau 1 montre les résultats obtenus par la méthode de Foster & Hargreaves (1963), tandis que la Fig. 1 illustre l'application du test de Howells, Phillips & Rogers (1950). La structure finale confirme le bien-fondé de cette déduction, l'axe binaire de la molécule ne coïncidant absolument pas avec un axe cristallographique.

Détermination de la structure

Les coordonnées des atomes de fer ont été déduites de la fonction de Patterson tridimensionnelle. On a

choisi $x = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{1}{2}$ pour les coordonnées libres d'un de ces atomes. Les coordonnées des autres atomes ont été obtenues, par la méthode de l'atome lourd, grâce à plusieurs séries de Fourier de différences. Le désaccord entre facteurs de structure observés et calculés vaut à ce stade: $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,237$.

Dans le calcul des facteurs atomiques, nous avons employé les valeurs proposées par Freeman (1959) pour C et O, par Freeman & Watson (1961) pour Fe. Afin de tenir compte le mieux possible de la dispersion anormale, nous avons enlevé 3,89 électrons au facteur atomique du fer, quelle que soit la valeur de $\sin \theta$ (James, 1958).

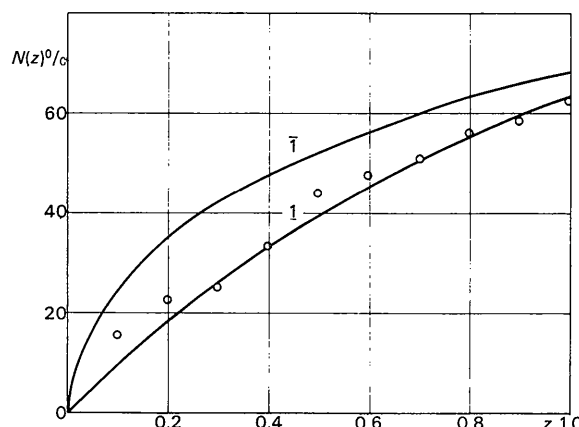


Fig. 1. Comparaison de la distribution expérimentale des intensités $I(hk0)$ avec les distributions théoriques correspondant à la présence (1) ou à l'absence (2) d'un centre de symétrie.

Tableau 1. Comparaison des seconds moments théoriques et expérimentaux

Domaine de $\sin \theta$	0,20-0,45	0,45-0,65	0,65-0,80	0,80-0,95
Nombre de réflexions	14	23	19	28
Z^2 expérimental	1,76	1,43	1,94	1,87
Z^2 théorique Cc	1,91	1,90	1,89	1,90
Z^2 théorique $C2/c$	2,74	2,69	2,67	2,69

Tableau 2. Coordonnées atomiques en dix-millièmes des paramètres. Écart-type en millièmes d'Å. Constantes de température en Å²

	x	y	z	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	B
Fe(1)	5000	3295	5000	0	4	0	$2,51 \pm 0,07$
Fe(2)	6291	2047	4901	6	5	6	$2,82 \pm 0,08$
O(1)	6296	5004	5090	26	21	25	$6,10 \pm 0,49$
O(2)	4466	3727	8963	24	25	25	$6,36 \pm 0,53$
O(3)	3481	4109	2543	21	23	23	$5,71 \pm 0,51$
O(4)	7037	2586	8694	24	24	24	$5,71 \pm 0,46$
O(5)	7890	2865	3214	28	28	27	$7,77 \pm 0,64$
O(6)	6677	-0121	4797	24	23	24	$5,88 \pm 0,50$
C(1)	5749	4286	5149	31	29	32	$4,66 \pm 0,61$
C(2)	4636	3614	7365	43	41	40	$6,99 \pm 0,87$
C(3)	4069	3785	3624	25	27	27	$3,64 \pm 0,51$
C(4)	6684	2329	7037	30	28	30	$4,25 \pm 0,55$
C(5)	7250	2502	3882	28	29	30	$4,11 \pm 0,55$
C(6)	6570	0763	4840	28	28	30	$4,32 \pm 0,59$
C(7)	5566	2776	2662	31	29	31	$4,73 \pm 0,62$
C(8)	5404	1825	2166	28	25	30	$3,82 \pm 0,52$
C(9)	4535	1412	2768	27	27	28	$3,61 \pm 0,51$
C(10)	4365	1751	4658	27	24	28	$3,44 \pm 0,49$
C(11)	5130	1801	5995	27	25	28	$3,64 \pm 0,52$
C(12)	4011	0777	1650	38	37	40	$6,61 \pm 0,83$

Table 3 (cont.)

H	K	L	10FO	10FC	10AC	10BC	H	K	L	10FO	10FC	10AC	10BC	H	K	L	10FO	10FC	10AC	10BC	H	K	L	10FO	10FC	10AC	10BC				
10	02	03	300	271	100	252	11	02	04	161	104	104	8	02	02	05	311	310	35	308	02	02	05	02	02	05	311	310	35	308	
08	02	03	184	188	187	17	09	01	04	288	267	260	82	04	02	05	600	541	117	529	08	02	05	08	02	05	600	541	117	529	
06	02	03	329	370	342	326	07	01	04	242	242	242	102	01	03	05	323	299	100	28	06	02	05	06	02	05	323	299	100	28	
02	02	03	1104	468	118	461	03	01	04	427	410	410	293	01	03	05	409	409	281	15	02	02	05	02	02	05	409	409	281	15	
02	02	03	508	581	281	503	01	01	04	242	242	242	26	01	03	05	263	263	263	41	09	03	05	09	03	05	263	263	263	41	
04	02	03	936	936	733	936	09	01	04	34	34	34	41	07	03	05	38	38	38	149	07	03	05	07	03	05	38	38	38	149	
08	02	03	277	437	173	386	04	07	04	265	254	170	189	01	03	05	288	288	220	176	03	03	05	03	03	05	288	288	220	176	
12	02	03	266	266	219	261	08	03	04	219	219	219	119	01	03	05	119	119	119	172	08	02	05	08	02	05	119	119	119	172	
14	02	03	231	213	145	200	11	01	04	80	127	125	21	01	03	05	196	184	143	135	03	03	05	03	03	05	196	184	143	135	
14	02	03	161	182	73	209	12	02	04	80	73	42	59	07	03	05	207	207	207	88	07	03	05	07	03	05	207	207	207	88	
13	03	03	207	165	58	155	12	02	04	80	73	42	59	07	03	05	207	207	207	88	07	03	05	07	03	05	207	207	207	88	
11	03	03	150	178	87	155	08	02	04	366	327	334	151	08	02	04	366	327	334	151	08	02	04	366	327	334	151	08	02	04	366
07	03	03	381	237	109	258	06	02	04	327	327	331	300	06	02	04	327	327	331	300	06	02	04	327	327	331	300	06	02	04	327
05	03	03	150	255	80	255	02	02	04	358	368	340	141	02	02	04	358	368	340	141	02	02	04	358	368	340	141	02	02	04	358
01	03	03	254	273	136	237	02	02	04	566	599	597	48	02	02	04	566	599	597	48	02	02	04	566	599	597	48	02	02	04	566
03	03	03	420	440	289	460	06	02	04	346	346	346	51	06	02	04	346	346	346	51	06	02	04	346	346	346	51	06	02	04	346
05	03	03	219	201	194	54	08	02	04	234	234	227	161	08	02	04	234	234	227	161	08	02	04	234	234	227	161	08	02	04	234
07	03	03	264	217	215	34	10	02	04	127	186	86	164	10	02	04	127	186	86	164	10	02	04	127	186	86	164	10	02	04	127
11	03	03	184	214	235	67	13	03	04	496	215	177	122	09	05	05	184	214	235	67	13	03	04	496	215	177	122	09	05	05	184
13	03	03	103	133	125	44	09	03	04	193	215	177	122	07	05	05	103	133	125	44	09	03	04	193	215	177	122	07	05	05	103
12	04	03	311	321	47	318	07	03	04	466	466	466	183	07	03	04	466	466	466	183	07	03	04	466	466	466	183	07	03	04	466
10	04	03	380	370	210	318	07	03	04	346	346	346	198	07	03	04	346	346	346	198	07	03	04	346	346	346	198	07	03	04	346
08	04	03	196	177	112	177	03	03	04	612	610	610	63	03	03	04	612	610	610	63	03	03	04	612	610	610	63	03	03	04	612
06	04	03	589	570	465	292	01	03	04	551	514	140	140	01	03	04	551	514	140	140	01	03	04	551	514	140	140	01	03	04	551
04	04	03	450	590	289	514	03	03	04	184	184	184	166	04	04	03	450	590	289	514	03	03	04	184	184	184	166	04	04	03	450
02	04	03	508	589	533	249	09	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219
00	04	03	693	790	591	406	11	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219	249	181	170	09	03	04	219
08	04	03	300	300	107	94	12	04	04	156	156	156	127	12	04	04	156	156	156	127	12	04	04	156	156	156	127	12	04	04	156
10	04	03	311	339	6	339	12	04	04	46	58	57	6	10	04	04	46	58	57	6	10	04	04	46	58	57	6	10	04	04	46
13	05	03	184	202	63	192	10	04	04	282	282	282	90	10	04	04	282	282	282	90	10	04	04	282	282	282	90	10	04	04	282
11	05	03	231	180	5	180	06	04	04	254	254	254	142	06	04	04	254	254	254	142	06	04	04	254	254	254	142	06	04	04	254
09	05	03	231	237	38	274	02	04	04	184	234	142	186	02	04	04	184	234	142	186	02	04	04	184	234	142	186	02	04	04	184
07	05	03	381	400	104	396	00	04	04	242	276	268	268	00	04	04	242	276	268	268	00	04	04	242	276	268	268	00	04	04	242
05	05	03	184	177	31	169	04	04	04	489	281	90	273	04	04	04	489	281	90	273	04	04	04	489	281	90	273	04	04	04	489
03	05	03	302	416	59	464	08	04	04	254	176	176	175	08	04	04	254	176	176	175	08	04	04	254	176	176	175	08	04	04	254
01	05	03	231	273	36	271	10	04	04	80	106	83	65	10	04	04	80	106	83	65	10	04	04	80	106	83	65	10	04	04	80
09	05	03	184	177	47	169	13	05	04	150	156	109	111	13	05	04	150	156	109	111	13	05	04	150	156	109	111	13	05	04	150
07	05	03	302	416	59	464	11	05	04	254	266	266	266	11	05	04	254	266	266	266	11	05	04	254	266	266	266	11	05	04	254
05	05	03	231	273	36	271	07	05	04	92	93	58	72	07	05	04	92	93	58	72	07	05	04	92	93	58	72	07	05	04	92
03	05	03	302	416	59	464	05	05	04	260	249	182	163	05	05	04	260	249	182	163	05	05	04	260	249	182	163	05	05	04	260
01	05	03	184	177	47	169	01	05	04	450	179	198	175	01	05	04	450	179	198	175	01	05	04	450	179	198	175	01	05	04	450
09	05	03	302	416	59	464	03	05	04	427	495	462	178	03	05	04	427	495	462	178	03	05	04	427	495	462	178	03	05	04	427
07	05	03	184	177	47	169	05	05	04	392	382	376	361	05	05	04	392	382	376	361	05	05	04	392	382	376	361	05	05	04	392
05	05	03	302	416	59	464	09	05	04	150	145	58	132	09	05	04	150	145	58	132	09	05	04	150	145	58	132	09	05	04	150
03	05	03	184	177	47	169	11	05	04	196	212	161	138	11	05	04	196	212	161	138	11	05	04	196	212	161	138	11	05	04	196
01	05	03	302	416	59	464	12	06	04	57	42	13	40	12	06	04	57	42	13	40	12	06	04	57	42	13	40	12	06	04	57
09	05	03	184	177	47	169	08	06	04	150	245	245	245	08	06	04	150	245	245	245	08	06	04	150	245	245	245	08	06	04	150
07	05	03	302	416	59	464	06	06	04	354	216	184	113	06	06	04	354	216	184	113	06	06	04	354	216	184	113	06	06	04	354
05	05	03	184	177	47	169	04	06	04	300	224	240	245	04	06	04	300	224	240	245	04	06	04	300	224	240	245	04	06	04	300
03	05	03																													

Tous ces calculs ont été effectués sur une IBM 1620 (20K, bandes), grâce aux programmes de Van der Helm et Patterson (1962).

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé grâce au programme de moindres carrés de King (1963), sur IBM 1620 (20K, cartes). On a utilisé un facteur de température isotrope pour chaque atome. Le poids statistique de chaque intensité a été calculé par la méthode de Hughes, telle qu'elle est décrite par Lavine & Rollett (1956).

Après 6 itérations, le coefficient de désaccord R valait 12,3% et la variation des paramètres n'était en aucun cas supérieure au cinquième de l'écart-type correspondant. Le Tableau 2 donne la valeur de ces paramètres ainsi que les écarts-type, calculés par le même programme à partir des matrices inverses. L'erreur sur les paramètres de la maille n'est pas incluse.

Le Tableau 3 rassemble les valeurs de F_o , F_c , A_c et B_c . Les facteurs observés pour les réflexions 002 et 004, difficilement lisibles sur les films (mais de toute façon trop faibles) ont été ajustés, au premier stade de la détermination, d'après la valeur des facteurs calculés. L'intensité des réflexions marquées N est inférieure au minimum observable. On leur a attribué comme valeur les $4/9$ de celui-ci.

Description et discussion de la structure

Nous avons représenté la molécule à la Fig. 2. On voit que chaque atome de fer est lié à l'autre atome de fer, à trois atomes de carbone des groupes carbonyle et à trois autres atomes de carbone. Chacun des atomes de fer s'adjoint ainsi 10 électrons et adopte, comme dans tous les composés des fer-carbonyles dont la structure a été déterminée, la configuration électronique du krypton. Les trois molécules d'acétylène se sont unies pour donner le 3-méthylène-1,4-pentadiénylène. Il y a donc eu déplacement de l'atome d'hydrogène d'un carbone de la chaîne vers le carbone méthylénique.

La molécule possède, aux erreurs d'expérience près, un axe binaire non cristallographique passant par C(9) et C(12). Nous l'avons rapportée à des axes orthogonaux, en plaçant l'origine au milieu de la droite Fe-Fe et en faisant passer l'axe binaire z par C(9) et l'axe y par un point F' proche de Fe(1) de manière à ce que l'angle C(9)-origine- F' soit égal à 90° (coordonnées cristallographiques de ce point: 0,4995 - 0,3295 - 0,5013). Le Tableau 4 montre les coordonnées atomiques en Å dans le nouveau système d'axes et les écarts à la moyenne des valeurs absolues des coordonnées des atomes reliés par l'axe binaire, ou, dans le cas de C(9) et C(12), les distances à cet axe. La moyenne de ces écarts pour les atomes d'oxygène (0,030 Å) est de l'ordre de grandeur de $\bar{\sigma}(\text{O})$ ($=0,024$ Å) et 8 valeurs sur 9 sont inférieures à $2\bar{\sigma}$. Pour les atomes de carbone, la moyenne des écarts (0,023 Å) est inférieure à $\bar{\sigma}(\text{C})$ ($=0,030$ Å) et un seul d'entre eux dépasse $2\bar{\sigma}$. Ces écarts ne sont donc pas significatifs. La molécule

est symétrique, dans les limites de la précision expérimentale. La Fig. 3 représente les trois projections sur les plans coordonnés du système d'axes orthogonaux.

Les Tableaux 5 et 6 donnent les distances et les angles intramoléculaires, ainsi que les écarts-type, calculés par les formules de Cruickshank & Robertson (1953). L'erreur sur les paramètres de la maille n'est pas incluse. Les résultats sont disposés de façon à ce que les valeurs reliées par l'axe binaire soient sur la même ligne. Si on admet que la molécule est rigoureusement

Tableau 4. Coordonnées atomiques en Å dans un système d'axes orthogonaux liés à la molécule. Écarts (centièmes d'Å) à la symétrie

Origine du système: milieu Fe-Fe; axe binaire z passant par C(9) et axe y passant pratiquement par Fe.

	x	y	z	x	y	z
Fe(1)	0,008	-1,265	0,006	00	00	01
Fe(2)	-0,008	1,263	-0,005			
O(1)	1,622	-1,309	-2,478	02	03	02
O(4)	-1,582	1,372	-2,430			
O(2)	-2,386	-2,500	-1,345	04	03	01
O(5)	2,301	2,449	-1,369			
O(3)	1,183	-3,499	1,482	08	04	00
O(6)	-1,023	3,580	1,477			
C(1)	0,884	-1,300	-1,468	02	01	07
C(4)	-0,921	1,313	-1,330			
C(2)	-1,407	-2,106	-0,813	02	05	01
C(5)	1,361	2,005	-0,791			
C(3)	0,645	-2,635	0,871	03	03	02
C(6)	-0,584	2,692	0,832			
C(7)	1,393	-0,027	0,811	00	04	03
C(11)	-1,401	0,110	0,751			
C(8)	1,047	0,651	1,896	01	02	00
C(10)	-1,020	-0,610	1,905			
C(9)	0,000	0,000	2,725	00	00	—
C(12)	0,029	0,043	4,076	03	04	—

$M(1)$, milieu C(10)C(11); $M(2)$, milieu C(7)C(8).

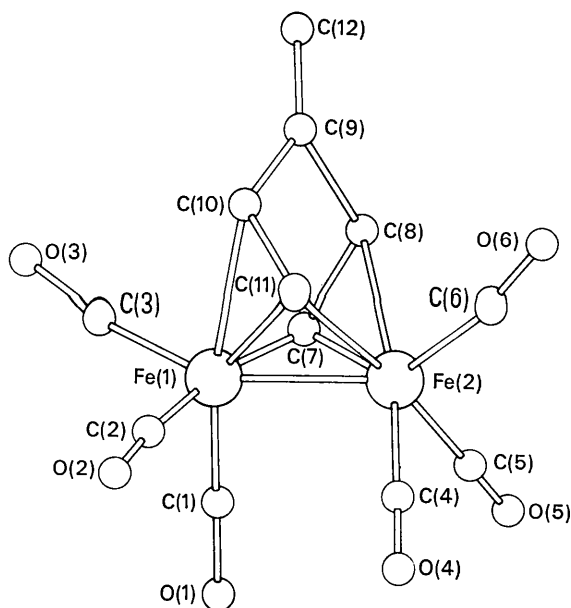


Fig. 2. Représentation de la molécule.

symétrique, on peut faire la moyenne entre ces valeurs. On obtient alors les résultats consignés à la Fig. 3, projection *yz*; les écarts-type sont donnés entre parenthèses en centièmes d'Å. On voit que les liaisons dans le méthylène-pentadiénylène gardent un caractère double (1,35 et 1,37 Å) ou simple (1,47 Å) fort prononcé. Les liaisons Fe–C (pentadiénylène) sont loin d'être équivalentes (2,26, 2,09 et 1,99 Å), tandis que les distances Fe(1)-milieu C(10) C(11) et Fe(2)-milieu C(7)C(8) valent toutes deux 2,06 Å. Ces arguments nous font préférer le schéma I au schéma II pour représenter la molécule (Fig. 4).

Tableau 5. Distances intramoléculaires en Å.
Écarts-type en millièmes d'Å

M(1)=milieu C(10)C(11)		M(2)=milieu C(7)C(8)	
Fe(1)Fe(2)	2,527 ± 006	Fe(2)C(4)	1,610 ± 030
Fe(1)C(1)	1,714 ± 031	C(5)	1,744 ± 030
C(2)	1,838 ± 042	C(6)	1,752 ± 029
C(3)	1,741 ± 026	Fe(2)O(4)	2,893 ± 024
Fe(1)O(1)	2,962 ± 024	O(5)	2,932 ± 028
O(2)	3,012 ± 025	O(6)	2,932 ± 024
O(3)	2,924 ± 023	C(4)O(4)	1,284 ± 038
C(1)O(1)	1,250 ± 039	C(5)O(5)	1,189 ± 040
C(2)O(2)	1,180 ± 048	C(6)O(6)	1,183 ± 038
C(3)O(3)	1,187 ± 035	Fe(2)C(11)	1,960 ± 027
Fe(1)C(7)	2,024 ± 031	M(2)	2,062 ± 030
M(1)	2,064 ± 027	C(8)	2,257 ± 028
C(10)	2,256 ± 027	C(7)	2,071 ± 031
C(11)	2,104 ± 027	Fe(2)C(10)	2,859 ± 027
Fe(1)C(8)	2,884 ± 028	C(9)	3,007 ± 028
C(9)	2,999 ± 028	C(12)	4,259 ± 039
C(12)	4,275 ± 039	C(11)C(10)	1,411 ± 038
C(7)C(8)	1,325 ± 041	C(10)C(9)	1,444 ± 038
C(8)C(9)	1,486 ± 039	C(4)C(5)	2,444 ± 041
C(9)C(12)	1,351 ± 047	C(6)	2,586 ± 041
C(1)C(2)	2,516 ± 051	C(11)	2,451 ± 040
C(3)	2,703 ± 041	C(5)C(4)	2,444 ± 041
C(7)	2,658 ± 043	C(6)	2,624 ± 041
C(2)C(1)	2,516 ± 051	C(8)	3,024 ± 040
C(3)	2,706 ± 048	C(7)	2,587 ± 042
C(10)	3,125 ± 049	C(6)C(4)	2,586 ± 041
C(11)	2,711 ± 049	C(5)	2,624 ± 041
C(3)C(1)	2,703 ± 041	C(11)	2,709 ± 040
C(2)	2,516 ± 051	C(8)	2,821 ± 040
C(7)	2,713 ± 040		
C(10)	2,818 ± 038		

Tableau 6. Angles de valence
écarts-type en degrés

Fe(1)C(1)O(1)	174,6 ± 2,7	Fe(2)C(4)O(4)	176,4 ± 2,6
Fe(1)C(2)O(2)	172,2 ± 3,5	Fe(2)C(5)O(5)	176,4 ± 2,7
Fe(1)C(3)O(3)	173,9 ± 2,4	Fe(2)C(6)O(6)	174,1 ± 2,6
C(7)C(8)C(9)	114,6 ± 2,5	C(11)C(10)C(9)	116,1 ± 2,4
C(8)C(9)C(12)	122,0 ± 2,7	C(10)C(9)C(12)	126,6 ± 2,8
C(8)C(9)C(10)	111,4 ± 2,4		
C(1)Fe(1)C(2)	90,1 ± 1,7	C(4)Fe(2)C(5)	93,5 ± 1,4
C(2)Fe(1)C(3)	98,2 ± 1,5	C(5)Fe(2)C(6)	97,2 ± 1,3
C(3)Fe(1)C(1)	102,9 ± 1,3	C(6)Fe(2)C(4)	100,4 ± 1,4
O(1)Fe(1)O(2)	92,9 ± 0,7	O(4)Fe(2)O(5)	91,3 ± 0,7
O(2)Fe(1)O(3)	103,4 ± 0,6	O(5)Fe(2)O(6)	100,9 ± 0,7
O(3)Fe(1)O(1)	101,1 ± 0,6	O(6)Fe(2)O(4)	101,8 ± 0,7
Fe(1)C(7)Fe(2)	76,2 ± 1,0	Fe(2)C(11)Fe(1)	76,8 ± 0,9
C(7)Fe(1)C(11)	85,3 ± 1,1	C(11)Fe(2)C(7)	87,8 ± 1,2
C(7)Fe(1)C(10)	78,4 ± 1,1	C(11)Fe(2)C(8)	81,3 ± 1,1
C(10)Fe(1)C(11)	37,6 ± 1,0	C(8)Fe(2)C(7)	35,3 ± 1,1
C(7)Fe(1)C(1)	90,3 ± 1,3	C(11)Fe(2)C(4)	86,1 ± 1,3
C(7)Fe(1)C(3)	91,9 ± 1,2	C(11)Fe(2)C(6)	93,6 ± 1,2
C(10)Fe(1)C(2)	99,0 ± 1,4	C(8)Fe(2)C(5)	97,4 ± 1,2
C(10)Fe(1)C(3)	88,7 ± 1,1	C(8)Fe(2)C(6)	88,5 ± 1,2
Fe(1)M(1)C(11)	83,5 ± 2,3	Fe(2)M(2)C(7)	81,5 ± 2,5
Fe(2)Fe(1)C(1)	91,2 ± 1,0	Fe(1)Fe(2)C(4)	92,2 ± 1,0
Fe(2)Fe(1)C(2)	116,8 ± 1,3	Fe(1)Fe(2)C(5)	115,0 ± 1,0
Fe(2)Fe(1)C(7)	52,7 ± 0,9	Fe(1)Fe(2)C(11)	54,2 ± 0,8
Fe(2)Fe(1)C(10)	73,2 ± 0,7	Fe(1)Fe(2)C(8)	73,9 ± 0,7
Fe(2)Fe(1)C(11)	49,0 ± 0,7	Fe(1)Fe(2)C(7)	51,0 ± 0,8

Les distances C–O et Fe–C(O) peuvent être classées en deux groupes. Le premier comprend les liaisons faisant intervenir C(1) et C(4) (C–O moyen: 1,27 Å; Fe–C moyen; 1,66 Å), le second, les autres liaisons (C–O: 1,18 Å; Fe–C: 1,77 Å). Ces distances moyennes sont très différentes. Celles du second groupe sont plus proches des distances habituellement trouvées pour des composés semblables. Les distances Fe–O dans les deux groupes sont très comparables (2,93 et 2,95 Å). C'est donc surtout la position du carbone qui diffère. Cela s'explique peut-être par la différence d'entourage des atomes de carbone. On voit en effet (Tableau 5) que C(1) et C(4) ont trois atomes de carbone comme proches voisins, alors que les autres en ont quatre.

La disposition des molécules dans la maille est représentée à la Fig. 5. Les distances intermoléculaires les plus courtes sont rassemblées au Tableau 7. On

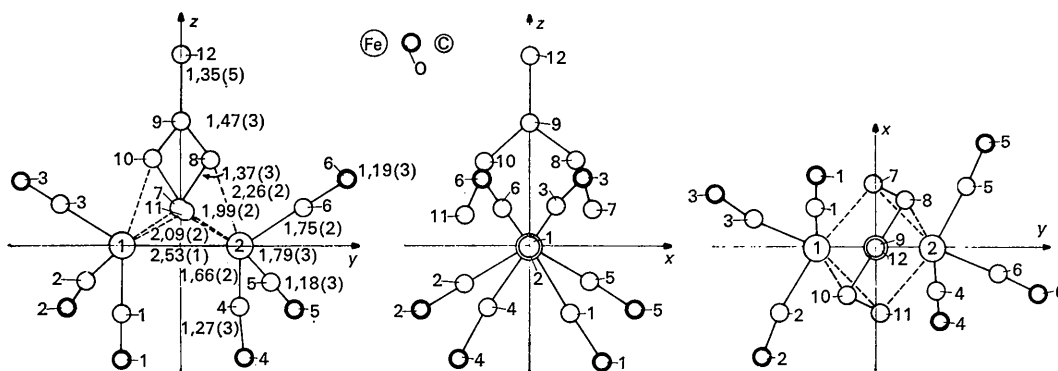


Fig. 3. Les trois projections de la molécule dans le système d'axes orthogonaux. Les moyennes des distances reliées par l'axe binaire sont indiquées, en Å, sur la projection *yz*, avec, entre parenthèses, l'écart-type en centièmes d'Å.

voit que les liaisons intermoléculaires sont faibles et du type van der Waals. Certains distances C(H)-O pourraient indiquer de faibles interactions d'hydrogène. Les angles CC(H)O valent:

C(8)C(7)O(2'')	95°	C(9)C(10)O(5')	150°
C(9)C(8)O(6''')	114	C(11)C(10)O(5')	91
C(7)C(8)O(6''')	131	C(9)C(12)O(5''')	109

L'axe binaire n'intervient évidemment plus du tout en ce qui concerne ces liaisons intermoléculaires.

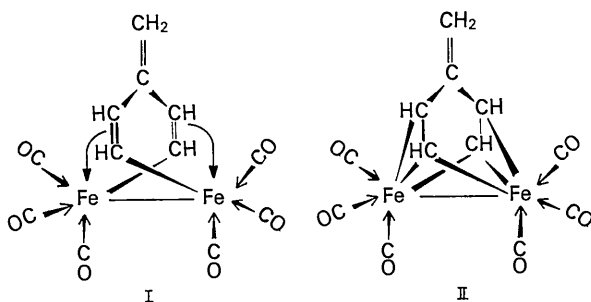


Fig. 4. Deux schémas représentant la molécule. Le schéma I s'accorde mieux avec les observations.

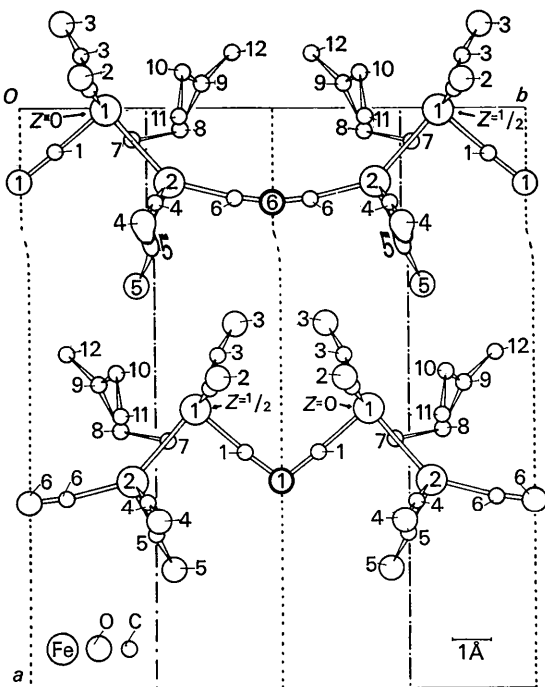


Fig. 5. Disposition des molécules dans la maille.

Tableau 7. Distances intermoléculaires O-O et O-CH inférieures à 3,55 Å

Les atomes de la première colonne appartiennent à la molécule de référence (coordonnées xyz, Tableau 2). Les coordonnées des atomes de molécules voisines sont indiquées entre parenthèses.

O(1)O(1')	(x, 1-y, z-½)	3,52
O(1)O(2')	(x, 1-y, z-½)	3,23
O(2)O(3')	(x, 1-y, z+½)	3,33
O(2)O(3'')	(x, y, z+1)	3,05
O(2)O(5')	(x-½, ½-y, z+½)	3,16
O(3)O(4')	(x-½, ½-y, z-½)	3,24
O(3)O(6')	(x-½, ½-y, z-½)	3,43
O(3)O(6'')	(x-½, ½+y, z)	3,36
O(4)O(5'')	(x, y, z+1)	3,34
O(6)O(6''')	(x, -y, z-½)	3,53
C(7)O(2'')	(x, y, z-1)	3,21
C(8)O(6''')	(x, -y, z-½)	3,46
C(10)O(5')	(x-½, ½-y, z+½)	3,48
C(12)O(5''')	(x-½, ½-y, z-½)	3,34

Nous remercions les Drs W. Hübel et E. H. Braye (Union Carbide European Research Associates) qui nous donnèrent l'idée de cette recherche et nous en fournirent les premiers éléments. Nous sommes redevables d'une partie des résultats obtenus à Anne-Marie Huynen (titulaire d'une bourse de recherche de l'Institut pour l'encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture-IRSIA), Yolande Degrève-Huynen et Jacques Piron. Cette recherche a bénéficié du soutien financier du Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
- FOSTER, F. & HARGREAVES, A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1124, 1133.
- FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
- FREEMAN, A. J. & WATSON, R. E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 231.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- JAMES, R. W. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 608. London: Bell.
- KING, G. S. D. (1963). 1620 Least Squares Refinement programme ERA 302, Union Carbide European Research Associates, Bruxelles 18.
- LAVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 269.
- MEUNIER-PIRET, J., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 85.
- VAN DER HELM, D. & PATTERSON, A. L. (1962). Programs ICR 1,4,6. Institute for Cancer Research, Philadelphia.
- WEISS, E., HÜBEL, W. & MERÉNYI, R. (1962). *Chem. Ber.* **95**, 1155.