

Journal of Organometallic Chemistry, 157 (1978) 167—172
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STRUCTURE CRISTALLINE ET PROPRIETES DU DICHLORURE DE BIS(*pentahapto*-BENZYL CYCLOPENTADIENYL)ZIRCONIUM TRIBOLUMINESCENT

Y. DUSAUSOY, J. PROTAS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de recherche associée au C.N.R.S. no. 162, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex (France)

P. RENAUT, B. GAUTHERON* et G. TAINURIER

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire associé au C.N.R.S. no. 33, Faculté des Sciences, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 7 février 1978)

Summary

The product $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ is orthorhombic: a 12.05(1), b 24.12(2), c 6.99(1) Å; space group $Aba2$, Z 4. Final R 0.077. The Zr atom is tetrahedrally coordinated by two Zr—Cl σ bonds and two Zr—Cp π bonds. The crystal is triboluminescent and highly piezoelectric.

Résumé

Le produit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ est orthorhombique: a 12.05(1), b 24.12(2), c 6.99(1) Å; groupe d'espace $Aba2$, Z 4. R 0.077. L'atome de zirconium a une coordination tétraédrique avec deux liaisons σ : Zr—Cl et deux liaisons π : Zr—Cp. Le cristal est triboluminescent et très piézoélectrique.

Introduction

Au cours de recherches sur la synthèse de complexes dicyclopentadiényles du zirconium [1], nous avons été amené à préparer le composé $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$. Ce composé cristallisé, stable à l'air, donne une émission exoélectronique assez prononcée lorsqu'il est soumis à une contrainte extérieure. Ce phénomène, à notre connaissance, ne semble pas avoir été observé pour d'autres complexes organiques des métaux de transition et, de plus, parmi tous les complexes que nous avons préparés dans cette série, il est le seul qui présente cette propriété. Nous avons voulu voir si la triboluminescence observée était due à une structure cristalline particulière qui aurait pu permettre, ou favoriser, des échanges élec-

troniques directs entre certains sites particuliers, et nous avons commencé parallèlement une étude des caractéristiques électroniques et spectrales du complexe.

Détermination et description de la structure

Les cristaux orthorhombiques se présentent sous forme d'aiguilles blanches allongées suivant [001] présentant les pinacoïdes (100) et (010) et terminées par (101). Ils se clivent suivant (010).

Les paramètres de la maille ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir des valeurs angulaires de 40 réflexions mesurées sur diffractomètre (a 12.05(1), b 24.12(2), c 6.99(1) Å, V 2031.6 Å³, D_{cal} 1.55). Le groupe d'espace est $Aba2$. Les dimensions du cristal 3×0.01 cm donnent un coefficient massique d'absorption de 0.7. Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique à trois cercles CAD3 NONIUS avec le rayonnement Cu- K_{α} . Les mesures ont été faites dans un domaine angulaire de Bragg de 4° à 57° en balayage $\theta-2\theta$. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Les corrections de diffusion normale et d'absorption n'ont pas été faites.

Le nombre de molécules par maille étant 4, l'atome de zirconium est donc en position particulière sur un axe binaire, la molécule possède donc elle-même cet élément de symétrie intrinsèque. Les fonctions de Patterson ont confirmé la position de l'atome de zirconium et permis de placer l'atome de chlore. Des sections de densité électronique ont localisé les atomes de carbone. L'affinement effectué sur les F_0 , par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale, des paramètres de chaque atome affecté d'une agitation thermique anisotrope conduit au facteur résiduel R 0.077 (Tableaux 1 et 2).

La molécule est représentée sur la Fig. 1. La coordination de l'atome de zirconium est pseudotétraédrique avec deux liaisons σ (Zr-Cl 2.46 Å) et deux liaisons π (Zr-Cp 2.16 Å). Les distances (Tableau 3) de l'atome de zirconium aux carbones du cycle à cinq chaînons montrent que le métal se rapproche des

TABLEAU 1
PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS ($\times 10^4$)

	x	y	z
Zr	5000(0)	5000(0)	1100(0)
Cl	6491(5)	4927(2)	3494(11)
C(1)	3867(18)	4165(11)	328(54)
C(2)	4351(27)	4394(10)	-1459(41)
C(3)	5476(25)	4326(12)	-1325(48)
C(4)	5758(19)	4043(11)	411(41)
C(5)	4746(11)	3953(9)	1374(34)
C(6)	4654(16)	3686(12)	3314(53)
C(7)	5431(17)	3192(9)	3555(45)
C(8)	5140(12)	2665(12)	2967(53)
C(9)	5845(22)	2217(10)	3211(61)
C(10)	6882(23)	2305(12)	4120(49)
C(11)	7184(17)	2830(12)	4671(59)
C(12)	6460(19)	3276(11)	4453(55)

TABLEAU 2

FACTEURS DE TEMPERATURES ($\times 10^4$)Les facteurs de température sont de la forme $T_j = \exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zr	46	8	135	-3	0	0
Cl	69	16	204	0	-6	-8
C(1)	52	20	265	0	-6	10
C(2)	102	15	84	11	28	-49
C(3)	103	26	240	27	-12	21
C(4)	43	12	174	-26	28	10
C(5)	76	13	25	42	50	-73
C(6)	72	15	190	7	-18	-41
C(7)	59	14	204	-1	-52	9
C(8)	79	15	281	-14	-136	21
C(9)	82	18	557	-13	-14	153
C(10)	108	24	392	19	-166	20
C(11)	86	22	241	-12	-176	-26
C(12)	102	32	244	50	12	10

atomes C(2) et C(3), c'est à dire vers la liaison opposée au carbone substitué du cycle. Les distances du métal au plan du cycle et à son centre de gravité sont respectivement 2.16 et 2.35 Å. L'angle entre les plans moyens des cycles pentadiènes est de 126° , celui entre le noyau benzène et le cyclopentadiène est de $101^\circ 7'$. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans des structures analogues [2-6]. La conformation moléculaire est celle qui minimise les interactions stériques entre les divers groupements au sein d'une même molécule. Elle ne

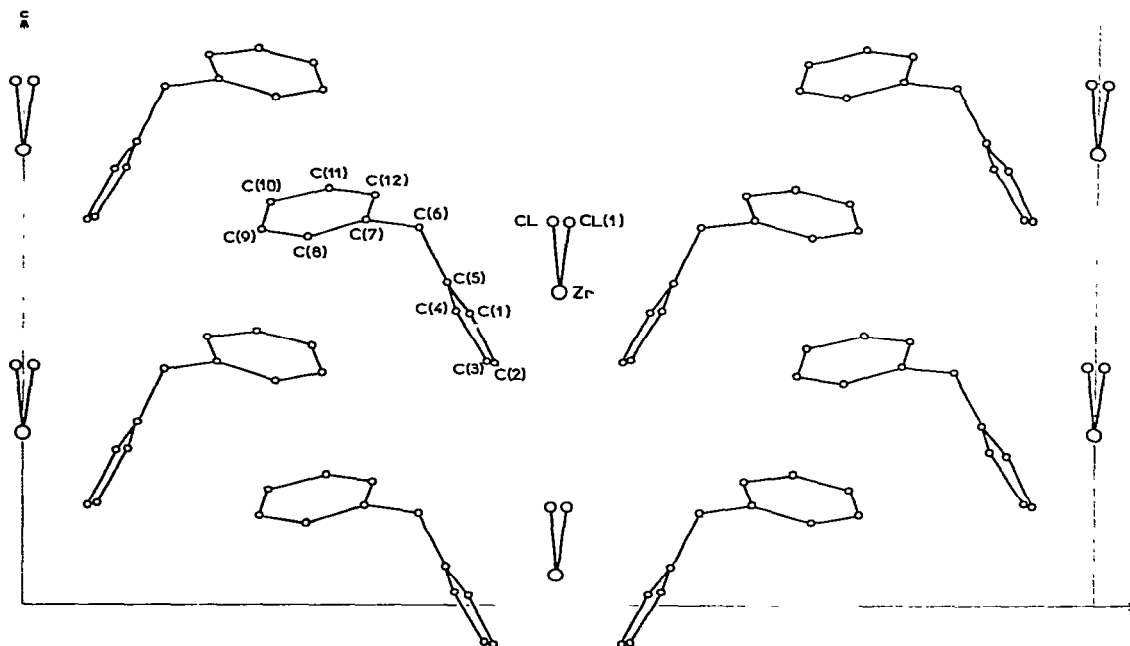


Fig. 1. Projection de la structure sur (100).

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å), ANGLES (°) VALENTIELS ET PLANS MOYENS

Zr—Cp	2.16	Zr—C(5)	2.55(2)	C(11)—C(12)	1.39(4)
Zr—M* ^a	2.350(3)	C(5)—C(6)	1.51(4)	C(12)—C(7)	1.40(4)
Zr—Cl	2.461(6)	C(6)—C(7)	1.52(3)	C(1)—C(2)	1.49(4)
Zr—C(1)	2.49(3)	C(7)—C(8)	1.38(4)	C(2)—C(3)	1.37(4)
Zr—C(2)	2.44(3)	C(8)—C(9)	1.39(4)	C(3)—C(4)	1.43(4)
Zr—C(3)	2.42(3)	C(9)—C(10)	1.42(4)	C(4)—C(5)	1.40(3)
Zr—C(4)	2.53(3)	C(10)—C(11)	1.37(4)	C(5)—C(1)	1.38(3)
M*—Zr—M*	116° 4(7)	C(6)—C(7)—C(12)	119° (2)		
Cl—Zr—Cl	94° 4(1)	C(5)—C(6)—C(7)	113° (2)		
C(1)—C(2)—C(3)	106° (3)	C(6)—C(7)—C(8)	122° (2)		
C(2)—C(3)—C(4)	110° (3)	C(7)—C(8)—C(9)	122° (3)		
C(3)—C(4)—C(5)	106° (2)	C(8)—C(9)—C(10)	119° (3)		
C(4)—C(5)—C(1)	110° (2)	C(9)—C(10)—C(11)	120° (3)		
C(5)—C(1)—C(2)	106° (2)	C(10)—C(11)—C(12)	121° (3)		
C(6)—C(7)—C(8)	122° (2)	C(11)—C(12)—C(7)	119° (3)		

Equations et distances (Å) au plan moyen

Plan cyclopentadiényle: $0.18406x + 1.73503y + 0.88571z = 13.48090$

C(1) 0.014 C(2) -0.011 C(3) 0.005 C(4) 0.004 C(5) -0.012

Plan benzène: $0.67104x + 0.29516y - 1.44204z = 3.0744$

C(7) 0.009 C(8) -0.004 C(9) 0.004 C(10) -0.013 C(11) 0.017 C(12) -0.013

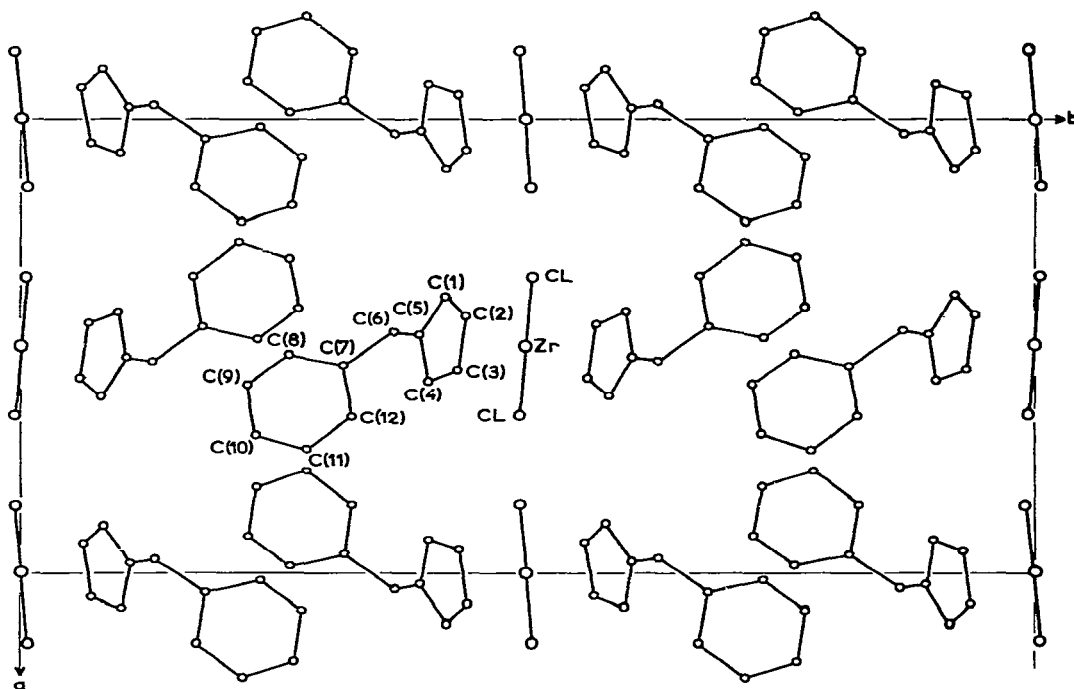
^a M*: centre de gravité du cyclopentadiène, Cp: plan cyclopentadiénique.

Fig. 2. Projection de la structure sur (010).

semble pas susceptible, à priori, de jouer un rôle prépondérant dans le phénomène de triboluminescence observé.

L'empilement moléculaire fait apparaître les points suivants: les atomes de chlore et de zirconium définissent des plans moyens parallèles à (010); les groupements $ZrCl_2$ sont tous disposés dans une même orientation suivant l'axe c (Fig. 1). Les noyaux benzéniques ne présentent aucun recouvrement d'une molécule à l'autre; ils sont décalés dans la maille suivant l'axe \vec{a} de 3 Å (Fig. 2); l'angle entre leurs plans moyens est de 126° . Les interactions moléculaires sont donc faibles et permettent d'expliquer la présence d'un clivage facile suivant le plan (010) au niveau des noyaux benzéniques. Par ailleurs cet empilement moléculaire ne favorise pas les échanges électriques d'une molécule à l'autre.

Caractéristiques spectrales et électriques de $(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_5)_2ZrCl_2$

Nous rapportons ci-dessous les premiers résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Le spectre de RMN est particulièrement simple. On observe trois singulets situés à δ 4.1 (CH_2); 6.21 (C_5H_4) et 7.25 (C_6H_5) ppm (60 Mz, $CDCl_3$, TMS).

La diffusion Raman (échantillon seul) montre une large bande de réémission entre 542 et 608 Å avec excitation à 514 Å.

La spectroscopie infrarouge met en évidence, outre les bandes de rotation et vibration caractéristiques du squelette carboné, un ensemble de quatre bandes très bien définies centrées à 266, 290, 306 et 328 cm^{-1} (échantillon seul). Ces valeurs sont comparables à celles données par Druce [7] pour $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$ avec cependant apparition d'une bande nouvelle à 290 cm^{-1} .

Le spectre d'absorption électronique (heptane, c 0.1) montre essentiellement quatre bandes (λ 330 nm, ϵ 1400; λ 293, ϵ 3100; λ 260 et 270 épaulements). Par référence aux données de la littérature [8] pour la série isoleptique du titane, ces bandes d'absorption peuvent être attribuées à des transferts de charges des noyaux cyclopentadiényles et des atomes de chlore vers l'atome de zirconium.

Des mesures préliminaires montrent que la constante diélectrique, déterminée sur divers échantillons pastillés, est voisine de ϵ_r 4 à température ambiante et que la conductivité électrique en courant continu est proche de zéro.

Le produit obtenu présente un effet piézoélectrique important qui croît avec le taux de frittage de l'échantillon. Ce phénomène, à lui seul, pourrait d'ailleurs permettre d'expliquer simplement le phénomène lumineux observé sur les cristaux. En effet, sous l'action de chocs extérieurs ou de contraintes, les cristaux se chargent par effet piézoélectrique. Il y a donc accumulation de charges électriques et amorçage d'effluves par un phénomène de pointe.

Une étude plus approfondie est en cours de réalisation pour tenter en particulier d'estimer l'effet piézoélectrique.

Remerciements

Les auteurs remercient le laboratoire "Optique du réseau cristallin" de la Faculté des Sciences de Dijon pour les caractérisations électriques préliminaires.

Bibliographie

- 1 P. Renaut, G. Tainturier et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) 35.
- 2 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Deuton et G. Rees, *Acta Cryst. B*, **30** (1974) 2290.
- 3 M.A. Bush et G.A. Sim. *J. Chem. Soc.. A.* (1971) 2225.
- 4 M.I. Bruce, *Organometal. Chem. Rev.*, **B, 9** (1972) 53.
- 5 I.A. Ronova, N.V. Alekseev, N.I. Gapotchenko et Yu.T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 149.
- 6 J.C. Green, M.L.H. Green et C.K. Prout, *Chem. Commun.*, (1972) 421.
- 7 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, M.J. Fraser et W.E. Newton, *J. Chem. Soc.. A.*, (1969) 2814.
- 8 Th. Marey, D. Simon-Leclerc, J. Arriau et J. Besançon, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **284** (1977) 967.