

Structure de la Méthyl(tétraphénylporphinato)indium(III)

PAR CLAUDE LECOMTE ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET P. COCOLIOS ET ROGER GUILARD

Laboratoire de Synthèse et Electrosynthèse Organométallique Associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon, France

(Reçu le 9 août 1979, accepté le 26 juin 1980)

Abstract. $C_{45}H_{31}InN_4$. $[In(CH_3)(tpp)]$. $M_r = 742$. monoclinic. $P2_1/c$. $a = 10.064$ (1). $b = 16.221$ (3). $c = 23.355$ (2) Å. $\beta = 115.47$ (2)°. $V = 3442$ Å³. $D_c = 1.43$ Mg m⁻³. $Z = 4$. The crystal structure was refined to a conventional $R = 0.064$ for 2468 reflections. The coordination polyhedron of the In atom is a pyramid with a square base [$In-N = 2.06$ (1). $In-C = 2.13$ (1) Å]. The In atom lies 0.78 (2) and 0.92 (2) Å, respectively, from the 4N plane and the porphinato plane. This is the highest value observed for such a coordination polyhedron (4:1) in metalloporphyrin chemistry.

Introduction. Des complexes métalporphyriniques de l'indium à liaison métal-carbone ont été récemment isolés par Guilard, Cocolios & Fournari (1977). Ces complexes sont le point de départ de réactions d'insertion de l'oxygène moléculaire ou du dioxyde de soufre au niveau de la liaison indium-carbone (Guilard, Cocolios, Lecomte & Protas, 1979). La présente étude a donc été entreprise en vue d'établir la géométrie de ces complexes et de préciser les caractéristiques de la liaison indium-carbone: on ne connaît en effet actuellement qu'un seul exemple de structure cristalline de metalloporphyrine présentant une liaison métal-carbone (Takenaka, Syal, Sasada, Omura, Ogoshi & Yoshida, 1976) à propos de l'octaéthylporphine de méthylrhodium, $[Rh(CH_3)(oep)]$.

Les cristaux de $[In(CH_3)(tpp)]$ ont été recristallisés dans un mélange chloroforme-méthanol (3/1). Les cristaux de couleur bleu intense se présentent sous la forme de petits prismes sensiblement hexagonaux de faible épaisseur. L'étude aux rayons X a été conduite sur un cristal de dimensions $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ mm. Les paramètres de la maille ont été calculés par une méthode de moindres carrés à partir de l'optimisation des positions angulaires de 25 réflexions mesurées aux angles de Bragg θ et $-\theta$ sur un diffractomètre à quatre cercles CAD-4F Enraf-Nonius et sont donnés dans l'Abstract: 5590 réflexions ont été collectées avec la

radiation $K\alpha$ du cuivre obtenue par réflexion sur un cristal de graphite ($2 < \theta \leq 60^\circ$, balayage θ , $\frac{1}{2}\theta$); trois réflexions de contrôle d'intensité et trois réflexions de contrôle d'orientation n'ont pas montré de variation statistiquement significative. Sur les 5590 réflexions mesurées, 2468 répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0.33$ ont été conservées. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption n'a pas été prise en compte [$\mu R_{max}(Cu K\alpha) = 1.25$].

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971), complété par des sections de la densité électronique calculées sur l'ensemble des phases présentant la figure de mérite combinée la meilleure. Ces deux procédures ont mis en évidence la totalité des atomes lourds de la structure; l'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope conduit à $R = 0.103$. La plupart des atomes d'hydrogène a été repérée sur les sections de la densité électronique calculée à partir des différences ($F_o - F_c$) au stade précédent. Ceux-ci ont été inclus dans les calculs de facteurs de structure sans être affinés, affectés d'un paramètre d'agitation thermique isotrope égal à $B_H = 1.5B_C$ (B_C représente la valeur du coefficient d'agitation thermique du carbone auquel l'atome d'hydrogène est lié); l'affinement complet a été conduit à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) sans schéma de pondération en affectant aux atomes d'indium, azote et carbone des coefficients d'agitation thermique anisotrope. L'indice résiduel s'est alors abaissé à $R = 0.064$.* Les facteurs de diffusion atomique ont été relevés dans *International Tables for X-ray*

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des calculs des plans moyens de la molécule ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35166: 27 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)		x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
In	3227 (2)	8153 (1)	1535 (1)	2.68 (3)	C(26)	4623 (23)	11004 (13)	401 (9)	4.4 (8)
C(1)	1246 (17)	8094 (12)	33 (7)	2.9 (5)	C(27)	4761 (23)	11656 (13)	53 (10)	4.9 (8)
C(2)	1082 (19)	8543 (11)	-536 (8)	3.4 (6)	C(28)	3493 (22)	12033 (12)	402 (9)	4.5 (8)
C(3)	1722 (20)	9270 (11)	363 (8)	3.5 (6)	C(29)	2116 (20)	11789 (14)	467 (8)	4.1 (7)
C(4)	2336 (20)	9319 (11)	316 (8)	3.2 (6)	C(30)	2026 (22)	11146 (13)	103 (9)	4.3 (7)
C(5)	3071 (19)	10033 (11)	682 (8)	3.4 (6)	C(31)	4513 (18)	9941 (10)	3486 (7)	2.6 (5)
C(6)	3621 (21)	10070 (12)	1346 (9)	3.7 (7)	C(32)	6017 (23)	10123 (13)	3838 (10)	4.3 (8)
C(7)	4166 (21)	10835 (12)	1700 (9)	4.0 (7)	C(33)	6445 (23)	10579 (13)	4391 (10)	4.4 (8)
C(8)	4476 (21)	10677 (12)	2320 (9)	4.2 (7)	C(34)	5433 (24)	10869 (13)	4600 (9)	4.3 (8)
C(9)	4047 (19)	9820 (11)	2352 (8)	3.0 (6)	C(35)	3960 (26)	10683 (14)	4236 (10)	3.4 (8)
C(10)	4023 (20)	9446 (12)	2887 (8)	3.4 (7)	C(36)	3482 (22)	10213 (12)	3682 (9)	4.2 (7)
C(11)	3493 (18)	8652 (10)	2912 (7)	2.6 (5)	C(37)	1093 (21)	6102 (12)	2564 (8)	3.5 (7)
C(12)	3429 (20)	8246 (13)	3459 (8)	4.0 (6)	C(38)	153 (25)	6228 (14)	2646 (10)	5.1 (9)
C(13)	2793 (20)	7523 (11)	3287 (8)	3.5 (6)	C(39)	590 (26)	5588 (16)	2936 (11)	6.0 (9)
C(14)	2399 (20)	7435 (11)	2613 (8)	3.2 (6)	C(40)	175 (27)	4889 (15)	3122 (10)	5.4 (9)
C(15)	1620 (18)	6764 (12)	2249 (8)	3.3 (6)	C(41)	1420 (28)	4753 (16)	3064 (11)	6.2 (10)
C(16)	1187 (18)	6688 (11)	1607 (8)	3.2 (6)	C(42)	1917 (23)	5397 (14)	2781 (10)	4.8 (8)
C(17)	252 (21)	6013 (12)	1213 (9)	3.7 (7)	C(43)	-244 (19)	6943 (13)	594 (8)	3.7 (6)
C(18)	217 (20)	6185 (12)	595 (8)	3.5 (6)	C(44)	474 (22)	6579 (12)	918 (9)	4.3 (7)
C(19)	741 (18)	6947 (12)	595 (8)	2.9 (6)	C(45)	359 (23)	6308 (13)	1540 (9)	4.4 (8)
C(20)	664 (20)	7332 (11)	43 (8)	3.5 (6)	C(46)	-1852 (22)	6413 (13)	1797 (10)	4.5 (8)
N(21)	2076 (16)	8603 (9)	552 (7)	3.5 (5)	C(47)	-2559 (23)	6773 (15)	1482 (10)	5.4 (7)
N(22)	3540 (15)	9485 (9)	1759 (6)	3.2 (5)	C(48)	1740 (22)	7049 (12)	857 (9)	4.4 (8)
N(23)	2843 (13)	8116 (10)	2391 (6)	2.9 (4)	C(50)	5291 (21)	7634 (12)	1674 (9)	3.5 (6)
N(24)	1462 (15)	7216 (8)	1219 (6)	2.7 (5)					
C(25)	3269 (21)	10752 (11)	327 (8)	3.1 (6)					

Tableau 2. Distances de liaison (\AA)

Polyèdre de coordination			
In-C(50)	2.13 (1)	In-N(22)	2.21 (1)
In-N(21)	2.20 (1)	In-N(23)	2.20 (1)
In-N(24)	2.21 (1)	N(22)-N(24)	4.15 (2)
N(21)-N(23)	4.10 (2)		
Macrocycle			
N(21)-C(1)	1.41 (2)	N(23)-C(11)	1.40 (2)
C(1)-C(2)	1.46 (2)	C(11)-C(12)	1.46 (2)
C(2)-C(3)	1.32 (2)	C(12)-C(13)	1.31 (2)
C(3)-C(4)	1.44 (2)	C(13)-C(14)	1.46 (2)
C(4)-N(21)	1.36 (2)	C(14)-N(23)	1.37 (2)
C(4)-C(5)	1.44 (2)	C(14)-C(15)	1.40 (2)
C(5)-C(6)	1.41 (2)	C(15)-C(37)	1.52 (2)
C(5)-C(25)	1.49 (2)	C(15)-C(16)	1.37 (2)
C(6)-N(22)	1.38 (2)	C(16)-N(24)	1.36 (2)
C(6)-C(7)	1.46 (2)	C(16)-C(17)	1.48 (2)
C(7)-C(8)	1.37 (2)	C(17)-C(18)	1.38 (2)
C(8)-C(9)	1.47 (2)	C(18)-C(19)	1.46 (2)
C(9)-N(22)	1.36 (2)	C(19)-N(24)	1.39 (2)
C(9)-C(10)	1.40 (2)	C(19)-C(20)	1.40 (2)
C(10)-C(31)	1.50 (2)	C(20)-C(43)	1.51 (2)
C(10)-C(11)	1.40 (2)	C(20)-C(1)	1.37 (2)
Groupes phényle			
C(25)-C(26)	1.36 (2)	C(37)-C(38)	1.36 (2)
C(25)-C(30)	1.38 (2)	C(37)-C(42)	1.38 (2)
C(26)-C(27)	1.38 (2)	C(38)-C(39)	1.41 (2)
C(27)-C(28)	1.40 (2)	C(39)-C(40)	1.33 (3)
C(28)-C(29)	1.39 (2)	C(40)-C(41)	1.33 (4)
C(29)-C(30)	1.37 (2)	C(41)-C(42)	1.44 (4)
C(31)-C(36)	1.38 (2)	C(43)-C(48)	1.37 (3)
C(31)-C(32)	1.41 (2)	C(43)-C(44)	1.38 (3)
C(32)-C(33)	1.38 (2)	C(44)-C(45)	1.40 (2)
C(33)-C(34)	1.39 (2)	C(45)-C(46)	1.37 (2)
C(34)-C(35)	1.39 (2)	C(46)-C(47)	1.36 (2)
C(35)-C(36)	1.39 (2)	C(47)-C(48)	1.41 (3)

Crystallography (1974) ainsi que les coefficients de diffusion anormale de l'atome d'indium.

Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires et le facteur d'agitation thermique équivalent (B_{eq}) de chaque atome non hydrogène ainsi que leurs écarts-type.

Les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances et angles relevés dans cette structure. La Fig. 1, vue stéréoscopique de la molécule, donne la numérotation utilisée.

Discussion. Comme l'indique la figure, l'atome d'indium est pentacoordiné par les quatre atomes d'azote du macrocycle et le groupe CH_3 ; le polyèdre résultant est une pyramide à base carrée de symétrie très proche de C_{4v} .

Les distances indium-azote, statistiquement égales [2,205 (10) \AA], sont proches de celles relevées dans $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{In}]_2$ [2,23 (1) \AA] par Mertz, Schwarz, Eberwein, Weidlein, Hess & Hausen (1977).

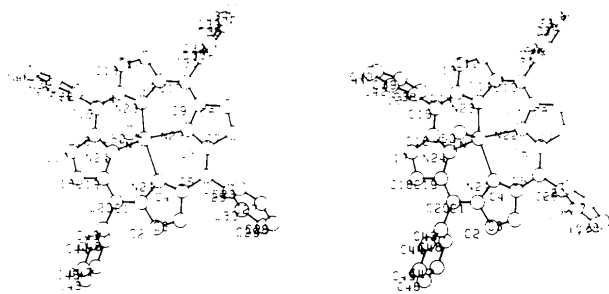


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 3. Angles de liaison (°)

C(50)-In-N(21)	109.4 (7)	C(50)-In-N(22)	108.6 (6)
C(50)-In-N(23)	113.0 (6)	C(50)-In-N(24)	111.7 (6)
N(23)-In-N(21)	137.6 (6)	N(22)-In-N(24)	139.7 (6)
N(21)-In-N(22)	83.1 (5)	N(23)-In-N(24)	81.6 (5)
N(22)-In-N(23)	82.7 (6)	N(24)-In-N(21)	83.8 (5)
C(20)-C(1)-N(21)	128 (1)	C(10)-C(11)-C(12)	127 (2)
C(20)-C(1)-C(2)	126 (1)	C(10)-C(11)-N(23)	125 (1)
N(21)-C(1)-C(2)	106 (2)	N(23)-C(11)-C(12)	107 (1)
C(1)-N(21)-C(4)	107 (1)	C(11)-N(23)-C(14)	106 (1)
C(1)-C(2)-C(3)	108 (1)	C(11)-C(12)-C(13)	110 (2)
C(2)-C(3)-C(4)	108 (1)	C(12)-C(13)-C(14)	107 (2)
N(21)-C(4)-C(5)	126 (1)	N(23)-C(14)-C(15)	126 (2)
N(21)-C(4)-C(3)	110 (1)	N(23)-C(14)-C(13)	110 (1)
C(3)-C(4)-C(5)	125 (2)	C(13)-C(14)-C(15)	124 (2)
C(4)-C(5)-C(25)	117 (2)	C(14)-C(15)-C(37)	119 (2)
C(6)-C(5)-C(25)	120 (2)	C(14)-C(15)-C(16)	125 (2)
C(4)-C(5)-C(6)	123 (2)	C(16)-C(15)-C(37)	117 (2)
N(22)-C(6)-C(5)	129 (2)	C(15)-C(16)-C(17)	124 (2)
N(22)-C(6)-C(7)	108 (2)	C(15)-C(16)-N(24)	128 (2)
C(5)-C(6)-C(7)	122 (2)	N(24)-C(16)-C(17)	108 (1)
C(6)-C(7)-C(8)	107 (2)	C(16)-C(17)-C(18)	107 (2)
C(7)-C(8)-C(9)	107 (2)	C(17)-C(18)-C(19)	108 (1)
N(22)-C(9)-C(8)	108 (2)	C(18)-C(19)-N(24)	108 (2)
N(22)-C(9)-C(10)	126 (2)	C(18)-C(19)-C(20)	124 (1)
C(8)-C(9)-C(10)	125 (2)	N(24)-C(19)-C(20)	128 (1)
C(9)-C(10)-C(11)	126 (2)	C(19)-C(20)-C(1)	124 (1)
C(9)-C(10)-C(31)	118 (2)	C(19)-C(20)-C(43)	120 (1)
C(11)-C(10)-C(31)	116 (2)	C(1)-C(20)-C(43)	116 (2)
C(6)-N(22)-C(9)	109 (1)	C(16)-N(24)-C(19)	110 (1)
C(25)-C(26)-C(27)	120 (2)	C(37)-C(38)-C(39)	117 (2)
C(26)-C(27)-C(28)	120 (2)	C(38)-C(39)-C(40)	122 (3)
C(27)-C(28)-C(29)	120 (2)	C(39)-C(40)-C(41)	123 (3)
C(28)-C(29)-C(30)	119 (2)	C(41)-C(42)-C(37)	120 (2)
C(29)-C(30)-C(25)	121 (2)	C(40)-C(41)-C(42)	117 (2)
C(30)-C(25)-C(26)	120 (2)	C(42)-C(37)-C(38)	121 (2)
C(31)-C(32)-C(33)	119 (2)	C(43)-C(44)-C(45)	119 (2)
C(32)-C(33)-C(34)	122 (2)	C(44)-C(45)-C(46)	118 (2)
C(33)-C(34)-C(35)	117 (2)	C(45)-C(46)-C(47)	123 (2)
C(34)-C(35)-C(36)	123 (2)	C(46)-C(47)-C(48)	119 (2)
C(35)-C(36)-C(31)	118 (2)	C(47)-C(48)-C(43)	118 (2)
C(36)-C(31)-C(32)	121 (2)	C(48)-C(43)-C(44)	123 (2)

Elles sont par contre inférieures à celles observées dans l'(acétylacétonato)(bipyridyl-2,2')dichloroindium [2,276 (4) et 2,299 (4) Å] où les atomes d'indium sont liés au métal par de pures liaisons de coordination (Contreras, Einstein & Tuck, 1974). La longueur de la liaison indium-carbone est de 2,132 (15) Å. Par comparaison, celles observées dans les dérivés éthylés de l'indium ont des valeurs comprises entre 2,08 (1) Å pour $[\text{In}(\text{CH}_3)_2(\text{OAc})]$ (Einstein, Gilbert & Tuck, 1973) et 2,226 (7) Å pour $[\text{In}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ (Hausen, Mertz, Weidlein & Schwarz, 1975). La longueur de cette liaison semble être sensible à l'effet inductif des autres substituants de l'indium puisqu'elle est égale à

2,179 (13) Å dans $[\text{In}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ (Hausen, Mertz, Veigel & Weidlein, 1974) et pourrait donc être une indication de l'effet électro-attracteur du substrat porphyrinique. La particularité la plus importante de cette structure est la position du métal par rapport au plan porphyrinique: celui-ci se trouve en effet à 0,78 (2) Å du plan parfait défini par les quatre atomes d'azote et à 0,92 (2) Å du plan moyen porphyrinique. Ces distances correspondent aux valeurs les plus grandes jamais observées en série métallo-porphyrinique pour une structure du type 4 : 1.

Le macrocycle est marqué par un très net effet de dôme qui affecte chaque groupe pyrrolique de manière différente: les angles formés par ceux-ci avec le plan défini par les quatre atomes d'azote sont compris entre 3,7 (9) et 8,2 (9)°. En corrélation, l'écart des atomes de carbone β des groupes pyrroliques au plan moyen porphyrinique est compris entre 0,15 (2) et 0,32 (2) Å; les groupes phényle reliés au macrocycle par des liaisons de longueur moyenne 1,52 Å forment avec celui-ci des angles compris entre 65 (1) et 86 (1)°.

Il n'existe pas de contacts intermoléculaires inférieurs à 3,44 (2) Å, aussi la cohésion du cristal est-elle assurée par des interactions du type van der Waals.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CONTRERAS, J. G., EINSTEIN, F. W. B. & TUCK, D. G. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 3793-3798.
- EINSTEIN, F. W. B., GILBERT, M. M. & TUCK, D. G. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 248-251.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GUILARD, R., COCOLIOS, P. & FOURNARI, P. (1977). *J. Organomet. Chem.* **129**, C11-C13.
- GUILARD, R., COCOLIOS, P., LECOMTE, C. & PROTAS, J. (1979). *J. Organomet. Chem.* **168**, C49-C51.
- HAUSEN, H. D., MERTZ, K., VEIGEL, E. & WEIDLEIN, J. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 156-164.
- HAUSEN, H. D., MERTZ, K., WEIDLEIN, J. & SCHWARZ, W. (1975). *J. Organomet. Chem.* **93**, 291-296.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72-95. Birmingham: Kynoch Press.
- MERTZ, K., SCHWARZ, W., EBERWEIN, B., WEIDLEIN, J., HESS, H. & HAUSEN, H. D. (1977). *Z. Anorg. Chem.* **429**, 99-104.
- TAKENAKA, A., SYAL, S. K., SASADA, Y., OMURA, T., OGOSHI, H. & YOSHIDA, Z. I. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 62-65.