

## Structure de l'Hexafluorophosphate du (Acétonitrile)[1,2-bis(diphénylphosphino)éthane]( $\eta^5$ -pentaméthylcyclopentadiényl)fer(II)

PAR J. RUIZ ET D. ASTRUC

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 CNRS, Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

ET J. P. BIDEAU ET M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, URA 144 du CNRS, Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 6 février 1990, accepté le 21 mai 1990)

**Abstract.**  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$ ,  $M_r = 775.5$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.108$  (4),  $b = 29.908$  (7),  $c = 11.987$  (2) Å,  $\beta = 112.14$  (2)°,  $V = 3688.9$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.397$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54182$  Å, graphite monochromator,  $\mu = 28.1$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1608$ ,  $R = 0.043$  for the 3207 observed reflections. The title compound is probably one of the most crowded complexes of the Fe<sup>II</sup>-cyclopentadienyl system. This results in a few deformations, mainly for the pentamethylcyclopentadienyl ring.

**Introduction.** Ce travail fait partie d'un programme de synthèse de complexes du fer contenant des ligands stériquement encombrants, de telle sorte que la stabilisation de petites molécules organiques ou d'ions soit réalisée (Catheline & Astruc, 1984; Guerchais & Astruc, 1985; Morrow, Catheline, Desbois, Manriquez, Ruiz & Astruc, 1987; Lapinte, Catheline & Astruc, 1984). Dans ce contexte il était essentiel de déterminer les caractéristiques géométriques de la coordination du fer avec simultanément le ligand encombrant pentaméthylcyclopentadiényl ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), le diphényldiphosphinoéthane (dppe) et l'acétonitrile.

**Partie expérimentale.** Le composé étudié a été synthétisé par photolyse du complexe organométallique  $\text{Fe}[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3]^+ \cdot \text{PF}_6^-$  dans l'acétonitrile avec un équivalent de dppe.

Des cristaux ont été obtenus par refroidissement lent de la solution dans l'acétonitrile à 233 K; dimensions du cristal: 0,2 × 0,3 × 0,7 mm; 25 réflexions avec  $\theta$  compris entre 20 et 32° ont été utilisées pour le réglage du cristal; largeur de balayage  $\Delta\omega = (2,0 + 0,15\text{tg}\theta)^\circ$  pour  $\sin\theta/\lambda < 0,56$  Å<sup>-1</sup> ( $h \leq 12$ ,  $k \leq 33$ ,  $l \leq 13$ ) avec un balayage  $\omega - 2\theta$ ; correction d'absorption grâce au logiciel *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982); facteurs de transmission minimum et maximum de 0,87 et 0,99; pars de décroissance des

intensités de référence  $22\bar{5}$ ,  $2\bar{1}0_3$  et  $2,10_3$ ; 5624 réflexions ont été mesurées grâce à un diffractomètre Nonius CAD-4, équipé d'un monochromateur au graphite. 3127 réflexions indépendantes avec  $I \geq 2,5\sigma(I)$  ont été obtenues; la structure a été résolue grâce au programme *MITHRIL* (Gilmore, 1984); les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés (matrice complète) grâce au programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976) avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes C, N, F, P et Fe. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique et suivent les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés. Le schéma de pondération est le suivant:  $w^{-1} = a/\sigma(F)^2 + bF^2$  où  $a = 0,1282$  et  $b = 0,0268$ .

Les facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV) pour les atomes non-hydrogène; Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les hydrogènes;  $R = 0,043$ ,  $wR = 0,053$ ,  $S = 1,13$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,05$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,3$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0,4$  e Å<sup>-3</sup>. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur Bull Mini 6/92.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.\* Les longueurs et angles de liaisons, sauf ceux des liaisons C—C et des angles C—C—C des cycles phényles, sont rassemblés dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente le complexe.

Les distances Fe(1)—P(2) et Fe(1)—P(3) de 2,218 et 2,238 Å sont proches de celles observées dans deux structures récentes: les fluorophosphates de cyclopentadiényl diphényldiphosphinoéthane, acétonitrile et

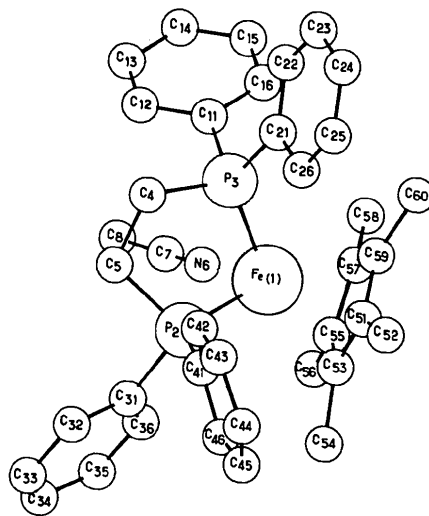
\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53246: 23 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et coefficients d'agitation thermique équivalents  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{eq}$ = trace de la matrice $U_{ij}$			
	x	y	z	$U_{eq}$
Fe(1)	3982 (1)	1148 (1)	6976 (1)	41 (1)
P(2)	2356 (1)	1361 (1)	7501 (1)	43 (1)
P(3)	3166 (1)	1621 (1)	5426 (1)	42 (1)
C(4)	1032 (5)	1549 (2)	6123 (4)	51 (5)
C(5)	1572 (5)	1829 (2)	5342 (4)	49 (5)
N(6)	2892 (4)	701 (1)	5957 (3)	46 (4)
C(7)	2277 (5)	434 (2)	5329 (4)	48 (5)
C(8)	1475 (6)	99 (2)	4499 (6)	74 (7)
C(11)	2858 (5)	1347 (1)	3974 (4)	44 (5)
C(12)	1613 (5)	1200 (2)	3243 (4)	52 (5)
C(13)	1432 (6)	961 (2)	2209 (5)	59 (6)
C(14)	2453 (6)	859 (2)	1880 (5)	66 (7)
C(15)	3689 (6)	1003 (2)	2593 (5)	68 (7)
C(16)	3890 (5)	1245 (2)	3632 (5)	55 (6)
C(21)	3915 (5)	2156 (2)	5322 (4)	49 (5)
C(22)	4033 (6)	2315 (2)	4297 (5)	65 (6)
C(23)	4530 (7)	2740 (2)	4280 (6)	81 (8)
C(24)	4899 (6)	3008 (2)	5279 (6)	80 (8)
C(25)	4752 (7)	2861 (2)	6284 (6)	88 (9)
C(26)	4276 (6)	2430 (2)	6327 (5)	68 (7)
C(31)	1443 (5)	936 (2)	7997 (4)	47 (5)
C(32)	367 (6)	1068 (2)	8211 (5)	69 (7)
C(33)	-364 (6)	750 (2)	8549 (5)	82 (8)
C(34)	-26 (6)	309 (2)	8633 (5)	70 (7)
C(35)	1072 (7)	180 (2)	8440 (5)	75 (7)
C(36)	1800 (6)	492 (2)	8109 (4)	59 (6)
C(41)	2573 (5)	1800 (2)	8612 (5)	59 (6)
C(42)	2420 (7)	2251 (2)	8298 (6)	92 (9)
C(43)	2684 (10)	2586 (2)	9171 (9)	129 (14)
C(44)	3140 (9)	2458 (3)	10385 (7)	115 (12)
C(45)	3251 (9)	2020 (3)	10687 (7)	102 (11)
C(46)	2963 (6)	1695 (2)	9821 (5)	72 (7)
C(51)	5689 (5)	1376 (2)	8389 (5)	58 (6)
C(52)	5993 (6)	1793 (2)	9141 (6)	80 (8)
C(53)	5288 (5)	955 (2)	8712 (5)	59 (6)
C(54)	5092 (7)	857 (2)	9874 (5)	82 (8)
C(55)	5304 (5)	635 (2)	7879 (5)	58 (6)
C(56)	5093 (7)	141 (2)	7946 (7)	87 (9)
C(57)	5701 (5)	846 (2)	6999 (5)	64 (6)
C(58)	5963 (6)	605 (2)	6016 (6)	89 (9)
C(59)	5962 (5)	1300 (2)	7330 (7)	57 (6)
C(60)	6630 (6)	1616 (2)	6779 (6)	77 (8)
P(70)	7859 (1)	1064 (1)	3270 (2)	71 (2)
F(71)	8738 (3)	1489 (1)	3417 (4)	95 (4)
F(72)	9125 (4)	786 (1)	3998 (5)	119 (6)
F(73)	6612 (4)	1336 (2)	2527 (4)	113 (6)
F(74)	7010 (5)	645 (2)	3109 (6)	175 (10)
F(75)	7675 (5)	1201 (2)	4460 (5)	158 (8)
F(76)	8095 (5)	954 (2)	2064 (4)	153 (8)

Tableau 2. Longueurs ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons et leurs écart-types entre parenthèses

Fe(1)—P(2)	2,219 (2)	C(51)—C(53)	1,438 (8)
Fe(1)—P(3)	2,237 (1)	C(55)—C(55)	1,389 (8)
Fe(1)—N(6)	1,906 (4)	C(53)—C(57)	1,435 (8)
Fe(1)—C(51)	2,123 (6)	C(57)—C(59)	1,414 (8)
Fe(1)—C(53)	2,119 (5)	C(51)—C(52)	1,499 (8)
Fe(1)—C(55)	2,118 (6)	C(51)—C(59)	1,430 (8)
Fe(1)—C(57)	2,103 (6)	C(53)—C(54)	1,517 (8)
Fe(1)—C(59)	2,125 (6)	C(55)—C(56)	1,503 (8)
N(6)—C(7)	1,133 (7)	C(57)—C(58)	1,500 (9)
C(7)—C(8)	1,455 (8)	C(59)—C(60)	1,500 (9)
P(2)—C(4)	1,838 (5)		
P(3)—C(5)	1,845 (6)	P(70)—F(71)	1,572 (4)
P(3)—C(11)	1,835 (5)	P(70)—F(72)	1,584 (5)
P(3)—C(21)	1,830 (5)	P(70)—F(73)	1,563 (5)
P(2)—C(31)	1,856 (5)	P(70)—F(74)	1,538 (5)
P(2)—C(41)	1,820 (5)	P(70)—F(75)	1,570 (5)
C(4)—C(5)	1,536 (7)	P(70)—F(76)	1,598 (6)
P(2)—Fe(1)—P(3)	86,3 (1)	Fe(1)—N(6)—C(7)	177,3 (4)
P(2)—Fe(1)—N(6)	89,7 (1)	N(6)—C(7)—C(8)	178,6 (6)
P(3)—Fe(1)—N(6)	87,2 (1)	P(2)—Fe(1)—C(51)	105,0 (2)
Fe(1)—P(2)—C(4)	107,1 (2)	P(2)—Fe(1)—C(53)	97,4 (2)
Fe(1)—P(3)—C(5)	109,8 (2)	P(2)—Fe(1)—C(55)	123,0 (2)
Fe(1)—P(3)—C(11)	112,2 (2)	P(2)—Fe(1)—C(57)	162,3 (2)
Fe(1)—P(3)—C(21)	123,8 (2)	P(2)—Fe(1)—C(59)	140,7 (2)
Fe(1)—P(2)—C(31)	119,7 (2)	P(3)—Fe(1)—C(51)	114,8 (2)
Fe(1)—P(2)—C(41)	121,1 (2)	P(3)—Fe(1)—C(53)	154,3 (2)
P(2)—C(4)—C(5)	110,6 (3)	P(3)—Fe(1)—C(55)	150,3 (2)
P(3)—C(5)—C(4)	111,7 (3)	P(3)—Fe(1)—C(57)	111,3 (2)
C(51)—C(53)—C(55)	108,7 (5)	P(3)—Fe(1)—C(59)	95,5 (2)
C(53)—C(55)—C(57)	108,4 (5)	C(51)—Fe(1)—C(53)	38,3 (2)
C(55)—C(57)—C(59)	107,7 (7)	C(53)—Fe(1)—C(55)	38,3 (2)
C(57)—C(59)—C(51)	108,2 (5)	C(5)—Fe(1)—C(57)	39,7 (2)
C(59)—C(51)—C(53)	106,9 (5)	C(57)—Fe(1)—C(59)	39,1 (2)
		C(51)—Fe(1)—C(59)	39,3 (2)

Fig. 1. Représentation du complexe Fe<sup>II</sup> pentaméthylcyclopentadiényl diphenyldiphosphinoéthane acétonitrile.

carbonyle respectivement (Ruiz, Garland, Roman & Astruc, 1989); la distance Fe...N de 1,906 Å est à rapprocher de celle observée pour le composé possédant un acétonitrile: 1,892 Å; les liaisons phosphore—carbone valent en moyenne 1,84 Å, sont quasi identiques à celles des structures précitées.

Les distances C—C dans les quatre cycles phényles sont comprises entre 1,36 et 1,40 Å, les angles C—C—C varient entre 118 et 122°, valeurs habituellement observées (*Molecular Structure and Dimensions*, 1977). Ces liaisons sont comprises entre 1,39 et 1,44 Å dans le cyclopentadiényl (C<sub>5</sub>) complexé au Fe, Co, Mo... (Jones, Marsh & Richards, 1964; Churchill & Mason, 1964); seule la liaison C(53)—C(55) de 1,387 Å en diffère légèrement. Les longueurs des liaisons C—CH<sub>3</sub> dans le pentaméthylcyclopentadiène (Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>) sont voisines de 1,50 Å.

Les distances entre Fe et les atomes de C<sub>5</sub>, toutes proches de 2,12 Å sont légèrement plus longues que

celles, variant de 2,06 et 2,10 Å dans les structures précitées, ce qui peut s'expliquer par une gêne stérique importante entre C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> et le reste du complexe cationique.

Dans le cycle Fe(1)—P(2)—P(3)—C(5)—C(4) les angles de torsion sont les suivants: Fe(1)—P(2)—C(4)—C(5): -42°; Fe(1)—P(3)—C(5)—C(4): -14°; P(2)—C(4)—C(5)—P(3): +35°; C(4)—P(2)—Fe(1)—P(3): +26°; C(5)—P(3)—Fe(1)—P(2): -9°.

L'atome Fe se projette quasiment au centre du cycle C<sub>5</sub>; sa distance au plan moyen du cycle est de 1,74 Å contre 1,70 Å dans les structures précitées ou le cycle pentadiényle est beaucoup moins encombré.

Les atomes de carbone des groupes méthyle Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub> sont situés au-dessus du plan moyen de C<sub>5</sub>, à des distances variant de 0,12 à 0,25 Å, du côté opposé au Fe<sup>II</sup>, ce qui traduit bien la gêne stérique entre Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub> d'une part et le reste de l'ensemble organométallique, d'autre part.

Les atomes P(2) et P(3) sont situés hors du plan moyen des quatre cycles phényle à des distances variant de -0,08 à -0,17 Å.

La cohésion cristalline est essentiellement due aux interactions coulombiennes entre l'ion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et le complexe cationique du Fe<sup>II</sup>. Les interactions de van der Waals jouent certainement un rôle négligeable; il n'existe, en effet, que très peu de distances interatomiques inférieures à la somme des rayons de van der Waals.

La conformation de l'ensemble cationique, décrite comme étant du type 'tabouret de piano' est également observée pour les deux composés précités, mais dans le cas présent elle est beaucoup plus encombrée stériquement. L'ion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ne présente pas de caractère particulier.

La présente structure est caractérisée par un encombrement considérable autour de l'atome de fer, entraînant des déformations importantes.

#### Références

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- CATHELIN, D. & ASTRUC, D. (1984). *Organometallics*, **3**, 1094-1096.
- CHURCHILL, M. R. & MASON, R. (1964). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **279**, 191-195.
- GUERCHAIS, V. & ASTRUC, D. (1985). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 835-840.
- GILMORE, C. J. (1984). *J. Appl. Cryst.* **17**, 42-46.
- JONES, N. D., MARSH, R. E. & RICHARDS, J. H. (1964). *Organometallics*, **19**, 330-334.
- LAPINTE, C., CATHELIN, D. & ASTRUC, D. (1984). *Organometallics*, **3**, 817-823.
- Molecular Structure and Dimensions* (1977). Edité par O. KENNARD & F. H. ALLEN. Cambridge Crystallographic Data Centre, Angleterre.
- MORROW, J., CATHELIN, D., DESBOIS, M. H., MANRIQUEZ, J. M., RUIZ, J. & ASTRUC, D. (1987). *Organometallics*, **6**, 2605-2610.
- RUIZ, J., GARLAND, M.-T., ROMAN, E. & ASTRUC, D. (1989). *J. Organomet. Chem.* **377**, 309-326.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 2369-2374

## Structures of the Monohydrate and Dihydrate of (Bidentate Pyrophosphato) *trans*-Diammine *cis*-Diaqua Chromium(III)

BY TULI P. HAROMY, J. RAWLINGS, W. W. CLELAND AND M. SUNDARALINGAM\*

*Department of Biochemistry, College of Agricultural and Life Sciences, University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin 53706, USA*

(Received 1 March 1990; accepted 22 May 1990)

**Abstract.** (OC-6-32)-Diamminediaqua[pyrophosphato(3-)]chromium(III) monohydrate, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]·H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 315.1, triclinic, *P* $\bar{1}$ , *a* = 7.127 (2), *b* = 8.390 (2), *c* = 9.619 (2) Å,  $\alpha$  = 72.14 (2),  $\beta$  = 98.86 (2),  $\gamma$  = 76.98 (3)°, *V* = 517.7 (3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>x</sub>* = 2.02 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$ (Cu *K* $\alpha$ ) = 1.5418 Å,  $\mu$  = 129 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 322, *T* = 293 K. (OC-6-32)-Diamminediaqua[pyrophosphato(3-)]chromium(III) dihydrate, 0.5{[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)]·2H<sub>2</sub>O}, *M<sub>r</sub>* = 0.5(333.1), monoclinic, *C*2/*m*, *a* = 13.118 (3), *b* = 12.101 (3), *c* = 7.436 (2) Å,  $\beta$  =

105.09 (2)°, *V* = 1139.7 (3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D<sub>x</sub>* = 1.94 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$ (Cu *K* $\alpha$ ) = 1.5418 Å,  $\mu$  = 118 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 684, *T* = 293 K. The structures were solved by the multi-solution technique and refined by the method of least squares to yield a final *R* index of 0.057 for 986 reflections in the monohydrate and a final *R* index of 0.043 for 1030 reflections in the dihydrate. The six-membered chromium pyrophosphate chelate ring is in a boat conformation for the monohydrate with an intramolecular hydrogen bond between an ammonia proton and a pyrophosphate O atom. In the dihydrate, the chelate ring is bisected by the mirror plane resulting in an unusual planar chelate ring conformation which does not permit intramolecular hydrogen bonding.

\* To whom correspondence should be addressed. Present address: Department of Chemistry, The Ohio State University, 100B Johnston Laboratory, 176 West 19th Avenue, Columbus, Ohio 43210, USA.