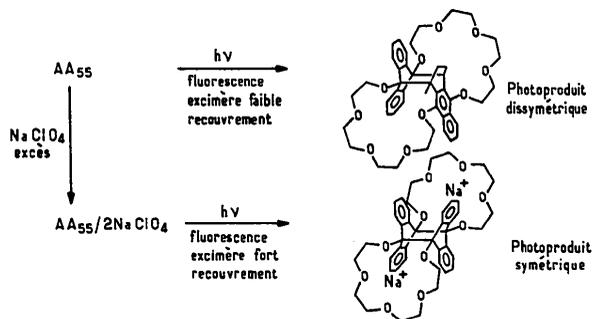




Le composé étudié ici, mais sous forme non complexée, dénommé AA55, présente dans le méthanol une fluorescence double de monomère et d'excimère (Birks, 1970) à recouvrement incomplet (Castellan, Desvergne & Bouas-Laurent 1979; Ferguson, Castellan, Desvergne & Bouas-Laurent, 1981) entre les deux noyaux aromatiques. Son irradiation dans l'ultraviolet conduit exclusivement à un photocycloisomère dissymétrique. L'addition du cation  $Na^+$  à la solution méthanolique, se traduit par la quasi disparition de la fluorescence 'monomère' et par un déplacement de la partie excimère vers les grandes longueurs d'onde (Fig. 1) résultant de la formation d'un excimère à fort recouvrement (Ferguson, Morita & Puza, 1976; Bouas-Laurent *et al.*, 1986). L'irradiation ultraviolette des solutions en présence d'un excès de  $NaClO_4$  conduit au photoproduit symétrique (schéma). Ce comportement a été attribué à la complexation de deux cations sodium par AA55, entraînant un rapprochement symétrique des noyaux aromatiques.



L'étude radiocristallographique permet de confirmer les hypothèses précédentes sur la complexation de deux cations sodium par une molécule de AA55 et de préciser l'orientation mutuelle des deux noyaux aromatiques dans le complexe. Comme il est vraisemblable que la rigidité de l'ensemble est maintenue en solution, les données structurales précisent la géométrie de l'association des deux noyaux aromatiques dans le stade ultime avant celui de l'excimère.

**Partie expérimentale.** Cristaux de forme octaédrique jaunes,  $0,2 \times 0,2 \times 0,2$  mm, obtenus à partir d'une solution acétone-méthanol-eau, 1/1/1 saturée en  $NaClO_4$ . Paramètres de maille à partir de 20 réflexions telles que  $9^\circ < \theta < 18^\circ$ . Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius;  $\lambda(Cu K\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$  avec monochromateur en graphite. 3418 réflexions mesurées dont 951 telles que  $I > 3\sigma(I)$ .  $h, k, l$  varient respectivement de 0 à 18/14/23.  $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,56 \text{ \AA}^{-1}$ . Pas de correction d'absorption. Pondération absolue  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,0001 F_o^2]$ ,  $R = 0,052$ ,  $wR = 0,062$ ,  $S = 2,0$ ;  $|\Delta\rho|_{\max} < 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,30$ , l'unité asymétrique contient une demi-molécule. La structure a été résolue par

méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Le traitement des données, l'affinement par moindres carrés (sur  $F$ ) et l'analyse des résultats à l'aide des programmes habituels du laboratoire (Marsau, 1972). Facteurs de diffusion issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, développement polynomial) sauf hydrogènes selon Stewart, Davidson & Simpson (1965). Les hydrogènes ont été placés en position théorique et affinés avec agitation thermique isotrope. Tous les autres atomes ont été affinés avec agitation thermique anisotrope. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** La molécule est centrosymétrique. Le recouvrement des anthracènes est quasi total en ce sens qu'à l'intérieur d'une même molécule trois atomes sur six de chaque cycle se trouvent situés à peu près à la verticale du centre des cycles de l'anthracène en vis-à-vis. Ceci apparaît clairement sur la Fig. 2. La distance entre les anthracènes est faible: 3,42 Å. Cette géométrie diffère de celle précédemment décrite pour des molécules semblables non complexées (Guinand, Marsau, Bous-Laurent, Castellan, Desvergne & Riffaud, 1986).

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43630: 24 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.

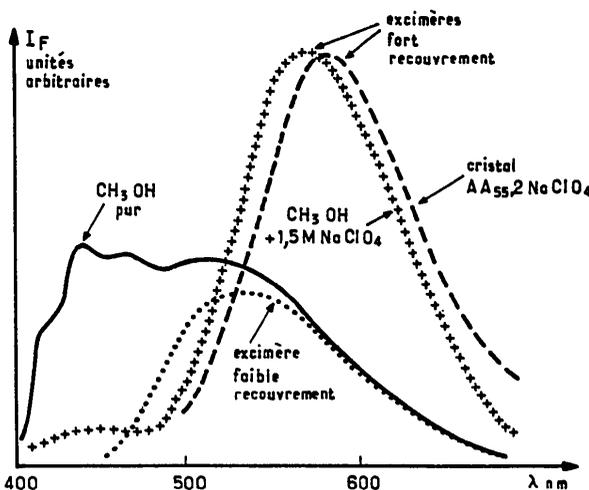


Fig. 1. Spectres d'émission de fluorescence de AA55 dans le méthanol ( $10^{-2}M$ ): (—) seul; (+++) en présence de  $NaClO_4$  (1,5 M); (---) des cristaux  $AA55/Na^+$ .

Tableau 1. Coordonnées en fraction de maille et coefficients d'agitation thermique  $B_{eq}$ 

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	0,3916 (5)	0,5350 (7)	0,0717 (5)	2,9 (5)
C(2)	0,3519 (6)	0,4648 (8)	0,0343 (5)	4,1 (6)
C(3)	0,3103 (6)	0,3851 (8)	0,0633 (6)	5,1 (7)
C(4)	0,2722 (6)	0,3194 (8)	0,0246 (5)	6,0 (8)
C(5)	0,2786 (7)	0,3226 (10)	-0,0439 (6)	7,0 (9)
C(6)	0,3188 (7)	0,3985 (8)	-0,0730 (6)	5,1 (7)
C(7)	0,3591 (5)	0,4731 (7)	-0,0345 (4)	2,8 (5)
C(8)	0,4021 (6)	0,5525 (8)	-0,0603 (5)	4,0 (6)
C(9)	0,4402 (6)	0,6225 (7)	-0,0220 (4)	2,7 (5)
C(10)	0,4884 (6)	0,6985 (8)	-0,0491 (5)	4,1 (6)
C(11)	0,5290 (6)	0,7677 (9)	-0,0096 (6)	5,7 (7)
C(12)	0,5237 (6)	0,7559 (9)	0,0563 (5)	5,2 (7)
C(13)	0,4794 (6)	0,6881 (8)	0,0848 (5)	4,2 (7)
C(14)	0,4376 (6)	0,6134 (7)	0,0473 (4)	2,7 (5)
O(30)	0,3881 (4)	0,5291 (5)	0,1395 (3)	4,0 (4)
C(31)	0,3207 (6)	0,5827 (9)	0,1676 (5)	4,4 (6)
C(32)	0,3109 (6)	0,5485 (7)	0,2367 (5)	4,0 (6)
O(33)	0,3823 (3)	0,5714 (4)	0,2698 (3)	3,6 (4)
C(34)	0,3732 (6)	0,5440 (8)	0,3378 (5)	4,2 (6)
C(55)	0,5423 (6)	0,4424 (8)	-0,3672 (5)	4,2 (6)
O(56)	0,4969 (5)	0,5230 (5)	-0,3376 (3)	4,2 (4)
C(57)	0,4165 (6)	0,5231 (8)	-0,3609 (5)	3,8 (6)
C(58)	0,3796 (6)	0,6113 (7)	-0,3249 (5)	3,9 (6)
O(59)	0,3739 (3)	0,5766 (4)	-0,2576 (3)	3,8 (4)
C(60)	0,3547 (6)	0,6607 (7)	-0,2157 (5)	4,2 (6)
C(61)	0,3368 (6)	0,6204 (8)	-0,1507 (5)	4,5 (7)
O(62)	0,4069 (4)	0,5646 (4)	-0,1281 (3)	3,0 (3)
Cl(70)	0,6084 (1)	0,7442 (2)	0,2555 (2)	3,7 (1)
O(71)	0,5624 (5)	0,6569 (5)	0,2368 (4)	7,3 (5)
O(72)	0,6612 (5)	0,7171 (6)	0,3064 (4)	8,0 (6)
O(73)	0,5554 (5)	0,8206 (6)	0,2775 (4)	6,7 (5)
O(74)	0,6534 (5)	0,7816 (7)	0,2018 (4)	9,0 (7)
Na(75)	0,4997 (3)	0,4933 (3)	0,2184 (2)	3,3 (2)

Les couronnes polyoxyéthyléniques se situent dans des plans orthogonaux au plan des anthracènes. Les atomes d'oxygène sont systématiquement situés à l'intérieur des enroulements type éther-couronnes qui forment un site complexant plan au centre duquel sont placés les ions  $\text{Na}^+$  (Fig. 2). Toutes les torsions autour des C—C sont en effet du type *gauche* alors que les torsions autour de C—O sont du type *anti* (Tableau 2). Cette situation est semblable à celle décrite par Arte, Feneau-Dupont, Declercq, Germain & Van Meerssche, (1979) pour le complexe Cu—éther-couronne C15—5. Les couronnes de AA55 sont en effet des homologues des couronnes C15—5 dans lesquelles l'emplacement d'un maillon  $\text{CH}_2$ — $\text{CH}_2$  est occupé par deux anthracènes écartés de 3,4 Å au lieu de 2,9 Å environ. Les distances  $\text{Na}^+$ —O impliquant les oxygènes de la chaîne polyoxyéthylénique valent en moyenne 2,50 (2) Å (2,47—2,56 Å) et sont donc légèrement supérieures à la somme des rayons ioniques et de van der Waals (0,95 + 1,40 Å) (Tableau 2). On peut rapprocher ces résultats de ceux publiés par Owen (1983) (moyenne 2,50 Å, valeurs extrêmes 2,45—2,72 Å) et Owen (1984) (moyenne 2,55 Å, valeurs extrêmes, 2,41—2,99 Å).

Au sein du cristal chaque anion  $\text{ClO}_4^-$  est lié à deux cations  $\text{Na}^+$  complexés par deux macrocycles différents. En effet, si l'oxygène O(71) est distant de 2,436 (9) Å de l'ion  $\text{Na}^+$ (75), l'oxygène O(73) est distant de 2,465 (9) Å de l'ion  $\text{Na}^+$  complexé par la

molécule déduite par la symétrie  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ . Ainsi chaque  $\text{Na}^+$  se situe au centre d'une cavité formée par un pentagone d'oxygènes appartenant aux séquences polyoxyéthyléniques et deux oxygènes d'ions  $\text{ClO}_4^-$  (Tableau 2) situés au-dessus et au-dessous de ce plan. Les liaisons  $\text{ClO}_4^- \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{ClO}_4^-$  assurent l'enchaînement dans la direction *b* du cristal. L'ion  $\text{ClO}_4^-$  est très régulier [108,6—110,6 (8)°], les distances Cl—O [1,44—1,42 (1) Å] étant légèrement supérieures à celles indiquées par Maverick, Grossbacher & Trueblood (1979), dans le complexe monopyrido C18—6 perchlorate de *tert*-butylammonium.

Les noyaux anthracéniques réalisent des empilements infinis dans la direction *a*. Une vue stéréoscopique est donnée à la Fig. 3.

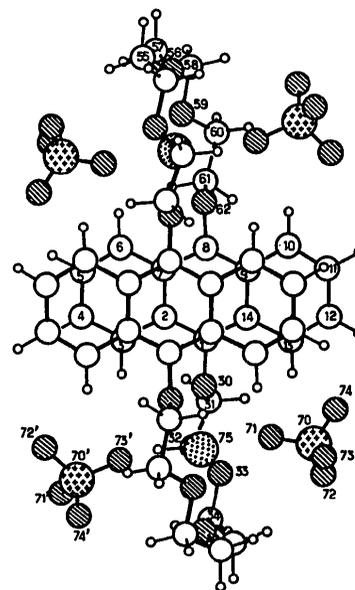
Fig. 2. Projection de AA55/ $\text{Na}^+$  perpendiculairement au plan moyen des noyaux anthracéniques [programme SNOOPI (Davies, 1983)]. Les atomes 7X' sont ceux du  $\text{ClO}_4^-$  de la molécule  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .

Tableau 2. Quelques distances (Å), angles (°) et angles de torsion (°) caractéristiques de la molécule

Na(75)—O(30)	2,531 (8)	Na(75)—O(62)	2,559 (7)
Na(75)—O(33)	2,468 (7)	Na(75)—O(71)	2,436 (9)
Na(75)—O(56)	2,480 (8)	Na(75)—O(73')	2,465 (9)
Na(75)—O(59)	2,455 (7)		
Na(75)—O(71)—Cl(70)	169,9 (5)	Na(75)—O(73')—Cl(70')	154,8 (5)
C(1)—O(30)—C(31)—C(32)	165,1	C(57)—C(58)—O(59)—C(60)	168,4
O(30)—C(31)—C(32)—O(33)	59,6	C(58)—O(59)—C(60)—C(61)	171,0
C(31)—C(32)—O(33)—C(34)	177,1	O(59)—C(60)—C(61)—O(62)	58,5
C(55)—O(56)—C(57)—C(58)	180,1	C(60)—C(61)—O(62)—C(8)	161,9
O(56)—C(57)—C(58)—O(59)	70,7		

Code de symétrie: (i)  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .

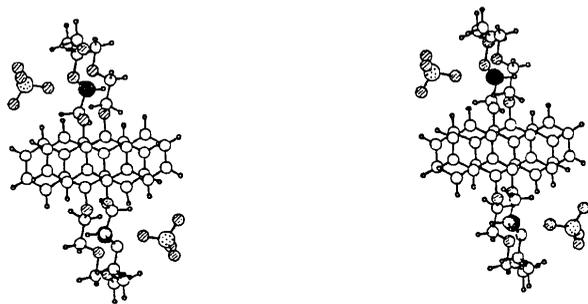


Fig. 3. Vue stéréoscopique de AA55/Na<sup>+</sup> [programme SNOOPI (Davies, 1983)].

Dans le cristal, les noyaux anthracéniques sont donc parallèles, ils forment des paires 'sandwich faiblement décalé' avec un écart interplanaire correspondant à la distance de van der Waals ( $\approx 3,4$  Å). A température ambiante, le cristal émet une fluorescence dont le spectre est une bande large, non structurée, avec maximum situé à 580 nm. Cette émission correspond à un excimère décalé à fort recouvrement (Ferguson *et al.*, 1976; Bouas-Laurent *et al.*, 1986). La géométrie quasi sandwich observée dans les cristaux AA55.2NaClO<sub>4</sub> est sans doute la situation ultime avant le rapprochement des cycles aromatiques pour conduire à l'excimère.

*Acta Cryst.* (1987). C43, 860–863

## Références

- ARTE, E., FENEAU-DUPONT, J., DECLERCQ, J.-P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1215–1217.
- BIRKS, J. B. (1970). *Photophysics of Aromatic Molecules*, pp. 301–371. New York: Wiley-Interscience.
- BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DANAY, M., DESVERGNE, J. P., GUINAND, G., MARSAU, P. & RIFFAUD, M. H. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* 108, 315–317.
- CASTELLAN, A., DESVERGNE, J. P. & BOUAS-LAURENT, H. (1979). *Nouv. J. Chim.* 3, 231–237.
- DAVIES, K. (1983). Communication privée.
- FERGUSON, J., CASTELLAN, A., DESVERGNE, J. P. & BOUAS-LAURENT, H. (1981). *Chem. Phys. Lett.* 78, 446–450.
- FERGUSON, J., MORITA, M. & PUZA, M. (1976). *Chem. Phys. Lett.* 42, 288–292.
- GUINAND, G., MARSAU, P., BOUAS-LAURENT, H., CASTELLAN, A., DESVERGNE, J. P. & RIFFAUD, M. H. (1986). *Acta Cryst.* C42, 835–838.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MARSAU, P. (1972). Thèse, Univ. de Bordeaux I.
- MAVERICK, E., GROSSENBACHER, L. & TRUEBLOOD, K. N. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2232–2237.
- OWEN, J. D. (1983). *Acta Cryst.* C39, 861–863.
- OWEN, J. D. (1984). *Acta Cryst.* C40, 951–955.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

## Structure of a Mononuclear Ruthenium(II) Complex Containing Carboxylato and Trimethylphosphine Ligands and an Aqua Ligand

BY MICHEL O. ALBERS, DAVID C. LILES AND ERIC SINGLETON\*

National Chemical Research Laboratory, Council for Scientific and Industrial Research, PO Box 395, Pretoria 0001, Republic of South Africa

(Received 30 June 1986; accepted 10 December 1986)

**Abstract.** Aquabis(trifluoroacetato)tris(trimethylphosphine)ruthenium(II), [Ru(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>P)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)],  $M_r = 573.35$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 15.849$  (7),  $b = 8.760$  (4),  $c = 17.398$  (3) Å,  $\beta = 90.21$  (2)°,  $U = 2415.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.58$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.81$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1160$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.0452$  for 2594 unique reflections with  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ . The octahedral complex is mononuclear with three trimethylphosphine ligands in a facial configuration. The coordination sphere of the Ru atom is completed by two monodentate trifluoro-

acetato ligands and an aqua ligand. The non-coordinated O atoms of the two trifluoroacetato ligands are both strongly hydrogen bonded to the aqua ligand, with O(carboxylate)···O(aqua) distances of 2.644 (8) and 2.638 (8) Å.

**Introduction.** Transition-metal carboxylate complexes possess some unusual properties which make them particularly interesting from the point of view of both inorganic synthesis and catalysis (Mehrotra & Bohra, 1983). As part of a study concerned with the synthesis, reactivity and the catalytic properties of carboxylate complexes of ruthenium (Albers, Liles, Singleton &

\* To whom all correspondence should be addressed.