

Journal of Organometallic Chemistry, 94 (1975) 47-53
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PSEUDOASYMETRIE DANS LA SERIE DU BENCHROTRENE

II*. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA FORME PSEUDOASYMETRIQUE F 144° DES GLYCOLS *ortho*-SUBSTITUES $(OC)_3CrC_6H_4(CHOHCH_3)_2$

Y. DUSAUSOY* et J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie E.R.A. au C.N.R.S. (no. 162), Faculté des Sciences, Centre du 2ème cycle, 54037 Nancy Cédex (France)

J. BESANÇON et S. TOP

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon (France)

(Reçu le 31 janvier 1975)

Summary

The crystalline structure of one of the pseudoasymmetric forms of the benchrotrenic glycols 1,2-(CHOHCH₃)₂C₆H₄Cr(CO)₃ (m.p. 144° C) has been determined by X-ray diffraction to provide a complete identification of these isomeric glycols.

Résumé

La structure cristalline de l'une des formes pseudoasymétriques des glycols benchrottréniques $(OC)_3CrC_6H_4(CHOHCH_3)_2$ -1,2 (F 144°) a été déterminée par diffraction des rayons X pour fournir une identification complète des trois glycols isolés.

Introduction

Dans le précédent mémoire [1], nous avons indiqué qu'il est impossible d'identifier les deux formes pseudoasymétriques (*méso*) VII et VIII des glycols benchrottréniques *ortho*-substitués $(OC)_3CrC_6H_4(CHOHCH_3)_2$.

Les essais de filiation chimiques échouent et l'analyse des données spectroscopiques ne fournit aucun critère valable.

* Pour partie I voir réf. 1.

La discussion des stéréosélectivités observées lors de la synthèse de ces glycols au départ du diformyl et du diacétyl benchrotrène ou par complexation du glycol benzénique *méso* correspondant, nécessitait l'identification de l'une des formes.

L'analyse cristallographique nous a fourni, outre cette identification, la conformation de la forme F 144°, à l'état solide.

Résultats et discussions

La forme pseudoasymétrique de point de fusion F 144° cristallise dans l'holoédrie du système triclinique. Les paramètres de la maille sont: $a = 7.80 \pm 0.01$; $b = 11.15 \pm 0.01$; $c = 8.74 \pm 0.01$ Å. $\alpha = 106^\circ 24' \pm 20'$; $\beta = 104^\circ 32' \pm 20'$; $\gamma = 103^\circ 18' \pm 20'$.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Les 1392 réflexions retenues pour la résolution de la structure satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0.2$ ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. La structure a été déterminée par une méthode directe de détermination de phase automatisée [2-4]. Les sections de densité électronique ayant pour coefficients de séries de Fourier les facteurs de structure normalisés font apparaître l'ensemble des atomes de la molécule à l'exception des atomes d'hydrogène. L'affinement par méthode de moindres carrés avec approximation diagonale des coordonnées de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique anisotropé conduit à un indice $R = 0.048$. Des sections de densité électronique différente ont permis de placer l'ensemble des atomes d'hydrogène. Les coordonnées fractionnaires de ces derniers, affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui du carbone ou de l'oxygène auquel ils sont liés, ont été affinées. Le facteur résiduel final est de 0.037. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et des coefficients du tenseur d'agitation thermique de chaque atome "lourd", le Tableau 2 donne celles des atomes d'hydrogène.

Conformation et configuration moléculaires

La conformation et la configuration de la molécule sont représentées sur la Fig. 1 qui est une projection de la molécule sur le plan moyen défini par les carbones C(1), C(2), C(8), C(10). Elle correspond à la configuration VIII indiquée dans le précédent mémoire et met en évidence la symétrie de la molécule par rapport à un plan passant par le milieu des liaisons C(1)—C(2) et C(4)—C(5) et contenant l'un des vecteurs (Cr—CP—O) du trépied carbonyle. La Fig. 2 représente la structure projetée sur le plan xOy et met en évidence les liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Le trépied carbonyle

Le trépied carbonyle occupe l'une des deux positions compatibles avec la symétrie de substitution du coordinat benzénique. La position adoptée correspond à l'éloignement maximum de l'un des carbonyles hors de la zone encombrée par les deux substituants du cycle. Elle place sensiblement les deux autres groupes carbonyles vis à vis des deux atomes d'oxygène glycoliques.

TABLEAU 1
PARAMETRES ATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS^a

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	17594(54)	77050(36)	899(51)	1361	827	930	859	934	978
C(2)	-1518(52)	74149(36)	-627(50)	1336	779	892	875	873	923
C(3)	-7595(65)	84250(41)	8333(58)	1864	847	1232	1230	1016	933
C(4)	5415(71)	96947(45)	18433(67)	2351	892	1577	1207	1535	1251
C(5)	24647(73)	99775(47)	20075(65)	2175	960	1537	837	1353	1326
C(6)	30457(63)	89830(44)	11468(62)	1696	812	1330	657	1112	939
C(7)	24993(53)	67207(42)	-9243(57)	1441	1207	1347	1417	1421	1209
C(8)	27894(76)	70808(64)	-24104(71)	2837	2256	1566	2742	2689	2347
C(9)	-16293(55)	60996(42)	-12511(56)	1212	866	1276	374	1104	872
C(10)	-25766(81)	61879(55)	-29371(62)	2116	1527	1196	164	347	1274
CP(1)	34337(71)	75918(47)	35309(62)	2421	996	1305	1288	873	755
CP(2)	-838(85)	70623(53)	31942(66)	2852	1103	1143	3151	1331	745
CP(3)	21994(65)	93272(48)	49062(61)	1618	1160	1446	781	1135	1065
O(1)	46341(64)	72368(39)	41249(58)	3249	1559	2056	2525	861	1453
O(2)	-11038(75)	63723(45)	35905(57)	4610	1507	1813	-715	2718	1115
O(3)	2561(57)	99942(47)	63222(55)	2486	1560	1493	971	1379	21
O(4)	42932(37)	67629(31)	1075(45)	1596	1347	1926	1727	1787	1606
O(5)	-29863(41)	56618(29)	-5160(39)	1405	1011	1689	674	1582	1381
Cr	15717(9)	82364(6)	27151(7)	1658	813	1107	747	1020	772

^a Les facteurs de température sont de la forme: $T_j = \exp(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$.
Les coordonnées fractionnaires et les paramètres d'agitation thermique sont $\times 10^5$.

On remarque parallèlement que la distance entre l'atome de chrome et les deux atomes de carbone substitués C(1) et C(2) du cycle (2.253 et 2.245 Å) est légèrement supérieure à celle qui sépare l'atome de chrome des quatre autres carbones (2.210 Å) (la distance moyenne dans le benzène est de 2.23 Å).

La manifestation des contraintes stériques se retrouve d'ailleurs dans l'écart au parallélisme entre le plan moyen benzénique et le plan formé par les trois

TABLEAU 2
COORDONNEES FRACTIONNAIRES ($\times 10^3$) DES ATOMES D'HYDROGENE ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES ATOMES DE CARBONE ET OXYGENE AUXQUELS SONT LIES LES HYDROGENES

	x	y	z	B (Å ²)
H(C7)	146(10)	574(7)	-155(11)	3.2
H(C9)	-98(8)	537(6)	-154(10)	2.5
H(C3)	-223(8)	821(6)	77(9)	3.2
H(C4)	10(10)	1037(7)	251(11)	4.0
H(C5)	352(10)	1095(7)	284(11)	4.0
H(C6)	446(10)	917(7)	128(10)	3.2
H'(C8)	405(12)	822(8)	-181(11)	5.0
H''(C8)	317(10)	656(7)	-307(11)	5.0
H'''(C8)	161(11)	712(7)	-320(11)	5.0
H'(C10)	-330(11)	690(7)	-296(11)	4.5
H''(C10)	-151(11)	637(7)	-359(12)	4.5
H'''(C10)	-343(11)	540(7)	-373(11)	4.5
H(O4)	406(9)	623(6)	67(9)	4.0
H(O5)	-382(9)	607(6)	-63(9)	3.5

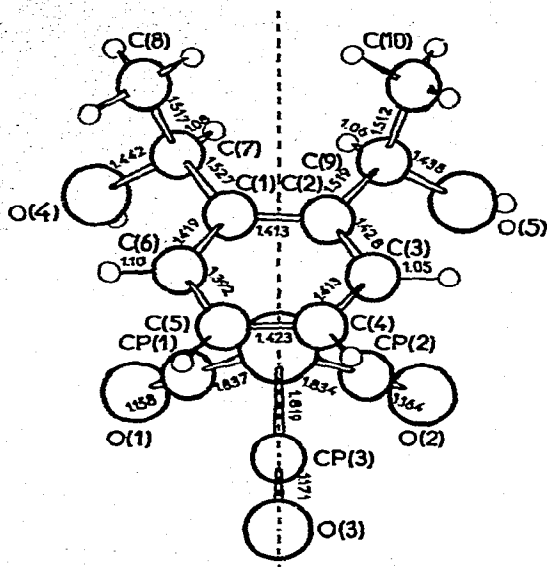


Fig. 1.

atomes du trépied (3°). Les atomes de chrome, de carbone et d'oxygène des groupes CO ne sont pas parfaitement alignés ($\angle \text{Cr}-\text{C}-\text{O} = 176.6^\circ$).

Les distances chrome-oxygène sont remarquablement constantes. Cette constante résulte d'une compensation des variations des longueurs des liaisons Cr-C et C-O (Tableaux 3 et 4).

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES ET DEVIATIONS STANDARDS EN Å

C(1)-C(2)	1.413(6)	Cr-C(5)	2.216(6)
C(2)-C(3)	1.428(7)	Cr-C(6)	2.214(6)
C(3)-C(4)	1.413(5)	CP(1)-O(1)	1.158(8)
C(4)-C(5)	1.423(8)	CP(2)-O(2)	1.164(9)
C(5)-C(6)	1.392(8)	CP(3)-O(3)	1.171(6)
C(6)-C(1)	1.419(5)	O(2)-O(5)	3.288(5)
C(1)-C(7)	1.527(7)	O(1)-O(4)	3.328(6)
C(7)-O(4)	1.442(5)	C(3)-H(3)	1.10(6)
C(7)-C(8)	1.517(9)	C(4)-H(4)	1.01(8)
C(2)-C(9)	1.519(5)	C(5)-H(5)	1.10(6)
C(9)-O(5)	1.438(6)	C(6)-H(6)	1.05(7)
C(9)-C(10)	1.512(8)	C(8)-H(1C(8))	1.28(7)
Cr-CP(1)	1.837(6)	C(8)-H(2C(8))	0.87(9)
Cr-CP(2)	1.834(6)	C(8)-H(3C(8))	1.01(9)
Cr-CP(3)	1.819(4)	C(10)-H(1C(10))	1.08(9)
Cr-O(1)	2.994(5)	C(10)-H(2C(10))	1.13(10)
Cr-O(2)	2.996(6)	C(10)-H(3C(10))	0.92(6)
Cr-O(3)	2.991(4)	O(4)-H(O(4))	0.88(9)
Cr-C(1)	2.253(4)	O(5)-H(O(5))	0.88(8)
Cr-C(2)	2.245(4)	C(7)-H(1)	1.08(6)
Cr-C(3)	2.214(5)	C(9)-H(2)	1.06(8)
Cr-C(4)	2.204(6)	H(1)-H(2)	1.86(11)

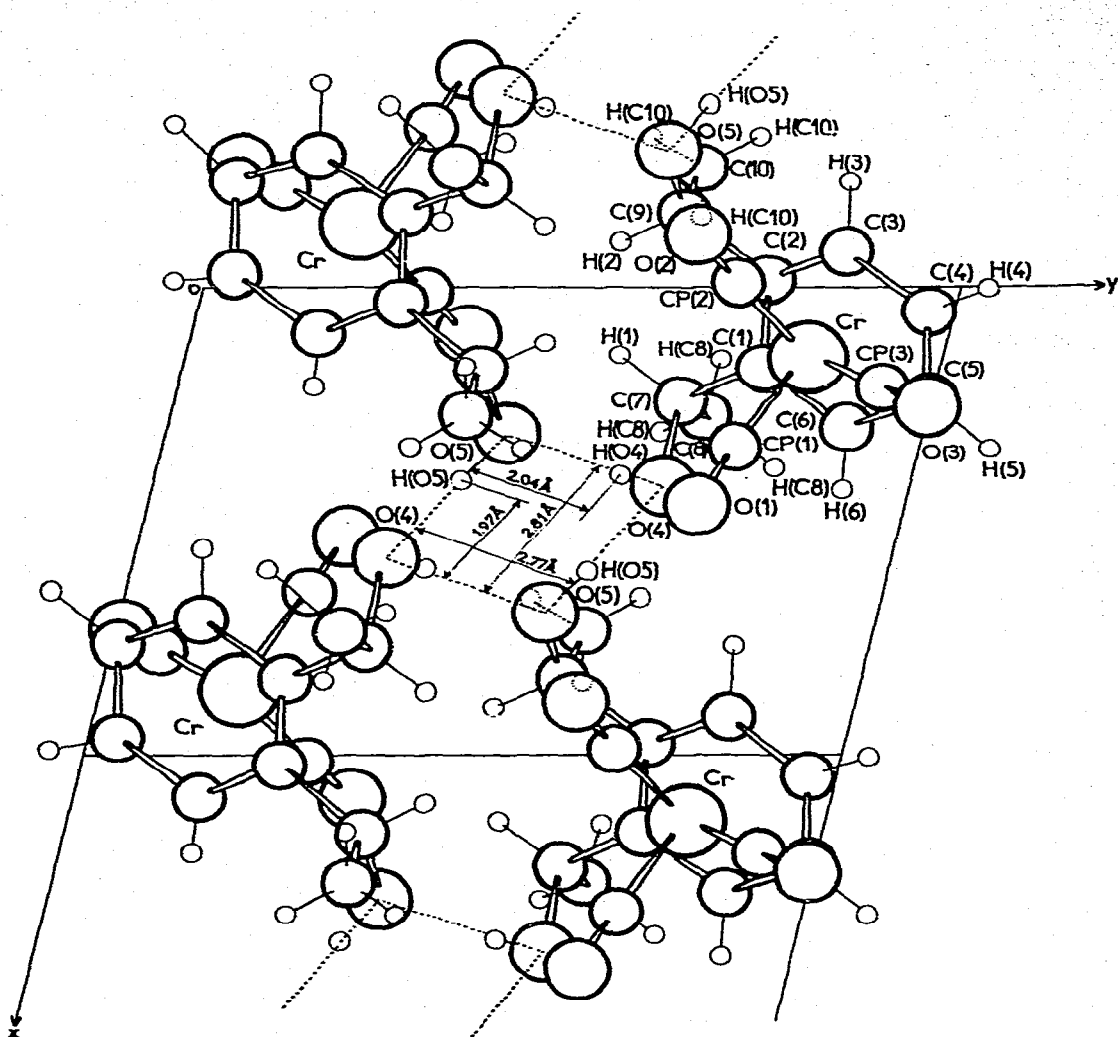


Fig. 2.

Le coordinat benzénique

Le noyau benzénique est pratiquement plan (Tableau 5) puisque l'écart des atomes par rapport au plan moyen n'excède jamais 0.009 Å. On note une légère tendance à une alternance dans la longueur des liaisons carbone-carbone. Cette alternance semble significative et il est remarquable que le prolongement des liaisons O-C-Cr du trépied carbonyle pointe vers la zone occupée par les liaisons les plus courtes. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus récemment sur le benchrotrène lui-même par Rees et Coppens [5] par diffraction des rayons X et des neutrons à 78 K. Dans une première note [5], ces auteurs suggéraient que le type de coordination serait prismatique trigonal plutôt qu'octaédrique en se basant sur le fait que, pour de nombreux complexes métal-oléfine, il y a allongement de la liaison oléfinique.

Dans le mémoire définitif, ils n'ont pas maintenu ce point de vue [6].

TABLEAU 4
ANGLES VALENTIELS

C(1)—C(2)—C(3)	119.2(4)	C(1)—C(7)—H(1)	111(4)
C(2)—C(3)—C(4)	119.8(4)	O(4)—C(7)—H(1)	114(4)
C(3)—C(4)—C(5)	120.6(5)	C(8)—C(7)—H(1)	102(4)
C(4)—C(5)—C(6)	119.0(5)	C(2)—C(9)—H(2)	109(4)
C(5)—C(6)—C(1)	121.5(4)	C(10)—C(9)—H(2)	105(4)
C(6)—C(1)—C(2)	119.6(4)	O(5)—C(9)—H(2)	108(4)
C(6)—C(1)—C(7)	117.6(4)	C(7)—C(8)—H(1C(8))	107(4)
C(2)—C(1)—C(7)	122.6(4)	C(7)—C(8)—H(2C(8))	116(5)
C(1)—C(7)—O(4)	110.8(3)	C(7)—C(8)—H(3C(8))	113(5)
C(1)—C(7)—C(8)	109.8(4)	H(1C(8))—C(8)—H(2C(8))	106(7)
O(4)—C(7)—C(8)	107.0(4)	H(1C(8))—C(8)—H(3C(8))	108(6)
C(1)—C(2)—C(9)	122.6(4)	H(2C(8))—C(8)—H(3C(8))	104(7)
C(3)—C(2)—C(9)	118.0(4)	C(9)—C(10)—H(1)	119(5)
C(2)—C(9)—C(10)	110.4(4)	C(9)—C(10)—H(2)	109(5)
C(2)—C(9)—O(5)	111.9(4)	C(9)—C(10)—H(3)	114(5)
C(10)—C(9)—O(5)	110.7(4)	H(1C(10))—C(10)—H(2C(10))	107(6)
Cr—CP(1)—O(1)	176.5(5)	H(1C(10))—C(10)—H(3C(10))	104(7)
Cr—CP(2)—O(2)	176.1(5)	H(2C(10))—C(10)—H(3C(10))	100(7)
Cr—CP(3)—O(3)	177.7(5)	C(7)—O(4)—H(O(4))	108(5)
CP(1)—Cr—CP(2)	89.7(2)	C(9)—O(5)—H(O(5))	109(5)
CP(1)—Cr—CP(3)	86.2(2)	C(2)—C(3)—H(3)	120(4)
CP(2)—Cr—CP(3)	86.0(3)	C(4)—C(3)—H(3)	119(4)
O(1)—Cr—O(2)	89.8(2)	C(3)—C(4)—H(4)	118(5)
O(1)—Cr—O(3)	84.8(2)	C(5)—C(4)—H(4)	120(5)
O(2)—Cr—O(3)	83.6(2)	C(4)—C(5)—H(5)	121(4)
C(1)—Cr—C(2)	36.6(2)	C(6)—C(5)—H(5)	119(4)
C(2)—Cr—C(3)	37.4(2)	C(5)—C(6)—H(6)	119(4)
C(3)—Cr—C(4)	37.2(2)	C(1)—C(6)—H(6)	118(4)
C(4)—Cr—C(5)	37.5(2)	C(9)—H(2)—H(1)	123(6)
C(5)—Cr—C(6)	36.6(2)	H(2)—H(1)—C(7)	123(6)
C(6)—Cr—C(1)	37.0(2)		

TABLEAU 5
EQUATIONS DES PLANS MOYENS. DISTANCES DES ATOMES AU PLAN. ANGLES ENTRE PLANS

I. Plan moyen défini par C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6); $0.17445x + 1.07697y - 1.38538z = 8.99896$

C(1)	0.008 Å	O(4)	-0.73 Å	O(2)	-3.59 Å	H(6)	-0.04 Å
C(2)	-0.001	O(5)	-0.73	O(3)	-3.43	H(1C(8))	1.79
C(3)	-0.007	C(8)	1.54	Cr	-1.71	H(2C(8))	1.70
C(4)	0.007	C(10)	1.54	H(1)	-0.005	H(3C(8))	2.24
C(5)	0.002	CP(1)	-2.87	H(2)	-0.18	H(1C(10))	2.07
C(6)	-0.009	CP(2)	-2.84	H(3)	-0.05	H(2C(10))	2.15
C(7)	0.12	CP(3)	-2.74	H(4)	-0.04	H(3C(10))	1.67
C(9)	0.10	O(1)	-3.63	H(5)	-0.04		

II. Plan défini par CP(1), CP(2), CP(3); $-0.61722x - 3.13991y + 4.50921z = -10.34241$

III. Plan défini par C(1), C(7), O(4); $-1.21876x - 1.54374y + 0.59034z = -14.28878$

IV. Plan défini par C(2), C(9), O(5); $0.92251x - 1.61295y + 0.79557z = -13.52722$

V. Plan défini par C(1), C(7), C(8); $-1.71747x - 0.48135y - 1.24734z = -6.30895$

VI. Plan défini par C(2), C(9), C(10); $1.84411x - 0.81615y - 0.74512z = -6.92190$

VII. Plan défini par C(9), O(5), C(10); $0.16821x - 1.78364y - 0.94888z = -12.41042$

VIII. Plan défini par C(7), O(4), C(8); $-0.03869x - 1.77244y - 1.10616z = -12.16284$

Angles entre les plans

plan I—plan II	3°	plan I—plan V	76°
plan I—plan III	138°	plan I—plan VI	82°
plan I—plan IV	138°	plan VII—plan VIII	7°

Sans ignorer l'aspect formel du problème, nous pensons que l'argument qui avait été primitivement avancé ne pouvait être valable.

Ils s'appuyait en effet sur la comparaison des deux longueurs de liaison dans un même substrat coordiné. La comparaison n'aurait pu être valable que si elle avait fait référence au benzène lui-même ou plus exactement à un benzène figé dans une structure kékuléenne.

Ils nous semble que, dans ce cas, il y a tout lieu de croire que les liens effectifs s'établiraient au niveau des liaisons les plus courtes.

Les hydrogènes du cycle benzénique semblent s'écarter sensiblement du plan moyen du cycle vers le demi espace occupé par l'atome métallique (environ 0.05 Å). Ce résultat a également été noté par Rees et Coppens [5] pour le benchrotrène.

Les deux carbones asymétriques C(7) et C(9) s'écarterent également du plan moyen benzénique (environ 0.10 Å). Par rapport au plan du cycle, les deux carbones C(8) et C(10) des groupes méthyles sont situés dans l'espace supérieur (à 1.54 Å), et les deux atomes d'oxygène des fonctions alcools sont situés vers le chrome (à -0.75 Å).

Enfin, les molécules sont reliées entre elles par des ponts hydrogènes (Fig. 2) formant des chaînes infinies dans la direction 0x. Chaque oxygène d'une fonction alcool est relié à deux oxygènes (OH) de deux molécules contigues par des liaisons hydrogènes (2.77 et 2.81 Å), pour l'oxygène O(4) les longueurs des liaisons OH étant de 0.88 et 1.97 Å, pour l'oxygène O(5) 0.88 et 2.04 Å.

Bibliographie

- 1 J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, B. Gautheron et Y. Dusausoy, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 35.
- 2 G. Germain et M.M. Woolfson, *Acta Cryst. B*, 24 (1968) 91.
- 3 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 274.
- 4 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1971) 368.
- 5 B. Rees et P. Coppens, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 102.
- 6 B. Rees et P. Coppens, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 2515.