

Acta Cryst. (1975). B31, 2896

 π -Norbornadiène-Chrome(0)-Tricarbonyl-Triphénylphosphine

PAR J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1 place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET S. A. CHAWDHURY

Physics Department, University of York, England

(Reçu le 23 juin 1975, accepté le 4 juillet 1975)

Abstract. $C_{28}H_{23}CrO_3P$, orthorhombic, space group $Pn2_1a$, $a=14.867$ (3), $b=14.475$ (5), $c=10.759$ (3) Å, $Z=4$, $R=0.072$ for 1432 observed reflexions. Cr shows octahedral coordination and the molecule possesses approximate mirror symmetry.

Discussion. La molécule possède un plan de symétrie très approximatif passant par C(30), par les points (56) et (89) situés au milieu des deux liaisons doubles du fragment norbornadiène, par Cr et P, par le groupe carbonyle C(32)–O(4) et par les carbones C(18) et

Introduction. Le complexe (Figs. 1 et 2) est formé lors de l'irradiation d'un mélange de norbornadiène-chrome-tétracarbonyle et de triphénylphosphine en solution dans le n-pentane désaéré. Son spectre de résonance magnétique nucléaire laissait prévoir, en solution, la configuration que nous retrouvons dans les cristaux par diffraction des rayons X (Platbrood & Wilputte-Steinert, 1975).

2129 réflexions ont été mesurées sur le diffractomètre Hilger de l'Université de York (rayonnement $Mo K\alpha$). De ces réflexions 1432 seulement, dont l'intensité dépassait le seuil $2,5\sigma(I)$, ont été retenues comme observées.

La structure a été résolue par application des programmes du système *MULTAN* 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974) et affinée par les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) jusqu'à une valeur de $R=0,072$.

Aucune tentative de localisation des atomes d'hydrogène n'a été faite. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 à 5.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31253: 20 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

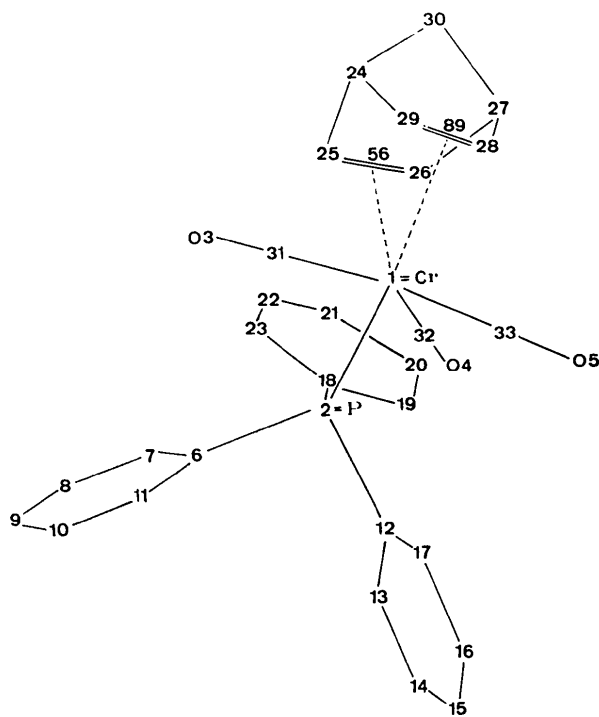


Fig. 1. Numérotation des atomes.

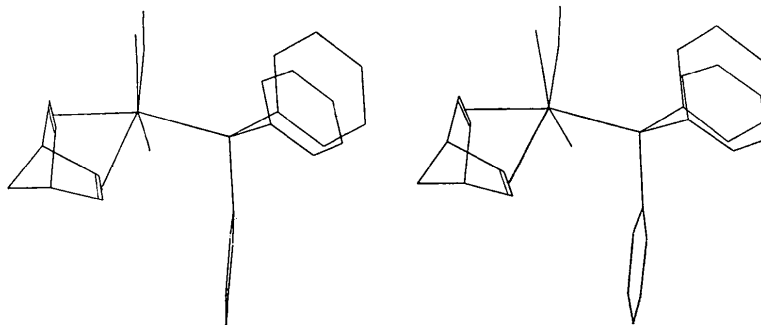


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 1. *Coordonnées des atomes ($\times 10^4$) avec écarts-type*Constantes d'agitation thermique ($\times 10^4$) intervenant dans l'expression $B = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$.

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Cr(1)	4900 (1)	7130 (1)	877 (1)	32	25	50	1	2	-1
P(2)	6176 (1)	6913 (1)	-417 (1)	35	23	48	1	0	1
O(5)	4915 (5)	9075 (4)	-106 (6)	96	39	143	46	13	4
C(23)	5543 (5)	5897 (5)	-2433 (7)	39	48	65	-30	28	3
C(17)	7199 (5)	8381 (5)	556 (7)	39	38	82	-22	3	-25
C(6)	6975 (5)	5945 (5)	-255 (6)	31	35	56	-20	23	-8
C(16)	7872 (6)	9021 (6)	551 (7)	61	55	74	-13	8	-37
C(13)	7545 (5)	7997 (5)	-1563 (7)	47	41	74	-18	19	-25
C(14)	8191 (5)	8650 (5)	-1578 (7)	40	48	76	3	0	-4
C(11)	7417 (5)	5557 (6)	-1309 (8)	38	44	87	-13	-24	-1
C(33)	4916 (6)	8324 (5)	214 (8)	59	33	100	6	8	-10
C(22)	5132 (5)	5785 (7)	-3611 (8)	37	95	88	-75	-2	-24
C(12)	7015 (5)	7858 (5)	-497 (7)	34	27	79	5	2	7
C(7)	7200 (5)	5630 (5)	930 (7)	51	32	77	14	-32	-9
C(27)	3072 (6)	7474 (6)	-50 (8)	39	53	97	6	12	34
C(9)	8249 (6)	4568 (6)	16 (9)	39	41	124	16	2	8
C(25)	3925 (6)	6128 (5)	-187 (6)	41	38	59	-5	-13	-10
C(10)	8040 (6)	4877 (6)	-1149 (8)	44	46	107	-29	-7	11
C(29)	3600 (5)	6777 (6)	1824 (7)	26	54	89	-7	14	-7
C(26)	3826 (5)	6958 (6)	-741 (5)	39	51	49	-9	-30	8
C(24)	3243 (6)	6090 (6)	879 (8)	45	54	88	-15	3	6
C(15)	8379 (6)	9169 (6)	-527 (8)	51	50	104	28	25	-20
C(28)	3513 (6)	7641 (6)	1238 (7)	38	54	74	-5	20	4
C(21)	4995 (6)	6480 (7)	-4353 (7)	59	67	70	-31	-18	0
C(8)	7848 (6)	4951 (6)	1040 (8)	47	38	103	21	-5	14
C(19)	5641 (6)	7549 (5)	-2778 (7)	43	50	72	9	0	13
C(18)	5793 (5)	6784 (5)	-2035 (5)	34	44	43	-14	46	10
C(30)	2458 (6)	6626 (6)	280 (9)	42	54	131	11	7	5
C(20)	5202 (5)	7400 (6)	-3965 (8)	35	87	85	62	20	5
O(3)	5254 (4)	5403 (4)	2393 (6)	56	59	115	81	-10	11
C(31)	5119 (5)	6034 (5)	1772 (7)	40	44	68	26	-18	2
O(4)	5639 (5)	8076 (5)	3107 (6)	86	84	72	-37	-11	-64
C(32)	5399 (6)	7708 (5)	2215 (7)	58	44	55	-35	25	-6

Tableau 2. *Coordination autour du chrome (distances en Å, angles en degrés)*

Cr-P	2,375 (2)	C(31)-Cr- (56)	97,3	(89)-Cr-C(33)	95,1
Cr-C(33)	1,869 (8)	C(31)-Cr- (89)	92,2	(89)-Cr-C(32)	95,5
Cr-C(31)	1,884 (7)	C(31)-Cr-C(33)	166,2 (4)	(89)-Cr-P	162,6
Cr-C(32)	1,823 (8)	C(31)-Cr-C(32)	85,0 (4)	C(33)-Cr-C(32)	82,7 (4)
Cr- (56)	2,263	C(31)-Cr-P	92,9 (3)	C(33)-Cr-P	83,6 (3)
Cr- (89)	2,121	(56)-Cr- (89)	66,3	C(32)-Cr-P	101,5 (3)
Cr-C(25)	2,348 (8)	(56)-Cr-C(33)	96,4	C(33)-Cr-C(31)	166,2 (4)
Cr-C(26)	2,376 (7)	(56)-Cr-C(32)	161,7	C(33)-Cr-C(32)	82,7 (4)
Cr-C(28)	2,225 (8)	(56)-Cr-P	96,6	C(31)-Cr-C(32)	85,0 (3)
Cr-C(29)	2,244 (7)				

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) n'impliquant pas Cr*

P(2)-C(6)	1,845 (7)	C(7)-C(8)	1,382 (11)
P(2)-C(12)	1,853 (7)	C(27)-C(26)	1,538 (11)
P(2)-C(18)	1,842 (6)	C(27)-C(28)	1,552 (12)
O(5)-C(33)	1,141 (10)	C(27)-C(30)	1,569 (12)
C(23)-C(22)	1,417 (12)	C(9)-C(10)	1,366 (13)
C(23)-C(18)	1,403 (10)	C(9)-C(8)	1,370 (12)
C(17)-C(16)	1,364 (12)	C(25)-C(26)	1,350 (11)
C(17)-C(12)	1,389 (10)	C(25)-C(24)	1,531 (12)
C(6)-C(11)	1,425 (11)	C(29)-C(24)	1,518 (12)
C(6)-C(7)	1,395 (10)	C(29)-C(28)	1,407 (11)
C(16)-C(15)	1,400 (12)	C(24)-C(30)	1,543 (13)
C(13)-C(14)	1,348 (11)	C(21)-C(20)	1,428 (13)
C(13)-C(12)	1,406 (11)	C(19)-C(18)	1,384 (10)
C(14)-C(15)	1,386 (12)	C(19)-C(20)	1,450 (11)
C(11)-C(10)	1,363 (12)	O(3)-C(31)	1,150 (10)
C(22)-C(21)	1,301 (13)	O(4)-C(32)	1,154 (10)

C(21) d'un des phényles. Cette symétrie est toutefois rompue par l'orientation d'un groupe phényle [C(18) à 23)] dont le plan forme avec le plan Cr-P-C(18) un dièdre d'environ 77° au lieu des 90° qu'exigerait l'existence d'un plan de symétrie rigoureux. Par contre, les deux autres groupes phényle sont dans deux plans qui forment des dièdres respectifs de $+25^\circ$ et -25° avec les plans Cr-P-C(12) et Cr-P-C(6) et sont ainsi l'image l'un de l'autre dans le pseudo-plan de symétrie. Autour de la liaison Cr-P les trois liaisons P-C, d'une part, et les trois liaisons Cr-C(0), d'autre part, se disposent en position quasi décalée: une projection de Newman autour de Cr-P mettrait les liens Cr-C(32) et P-C(18) à 180° l'un de l'autre.

Comme le montrent les angles de valence (Tableau 4) la coordination autour du chrome est octaédrique déformée, si l'on accepte comme positions de ligands les points (56) et (89). Les ligands mettent au total 12 e en commun avec le chrome: le complexe satisfait donc à la règle du gaz rare et doit être diamagnétique.

En adoptant une symétrie *m* pour la molécule et admettant l'équivalence des trois phényles et des trois carbonyles, on obtient les distances interatomiques moyennes du Tableau 5 où elles sont comparées à des valeurs couramment admises.

Tableau 4. Angles de valence (°) en dehors de la sphère de coordination du chrome

C(6)—P(2)—C(12)	97,6 (3)
C(6)—P(2)—C(18)	102,2 (3)
C(12)—P(2)—C(18)	103,9 (3)
P(2)—C(6)—C(11)	121,4 (6)
P(2)—C(6)—C(7)	119,3 (5)
Cr(1)—C(33)—O(5)	175,1 (8)
P(2)—C(12)—C(17)	119,8 (6)
P(2)—C(12)—C(13)	121,3 (6)
C(26)—C(27)—C(28)	101,5 (6)
C(26)—C(27)—C(30)	98,8 (6)
C(28)—C(27)—C(30)	99,6 (7)
C(26)—C(25)—C(24)	106,9 (7)
C(24)—C(29)—C(28)	104,5 (7)
C(27)—C(26)—C(25)	107,3 (6)
C(25)—C(24)—C(29)	104,3 (7)
C(25)—C(24)—C(30)	99,7 (7)
C(29)—C(24)—C(30)	102,4 (7)
C(27)—C(28)—C(29)	107,4 (7)
P(2)—C(18)—C(23)	117,6 (5)
P(2)—C(18)—C(19)	121,0 (5)
C(27)—C(30)—C(24)	92,8 (7)
Cr(1)—C(31)—O(3)	175,2 (7)
Cr(1)—C(32)—O(4)	173,9 (7)

C—C—C aromatique: moyenne des valeurs absolues des écarts à 120°: 0,9°. σ estimé sur la dispersion: 1,0°, à comparer à la valeur de 0,8° calculée pour ces angles par le programme de moindres carrés.

Tableau 5. Valeurs moyennes des longueurs de liaison équivalentes

Liaisons	Nombre	Longueur moyenne	Référence
Cr—C(O)	2+1	1,877 (6); 1,823 (8)	1,84*
C—O	3	1,148 (6)	1,145†
P—C	3	1,847 (4)	1,841†
C—C aromatique	18	1,388 (3)	1,395*

* d'après *Molecular Structures and Dimensions* (1972).

† *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965).

L'interaction de l'atome de chrome est plus forte avec la double liaison C(28)—C(29) qu'avec son homologue C(25)—C(26) du norbornadiène. Non seulement, les distances entre Cr et C(28), C(29), (89) sont plus courtes que les distances entre Cr et C(25), C(26), (56) — les différences sont de l'ordre de 0,13 Å — mais aussi la liaison C(28)—C(29) perd un peu plus de son caractère double comme l'indique sa longueur (1,407 Å), que ne le fait C(25)—C(26) (1,350 Å). Ces observations sont en accord avec l'idée généralement acceptée que le phosphore est un moins bon accepteur de rétrocoordination que ne l'est le monoxyde de carbone.

La liaison Cr—C(32) significativement plus courte que les liaisons Cr—C(31) et Cr—C(33) se situe, à l'intérieur de l'octaèdre de coordination, dans le prolongement de la direction Cr—(56) correspondant à l'interaction la moins forte entre le chrome et les doubles liaisons du norbornadiène. Ceci nous conduit à conclure que la rétrocoordination vers une oléfine est moins importante que vers le monoxyde de carbone.

Les auteurs remercient Mme Wilputte-Steinert de leur avoir soumis le problème, fourni les cristaux et suggéré plusieurs points de la discussion. Ils remercient aussi le Professeur M. M. Woolfson pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail. Enfin, l'un d'eux (J.P.D.) marque sa gratitude au Fonds National (belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat qui lui a été attribué.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre & Louvain-la-Neuve, Belgique.
- Molecular Structures and Dimensions* (1972). Al — *Interatomic Distances 1960–65*. Utrecht: Oosthoek.
- PLATBROOD, G. & WILPUTTE-STEINERT, L. (1975). *J. Organomet. Chem.* **85**, 199–208.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Supplement 1956–1959. Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.