

## Structure de $\text{Ti}_6(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{O}^i\text{Pr})_8\text{O}_4$

PAR I. LAAZIZ, A. LARBOT, C. GUIZARD, J. DURAND ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS),  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale,  
34075 Montpellier CEDEX 02, France

ET J. JOFFRE

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Cinétique Chimique Appliquées (URA 418 du CNRS),  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale,  
34075 Montpellier CEDEX 02, France

(Reçu le 9 octobre 1989, accepté le 28 février 1990)

**Abstract.** Octakis( $\mu$ -acetato- $O, O'$ )-bis( $\mu$ -isopropoxy)-hexakis(isopropoxy)-di- $\mu_3$ -oxo-di- $\mu$ -oxo-hexatitanium,  $[\text{Ti}_6(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{O}^i\text{Pr})_8\text{O}_4]$ ,  $M_r = 1296.4$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.361(3)$ ,  $b = 11.852(4)$ ,  $c = 15.791(5)$  Å,  $\alpha = 108.54(3)$ ,  $\beta = 96.54(3)$ ,  $\gamma = 106.07(3)^\circ$ ,  $V = 1556(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m = 1.32 \pm 0.02$ ,  $D_x = 1.38$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.798$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 676$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.059$  for 2114 independent reflections. This structure can be described as a hexamer in which Ti atoms, in an octahedral environment, are bridged with the O atoms of oxo, propyl and acetyl groups.

**Introduction.** L'hydrolyse, par réaction d'estérification d'alkoxydes de titane, permet par condensation, l'obtention, d'un réseau à base d'oxyde. Il se forme une phase cristalline ou un gel respectivement pour les faibles ou les forts taux d'hydrolyse. Une étude similaire a été menée par Doeuff (1988) dans des conditions d'hydrolyse différentes. Les résultats du présent travail ont pour but une meilleure compréhension des phénomènes permettant la modification du précurseur alkoxyde lors de la réaction d'estérification.

**Partie expérimentale.** La solution mère est préparée à partir de l'isopropoxyde de titane (2,6 molaire) dans son alcool homologue, l'isopropanol, et de l'acide acétique.

Des cristaux ayant la forme de petites aiguilles fines sont obtenus en quelques jours à température ambiante. L'analyse élémentaire donne comme formule:  $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_{28}\text{Ti}_6$  ( $M_r = 1296,4$ ) à partir des résultats suivants; % calculés Ti = 22,17; C = 37,06; H = 6,22; O = 34,55; % expérimentaux Ti = 21,35; C = 36,62; H = 6,12; O = 35,91.

Système cristallin de la maille déterminé par enregistrement en chambre de Weissenberg.

0108-2701/90/122332-03\$03.00

Indexation des taches de diffraction conduisant au système triclinique. Densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 298 K. Axe d'allongement  $a$ . Dimensions du cristal  $0,3 \times 0,05 \times 0,05$  mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Mesures d'intensité effectuées avec balayage  $\omega$ - $\theta$ ;  $\theta < 30^\circ$ ; largeur de balayage  $1,20^\circ$ ;  $0 \leq h \leq 9$ ;  $-11 \leq k \leq 11$ ;  $-15 \leq l \leq 15$ ; trois réflexions contrôle (007;  $3\bar{5}1$ ; 005) mesurées toutes les heures; pas de variation d'intensité supérieure à 0,3%; 3131 réflexions mesurées; 2114 réflexions indépendantes conservées.  $12\sigma(F) \leq F$ . Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Positions des atomes de carbone et d'oxygène déterminées à l'aide des cartes de densités électroniques tridimensionnelles.  $\sum w(F_o - |F_c|)^2$  minimisé par la méthode des moindres carrés à matrice totale. Affinement isotrope jusqu'à  $R = 11,49$ . Cycles finals d'affinement anisotrope; schéma de pondération selon  $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,000096(F)^2]$  résidu final maximum en différence de Fourier =  $0,43$  e Å<sup>-3</sup>;  $R = 0,059$ ;  $wR = 0,059$ . Facteurs de diffusion atomiques à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 99–101); calculateur IBM 3083; programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976).

**Discussion.** Le Tableau 1 rassemble les valeurs des positions atomiques et des facteurs d'agitations thermiques.\* Le Tableau 2 donne les distances et angles interatomiques, La Fig. 1 représente le motif de base sur le plan  $yOz$ , parallèlement à l'axe  $a$ . La Fig. 2 représente plusieurs motifs appartenant à des mailles voisines.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53102: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres de position atomique et facteurs d'agitation thermique  $U_{eq}$  des atomes de titane et d'oxygène ( $\times 10^3$ ) et des atomes de carbone ( $\times 10^2$ ); les écarts types sont entre parenthèses

	x	y	z	$U$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ti1	2138 (2)	2025 (2)	5842 (1)	49 (1)
Ti2	290 (2)	-650 (2)	6226 (1)	48 (1)
Ti3	2615 (2)	1450 (2)	7935 (1)	59 (1)
O1	1719 (6)	1013 (5)	6558 (4)	48 (3)
O2	270 (6)	1204 (5)	4951 (4)	46 (3)
O3	1722 (8)	3347 (6)	6495 (5)	64 (3)
O4	4420 (7)	2816 (6)	6481 (5)	60 (3)
O5	2931 (7)	660 (7)	5021 (5)	54 (3)
O6	2934 (8)	3007 (7)	4994 (5)	65 (3)
O7	1108 (9)	2256 (7)	3718 (5)	63 (3)
O8	1429 (7)	-74 (6)	3627 (5)	58 (3)
O9	8040 (8)	1392 (6)	3800 (5)	58 (3)
O10	9142 (7)	81 (6)	2356 (4)	54 (3)
O11	3531 (9)	1518 (7)	9000 (5)	79 (4)
O12	1721 (9)	2592 (7)	8382 (5)	83 (4)
O13	3802 (8)	181 (8)	7320 (5)	63 (3)
O14	4492 (9)	2770 (7)	7863 (5)	74 (4)
C1	237 (1)	306 (1)	425 (1)	6 (1)
C2	323 (1)	410 (1)	394 (1)	8 (1)
C3	755 (1)	10 (1)	577 (1)	6 (1)
C4	694 (1)	116 (1)	610 (1)	8 (1)
C5	504 (1)	315 (1)	730 (1)	5 (1)
C6	664 (1)	414 (1)	762 (1)	8 (1)
C7	666 (1)	86 (1)	329 (1)	5 (1)
C8	561 (1)	166 (1)	357 (1)	8 (1)
C9	148 (2)	450 (1)	669 (1)	15 (1)
C10	731 (3)	449 (1)	268 (2)	17 (1)
C11	28 (2)	450 (2)	604 (1)	16 (1)
C12	467 (2)	139 (2)	960 (1)	14 (1)
C13	450 (2)	191 (2)	55 (1)	16 (1)
C14	620 (2)	183 (2)	943 (1)	15 (1)
C15	152 (3)	345 (2)	911 (2)	25 (2)
C16	249 (4)	437 (2)	969 (2)	30 (2)
C17	992 (4)	339 (3)	897 (2)	31 (2)
C18	969 (1)	50 (1)	165 (1)	9 (1)
C19	919 (2)	161 (1)	163 (1)	13 (1)
C20	131 (2)	59 (2)	167 (1)	17 (1)

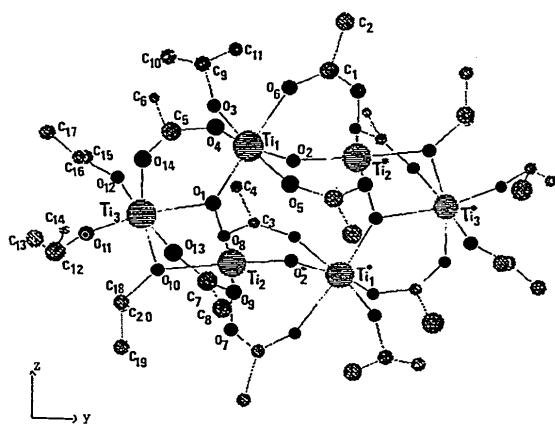


Fig. 1. Projection du motif de base sur  $y_0z$  parallèlement à  $a$ .

La structure peut être décrite comme un hexamère de titane dans lequel tous les atomes de titane sont hexacoordinés. Elle est constituée de deux motifs de trois octaèdres se correspondant par le centre de symétrie, ce qui nous a permis de résoudre la structure sur la moitié de la maille. Ces trois octaèdres ont un sommet commun et deux d'entre eux ont une arête commune.

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles interatomiques ( $^\circ$ ); les écarts types sont entre parenthèses

Environnement du titane			
Ti1—O1	1,890 (6)	Ti3—O1	2,080 (6)
Ti1—O2	1,900 (6)	Ti3—O10	1,963 (7)
Ti1—O3	1,753 (7)	Ti3—O11	1,766 (8)
Ti1—O4	2,064 (7)	Ti3—O12	1,785 (7)
Ti1—O5	2,097 (7)	Ti3—O13	2,164 (8)
Ti1—O6	2,107 (8)	Ti3—O14	2,046 (8)
$163,7 (3) \leq \text{O—Ti1—O}(trans) \leq 170,5 (3)$		$163,4 (3) \leq \text{O—Ti3—O}(trans) \leq 174,3 (3)$	
$80,5 (3) \leq \text{O—Ti1—O}(cis) < 100,3 (3)$		$77,6 (2) \leq \text{O—Ti3—O}(cis) \leq 98,6 (3)$	
Ti2—O1	1,916 (6)		
Ti2—O2	1,724 (6)		
Ti2—O7	2,024 (8)		
Ti2—O8	2,025 (7)		
Ti2—O9	1,993 (7)		
Ti2—O10	2,079 (6)		
$163,0 (3) \leq \text{O—Ti2—O}(trans) \leq 176,4 (3)$			
$78,6 (3) \leq \text{O—Ti2—O}(cis) \leq 104,9 (3)$			
Groupements acétate			
C1—O6	1,26 (1)	C5—O4	1,24 (2)
C1—O7	1,28 (1)	C5—O14	1,22 (1)
C3—O5	1,23 (1)	C7—O9	1,30 (1)
C3—O8	1,28 (1)	C7—O13	1,22 (1)
O6—C1—O7	123 (1)	O4—C5—O14	126 (1)
O5—C3—O8	125 (1)	O9—C7—O13	125 (1)
Groupements isopropoxyde			
C9—C10	1,39 (2)	C12—C13	1,47 (2)
C9—O3	1,39 (1)	C12—O11	1,42 (2)
C9—C11	1,43 (3)	C12—C14	1,47 (2)
C15—C16	1,22 (3)	C18—C19	1,52 (3)
C15—O12	1,34 (2)	C18—O10	1,45 (3)
C15—C17	1,47 (4)	C18—C20	1,49 (4)
O3—C9—C10	113 (1)	O11—C12—C13	109 (1)
C10—C9—C11	129 (1)	C13—C12—C14	117 (1)
O3—C9—C11	114 (1)	O11—C12—C14	113 (1)
O12—C15—C16	128 (2)	O10—C18—C19	110 (2)
C16—C15—C17	120 (2)	C19—C18—C20	119 (2)
O12—C15—C17	110 (1)	O10—C18—C20	112 (2)

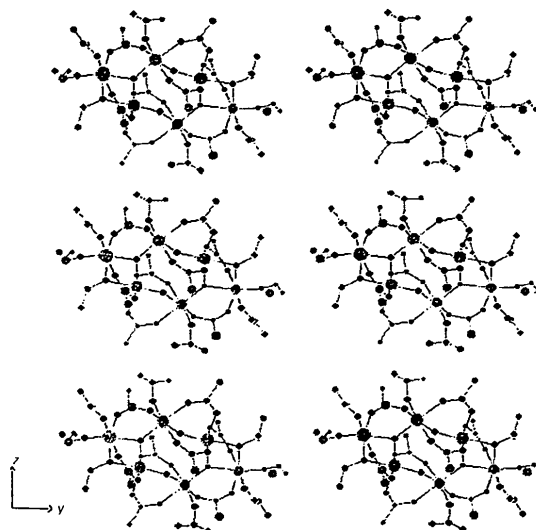


Fig. 2. Représentation de la structure comprenant six motifs adjacents selon la direction  $[010]$  et  $[001]$ .

La liaison entre les deux motifs est réalisée par l'intermédiaire d'un pont oxo ( $\mu^2\text{-O}$ ): ( $\text{O}_2$ ) et de deux ponts acétate ( $\mu^2\text{-OAc}$ ): ( $\text{O}_6\text{—C1—O7}$ ) et

(O5—C3—O8). Dans ces octaèdres, les distances Ti—O varie de 1,724 (6) à 2,164 (8) Å, les angles O—Ti—O (*trans*) sont compris entre 163,0 (3) et 176,4 (3)° et les angles O—Ti—O (*cis*) entre 77,6 (2) et 104,9 (3)°. Ces valeurs indiquent une certaine distorsion des octaèdres.

Les trois atomes de titane indépendants sont différenciés par la nature des groupements environnants: tous les atomes de titane sont liés à un oxygène  $\mu_3$ -oxo et leur coordinance est complétée de la façon suivante: pour Ti1, trois atomes d'oxygène d'un groupement acétate pontant, un atome d'oxygène d'un groupe isopropoxyde terminal, un atome d'oxygène  $\mu_2$ -oxo pontant; pour Ti2, trois atomes d'oxygène d'acétate pontant, un atome d'oxygène d'un groupe isopropoxyde pontant, un atome

d'oxygène  $\mu_2$ -oxo pontant; pour Ti3 deux atomes d'oxygène d'un groupement acétate pontant, deux atomes d'oxygène de groupes isopropoxyde terminaux et un atome d'oxygène d'un groupe isopropoxyde pontant.

Cette structure est renforcée par l'existence de ponts acétate reliant entre eux les six atomes de titane. Les motifs d'hexamère sont indépendants les uns des autres.

#### Références

- DOEUFF, S. (1988). Thèse de Doctorat, Univ. Paris VI, France.  
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 2334–2337

### Structure of (Nonacarbonyl-1 $\kappa^4$ C,2 $\kappa^3$ C,3 $\kappa^2$ C)- $\mu$ -(hydrido-2:3 $\kappa^2$ H)- $\mu$ -(methoxymethylidene-2:3 $\kappa^2$ C)-(triphenylphosphine-3 $\kappa$ P)-triangulo-triruthenium(3 Ru—Ru)

BY JOHN EVANS,\* PHILIP M. STROUD AND MICHAEL WEBSTER

*Department of Chemistry, The University, Southampton, SO9 5NH, England*

(Received 19 January 1990; accepted 3 April 1990)

**Abstract.** [Ru<sub>3</sub>H(CO)<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O){(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P}],  $M_r$  = 861.5, monoclinic,  $C2/c$ ,  $a$  = 21.793 (3),  $b$  = 15.945 (2),  $c$  = 18.648 (4) Å,  $\beta$  = 99.45 (2)°,  $V$  = 6392.0 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $D_x$  = 1.790 g cm<sup>-3</sup>,  $D_m$  = 1.78 (1) g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 14.4 cm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  = 3360, room temperature,  $R$  = 0.035 for 3780 unique observed reflections [ $F > 3\sigma(F)$ ]. The three Ru—Ru distances are very similar (av. 2.833 Å) with the hydride and COMe groups bridging a common Ru—Ru distance. One of the Ru atoms involved in the bridge is coordinated by the Ph<sub>3</sub>P ligand [P—Ru 2.320 (1) Å] which occupies an equatorial site with respect to the Ru<sub>3</sub> triangle. The solution <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>31</sup>P NMR data are discussed.

**Introduction.** In the course of the synthesis of a series of ruthenium–rhodium heteronuclear clusters, two minor by-products were identified in the synthesis of [Ru<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -COMe){Rh(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>}] from the reaction of K[H<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -COMe)] and [Rh(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (Evans, Stroud & Webster, 1989). These were [Ru<sub>3</sub>H(CO)<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -COMe)] (I)

and [Ru<sub>3</sub>H(CO)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -COMe)]. The variable temperature <sup>1</sup>H NMR spectra of (I) showed the existence of two isomers. A crystal structure determination of (I) was undertaken both to identify the likely major isomer of (I) and also to investigate the structural distortions that the substitution of PPh<sub>3</sub> into [Ru<sub>3</sub>H(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -COMe)] (II) (Johnson, Lewis, Orpen, Raithby & Süß, 1979) might induce into the cluster cage and the methoxymethylidene bridging ligand.

**Experimental.** The title compound was isolated as a minor product (5%) of the reaction between equimolar amounts of K[H<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -COMe)] and [Rh(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] in methanol. The compound was purified by column chromatography [silica, 4:1 *v/v* petroleum ether (313–333 K)–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (Stroud, 1989). Calc. for C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>PRu<sub>3</sub>: C 40.4, H 2.2. Found: C 40.4, H 2.1%. FAB mass spectrum showed  $M^+$  and loss of eight CO groups.

Air-stable yellow plate-like crystals were obtained from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–hexane solution and mounted in thin-wall glass capillaries. Preliminary photographic X-ray examination established the crystal system and

\* Author to whom correspondence should be addressed.