

planes is 14 (1)°. The angle between the N(1)–C(3) and N(1')–C(3') lines is 12 (1)°, indicating a distinct bending of the C(3)–C(3') bond. This seems to be caused by N···H–O hydrogen bonds and packing forces. The shortest C···C non-bonded contact, between C(1) atoms related by the twofold axis, is 3.22 (4) Å. Bond lengths are given in Table 3. In spite of the high symmetry of the coordination polyhedron and the small size of the identical ligands, two distinctly different bond lengths Gd–O(1) = 2.451 (10) and Gd–O(2) = 2.354 (10) Å occur. There are many examples of crystal structure investigations of mixed aqua complexes of lanthanide(III) ions (Habenschuss & Spedding, 1980; Rohrbaugh & Jacobson, 1974; Fuller & Jacobson, 1976; Miliński, Ribár & Satavić, 1980; Eriksson, Larsson & Niinistö, 1978). The complexes of [LX_x(H₂O)_y]^{3-x}, where L = Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, La³⁺, Lu³⁺, Ho³⁺, Ce³⁺, X = NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻ and 1 ≤ x ≤ 3 and 4 ≤ y ≤ 7, have different coordination numbers (CN) (8 ≤ CN ≤ 11) and different coordination polyhedra. The most common coordination polyhedron for CN = 8 is the square antiprism, for CN = 9 the monocapped square antiprism and for CN = 10 the bicapped square antiprism. The differences between L–O_w bond lengths within the same coordination polyhedron in the mixed complexes range from 0.022 (6) to 0.058 (6) Å – distinctly less than in the dodecahedral S₄ polyhedron of the [Gd(H₂O)₈]³⁺ ion.

This work was supported by project MR-I-9 of the Polish Academy of Sciences. Diffractometric measurements were carried out in the SLAF i BS Laboratory, Kraków.

References

- BUKOWSKA-STRZYŻEWSKA, M. & TOSIK, A. (1977). *Rocz. Chem.* **51**, 193–196.
 BUKOWSKA-STRZYŻEWSKA, M. & TOSIK, A. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **30**, 189–196.
 CZAKIS-SULIKOWSKA, D. & RADWAŃSKA-DOCZEKALSKA, J. (1976). *Rocz. Chem.* **50**, 2181–2186.
 ERIKSSON, B., LARSSON, L. O. & NIINISTÖ, L. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 616–617.
 FULLER, C. C. & JACOBSON, R. A. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 349–352.
 HABENSCHUSS, A. & SPEDDING, F. H. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**(1), 71–75, 157–160, 207–211, 213–217.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MILIŃSKI, N., RIBÁR, B. & SATAVIĆ, M. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**(2), 473–477.
 ROHRBAUGH, W. I. & JACOBSON, R. A. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 2535–2539.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 267–269

Structure du Pentacarbonyl(isocyanure de benzoyle)chrome*

PAR J. Y. LE MAROUILLE ET P. CAILLET

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Associé au CNRS, LA n° 254, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 5 janvier 1981, accepté le 6 juillet 1981)

Abstract. [Cr(CO)₅(CNCOC₆H₅)], monoclinic, *P*2₁/*c*, *C*_{2h}⁵, *a* = 6.059 (2), *b* = 7.217 (1), *c* = 32.138 (8) Å, β = 93.30 (1)°, *V* = 1402.9 Å³, *d*_x = 1.53 Mg m⁻³, *Z* = 4. The structure was refined to *R* = 0.034 and *R*_w = 0.039 for 1503 diffractometer data (Mo *K*α radiation). The Cr–C(isocyanide) and mean Cr–C(carbonyl) distances are 1.928 (3) and 1.900 (4) Å respectively

and the coordination shell of the Cr atom is an almost perfect octahedron. The angle around the N atom between the isocyanide ligand and the organometallic moiety has a value of 173.9 (3)°. All the atoms of the isocyanide group lie close to the benzene-ring mean plane, the maximum departure being 0.13 Å. Intermolecular interactions are weak.

Introduction. L'intérêt des isocyanures –CNR réside principalement dans le fait qu'ils ont des effets σ
 © 1982 International Union of Crystallography

* Le Ligande Isocyanure de Benzoyle –CNCOPh. I.

donneurs et π accepteurs assez comparables à ceux du monoxyde de carbone, dont ils sont d'ailleurs iso-électroniques. Comme on peut moduler l'importance de ces effets σ et π en modifiant la nature du radical R , ceci laisse espérer que l'on arrive à contrôler des réactions relativement sensibles à la charge de l'atome métallique dans des molécules complexes.

Il a déjà été montré que le ligande $-\text{CNCOC}_6\text{H}_5$, était particulièrement proche du ligande carbonyle (Le Maux, Simonneaux, Caillet & Jaouen, 1979) et la structure du (benzoate de méthyle)dicarbonyl-(isocyanure de benzoyle)chrome a été déterminée (Le Maux, Simonneaux, Jaouen, Ouahab & Batail, 1978). Nous présentons et discutons ici la structure cristalline et moléculaire du pentacarbonyl(isocyanure de benzoyle)chrome $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNOC}_6\text{H}_5)]$.

Le pentacarbonyl(isocyanure de benzoyle)chrome (I) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, avec quatre motifs par maille, compatible avec un volume de $1402,9 \text{ \AA}^3$ et une densité calculée de $1,53 \text{ Mg m}^{-3}$. Les paramètres de maille ont été affinés par une méthode des moindres carrés, en utilisant 25 réflexions parfaitement centrées, sur diffractomètre automatique avec la longueur d'onde $\text{Mo K}\alpha$ monochromatisée par une lame de graphite. Les intensités de 2668 réflexions ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à température ambiante jusqu'à $\theta \leq 25^\circ$ avec un cristal de dimensions $0,15 \times 0,05 \times 0,20 \text{ mm}$. Un balayage $\omega/2\theta$ a été utilisé avec une ouverture de compteur: $A = (2,0 + 0,50 \text{ tg } \theta)$ en mm, l'angle de balayage étant donné par: $S = (1,2 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$. Le temps maximum de mesure a été fixé à 60 s. Trois réflexions standards mesurées toutes les heures ont permis de vérifier la stabilité du cristal. Seules les réflexions, corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption, pour lesquelles $I > 2\sigma(I)$, ont été utilisées pour la suite des calculs. Une partie importante de la molécule a été trouvée à partir des méthodes directes (Germain, Main & Woolfson, 1971) et les quelques atomes manquants à l'aide d'une série de Fourier 'différence' tridimensionnelle. L'affinement des positions atomiques de tous les atomes non hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope converge vers $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,034$ et $R_w = [\sum w|\Delta F|^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,039$ pour 191 paramètres affinés et 1503 observations. Les coordonnées idéales des atomes d'hydrogène ont été calculées et non affinées. L'erreur d'une observation de poids unitaire est égale à GOF ('goodness of fit') $= [\sum w\Delta F^2 / (m - n)]^{1/2} = 1,95$. Lors du dernier cycle d'affinement, la variation maximum de l'ensemble des paramètres affinés est de 0,07 fois l'écart type, et aucun pic significatif n'apparaît dans l'ultime série de Fourier 'différence' tridimensionnelle. Tous les calculs cristallographiques ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/60 avec la bibliothèque de programmes cristallographiques *SPD* (Frenz, 1978).

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques; les distances et les angles principaux sont rassemblés dans le Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des paramètres des atomes d'hydrogène et des équations des plans moyens et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36273: 11 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires et B_{eq} avec écarts-type*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cr	0,25616 (9)	0,70073 (9)	0,16962 (2)	4,13 (1)
O(1)	0,5478 (5)	0,6251 (5)	0,24774 (10)	9,41 (9)
O(2)	-0,0654 (5)	0,9190 (9)	0,21985 (9)	8,61 (9)
O(3)	0,0026 (6)	0,3450 (5)	0,18213 (10)	9,6 (1)
O(4)	0,5138 (5)	1,0525 (4)	0,15347 (9)	7,40 (8)
O(5)	0,5660 (5)	0,4842 (5)	0,11692 (10)	8,24 (9)
O(6)	-0,3777 (4)	0,8528 (4)	0,06189 (8)	6,25 (7)
N	-0,0395 (5)	0,7744 (5)	0,08960 (9)	5,11 (7)
C(1)	0,4383 (6)	0,6537 (6)	0,2185 (1)	5,8 (1)
C(2)	0,0554 (6)	0,8382 (6)	0,2011 (1)	5,5 (1)
C(3)	0,0957 (7)	0,4791 (6)	0,1781 (1)	5,9 (1)
C(4)	0,4188 (6)	0,9212 (6)	0,1597 (1)	4,81 (9)
C(5)	0,4504 (6)	0,5662 (6)	0,1370 (1)	5,3 (1)
C(6)	0,0706 (6)	0,7477 (5)	0,1200 (1)	4,09 (9)
C(7)	-0,1924 (6)	0,8076 (5)	0,0555 (1)	4,13 (8)
C(8)	-0,1034 (5)	0,7816 (5)	0,0144 (1)	3,28 (7)
C(9)	0,1095 (5)	0,7155 (5)	0,0090 (1)	4,10 (8)
C(10)	0,1771 (6)	0,6910 (6)	-0,0306 (1)	5,33 (9)
C(11)	0,0389 (7)	0,7311 (6)	-0,0646 (1)	6,0 (1)
C(12)	-0,1691 (7)	0,7971 (6)	-0,0592 (1)	5,38 (9)
C(13)	-0,2408 (5)	0,8220 (5)	-0,0202 (1)	4,22 (8)

Tableau 2. *Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaison hormis les atomes d'hydrogène*

Cr-C(1)	1,899 (3)	C(1)-Cr-C(6)	179,8 (2)
Cr-C(2)	1,905 (4)	C(2)-Cr-C(6)	89,3 (2)
Cr-C(3)	1,900 (4)	C(3)-Cr-C(6)	89,3 (2)
Cr-C(4)	1,908 (4)	C(4)-Cr-C(6)	89,9 (1)
Cr-C(5)	1,890 (4)	C(5)-Cr-C(6)	89,0 (2)
Cr-C(6)	1,928 (3)		
C(1)-O(1)	1,136 (3)	Cr-C(1)-O(1)	179,7 (3)
C(2)-O(2)	1,135 (3)	Cr-C(2)-O(2)	179,4 (3)
C(3)-O(3)	1,131 (4)	Cr-C(3)-O(3)	178,0 (3)
C(4)-O(4)	1,133 (3)	Cr-C(4)-O(4)	179,2 (3)
C(5)-O(5)	1,144 (3)	Cr-C(5)-O(5)	179,3 (3)
N-C(6)	1,166 (3)	Cr-C(6)-N	179,0 (2)
N-C(7)	1,414 (3)	C(6)-N-C(7)	173,9 (3)
C(7)-O(6)	1,198 (3)	N-C(7)-O(6)	119,4 (3)
C(7)-C(8)	1,468 (4)	N-C(7)-C(8)	114,7 (3)
C(8)-C(9)	1,395 (3)	O(6)-C(7)-C(8)	125,8 (2)
C(9)-C(10)	1,372 (4)	C(7)-C(8)-C(9)	122,9 (2)
C(10)-C(11)	1,368 (4)	C(7)-C(8)-C(13)	117,5 (2)
C(11)-C(12)	1,368 (4)	C(9)-C(8)-C(13)	119,6 (2)
C(12)-C(13)	1,364 (4)	C(8)-C(9)-C(10)	119,1 (3)
C(13)-C(8)	1,379 (3)	C(9)-C(10)-C(11)	120,8 (3)
		C(10)-C(11)-C(12)	120,0 (3)
		C(11)-C(12)-C(13)	120,4 (3)
		C(8)-C(13)-C(12)	120,2 (3)

Discussion. La molécule représentée (Fig. 1) par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) donne la numérotation des atomes. La Fig. 2 représente l'empilement moléculaire, au sein duquel n'apparaissent que de faibles interactions intermoléculaires. En effet, d'une part les distances intermoléculaires entre les plans des cycles benzéniques voisins, symétriques par rapport à un centre d'inversion, sont de 3,366 (5) Å, en accord avec les valeurs habituelles, d'autre part la plus courte distance entre deux oxygènes appartenant à deux molécules différentes est observée pour les atomes O(2)—O(3) avec une valeur de 3,196 (4) Å alors que de plus fortes interactions intermoléculaires sont observées dans le hexacarbonylchrome (3,14; 3,17; 3,18 × 3) Å (Jost, Rees & Yelon, 1975).

Les cinq ligandes carbonyles ne présentent pas entre eux de différences notables, en particulier le carbonyle en *trans* du ligande isocyanure possède pratiquement les longueurs de liaisons correspondant à la moyenne des quatre autres carbonyles: 1,900 (4) et 1,136 (3) Å respectivement pour les liaisons Cr—C et C—O. Tous les angles chrome-carbonyle Cr—C—O sont très proches de 180° et l'environnement du chrome est très proche de l'octaèdre régulier (Tableau 2). Ceci montre l'absence d'effet *trans* pour le carbonyle opposé au ligande —CNCOPh et confirme donc que ce dernier a un comportement extrêmement proche d'un carbonyle. En effet, la comparaison de la longueur moyenne des liaisons Cr—C dans notre complexe 1,900 Å à

celle observée dans le benzènetricarbonylchrome $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (Rees & Coppens, 1973) 1,845 Å, et dans le hexacarbonylchrome $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (Jost *et al.*, 1975; Whitaker & Jeffrey, 1967) 1,918 Å montre que la force de liaison Cr—C croît suivant $|\text{Cr}(\text{CO})_6| < |\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})| < |\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)|$.

La distance Cr—C(isocyanure) [1,928 (3) Å] est légèrement, mais significativement, plus longue que les autres distances Cr—C(carbonyle), indiquant ainsi une liaison de force voisine.

Les deux liaisons N—C(6) et N—C(7) sont, par contre, fondamentalement différentes: la liaison N—C(6) [1,166 (3) Å] est très proche d'une triple liaison tandis que la liaison N—C(7) [1,414 (3) Å] correspond plutôt à une simple liaison. Ces deux liaisons ne sont d'ailleurs pas colinéaires mais forment un angle de 173,9 (3)°. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le (benzoate de méthyle)-dicarbonyl(isocyanure de benzoyl)chrome (II) pour lequel les valeurs trouvées étaient: 1,206 Å; 1,386 Å et 168° respectivement (Le Maux *et al.*, 1978).

La liaison C(7)—O(6) [1,198 (3) Å] correspond assez bien à une double liaison. Par ailleurs, la distance intramoléculaire N—O(6) est seulement de 2,258 (4) Å, identique à celle trouvée dans (II), alors que la somme des rayons de van der Waals correspond à 2,85 Å.

Le cycle benzénique est parfaitement plan et les atomes C(7), O(6) et Cr ne s'écartent de ce plan qu'à des distances inférieures à 0,13 Å.

Le ligande isocyanure de benzoyl possède dans (I) une structure très voisine de celle observée dans (II). L'environnement du chrome possède une symétrie d'octaèdre presque parfaite, montrant ainsi que le ligande —CNCOPh a un comportement très semblable à un carbonyle. Enfin, l'empilement moléculaire (Fig. 2) montre que les noyaux benzéniques sont parallèles et que les liaisons intermoléculaires de type hydrogène assurent pour l'essentiel la stabilité de l'édifice cristallin.

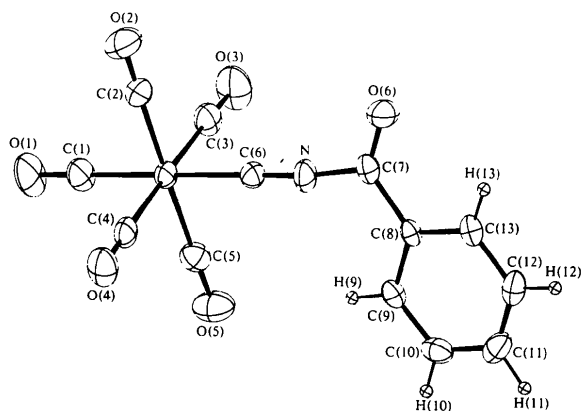


Fig. 1. Représentation de la molécule d'isocyanure de benzoyl.

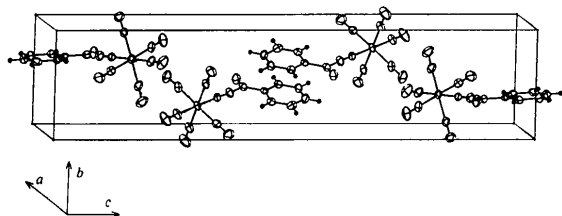


Fig. 2. Empilement des molécules dans la maille élémentaire.

Références

- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-3794 (revised). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOST, A., REES, B. & YELON, W. B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2649–2658.
- LE MAUX, P., SIMONNEAUX, G., CAILLET, P. & JAOUEN, G. (1979). *J. Organomet. Chem.* **177**, C1–C7.
- LE MAUX, P., SIMONNEAUX, G., JAOUEN, G., OUAHAB, L. & BATAIL, P. (1978). *J. Chem. Soc.* **100**, 4312–4314.
- REES, B. & COPPENS, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2516–2528.
- WHITAKER, A. & JEFFREY, J. W. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 977–989.