

Etude Cristallographique du (Benzonitrile)trichlorooxovanadium(V) et du Trichlorooxo-(phénylacétonitrile)vanadium(V)

PAR ANDRÉ GOURDON ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 608, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 24 novembre 1978, accepté le 21 septembre 1979)

Abstract

Crystals of (benzonitrile)trichlorooxovanadium(V), $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$, $C_7H_5Cl_3NOV$, are monoclinic with $a = 9.44 \pm 0.02$, $b = 16.33 \pm 0.03$, $c = 6.80 \pm 0.02$ Å, $\beta = 94.3 \pm 0.1^\circ$, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 1045$ Å³, $d_m = 1.76 \pm 0.03$, $d_x = 1.76 \pm 0.02$ Mg m⁻³. Trichlorooxo(phenylacetonitrile)vanadium(V), $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$, $C_8H_7Cl_3NOV$, crystallizes in the monoclinic system with $a = 23.17 \pm 0.03$, $b = 6.88 \pm 0.02$, $c = 18.53 \pm 0.03$ Å, $\beta = 130.25 \pm 0.1^\circ$, space group $C2/c$, $Z = 8$, $V = 2255$ Å³, $d_m = 1.70 \pm 0.03$, $d_x = 1.71 \pm 0.02$ Mg m⁻³. The structures have been solved from three-dimensional X-ray data and least-squares refinement on F , inverting the full matrix. In the case of $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$, the final R value is 0.044 for 1273 independent observed reflections. The crystallographic study of $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ leads to a final $R = 0.059$ based on 1244 independent reflections. The V atom is surrounded by a square-based pyramid whose vertices are occupied by one O, one N and three Cl atoms. The distortion of the V surroundings and the existence of 1/1 compounds are discussed in terms of valence-shell electron-pair repulsion.

Introduction

Le trichlorure oxyde de vanadium donne avec les bases de Lewis des composés d'addition. Funk, Weiss & Zeising (1958) ont en particulier isolé les composés $VCl_3O \cdot 2C_6H_5CN$ et $VCl_3O \cdot 2CH_3CN$. Daran, Jeannin, Constant & Morancho (1975), reprenant cette étude, ont obtenu un composé d'addition $[V(CH_3CN)Cl_3O]$. En ayant réalisé l'étude structurale, ils ont conclu que la stéréochimie de l'environnement du vanadium rendait difficile l'addition d'une seconde molécule d'acétonitrile, en comparant ce composé à $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ (Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975). Il a paru intéressant de compléter ce travail en isolant les composés 1/1 $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ puis en résolvant leur structure de façon à pouvoir discuter par

la suite la structure des composés 1/2 que nous avons réussi à préparer contrairement aux conclusions déduites de l'étude de $[V(CH_3CN)Cl_3O]$.

Partie expérimentale

Préparation

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 argon séché. Le benzonitrile et le phénylacétonitrile sont distillés puis séchés 24 h sur anhydride phosphorique fraîchement sublimé. Ils sont mis en contact avec du trichlorure oxyde de vanadium préalablement distillé. La réaction d'addition instantanée et très exothermique fournit une poudre noire. Dans le cas du composé formé à partir du benzonitrile, cette poudre est maintenue une heure à 313 K dans du trichlorure oxyde de vanadium qui est ensuite éliminé par distillation sous vide. Ces poudres sont alors placées, en boîte à gants, dans un doigt de sublimation à 313 K sous une pression de 0.4×10^2 Pa. Des monocristaux noirs apparaissent sur l'extrémité froide maintenue à 298 K. Le chauffage de ces poudres les décompose en ligand et en trichlorure oxyde de vanadium qui se recombinaient sur la paroi froide. En effet, la phase gazeuse par laquelle la matière se transporte est incolore alors que les poudres sont noires. De plus, le spectre ultraviolet des vapeurs en équilibre à 323 K avec ces poudres montre deux maximums à 334 et 246 nm, ce qui correspond à ceux trouvés dans le spectre de VCl_3O gazeux (333 et 244 nm) (Miller & White, 1957). Un microdosage élémentaire du carbone, du chlore, de l'hydrogène et du vanadium conduit à la formule brute $VCl_3O \cdot 1L$, où L est le benzonitrile ou le phénylacétonitrile.

Infrarouge

Les spectres infrarouges de ces cristaux ont été réalisés sur des cristaux broyés en boîte à gants et étalés

en couche mince entre deux fenêtres d'iode de césium. Les spectres ont été enregistrés à 223 K, à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, de 200 à 4000 cm^{-1} .

Rayons X

Les cristaux sont introduits en boîte à gants dans un capillaire en verre Pyrex. 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.

(Benzonitrile)trichlorooxovanadium

Conditions d'enregistrement

Les cristaux sont monocliniques. La densité, mesurée par flottation dans un mélange tétrachloroéthane-monoiodoéthane, est égale à $1,76 \pm 0,03 \text{ Mg m}^{-3}$. Cette valeur, peu précise du fait du très fort caractère hygroscopique de ces cristaux, permet cependant de conclure que la maille contient quatre motifs puisque la densité calculée sur cette base est égale à $1,76 \pm 0,02 \text{ Mg m}^{-3}$. Le cristal est placé sur un cercle d'Euler-Stoe de 300 mm de diamètre. Le rayonnement Mo $K\alpha$ utilisé est issu d'un tube alimenté par un générateur stabilisé. Le diamètre du collimateur est égal à 0,8 mm, les distances foyer-cristal et cristal-compteur étant de 230 mm. L'angle sous lequel est vu le foyer du tube est pris égal à 2° . Le rayonnement diffracté est filtré par un monochromateur en graphite orienté, placé entre le cristal et le compteur. L'intensité du rayonnement est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation suivi d'un discriminateur d'impulsions centré sur l'énergie $K\alpha$ du molybdène et réglé pour compter 90% de l'intensité.

Après avoir orienté le cristal autour de l'axe [100], 1279 réflexions sont enregistrées en utilisant la technique $\omega-2\theta$ jusqu'à un angle de Bragg maximal de $22,0^\circ$. Ce balayage tient compte de la dispersion $K\alpha_1-K\alpha_2$. De l'intensité mesurée il faut retrancher l'intensité due au fond continu qui est déterminée à partir de comptages faits en position fixe avant et après la tache. Une correction des pertes de comptage est faite pour les réflexions dont le taux de comptage est supérieur à 10^4 coups s^{-1} suivant la méthode décrite par Bonnet & Jeannin (1970). Trois réflexions, 600, 0,12,0 et 004, sont choisies comme étalons et enregistrées toutes les 50 mesures. Une correction empirique est apportée à l'ensemble des intensités mesurées afin de tenir compte de la décroissance des étalons qui atteint 6% en fin d'enregistrement.

Pour chaque facteur de structure observé, un écart standard $\sigma(F)$ est calculé selon la méthode de Chavant, Constant, Jeannin & Morancho (1975). Lors de l'affinement par moindres carrés, le facteur de pondération est pris égal à $1/\sigma^2(F)$. L'affinement, réalisé à

Tableau 1. Paramètres atomiques de $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_3\text{O}]$

Les écarts types entre parenthèses affectent les derniers chiffres significatifs.

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
V	0,15448 (7)	0,59133 (5)	0,5216 (1)	3,75 (4)
Cl(1)	0,3165 (1)	0,49681 (9)	0,5029 (3)	4,52 (5)
Cl(2)	0,0331 (1)	0,5184 (7)	0,7391 (2)	6,20 (6)
Cl(3)	0,1819 (2)	0,6460 (9)	0,2273 (3)	6,17 (3)
O	0,2350 (4)	0,6528 (3)	0,6650 (8)	6,7 (2)
N	-0,0364 (4)	0,6607 (3)	0,4991 (7)	4,2 (2)
C(1)	-0,1319 (5)	0,7037 (8)	0,4994 (8)	3,6 (2)
C(2)	-0,2474 (5)	0,7599 (3)	0,4889 (6)	3,1 (2)
C(3)	-0,3866 (5)	0,7318 (4)	0,4794 (7)	3,8 (2)
H(3)	-0,405 (7)	0,680 (5)	0,484 (9)	3,8
C(4)	-0,4955 (5)	0,7879 (3)	0,4714 (8)	4,4 (2)
H(4)	-0,585 (8)	0,773 (5)	0,46 (1)	4,4
C(5)	-0,4670 (6)	0,8692 (4)	0,4747 (9)	5,0 (3)
H(5)	-0,538 (8)	0,907 (5)	0,47 (2)	5,0
C(6)	-0,3279 (6)	0,8979 (4)	0,4858 (9)	5,2 (3)
H(6)	-0,301 (8)	0,956 (5)	0,49 (2)	5,2
C(7)	-0,2183 (6)	0,8422 (3)	0,4895 (8)	4,1 (2)
H(7)	-0,126 (8)	0,862 (5)	0,492 (9)	4,1

partir des réflexions dont le facteur de structure est supérieur à $\sigma(F)$, utilise les facteurs de diffusion atomique donnés par Cromer & Waber (1965).

L'indice résiduel non pondéré est défini comme $R = \sum (|F_c - F_o|) / \sum F_o$ et le facteur R pondéré comme $R_w = [\sum w(|F_c - F_o|)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2}$.

Détermination de la structure

Les positions approchées de sept atomes (vanadium, chlore, oxygène, azote, carbone) sont obtenues par la méthode directe de multisolutions *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les coordonnées de ces atomes sont affinées en utilisant des facteurs de température isotropes constants, égaux à 5 Å^2 . Le facteur R est alors égal à 29,0%. Une série tridimensionnelle de Fourier calculée à partir des phases déduites de cet affinement fait apparaître les atomes de carbone du cycle benzénique. Le facteur R devient égal à 15,0%. Un affinement effectué en inversant la totalité de la matrice des équations normales après introduction des facteurs de température anisotropes amène R à une valeur de 5,6%. Les positions approchées des atomes d'hydrogène sont alors calculées par rapport aux atomes de carbone en supposant une distance C-H de 1 Å et un angle C-C-H de 120° . Les positions sont alors affinées en leur affectant les facteurs de température des atomes de carbone auxquels ils sont liés. L'application du test de Hamilton (1965) au niveau 0,005 montre que la décroissance de R lors de l'introduction des coordonnées de ces atomes est significative. Après avoir éliminé six réflexions dont les valeurs enregistrées sont manifestement erronées, et

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_3\text{O}]$

Les écarts types entre parenthèses affectent les derniers chiffres significatifs.

V-Cl(1)	2,184 (3)	O-V-Cl(1)	100,4 (2)
V-Cl(2)	2,275 (3)	O-V-Cl(2)	100,1 (3)
V-Cl(3)	2,224 (4)	O-V-Cl(3)	102,7 (3)
V-O	1,557 (5)	O-V-N	94,2 (2)
V-N	2,124 (5)	Cl(1)-V-Cl(2)	93,3 (1)
N-C(1)	1,141 (6)	Cl(1)-V-Cl(3)	95,8 (2)
C(1)-C(2)	1,424 (7)	Cl(1)-V-N	165,25 (15)
C(2)-C(3)	1,390 (7)	Cl(2)-V-Cl(3)	153,37 (8)
C(3)-H(3)	0,86 (7)	Cl(2)-V-N	81,9 (2)
C(3)-C(4)	1,375 (8)	Cl(3)-V-N	82,9 (2)
C(4)-H(4)	0,88 (8)	C(1)-N-V	173,8 (4)
C(4)-C(5)	1,355 (9)	C(2)-C(1)-N	177,8 (5)
C(5)-H(5)	0,91 (8)	C(1)-C(2)-C(3)	120,5 (5)
C(5)-C(6)	1,391 (9)	C(2)-C(3)-C(4)	118,9 (5)
C(6)-H(6)	0,98 (8)	C(3)-C(4)-C(5)	120,5 (5)
C(6)-C(7)	1,376 (8)	C(4)-C(5)-C(6)	121,1 (5)
C(7)-H(7)	0,93 (8)	C(5)-C(6)-C(7)	119,0 (6)
C(7)-C(2)	1,371 (7)	C(6)-C(7)-C(2)	119,9 (5)
		C(1)-C(2)-C(7)	120,8 (5)
		C(3)-C(2)-C(7)	121,2 (5)

Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_3\text{O}]$.

après avoir corrigé les facteurs de diffusion atomique de la diffusion anormale, l'affinement final effectué à partir des 1130 réflexions dont le facteur de structure est supérieur à $\sigma(F)$ amène aux valeurs suivantes: R non pondéré 0,053; R_w pondéré égal à 0,053. L'indice résiduel non pondéré incluant 143 réflexions dont le facteur de structure est inférieur à $\sigma(F)$ s'abaisse à 0,044 tandis que R_w devient égal à 0,044.*

La comparaison des facteurs de structure observés et calculés conduit à considérer l'extinction secondaire comme négligeable.

Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1. Le Tableau 2 regroupe les distances et les angles de liaisons interatomiques. La Fig. 1 donne une vue stéréoscopique de la molécule.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les deux composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34851: 21 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.

Trichlorooxo(phénylacétonitrile)vanadium

Conditions d'enregistrement

Les cristaux sont monocliniques. La densité mesurée par flottation dans un mélange tétrachlorure de carbone-dibromo-1,2 éthane est égale à $1,70 \pm 0,03 \text{ Mg m}^{-3}$, ce qui montre la présence de huit motifs $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}_3\text{O}]$ par maille; en effet, la densité théorique calculée dans cette hypothèse est égale à $1,71 \pm 0,02 \text{ Mg m}^{-3}$.

Après avoir orienté le cristal autour de l'axe [100], 1575 réflexions cristallographiquement indépendantes sont enregistrées à température ambiante pour des angles de Bragg compris entre 1,5 et $23,0^\circ$. Trois réflexions étalons, 10,0,0, 040 et 006, sont enregistrées toutes les cinquante mesures et permettent de corriger la diminution d'intensité due à la décomposition partielle du cristal (jusqu'à 6% en nombre de coups en fin d'enregistrement).

Détermination de la structure

Deux groupes spatiaux sont possibles: l'un $C2/c$ centrosymétrique, l'autre Cc non centrosymétrique. Le calcul des facteurs de structure normalisés selon la méthode de Karle & Hauptman (1953) n'a pas permis de choisir entre ces deux hypothèses. Le groupe $C2/c$ est retenu et la résolution de la structure a montré que ce choix était justifié. Dans la suite de l'affinement, seules les 1277 réflexions dont le facteur de structure observé est supérieur à $3\sigma(F)$ sont conservées.

La méthode utilisée est celle de l'atome lourd. Une carte tridimensionnelle de Patterson permet de déterminer les positions des atomes de chlore et de vanadium. Un affinement réalisé à ce stade en utilisant des facteurs de température isotropes égaux à 5 \AA^2 et les facteurs de diffusion atomique proposés par Cromer & Waber (1965) amène à une valeur $R = 39,0\%$. Une série de Fourier obtenue à partir des phases déduites de cet affinement permet de localiser l'atome d'oxygène, l'atome d'azote et les atomes de carbone. L'affinement de ces nouvelles données avec des facteurs de température isotropes variables conduit à $R = 19,0\%$. L'introduction des facteurs de température anisotropes fait décroître R jusqu'à 9,0%. D'importants écarts $|F_c - F_o|$ pour les réflexions ayant un angle de Bragg faible suggèrent que l'extinction secondaire n'est pas négligeable. Les facteurs de structure calculés sont donc corrigés suivant la formule proposée par Larson & Cromer (1971). R descend à 7,9% et le paramètre d'extinction est égal à $1,9 \times 10^{-6}$. A ce niveau, 23 réflexions mal mesurées sont éliminées. R est alors égal à 6,6%. Les positions des atomes d'hydrogène sont alors introduites en supposant que ces atomes sont à 1 Å des atomes de carbone auxquels ils sont liés et que l'angle C-C-H vaut 120° . Les coordonnées de ces atomes

Tableau 3. Paramètres atomiques de $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$

Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
V	0,29154 (6)	0,2855 (2)	0,13872 (7)	4,33 (1)
Cl(1)	0,40583 (8)	0,2404 (4)	0,1889 (2)	6,44 (4)
Cl(2)	0,25823 (9)	0,4886 (3)	0,0192 (2)	4,94 (6)
Cl(3)	0,2869 (2)	0,0150 (4)	0,1976 (2)	7,24 (2)
O	0,3042 (4)	0,447 (1)	0,2091 (4)	7,7 (1)
N	0,1732 (3)	0,2709 (8)	0,0554 (4)	4,6 (1)
C(1)	0,1091 (3)	0,2641 (8)	0,0098 (4)	3,6 (1)
C(2)	0,0279 (3)	0,2530 (9)	-0,0470 (5)	3,4 (1)
H(21)	0,009 (5)	0,16 (2)	-0,091 (7)	3,4
H(22)	0,001 (5)	0,36 (2)	-0,094 (6)	3,4
C(3)	0,0027 (3)	0,2492 (7)	0,0103 (4)	2,8 (1)
C(4)	0,0520 (4)	0,2456 (8)	0,1072 (4)	4,0 (1)
H(4)	0,102 (6)	0,24 (2)	0,136 (7)	4,0
C(5)	0,256 (5)	0,242 (1)	0,1558 (6)	5,2 (2)
H(5)	0,059 (7)	0,24 (2)	0,217 (9)	5,2
C(6)	-0,0521 (5)	0,240 (1)	0,1053 (7)	5,9 (1)
H(6)	-0,062 (7)	0,24 (2)	0,148 (9)	5,9
C(7)	-0,1016 (4)	0,242 (1)	0,0092 (6)	4,9 (1)
H(7)	-0,149 (6)	0,26 (2)	-0,015 (8)	4,9
C(8)	-0,0751 (3)	0,2460 (9)	-0,0390 (5)	3,9 (1)
H(8)	-0,116 (5)	0,23 (2)	-0,113 (7)	3,9

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$

Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

V-Cl(1)	2,189 (5)	O-V-Cl(1)	102,7 (3)
V-Cl(2)	2,290 (5)	O-V-Cl(2)	97,7 (3)
V-Cl(3)	2,194 (5)	O-V-Cl(3)	103,2 (3)
V-O	1,592 (6)	O-V-N	95,6 (4)
V-N	2,108 (7)	Cl(1)-V-Cl(2)	93,2 (2)
N-C(1)	1,139 (8)	Cl(1)-V-Cl(3)	95,9 (2)
C(1)-C(2)	1,447 (9)	Cl(1)-V-N	161,6 (2)
C(2)-H(21)	0,90 (9)	Cl(2)-V-Cl(3)	154,7 (1)
C(2)-H(22)	1,02 (9)	Cl(2)-V-N	81,6 (3)
C(2)-C(3)	1,509 (8)	Cl(3)-V-N	82,3 (2)
C(3)-C(4)	1,371 (9)	V-N-C(1)	179,4 (7)
C(4)-H(4)	0,9 (1)	N-C(1)-C(2)	179, (1)
C(4)-C(5)	1,374 (9)	C(1)-C(2)-C(3)	113,7 (5)
C(5)-H(5)	0,9 (1)	C(2)-C(3)-C(4)	123,3 (5)
C(5)-C(6)	1,39 (1)	C(3)-C(4)-H(4)	116, (6)
C(6)-H(6)	1,0 (1)	C(3)-C(4)-C(5)	120,7 (6)
C(6)-C(7)	1,36 (1)	C(4)-C(5)-H(5)	118, (7)
C(7)-H(7)	0,9 (1)	C(4)-C(5)-C(6)	119,3 (7)
C(7)-C(8)	1,373 (9)	C(5)-C(6)-H(6)	110, (7)
C(8)-H(8)	1,0 (1)	C(5)-C(6)-C(7)	120,6 (6)
C(8)-C(3)	1,399 (8)	C(6)-C(7)-H(7)	113, (7)
		C(6)-C(7)-C(8)	120,0 (7)
		C(7)-C(8)-H(8)	116, (4)
		C(7)-C(8)-C(3)	120,2 (6)
		C(8)-C(3)-C(2)	117,5 (5)
		C(8)-C(3)-C(4)	119,2 (6)

sont alors affinées en leur affectant les facteurs de température anisotropes des atomes de carbone auxquels ils sont liés. Le facteur R descend à 5,9%. L'application du test statistique de Hamilton au niveau

0,005 montre que cette décroissance de R est significative. L'affinement final tenant compte de 1244 réflexions conduit aux valeurs suivantes: R non pondéré = 6,0%; R_w pondéré = 5,9%. Le Tableau 3 contient les paramètres atomiques.* Le Tableau 4 regroupe les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison. La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique de la molécule.

Discussion des résultats

Dans ces deux complexes, l'atome de vanadium est pentacoordiné dans un environnement pyramidal à base carrée. Les atomes de chlore et l'atome d'azote se répartissent aux quatre coins du plan de base; les équations de ces plans ainsi que les distances des différents atomes à ces plans sont portés dans les Tableaux 5 et 6. L'atome de vanadium est à 0,418 Å au dessus de ce plan dans le cas de la molécule $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et à 0,35 Å dans le cas de la molécule $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$. Ce type d'environnement est analogue à celui trouvé par Daran, Jeannin, Constant & Morancho (1975) dans le complexe $[V(CH_3CN)Cl_3O]$. La distorsion de l'environnement du vanadium peut être expliquée par la répulsion entre les couches électroniques de valence de l'atome d'oxygène et des atomes de chlore et d'azote. En effet, les courtes distances vanadium-oxygène {1,56 Å dans $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et 1,59 Å dans $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ } sont caractéristiques d'une double liaison $V=O$ {1,552 Å dans $[V(CH_3CN)Cl_3O]$ }. Selon la théorie VSEPR (Gillespie, 1973), le volume électronique important occupé par cette double liaison repousse les électrons de valence de l'atome d'azote et des atomes de chlore. Cette géométrie peut être comparée à celle de $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ étudiée par Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho (1975) (Fig. 3). Dans ce cas, comme les distances interatomiques Nb-O, Nb-N et Nb-Cl sont plus grandes que les distances V-O, V-N et V-Cl, les angles O-Nb-Cl et O-Nb-N sont plus faibles que les angles O-V-Cl et O-V-N et les distances O-Cl et O-N sont plus grandes dans $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ que dans $[VCl_3(L)O]$. Dans ces conditions, la base de la pyramide formée par les atomes de chlore et l'atome d'azote est

* Voir note précédente.

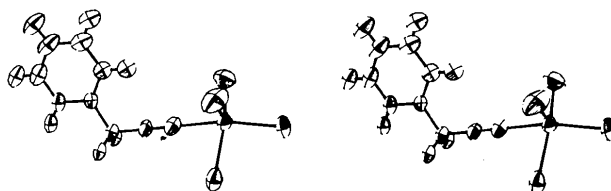


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$.

Tableau 5. $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$: *plan moyen*

Equation du plan moyen défini par les atomes de chlore et d'azote (x, y, z sont en fraction de maille): $4,2512x + 10,633y + 3,913z + 8,5668 = 0$.

Distances à ce plan (les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

V	0,418 (3) Å	
O	1,976 (6)	
Cl(1)	0,029 (2)	(chlore en <i>trans</i> de l'azote)
Cl(2)	-0,021 (2)	
Cl(3)	-0,035 (2)	
N	0,256 (4)	

Tableau 6. $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$: *plan moyen*

Equation du plan moyen défini par les atomes de chlore et d'azote (x, y, z sont en fraction de maille): $-6,8603x + 4,7356y + 12,911z + 0,79143 = 0$.

Distances à ce plan (les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs)

V	0,35 (2) Å	
O	1,94 (2)	
Cl(1)	0,002 (3)	(chlore en <i>trans</i> de l'azote)
Cl(2)	-0,002 (2)	
Cl(3)	-0,14 (2)	
N	0,018 (7)	

plus petite dans $[VCl_3(L)O]$ que dans $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$. L'approche d'une seconde molécule de ligand en *trans* de l'oxygène est donc beaucoup plus difficile dans le cas de VCl_3O que dans le cas de $NbCl_3O$, ce qui permet d'expliquer l'existence du complexe 1/1 du type $[VCl_3(L)O]$. Il faut cependant signaler que nous avons préparé au laboratoire des composés $[VCl_3(L)_2O]$ dont la géométrie est très voisine de celle de $[NbCl_3(L)_2O]$. Il est intéressant de remarquer que, comme dans $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ et $[V(CH_3CN)Cl_3O]$, les liaisons V-Cl(1) en *trans* par rapport à l'azote sont plus courtes que les liaisons V-Cl(2) et V-Cl(3) en *cis* par rapport à ce même azote. En effet dans $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ la distance V-Cl(1) est égale à 2,184 (3) Å alors que V-Cl(2) et V-Cl(3) valent respectivement 2,275 (3) et 2,224 (4) Å. De même dans le complexe $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$, V-Cl(1) est égale à 2,189 (5) Å avec V-Cl(2) et V-Cl(3) égales à 2,290 (5) et 2,194 (5) Å.

L'explication de ce phénomène est la suivante: Les atomes de chlore sont de faibles donneurs π . Lorsque deux atomes de chlore sont en *trans* l'un par rapport à l'autre, ces pouvoirs donneurs se compensent par l'intermédiaire d'une orbitale d du vanadium. Par contre, lorsque l'atome de chlore est en *trans* par rapport à l'azote, qui ne possède pas ce pouvoir, le don peut s'exercer librement, d'où un raccourcissement de la liaison métal-chlore. Malgré la distorsion autour du

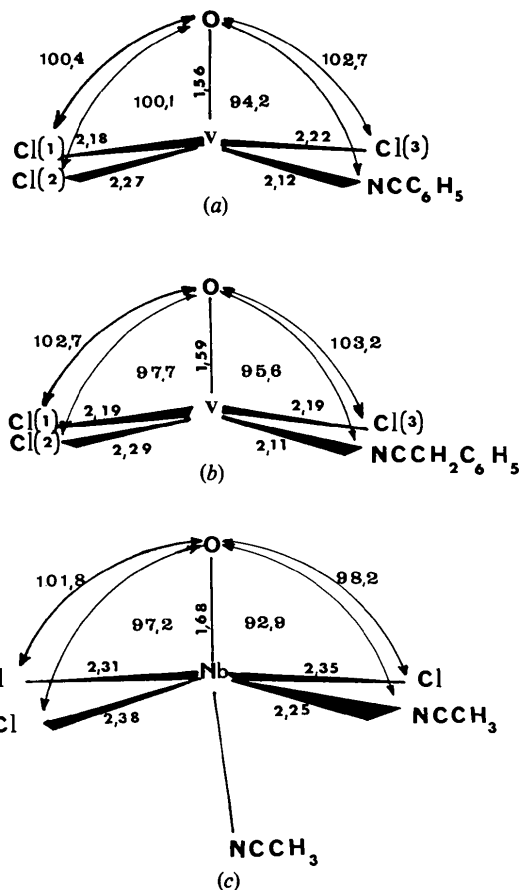


Fig. 3. Comparaison des molécules (a) $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$, (b) $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$ et (c) $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$ (angles en degrés et distances en Å).

vanadium, cet effet se fait probablement sentir comme le montrent les longueurs de liaison.

Un autre point intéressant est constitué par l'examen des longueurs $C\equiv N$ égales à 1,141 (6) Å dans $[V(C_6H_5CN)Cl_3O]$ et 1,139 (8) Å dans $[V(C_6H_5CH_2CN)Cl_3O]$. Il y a donc un raccourcissement de 0,015 Å par rapport aux ligands libres, ce qui est commun à tous les nitriles lors de l'addition à un métal (Constant, Daran, Lavigne, Jeannin & Jeannin, 1974). Purcell & Drago (1966) ont montré que la diminution de la charge de l'azote lors de la complexation induisait un abaissement de l'énergie des orbitales σ_{CN} et π_{CN} . Ce phénomène peut être décrit de manière simple par la théorie VSEPR: Lorsque le doublet libre de l'azote n'est pas engagé dans une liaison de coordination, il joue un rôle répulsif vis à vis du nuage électronique de la triple liaison $C\equiv N$. Lorsque cet atome d'azote a cédé son doublet, celui-ci est localisé entre les atomes d'azote et de métal: l'effet répulsif s'amointrit, ce qui permet le raccourcissement de la liaison $C\equiv N$.

Cette diminution de la longueur $C\equiv N$ se retrouve dans les spectres infrarouges qui présentent des

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

© 1980 International Union of Crystallography