

fréquences d'élongation $\nu_{C=N}$ plus élevées de 50 cm^{-1} environ pour le nitrile complexé que pour le nitrile libre. Elle passe de 2230 à 2280 cm^{-1} avec le benzonitrile, de 2250 à 2300 cm^{-1} avec le phénylacétonitrile. En conclusion, dans les composés d'addition $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ et $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$, l'atome de vanadium est pentacoordiné dans un environnement pyramidal à base carrée, l'atome d'oxygène occupant le sommet de la pyramide. La liaison d'une seule molécule de ligand au vanadium peut s'interpréter en considérant la déformation de l'environnement de cet atome due aux fortes répulsions des paires électroniques de valence des atomes de chlore, d'oxygène et d'azote.

Références

- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 287–299.
 CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1823–1827.

- CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1828–1832.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C., LAVIGNE, G., JEANNIN, S. & JEANNIN, Y. (1974). *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, 67–75.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1833–1838.
 FUNK, H., WEISS, W. & ZEISING, M. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 36–45.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GILLESPIE, R. J. (1973). *Actual. Chim.* **4**, 27–34.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *The Solution of the Phase Problem*. ACA monograph No. 3. Michigan: Edwards Brothers.
 LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 1875–1879.
 MILLER, F. A. & WHITE, W. B. (1957). *Spectrochim. Acta*, **9**, 98–100.
 PURCELL, K. F. & DRAGO, R. S. (1966). *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 919–924.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 309–312

Etude Cristallographique du Bis(benzonitrile)trichlorooxovanadium(V)

PAR JEAN-CLAUDE DARAN, ANDRÉ GOURDON ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 12 mars 1979, accepté le 27 septembre 1979)

Abstract

Bis(benzonitrile)trichlorooxovanadium(V), $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$, $C_{14}H_{10}Cl_3N_2OV$, $M_r = 379.3$, crystallizes in the monoclinic system with $a = 17.91 \pm 0.03$, $b = 9.68 \pm 0.02$, $c = 11.86 \pm 0.02\text{ \AA}$, $\beta = 128.0 \pm 0.1^\circ$, space group $C2/c$, $Z = 4$, $V = 1620 \pm 11\text{ \AA}^3$, $d_m = 1.52 \pm 0.05$, $d_x = 1.50 \pm 0.01\text{ Mg m}^{-3}$. The structure was solved from Patterson and electron density maps and refined by full least-squares methods to a conventional R of 0.065 for 999 independent reflexions. $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ contains V octahedrally coordinated to one O atom and three Cl atoms at three of the apices of the equatorial plane, with remaining sites occupied by N atoms of the nitrile groups. A statistical distribution of the O atom and one of the Cl atoms occurs.

Introduction

Le trichlorure oxyde de vanadium donne avec les nitriles des composés d'addition. De nombreux complexes ont été isolés mais peu d'études physiques ont été entreprises sans doute en raison de leur très grande

instabilité qui rend difficile leur manipulation et contradictoires certains résultats obtenus par spectrophotométrie. Quelques composés 1/1 ont été étudiés par diffraction des rayons X, en particulier $[V(CH_3CN)Cl_3O]$ (Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975), $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ (Gourdon & Jeannin, 1980). La résolution de ces structures suggère que l'encombrement autour de l'atome de métal rend difficile l'approche d'une seconde molécule de ligand. Or les composés de formule $VCl_3O \cdot 2L$ ont été signalés (Funk, Weiss & Zeising, 1958). Il était donc intéressant de savoir s'il s'agissait effectivement de complexes 1/2 ou de complexes 1/1 avec une molécule de ligand libre dans la maille. La résolution de la structure du composé $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ a alors été entreprise afin de choisir entre ces deux hypothèses.

Partie expérimentale

Le trichlorure oxyde de vanadium et les complexes formés par addition avec les nitriles sont très sensibles à l'humidité. La synthèse s'effectue dans un appareil en

verre Pyrex sous courant d'argon parfaitement sec. Le benzonitrile est distillé puis séché 24 h sur de l'anhydride phosphorique fraîchement sublimé. Il est mis au contact avec une quantité de trichlorure oxyde de vanadium préalablement distillé telle que le rapport molaire soit de 2 à 1. La réaction d'addition, immédiate et très exothermique, conduit à la formation d'un solide noir que l'on place dans un doigt de sublimation. Celui-ci est porté à 308 K sous une pression de $0,4 \times 10^2$ Pa. Des cristaux pyramidaux se forment en quelques minutes sur la paroi froide maintenue à 295 K. Un microdosage élémentaire conduit à la formule brute $VCl_3O \cdot 2C_6H_5CN$. L'étude de ces cristaux par la méthode de précession montre qu'ils appartiennent au système quadratique et qu'ils présentent un phénomène de désordre se traduisant par l'existence, sur les clichés de précession, de 'lignes continues' de diffusion juxtaposées à un réseau de taches bien définies. Afin de cristalliser une variété ordonnée, les conditions opératoires ont été modifiées.

La poudre noire est placée dans le doigt de sublimation sous une pression de $1,6 \times 10^4$ Pa environ à une température de 308 K. Après un quart d'heure, il apparaît sur la paroi froide des monocristaux de forme parallélépipédiques. L'analyse chimique conduit à la formule $VCl_3O \cdot 2C_6H_5CN$. Les clichés de précession ne présentent plus de lignes de diffusion. Seule la structure de ces cristaux 'ordonnés' a été résolue.

Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur des cristaux broyés en boîte à gants et placés entre deux fenêtres d'iodure de césium scellées à la paraffine de façon à éviter tout contact avec l'atmosphère. Les spectres ont été enregistrés à 223 K, de façon à éviter une décomposition thermique due à l'échauffement provoqué par le faisceau infrarouge, à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 283 pour des fréquences allant de 200 à 4000 cm^{-1} .

Rayons X

L'étude de la maille est basée sur des clichés pris suivant la méthode de Laue et la méthode de précession en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les cristaux sont monocliniques: groupe spatial $C2/c$ ou Cc ($hkl: h + k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1$).

La mesure de la densité, réalisée par flottation, s'est avérée délicate par suite de la très grande instabilité des cristaux. Elle peut être évaluée à $1,52 \pm 0,05 \text{ Mg m}^{-3}$ en utilisant un mélange tétrachlorure de carbone-hexane; ce résultat indique la présence de quatre motifs $VCl_3O \cdot 2C_6H_5CN$ par maille. En effet, la densité théorique calculée sur cette base est égale à $1,50 \pm 0,01 \text{ Mg m}^{-3}$.

Le monocristal utilisé pour l'enregistrement des intensités est fixé en boîte à gants dans un capillaire en verre Pyrex. L'axe de rotation du cristal est la rangée [111]. Les conditions d'enregistrement exposées pour les composés $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ (Gourdon & Jeannin, 1980) restent valables: rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$); balayage asymétrique $\theta/2\theta$; largeur de balayage en θ : $1,2^\circ + 0,345^\circ \text{ tg } \theta$; vitesse de balayage $1,90^\circ \text{ min}^{-1}$. 1436 réflexions indépendantes, dont l'angle de Bragg est compris entre $1,5$ et $25,0^\circ$, sont enregistrées à la température ambiante. Dans la suite de l'étude, seules les réflexions dont le facteur de structure observé est supérieur à 3σ sont conservées.

Détermination de la structure

Dans le cas du groupe centrosymétrique $C2/c$, l'existence de huit positions équivalentes et l'interprétation de la fonction de Patterson montrent que l'atome de vanadium est situé sur un axe binaire et qu'un atome de chlore et l'atome d'oxygène sont distribués de manière statistique dans deux sites symétriques par rapport à cet axe. Cette distribution statistique n'est plus nécessaire si on envisage le groupe spatial Cc .

Deux séries d'affinements par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) sont alors réalisées en considérant alternativement ces deux hypothèses. Les coordonnées des atomes de carbone et d'azote sont déduits d'une série de Fourier calculée à partir des facteurs de structure observés affectés des phases déduites d'un affinement dans le cas centrosymétrique. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965).

L'affinement dans le groupe Cc conduit à $R = 0,22$ avec des facteurs de vibration thermique isotropes, puis $0,099$ avec des facteurs anisotropes.

L'affinement dans le groupe $C2/c$ a été réalisé en considérant un atome fictif $(Cl + O)/2$ car les positions n'ont pu être résolues. R est égal à $0,22$ avec des facteurs de température isotropes, puis à $0,094$ avec des facteurs anisotropes.

Ce dernier résultat, associé à l'obtention de distances C—C benzéniques plus réalistes, nous amène à choisir le groupe spatial $C2/c$. Le calcul des tests statistiques sur les E confirme ce choix.

A ce stade la comparaison entre les facteurs de structure observés et calculés pour des taches fortes ayant un angle de Bragg faible suggère que l'extinction secondaire n'est pas négligeable. Le facteur de structure calculé doit donc être corrigé. La formule que nous avons utilisée est celle proposée par Larson & Cromer (1971).

Le facteur R prend la valeur $0,078$ et le coefficient d'extinction secondaire vaut $6,5 \times 10^{-6}$. Une série de Fourier différence fait apparaître alors la position des

atomes d'hydrogène; les coordonnées idéalisées (C—H = 1,0 Å; C—C—H = 120°) de ces atomes sont introduites dans l'affinement en leur affectant un B isotrope supérieur de 1 Å² au B équivalent isotrope des atomes de carbone auxquels ils sont liés. R tombe alors à 0,066. L'application du test de Hamilton au niveau de confiance 0,005 montre que les décroissances de R lors de l'introduction de l'extinction secondaire d'une part, et lors de l'introduction des atomes d'hydrogène d'autre part, sont significatives.

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²)

Les écarts types sont entre parenthèses et affectent le dernier chiffre significatif.

	x	y	z	B_{eq}
V	0	0,0052 (1)	0,25	5,00 (5)
Cl	0,1352 (1)	0,0457 (2)	0,2775 (2)	5,75 (8)
Cl,O	-0,0546 (2)	-0,1287 (3)	0,0954 (3)	6,7 (1)
N	0,0534 (4)	0,1798 (5)	0,4032 (6)	5,6 (1)
C(1)	0,0825 (4)	0,2642 (6)	0,4873 (7)	4,9 (1)
C(2)	0,1189 (4)	0,3695 (5)	0,5942 (6)	4,3 (1)
C(3)	0,1115 (4)	0,5064 (6)	0,5577 (7)	5,0 (1)
H(3)	0,082 (7)	0,52 (1)	0,45 (1)	6,0
C(4)	0,1451 (5)	0,6048 (6)	0,6632 (9)	5,8 (1)
H(4)	0,137 (7)	0,70 (1)	0,62 (1)	6,8
C(5)	0,1861 (5)	0,5673 (8)	0,8005 (9)	6,1 (2)
H(5)	0,214 (8)	0,64 (1)	0,87 (2)	7,1
C(6)	0,1937 (5)	0,4314 (8)	0,8360 (8)	6,2 (3)
H(6)	0,225 (8)	0,40 (1)	0,93 (1)	7,2
C(7)	0,1606 (4)	0,3299 (7)	0,7351 (7)	5,4 (2)
H(7)	0,162 (7)	0,22 (1)	0,76 (1)	6,4

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

Les écarts types entre parenthèses se rapportent au dernier chiffre significatif. Les atomes notés * sont dans la position équivalente $-x, y, \frac{1}{2} - z$.

V—Cl,O	1,947 (3)	Cl,O—V—Cl,O*	96,5 (2)
V—Cl	2,269 (2)	Cl—V—Cl*	160,12 (9)
V—N	2,221 (6)	N—V—N*	80,9 (3)
N—C(1)	1,137 (9)	Cl,O—V—N	172,2 (2)
C(1)—C(2)	1,433 (9)	Cl,O—V—N*	91,3 (2)
C(2)—C(3)	1,374 (8)	Cl,O—V—Cl	97,1 (1)
C(3)—H(3)	1,0 (1)	Cl,O—V—Cl*	96,1 (1)
C(3)—C(4)	1,381 (9)	Cl—V—N	82,3 (2)
C(4)—H(4)	1,0 (1)	Cl—V—N*	82,6 (2)
C(4)—C(5)	1,36 (1)	V—N—C(1)	176,4 (5)
C(5)—H(5)	0,97 (9)	N—C(1)—C(2)	179,3 (7)
C(5)—C(6)	1,36 (1)	C(3)—C(2)—C(7)	121,1 (5)
C(6)—H(6)	0,9 (1)	C(1)—C(2)—C(3)	120,3 (6)
C(6)—C(7)	1,37 (1)	C(2)—C(3)—C(4)	118,5 (7)
C(7)—H(7)	1,1 (1)	C(2)—C(3)—H(3)	115 (5)
C(7)—C(2)	1,401 (9)	C(3)—C(4)—C(5)	120,9 (6)
		C(3)—C(4)—H(4)	112 (6)
		C(4)—C(5)—C(6)	120,1 (7)
		C(4)—C(5)—H(5)	117 (7)
		C(5)—C(6)—C(7)	121,3 (7)
		C(5)—C(6)—H(6)	123 (7)
		C(6)—C(7)—C(2)	118,2 (7)
		C(6)—C(7)—H(7)	122 (5)

L'affinement final basé sur 999 réflexions conduit aux valeurs R pondéré 0,069, R non pondéré 0,065. Le facteur R pondéré est défini comme $R_w = \{ \sum [w(F_o - F_c)]^2 / \sum (wF_o)^2 \}^{1/2}$, w étant le facteur de pondération pris égal à l'inverse de l'écart standard. Le facteur non pondéré est défini comme $R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum |F_o|$; $F(000)$ est égal à 760. Le Tableau 1 contient les paramètres atomiques. Le Tableau 2 rassemble les valeurs finales des distances et des angles de liaison interatomiques.*

Discussion et résultats

Dans le complexe $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$, l'atome de vanadium est hexacoordiné dans un environnement octaédrique déformé (Fig. 1). Les deux molécules de benzonitrile se fixent en *cis* par rapport au vanadium et sont symétriques par rapport à un axe passant par cet atome. La géométrie de ce composé est très voisine de celle de $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ (Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975). Comme le rayon covalent du vanadium est inférieur à celui du niobium, les distances V—Cl et V—N sont inférieures aux distances Nb—Cl et Nb—N. De ce fait, l'environnement du vanadium est plus compact que celui du niobium, les distances de contact Cl—Cl et Cl—N étant inférieures de 0,1 Å environ. C'est ce qui explique le peu de stabilité du composé d'addition $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ alors que $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ est relativement stable.

Il n'est pas possible de déterminer par diffraction des rayons X la distance V—O dans cette molécule. La distribution statistique de l'oxygène et du chlore autour de l'axe binaire conduit sur une série de Fourier à un pic moyen de densité électronique situé à une distance de 1,95 Å du vanadium, c'est à dire placé entre les positions présumées de l'atome de chlore et de l'atome d'oxygène. Cependant le spectre infrarouge de ce composé présente une bande à 990 cm⁻¹ qui permet de conclure à l'existence d'une double liaison V=O.

* 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 34856: 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.

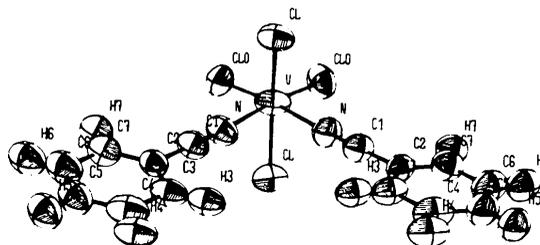


Fig. 1. Vue de la molécule $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$.

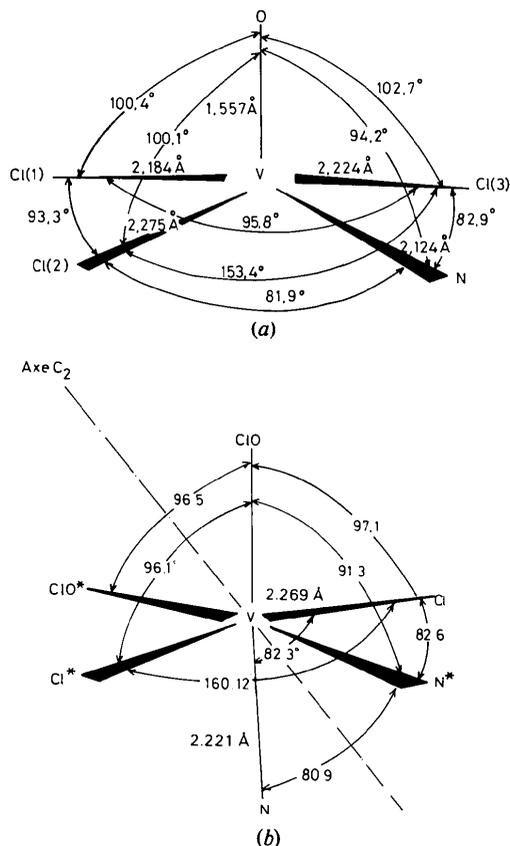


Fig. 2. Comparaison des angles ($^\circ$) et des distances (\AA) de liaison dans (a) $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et (b) $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$.

La distance azote-carbone est égale à $1,136(8) \text{ \AA}$ alors qu'elle est de $1,159(2) \text{ \AA}$ dans le benzonitrile libre. Le même raccourcissement de cette liaison CN a été observé dans les complexes $[V(CH_3CN)Cl_3O]$, $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$, $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ et $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$. Ce phénomène peut être interprété par diminution de la répulsion entre les électrons de la triple liaison CN et le doublet de l'azote lors de la complexation, ce qui favorise un rapprochement de l'atome de carbone et de l'atome d'azote. Ce phénomène peut être également mis en évidence par l'augmentation de la fréquence d'absorption de la vibration d'élongation $\nu(C-N)$ qui passe de 2230 cm^{-1} pour le benzonitrile libre à 2280 cm^{-1} lorsque celui-ci est complexé. On peut noter sur le spectre infrarouge que cette bande présente un épaulement à 2275 cm^{-1} environ. L'existence de cet épaulement peut s'interpréter de la manière suivante:

Il existe deux distances $C\equiv N$ comme dans le complexe $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$. Si l'on admet l'hypothèse de Chavant (1974) selon laquelle il y a une relation linéaire entre la longueur de liaison $C\equiv N$ et l'augmentation de fréquence $\nu(C-N)$ on peut évaluer l'écart entre les deux distances CN correspondant aux deux bandes infrarouge à $0,003 \text{ \AA}$, ce qui est trop faible pour être discerné par diffraction des rayons X du fait de la distribution statistique autour de l'axe binaire.

L'addition d'une seconde molécule de benzonitrile au complexe $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ est rendue possible par une diminution des angles $O-V-Cl$ et $O-V-N$ (Fig. 2). Un allongement des liaisons $V-N$ et $V-Cl$ permet de conserver des distances de contacts de van der Waals $Cl-O$ de $2,85-2,92 \text{ \AA}$ environ. Dans ces conditions, le peu de stabilité des complexes 1/2 du trichlorure oxyde de vanadium peut être relié aux très grandes longueurs de liaison $V-N$ et $V-Cl$ exigées par l'encombrement stérique important autour du vanadium. Il faut signaler que cette géométrie est également commune à l'ensemble des oxo complexes du vanadium(V) (Ballhausen, Djurinskij & Watson, 1968).

En conclusion, la résolution de la structure du complexe $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ a permis de montrer que, dans cette molécule, le vanadium est dans un environnement octaédrique déformé, comme le niobium dans les composés d'addition du trichlorure oxyde de niobium. Les deux molécules de ligand se fixent en *cis* par rapport à l'axe binaire. L'important encombrement stérique autour du métal permet d'expliquer l'instabilité de ce composé.

Références

- BALLHAUSEN, C. L., DJURINSKIJ, B. F. & WATSON, K. J. (1968). *Phys. Inorg. Chem.* **90**, 3305-3309.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHAVANT, C. (1974). Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, France.
- CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1828-1832.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1833-1838.
- FUNK, H., WEISS, W. & ZEISING, M. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 36-45.
- GOURDON, A. & JEANNIN, Y. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 304-309.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1875-1879.