

Acta Cryst. (1967). 23, 119

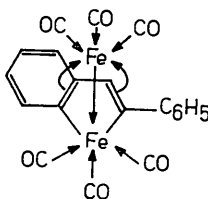
Complexes du Fer-Carbonyle avec l'Acétylène et ses Dérivés. III. Structure de $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^*$

PAR YOLANDE DEGRÈVE†, JACQUELINE MEUNIER-PIRET, MAURICE VAN MEERSSCHE ET PAUL PIRET‡

Laboratoire de Chimie-Physique, 39, rue des Moutons, Université de Louvain, Belgique

(Reçu le 25 novembre 1966)

The structure of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ has been determined by a three-dimensional X-ray analysis. Space group $P\bar{1}$, $Z=2$; $a=7.211$, $b=8.702$, $c=15.860$ Å; $\alpha=73.9^\circ$; $\beta=103.8^\circ$; $\gamma=101.4^\circ$. Diphenylacetylene is highly transformed. The complex can be formulated as:



Introduction

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ est un des nombreux produits de la réaction de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ avec le tolane (Hübel & Braye, 1959). Nous avons déjà décrit sommairement la structure dans une note préliminaire (Van Meerssche, Piret, Meunier-Piret & Degrève, 1964). Nous donnons ici les résultats détaillés après les derniers affinements.

Données expérimentales

Cristaux rouges prismatiques allongés suivant [100].

Point de fusion: 150°C .

Préparation: voir Hübel & Braye (1959).

Système triclinique. Groupe spatial $P\bar{1}$, d'après le test statistique de Wilson (1949), appliqué à 3 dimensions en suivant la méthode de Howells, Phillips & Rogers (1950).

Paramètres de la maille déterminés par diffraction en retour grâce à une caméra de Weissenberg transformée selon le schéma de Herbstein (1963). Cristaux montés suivant [100], [010] et [0 $\bar{1}$ 1]. RX: $\text{Co } K\alpha$ ($\lambda K\alpha_1=1,78892$, $\lambda K\alpha_2=1,79278$ Å).

$$a = 7,211 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$b = 8,702 \pm 0,006$$

$$c = 15,860 \pm 0,015$$

$$\alpha = 73,9 \pm 0,1^\circ$$

$$\beta = 103,8 \pm 0,1$$

$$\gamma = 101,4 \pm 0,3$$

Deux molécules par maille.

Densité calculée: 1,653

Densité mesurée: 1,67 (méthode de 'flottation').

Obtention des intensités. Caméra intégrante de Weissenberg. Cristal monté suivant [100] de section $0,19 \times 0,22$ mm² (absorption négligeable). Radiation incidente $\text{Co } K\alpha$ ($\lambda=1,7902$ Å). 2093 réflexions hkl pour h variant de 0 à 5.

Correction des intensités par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Mise à l'échelle absolue par la méthode de Wilson (1942). Constante de température globale $B=3,5$ Å².

Détermination de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle et ponctualisée avec comme coefficients $I(hkl) (f_{\text{Fe}})^{-2}$, où $t = \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$, a donné la position des atomes de fer ($R=0,45$). Celle des autres atomes a été trouvée grâce au calcul de deux séries de Fourier ($R=0,25$).

L'affinement des paramètres atomiques a été poursuivi par la méthode des moindres carrés (G.S.D. King, 1620 Least Squares Refinement program ERA 302, Union Carbide European Research Associates, Bruxelles 18). On a utilisé un facteur de température isotrope pour chaque atome. Les facteurs de forme atomique utilisés sont ceux de la Table 3.3.1A des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). On a enlevé 3,89 électrons à celui du fer dans tout le domaine de $\sin \theta$ pour tenir compte de la dispersion anormale (James, 1958). Le poids statistique de chaque intensité a été calculé par la méthode de Hughes. L'affinement est arrêté lorsque toutes les variations des paramètres sont inférieures au cinquième des écarts-types correspondants. A ce moment, l'indice de désaccord vaut, pour les 2093 réflexions, y compris celles dont l'intensité est inférieure au minimum observable:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,135.$$

* Partie II. Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche (1965).

† Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'I.R.S.I.A.

‡ Chercheur Qualifié du F.N.R.S.

Les coordonnées et constantes de température finales sont consignées au Tableau 1, ainsi que les écarts-types, calculés à partir des matrices inverses.

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés. L'intensité des réflexions marquées N est inférieure au minimum observable.

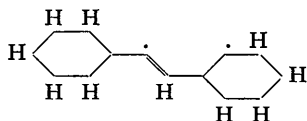
Tableau 1. Coordonnées atomiques avec écarts-types (dix-millièmes des paramètres a, b, c). Constantes de température avec écarts-types (\AA^2)

	x	y	z	B
Fe(1)	2641 ± 3	3400 ± 2	7006 ± 1	2,29 ± 0,04
Fe(2)	2258 3	6002 2	7310 1	2,47 0,04
C(1)	1982 18	7966 14	6649 8	3,82 0,22
C(2)	1355 18	6333 14	8177 8	3,93 0,22
C(3)	0085 18	5044 14	6838 7	3,77 0,21
C(4)	1420 15	3184 11	5942 6	2,69 0,18
C(5)	1203 17	1641 13	7518 7	3,34 0,20
C(6)	4614 15	2389 11	7120 6	2,49 0,17
C(7)	5007 17	5470 12	8078 7	3,23 0,19
C(8)	5298 16	6271 12	7185 7	2,87 0,18
C(9)	4061 15	5521 11	6507 6	2,66 0,17
C(10)	4136 17	6345 13	5599 7	3,45 0,20
C(11)	5366 17	7701 13	5376 7	3,48 0,20
C(12)	6593 19	8458 15	6058 8	4,22 0,23
C(13)	6549 17	7709 13	6965 7	3,38 0,20
C(14)	3724 15	4048 11	8140 6	2,68 0,17
C(15)	3465 16	3095 12	9048 7	3,20 0,19
C(16)	5101 19	2562 15	9646 8	4,16 0,23
C(17)	4821 21	1573 17	10513 9	5,20 0,28
C(18)	3056 21	1154 17	10731 9	5,12 0,27
C(19)	1468 22	1703 17	10162 9	5,29 0,29
C(20)	1697 19	2630 15	9286 8	4,34 0,24
O(1)	1723 15	9252 12	6200 7	5,76 0,20
O(2)	0691 16	6505 13	8730 7	6,24 0,22
O(3)	-1579 14	4682 11	6528 6	4,93 0,18
O(4)	0603 13	2953 10	5235 6	4,68 0,17
O(5)	0323 14	0486 11	7818 6	5,05 0,18
O(6)	5950 14	1707 12	7194 7	5,46 0,19

Description générale

L'édifice moléculaire mis en évidence au cours de ce travail satisfait à la règle du gaz inerte: chaque atome de fer s'adjoint 10 électrons. Ce n'était pas le cas pour la structure proposée initialement. En effet, on supposait que $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PhC}_2\text{Ph}$ avait la même configuration que celle trouvée par Sly (1959) pour $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{PhC}_2\text{Ph}$. Chaque atome de fer ne s'adjoignait dans cette hypothèse que 9 électrons (Fig. 1).

Dans le complexe, le ligand se présente sous la forme d'un biradical dérivé du stilbène plutôt que du tolane:



Les deux atomes de fer jouent des rôles très différents dans la molécule. Leur mode de coordination de même que leur état de valence sont dissemblables.

Porteur de trois groupes CO, l'atome de fer bivalent est incorporé dans un hétérocycle à cinq pièces, les quatre autres pièces provenant du tolane: les deux carbones de la triple liaison et deux des carbones d'un

groupe phényle. Ce dernier se trouve ainsi condensé sur l'hétérocycle. Le second phényle du tolane entre dans l'édifice comme substituant de l'un des carbones formant initialement la triple liaison; sur l'autre est venu se fixer un hydrogène provenant du premier groupe phényle.

L'atome de fer zérovalent est lié à l'hétérocycle par l'intermédiaire des électrons π des doubles liaisons. Il porte lui aussi trois groupes CO.

La structure de la molécule est représentée à la Fig. 2. Un premier plan contient approximativement Fe(1), 2 groupes CO et les atomes de carbone C(7 à 15) et C(18). Un autre plan passe par les atomes C(14 à 20) (Tableau 3). L'angle entre ces deux plans vaut $55,6^\circ$, si l'on prend pour les définir C(8), C(10) et C(12) d'une part, C(15), C(17) et C(19) d'autre part.

Distances et angles

Les Tableaux 4 et 5 donnent les valeurs des distances et des angles entre atomes liés, ainsi que les écarts-types.

Fe-Fe: 2,52 Å. Distance normale pour des atomes de fer entre lesquels s'établissent deux ponts à un atome de carbone: C(9) et C(14) (voir Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965).

Fe-C(O) et C-O: distances moyennes: 1,758 et 1,171 Å. Les angles FeCO sont voisins de 180° sauf Fe(2)C(3)O(3) qui vaut 165° . Nous verrons plus loin

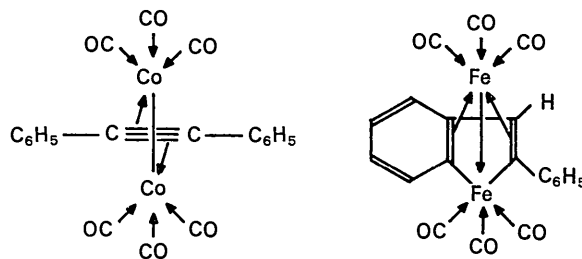


Fig. 1. Schémas structuraux pour les composés $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Sly, 1959) et $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (ce travail).

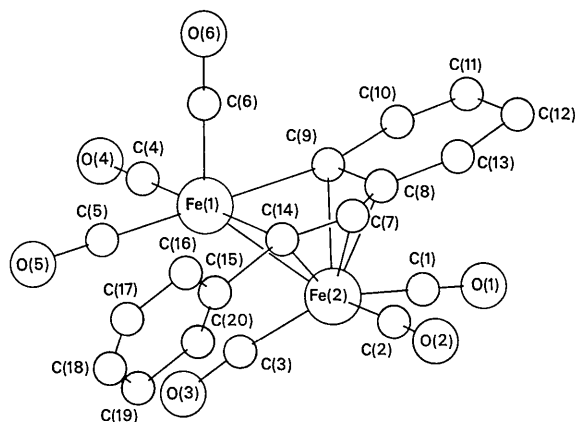


Fig. 2. Représentation de la molécule $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCC}_6\text{H}_5$.

Tableau 4. Distances de liaison avec écarts-types

Fe(1)–Fe(2)	2,520 ± 0,003 Å
Fe(1)–C(3)	2,472 0,013
Fe(1)–C(4)	1,749 0,009
Fe(1)–C(5)	1,778 0,012
Fe(1)–C(6)	1,765 0,011
Fe(1)–C(9)	1,978 0,010
Fe(1)–C(14)	1,970 0,009
Fe(2)–C(1)	1,761 0,013
Fe(2)–C(2)	1,766 0,013
Fe(2)–C(3)	1,727 0,013
Fe(2)–C(7)	2,127 0,012
Fe(2)–C(8)	2,209 0,012
Fe(2)–C(9)	2,188 0,010
Fe(2)–C(14)	2,132 0,010
C(1)–O(1)	1,171 0,017
C(2)–O(2)	1,150 0,017
C(3)–O(3)	1,198 0,016
C(4)–O(4)	1,187 0,013
C(5)–O(5)	1,125 0,015
C(6)–O(6)	1,195 0,015
C(7)–C(8)	1,440 0,015
C(8)–C(9)	1,442 0,015
C(9)–C(10)	1,428 0,014

Table 4 (cont.)

C(10)–C(11)	1,345 0,017 Å
C(11)–C(12)	1,447 0,017
C(12)–C(13)	1,410 0,016
C(13)–C(8)	1,401 0,016
C(7)–C(14)	1,386 0,016
C(14)–C(15)	1,484 0,014
C(15)–C(16)	1,395 0,017
C(16)–C(17)	1,442 0,019
C(17)–C(18)	1,352 0,021
C(18)–C(19)	1,356 0,021
C(19)–C(20)	1,429 0,018
C(20)–C(15)	1,368 0,018

distances observées (moyenne: 1,368 Å) pour les liaisons non parallèles à cet axe (Cruickshank, 1956).

C–C dans le cycle C₆H₄: moyenne 1,412 Å. Une seule distance est significativement différente de cette moyenne: C(10)–C(11) = 1,345 Å. L'ensemble des résultats ne permet cependant pas de conclure avec certitude à la disparition partielle du caractère aromatique du noyau.

C–C dans l'hétérocycle: moyenne 1,423 Å.

Tableau 5. Angles de valence avec écarts-types

Fe(2)–Fe(1)–C(3)	40,5 ± 0,3 °	C(4)–Fe(2)–C(14)	38,0 ± 0,4 °
Fe(2)–Fe(1)–C(4)	112,8 0,3	C(5)–Fe(2)–C(9)	38,3 0,4
Fe(2)–Fe(1)–C(5)	115,5 0,4	C(5)–Fe(2)–C(14)	66,4 0,4
Fe(2)–Fe(1)–C(6)	134,9 0,4	C(6)–Fe(2)–C(14)	73,9 0,4
Fe(2)–Fe(1)–C(9)	56,7 0,3	Fe(2)–C(1)–O(1)	177,4 1,2
Fe(2)–Fe(1)–C(14)	55,1 0,3	Fe(2)–C(2)–O(2)	176,9 1,2
C(3)–Fe(1)–C(4)	83,0 0,4	Fe(2)–C(3)–O(3)	164,8 1,1
C(3)–Fe(1)–C(5)	90,4 0,5	Fe(2)–C(3)–Fe(1)	71,3 0,4
C(3)–Fe(1)–C(6)	174,8 0,5	Fe(1)–C(3)–O(3)	123,9 0,9
C(3)–Fe(1)–C(9)	82,8 0,4	Fe(1)–C(4)–O(4)	176,5 0,9
C(3)–Fe(1)–C(14)	85,5 0,4	Fe(1)–C(5)–O(5)	176,5 1,1
C(4)–Fe(1)–C(5)	90,9 0,5	Fe(1)–C(6)–O(6)	179,6 0,9
C(4)–Fe(1)–C(6)	98,9 0,5	Fe(2)–C(7)–C(8)	73,7 0,6
C(4)–Fe(1)–C(9)	92,2 0,4	Fe(2)–C(7)–C(14)	71,2 0,6
C(4)–Fe(1)–C(14)	167,7 0,5	C(8)–C(7)–C(14)	114,6 0,9
C(5)–Fe(1)–C(6)	94,3 0,5	Fe(2)–C(8)–C(7)	67,6 0,6
C(5)–Fe(1)–C(9)	172,2 0,5	Fe(2)–C(8)–C(9)	70,1 0,6
C(5)–Fe(1)–C(14)	93,3 0,5	Fe(2)–C(8)–C(13)	127,6 0,8
C(6)–Fe(1)–C(9)	92,3 0,5	C(7)–C(8)–C(9)	113,6 1,0
C(6)–Fe(1)–C(14)	92,3 0,4	C(7)–C(8)–C(13)	124,5 1,0
C(9)–Fe(1)–C(14)	82,3 0,4	C(9)–C(8)–C(13)	121,7 0,9
Fe(1)–Fe(2)–C(1)	134,8 0,4	Fe(1)–C(9)–Fe(2)	74,3 0,3
Fe(1)–Fe(2)–C(2)	130,1 0,4	Fe(1)–C(9)–C(8)	113,2 0,7
Fe(1)–Fe(2)–C(3)	68,3 0,4	Fe(1)–C(9)–C(10)	130,1 0,8
Fe(1)–Fe(2)–C(7)	75,2 0,3	Fe(2)–C(9)–C(8)	71,6 0,6
Fe(1)–Fe(2)–C(8)	74,4 0,3	Fe(2)–C(9)–C(10)	125,2 0,8
Fe(1)–Fe(2)–C(9)	49,1 0,3	C(8)–C(9)–C(10)	116,5 1,0
Fe(1)–Fe(2)–C(14)	49,2 0,3	C(9)–C(10)–C(11)	122,5 1,0
C(1)–Fe(2)–C(2)	92,2 0,6	C(10)–C(11)–C(12)	120,7 1,0
C(1)–Fe(2)–C(3)	97,0 0,6	C(11)–C(12)–C(13)	119,0 1,2
C(1)–Fe(2)–C(7)	120,2 0,6	C(8)–C(13)–C(12)	119,5 1,1
C(1)–Fe(2)–C(8)	92,7 0,5	Fe(1)–C(14)–Fe(2)	75,7 0,3
C(1)–Fe(2)–C(9)	94,6 0,5	Fe(1)–C(14)–C(7)	115,4 0,7
C(1)–Fe(2)–C(14)	157,8 0,5	Fe(1)–C(14)–C(15)	126,7 0,8
C(2)–Fe(2)–C(3)	94,6 0,6	Fe(2)–C(14)–C(7)	70,8 0,6
C(2)–Fe(2)–C(7)	97,1 0,5	Fe(2)–C(14)–C(15)	127,6 0,8
C(2)–Fe(2)–C(8)	128,0 0,5	C(7)–C(14)–C(15)	117,5 0,9
C(2)–Fe(2)–C(9)	164,9 0,5	C(14)–C(15)–C(16)	117,0 1,0
C(2)–Fe(2)–C(14)	95,1 0,5	C(14)–C(15)–C(20)	122,8 1,0
C(3)–Fe(2)–C(7)	140,3 0,5	C(16)–C(15)–C(20)	120,0 1,1
C(3)–Fe(2)–C(8)	135,8 0,5	C(15)–C(16)–C(17)	116,7 1,2
C(3)–Fe(2)–C(9)	97,8 0,5	C(16)–C(17)–C(18)	121,8 1,3
C(3)–Fe(2)–C(14)	103,3 0,5	C(17)–C(18)–C(19)	121,8 1,3
C(4)–Fe(2)–C(8)	38,7 0,4	C(18)–C(19)–C(20)	117,2 1,4
C(4)–Fe(2)–C(9)	67,9 0,4	C(15)–C(20)–C(19)	122,2 1,2

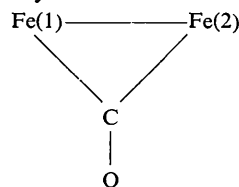
L'interaction lointaine Fe(1)-C(3)

On peut comparer la structure décrite ici (III) à celle des composés (I), (II) et (IV) de la Fig. 3.

On notera d'intéressantes relations entre les quatre molécules. En particulier l'interaction du Fe(1) avec un groupe carbonyle qui ne lui est pas directement lié, sauf peut-être dans (IV), va croissante de (I) à (IV). On peut considérer que ces édifices moléculaires réalisent des intermédiaires entre deux structures extrêmes qui seraient d'une part le système *A*:



où il n'y a aucune action de Fe(1) sur le carbonyle, et d'autre part le cycle *B*:



dans lequel les deux atomes de fer forment des liaisons symétriques avec CO.

En absence d'interaction (*A*), la distance Fe(1)-C sera nécessairement de beaucoup supérieure à Fe(2)-C. Par contre, ces deux distances seront égales dans le cycle *B*. On peut par conséquent définir un paramètre mesurant la différence d'action des deux atomes de fer

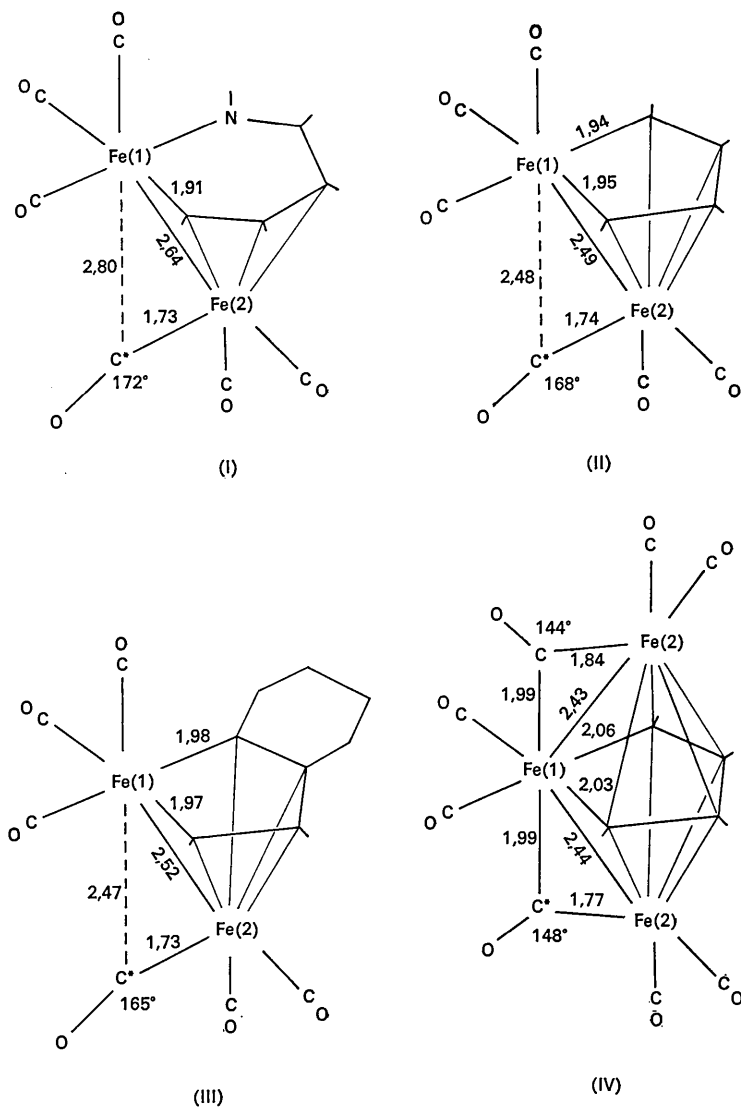


Fig. 3. Comparaisons structurales entre (I) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CHCH}(\text{OCH}_3)$ (Rodrique, Van Meerssche & Piret, 1967), (II) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})$ (Hock & Mills, 1961). (III) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCC}_6\text{H}_5$ (ce travail). (IV) $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_4$, isomère noir, (Dodge & Schomaker, 1965).

sur le carbone, en considérant la différence Δ entre les deux distances Fe(1)-C et Fe(2)-C.

L'augmentation de l'interaction Fe(1)-C s'accompagne d'une diminution de l'angle O-C-Fe(2) qui prend dans les quatre molécules comparées des valeurs intermédiaires entre 180° pour la forme limite *A*, et un angle de 138° estimé pour *B* par extrapolation des observations. La Fig.4 montre la corrélation entre l'angle O-C-Fe(2) et le paramètre Δ .

En outre, l'établissement d'une interaction Fe(1)-C forte tend à raccourcir la distance Fe(1)-Fe(2) (voir Fig.4) en accord avec l'effet de pont décrit précédemment (Meunier-Piret, Piret & Van Meerssche, 1965), mais par contre, allonge les distances Fe(1)-C à l'intérieur de l'hétérocycle.

La somme des distances Fe(1)-C et Fe(2)-C s'avère être une fonction linéaire de Δ (Fig.4). Si on calcule la valeur de l'angle Fe-C-O dans le cycle *B* en se fondant sur les distances Fe-Fe et Fe-C extrapolées jusqu'à $\Delta=0$, on retrouve 138° en accord avec l'estimation faite plus haut sur la base de l'extrapolation des angles observés.

Nous remercions MM. G. S. D. King, E. H. Braye et W. Hübel qui nous ont soumis le problème, nous ont fourni les cristaux et nous ont aidés dans l'exécution de certains calculs.

Ce travail a bénéficié du soutien financier du Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale et Collective.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 757.
 DODGE, R. P. & SCHOMAKER, V. (1965). *J. Organometal. Chem.* **3**, 274.
 HERBSTEIN, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 255.
 HOCK, A. A. & MILLS, O. S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 139.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 HÜBEL, W. & BRAYE, E. H. (1959). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 250.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

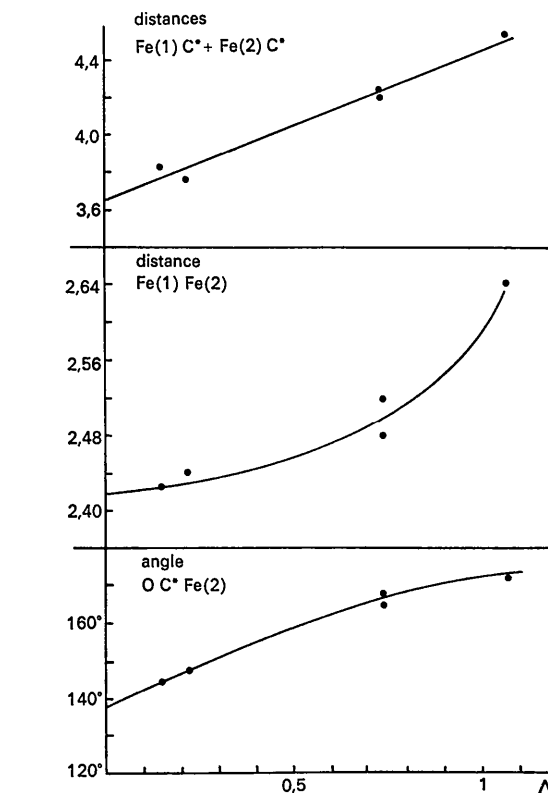


Fig.4. Variations de grandeurs expérimentales en fonction de la différence Δ entre les longueurs Fe(1)C* et Fe(2)C* dans les quatre composés représentés à la Fig.3.

- JAMES, R. W. (1958). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p.608. London: Bell.
 MEUNIER-PIRET, J., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 85.
 RODRIQUE, L., VAN MEERSSCHE, M. & PIRET, P. (1967). À paraître.
 SLY, W. G. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 18.
 VAN MEERSSCHE, M., PIRET, P., MEUNIER-PIRET, J. & DEGRÈVE, Y. (1964). *Bull. Soc. chim. Belg.* **73**, 824.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.