

STRUCTURE CRISTALLINE DES DEUX ÉTHYLPHÉNYL-*o*-MÉTHYL- BENCHROTRÉNYL MÉTHANOLS

YVES DUSAUSOY, JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. no. 162, Faculté des Sciences, Centre de 2^e Cycle, Case Officielle no. 140, 54037-Nancy Cedex (France)

et JACK BESANÇON

Laboratoire de Polarographie Organique Associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Boulevard Gabriel, 21000-Dijon, (France)

(Reçu le 23 janvier 1973)

SUMMARY

The crystalline structure of the two diastereomeric ethyl-phenyl-*o*-methyl-benchrotrenylmethanols (racemic forms) have been determined by X-ray diffraction in support of the discussion on asymmetric induction presented in *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 267.

RÉSUMÉ

La structure cristalline des deux éthylphényl-*o*-méthylbenchrotrényl méthanols (sous formes racémiques) a été déterminée par analyse cristallographique pour servir de support à la discussion sur l'induction asymétrique présentée dans le mémoire précédent (*J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 267).

INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent¹ nous avons discuté d'induction asymétrique induite par un groupe *o*-méthyle lors de synthèses magnésiennes opérant sur des cétones dérivées du benzène chrome tricarbonyle (benchrotrène). La détermination des configurations relatives des deux alcools (*Vbc*) ($F 89^\circ$) et (*V'bc*) ($F 163^\circ$) (Schéma 1 du précédent mémoire), ne peut être définie avec certitude par analyse des seules données spectroscopiques. Ce mémoire établit ces configurations par analyse cristallographique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

I. Paramètres cristallins

Diastéréoisomère F 89°

Le diastéréoisomère racémique $F 89^\circ C$ cristallise dans l'holoédrie du système triclinique. Les paramètres de la maille ont pour valeurs : $a = 12.83 \pm 0.03$, $b = 10.98 \pm$

0.03, $c = 6.59 \pm 0.02$ Å; α 72.87, β 101.95°, γ , 112.16°; V 817.14 Å³; d_{calc} 1.41 g · cm⁻³; Z 2.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique. Les 1450 réflexions indépendantes satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0.15$ ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

Diastéréoisomère F 163°

Le diastéréoisomère racémique F 163° cristallise dans l'holoédrie du système monoclinique avec les paramètres suivants: $a = 21.00 \pm 0.03$, $b = 17.79 \pm 0.03$, $c = 12.43 \pm 0.02$ Å; β 111.51°; V 3407 Å³; d_{calc} 1.35 g · cm⁻³; Z 8.

Les conditions régissant la présence des réflexions sont sur (hkl) $h+k=2n$ mode de réseau C ; sur $(h0l)$ $l=2n$ miroir de glissement c .

Les deux groupes d'espace possibles sont donc le groupe non centrosymétrique Cc (no. 19 des tables internationales de cristallographie) l'unité asymétrique est alors constituée de deux molécules, et le groupe centrosymétrique $C2/c$ (no. 15 des tables internationales de cristallographie) avec 8 molécules équivalentes dans la maille.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les 907 réflexions retenues pour la résolution de la structure satisfaisant aux critères statistiques $\sigma(I)/I < 0.15$, ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

TABLEAU 1

ALCCOL F 89°: COORDONNÉES ATOMIQUES ET ÉCARTS-TYPE

	x		y		z	
Cr	0.08237	(11)	0.28767	(13)	0.06365	(23)
C1	0.20572	(93)	0.29847	(87)	-0.13999	(161)
C2	0.18659	(98)	0.42593	(95)	-0.20505	(158)
C3	0.07373	(109)	0.42482	(101)	-0.25444	(166)
C4	-0.01975	(116)	0.30646	(101)	-0.25233	(176)
C5	-0.00017	(106)	0.18008	(113)	-0.19778	(167)
C6	0.11092	(94)	0.17993	(95)	-0.14380	(161)
C7	0.27792	(156)	0.56247	(110)	-0.22460	(228)
C8	0.32371	(99)	0.28821	(89)	-0.09134	(172)
C9	0.37089	(107)	0.32720	(118)	-0.30647	(191)
C10	0.49581	(131)	0.32823	(167)	-0.27951	(245)
C11	0.32705	(106)	0.15180	(105)	0.04225	(178)
C12	0.30475	(134)	0.04412	(111)	-0.06075	(265)
C13	0.31311	(147)	-0.08003	(136)	0.06592	(351)
C14	0.33986	(169)	-0.10193	(152)	0.29005	(285)
C15	0.36242	(162)	0.00222	(185)	0.38708	(269)
C16	0.35622	(107)	0.13138	(139)	0.26178	(221)
CP1	0.11585	(105)	0.16559	(99)	0.30150	(175)
CP2	0.15228	(107)	0.42097	(102)	0.20045	(218)
CP3	-0.04363	(98)	0.25319	(106)	0.18614	(211)
O1	0.13223	(98)	0.08830	(81)	0.45723	(139)
O2	0.19816	(102)	0.51157	(83)	0.28126	(149)
O3	-0.12158	(70)	0.22993	(93)	0.27254	(141)
O4	0.39288	(93)	0.38685	(74)	0.03161	(152)

Afin de lever l'indétermination sur la centrosymétrie, les facteurs de structure normalisés, E_h , ont été calculés*. L'étude de la distribution de $|\bar{E}_h|^2$, $|E_h|$ et $|E_h^2 - 1|$ conduit sans ambiguïté à la centrosymétrie :

	<i>Centro</i>	<i>Non centro</i>	<i>Observé</i>
$\langle \bar{E}_h ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle \bar{E}_h \rangle$	0.798	0.886	0.595
$\langle E_h^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736	1.256
$ E_h > 1$	32.00	37.00	31.64
$ E_h > 2$	5.00	2.00	6.53
$ E_h > 3$	0.30	0.01	0.67

II. Résolution des structures

Les deux structures ont été résolues par la méthode dite de l'atome lourd. L'interprétation des pics de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées fractionnaires de l'atome de chrome. Celles-ci affinées par méthode de moindres carrés conduisent aux facteurs résiduels R 0.47 et R 0.44. Des sections de la fonction de densité électronique permettent alors de mettre en évidence les restes molé-

TABLEAU 2

ALCOOL F 89° : TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0.006072	0.008020	0.020194	0.005674	0.003454	-0.005042
C1	0.004844	0.007216	0.020808	0.003453	0.007412	-0.000742
C2	0.007485	0.007672	0.017164	0.004308	0.003941	-0.003088
C3	0.006943	0.009733	0.015532	0.005615	0.000250	-0.003402
C4	0.008774	0.009395	0.021829	0.007539	0.001802	-0.004344
C5	0.007492	0.011220	0.022970	0.006574	0.000234	-0.006424
C6	0.005684	0.009676	0.019631	0.003342	0.003723	-0.011446
C7	0.009923	0.007061	0.038517	0.002152	0.013227	-0.005524
C8	0.005331	0.007665	0.029174	0.002371	0.003074	-0.007403
C9	0.008371	0.012986	0.027320	0.007828	0.015795	0.001914
C10	0.007502	0.019352	0.056231	0.004935	0.017138	-0.025200
C11	0.006386	0.010643	0.026430	0.008172	0.002677	-0.002165
C12	0.007999	0.010022	0.045179	0.007546	0.002845	-0.012986
C13	0.009370	0.010911	0.057571	0.009869	0.003465	0.000214
C14	0.012358	0.016670	0.042402	0.016936	0.006071	0.001615
C15	0.015513	0.020957	0.026594	0.019896	0.011649	0.006456
C16	0.009025	0.017292	0.025127	0.013261	0.006027	0.003947
CP1	0.008789	0.010860	0.024448	0.007215	0.005034	-0.013110
CP2	0.008737	0.009416	0.034662	0.003847	0.002850	-0.014836
CP3	0.006268	0.011999	0.034642	0.008545	0.001168	-0.007997
O1	0.013056	0.013635	0.022332	0.014492	0.003155	-0.000730
O2	0.013597	0.012537	0.039739	0.004347	0.006127	-0.019977
O3	0.008810	0.017575	0.036994	0.009363	0.013740	-0.014313
O4	0.008533	0.010725	0.038876	0.004473	-0.002706	-0.023851

* La liste des facteurs de structures peut être obtenue chez les auteurs.

TABLEAU 3

ALCOOL F 163°: COORDONNÉES ATOMIQUES ET ÉCARTS-TYPE

	x		y		z	
Cr	0.58104	(10)	0.30345	(15)	-0.02244	(20)
C1	0.62626	(65)	0.28862	(85)	-0.15987	(143)
C2	0.63798	(57)	0.38461	(83)	-0.11050	(121)
C3	0.64572	(59)	0.20599	(105)	-0.08185	(137)
C4	0.67132	(55)	0.39913	(83)	0.00705	(111)
C5	0.68040	(63)	0.22280	(84)	0.03856	(144)
C6	0.69337	(54)	0.32047	(88)	0.08885	(141)
C7	0.73117	(64)	0.32291	(100)	0.21583	(146)
C8	0.68508	(66)	0.50544	(93)	0.05439	(120)
C9	0.64159	(77)	0.58108	(98)	-0.03796	(134)
C10	0.65307	(99)	0.68660	(117)	0.01393	(181)
C11	0.80670	(79)	0.54817	(107)	0.19652	(148)
C12	0.87791	(95)	0.56623	(106)	0.21787	(172)
C13	0.89989	(76)	0.56715	(97)	0.12373	(157)
C14	0.76286	(59)	0.52737	(94)	0.08297	(138)
C15	0.85625	(69)	0.54844	(101)	0.01490	(138)
C16	0.78764	(88)	0.52444	(98)	-0.01033	(145)
CC1	0.51197	(81)	0.38808	(110)	-0.08669	(133)
CC2	0.51897	(94)	0.20502	(125)	-0.06424	(179)
CC3	0.56672	(93)	0.31577	(137)	0.11030	(167)
O1	0.46803	(43)	0.44465	(82)	-0.13077	(96)
O2	0.47882	(63)	0.14286	(116)	-0.09224	(129)
O3	0.55856	(62)	0.32098	(105)	0.19975	(121)
OH	0.67524	(53)	0.51534	(69)	0.16091	(83)

culaires. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit pour le diastéréoisomère F 89° à un facteur de réliabilité R 0.078 et pour le diastéréoisomère F 163° à R 0.070. Les Tableaux 1, 2, 3, 4 donnent les valeurs des coordonnées fractionnaires, leurs écarts-type et les composantes du tenseur d'agitation thermique de chaque atome.

III. Conformations et configurations des molécules des deux diastéréoisomères

Les conformations et configurations relatives des deux molécules de la forme F 89° et de la forme F 163° de l'alcool étudié sont représentées sur les Figs. 1 et 2.

(1) Le trépied carbonyle

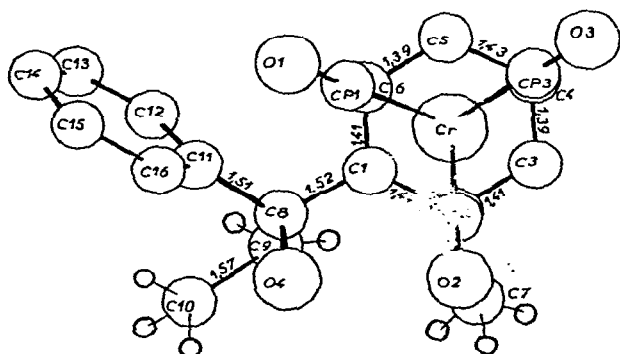
La conformation du trépied carbonyle dans les deux molécules est en parfait accord avec une coordination octaédrique du chrome, les angles C-Cr-C sont en effet de 89° 4', 89° 5', 89° 3' et 89° 9', 85° 1', 87° 4'. Les distances chrome-carbone (carbonyle) sont comprises entre 1.77 et 1.83 Å, les distances C-O entre 1.16 et 1.20 Å. Les distances Cr-O sont sensiblement constantes, à la précision des résultats près, et égales à la moyenne trouvée dans les benchrotrènes (2.98 Å). Les angles entre les plans formés par les trois carbones ou les trois oxygènes avec le plan moyen benzène sont inférieurs à 3° (Tableaux 5 à 10).

L'orientation du trépied carbonyle par rapport au substrat organique est identique pour les deux diastéréoisomères. Dans les deux cas le trépied carbonyle

TABLEAU 4

ALCOOL *F* 163°: TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0.001577	0.003466	0.005277	0.000024	0.002222	0.000765
C1	0.001871	0.003184	0.006201	0.000852	0.002908	0.001145
C2	0.001598	0.000749	0.000070	0.000203	0.001376	0.005890
C3	0.001425	0.004527	0.002730	-0.000230	0.002225	0.004726
C4	0.001193	0.000000	0.000861	-0.000171	0.001403	0.008051
C5	0.001716	0.002587	0.007984	-0.001905	0.005097	0.000477
C6	0.000953	0.002343	0.008532	-0.002607	0.003755	-0.001075
C7	0.001880	0.003894	0.002480	-0.000703	0.002510	0.005622
C8	0.001950	0.004382	0.009322	0.000156	0.002843	-0.006278
C9	0.002610	0.002017	0.004945	0.001235	0.000428	0.002531
C10	0.004061	0.002207	0.006215	-0.000747	0.003835	0.008488
C11	0.002612	0.006199	0.009960	0.001854	-0.000382	-0.005347
C12	0.002978	0.004684	0.009310	0.000091	0.001698	0.002141
C13	0.002020	0.001626	0.004773	0.000309	0.001493	0.009198
C14	0.002106	0.001924	0.004118	-0.000349	0.000621	-0.000216
C15	0.002150	0.002779	0.007355	-0.000025	0.005962	0.006428
C16	0.003126	0.000464	0.006636	-0.000085	0.005790	0.005203
CC1	0.002212	0.002520	0.002061	0.000642	0.001571	0.008290
CC2	0.002879	0.006188	0.013977	0.000150	0.005670	-0.000335
CC3	0.002869	0.011853	0.006886	0.004903	0.000004	-0.004566
O1	0.002043	0.007171	0.010171	-0.000966	0.004154	-0.001950
O2	0.003998	0.006880	0.016779	-0.002091	0.006710	0.001757
O3	0.003721	0.011411	0.009702	0.002196	0.005082	0.001556
OH	0.002439	0.003253	0.001872	0.000976	0.003156	0.005797



F = 89°C

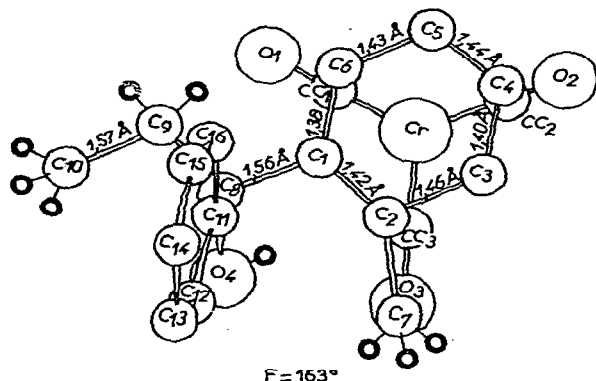
Fig. 1. Projection de la molécule de l'alcool *F* 89° sur le plan moyen benzénique.

éclipse le carbone porteur du radical méthyle. Cette conformation reflète l'effet électronique cumulatif prévisible qualitativement pour les deux substituants CH_3 et $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ car on sait que, pour les dérivés benchrotréniques substitués, les prolongements des vecteurs $\text{O}-\text{C}-\text{Cr}$ pointent vers les sommets du ligande qui présentent la densité électronique maximale. Le calcul quantitatif de la distribution des

charges sur le ligande par la méthode CNDO donne d'ailleurs les résultats représentés sur la Fig. 3.

(2) Les substrats organiques

Les noyaux benzènes complexés ne sont pas tout à fait réguliers (1.38–1.46 Å, 115–123°) mais restent parfaitement plans puisqu'aucun atome de carbone ne s'écarte de plus de 0.02 Å du plan moyen benzène. La valeur moyenne de la liaison C–C est de 1.420 et 1.415 Å dans les deux molécules, valeur identique à celle trouvée dans les autres benchrotrènes. Cet allongement de la liaison par rapport à celle du benzène



(suite à la page 289)

Fig. 2. Projection de la molécule de l'alcool F 163°.

TABLEAU 5

ALCOOL F 163° : DISTANCES INTERATOMIQUES

	$d(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$		$d(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$
C1–C2	1.425	0.020	Cr–C3	2.231	0.015
C2–C3	1.462	0.020	Cr–C4	2.220	0.018
C3–C4	1.401	0.025	Cr–C5	2.231	0.023
C4–C5	1.442	0.023	Cr–C6	2.194	0.018
C5–C6	1.433	0.021	Cr–CC1	1.802	0.016
C6–C1	1.378	0.021	Cr–CC2	1.824	0.020
C2–C7	1.473	0.025	Cr–CC3	1.774	0.030
C1–C8	1.563	0.020	Cr–O1	2.976	0.011
C8–C9	1.538	0.021	Cr–O2	2.984	0.017
C9–C10	1.568	0.026	Cr–O3	2.978	0.021
OH–C8	1.445	0.023	CC1–O1	1.175	0.019
C8–C11	1.576	0.020	CC2–O2	1.160	0.026
C11–C12	1.396	0.022	CC3–O3	1.204	0.036
C12–C13	1.440	0.029	C10–C8	2.587	0.025
C13–C14	1.391	0.037	Cr–OH	3.785	0.010
C14–C15	1.345	0.025	OH–O3	3.789	0.021
C15–C16	1.397	0.027	OH–C9	2.453	0.021
C16–C11	1.433	0.031	C12–OH	2.666	0.023
Cr–C1	2.216	0.013	C10–OH	2.917	0.025
Cr–C2	2.262	0.012	C7–OH	2.881	0.018

TABLEAU 6

ALCOOL F 163°: ANGLES DE LIAISON (DEGRÉS)

C1-C2-C3	115.5	1.3	C13-C14-C15	122.5	1.9
C2-C3-C4	123.0	1.5	C14-C15-C16	121.4	1.7
C3-C4-C5	118.4	1.5	C15-C16-C11	117.7	1.7
C4-C5-C6	119.1	1.5	C16-C11-C12	121.4	1.6
C5-C6-C1	120.7	1.4	C16-C11-C8	116.2	1.4
C6-C1-C2	123.0	1.3	C1-Cr-C2	37.1	0.5
C1-C2-C7	129.7	1.4	C2-Cr-C3	38.0	0.6
C3-C2-C7	114.7	1.4	C3-Cr-C4	36.7	0.6
C6-C1-C8	117.2	1.3	C4-Cr-C5	37.8	0.6
C2-C1-C8	119.8	1.3	C5-Cr-C6	37.8	0.6
C1-C8-OH	110.7	1.2	CC1-Cr-CC2	88.8	0.9
C1-C8-C9	114.3	1.3	CC1-Cr-CC3	87.6	1.0
C8-C9-C10	112.9	1.5	CC3-Cr-CC2	89.1	1.1
C1-C8-C11	107.8	1.2	O1-Cr-O2	89.4	0.4
OH-C8-C11	103.3	1.2	O1-Cr-O3	89.5	0.4
C9-C8-C11	109.4	1.3	O2-Cr-O3	89.3	0.5
C9-C8-OH	110.6	1.3	Cr-CC1-O1	176.6	1.6
C8-C11-C12	122.4	1.4	Cr-CC2-O2	179.5	2.0
C11-C12-C13	118.1	1.7	Cr-CC3-O3	177.9	2.1
C12-C13-C14	118.7	1.8			

TABLEAU 7

ALCOOL F 163°

Équation de plan moyen benzène complexé

$$0.03550x + 0.00009y - 0.00372z = 0.5$$

C1	0.020 Å	C7	0.040 Å	C13	3.112 Å	CC1	-2.789 Å
C2	-0.013	C8	0.029	C14	4.095	CC2	-2.768
C3	-0.019	C9	-0.356	C15	3.824	CC3	-2.774
C4	0.004	C10	-0.359	C16	2.533	O1	-3.436
C5	-0.002	C11	1.483	OH	-0.791	O2	-3.445
C6	0.040	C12	1.745	Cr	-1.711	O3	-3.468

Équation du plan moyen benzène non complexé

$$-0.01964x + 0.11342y - 0.01825z = -0.5$$

C11	0.002 Å	C13	-0.028 Å	C15	0.025 Å
C12	0.018	C14	0.007	C16	-0.023

Équation du plan défini par C1-C8-OH

$$-0.07849x + 0.01960y - 0.0458z = 1.000$$

Équation du plan défini par C8-C9-C10

$$0.03414x + 0.00369y - 0.01283y = -0.5$$

Angle entre le	} le plan moyen benzène non complexé: 98.56°	
plan benzène complexé		} le plan défini par C1-C8-OH : 52.14°
et		} le plan défini par C8-C9-C10 : 15.63°

TABLEAU 8

ALCOOL F 89° : DISTANCES INTERATOMIQUES

	$d(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$		$d(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$
C1-C2	1.437	0.015	Cr-C1	2.228	0.013
C2-C3	1.413	0.019	Cr-C2	2.257	0.010
C3-C4	1.396	0.014	Cr-C3	2.202	0.009
C4-C5	1.432	0.018	Cr-C4	2.218	0.011
C5-C6	1.396	0.018	Cr-C5	2.233	0.011
C6-C1	1.409	0.012	Cr-C6	2.212	0.013
C2-C7	1.504	0.015	Cr-CP1	1.832	0.010
C1-C8	1.521	0.017	Cr-CP2	1.793	0.013
C8-O4	1.453	0.013	Cr-CP3	1.818	0.014
C8-C9	1.537	0.018	CP1-O1	1.162	0.012
C9-C10	1.571	0.023	CP2-O2	1.166	0.015
C8-C11	1.509	0.014	CP3-O3	1.160	0.017
C11-C12	1.442	0.021	Cr-O1	2.993	0.008
C12-C13	1.404	0.019	Cr-O2	2.960	0.009
C13-C14	1.415	0.028	Cr-O3	2.978	0.010
C14-C15	1.381	0.029	Cr-O4	3.747	0.011
C15-C16	1.438	0.023	C10-O4	2.984	0.024
C16-C11	1.390	0.017	C7-O4	2.818	0.019

TABLEAU 9

ALCOOL F 89° : ANGLES DE LIAISON (DEGRÉS)

C1-C2-C3	118.3	1.0	C14-C15-C16	120.2	1.7
C2-C3-C4	123.2	1.1	C15-C16-C11	120.1	1.4
C3-C4-C5	118.3	1.1	C16-C11-C12	120.0	1.2
C4-C5-C6	118.8	1.1	C16-C11-C8	120.5	1.2
C5-C6-C1	123.3	1.0	C1-Cr-C2	37.4	0.4
C6-C1-C2	117.8	0.9	C2-Cr-C3	36.9	0.4
C1-C2-C7	125.1	1.0	C3-Cr-C4	36.8	0.4
C3-C2-C7	116.6	1.0	C4-Cr-C5	37.5	0.4
C6-C1-C8	119.1	0.9	C5-Cr-C6	36.6	0.4
C2-C1-C8	122.6	0.9	C6-Cr-C1	36.9	0.4
C1-C8-O4	107.4	0.9	CP1-Cr-CP2	89.9	0.5
C1-C8-C9	107.1	0.9	CP1-Cr-CP3	85.1	0.5
C8-C9-C10	112.6	1.1	CP2-Cr-CP3	87.4	0.5
C1-C8-C11	113.7	0.9	O1-Cr-O2	90.7	0.3
O4-C8-C11	106.7	0.9	O1-Cr-O3	82.7	0.3
C9-C8-C11	112.6	0.9	O2-Cr-O3	87.4	0.3
C9-C8-O4	109.1	0.9	Cr-CP1-O1	176.2	1.1
C8-C11-C12	119.4	1.1	Cr-CP2-O2	177.1	1.2
C11-C12-C13	118.4	1.4	Cr-CP3-O3	177.1	1.1
C12-C13-C14	121.6	1.7	C10-O4-Cr	125.8	0.4
C13-C14-C15	119.6	1.7			

TABLEAU 10

ALCOOL F 89°

Équation du plan moyen benzène complexé

$$0.10107x - 0.13806y - 0.57387z = -0.49985$$

C1	-0.022 Å	C7	0.092 Å	C13	-0.081 Å	CP1	-2.874 Å
C2	0.022	C8	0.054	C14	-1.417	CP2	-2.741
C3	-0.004	C9	1.519	C15	-2.249	CP3	-2.838
C4	-0.012	C10	1.732	C16	-1.770	O1	-3.651
C5	0.010	C11	-0.469	O4	-0.787	O2	-3.358
C6	0.005	C12	0.411	Cr	-1.723	O3	-3.593

Équation du plan moyen benzène non complexé

$$0.13158x - 0.01180y - 0.01459z = -0.5000$$

C11	-0.006 Å	C13	0.011 Å	C15	0.002 Å
C12	-0.003	C14	-0.010	C16	0.007

Équation du plan défini par C1-C8-O4

$$-0.14911x - 0.16095y + 0.31791z = 1.000$$

Équation du plan défini par C1-C8-C9-C10

$$0.06389x + 0.16963y + 0.02742z = -0.49997$$

C1	0.017 Å	C8	-0.016 Å	C9	-0.020 Å
		C10	0.018		

Angle entre le plan $\left\{ \begin{array}{l} \text{le plan moyen benzène complexé} \quad 107.00^\circ \\ \text{le plan défini par C1-C8-O4} \quad 139.27^\circ \\ \text{le plan défini par C1-C8-C9-C10} \quad 106.88^\circ \end{array} \right.$
benzène complexé et

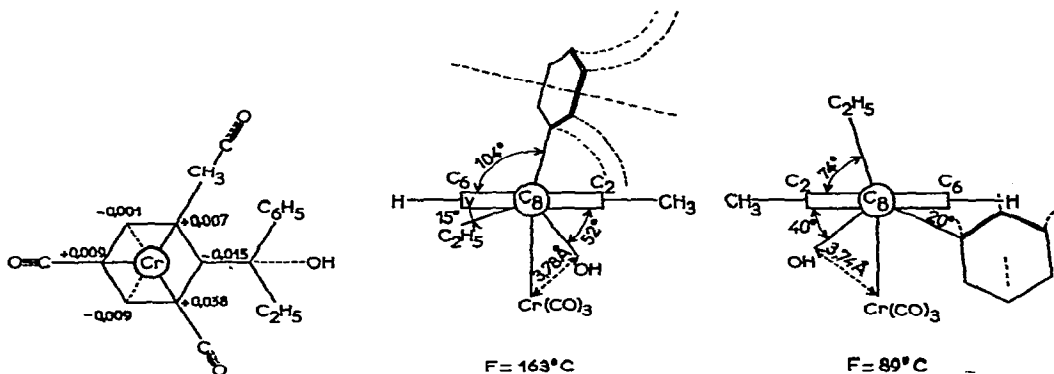


Fig. 3. Répartition des charges électroniques sur les carbones du cycle benzénique.

Fig. 4. Effets de blindage du noyau phényle dans les deux molécules.

(1.397 Å) résulte d'une part du transfert des πz électrons du noyau des orbitales métalliques et d'autre part du transfert en retour de $d\pi$ électrons du métal vers les orbitales antiliantes π^* du noyau, mais la part faite à ces deux types de transfert dans l'allongement de la liaison C-C est difficilement déterminable. Aucune alternance dans la longueur des liaisons du noyau n'apparaît; la déformation de celui-ci doit provenir de la présence des deux substituants.

(suite à la page 292)

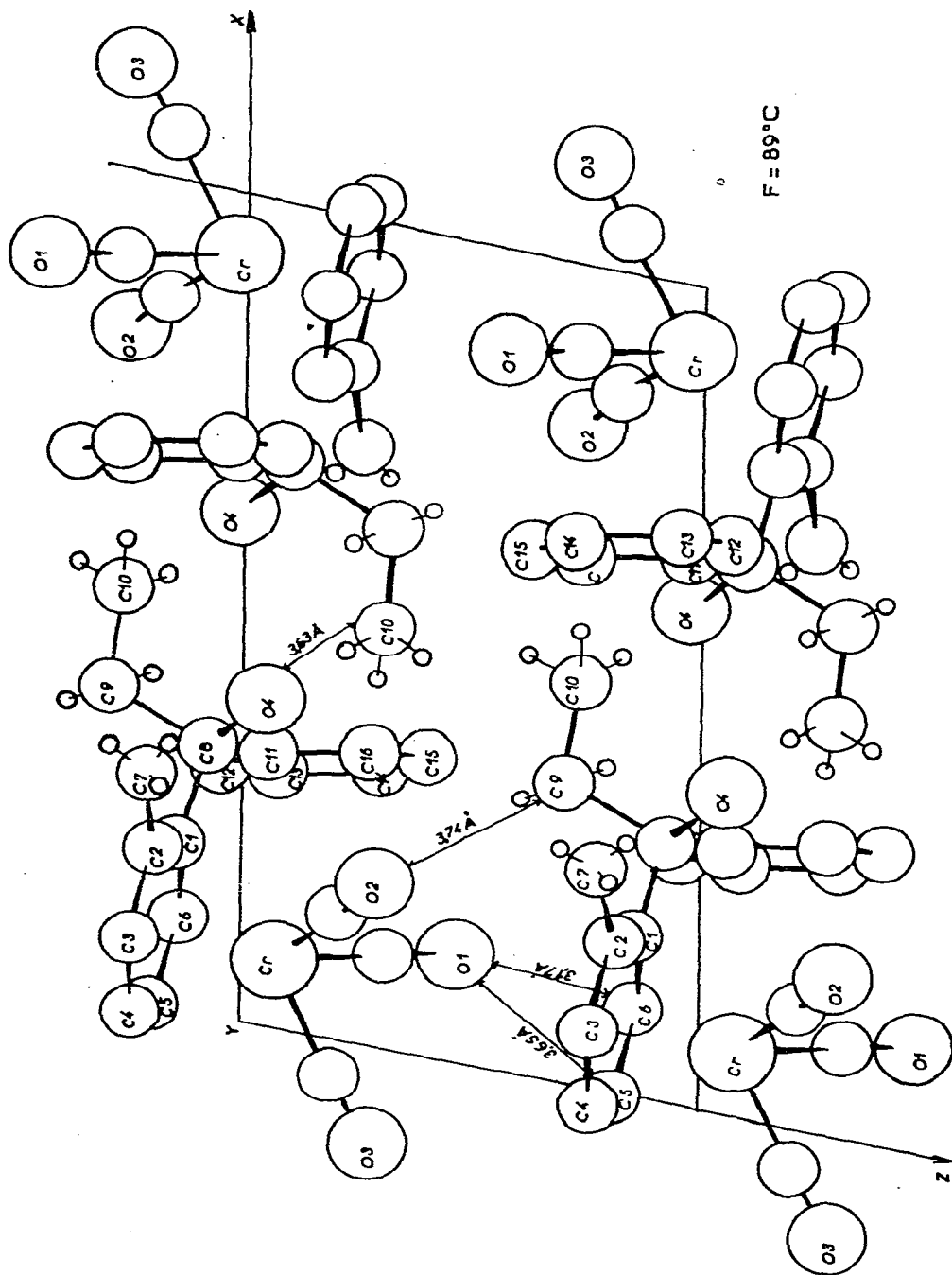


Fig. 5. Projection de la structure de l'alcool F 89° sur le plan XOZ.

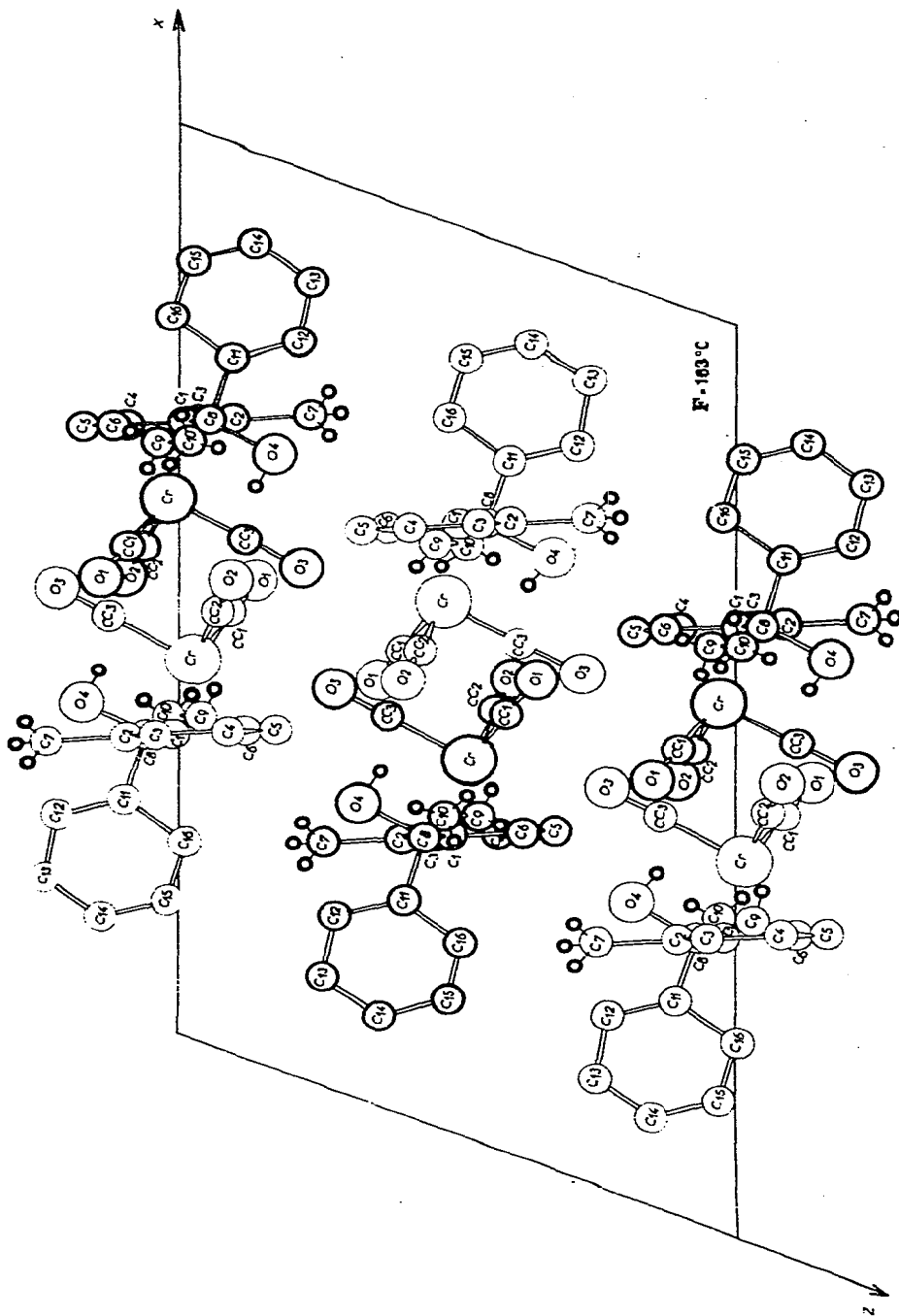


Fig. 6. Projection de la structure de l'alcool F 163° sur le plan XOZ.

On remarque par ailleurs dans les deux structures que le méthyle C7 s'écarte un peu du plan moyen benzène (0.04 et 0.07 Å) et que l'angle C1-C2-C7 a pour valeur 130 et 125°. Cet écart par rapport à l'angle théorique de 120° est probablement dû à l'empêchement stérique entre le méthyle et l'oxygène de la fonction alcool, la distance entre le carbone et l'oxygène n'étant que de 2.88 et de 2.81 Å. Cet empêchement stérique se manifeste également dans la valeur des angles de liaisons du carbone tétraédrique (113.7°-106.7° et 114.3°-103.3°, $\sigma_{\text{moy}} 1^\circ$) qui s'éloignent sensiblement de la valeur 109°.

(3) Configurations moléculaires relatives

Les configurations relatives des deux alcools diastéréoisomères sont représentées sur les Figs. 1 et 2. Les représentations données dans chaque cas correspondent conventionnellement à l'une des formes énantiomères.

Si on adopte la nomenclature absolue systématique proposée par Schlogl puis Gautheron et Broussier², les deux diastéréoisomères racémiques étudiés sont des mélanges des deux formes correspondantes soit respectivement: alcool *F* 89°: éthylphényl-*o*-benchrotrénylméthanol (1 Rp, Rc+1 Sp, Sc); alcool *F* 163°: éthylphényl-*o*-benchrotrényl méthanol (1 Rp, Sc+1 Sp, Rc).

Dans ce symbolisme, les sigles 1 Rp ou 1 Sp définissent la chiralité plane (ou métallocénique) au niveau du carbone benchrotrénique qui porte le groupe

$$-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$$
et les sigles Rc ou Sc définissent la chiralité au niveau du carbone

asymétrique de ce groupe.

Ces deux configurations relatives sont précisément celles avancées lors de l'analyse des données spectroscopiques infrarouges et RMN.

Cette dernière analyse s'appuyait sur un postulat préliminaire suggéré par l'examen des bande $\nu(\text{OH})$: l'existence d'une conformation privilégiée imposée par une liaison hydrogène entre l'atome métallique et l'oxygène de l'hydroxyle.

Les données cristallographiques confirment cette hypothèse. Elles montrent en effet que, pour les deux diastéréoisomères, l'oxygène du groupe OH se situe du même côté que le trépied carbonyle. La distance métal-oxygène est sensiblement la même dans les deux diastéréoisomères (3.74 et 3.78 Å). Elle autorise l'existence d'une liaison hydrogène et l'interprétation proposée pour la perturbation de la vibration $\nu(\text{OH})$ apparaît légitime.

Les Figs. 5 et 6 montrent l'empilement moléculaire dans les deux structures. Les distances intermoléculaires étant supérieures à 3.20 Å, la cohésion cristalline est assurée par des forces de Van der Waals.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Besançon, J. Tirouflet, Y. DusausoY et A. Card, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 267.
- 2 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3636 et réf. citées.