

## ETUDE STRUCTURALE DE FERROCENOPHANES

### II \*. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU BIS-(CYCLOPENTYLENE-1",3")-(1,1'), (3,3') FERROCENE "syn", C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Fe

PATRICK BATAIL et DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, E.R.A. au C.N.R.S., no. 139, U.E.R. "S.P.M.", Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cédex (France)*

DIDIER ASTRUC et RENE DABARD

*Laboratoire de Chimie des Organo-métalliques, E.R.A. au C.N.R.S., no. 477, U.E.R. "S.P.M.", Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cédex (France)*

(Reçu le 8 octobre 1975)

#### Summary

The crystal and molecular structure of *syn*-bis(cyclopentyl-1",3"-ene)-(1,1'),(3,3')-ferrocenophane, produced by cleavage of ferrocene by AlCl<sub>3</sub>, has been determined by a single crystal X-ray study. The material crystallizes with four molecules in space group *C2/c* of the monoclinic system in a cell of dimensions:  $a = 20.119(5)$ ,  $b = 5.974(1)$ ,  $c = 14.456(9)$  Å,  $\beta = 125.47(2)^\circ$ . The structure has been solved by Patterson's three dimensional method and refined by a full matrix least-squares method to a final *R* index of 0.059. The cyclopentadienyl rings of the ferrocene are shown to be significantly distorted from planarity and the cyclopentylene rings have a *C<sub>s</sub>* conformation.

#### Résumé

La structure cristalline et moléculaire du bis-(cyclopentylène-1",3")-(1,1'),(3,3')-ferrocène "syn", issu des réactions de coupure du ferrocène par AlCl<sub>3</sub>, a été déterminée par l'étude d'un monocristal par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *C2/c*, avec quatre molécules dans une maille de paramètres:  $a = 20.119(5)$ ,  $b = 5.974(1)$ ,  $c = 14.456(9)$  Å,  $\beta = 125.47(2)^\circ$ . La structure a été résolue par exploitation de la fonction de Patterson tridimensionnelle et affinée par moindres carrés jusqu'à une valeur finale de l'indice *R* de 0.059. Les cycles cyclopentadiényles de l'enti-

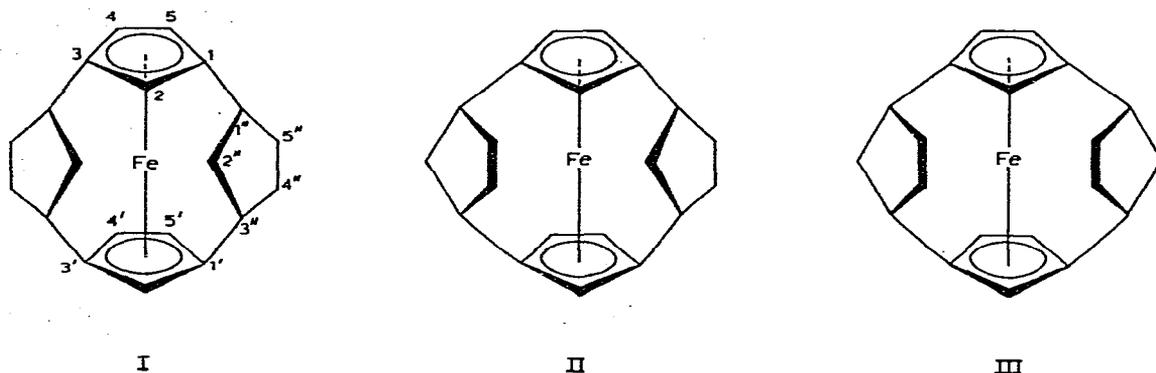
\* Pour partie I voir réf. 1.

té ferrocénique présentent une distorsion significative à la planéité et les cycles cyclopentylènes substitués adoptent une conformation  $C_s$ .

## Introduction

Récemment, nous avons résolu la structure cristalline et moléculaire du (cyclopentylène-1'',3'')-1,1' ferrocène [1] issu des réactions de coupure du ferrocène par  $AlCl_3$  dans un solvant aromatique [2,3] ou dans l'heptane [4]. Dans ces milieux réactionnels, 5 à 10% des ferrocénophanes formés comportent deux ponts cyclopentylènes par entité ferrocénique [3].

La nature dissymétrique du pont offre théoriquement à un second substituant quatre positions différentes possibles [5], mais si l'encombrement mutuel est trop important, comme il apparaît immédiatement à l'examen des modèles moléculaires dans le cas présent, le deuxième pontage en  $\alpha, \alpha'$  est exclu et seul un pontage en  $\beta, \beta'$  du premier est permis [(1,3), (1',3') ou (1,4), (1',4')]. Les deux ponts étant de nature identique, il reste alors trois possibilités:



Remarquons que le pont cyclopentylène est légèrement trop court pour que les cycles ferrocéniques restent parallèles. Dans le (cyclopentylène-1'',3'')-1,1' ferrocène, la valeur de l'angle dièdre entre les cycles cyclopentadiényles est de  $11^\circ$  [1]. Avec deux cycles, la structure I est a priori thermodynamiquement plus stable, et donc plus probable que la structure III. En effet dans cette dernière, les tractions imposées par les ponts cyclopentylènes provoquent l'inclinaison des cycles ferrocéniques vers le côté le plus encombré de ces ponts, alors que l'inclinaison s'effectue vers le côté le moins encombré dans I.

A partir des milieux réactionnels, nous avons réussi à mettre en évidence, à séparer puis à caractériser I et II à l'aide de la RMN  $^{13}C$ , mais nous n'avons pas détecté III [4]. Nous présentons ici l'étude structurale du composé I, le bis-(cyclopentylène-1'',3'')-(1,1'),(3,3') ferrocène "syn".

## Partie expérimentale

### Obtention du monocristal

Les conditions synthétiques sont les mêmes que pour l'obtention du (cyclopentylène-1'',3'')-1,1' ferrocène [2], mais la séparation des dérivés comportant

deux ponts des autres produits réactionnels par chromatographie est très difficile car ces produits sont minoritaires et possèdent un indice de rétention frontale voisin des autres carbures ferrocéniques obtenus [4]. Remarquons que contrairement aux autres dérivés formés [6,7] ils n'ont été signalés par aucun auteur. Après de nombreuses chromatographies sur colonne de gel de silice, on obtient progressivement un enrichissement des fractions contenant les ferrocénophanes avec deux ponts. On effectue alors des séparations plus minitieuses sur plaques de couche épaisse (1 mm) d'acide silicique, afin d'éliminer complètement les dérivés ferrocéniques indésirés. Le mélange de I et II, inséparable par chromatographie, est soumis avec succès aux cristallisations fractionnées successives dans l'hexane, les fractions obtenues étant analysées par RMN  $^1\text{H}$  (Varian EM360, solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne: TMS). Finalement I, dont la pureté est vérifiée par cette méthode, est recristallisé dans l'hexane.

#### *Etude cristallographique*

Les cristaux sont des aiguilles de couleur jaune, stables à l'air. Les paramètres cristallins déterminés sur chambres de Weissenberg et de Buerger ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre.

*Données cristallographiques.*  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Fe}$ : poids mol. 318.2; monoclinique,  $a = 20.119(5)$ ,  $b = 5.974(1)$ ,  $c = 14.456(9)$  Å,  $\beta = 125.47(2)^\circ$ ;  $D_m = 1.46 \pm 0.03$  (flottation),  $D_c = 1.49$ ;  $Z = 4$ ; groupe spatial:  $C2/c$ .

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4 dans les conditions suivantes: dimensions du cristal:  $0.37 \times 0.37 \times 0.15$  mm; anticathode de molybdène, monochromateur au graphite; balayage  $\omega - 2\theta$ ; angle de balayage:  $0.80 + 0.45 \text{ tg } \theta$  (en degrés); ouverture du compteur:  $2.50 + 0.45 \text{ tg } \theta$  (en mm). Trois réflexions standards d'intensité ont été mesurées avec une périodicité de 100 réflexions. 3077 réflexions ont été mesurées dans le quart de l'espace réciproque pour les valeurs de  $\theta$  comprises entre  $2^\circ$  et  $37^\circ$ .

Le coefficient linéaire d'absorption à la longueur d'onde utilisée est de  $7.25 \text{ cm}^{-1}$  et les corrections d'absorption ont été négligées. Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées après correction de Lorentz-polarisation. Toutes les réflexions non nulles étant retenues, 2741 réflexions indépendantes ont été conservées.

#### Détermination et affinement de la structure

La position de l'atome de fer indépendant a été déterminée à partir de la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd, et les positions des atomes de carbone ont été déduites à partir de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une adaptation locale du programme SFLS-5 [8] dans des conditions identiques à celles décrites dans le mémoire précédent [1]. L'affinement des coordonnées des atomes indépendants (hormis les hydrogènes) affectés d'un facteur de température isotrope conduit à un facteur  $R$  de 0.093. A ce stade les atomes d'hydrogène ont été introduits dans les positions calculées, chaque hydrogène étant affecté du facteur de température isotrope de l'atome de carbone auquel il est lié. Après deux

TABLEAU 1A

PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^5$ )

Les écarts-types sont indiqués 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	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe	0	-17666(7)	25000	145(1)	127(11)	257(2)	0	110(1)	0
C(1)	-481(11)	-26419(35)	37997(15)	195(6)	1916(61)	320(12)	68(16)	167(8)	128(21)
C(2)	2493(12)	-4036(37)	39714(16)	225(7)	1830(94)	327(12)	16(17)	156(8)	-57(23)
C(3)	9378(12)	-4050(38)	39829(16)	187(7)	1824(63)	316(12)	-57(17)	115(8)	-67(23)
C(4)	11281(11)	-26405(35)	38166(15)	151(6)	1850(60)	319(12)	36(15)	116(7)	78(21)
C(5)	5183(12)	-40289(37)	37605(16)	186(6)	1692(58)	398(13)	90(16)	151(8)	176(22)
C(6)	17268(11)	-34789(39)	35665(17)	166(6)	2100(70)	473(14)	56(18)	165(8)	93(27)
C(7)	20543(13)	-15877(47)	31929(19)	217(7)	2677(80)	546(16)	-165(23)	209(9)	-75(32)
C(8)	15107(13)	-15750(48)	18725(19)	232(7)	2927(85)	554(16)	-151(23)	236(10)	-27(34)
C(9)	8666(12)	-34736(40)	14792(17)	216(7)	2355(74)	440(13)	-67(19)	216(8)	-198(27)
C(10)	13084(13)	-50593(41)	25218(19)	230(8)	1897(67)	638(17)	81(19)	258(10)	-32(28)

TABLEAU 1B

PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ) DES ATOMES D'HYDROGENE

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Chaque atome d'hydrogène est affecté du facteur d'agitation thermique isotrope  $B$  ( $\text{Å}^2$ ) du carbone auquel il est lié.

	x	y	z	B
H(2)	0(15)	891(43)	4067(21)	2.28
H(3)	1282(16)	887(45)	4100(21)	2.19
H(5)	464(15)	-5681(46)	3582(21)	2.08
H(6)	2198(15)	-4360(46)	4270(21)	2.45
H(7)	2086(16)	-192(50)	3499(23)	2.91
H(72)	2667(16)	-1929(49)	3556(22)	2.91
H(81)	1268(17)	-85(50)	1565(23)	3.03
H(82)	1864(16)	-1862(48)	1572(22)	3.03
H(9)	757(15)	-4213(45)	791(22)	2.47
H(10)	960(16)	-6436(49)	2496(21)	2.78
H(102)	1791(15)	-6001(45)	2527(21)	2.78

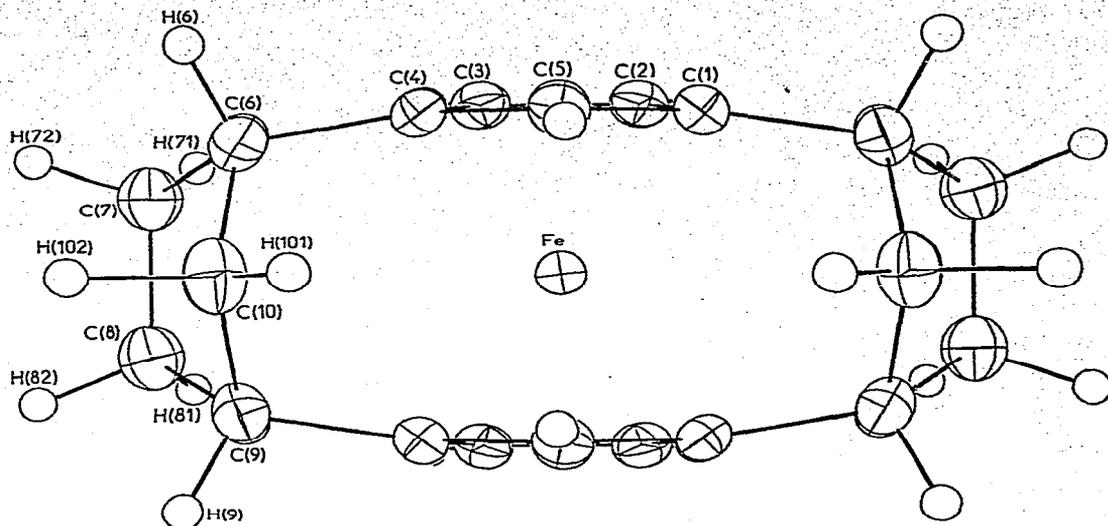


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

cycles d'affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes et des facteurs de température anisotropes de l'atome de fer et des atomes de carbone, le facteur  $R$  a convergé vers la valeur finale  $R = 0.059$ . Le facteur pondéré  $R'' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$  est de 0.044 sur 2741 réflexions indépendantes observées.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des atomes indépendants sont rassemblés dans le Tableau 1. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 vue en perspective de la molécule. Remarquons que la molécule admet un axe de symétrie d'ordre 2 passant par l'atome de fer et perpendiculaire au plan de la Fig. 1. Seuls les atomes indépendants ont été numérotés. Dans la suite du texte, il pourra être fait référence à un atome de carbone d'une molécule déduit de l'un des atomes indépendants par l'axe 2; par convention il portera le numéro de l'atome équivalent symétrique suivi d'un signe '. Ainsi C(1) et C(1') appartiennent à la même molécule et sont équivalents symétriques. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut-être obtenue auprès des auteurs.

### Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de liaisons caractéristiques sont rassemblés sur les Fig. 4 et 5 ainsi que dans le Tableau 2.

La projection des atomes de la molécule sur le plan passant par l'atome de fer et perpendiculaire à l'axe des centres des cycles ferrocéniques (Fig. 2), met en évidence la grande symétrie de la molécule ( $C_{2v}$ ) et la position parfaitement éclipsee des noyaux cyclopentadiényles.

Les écarts des cinq atomes de carbone au plan moyen du cycle cyclopentadiényle présentent une dispersion importante (Tableau 3); en particulier, les carbones ponteurs C(1) et C(4) s'éloignent du plan I dans le sens opposé aux

TABLEAU 2

## DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CARACTERISTIQUES COMPLEMENTAIRES DES Fig. 4 et 5

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses

## (a) Distances interatomiques (Å)

## Distances fer-carbone (cyclopentadiényle)

Fe—C(1)	2.007(2)	Fe—C(4)	2.009(1)
Fe—C(2)	2.050(2)	Fe—C(5)	2.008(2)
Fe—C(3)	2.051(1)		

## Distances fer-carbone (cyclopentylène)

Fe—C(6)	2.047(2)	Fe—C(9)	3.042(2)
Fe—C(7)	3.646(2)	Fe—C(10)	3.273(2)

C(2)—H(2)	0.97(3)	C(8)—H(81)	0.99(3)
C(3)—H(3)	0.95(3)	C(8)—H(82)	1.04(4)
C(5)—H(5)	1.01(3)	C(9)—H(9)	0.99(3)
C(6)—H(6)	1.04(2)	C(10)—H(101)	1.07(3)
C(7)—H(71)	0.93(3)	C(10)—H(102)	1.12(3)
C(7)—H(72)	1.04(3)		

C(1)···C(4')	3.080(4)	C(6)···C(9)	2.459(2)
C(2)···C(3')	3.478(4)	C(6)···C(8)	2.500(3)
C(3)···C(2')	3.478(4)	C(7)···C(9)	2.500(2)
C(4)···C(1')	3.080(4)	C(7)···C(10)	2.409(3)
C(5)···C(5')	2.968(4)	C(8)···C(10)	2.413(3)

## (b) Angles de liaison

C(4)—C(6)—C(10)	111.89(16)
C(1')—C(9)—C(10)	112.09(13)

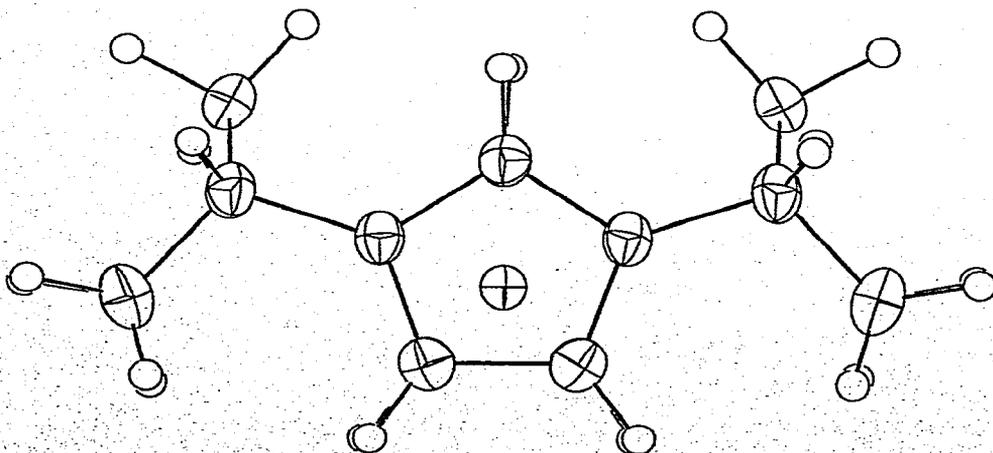


Fig. 2. Projection des atomes de la molécule sur le plan passant par l'atome de fer et perpendiculaire à l'axe des centres des cycles ferrocéniques.

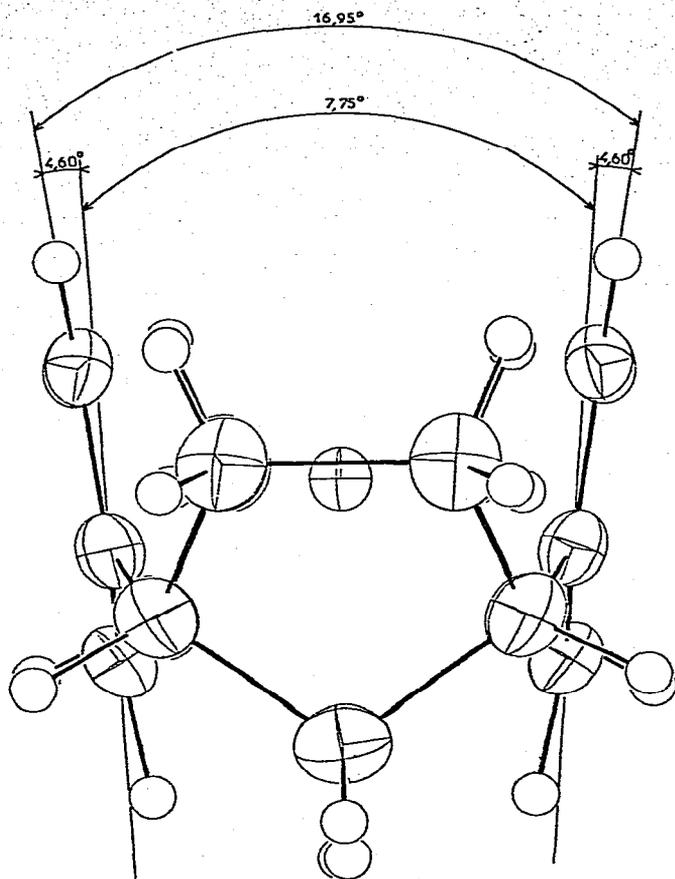


Fig. 3. Projection des atomes de la molécule sur la plan passant par l'atome de fer et les centres de gravité des cycles ferrocéniques.

autres carbones, d'autre part, les carbones C(2) et C(3) présentent un écart de 0.108 Å au plan des trois carbones C(1), C(4) et C(5). L'angle dièdre entre ces deux plans a pour valeur  $4.60^\circ$  et est mis en évidence sur la projection des atomes de la molécule sur le plan contenant l'atome de fer et les carbones C(5) et C(5') (Fig. 3).

Cette déformation du cycle cyclopentadiényle observée pour la première fois en série du ferrocène se retrouve dans les distances et les angles (Fig. 4). Alors que les liaisons C(1)—C(2) et C(3)—C(4) ont une valeur normale, 1.427 Å, identique à celle observée pour le noyau ferrocénique du ferrocénophane monoponté étudié précédemment [1], les liaisons C(1)—C(3), C(4)—C(5) et C(1)—C(5), de valeur moyenne 1.439 Å sont significativement supérieures. Trois types d'angle interne sont observés. Les angles relatifs aux carbones C(2) et C(3) sont égaux et ont pour valeur moyenne  $108.74^\circ$  qui est celle de l'angle interne d'un pentagone plan régulier. Les angles relatifs aux carbones C(1) et C(4) sont égaux et ont une valeur moyenne de  $106.38^\circ$  significativement inférieure. Enfin, la valeur de l'angle relatif au carbone C(5) est celle observée pour un carbone en site tétraédrique.

TABLEAU 3  
DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS

Plan I: plan défini par C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)			
Fe	1.615	C(4)	0.021
C(1)	0.020	C(5)	-0.028
C(2)	-0.008	C(6)	0.262
C(3)	-0.009	C(9')	0.271
Plan II: plan défini par C(1), C(2), C(3), C(4)			
Fe	1.601	C(4)	0.000
C(1)	0.000	C(5)	-0.067
C(2)	0.000	C(6)	0.230
C(3)	0.000	C(9')	0.239
Plan III: plan passant par C(1), C(4), C(5)			
Fe	1.573	C(6)	0.272
C(2)	-0.108	C(9')	0.282
C(3)	-0.109		
Plan IV: plan défini par C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)			
Fe	2.945	C(9)	0.170
C(6)	0.209	C(10)	-0.302
C(7)	-0.078	C(4)	1.688
C(8)	-0.101	C(1')	1.640
Plan V: plan défini par C(6), C(7), C(8), C(9)			
Fe	2.632	C(9)	0.000
C(6)	0.000	C(10)	-0.634
C(7)	-0.001	C(4)	1.399
C(8)	0.001	C(1')	1.398
Plan VI: Plan passant par C(6), C(9), C(10)			
Fe	2.564	C(8)	-0.999
C(7)	-0.998		

Equations des plans:  $AX + BY + CZ + D = 0$ , où X, Y, Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $a, c^* \Lambda a, c^*$

I	$0.009x + 0.126y - 0.992z + 4.687 = 0$
II	$0.009x + 0.147y - 0.989z + 4.687 = 0$
III	$0.008x + 0.067y - 0.998z + 4.599 = 0$
IV	$-0.868x + 0.497y + 0.009z + 1.621 = 0$
V	$-0.759x + 0.651y - 0.005z + 1.740 = 0$
VI	$-1.000x - 0.026y - 0.008z + 0.464 = 0$

Une conséquence de la déformation du noyau ferrocénique est l'apparition de deux types de distances entre l'atome de fer et les carbones du cycle cyclopentadiényle (Tableau 2). On observe un raccourcissement remarquable des trois distances Fe-C(1), Fe-C(4) et Fe-C(5) égales entre elles, de valeur moyenne 2.008(2) Å, par rapport aux distances Fe-C(2) et Fe-C(3) égales entre elles et dont la valeur moyenne 2.050(2) Å est identique aux valeurs déterminées pour le ferrocène et ses dérivés [9]. Ce phénomène se retrouve dans le tassement observé de la liaison métal-ligand. En effet, bien que les cinq carbones du cycle cyclopentadiényle ne soient pas coplanaires, la distance de l'atome de fer à leur plan moyen, 1.61 Å (Tableau 3), seule grandeur comparable, est significativement inférieure à la valeur de 1.66 Å observée pour le ferrocène et ses dérivés [1].

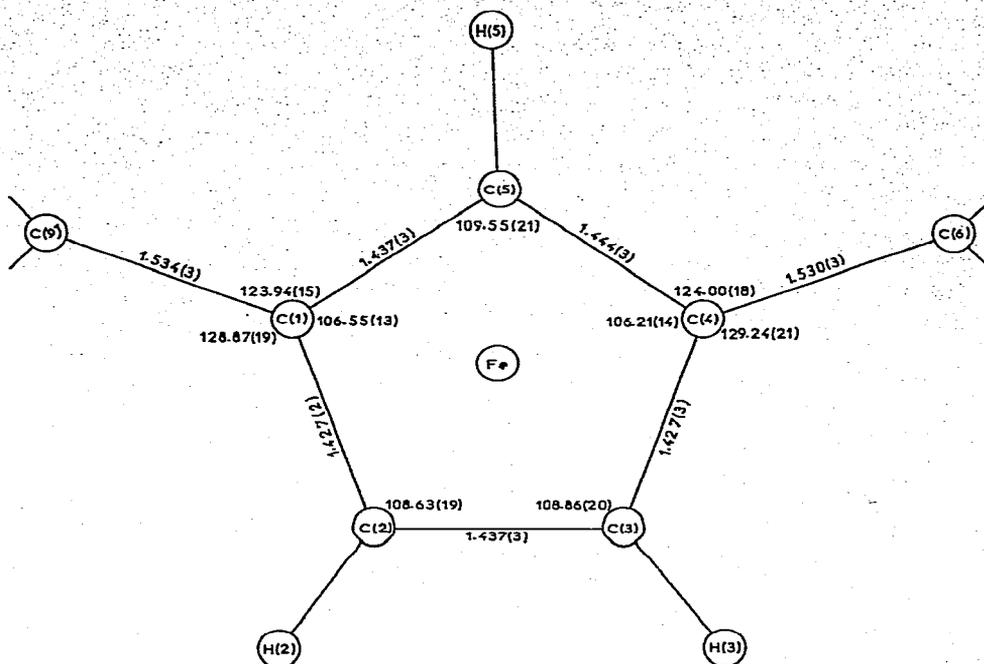


Fig. 4. Distances et angles de liaisons du cycle cyclopentadiényle.

La déformation du noyau ferrocénique se traduit par deux types d'angles dièdres: l'angle entre le plan II et son équivalent symétrique est de  $16.95^\circ$  et l'angle entre le plan III et son équivalent symétrique est de  $7.75^\circ$  (Fig. 3).

La molécule admettant un axe de symétrie, les deux ponts cyclopentylènes

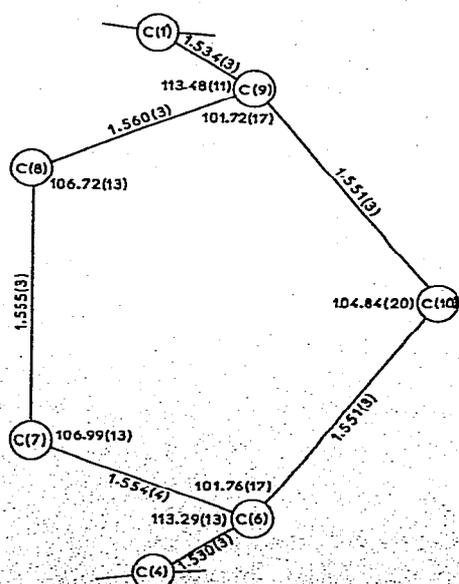


Fig. 5. Distances et angles de liaisons du cycle cyclopentylène.

sont, comme les noyaux ferrocéniques, strictement identiques. L'étude de la conformation du cycle cyclopentylène lié aux cycles cyclopentadiényles par les liaisons C(4)—C(6) et C(1')—C(9) égales entre elles, de valeur moyenne 1.532(3) Å, présente un intérêt particulier. En effet, le cycle saturé à cinq atomes de carbone peut exister sous deux conformations non planes ayant sensiblement la même énergie, l'une de symétrie  $C_s$  (quatre atomes de carbone dans un plan et un hors du plan) appelée forme enveloppe, et l'autre de symétrie  $C_2$  dite forme demi-chaise ou éclipsée [10]. Une infinité de conformations d'énergie voisine peut exister entre ces deux formes limites, et la molécule de cinq atomes de carbone saturés peut se convertir rapidement de l'une à l'autre dans un mouvement dit de pseudo rotation [10,11].

Pitzer et Donath [12] ont décrit ce mouvement de libre pseudo rotation par l'équation:

$$Z_j = \sqrt{2/5} q \cos [2(2\pi j/5 + \psi)]$$

où  $Z_j$  est le déplacement de l'atome  $j$  d'un cycle non déformé,  $q$  est l'amplitude et  $\psi$  la phase du mouvement de "puckering" du cycle.

Cette équation permet d'apprécier de façon quantitative l'état conformationnel du cycle puisque à un angle de phase de  $0^\circ$  correspond un cycle de symétrie  $C_s$  et à un angle de phase de  $9^\circ$  correspond un cycle de symétrie  $C_2$ .

Le cycle cyclopentylène étudié ici, ne possède pas la faculté de se convertir en d'autres formes d'énergie voisine, les atomes C(6) et C(9) étant liés à une entité rigide.

Les quatre atomes de carbone C(6), C(7), C(8) et C(9) sont parfaitement coplanaires (Tableau 3, plan V). De plus, les atomes C(7) et C(8) présentent des écarts identiques au plan passant par les atomes de carbone C(6), C(9) et C(10) (Tableau 3, plan VI). L'angle dièdre entre les plans V et VI a pour valeur  $42.06^\circ$ ; il est mis en évidence en vraie grandeur sur la Fig. 2 projection des atomes de la molécule sur le plan passant par l'atome de fer et perpendiculaire à l'axe des centres des cycles ferrocéniques. Par ailleurs, les liaisons C—C du cycle cyclopentylène sont parfaitement homogènes (Fig. 5) et les angles internes se correspondent deux à deux par rapport au plan de la Fig. 2 qui est donc un plan de symétrie pour les cycles cyclopentylènes. Ceux-ci peuvent donc être décrits comme présentant la conformation  $C_s$ .

La valeur de  $q$  définie comme la racine carrée de la somme des écarts au plan moyen des cinq atomes de carbone du cycle (Tableau 3, plan IV), 0.424 Å, est identique à celle calculée récemment pour le cyclopentane [10].

Les valeurs absolues des angles de torsion calculées pour le cycle cyclopentylène sont comparées dans le Tableau 4 aux valeurs calculées par Adams [11] pour les conformations  $C_s$  ( $\psi = 0^\circ$ ),  $C_2$  ( $\psi = 9^\circ$ ) et une conformation intermédiaire ( $\psi = 5^\circ$ ) qui a été observée récemment pour le cycle cyclopentane [10]. Les valeurs que nous obtenons sont en parfait accord avec celles calculées pour  $\psi = 0^\circ$ : le cycle cyclopentylène lié à l'entité ferrocénique adopte une conformation  $C_s$  parfaite.

Les liaisons C—C du cycle cyclopentylène sont égales à leur valeur moyenne de 1.554(3) Å. Cette valeur est comparable à celle de 1.546(1) Å calculée pour le cyclopentane en conformation  $C_s$  par Adams dans une étude par diffraction

TABLEAU 4

ANGLES DE TORSION ( $^{\circ}$ ) ET ANGLES DE VALENCE ( $^{\circ}$ ) OBSERVES POUR LE BIS-(CYCLOPENTYLENE-1",3")-(1,1'),(3,3') FERROCENE "syn" COMPARES AUX VALEURS CALCULEES POUR DIFFERENTES VALEURS DE  $\psi$

Les angles de torsion sont en valeurs absolues. Les valeurs calculées ont été obtenues par Adams et al. [11] pour  $q = 0.435 \text{ \AA}$  et des liaisons C—C égales entre elles. Les valeurs observées pour le cyclopentane sont celles de Margulis [10].

	Observé		Calculé (Adams, $C_5H_{10}$ )		
	$C_{20}H_{22}Fe$ (ce travail)	$C_{12}H_{14}O_2$ (Margulis, cyclopentane)	$\psi = 0^{\circ}$	$\psi = 5^{\circ}$	$\psi = 9^{\circ}$
C(6)—C(7)—C(8)—C(9)	0.19	6.7	0.0	7.4	13.2
C(7)—C(8)—C(9)—C(10)	24.51	30.4	25.0	30.6	34.3
C(8)—C(9)—C(10)—C(6)	40.84	41.8	40.3	41.9	42.3
C(9)—C(10)—C(6)—C(7)	40.98	37.8	40.3	37.4	34.3
C(10)—C(6)—C(7)—C(8)	24.81	19.6	25.0	18.7	13.2
C(10)—C(6)—C(7)	101.76	104.8	103.947		
C(6)—C(7)—C(8)	106.99	106.5	106.134		
C(7)—C(8)—C(9)	106.72	105.7	106.134		
C(8)—C(9)—C(10)	101.72	103.9	103.947		
C(9)—C(10)—C(6)	104.84	101.2	102.134		

électronique [11]. Ces liaisons C—C sont légèrement supérieures à celles, comprises entre 1.519 et 1.538 Å, observées pour un cycle cyclopentane rigide de conformation intermédiaire entre les formes  $C_2$  et  $C_s$  [10].

Parmi les distances C...C entre atomes de carbone non liés du cycle cyclopentylène (Tableau 2), seule la distance C(6)...C(9) de 2.459(2) Å que nous avons définie comme la longueur du pont dans l'étude du dérivé monoponté [1], est identique à celle de 2.444(1) Å calculée par Adams. Ce résultat confirme ce que nous avons observé pour le dérivé monoponté étudié précédemment: les contraintes imposées par la liaison du cycle cyclopentylène au motif ferrocénique ne provoquent pas de raccourcissement de la longueur du pont.

Comme nous l'avons remarqué précédemment, les angles de valence du cycle cyclopentylène sont égaux deux à deux en accord avec la présence d'un plan

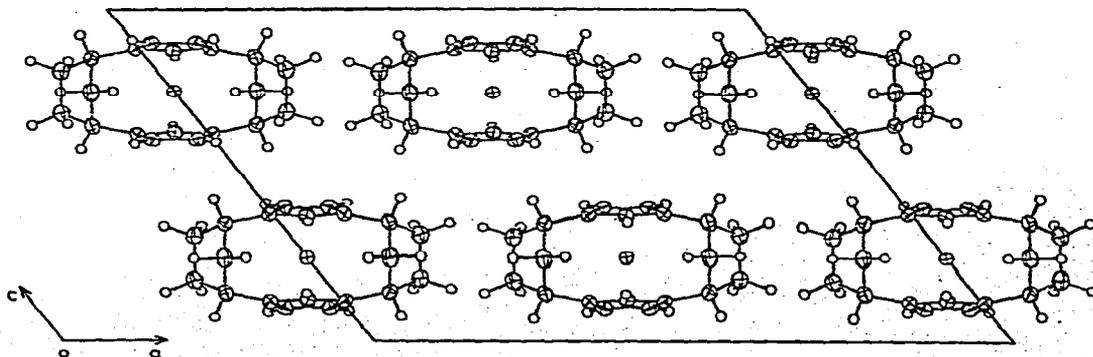


Fig. 6. Projection de l'empilement intermoléculaire sur le plan XOZ.

de symétrie passant par le carbone C(10). Les valeurs des angles de valence relatifs aux carbones C(7) et C(8) (Tableau 4) sont celles calculées par Adams pour un cycle cyclopentane de conformation  $C_s$ ; par rapport à ce modèle, nous observons au contraire une légère augmentation de l'angle relatif au carbone C(10) corrélée semble-t-il à une diminution du même ordre de grandeur des angles relatifs aux carbones C(6) et C(9). Ce réarrangement des angles de valence, qui préserve la symétrie du cycle cyclopentylène et la longueur du pont C(6)---C(9), semble être la seule conséquence, au niveau du cycle substituant, de l'établissement des liaisons avec le motif ferrocénique.

Les distances carbone—hydrogène, de valeur moyenne 1.01 Å, sont normales.

L'empilement moléculaire dans la maille cristalline est représenté (Fig. 6) en projection sur le plan  $XOZ$ . Les interactions sont faibles: la distance intermoléculaire C---C la plus courte (3.62 Å), est supérieure à la somme des rayons de Van der Waals de deux atomes de carbone (3.40 Å).

### Conclusion

L'étude structurale de cette molécule précise l'orientation des cycles cyclopentylènes substituants, de conformation  $C_s$  parfaite, par rapport à l'entité ferrocénique et met en évidence le caractère très symétrique de cette molécule. Un résultat important est l'observation d'une déformation significative des distances et des angles des cycles cyclopentadiényles, corrélée avec un écart à la planéité observé pour la première fois en série du ferrocène.

Remarquons enfin que la grande symétrie observée à l'état solide ne semble pas évoluer en solution. Elle est mise en évidence en effet en RMN  $^1H$  et  $^{13}C$ . D'autre part, la rigidité de la cage se traduit par une fragmentation en spectrographie de masse plus difficile que pour le dérivé avec un seul pont.

### Bibliographie

- 1 P. Batail, D. Grandjean, D. Astruc et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 79.
- 2 D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) sous presse.
- 3 D. Astruc et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 272 (1971) 1248.
- 4 D. Astruc et R. Dabard, résultats non publiés; D. Astruc, Thèse d'Etat, Rennes, 1975.
- 5 T.H. Barr, E.S. Bolton, H.L. Lentzner et W.E. Watts, *Tetrahedron*, 25 (1969) 5245.
- 6 S.J. Goldberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3022.
- 7 S.G. Cottis et H. Rosenberg, *J. Polym. Sci., B*, 2 (1964) 295.
- 8 C.T. Prewitt, SFLS-5, A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, 1966.
- 9 M.B. Laing and K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 373.
- 10 T.N. Margulis, *Acta Crystallogr., B*, 31 (1975) 1049.
- 11 W.J. Adams, H.J. Geise et L.S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5013.
- 12 K.S. Pitzer et W.E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3213.