

## ETUDE STRUCTURALE DE FERROCENOPHANES

### I. STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU (CYCLOPENTYL- ENE-1",3")-1,1' FERROCENE

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 Organométalliques, 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 21 mai 1975)

#### Summary

The crystal and molecular structure of 1,1-(1",3"-cyclopentylene)ferrocene, prepared by cleavage of ferrocene by  $\text{AlCl}_3$ , has been determined by a single crystal X-ray study. The compound crystallizes with eight molecules in space group *Pbca* of the orthorhombic system in a cell of dimensions  $a$  15.260(7),  $b$  14.266(5),  $c$  10.337(2) Å. The observed and calculated densities are 1.46 and 1.49  $\text{g cm}^{-3}$ . The structure has been solved by direct methods and refined by full matrix-least-squares methods to a final  $R$  index of 0.057.

The dihedral angle between the best planes through the two planar cyclopentadienyl rings is  $11^\circ$  and is shown to be deduced from the length of the bridge. The cyclopentadienyl rings are eclipsed and the Fe—cyclopentadienyl distances are the same as in ferrocene. The cyclopentylene bridge is distorted and asymmetrical. The conformation is discussed with regard to  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR results.

#### Résumé

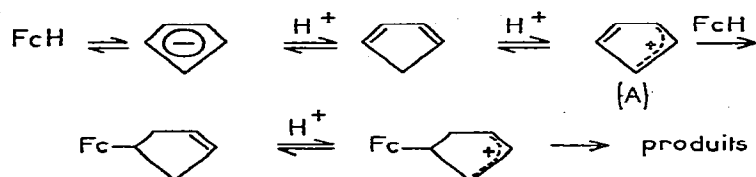
La structure cristalline et moléculaire du (cyclopentylène-1",3")-1,1' ferrocène, issu des réactions de coupure du ferrocène par  $\text{AlCl}_3$ , a été déterminée par l'étude d'un monocristal par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace *Pbca*, avec huit molécules dans une maille de paramètres:  $a$  15.260(7),  $b$  14.266(5),  $c$  10.337(2) Å. Les densités observée et calculée sont de 1.46 et 1.49  $\text{g cm}^{-3}$ . La structure a été résolue par les méthodes directes et affinée par moindres carrés jusqu'à une valeur finale de l'indice  $R$  de 0.057.

Les cycles cyclopentadiényles sont plans et en position éclipse et font entre eux un angle dièdre de  $11^\circ$  dont la valeur se déduit directement de la longueur du pont. Les distances de l'atome de fer aux noyaux cyclopentadiényles sont égales et identiques à celles observées pour le ferrocène. Le pont cyclopentylène est déformé et dissymétrique. La conformation est discutée en fonction des résultats RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

## Introduction

Dans les réactions de coupure du ferrocène par  $\text{AlCl}_3$  dans différents solvants, on observe toujours, parallèlement à d'autres réactions dépendant de la nature du solvant [1-12], la recombinaison du cycle chassé à une autre molécule de ferrocène suivant le Schéma 1 [4,12].

SCHEMA 1



La structure du produit principal de ces réactions a été controversée [1-6]. Cottis et Rosenberg [4] proposent la structure hétéropontée. Toutefois le spectre RMN enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{CCl}_4$  est a priori en défaveur d'une disubstitution. En effet celle-ci devrait faire apparaître un blindage pour les quatre protons ferrocéniques en  $\alpha$  du pont alors que seuls deux des huit protons ferrocéniques sont blindés. Les autres données RMN  $^1\text{H}$  ainsi que les analyses: spectroscopie de masse, IR et surtout RMN  $^{13}\text{C}$  nous ont permis d'apporter des arguments en faveur de la structure hétéropontée [13]. Cette structure est définitivement confirmée grâce à l'étude aux rayons X présentée ici. Elle permet en outre d'examiner les conformations relatives du pont cyclopentylène et du motif ferrocénique et de comparer les renseignements acquis avec ceux obtenus en solution par RMN  $^{13}\text{C}$ .

## Partie expérimentale

### Synthèse

Le composé est obtenu en chauffant à reflux un mélange de ferrocène,  $\text{AlCl}_3$  et Al dans un solvant inerte tel que l'heptane ou aromatique tel que le benzène ou l'un de ses dérivés méthylés [14]. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le toluène (Rdt. 25%). L'utilisation d'un solvant à point d'ébullition plus élevé augmente la proportion de ferrocène subissant la coupure, mais l'élimination du solvant en fin de réaction est moins facile. De plus les dérivés du benzène comportant plusieurs groupements méthyles, plus nucléophiles que le toluène, se combinent en plus grande proportion au cation A pour conduire à d'autres produits [2,14], ce qui diminue le rendement en produit étudié. Le

composé obtenu est isolé par séparation chromatographique et purifié par recristallisation dans l'hexane (F. 140°C).

### Etude cristallographique

Les cristaux sont des plaquettes de couleur jaune, stables à l'air. L'indexation du diagramme de poudre selon la méthode de variation des paramètres cristallins par dichotomie [15] a conduit à une maille de symétrie orthorhombique résultat qui a été confirmé par l'étude d'un monocristal sur chambres de Weissenberg et de Buerger. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés à partir des angles  $\theta$  du diagramme de poudre.

### Données cristallographiques

$C_{15}H_{16}Fe$ : poids mol. 252.1; orthorhombique (groupe de Lauë *mmm*). *a* 16.250(7), *b* 14.266(5), *c* 10.337(2) Å; *V* 2250.4 Å<sup>3</sup>; *D<sub>m</sub>* 1.46 (flottation); *D<sub>c</sub>* 1.49; *Z* 8; groupe spatial: *Pbca*.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 dans les conditions suivantes: Anticathode de molybdène; Monochromateur au graphite; balayage  $\omega - 2\theta$ ; angle de balayage:  $S = 1.10 + 0.40 \text{ tg } \theta$  (en degrés); ouverture du compteur:  $D = 2.50 + 0.30 \text{ tg } \theta$  (en mm). Trois réflexions standards d'intensité ont été mesurées avec une périodicité de 100 réflexions.

L'exploitation du quart de l'espace réciproque pour les valeurs de  $\theta$  comprises entre 2° et 35° a permis l'enregistrement de 2918 intensités diffractées.

Le coefficient linéaire d'absorption étant, pour le rayonnement Mo- $K_{\alpha}$  de 9 cm<sup>-1</sup> les corrections d'absorption ont été négligées. Les intensités des réflexions équivalents ont été moyennées après correction de Lorentz-polarisation et rejet des plans tels que  $I/\sigma(I) > 1570$  réflexions indépendantes ont été conservées.

### Détermination et affinement de la structure

La méthode des tangentes a été utilisée par le programme MULTAN [16] pour rechercher une hypothèse de structure. L'ensemble des atomes de la molécule à l'exception des atomes d'hydrogène a été déduit d'une synthèse de Fourier réalisée à partir de la solution la plus probable des huit sets calculés par le programme.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une adaptation locale du programme SFLS-5 [17]. Les facteurs de diffusion atomique sont calculés à partir de la relation  $f_{oj} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$  [18], en utilisant les constantes de Moore [19]. Il a été tenu compte de la dispersion anormale de l'atome de fer à partir des coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  des Tables Internationales de cristallographie. La fonction minimisée est  $\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2$ . Le schéma de pondération utilisé a été décrit par ailleurs [20]. L'affinement des coordonnées des atomes indépendants (hormis les hydrogènes), affectés d'un facteur de température isotrope conduit à un facteur  $R = 0.085$ .

L'utilisation des facteurs de température anisotropes conduit à la valeur  $R = 0.069$ . Une synthèse de Fourier-Différence calculée à ce stade donne de façon imprécise la position des atomes d'hydrogène. Nous avons alors introduit

TABLEAU 1A. PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ )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	3503(2)	8922(2)	198(2)	33(1)	31(1)	72(3)	2 (2)	-3 (3)	-6(2)
C(1)	3970(16)	9115(12)	2143(16)	41(12)	48(14)	61(22)	-3 (13)	-10 (16)	-2(14)
C(2)	4147(16)	9554(16)	1752(20)	51(15)	54(15)	77(27)	3 (13)	-13 (18)	13(18)
C(3)	3929(15)	10203(14)	776(21)	45(14)	44(16)	151(32)	-24 (12)	13 (16)	-45(16)
C(4)	2972(15)	10203(12)	584(20)	52(15)	18(11)	103(30)	9 (11)	4 (18)	-23(14)
C(5)	2659(14)	9607(13)	1463(20)	48(14)	28(12)	65(25)	0.3(11)	-0.3(16)	4(15)
C(6)	3399(14)	7507(11)	-9(20)	61(13)	20(8)	142(32)	6 (11)	-13 (28)	-16(17)
C(7)	4177(13)	7895(14)	-597(21)	29(12)	59(17)	80(31)	9 (10)	-2 (14)	-32(17)
C(8)	3954(16)	8475(14)	-1602(20)	49(14)	46(15)	30(24)	-16 (13)	7 (16)	-13(15)
C(9)	3035(16)	8979(15)	-1624(25)	50(14)	45(16)	99(33)	-29 (13)	3 (30)	16(18)
C(10)	2670(13)	8010(15)	-625(20)	25(11)	52(14)	112(36)	14 (11)	-21 (15)	-24(17)
C(11)	1735(14)	9154(14)	1592(19)	53(15)	54(17)	86(25)	19 (11)	-9 (15)	9(16)
C(12)	1114(13)	9484(13)	526(25)	45(14)	35(12)	218(39)	10 (11)	22 (21)	-1(19)
C(13)	1152(12)	8762(14)	-653(19)	32(11)	53(14)	157(33)	1 (10)	-10 (13)	51(19)
C(14)	1746(12)	7948(11)	-167(20)	52(13)	28(10)	113(27)	-9 (9)	-42 (18)	-19(17)
C(15)	1649(13)	8081(13)	1413(19)	25(12)	70(15)	108(30)	-6 (12)	8 (17)	39(17)

TABLEAU 1B. PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^3$ ) DES ATOMES D'HYDROGENE PLACES DANS LES POSITIONS CALCULEES

Le facteur de température isotrope des atomes d'hydrogène est fixé à B 3 Å

H(1)	328	860	288
H(2)	477	925	194
H(3)	442	1060	32
H(4)	265	1078	24
H(6)	333	709	81
H(7)	480	752	-46
H(8)	442	881	-222
H(9)	272	916	-210
H(11)	144	935	247
H(121)	129	1014	23
H(122)	49	595	85
H(131)	53	857	-88
H(132)	144	910	-142
H(14)	143	733	-44
H(151)	107	782	177
H(152)	218	776	187

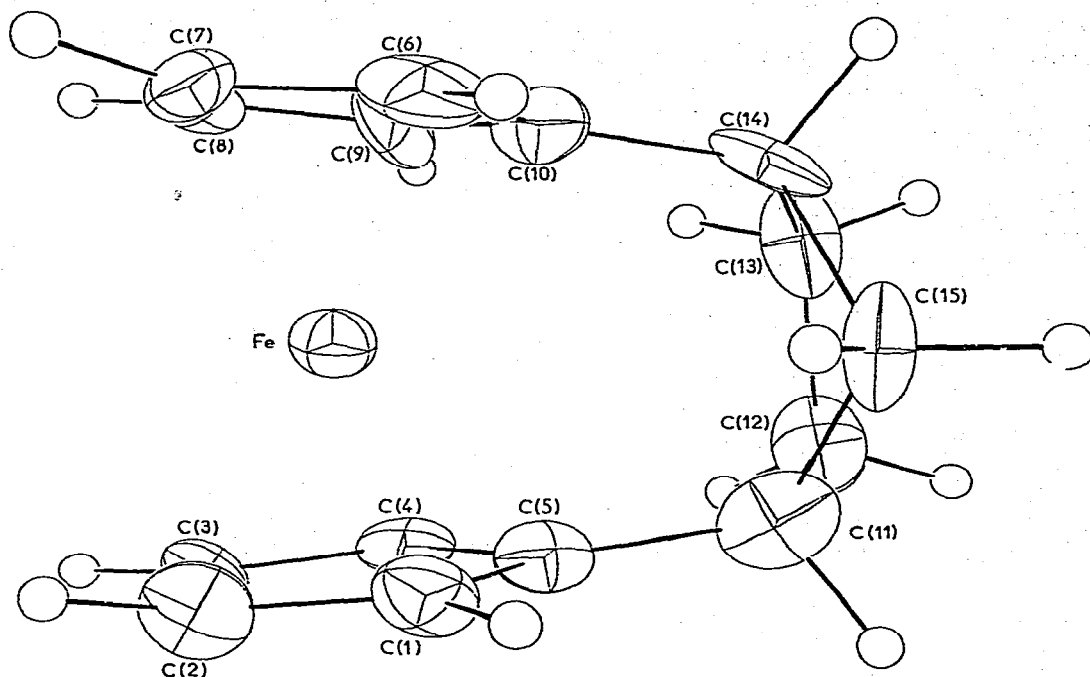


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

aux positions théoriques les seize atomes d'hydrogène de la molécule affectés d'un facteur  $B$  isotrope de  $3 \text{ \AA}^2$ . Un cycle d'affinement supplémentaire des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes de l'atome de fer et des atomes de carbone a alors convergé vers la valeur finale  $R = 0.057$ . Le facteur pondéré  $R'' = [\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$  est de 0.057.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des atomes sont rassemblés dans le Tableau 1, avec les valeurs des écarts-types entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 vue en perspective de la molécule. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue auprès des auteurs.

### Description de la structure

Le Tableau 2 rassemble des distances interatomiques (A) et les angles de liaison (B). Le Tableau 3 réunit les équations des plans moyens, les écarts à ces plans et les angles dièdres entre les plans.

L'empilement intermoléculaire est représenté sur la Fig. 6. La distance intermoléculaire C...C la plus courte (3.74 Å) est significativement supérieure à la somme des rayons de Van der Waals de deux atomes de carbones (3.4 Å). Les distances intermoléculaires C...H et H...H les plus courtes, rassemblées dans le Tableau 4, sont comparables à la somme des rayons de Van der Waals carbone-hydrogène et hydrogène-hydrogène (respectivement 2.9 Å et 2.4 Å). Les interactions dans le solide cristallin sont donc très faibles. Ce résultat normal en série du ferrocène est en accord avec la forte agitation thermique que nous

TABLEAU 2A

## DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DE LA MOLECULE

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses

*Les cycles cyclopentadiényles*

C(1)—C(2)	1.401(32)	C(6)—C(7)	1.427(28)
C(2)—C(3)	1.409(30)	C(7)—C(8)	1.424(29)
C(3)—C(4)	1.427(31)	C(8)—C(9)	1.411(33)
C(4)—C(5)	1.430(27)	C(9)—C(10)	1.427(31)
C(5)—C(1)	1.416(30)	C(10)—C(6)	1.458(28)

*Le pont cyclopentylène*

C(5)—C(11)	1.495(30)	C(13)—C(14)	1.560(25)
C(10)—C(14)	1.491(27)	C(14)—C(15)	1.651(28)
C(11)—C(12)	1.527(30)	C(15)—C(11)	1.547(27)
C(12)—C(13)	1.605(30)		

*Distances fer-carbone (cyclopentadiényles)*

Fe—C(1)	2.040(16)	Fe—C(6)	2.037(16)
Fe—C(2)	2.088(22)	Fe—C(7)	2.033(20)
Fe—C(3)	2.030(21)	Fe—C(8)	2.085(20)
Fe—C(4)	2.039(18)	Fe—C(9)	2.074(25)
Fe—C(5)	2.023(20)	Fe—C(10)	2.009(20)

*Distances fer-carbone (cyclopentylène)*

Fe—C(11)	3.078(21)	Fe—C(14)	3.045(18)
Fe—C(12)	3.749(19)	Fe—C(15)	3.321(19)
Fe—C(13)	3.704(21)		

*Quelques distances C...C intramoléculaires*

C(1)...C(6)	3.196(24)	C(4)...C(12)	3.018(30)
C(2)...C(7)	3.452(30)	C(9)...C(13)	3.053(30)
C(3)...C(8)	3.482(29)	C(11)...C(14)	2.504(26)
C(4)...C(9)	3.255(30)		
C(5)...C(10)	3.037(28)		

TABLEAU 2B

## ANGLES DE LIAISONS (°) CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE

C(1)—C(2)—C(3)	107.52(1.35)	C(6)—C(7)—C(8)	108.64(1.73)
C(2)—C(3)—C(4)	109.27(2.04)	C(7)—C(8)—C(9)	108.48(1.80)
C(3)—C(4)—C(5)	104.60(1.86)	C(8)—C(9)—C(10)	108.47(1.85)
C(4)—C(5)—C(1)	109.06(1.85)	C(9)—C(10)—C(6)	107.59(1.36)
C(5)—C(1)—C(2)	109.48(1.96)	C(10)—C(6)—C(7)	106.66(1.16)
C(1)—C(5)—C(11)	123.09(1.89)	C(6)—C(10)—C(14)	122.99(1.87)
C(4)—C(5)—C(11)	127.59(1.72)	C(9)—C(10)—C(14)	129.29(1.96)
C(5)—C(11)—C(12)	114.40(1.45)	C(10)—C(14)—C(13)	113.69(1.13)
C(5)—C(11)—C(15)	113.74(1.16)	C(10)—C(14)—C(15)	113.09(1.03)
C(12)—C(11)—C(15)	99.50(1.30)	C(13)—C(14)—C(15)	100.83(0.99)
		C(11)—C(12)—C(13)	109.44(1.83)
		C(12)—C(13)—C(14)	104.27(1.68)
		C(11)—C(15)—C(14)	102.99(1.62)

observons. La valeur élevée des écarts-types que nous obtenons et la perte de précision sur les longueurs de liaison qui en résulte ont déjà été signalées pour d'autres dérivés du ferrocène [21].

TABLEAU 3

EQUATIONS DES PLANS MOYEN, LES ECARTS A CES PLANS ET LES ANGLES DIEDRES ENTRE LES PLANS

Plan	Atomes dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen	
I	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)	
II	C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)	
III	C(11), C(12), C(13), C(14)	
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	$0.107 x - 0.700 y - 0.706 z + 10.123 = 0$	
II	$-0.072 x - 0.750 y - 0.658 z + 8.417 = 0$	
III	$0.780 x + 0.469 y - 0.414 z - 7.484 = 0$	
Ecart aux plans moyens (Å)		
Plan I	Plan II	Plan III
C(1)	0.009	C(6) 0.020
C(2)	-0.016	C(7) -0.017
C(3)	0.012	C(8) 0.006
C(4)	-0.004	C(9) 0.011
C(5)	-0.003	C(10) -0.019
C(11)	0.104	C(14) -0.163
C(15)	1.293	C(15) -1.369
Fe	1.644	Fe -1.646
Angles dièdres (degrés)		
Plans	Angles	
I, II	11.05	
I, III	87.25	
II, III	97.79	

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), montre que les cycles cyclopentadiényles sont en position éclipsée.

TABLEAU 4

DISTANCES INTERMOLECULAIRES C...H INFERIEURES A 3.0 Å ET H...H INFERIEURES A 2.5 Å, RELATIVES A LA MOLECULE EN (x, y, z)<sup>a</sup>

C(13).....H(7 <sup>I</sup> )	2.99	C(6).....H(6 <sup>II</sup> )	2.85
C(8).....H(6 <sup>II</sup> )	2.95	C(9).....H(152 <sup>II</sup> )	2.78
C(6).....H(4 <sup>III</sup> )	2.94	C(6).....H(1 <sup>II</sup> )	2.71
C(7).....H(1 <sup>II</sup> )	2.93	H(4).....H(6 <sup>IV</sup> )	2.47
C(10).....H(1 <sup>II</sup> )	2.93	H(7).....H(151 <sup>V</sup> )	2.41
C(10).....H(152 <sup>II</sup> )	2.91	H(7).....H(131 <sup>V</sup> )	2.36

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

I	$x - 1/2, -y + 3/2, -z$
II	$x, -y + 3/2, z - 1/2$
III	$-x + 1/2, y - 1/2, z$
IV	$-x + 1/2, y + 1/2, z$
V	$x + 1/2, y + 3/2, z$

<sup>a</sup> Les atomes d'hydrogène ont été placés dans les positions calculées (voir le texte).

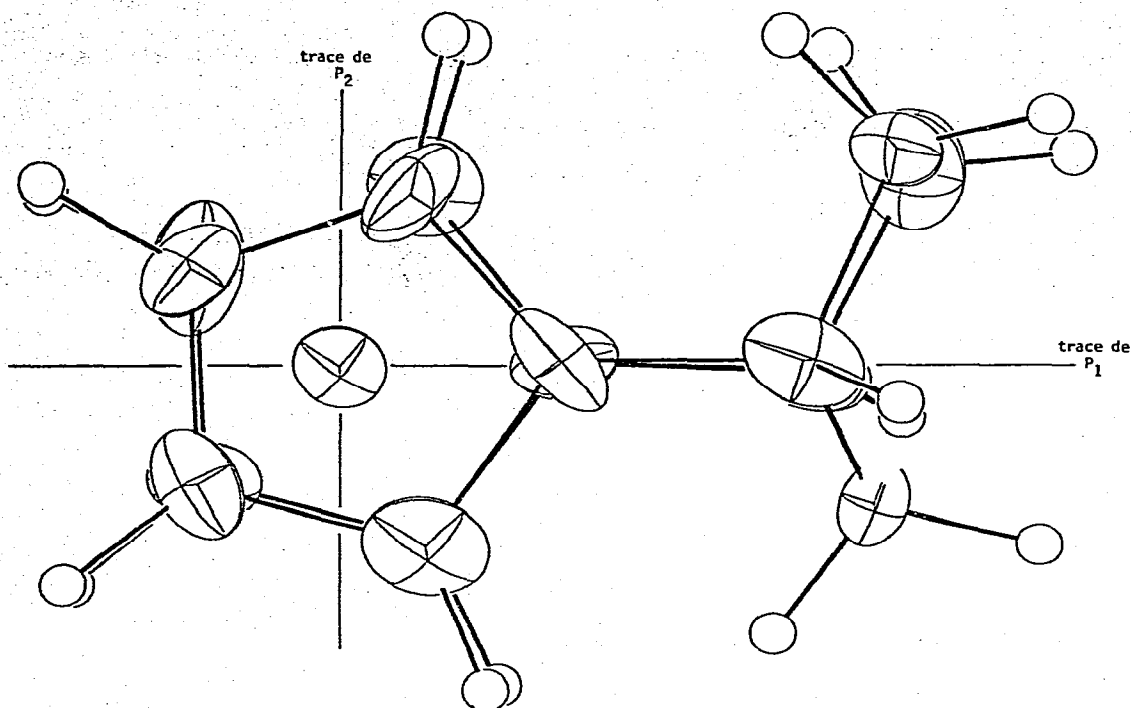


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan passant par l'atome de fer et perpendiculaire à l'axe des centres des cycles ferrocéniques.

Les distances C—C des noyaux cyclopentadiényles, comprises entre 1.401(32) et 1.474(33) Å, ont une valeur moyenne de 1.427(28) Å (Tableau 2). Les angles des cycles compris entre 104.60°(1.86) et 109.48°(1.96) ont une valeur moyenne de 107.98°. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats connus [22,23]. Les cycles cyclopentadiényles sont plans, l'écart maximum aux plans moyens, relatif à l'atome C(6) étant de 0.020 Å. Ils font entre eux un angle dièdre de 11.05° comparable aux valeurs comprises entre 8.8° et 10.6° obtenues pour des molécules de ferrocène pontées par trois atomes de carbone [23,24,28]. Le Tableau 5 réunit, pour quelques molécules de ferrocène pontées

TABLEAU 5

VARIATION DE L'ANGLE DIÈDRE  $\phi$  DES PLANS DES CYCLES CYCLOPENTADIENYLES EN FONCTION DE LA LONGUEUR  $d$  DU PONT

Références	$\phi$ (°)	$d$ (Å)	Nombre de carbones formant le pont	Ecarts des carbones ponteurs aux plans moyens des noyaux ferrocéniques	
Bibliographie Fig. 5					
[22] présent travail	1	23.2	1.58	2	0.34; 0.30
[23]	2	11.05	2.50	3	0.16; 0.10
[28]	3	10.6	2.48	3	0.28; 0.09
[24]	4	10.0	2.62	3	0.15; 0.04
[24]	5	8.8	2.49	3	0.30; 0.12



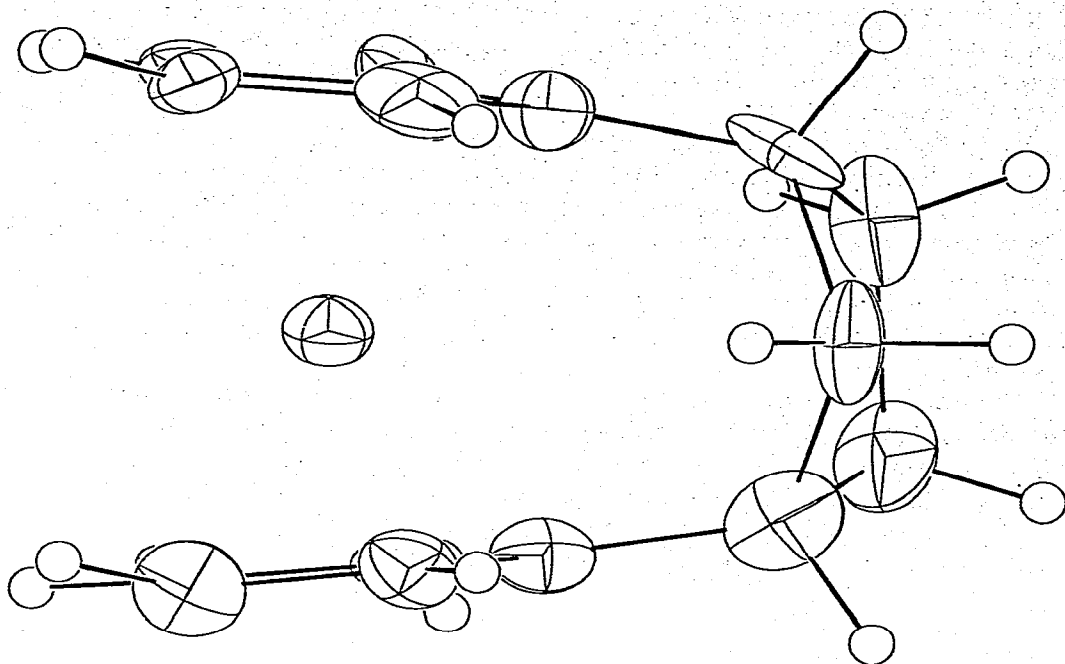


Fig. 3. Projection de la molécule sur le plan  $P_1$ .

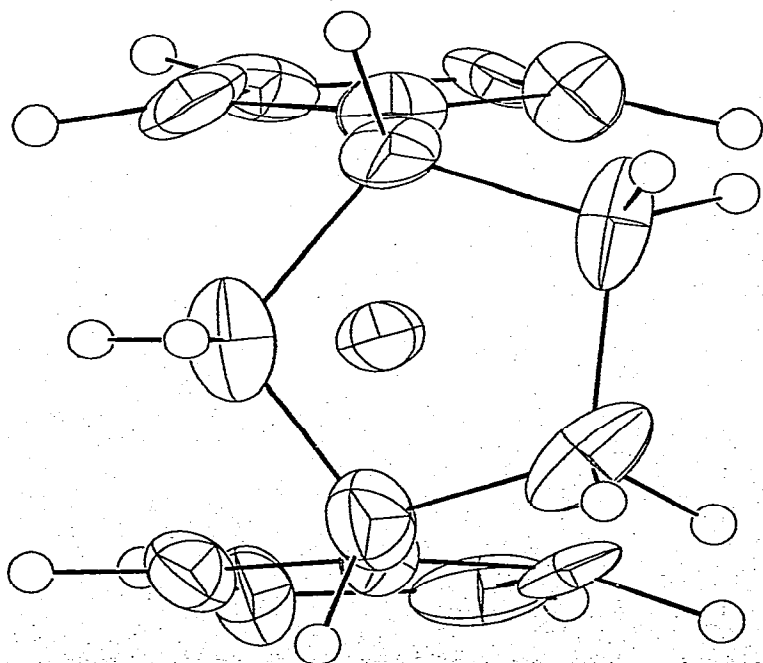


Fig. 4. Projection de la molécule sur le plan  $P_2$ .

dont les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X, l'angle dièdre  $\phi$ , la longueur  $d$  du pont (définie comme la distance entre les carbones ponteurs du substituant), les écarts des carbones ponteurs aux plans moyens des noyaux cyclopentadiényles.

Sur la Fig. 5 sont portés les angles  $\phi$  en fonction de la longueur  $d$  du pont. Les valeurs observées se répartissent sensiblement sur une droite passant par le point 1 correspondant à une molécule pontée par deux atomes de carbone, et le point 6 correspondant au cas de la molécule de ferrocène pour laquelle la distance entre les cycles cyclopentadiényles parallèles est de 3.30 Å.

Cette relation linéaire observée entre l'angle dièdre des plans des cycles et la longueur du pont semble montrer que l'angle  $\phi$  est d'origine essentiellement stérique.

Par ailleurs, les carbones ponteurs C(11) et C(14) présentent des écarts différents 0.10(2) et 0.16(2) Å, aux plans moyens des noyaux cyclopentadiényles auxquels ils sont liés. Ce phénomène est observé dans tous les cas que nous avons répertoriés (Tableau 5). Cette dissymétrie qui peut être importante semble caractéristique de ces molécules pontées.

Le pont cyclopentylène est lié aux noyaux cyclopentadiényles par les

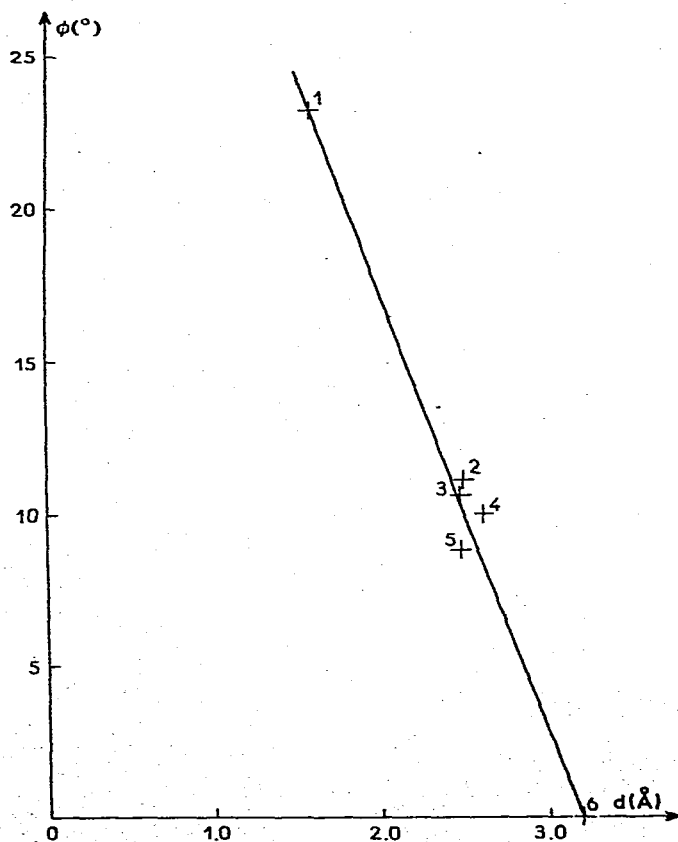


Fig. 5. Variation de l'angle dièdre  $\phi$  des plans des cycles cyclopentadiényles en fonction de la longueur  $d$  du pont.

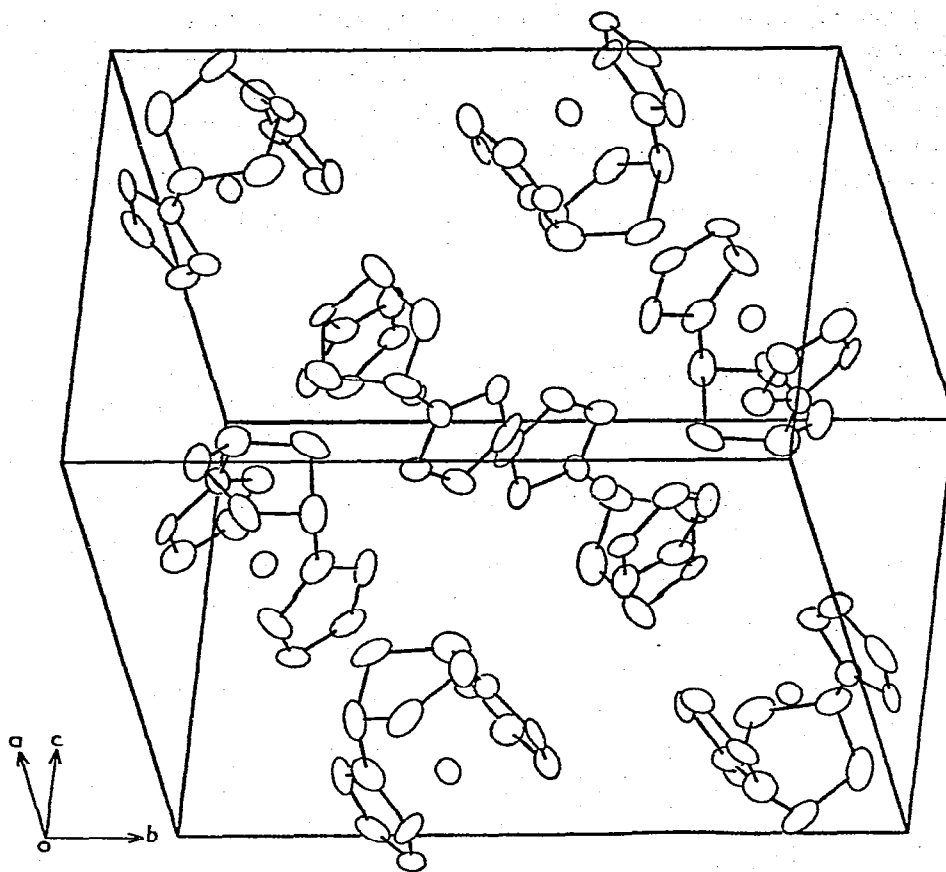


Fig. 6. Vue en perspective de la maille cristalllographique.

liaisons C(5)—C(11) et C(11)—C(14) égales entre elles, de valeur moyenne 1.49(3) Å.

Les liaisons C(11)—C(12), C(11)—C(15) et C(13)—C(14) du cycle substituant sont égales et ont une valeur moyenne de 1.55(3) Å comparable à la valeur de 1.53 Å admise pour des liaisons simples entre carbones tétraédriques [27]. Par contre, les liaisons C(12)—C(13) et C(14)—C(15), 1.60(3) et 1.65(3) Å sont anormalement longues.

Parmi les angles des liaisons relatives aux carbones du cycle cyclopentylène, seul l'angle C(11)—C(12)—C(13) a une valeur identique à la valeur théorique de 109.50° attendue. Il faut aussi remarquer que si les angles des liaisons relatifs aux carbones ponteurs C(11) et C(14): C(5)—C(11)—C(12), C(5)—C(11)—C(15), C(10)—C(14)—C(13) et C(10)—C(14)—C(15) sont égaux entre eux, leur valeur moyenne 113.73(1.30)° est supérieure à celle des deux angles internes C(12)—C(11)—C(15) et C(13)—C(14)—C(15) égaux entre eux et dont la valeur moyenne 100.16(1.10)° est celle qui s'écarte le plus de la valeur théorique. Ce résultat traduit la déformation imposée au cycle cyclopentylène substituant par la faible longueur du pont.

Enfin, les distances fer—noyaux cyclopentadiényles, de valeurs 1.64 et 1.65 Å (Tableau 3), sont égales. Cette valeur de la liaison métal—ligand est identique à la valeur de 1.65 Å observée pour l'acétyl-1' benzoylferrocène [25], dérivé non ponté du ferrocène, dans lequel les cycles cyclopentadiényles sont pratiquement parallèles, et à celle de 1.66 Å observée pour le ferrocène [26]. De même, les distances entre l'atome de fer et les atomes de carbone des cycles cyclopentadiényles sont normales. Leur dispersion entre 2.009 et 2.088 Å (Tableau 2), est une conséquence de l'angle entre les cycles.

## Discussion

Parmi les principales conclusions que nous pouvons tirer de cette étude, remarquons tout d'abord que la structure rigide de la molécule implique que les noyaux cyclopentadiényles sont totalement éclipsés (Fig. 2) et que le pont ne provoque pas de raccourcissement notable des liaisons métal—ligands par rapport au ferrocène. Par ailleurs, la planéité des cycles ferrocéniques permet de conclure que le caractère aromatique de la molécule est conservé. Il est remarquable que le carbone substitué sur chaque cycle conserve son hybridation trigonale; en effet, l'angle entre le plan moyen d'un cycle ferrocénique et la liaison juxtacyclique n'est que de 4 ou 5°.

Si la faible longueur du pont impose un angle de 11° entre les noyaux ferrocéniques (Fig. 3), sa dissymétrie par rapport à la ligne joignant les atomes C(11)—C(14) n'entraîne pas de modification supplémentaire de l'orientation de ces cycles (Fig. 4). On observe par conséquent, un écrasement entre le côté le plus encombrant du pont et les cycles ferrocéniques. En effet, les distances C(4)---C(12) et C(9)---C(13) (3.02 et 3.05 Å), sont inférieures à la somme des rayons de Van der Waals de deux atomes de carbone (3.4 Å). Cependant, les études RMN sur ce composé et ses dérivés semblent montrer que la participation d'un des sites (blindage de deux H en RMN <sup>1</sup>H et déblindage de deux carbones en RMN <sup>13</sup>C) est attribuable à un phénomène d'anisotropie plutôt qu'à cet écrasement [13].

Enfin, les disparités observées entre les longueurs et les angles de liaisons du cycle cyclopentylène substituant, ainsi que la différence des écarts des carbones ponteurs aux cycles ferrocéniques mettent en évidence la dissymétrie du pont. Cette dissymétrie observée à l'état solide n'est pas mise en évidence en solution. En effet, le spectre RMN <sup>13</sup>C avec découplage des protons montre une ligne unique pour les deux carbones méthyliques C(11) et C(14) du pont, ainsi que pour les deux carbones méthyléniques C(12) et C(13). Ces équivalences peuvent s'interpréter de la façon suivante: la conformation dissymétrique isolée à l'état solide est thermodynamiquement plus stable que la conformation symétrique. On observe en solution un effet de moyenne dû à un mouvement d'oscillation entre les deux conformations dissymétriques thermodynamiquement les plus stables.

## Rererences

1. A.N. Nesmeyanov, V.V. Korshak, V.V. Voedvoskii, N.S. Kochetkova, S.L. Sosin, R.B. Materikova, T.N. Bolotnikova, V.M. Chibrikov and N.M. Bazhin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 137 (1961) 1370.

- 2 S.J. Goldberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3022.
- 3 A.N. Nesmeyanov, N.S. Kochetkova, P.V. Petrovsky and I.C. Fedin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **125** (1963) 875.
- 4 S.G. Cottis and H. Rosenberg, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 860.
- 5 S.G. Cottis and H. Rosenberg, *J. Polym. Sci. Pt. B*, **2** (1964) 295.
- 6 D. Astruc and R. Dabard, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272** (1971) 1248.
- 7 A.N. Nesmeyanov et N.S. Kochetkova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **126** (1959) 307.
- 8 A.N. Nesmeyanov, N.S. Kochetkova et R.B. Materikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **136** (1960) 1093; **147** (1962) 113.
- 9 H. Valot, *Double liaison*, **130** (1966) 775.
- 10 V. Weinmayr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3009.
- 11 E.W. Neuse, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 3312.
- 12 C.U. Pittman, *J. Polym. Sci. Pt. A-1*, **3** (1967) 2927.
- 13 D. Astruc, R. Dabard et M. Martin, *Résultats non publiés*.
- 14 D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- 15 D. Louër et M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972) 271.
- 16 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **27** (1971) 368.
- 17 C.T. Prewitt, SFLS-5, A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, 1966.
- 18 V. Vand, P.F. Eiland, R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.*, **10** (1957) 303.
- 19 F.H. Moore, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963) 1169.
- 20 O. Bars, J. Guillevic et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **6** (1973) 48.
- 21 G. Palenik, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2744.
- 22 M.B. Laing and K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, **19** (1965) 373.
- 23 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas et C. Moïse, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **29** (1973) 1127.
- 24 N.D. Jones, R.E. March et J.H. Richards, *Acta Crystallogr.*, **19** (1965) 330.
- 25 C. Calvarin et D. Weigel, *Acta Crsytallogr. Sect. B*, **27** (1971) 1253.
- 26 J.D. Dunitz, L.E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.*, **9** (1956) 373.
- 27 L.S. Bartell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5497.
- 28 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, C. Moïse et J. Tirouflet, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **29** (1973) 488.