

[Cd₂I₆]²⁻ (Orioli & Ciampolini, 1972) which range from 2.693 (1) to 2.724 (1) Å.

The molecule has approximate C_s symmetry, the mirror plane passing through the metal, pyridine N and I atoms. The two benzene rings are twisted out of the pyridine ring plane by angles of 88.2 and 87.5°. Details of these three least-squares planes are given in Table 3. Note that the S atoms are on the same side of the macrocycle. I(1), which is on the same side of the pyridine ring plane as the S atoms, is 1.82 Å from the plane and I(2) -2.77 Å. The disparity is no doubt due to possible steric contact between I(1) and the *S*-methyl-2-thiophenyl groups. Thus the five-coordinate structure is somewhat distorted towards a square pyramid but not as much as is observed in Zn(2,4,2-N₃S₂)I₂ where, due to the butyl group, the I atoms are respectively -0.3 and 3.3 Å from the plane of the unsaturated part of the macrocycle.

Both methyl groups are twisted out of the plane of the phenyl rings with torsion angles C(10)-C(11)-S(12)-C(13) and C(2)-C(1)-S(17)-C(16) being -148.9 and -121.6° respectively. Both groups have high thermal parameters.

There are no intermolecular contacts significantly less than the sum of the van der Waals radii. The minimum is a C...C contact of 3.29 Å.

We are grateful to A. W. Johans for his assistance with the crystallographic investigations and to SRC for a studentship (SH).

Acta Cryst. (1978). B34, 2856-2858

Structure du *trans*-Dibromo(tétraphénylporphinato)titane(IV)

PAR CLAUDE LECOMTE ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET JEAN-CLAUDE MARCHON ET MASAYUKI NAKAJIMA

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 675, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85 X, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 15 mars 1978, accepté le 15 mai 1978)

Abstract. C₄₄H₂₈N₄TiBr₂ (TPPTiBr₂), tetragonal, *I4/m*, *a* = 13.757 (2), *c* = 9.880 (1) Å, *D*_c = 1.457 g cm⁻³, *V* = 1870 Å³, *Z* = 2. The structure was refined to a conventional *R* = 0.078. The two axial Br ligands are in a *trans* position with respect to the macrocycle. The bond length Ti^{IV}-Br is 2.454 (2) Å. The compound is isotopic with TPPSnCl₂.

Introduction. Des complexes dihalogénures de la tétraphénylporphine de titane(IV) (TPPTiX₂) (*X* = F, Cl, Br) ont été isolés récemment, et quelques unes de leurs propriétés ont été décrites (Nakajima, Latour & Marchon, 1977). Ils fournissent une voie d'accès aux porphyrines de titane à bas degré d'oxydation. La compréhension des mécanismes de catalyse homogène

References

- DREW, M. G. B. (1977). *Prog. Inorg. Chem.* **23**, 67-210.
 DREW, M. G. B. & HOLLIS, S. (1978a). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 511-514.
 DREW, M. G. B. & HOLLIS, S. (1978b). Unpublished results.
 DREW, M. G. B. & NELSON, S. M. (1978). Unpublished work.
 DREW, M. G. B., OTHMAN, A. H., MCFALL, S. G., MCILROY, P. D. A. & NELSON, S. M. (1977a). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 438-446.
 DREW, M. G. B., OTHMAN, A. H., MCFALL, S. G., MCILROY, P. D. A. & NELSON, S. M. (1977b). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1173-1180.
 DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1579-1582.
 GOEDKEN, V. L. & CHRISTOPH, G. G. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2316-2320.
 HENRICK, K., MATTHEWS, R. W. & TASKER, P. A. (1977). *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L31-L32.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LINDOY, L. F. & BUSCH, D. H. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 2494-2498.
 NELSON, S. M., MCFALL, S. G., DREW, M. G. B., OTHMAN, A. H. & MASON, N. B. (1977). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 167-168.
 ORIOLI, P. L. & CIAMPOLINI, M. (1972). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1280-1281.
 SAWITZKI, G. & VON SCHNERING, H. G. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 3266-3280.
 WESTER, D. & PALENIK, G. J. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 755-761.

dans lesquels ces complexes sont susceptibles de jouer un rôle exige la connaissance de leur structure. Deux configurations peuvent être envisagées pour ces complexes hexacoordinés: soit une structure pseudo-octaédrique où les deux ligands halogénures sont situés en position *trans* l'un par rapport à l'autre, soit une structure pyramidale bicappée où les deux halogènes occupent deux sites voisins dans la sphère de coordination (configuration *cis*). Des exemples de ces deux types structuraux sont fournis respectivement par le complexe *trans*-dichlorotétraphénylporphinato-étain(IV) (TPPSnCl₂) (Collins, Scheidt & Hoard, 1972), et par le complexe peroxyoctaéthylporphinato-titane(IV) [OEPTi(O₂)] (Guilard, Latour, Lecomte, Marchon, Protas & Ripoll, 1978). Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons du complexe TPPTiF₂ en solution dans le dichlorométhane deutérié incitait à opter pour une configuration *trans* (Nakajima, Latour & Marchon, 1977). L'étude cristallographique du complexe TPPTiBr₂ que nous présentons ici a été entreprise pour confirmer ce résultat.

Des cristaux de TPPTiBr₂ ont été préparés en faisant barboter HBr gazeux dans une solution de TPPTiO (100 mg) dans le dichlorométhane (80 ml), puis en y ajoutant 100 ml d'hexane. La solution est conservée à l'abri de l'air, et les cristaux sont recueillis au bout de deux semaines par filtration sous argon et lavage par un mélange de dichlorométhane-hexane 1 : 3. Ces cristaux se présentent sous la forme d'octaèdres vert foncé qui se détériorent à l'air par suite de l'hydrolyse de TPPTiBr₂ en TPPTiO. L'étude aux rayons X a donc été effectuée avec un cristal placé sous atmosphère inerte dans un tube capillaire en verre de Lindemann scellé. TPPTiBr₂ cristallise dans le système quadratique (groupe de Laue *4/m*). Les extinctions de la forme $h + k + l = 2n + 1$ conduisent aux différents groupes possibles *I4*, *I4* et *I4/m*. La résolution de la structure a

été faite dans le groupe *I4/m*, hypothèse confirmée par les résultats. Les paramètres de la maille calculés par une méthode de moindres carrés à partir de l'optimisation des positions angulaires de 23 réflexions mesurées en θ et $-\theta$ sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4F sont donnés dans l'*Abstract*. Les intensités ont été collectées sur un cristal de dimensions 0,2 × 0,2 × 0,3 mm ($\mu R_{\max} = 1,5$) avec la radiation $K\alpha$ du cuivre filtrée par le nickel ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). Les intensités de deux réflexions de contrôle ont été testées toutes les 50 réflexions sans montrer de variation supérieure à l'écart type. 1100 réflexions ont ainsi été collectées dans le domaine $1 < \theta < 70^\circ$; 783 réflexions indépendantes telles que $\sigma(I)/I < 0,33$ ont été conservées pour affiner la structure. Celles-ci ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts types ($\times 10^4$)

	x	y	z	B_{eq}
Ti	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2,65
Br	0 (0)	0 (0)	2484 (2)	3,72
N	1444 (6)	400 (6)	0 (0)	2,74
C(1)	1773 (8)	1361 (8)	0 (0)	2,78
C(2)	2833 (9)	1320 (9)	0 (0)	3,59
C(3)	3106 (9)	368 (9)	0 (0)	3,61
C(4)	2243 (8)	-203 (8)	0 (0)	3,01
C(5)	2190 (8)	-1214 (9)	0 (0)	3,30
C(6)	3147 (8)	-1749 (8)	0 (0)	2,94
C(7)	3577 (7)	-2019 (8)	1205 (10)	5,12
C(8)	4448 (8)	-2542 (8)	1221 (11)	5,77
C(9)	4864 (8)	-2830 (10)	0 (0)	4,97
Atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)				
H(C2)	321 (10)	201 (9)	0 (0)	
H(C3)	383 (10)	-4 (10)	0 (0)	
H(C7)	322 (16)	-186 (16)	216 (24)	
H(C8)	487 (15)	-269 (15)	230 (24)	
H(C9)	550 (11)	-312 (11)	0 (0)	

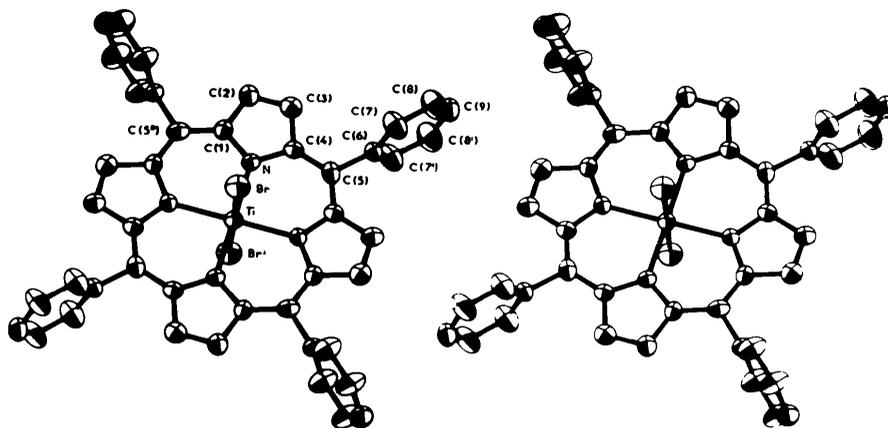


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaison

Les écarts types figurent entre parenthèses.

Ti—Br	2,454 (2)	Ti—N	2,062 (8)
N—C(1)	1,39 (1)	N—C(4)	1,38 (1)
C(1)—C(2)	1,45 (2)	C(3)—C(4)	1,42 (2)
C(2)—C(3)	1,35 (2)	C(4)—C(5)	1,39 (2)
C(1)—C(5 ⁱⁱ)	1,38 (2)	C(5)—C(6)	1,50 (2)
C(6)—C(7)	1,38 (1)	C(7)—C(8)	1,40 (2)
C(8)—C(9)	1,38 (2)	Ti—C(5)	3,44 (1)
C(1)—N—C(4)	108,0 (9)	N—C(1)—C(2)	106,6 (9)
N—C(1)—C(5)	126,7 (1,1)	C(2)—C(1)—C(5)	126,8 (1,1)
C(1)—C(2)—C(3)	108,9 (1,1)	C(2)—C(3)—C(4)	107,5 (1,1)
N—C(4)—C(5)	124,0 (1,2)	N—C(4)—C(3)	109,1 (1,1)
C(3)—C(4)—C(5)	126,9 (1,2)	C(4)—C(5)—C(6)	116,4 (1,1)
C(4)—C(5)—C(1)	127,3 (1,1)	C(1 ⁱⁱⁱ)—C(5)—C(6)	116,3 (1,0)
C(5)—C(6)—C(7)	120,7 (9)	C(6)—C(7)—C(8)	121,4 (9)
C(7)—C(8)—C(9)	119,2 (1,2)	C(8)—C(9)—C(8)	119,2 (1,1)
C(7)—C(6)—C(7)	118,6 (1,2)		

(i) x, y, z ; (ii) \bar{y}, x, z ; (iii) y, \bar{x}, z .

Le groupe spatial impose la localisation de l'atome de titane sur le centre de symétrie. Des sections de la densité électronique ont fait apparaître le reste de la structure et des sections de la différence de la densité électronique les atomes d'hydrogène. L'affinement a été conduit à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) sans schéma de pondération avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope, excepté pour les atomes d'hydrogène, auxquels on a affecté un coefficient défini par $B_H = 1,5 B_C$. L'indice résiduel R s'est abaissé à 0,078, compte tenu de la dispersion anormale des atomes de titane et de brome.* Le Tableau 1 donne les valeurs finales des coordonnées atomiques réduites. La Fig. 1 représente une vue stéréoscopique (Johnson, 1965) de la molécule. Le Tableau 2 rassemble les valeurs des distances et angles de liaison.

Discussion. La structure de TPPTiBr₂ correspond à la configuration *trans* conforme aux interprétations du spectre de résonance magnétique nucléaire ¹H de TPPTiF₂. Le groupe spatial *I4/m* impose à la molécule

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33633: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

TPPTiBr₂ la symétrie C_{4h} les deux atomes de brome se trouvant sur l'axe 4 à égale distance de l'atome de titane placé sur le centre de symétrie dans le plan du macrocycle. Cette structure est isotype de celle du complexe TPPTS₂Cl₂ (Collins, Scheidt & Hoard, 1972). La distance Ti—N, égale à 2,062 (8) Å dans TPPTiBr₂, apparaît inférieure à la distance correspondante Sn—N [2,098 Å (2)] dans TPPTS₂Cl₂ en accord avec la différence des rayons ioniques de Ti⁴⁺ (0,61 Å) et Sn⁴⁺ (0,69 Å). La distance Ti—Br, égale à 2,454 (2) Å, est relativement courte puisqu'elle impose des distances N—Br de 3,205 (6) Å inférieures à la somme de leurs rayons de van der Waals (3,43 Å) (Pauling, 1960). Ceci peut s'expliquer par l'absence d'électrons dans les orbitales *d* du titane facilitant l'approche des orbitales appropriées des atomes de brome.

Enfin la structure de TPPTiBr₂ fournit pour la première fois à notre connaissance une valeur connue avec une précision acceptable de la distance titane(IV)—brome terminal dans un complexe de coordination. Des études antérieures ont porté sur la détermination des longueurs de liaison titane(III)—brome (Fowles, Lester & Wood, 1969; Greene, Russ & Wood, 1971).

L'examen des distances et angles relatifs au macrocycle porphyrinique et aux cycles benzéniques n'appelle pas de remarques particulières. Les valeurs des distances intermoléculaires indiquent que la cohésion du cristal est assurée par des forces de van der Waals.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COLLINS, D. M., SCHEIDT, W. R. & HOARD, J. L. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6689–6696.
- FOWLES, G. W. A., LESTER, T. E. & WOOD, J. S. (1969). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 657–673.
- GREENE, P. T., RUSS, B. J. & WOOD, J. S. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3636–3638.
- GUILARD, R., LATOUR, J. M., LECOMTE, C., MARCHON, J. C., PROTAS, J. & RIPOLL, D. (1978). *Inorg. Chem.* Sous presse.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NAKAJIMA, M., LATOUR, J. M. & MARCHON, J. C. (1977). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 763–764.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.