

DETERMINATION DES STRUCTURES DU CYCLOOCTADIENE DICHLORO PALLADIUM ET DU CYCLOOCTADIENE-1,5 (PHENYL SULFONYL METHANATO) CHLORO PALLADIUM

L. BENCHEKROUN et P. HERPIN

Laboratoire de Cristallographie, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

et

M. JULIA et L. SAUSSINE

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au CNRS No. 32, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 30 juillet 1976)

Summary

A crystalline derivative is formed when lithiated phenyl methyl sulfone is treated with CODPdCl_2 . The X-ray structure determination is described. The anionic carbon is tetrahedral.

Résumé

Le traitement par CODPdCl_2 de la phenylméthylsulfone lithiée fournit un composé cristallisé. La détermination de structure par rayons X est décrite. Le carbone anionique est tétraédrique.

La géométrie des carbanions en α de sulfones présente un grand intérêt à cause de leur remarquable propriété de conserver de l'asymétrie [1]. Les interprétations proposées supposent que ces carbanions sont soit pyramidaux avec une barrière à l'inversion soit plans avec une barrière à la rotation. Il est donc important de connaître cette géométrie.

Jusqu'à présent, mis à part les résultats de calculs, on a déterminé aux rayons X, la structure du sel d'ammonium du tris(méthyl sulfonyl)méthane. Dans ce cas, il est vrai particulier, l'atome de carbone central et les trois atomes de soufre sont dans un plan [2].

Nous avons récemment obtenu [3] par métalation de la méthyl phényl sulfone au butyl lithium et traitement par le cyclooctadiène-1,5 dichloro palladium (CODPdCl_2) deux complexes cristallisés de composition respective $\text{CODPdCl-CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ et $\text{CODPd}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph})_2$.

Nous avons ainsi la possibilité de soumettre à l'analyse cristallographique des composés où le carbone en α de la sulfone est lié à un atome métallique, de transition il est vrai.

I. Détermination de la structure cristalline du cyclooctadiène-1,5 dichloro palladium (II, $C_8H_{12}PdCl_2$)

Partie expérimentale

Les cristaux jaune vif sont obtenus par évaporation d'une solution sursaturée de chlorure de méthylène*.

L'étude cristallographique a été effectuée sur chambre de Weissenberg ($\lambda(Cu-K_\alpha)$). Les extinctions systématiques observées, $h = 2n + 1$ dans le plan $h00$, $k = 2n + 1$ dans le plan $0k0$ et $l = 2n + 1$ dans le plan $00l$, correspondent au groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$.

Un cristal allongé suivant l'axe c a été utilisé pour l'enregistrement des taches de diffraction sur un diffractomètre automatique Philips à 4 cercles ($\lambda(Mo-K_\alpha)$ 0.7107 Å). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Sur 3271 réflexions mesurées, nous avons retenu 2841 réflexions non nulles telles que $F_o \geq 3\sigma$.

Les données cristallographiques sont: $a = 10.973 \pm 1$ Å, $b = 12.289 \pm 1$ Å, $c = 6.876 \pm 2$ Å. La masse moléculaire est égale à 285.4 g et la densité calculée est alors de 2.03 pour $Z = 4$.

Resolution de la structure et affinements

Les positions des atomes de palladium et de chlore ont été trouvées à l'aide des fonctions de Patterson tridimensionnelles. Après affinement des coordonnées de ces derniers ($R = 0.17$), une série différence a fait apparaître l'ensemble des huit atomes de carbone du cycle.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux déterminés par Cromer et Waber [4]. Une correction de dispersion anormale a été appliquée à l'atome de palladium avec les valeurs indiquées par Cromer et Liberman [5].

Après affinement des paramètres atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes puis anisotropes, le facteur R est égal à 0.039.

Une série différence a alors permis de situer dans la maille les douze atomes d'hydrogène. Elle a été suivie d'un affinement sur 2841 réflexions observées en tenant compte des positions trouvées et en affectant chaque hydrogène d'un B isotrope égal à 4.

Après 4 cycles d'affinement le facteur R calculé sans pondération est de 0.035: les Tableaux 1 et 2 donnent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique pour les différents atomes de cette structure (programme AFFINE, version modifiée du programme d'affinement par moindres carrés ORF LS Busing Martin et Levy 1962), ordinateur IBM 370/168. Les paramètres de la structure sont réunis dans les Tableaux 1 et 2.

Description de la structure

La Fig. 1 représente un schéma de la molécule $CODPdCl_2$ et la Fig. 2 montre

(suite sur la page 281)

* Nous remercions très vivement M. Agami qui nous a fourni des monocristaux de $CODPdCl_2$.

TABLEAU 1

PARAMETRES DES ATOMES AUTRES QUE L'HYDROGENE (Les valeurs sont multipliées par 10^5 pour le palladium et 10^4 pour les autres atomes)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_m
Pd	59737(-)	37695(-)	14706(-)	456(-)	318(-)	1051(-)	30(-)	5(-)	-26(-)	2.0
C(1)	6007(1)	2720(1)	-1310(2)	86(1)	54(1)	139(2)	5(1)	13(2)	-26(1)	3.5
C(2)	7719(1)	2930(1)	2558(2)	64(1)	77(1)	214(3)	28(1)	-18(2)	-10(2)	3.5
C(1)	6320(4)	5118(4)	3496(8)	71(4)	53(3)	106(9)	-8(3)	-7(6)	-31(5)	4.4
C(2)	5809(5)	4411(4)	4378(6)	86(4)	56(3)	96(7)	7(3)	-4(6)	-11(4)	3.2
C(3)	4179(6)	4997(5)	4003(8)	93(5)	66(4)	161(10)	-4(4)	35(7)	-27(5)	3.9
C(4)	3404(5)	4180(5)	2898(10)	52(3)	71(4)	275(16)	1(3)	16(6)	-19(7)	4.1
C(5)	4037(5)	4154(4)	979(7)	54(3)	53(3)	179(9)	11(3)	-27(5)	-27(4)	3.8
C(6)	4725(5)	4988(4)	191(7)	79(4)	51(3)	133(8)	20(3)	-23(6)	5(4)	2.8
C(7)	4902(6)	6093(4)	1159(10)	113(6)	35(3)	285(16)	16(3)	-11(9)	10(5)	3.7
C(8)	5996(6)	6155(4)	2462(9)	113(6)	39(2)	250(13)	-3(4)	9(9)	-23(5)	4.6

TABLEAU 2

COORDONNEES DES ATOMES D'HYDROGENE (Les valeurs sont multipliées par 10³)

	x	y	z	B
H(1)	721(6)	501(7)	381(12)	4.0
H(2)	562(6)	392(6)	522(10)	4.0
H(3)	385(7)	537(6)	492(10)	4.0
H(3,2)	369(7)	414(6)	576(11)	4.0
H(4,1)	261(7)	453(5)	308(11)	4.0
H(4,2)	303(6)	346(6)	307(12)	4.0
H(5)	368(6)	366(6)	19(10)	4.0
H(6)	480(6)	497(6)	-124(12)	4.0
H(7)	393(7)	626(6)	162(11)	4.0
H(7,2)	498(7)	651(6)	-57(11)	4.0
H(8,1)	593(7)	678(5)	351(12)	4.0
H(8,2)	672(6)	649(6)	194(11)	4.0

TABLEAU 3

LONGUEURS DE LIAISONS (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°)

	Longueurs (Å)		Angles (°)
Pd—Cl(1)	2.306(1)	Cl(1)—Pd—Cl(2)	90.31 (0.05)
Pd—Cl(2)	2.301(1)		
Pd—C(1)	2.199(5)	M(1)—Pd—M(2)	86.3
Pd—C(2)	2.208(5)	M(1)—Pd—Cl(2)	91.4
Pd—M(1)	2.092	M(2)—Pd—Cl(1)	92.0
Pd—C(5)	2.204(8)		
Pd—C(6)	2.213(8)		
Pd—M(2)	2.097		
C(1)—C(2)	1.384(7)	C(1)—C(2)—C(3)	125.5(5)
C(2)—C(3)	1.485(8)	C(2)—C(3)—C(4)	114.3(4)
C(3)—C(4)	1.538(8)	C(3)—C(4)—C(5)	115.2(4)
C(4)—C(5)	1.490(8)	C(4)—C(5)—C(6)	125.8(4)
C(5)—C(6)	1.385(7)	C(5)—C(6)—C(7)	124.0(5)
C(6)—C(7)	1.524(7)	C(6)—C(7)—C(8)	114.1(4)
C(7)—C(8)	1.500(9)	C(7)—C(8)—C(1)	115.4(4)
C(8)—C(1)	1.501(7)	C(8)—C(1)—C(2)	126.0(5)
C(1)—H(1)	1.01(7)		
C(2)—H(2)	0.85(7)		
C(3)—H(3, 1)	1.04(7)		
C(3)—H(3, 2)	1.11(7)		
C(4)—H(4, 1)	0.98(7)		
C(4)—H(4, 2)	0.98(7)		
C(5)—H(5)	0.90(7)		
C(6)—H(6)	0.99(8)		
C(7)—H(7, 1)	1.13(8)		
C(7)—H(7, 2)	0.99(7)		
C(8)—H(8, 1)	1.05(7)		
C(8)—H(8, 2)	0.97(7)		

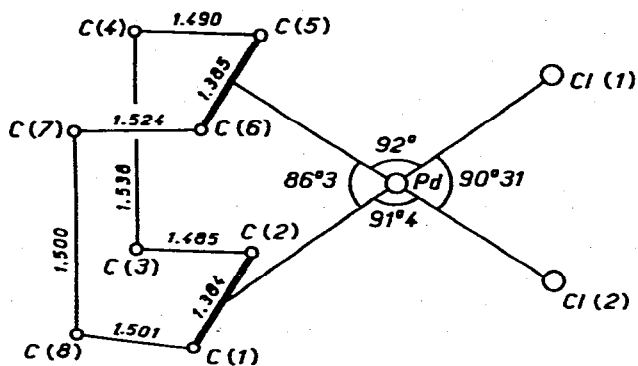


Fig. 1. Distances (Å) et angles ($^{\circ}$) dans la molécule CODPdCl₂.

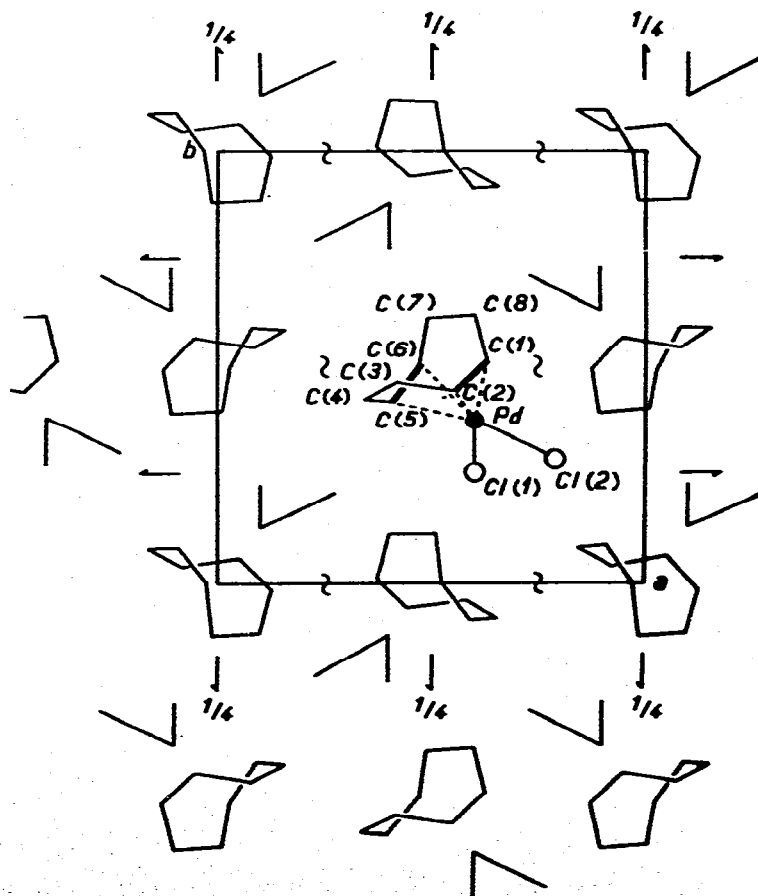


Fig. 2. Projection sur le plan *ab* de la molécule CODPdCl₂ et de l'arrangement moléculaire.

TABLEAU 4

COD-1,5-PdCl₂; EQUATIONS DE PLANS MOYENS

Atomes définissant le plan	No. du plan	Equation du plan en axes orthogonaux	Distances des atomes au plan (Å)
Pd, Cl(1), Cl(2)	1	$0.55340x + 0.69538y - 0.46846z - 6.38535 = 0$	C(1): 0.725, C(5): -0.693, C(2): -0.650, C(6): 0.687, M(1) 0.037, M(2): -0.002
C(1), C(2), C(3), C(8)	2	$-0.14741x - 0.49397y - 0.85089z + 6.10815 = 0$	C(1): -0.021, C(2): 0.020, C(8): 0.011, C(3): -0.010, H(1): -0.28, H(2): -0.20, Pd: 2.047
C(4), C(5), C(6), C(7)	3	$-0.82123x + 0.34906y - 0.45137z + 2.16830 = 0$	C(5): 0.009, C(6): -0.009 C(4): -0.005, C(7): 0.005, H(5): 0.36, H(6): 0.36 Pd: -2.054

Angles des plans: (1, 2) 88.16°, (1, 3) 89.72°, (2, 3) 70.40°

une projection sur le plan ab de la molécule et de l'arrangement moléculaire. Les longueurs des liaisons et les angles de valence sont indiqués dans le Tableau 3.

Dans le Tableau 4 on a réuni les équations des plans moyens passant respectivement par les atomes Pd, Cl(1), Cl(2) pour le plan 1; C(1), C(2), C(3), C(8) pour le plan 2 et C(4), C(5), C(6), C(7) pour le plan 3.

Dans la dernière colonne du Tableau 4 figurent les distances importantes d'atomes aux plans 1, 2 et 3.

Le plan de coordination Pd, Cl(1), Cl(2) est sensiblement perpendiculaire aux directions des 2 doubles liaisons, les milieux M(1) et M(2) étant peu éloignés du plan 1.

On peut comparer cette structure avec celles du cyclooctatétraène dichloro palladium [6] et du norbornadiène dichloro palladium [7].

Les longueurs des doubles liaisons sont spécifiques à chacun des composés mais identiques à 0.005 Å près pour un complexe donné: 1.384 Å pour le CODPdCl₂, 1.42 et 1.366 Å respectivement pour le cyclooctatétraène et le norbornadiène dichloro palladium, elles sont toutes supérieures à celle d'une double liaison C=C 1.34 Å.

Quant aux distances Pd-Cl, elles sont toutes comprises entre 2.290 et 2.323 Å et il semble qu'à une augmentation de la longueur des doubles liaisons corresponde une diminution des distances Pd-Cl (Tableau 9).

II. Détermination de la structure cristalline du cyclooctadiène (phényl sulfonyl méthano) chloro palladium (C₁₅H₁₉SO₂ClPd)

Détermination de la maille élémentaire et du groupe spatial

L'étude radiocristallographique préliminaire a été effectuée sur chambre de Weissenberg avec longueur d'onde K_{α} du cuivre. Les extinctions systématiques observées $l = 2n + 1$ dans le plan $h0l$ et $k = 2n + 1$ dans le plan $0k0$ conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$.

Les données cristallographiques sont: $a = 6.679(5)$ Å, $b = 10.384(10)$ Å, $c = 21.838(20)$ Å; $\beta = 93^\circ$. La masse moléculaire est de 405 et la densité calculée est égale à 1.74 pour $Z = 4$.

Résolution de la structure et affinements

6168 réflexions indépendantes ont été recueillies au diffractomètre automatique Philips à quatre cercles ($\lambda(\text{Mo-K}_{\alpha})$ 0.7107 Å). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La position de l'atome de palladium a été déterminée à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

Les coordonnées des atomes de chlore, soufre, oxygène et carbone ont été trouvées par la méthode de l'atome lourd et les facteurs de diffusion sont ceux utilisés dans la structure précédente.

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes puis anisotropes ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Le facteur R est de 0.073 pour 5779 réflexions introduites dans le calcul.

Une série différence a alors permis de situer dans la maille l'ensemble des 19 atomes d'hydrogène. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces derniers sont ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

TABLEAU 5

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE (Les valeurs sont multipliées par 10^5 pour Pd, Cl et S et par 10^4 pour O et C)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_m
Pd	40170(4)	29618(3)	51263(1)	1015(4)	539(2)	107(0)	-07(3)	-41(1)	21(1)	2.2
Cl	69190(1b)	36437(5)	46876(5)	1183(17)	1360(15)	167(2)	-288(13)	16(5)	30(6)	4.1
S	23089(13)	25348(9)	37595(4)	1315(16)	524(7)	118(2)	14(9)	-43(4)	24(8)	2.3
O(1)	1331(6)	1374(3)	3942(1)	276(8)	62(3)	17(1)	-36(4)	-10(2)	4(1)	4.5
O(2)	4186(4)	2397(3)	3497(1)	166(6)	108(4)	20(1)	32(4)	2(2)	0(1)	3.1
C(1)	1443(6)	3012(5)	5683(2)	127(7)	94(4)	15(1)	10(5)	5(2)	2(2)	2.6
C(2)	1458(6)	1843(4)	5384(2)	148(8)	85(4)	17(1)	-37(5)	1(2)	3(2)	3.7
C(3)	2245(6)	584(5)	5631(3)	276(13)	74(4)	25(1)	-39(6)	-2(3)	6(2)	4.8
C(4)	4023(9)	667(5)	6074(3)	318(15)	77(5)	28(1)	2(7)	-7(4)	17(2)	4.1
C(5)	5528(7)	1638(5)	5889(2)	193(10)	88(4)	18(1)	28(5)	-15(2)	9(2)	3.1
C(6)	5602(6)	2872(5)	6088(2)	168(8)	103(5)	15(1)	-3(5)	-13(2)	2(2)	3.9
C(7)	4204(8)	3573(6)	6482(2)	239(12)	119(6)	16(1)	4(7)	-13(3)	-10(2)	5.3
C(8)	2020(7)	3254(5)	6347(2)	217(11)	113(6)	15(1)	14(6)	5(2)	-7(2)	3.9
C(9)	2441(6)	3639(3)	4370(2)	162(7)	50(3)	11(1)	-4(4)	-11(2)	4(1)	2.7
C(10)	729(5)	3318(4)	3202(2)	144(2)	59(3)	11(1)	-1(4)	-3(2)	1(1)	2.5
C(11)	-1281(6)	3050(4)	3172(2)	146(7)	78(4)	16(1)	-3(5)	-3(2)	1(1)	3.1
C(12)	-2459(7)	3631(5)	2707(2)	164(9)	109(1)	19(1)	13(6)	-14(2)	-4(2)	4.3
C(13)	-1671(8)	4463(5)	2309(2)	255(12)	103(5)	14(1)	45(7)	-15(3)	2(2)	3.6
C(14)	327(8)	4756(5)	2854(2)	275(13)	91(5)	15(1)	31(6)	9(3)	11(2)	2.4
C(15)	1549(6)	4172(4)	2802(2)	169(8)	78(4)	15(1)	4(5)	7(2)	9(1)	2.2

TABLEAU 6
COORDONNEES ATOMIQUES DES ATOMES D'HYDROGENE

	x	y	z	B
H(1)	491(84)	3964(58)	5454(26)	2.9
H(2)	617(77)	1570(54)	4994(25)	2.3
H(3, 1)	1264(95)	124(65)	5850(30)	4.2
H(3, 2)	2418(95)	20(66)	5231(30)	4.2
H(4, 1)	4453(111)	-144(76)	6013(35)	6.0
H(4, 2)	3387(111)	739(75)	6528(35)	6.0
H(5)	6568(103)	1128(71)	5636(32)	5.2
H(6)	6886(92)	3638(63)	5943(28)	3.9
H(7, 1)	4637(93)	3436(64)	6984(29)	4.1
H(7, 2)	4250(94)	4769(65)	6448(29)	4.1
H(8, 1)	1305(89)	4140(61)	6456(28)	3.4
H(8, 2)	1601(88)	2374(61)	6569(27)	3.4
H(9, 1)	1095(83)	4086(57)	4489(25)	2.7
H(9, 2)	3148(85)	4540(57)	4277(26)	2.7
H(11)	-1866(85)	2417(59)	3488(27)	3.2
H(12)	-3916(93)	3443(65)	2725(29)	4.2
H(13)	-2650(91)	4941(63)	1989(28)	3.7
H(14)	1054(81)	5184(56)	2034(25)	2.5
H(15)	2964(78)	4446(53)	2834(24)	2.2

L'affinement des coordonnées de l'ensemble des atomes et des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes autres que l'hydrogène conduit à un facteur R de 0.068 (Programme AFFINE).

A ce stade, nous avons examiné l'ensemble des facteurs de structure et éliminé les réflexions faibles telles que $F_o - F_c/F_o = 0.50$. Ceci réduit le nombre de réflexions à 5179 et abaisse le facteur R à 0.048. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont réunies dans les Tableaux 5 et 6.

Description de la structure

La Fig. 3 représente une vue de la molécule selon l'axe b tandis que la Fig. 4 montre l'arrangement moléculaire dans le plan (100).

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont indiqués dans le Tableau

(suite sur la page 287)

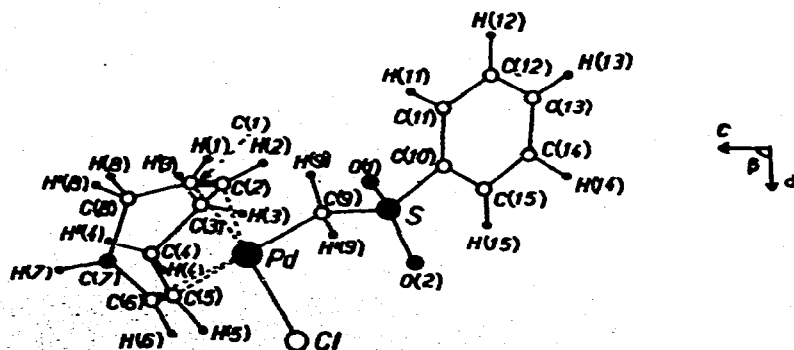


Fig. 3. Vue d'une molécule du cyclooctadiène (phenyl sulfonyl méthanato) chloro palladium selon l'axe b .

TABLEAU 7
 LONGUEURS DE LIAISONS (Å) ET DISTANCES INTRAMOLECULAIRES (Å) INFÉRIEURES A 4.0 Å ET ANGLES DE VALENCE (°)

	Longueurs (distance) (Å)	(distance) (Å)	Angle (°)	Angle (°)
Pd-Cl	2.314(2)	C(9)-H(9, 1)		
Pd-C(9)	2.042(5)	C(9)-H(9, 2)		
Pd-C(1)	2.182(6)			
Pd-C(2)	2.187(5)	C(11)-H(11)	89.7(2)	C(2)-C(1)-H(1)
Pd-M(1)	2.080	C(12)-H(12)	85.4	C(1)-C(2)-H(2)
Pd-C(6)	2.352(6)	C(13)-H(13)	91.2	C(2)-C(3)-H(3, 1)
Pd-C(6)	2.311(6)	C(14)-H(14)	93.5	C(2)-C(3)-H(3, 2)
Pd-M(2)	2.234	C(15)-H(15)	113.1(3)	C(3)-C(4)-H(4, 1)
				C(3)-C(4)-H(4, 2)
S-O(1)	1.441(4)	O(1) ... O(2)		C(6)-C(5)-H(5)
S-O(2)	1.433(4)	O(1) ... C(9)		C(6)-C(6)-H(6)
S-C(9)	1.755(6)	O(1) ... C(10)	117.3(3)	C(6)-C(7)-H(7, 1)
S-C(10)	1.774(5)	O(2) ... C(9)	107.7(3)	C(6)-C(7)-H(7, 2)
		O(2) ... C(10)	110.0(3)	C(7)-C(8)-H(8, 1)
		C(9) ... C(10)	106.6(3)	C(7)-C(8)-H(8, 2)
C(1)-C(2)	1.379(8)		103.1(3)	
C(2)-C(3)	1.501(9)			
C(3)-C(4)	1.505(10)			
C(4)-C(5)	1.505(10)			
C(5)-C(6)	1.354(9)			
C(6)-C(7)	1.501(9)			
		Cl-Pd-C(9)		
		M(1)-Pd-M(2)		
		M(1)-Pd-C(9)		
		M(2)-Pd-Cl		
		Pd-C(9)-S		
		O(1)-S-O(2)		
		O(1)-S-C(10)		
		O(1)-S-C(9)		
		O(2)-S-C(10)		
		C(9)-S-C(10)		
		C(1)-C(2)-C(3)		
		C(2)-C(3)-C(4)		
		C(3)-C(4)-C(5)		
		C(4)-C(5)-C(6)		
		C(5)-C(6)-C(7)		
		Pd-C(9)-H(9, 1)		
		Pd-C(9)-H(9, 2)		
		C(10)-C(11)-H(11)		
		C(12)-C(11)-H(11)		

C(7)-C(8)	1.530(10)	O(1) ... C(2)	3.181(7)	C(6)-C(7)-C(8)	114.8(6)	C(11)-C(12)-H(12)	114(5)
C(8)-C(1)	1.502(8)	O(1) ... C(3)	3.801(9)	C(7)-C(8)-C(1)	114.9(6)	C(13)-C(12)-H(12)	125(5)
C(10)-C(11)	1.388(7)	O(1) ... C(11)	2.948(7)	C(8)-C(1)-C(2)	126.6(6)	C(12)-C(13)-H(13)	118(5)
C(11)-C(12)	1.395(8)			C(10)-C(11)-C(12)	118.0(6)	C(14)-C(13)-H(13)	121(5)
C(12)-C(13)	1.358(10)	Cl ... C(9)	3.076(6)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(6)	C(13)-C(14)-H(14)	125(5)
C(13)-C(14)	1.386(10)	Cl ... C(5)	3.460(7)	C(12)-C(13)-C(14)	120.8(6)	C(15)-C(14)-H(14)	113(5)
C(14)-C(15)	1.387(8)	Cl ... C(6)	3.308(7)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(6)	C(14)-C(15)-H(15)	117(5)
C(15)-C(10)	1.383(7)			C(14)-C(15)-C(10)	118.8(6)	C(10)-C(15)-H(15)	124(5)
C(1)-H(1)	1.27(9)			C(15)-C(10)-C(11)	121.7(5)		
C(2)-H(2)	1.04(9)						
C(3)-H(3, 1)	0.97(9)						
C(3)-H(3, 2)	1.06(9)						
C(4)-H(4, 1)	0.90(9)						
C(4)-H(4, 2)	1.10(9)						
C(5)-H(5)	1.06(9)						
C(6)-H(6)	1.23(9)						
C(7)-H(7, 1)	1.13(9)						
C(7)-H(7, 2)	1.24(9)						
C(8)-H(8, 1)	1.07(9)						
C(8)-H(8, 2)	1.08(9)						

TABLEAU 8
EQUATIONS DE PLANS MOYENS

Atomes définissant le plan	No. du plan	Equation du plan en axes orthogonaux	Distances des atomes au plan (Å)	
Pd, C(1), C(9)	1	$0,0682x - 0,9027y - 0,4249z + 7,3874 = 0$	C(1): -0,688 C(2): 0,689 M(1): 0,001	C(5): 0,688 C(6): -0,742 M(2): -0,073
C(1), C(2), C(3), C(8)	2	$0,9374x + 0,2220y - 0,2661z + 2,3725 = 0$	C(1): 0,026 C(8): -0,013 H(1): -0,203 Pd: 2,046	C(2): -0,026 C(3): 0,014 H(2): -0,354
C(4), C(5), C(6), C(7)	3	$-0,5332x + 0,2573y - 0,8059z + 11,5755 = 0$	C(5): 0,018 C(4): -0,009 H(5): -0,068 Pd: 2,213	C(6): -0,018 C(7): -0,009 H(6): -0,034
C(10), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15)	4	$0,2015x - 0,7586y - 0,6196z + 6,9320 = 0$	C(10): 0,010 C(12): 0,007 C(14): -0,011 H(11): -0,031 H(13): -0,063 H(15): -0,065	C(11): -0,014 C(13): 0,007 C(15): 0,000 H(12): -0,070 H(14): 0,192

Angles des plans: (1, 2) 88,71°, (1, 3) 85,77°, (1, 4) 15,89°, (2, 3) 76,90°, (2, 4) 79,24°, (3, 4) 78,56°

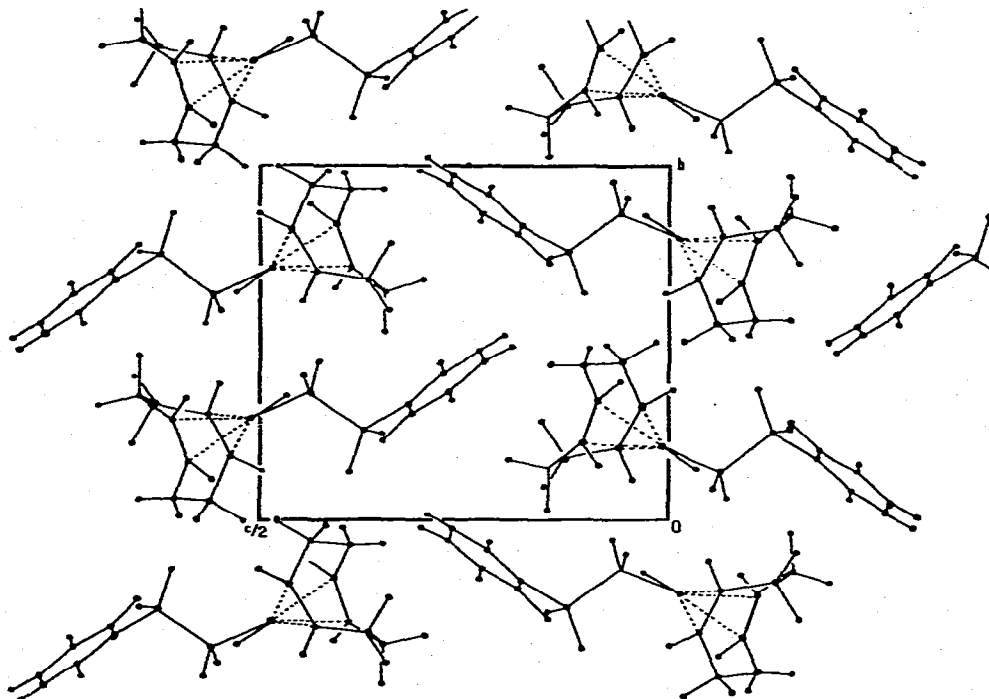


Fig. 4. L'arrangement moléculaire dans le plan (100) du cyclooctadiène (phényl sulfonyle méthano) chloro palladium.

7. Le Tableau 8 réunit les équations de plans moyens ainsi que les distances des atomes aux plans [M(1) et M(2) définissent les milieux des liaisons C(1)—C(2) et C(5)—C(6)].

Atome de palladium. L'atome de palladium est lié d'une part à l'atome de chlore et au groupement CH_2 du radical phényl sulfonyle méthyl par des liaisons covalentes simples, d'autre part aux deux doubles liaisons du cyclooctadiène-1,5 par des liaisons π .

La distance Pd—Cl (2.316 Å) est en accord avec les valeurs trouvées par Baenziger [7] dans le norbornadiène dichloro palladium(II) soit 2.323 et 2.310 Å et avec celles déterminées dans le CODPdCl_2 soient 2.306 et 2.301 Å. La distance Pd—C [9] a une longueur de 2.041 Å voisine de celle prévue par Pauling [8], soit 2.05 Å, obtenue en faisant la somme des rayons covalents alors que les distances Pd—C(1); Pd—C(2); Pd—C(5) et Pd—C(6) sont nettement plus longues. L'angle Cl—Pd—C(9) de 89.62° confirme l'entourage plan carré du palladium généralement observé dans des complexes de ce type et voisin de celui trouvé pour CODPdCl_2 : 90.31° .

Nous avons déterminé l'équation du plan défini par les atomes Pd, Cl et C(9) ainsi que les distances à ce plan des atomes C(1), C(2), C(5) et C(6) et des milieux M(1) et M(2) des doubles liaisons.

On observe alors que C(1) et C(2) sont symétriques par rapport à ce plan,

TABLEAU 9
DISTANCE (Å) DU PALLADIUM A DIFFÉRENTS LIGANDS DANS QUELQUES COMPLEXES

Cyclooctatétraène dichloro palladium [6]		Norbornadiène dichloro palladium [7]		CODPdCl ₂		CODPdCl(CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅)	
Pd—Cl	2.29	Pd—Cl(1)	2.323	Pd—Cl(1)	2.306	Pd—Cl(1)	2.314
Pd—M(1)	2.12	Pd—Cl(2)	2.310	Pd—Cl(2)	2.301	Pd—C(9)	2.042
Pd—M(2)	2.04	Pd—M(1)	2.159	Pd—M(1)	2.092	Pd—M(1)	2.08
		Pd—M(2)	2.166	Pd—M(2)	2.097	Pd—M(2)	2.234
Distances C—C	1.42	Distances C=C	1.366	C(1)=C(2)	1.384(7)	C(1)=C(2)	1.379(8)
				C(5)=C(6)	1.385(7)	C(5)=C(6)	1.354(9)

tandis que C(5) et C(6) ne le sont pas. En effet, le milieu M(2) de la liaison C(5)—C(6) se trouve à 0.07 Å du plan Pd,Cl,C(9) tandis que M(1) est contenu dans ce plan. D'autre part, les distances Pd—C(1) et Pd—C(2), respectivement 2.180 et 2.186 Å, sont plus courtes que les distances Pd—C(5) et Pd—C(6) qui sont de 2.352 et 2.310 Å. Il en résulte un allongement significatif de la liaison C(1)—C(2) par rapport à la liaison C(5)—C(6). Les différences de comportement des deux doubles liaisons sont probablement liées à la nature des ligands qui leur sont opposés, c'est-à-dire Cl pour la liaison C(1)—C(2) et C(9) pour la liaison C(5)—C(6). En effet, bien que les données structurales relatives à des complexes contenant des liaisons covalentes simples Pd—C soient limitées [9], on a constaté un allongement significatif de la liaison métal—ligand située en position *trans* par rapport à la liaison Pd—C.

Nous avons récapitulé dans le Tableau 9 les distances de l'atome de palladium à ces différents ligands.

La plus courte distance Pd—Pd observée est de 4.48 Å. On peut également signaler une distance Pd—Cl intermoléculaire de 3.71 Å. Les deux dernières valeurs correspondent à des distances entre molécules centro-symétriques.

Cyclooctadiène-1,5. Le cyclooctadiène-1,5 adopte une conformation bateau légèrement déformée ainsi qu'en témoigne la différence de longueur des distances C(3)—C(7) et C(4)—C(8) qui sont respectivement égales à 3.820 et 3.084 Å. On peut également noter que les deux doubles liaisons ne sont parallèles mais font entre elles un angle voisin de 9°. Les valeurs observées pour les liaisons C(1)—C(2) et C(5)—C(6), respectivement de 1.382 et 1.356 Å, montrent un accroissement par rapport à la valeur habituelle (1.337 Å) d'une double liaison non complexée. Les angles de valence de ces doubles liaisons avec les autres atomes de carbone du cycle sont nettement supérieurs à 120°. La valeur moyenne d'une liaison simple C—C du cycle est de 1.508 Å tandis que celle d'une liaison C—H est de 1.10 Å*.

Groupement méthyl phényl sulfone. Le soufre est entouré tétraédriquement par les atomes O(1), O(2), C(9) et C(10). Les valeurs trouvées pour les distances

* On peut comparer la conformation de ce ligand à celles observées dans la molécule libre (Hedberg et Hedberg [10]), dans d'autres complexes tels que le cyclooctadiène-1,5 acétylacétonato rhodium(I) (Tucker et coll. [11]), le diphenyl-1,3 propanedione-1,3 (dichloro-1,6 cyclooctadiène-1,5) rhodium(I) (Jecny et Huml [12]) et le cyclooctadiène-1,5-duroquinone nickel (Gilde et Dahl [13]).

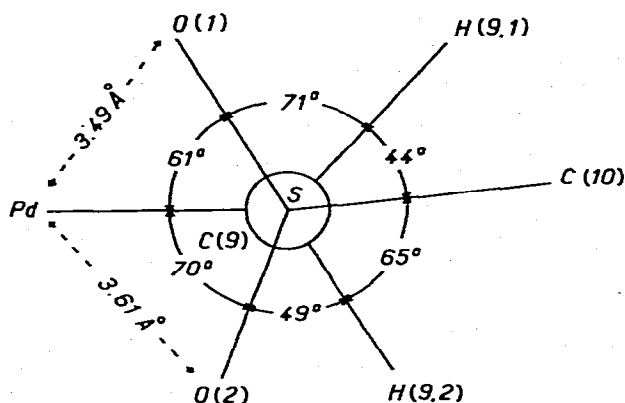


Fig. 5. Projection des différents liaisons le long de la liaison S—C(9) dans le groupement méthyl phényl sulfone.

S—O(1), S—O(2), S—C(9) et S—C(10), respectivement égales à 1.443, 1.428, 1.757 et 1.775 Å sont légèrement différentes des valeurs de 1.45, 1.46, 1.77 et 1.82 trouvées par Vorotsova [14] pour la méthyl phényl sulfone.

La valeur moyenne de la liaison C—C dans le cycle benzénique est de 1.383 Å, ce qui est voisin de la valeur normale de 1.394 Å [15] d'une liaison C—C aromatique. Les angles de valence sont proches de 120° et la valeur moyenne de la liaison C—H est de 1.02 Å.

Nous avons établi l'équation du plan moyen défini par les atomes de carbone du cycle benzénique (Tableau 8). On constate que les écarts à ce plan sont inférieurs à 0.015 Å pour les atomes de carbone. Quand aux atomes d'hydrogène, seul H(14) s'écarte sensiblement du plan (0.21 Å).

On a représenté sur la Fig. 5 la projection des différentes liaisons le long de la liaison S—C(9).

On constate que le carbone C(9) est approximativement tétraédrique et que la liaison C(9)—Pd bissecte presque exactement l'angle O—S—O.

Bibliographie

- 1 D.J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press New York, 1965, p. 71—84 et 105—113; M. Gresser, *Mech. React. Sulfur Comp.*, 4 (1969) 29; B.S. Thyagarajan, *ibid.*, 4 (1969) 115; voir aussi H.P. Gervais, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 1402; F.G. Bordwell, E. Doomes et P.W.R. Corfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2581; J.N. Roitman et J.D. Cram, *ibid.*, 93 (1971) 2225; M.D. Brown, M.J. Cook, B.J. Hutchinson et A.R. Katritsky, *Tetrahedron*, 27 (1971) 593; L.A. Paquette, J.P. Freeman et M.J. Wyvratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3216; L.A. Paquette, R.H. Meisinger et R. Gleiter, *ibid.*, 95 (1973) 5414; T.A. Whitney et W.H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2299.
- 2 K. Hoogsteen, Thèse, Université de Groningen, 1957.
- 3 M. Julia et L. Saussine, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3443.
- 4 D.T. Cromer et J.T. Waber, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 104.
- 5 D.T. Cromer et Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 6 C.V. Goebel, *Diss. Abstr. B*, 28 (1967) 625.
- 7 N.G. Baenziger, G.F. Richards et J.R. Doyle, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 924.
- 8 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1960.
- 9 F.R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Associated Scientific Publishers, London, 1973.

- 10 L. Hedberg et K. Hedberg, *Abstr. Papers Nat. Meeting Amer. Crystall. Assoc., Bozeman, Montana, July 1964.*
- 11 P.A. Tucker, W. Scutcher et D.R. Russell, *Acta Cryst. B*, 31 (1975) 592.
- 12 J. Jecny et K. Huml, *Acta Cryst. B*, 30 (1974) 1105.
- 13 M.D. Glick et L.F. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 200.
- 14 L.G. Vorontsava, *Soviet Phys. Crystall.*, 10 (1965) 139.
- 15 L.E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, supplément (1956-1959) London, The Chemical Society.* p. 516.