

*Journal of Organometallic Chemistry*, 136 (1977) 375–384  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU  
 TETRACARBONYLCOBALTATOPYRIDINE  
 (N-(PHENYLAMINO)- $\alpha$ -METHYLBENZYLIDENIMINO-2-C,N)  
 PALLADATE(II), COMPOSE A LIAISON Pd—Co**

G. LE BORGNE \*, S.E. BOUAOUD, D. GRANDJEAN,

*Laboratoire de Cristallographie, L.A. 254 du C.N.R.S., U.E.R. "S.P.M.", Université de Rennes,  
 35031 Rennes Cédex (France)*

P. BRAUNSTEIN, J. DEHAND et M. PFEFFER

*Laboratoire de Chimie de Coordination, E.R.A. du C.N.R.S., Université Louis Pasteur,  
 B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cédex (France)*

(Reçu le 25 mars 1977)

**Summary**

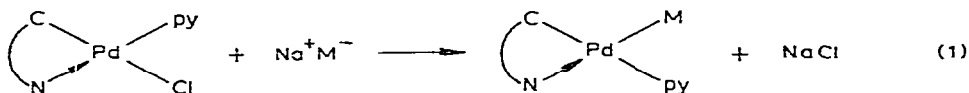
The crystal and molecular structure of a bimetallic complex containing a Pd—Co bond has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in the monoclinic space-group  $P2_1/n$ , with  $Z = 4$ . The intensities were measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure has been refined to  $R$  and  $R''$  values of 0.068 and 0.058 for 2843 independent reflections. The molecule contains a cyclopalladated ring system, with Pd—C and Pd—N(1) bond lengths of 1.998(8) and 2.101(5) Å, respectively. Furthermore, the palladium atom is bonded to a pyridine ring (Pd—N(3) 2.159(6) Å) and to a  $\text{Co}(\text{CO})_4$  group, *trans* to N(1), through a Pd—Co bond of length 2.604(1) Å.

**Résumé**

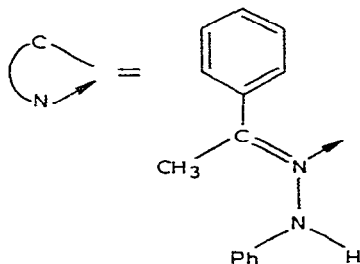
La structure cristalline et moléculaire d'un complexe bimétallique contenant une liaison Pd—Co a été déterminée par une étude aux rayons X sur monocristal. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$ , avec  $Z = 4$ . Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Nonius Cad-4. La structure a été affinée jusqu'à des valeurs  $R$  et  $R''$  de 0.068 et 0.058, pour 2843 réflexions indépendantes. La molécule contient un cycle cyclopalladié, avec des liaisons Pd—C et Pd—N(1) de longueur 1.998(8) et 2.101(5) Å, respectivement. De plus, l'atome de palladium est lié à un cycle pyridine (Pd—N(3) 2.159(6) Å), et à un groupement  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , *trans* de N(1), par un liaison Pd—Co de longueur 2.604(1) Å.

## Introduction

Lors de l'étude de la réactivité de composés cyclopalladiés, Dehand et coll. [1] ont décrit la synthèse des premiers composés bimétalliques à liaison Pd—Co et Pd—Mo obtenus par la réaction 1.

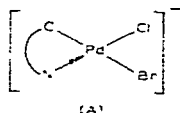


M =  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3 - \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ ; py = pyridine;



Dans le cas où M =  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_2 - \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ , les composés à liaisons métal—métal n'avaient pu être isolés. L'ordre des stabilités observées avait été expliqué en terme d'effet antisymbiotique [2] autour du palladium. Toutefois, comme les fréquences d'élongation  $\nu(\text{CO})$  des groupements carbonyles relevées sur les spectres infrarouge étaient relativement basses, la position du groupement carbonyl—métallate en *trans* du carbone  $\sigma$ -lié avait été proposée.

Dans le cas de complexes cyclopalladiés cationiques [3,4] c'est le coordinaat à atome donneur le plus "dur" qui se met en *trans* du carbone, alors que dans le cas des complexes anioniques mixtes A c'est l'atome le plus "mou" qui se place



préférentiellement en *trans* du carbone  $\sigma$ -lié [5].

Il était particulièrement intéressant d'entreprendre l'étude radiocristallographique de ces composés à liaisons métal—métal pour: (1) situer le groupement carbonylmétallate et donner une explication des fréquences IR basses; (2) déterminer pour la première fois la longueur de la liaison Pd—M, (3) préciser les déformations du groupement carbonylmétallate, et celles du cycle cyclométallé ( $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{Pd} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ ) par comparaison avec la structure récemment déterminée du composé A [5].

Nous décrivons ici les résultats de l'étude structurale du composé à liaison Pd—Co.

## Partie expérimentale

Les cristaux de  $\text{Pd}(\text{C-N})\text{pyCo}(\text{CO})_4$  sont des aiguilles de couleur rouge-brique, stables à l'air. Les paramètres cristallins, déterminés sur chambres de Weissenberg

et de précession, ont été affinés à partir des angles  $\theta$  de 15 réflexions mesurées sur diffractomètre automatique.

#### Données cristallographiques.

$C_{23}H_{18}O_4N_3CoPd$ ; poids moléculaire 565.7. Système monoclinique:  $a = 14.465(4)$ ;  $b = 15.140(4)$ ;  $c = 11.026(4)$  Å;  $\beta = 110.19(3)^\circ$ ;  $V = 2266$  Å<sup>3</sup>;  $d_c = 1.66$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z = 4$ . Groupe spatial  $P2_1/n$ . Un monocristal de dimensions suffisamment petites pour que les corrections d'absorption puissent être négligées a été utilisé pour l'enregistrement des intensités diffractées, sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: radiation Mo- $K_\alpha$  (0.71069 Å); monochromateur graphite; balayage  $\omega - 2\theta$ ; angle de balayage:  $S = 1.10 + 0.30 \text{ tg } \theta$  (en degrés); ouverture du comp-  
 teur:  $D = 2.50 + 0.30 \text{ tg } \theta$  (en mm).

Un total de 5203 réflexions indépendantes a été enregistré, pour  $2^\circ < \theta < 30^\circ$ , avec contrôle des intensités de 3 réflexions standard. Le traitement des données a été fait en utilisant le programme Maxe [6]. Après corrections de Lorentz-polarisation et rejet des plans pour lesquels  $\sigma(I)/I > 1$ , nous disposons de 2843 réflexions indépendantes non nulles.

#### Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure a été menée par une utilisation conjointe des méthodes directes et de la méthode de l'atome lourd. La méthode de multisolution à l'aide du programme Multan [7] a permis de localiser les atomes de palladium et de cobalt sur une synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés  $E$  de la série de phases ayant la meilleure "figure de mérite". La plupart des autres atomes de la molécule y apparaissent également, mais leurs positions n'ont pu être obtenues avec certitude que par une suite de synthèses de Fourier-différence tridimensionnelles calculées avec la contribution des atomes lourds.

L'affinement des coordonnées et des facteurs de température, d'abord isotropes, et ensuite anisotropes, des 32 atomes (hydrogènes non compris) de la molécule qui constitue l'unité asymétrique, conduit à des valeurs du facteur  $R = \Sigma(|F_o| - K|F_c|) / \Sigma|F_o|$  de 0.075 et du facteur pondéré  $R'' = [\Sigma\omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \Sigma\omega|F_o|^2]^{1/2}$  de 0.071.

A ce stade, nous avons recherché sur une synthèse de Fourier-différence la position des 18 atomes d'hydrogène. Nous avons trouvé pour tous ces atomes des pics positifs (0.3–0.5 e Å<sup>-3</sup>). L'introduction de ces atomes dans l'affinement, avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes porteurs, suivi d'un cycle d'affinement des coordonnées et des facteurs de température anisotropes des 32 premiers atomes, et d'un dernier cycle d'affinement de ces mêmes paramètres plus les coordonnées des atomes d'hydrogène, conduit aux valeurs finales  $R = 0.068$  et  $R'' = 0.058$ .

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide du programme SFLS-5 [8], d'abord en matrice complète, ensuite en matrice "block-diagonal". La fonction minimisée est  $\Sigma\omega(|F_o| - K|F_c|)^2$ . Les facteurs de diffusion atomique, les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  de la dispersion anormale, appliqués ici aux atomes de Pd et Co, ainsi que le schéma de pondération employés sont décrits dans un précédent mémoire [9].

TABLEAU 1

PARAMÈTRES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ )

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:  $\exp -(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2 hkl \beta_{12} + 2 hl \beta_{13} + 2 kh \beta_{23})$

|       | x           | y          | z           | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ |
|-------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Pd    | 7762,2(0,5) | 631,8(0,4) | 4915,6(0,7) | 37,0(0,3)    | 26,9(0,3)    | 80,5(0,7)    | 6,1(0,5)     | 12,0(0,4)    | -4,4(0,4)    |
| Co    | 6187,3(0,8) | 294,4(0,7) | 2894,7(1,2) | 36,2(0,7)    | 35,6(0,6)    | 100,0(1,5)   | 0,5(0,5)     | 9,2(0,8)     | -8,3(0,7)    |
| O(1)  | 4626(5)     | 1599(4)    | 2414(7)     | 56(5)        | 61(4)        | 173(11)      | 20(3)        | 33(6)        | 16(5)        |
| O(2)  | 7057(5)     | 1392(5)    | 2412(6)     | 57(5)        | 75(4)        | 114(8)       | 6(4)         | 13(5)        | 31(5)        |
| O(3)  | 5785(6)     | -806(5)    | 704(7)      | 108(7)       | 75(5)        | 160(11)      | -6(5)        | 24(7)        | -55(6)       |
| O(4)  | 6015(6)     | -840(5)    | 4939(8)     | 81(6)        | 85(5)        | 238(13)      | -4(4)        | 51(7)        | 51(7)        |
| N(1)  | 8927(4)     | 515(4)     | 6697(6)     | 37(4)        | 36(3)        | 80(8)        | -3(3)        | 18(4)        | -10(4)       |
| N(2)  | 9083(5)     | 1156(4)    | 7685(7)     | 38(4)        | 43(4)        | 78(8)        | -6(3)        | 19(5)        | -27(4)       |
| N(3)  | 7111(6)     | 1741(4)    | 5281(6)     | 38(4)        | 33(3)        | 86(9)        | 9(3)         | 12(5)        | -9(4)        |
| C(1)  | 5232(6)     | 1085(6)    | 2536(9)     | 27(5)        | 44(5)        | 120(13)      | -2(4)        | 11(6)        | 3(6)         |
| C(2)  | 7167(6)     | 928(6)     | 2740(9)     | 42(6)        | 43(5)        | 116(12)      | 0(4)         | 30(7)        | -2(6)        |
| C(3)  | 6053(7)     | -422(6)    | 1551(9)     | 63(7)        | 52(6)        | 105(12)      | 0(5)         | 17(7)        | -31(7)       |
| C(4)  | 6135(7)     | -387(6)    | 4346(10)    | 61(7)        | 48(6)        | 142(14)      | 2(5)         | 39(8)        | 5(7)         |
| C(5)  | 8492(5)     | -536(5)    | 4673(8)     | 39(5)        | 21(3)        | 95(10)       | -5(4)        | 23(5)        | -3(5)        |
| C(6)  | 9336(5)     | -731(5)    | 5763(8)     | 32(5)        | 30(4)        | 98(11)       | 0(3)         | 24(6)        | 2(5)         |
| C(7)  | 9029(6)     | -1466(5)   | 5798(9)     | 37(5)        | 35(4)        | 107(11)      | 5(4)         | 19(6)        | 15(6)        |
| C(8)  | 9709(6)     | -1997(5)   | 4727(9)     | 44(6)        | 34(5)        | 130(13)      | -3(4)        | 42(7)        | -4(6)        |
| C(9)  | 8904(6)     | -1813(5)   | 3628(9)     | 57(6)        | 29(4)        | 111(12)      | -7(4)        | 36(7)        | -13(5)       |
| C(10) | 8286(6)     | -1087(5)   | 3608(9)     | 51(6)        | 24(4)        | 125(12)      | 7(4)         | 29(7)        | -5(5)        |
| C(11) | 8549(6)     | -121(5)    | 6885(8)     | 38(5)        | 30(4)        | 85(10)       | 0(4)         | 22(6)        | 1(5)         |
| C(12) | 10417(6)    | -254(6)    | 8115(9)     | 44(6)        | 54(6)        | 101(12)      | 5(4)         | 10(7)        | 4(6)         |
| C(13) | 8316(6)     | 1214(5)    | 8178(8)     | 48(6)        | 34(4)        | 60(9)        | 2(4)         | 15(6)        | 4(5)         |
| C(14) | 7678(6)     | 514(6)     | 8133(9)     | 55(6)        | 32(4)        | 128(13)      | 1(4)         | 24(7)        | 5(6)         |
| C(15) | 6934(7)     | 619(6)     | 8563(9)     | 59(6)        | 49(5)        | 134(13)      | -10(5)       | 41(7)        | 13(7)        |
| C(16) | 6828(7)     | 1392(7)    | 9234(10)    | 78(8)        | 71(7)        | 115(13)      | -1(6)        | 60(8)        | -13(7)       |
| C(17) | 7451(7)     | 2087(6)    | 9300(10)    | 80(8)        | 53(6)        | 117(13)      | 5(5)         | 46(8)        | -24(7)       |
| C(18) | 8201(6)     | 2005(6)    | 8783(9)     | 55(5)        | 41(5)        | 119(13)      | -2(4)        | 20(7)        | -11(6)       |
| C(19) | 6330(6)     | 1742(5)    | 5604(9)     | 44(6)        | 38(4)        | 107(12)      | 8(4)         | 17(7)        | -12(6)       |
| C(20) | 5887(7)     | 2524(7)    | 5882(10)    | 57(7)        | 60(6)        | 150(15)      | 21(5)        | 45(8)        | -23(7)       |
| C(21) | 6296(8)     | 3303(7)    | 5663(12)    | 85(8)        | 46(6)        | 184(17)      | 15(5)        | 31(6)        | -23(8)       |
| C(22) | 7104(8)     | 3803(6)    | 5312(11)    | 84(8)        | 35(5)        | 180(16)      | -0(5)        | 48(10)       | -7(7)        |
| C(23) | 7492(6)     | 2500(6)    | 5124(9)     | 50(6)        | 36(4)        | 130(13)      | 0(4)         | 29(8)        | -8(6)        |

TABLEAU 2

PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ) ET FACTEURS DE TEMPERATURE ISOTROPES DES ATOMES D'HYDROGENE

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses

|        | x         | y         | z        | B(A <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------|-----------|----------|--------------------|
| H(7)   | 10464(62) | -1548(59) | 6525(86) | 3.6                |
| H(8)   | 10069(61) | -2562(59) | 4753(86) | 3.8                |
| H(9)   | 8758(61)  | -2183(58) | 2877(87) | 3.8                |
| H(10)  | 7728(62)  | -893(58)  | 2870(84) | 3.7                |
| H(121) | 10908(66) | -113(61)  | 7989(89) | 4.4                |
| H(122) | 10481(65) | -843(62)  | 8327(89) | 4.4                |
| H(123) | 10314(67) | 83(61)    | 8727(90) | 4.4                |
| H(14)  | 7784(66)  | 43(61)    | 7727(90) | 4.3                |
| H(15)  | 6523(69)  | 112(61)   | 8660(91) | 4.7                |
| H(16)  | 6306(71)  | 1432(64)  | 9612(94) | 5.3                |
| H(17)  | 7395(65)  | 2571(65)  | 9771(91) | 5.1                |
| H(18)  | 8637(65)  | 2501(63)  | 8769(88) | 4.4                |
| H(19)  | 6016(62)  | 1166(60)  | 5867(84) | 3.9                |
| H(20)  | 5339(67)  | 2480(65)  | 6083(94) | 5.2                |
| H(21)  | 5944(72)  | 3909(71)  | 5747(99) | 6.3                |
| H(22)  | 7443(68)  | 3823(67)  | 5165(92) | 5.6                |
| H(23)  | 8093(61)  | 2466(62)  | 4758(89) | 4.2                |
| H(N2)  | 9560(59)  | 1483(56)  | 7843(82) | 3.4                |

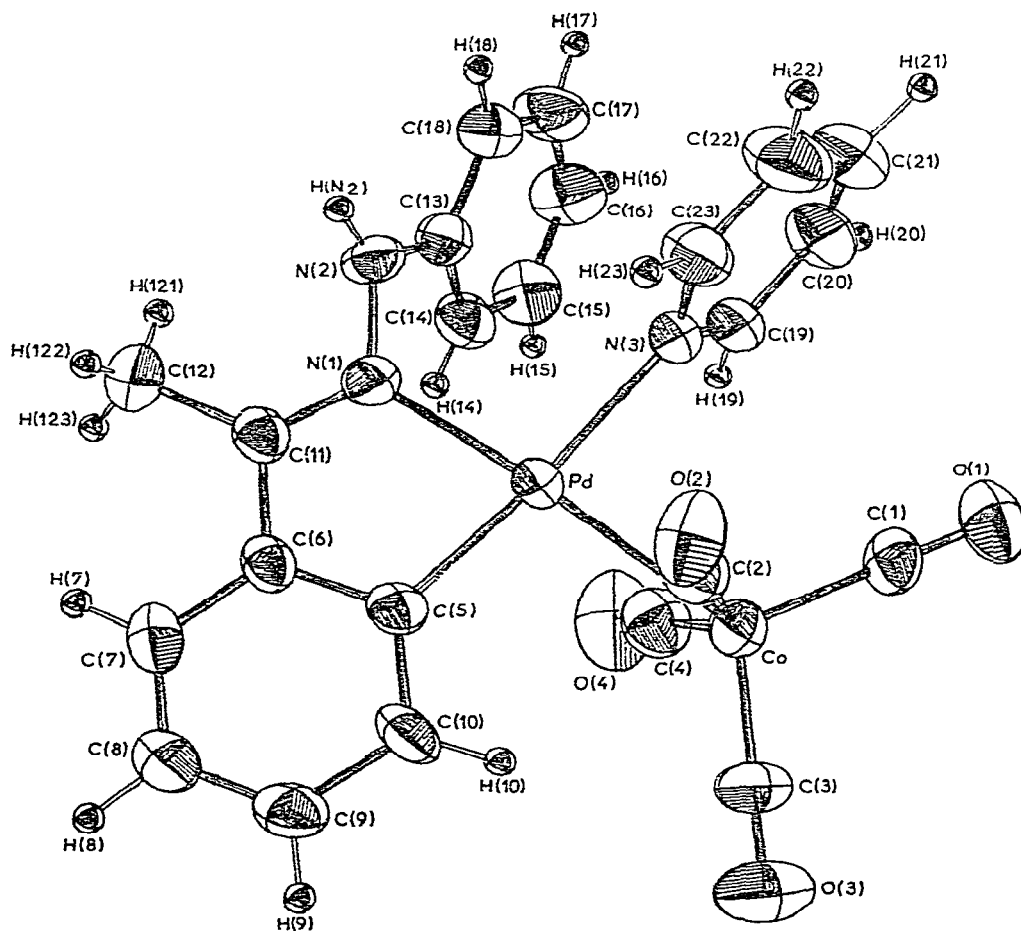
Fig. 1. Vue en perspective de la molécule de Pd(C-N)py Co(CO)<sub>4</sub>.

TABLEAU 3

## DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISONS CARACTERISTIQUES

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses

| (a) Distances interatomiques (Å) |            |                   |            |
|----------------------------------|------------|-------------------|------------|
| Pd—Co                            | 2.604(1)   | C(8)—C(9)         | 1.389(10)  |
| Pd—C(5)                          | 1.998(8)   | C(9)—C(10)        | 1.413(12)  |
| Pd—N(1)                          | 2.101(5)   | C(10)—C(5)        | 1.387(11)  |
| Pd—N(3)                          | 2.159(6)   | C(6)—C(11)        | 1.489(11)  |
| Pd...C(2)                        | 2.330(9)   | C(11)—C(12)       | 1.510(10)  |
| Pd...C(4)                        | 2.611(9)   |                   |            |
| Co...O(1)                        | 2.908(6)   | C(11)—N(1)        | 1.285(10)  |
| Co...O(2)                        | 2.889(7)   | N(1)—N(2)         | 1.418(9)   |
| Co...O(3)                        | 2.908(7)   | N(2)—C(13)        | 1.396(12)  |
| Co...O(4)                        | 2.913(9)   | C(13)—C(14)       | 1.396(12)  |
| Co—C(1)                          | 1.776(8)   | C(14)—C(15)       | 1.400(15)  |
| Co—C(2)                          | 1.768(9)   | C(15)—C(16)       | 1.361(14)  |
| Co—C(3)                          | 1.772(9)   | C(16)—C(17)       | 1.381(15)  |
| Co—C(4)                          | 1.745(11)  | C(17)—C(18)       | 1.381(16)  |
| C(1)—O(1)                        | 1.133(10)  | C(18)—C(13)       | 1.405(12)  |
| C(2)—O(2)                        | 1.141(12)  | N(3)—C(19)        | 1.336(13)  |
| C(3)—O(3)                        | 1.136(12)  | C(19)—C(20)       | 1.406(13)  |
| C(4)—O(4)                        | 1.171(14)  | C(20)—C(21)       | 1.377(15)  |
| C(5)—C(6)                        | 1.418(9)   | C(21)—C(22)       | 1.353(18)  |
| C(6)—C(7)                        | 1.397(11)  | C(22)—C(23)       | 1.384(13)  |
| C(7)—C(8)                        | 1.372(12)  | C(23)—N(3)        | 1.313(11)  |
| (b) Angles de liaison (°)        |            |                   |            |
| Co—Pd—C(5)                       | 96.9(0.2)  | C(9)—C(10)—C(5)   | 120.3(0.5) |
| Co—Pd—N(1)                       | 168.8(0.2) | C(5)—C(6)—C(11)   | 116.5(0.5) |
| Co—Pd—N(3)                       | 88.1(0.2)  | C(7)—C(6)—C(11)   | 121.4(0.5) |
| C(5)—Pd—N(1)                     | 79.9(0.3)  | C(6)—C(11)—C(12)  | 122.3(0.5) |
| C(5)—Pd—N(3)                     | 174.5(0.3) | C(6)—C(11)—N(1)   | 113.4(0.5) |
| N(1)—Pd—N(3)                     | 95.6(0.3)  | C(12)—C(11)—N(1)  | 124.3(0.5) |
| Pd—Co—C(1)                       | 116.5(0.2) | Pd—N(1)—C(11)     | 116.8(0.3) |
| Pd—Co—C(2)                       | 60.9(0.2)  | Pd—N(1)—N(2)      | 125.0(0.2) |
| Pd—Co—C(3)                       | 131.2(0.2) | C(11)—N(1)—N(2)   | 118.2(0.5) |
| Pd—Co—C(4)                       | 70.7(0.2)  | N(1)—N(2)—C(13)   | 113.9(0.4) |
| C(1)—Co—C(2)                     | 103.0(0.4) | N(2)—C(13)—C(14)  | 122.9(0.5) |
| C(1)—Co—C(3)                     | 111.4(0.4) | N(2)—C(13)—C(18)  | 118.5(0.5) |
| C(1)—Co—C(4)                     | 106.3(0.4) | C(18)—C(13)—C(14) | 118.6(0.4) |
| C(2)—Co—C(3)                     | 100.3(0.4) | C(13)—C(14)—C(15) | 119.6(0.6) |
| C(2)—Co—C(4)                     | 130.7(0.5) | C(14)—C(15)—C(16) | 121.1(0.6) |
| C(3)—Co—C(4)                     | 104.6(0.5) | C(15)—C(16)—C(17) | 120.1(0.6) |
| Co—C(1)—O(1)                     | 176.6(0.4) | C(16)—C(17)—C(18) | 120.2(0.6) |
| Co—C(2)—O(2)                     | 166.1(0.5) | C(17)—C(18)—C(13) | 120.5(0.6) |
| Co—C(3)—O(3)                     | 177.9(0.5) | Pd—N(3)—C(19)     | 122.1(0.3) |
| Co—C(4)—O(4)                     | 174.4(0.5) | Pd—N(3)—C(23)     | 119.2(0.3) |
| Pd—C(5)—C(6)                     | 113.3(0.3) | C(23)—N(3)—C(19)  | 118.7(0.6) |
| Pd—C(5)—C(10)                    | 129.2(0.3) | N(3)—C(19)—C(20)  | 122.7(0.6) |
| C(10)—C(5)—C(6)                  | 117.6(0.5) | C(19)—C(20)—C(21) | 116.3(0.6) |
| C(5)—C(6)—C(7)                   | 122.0(0.5) | C(20)—C(21)—C(22) | 121.1(0.7) |
| C(6)—C(7)—C(8)                   | 119.0(0.5) | C(21)—C(22)—C(23) | 118.5(0.7) |
| C(7)—C(8)—C(9)                   | 120.6(0.6) | C(22)—C(23)—N(3)  | 122.7(0.6) |
| C(8)—C(9)—C(10)                  | 120.4(0.5) |                   |            |

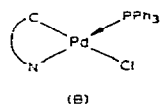
Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des 32 premiers atomes sont donnés dans le Tableau 1, avec les écarts-types entre parenthèses. Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes des atomes d'hydrogène. La numérotation des

atomes correspond à celle de la Fig. 1, vue en perspective de la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP [10]. Dans le Tableau 3 sont indiqués les distances interatomiques et les angles de liaison principaux. Une liste des facteurs de structure calculés et observés peut être obtenue sur demande.

### Description de la structure et discussion

La structure moléculaire de  $\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{pyCo}(\text{CO})_4$  est représentée sur la Fig. 1; le groupement  $\text{Co}(\text{CO})_4$  est situé en *trans* de l'azote N(1) du cycle cyclopalladié, et non en *trans* du carbone  $\sigma$ -lié C(5) [1]. Il se trouve que dans la réaction 1, le groupe  $\text{Co}(\text{CO})_4$  entrant n'occupe pas la position, en *trans* du carbone, libérée par le groupe partant.

Nous retrouvons donc un exemple d'effet antisymbiotique. Ce résultat permet maintenant de suggérer que si la réaction à partir de B [1] n'a pas conduit au



composé bimétallique c'est parce que le coordinaat  $\text{PPh}_3$  ne libère pas aussi facilement que la pyridine la position en *trans* de l'azote [3].

La liaison  $\text{Pd}-\text{Co}$ , dont la présente structure fournit à notre connaissance la première détermination, a une longueur de 2.604(1) Å. Cette valeur semble normale pour une liaison simple, si on la compare aux liaisons hétéro-bimétalliques déjà connues [11], ainsi qu'à la longueur de la liaison  $\text{Pt}-\text{Co}$  de 2.613(6) Å trouvée dans le *trans*- $\text{Pt}(\text{py})_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  [12].

L'entourage du palladium, constitué par Co, C(5), N(1) et N(3), est un plan carré fortement déformé. Le calcul du plan moyen I défini par ces 5 atomes montre que c'est surtout l'atome d'azote N(1) qui s'écarte du plan (cf. Tableau 4). La liaison  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}(5))$  a une longueur de 1.998(8) Å, tout à fait comparable aux valeurs trouvées dans des dérivés voisins [5,13-15]. Les longueurs des liaisons  $\text{Pd}-\text{N}(1)$  et  $\text{Pd}-\text{N}(3)$  ont des valeurs (respectivement 2.101(5) et 2.159(6) Å) significativement plus grandes, notamment la seconde, que les distances  $\text{Pd}-\text{N}$  dans d'autres dérivés (5,13-18). L'allongement de la liaison  $\text{Pd}-\text{N}(3)$  peut être attribué à l'influence *trans* importante du carbone C(5). Un tel phénomène a également été noté dans la plupart des dérivés mentionnés ci-dessus. L'allongement de la liaison  $\text{Pd}-\text{N}(1)$  en passant de l'anion  $[\text{Pd}(\text{C}-\text{N})\text{ClBr}]$  [5] (2.020(5) Å) au présent composé (2.101(5) Å) est vraisemblablement dû au fait que le groupement en *trans* est cette fois-ci  $\text{Co}(\text{CO})_4$  au lieu de l'atome de chlore.

L'atome de palladium se trouve à 0.425 Å du plan Co, C(2), O(2), C(4), O(4) du côté de C(1)-O(1), et à 0.388 Å du plan Co, C(1), O(1), C(3), O(3) du côté de C(2)-O(2).

Le polyèdre de coordination de l'atome de cobalt s'approche de celle d'une bipyramide trigonale avec Pd, C(1), O(1), C(3), O(3) dans le plan équatorial; les carbonyles C(2)-O(2) et C(4)-O(4) s'écartent sensiblement des positions axiales. Une distorsion similaire avait été trouvée pour le composé *trans*- $\text{Pt}(\text{py})_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  [12] où les deux groupements carbonyles axiaux de chaque  $\text{Co}(\text{CO})_4$  sont nettement inclinés vers l'atome de palladium. La valeur de l'angle  $\text{Co}-$

TABLEAU 4

## DISTANCES (Å) DES ATOMES AUX PLANS MOYENS DE LA MOLECULE

\* X, Y et Z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthonormés a, c\* / a, c\*.

PLAN I: plan défini par Pd—Co—C(5)—N(1)—N(3)

\* Equation du plan:  $0.6568X + 0.5114Y - 0.5542Z - 3.7318 = 0$ 

|      |        |      |        |
|------|--------|------|--------|
| Pd   | 0.007  | N(1) | -0.367 |
| Co   | -0.009 | N(3) | 0.023  |
| C(5) | 0.073  |      |        |

PLAN II: plan défini par Pd—C(5)—C(6)—C(11)—N(1)

\* Equation du plan:  $0.7272X + 0.5692Y - 0.3837Z - 5.3110 = 0$ 

|       |        |       |        |
|-------|--------|-------|--------|
| Pd    | 0.000  | C(7)  | -0.038 |
| C(5)  | 0.011  | C(8)  | -0.005 |
| C(6)  | -0.004 | C(9)  | 0.048  |
| C(11) | -0.011 | C(10) | 0.036  |
| N(1)  | 0.010  | C(12) | -0.040 |
|       |        | N(2)  | 0.061  |

PLAN III: plan du cycle: C(5)—C(6)—C(7)—C(8)—C(9)—C(10)

\* Equation du plan:  $0.7383X + 0.5706Y - 0.3597Z - 5.5589 = 0$ 

|       |        |       |        |
|-------|--------|-------|--------|
| C(5)  | -0.006 | Pd    | -0.021 |
| C(6)  | 0.014  | N(1)  | 0.044  |
| C(7)  | -0.011 | C(11) | 0.036  |
| C(8)  | -0.004 | C(12) | 0.046  |
| C(9)  | 0.013  | N(2)  | 0.119  |
| C(10) | -0.007 | N(3)  | 0.089  |

PLAN IV: plan du cycle: C(13)—C(14)—C(15)—C(16)—C(17)—C(18)

\* Equation du plan:  $-0.3390X + 0.3387Y - 0.8777Z + 9.8343 = 0$ 

|       |        |       |        |
|-------|--------|-------|--------|
| C(13) | 0.005  | C(17) | -0.001 |
| C(14) | -0.006 | C(18) | -0.004 |
| C(15) | 0.001  | N(2)  | -0.016 |
| C(16) | 0.004  |       |        |

PLAN V: plan du cycle: N(3)—C(19)—C(20)—C(21)—C(22)—C(23)

\* Equation du plan:  $-0.2877X + 0.0044Y - 0.9577Z + 7.6102 = 0$ 

|       |        |       |        |
|-------|--------|-------|--------|
| N(3)  | 0.007  | C(22) | -0.007 |
| C(19) | -0.006 | C(23) | -0.008 |
| C(20) | -0.008 | Pd    | 0.050  |
| C(21) | 0.020  |       |        |

C(2)—O(2) (166°1) est nettement inférieure à celle des trois autres angles Co—C—O (moyenne 176°3). L'atome de carbone C(2) est assez proche du palladium: 2.330(9) Å (alors que Pd—C(4) = 2.611(9) Å). Le carbonyle C(2)—O(2) serait donc à considérer comme semi-ponté [19], ce qui expliquerait la fréquence (1883 cm<sup>-1</sup>) relevée sur le spectre IR [1] du composé solide (pastille KBr) ou en solution (THF). Les distances moyennes dans le groupement Co(CO)<sub>4</sub> sont normales: 1.765(9) Å pour Co—C et 1.145(12) Å pour C—O. La structure moléculaire de [n-Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> [Pd(C—N)ClBr]<sup>-</sup> avait révélé l'existence d'une interaction non négligeable Pd ··· H (H du contre cation [n-Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>) Pd—HIC27 = 2.86(7) Å [5]. Ainsi, la pseudo-pentacoordination de l'atome de palladium se retrouve-t-elle ici par l'interaction Pd ··· C(2).

Le cycle cyclométallé a des caractéristiques assez proches de celles que l'on trouve dans le dérivé [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> [Pd(C—N)ClBr]<sup>-</sup> [5], où (C—N) représente le même coordinat organique chélatant. Les différences les plus significatives concernent l'atome N(1) qui est assez nettement hors du plan I (voir Tableau 4) et la distance Pd—N(1) plus longue (vide supra) dans Pd(C—N)pyCo(CO)<sub>4</sub>.



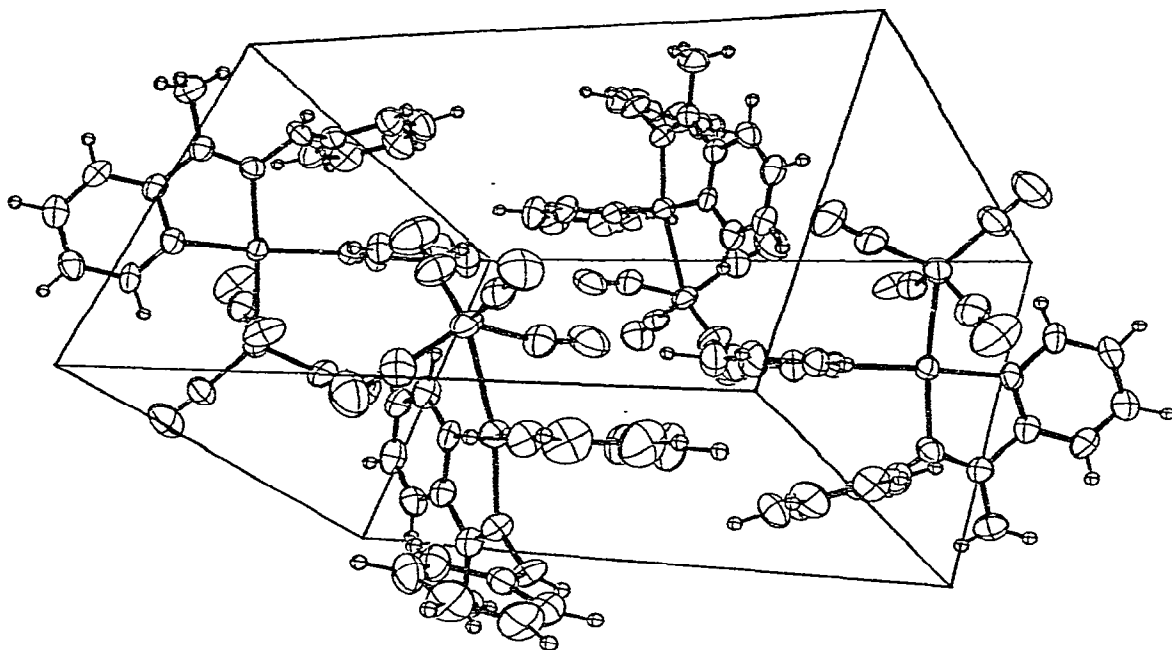


Fig. 2. Empilement moléculaire de Pd(C-N)py Co(CO)<sub>4</sub>.

Le cycle cyclopalladié (plan II), les cycles benzéniques liés respectivement à l'atome de palladium (plan III) et à l'atome d'azote N(2) (plan IV), et le cycle pyridinique (plan V) sont quasiment plans, comme le montre le calcul de leurs plans moyens (cf. Tableau 4). Les plans II et III sont pratiquement confondus, l'angle entre leurs normales étant de 1°5. Le cycle pyridinique leur est sensible-

TABLEAU 5

DISTANCES (Å) INTERMOLECULAIRES LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE I:  $x, y, z$

|                               |      |                                |      |
|-------------------------------|------|--------------------------------|------|
| O(1)···C(23 <sup>V</sup> )    | 3.52 | O(4)···H(19 <sup>IV</sup> )    | 2.80 |
| O(1)···H(8 <sup>VII</sup> )   | 2.87 | C(1)···H(15 <sup>IV</sup> )    | 3.04 |
| O(1)···H(N2 <sup>V</sup> )    | 2.95 | C(2)···C(16 <sup>II</sup> )    | 3.79 |
| O(1)···H(18 <sup>V</sup> )    | 2.76 | C(3)···C(3 <sup>III</sup> )    | 3.80 |
| O(2)···C(9 <sup>VII</sup> )   | 3.47 | C(8)···C(16 <sup>VIII</sup> )  | 3.74 |
| O(2)···C(16 <sup>II</sup> )   | 3.29 | C(8)···H(16 <sup>VIII</sup> )  | 3.01 |
| O(2)···C(17 <sup>II</sup> )   | 3.51 | C(10)···H(17 <sup>VIII</sup> ) | 3.08 |
| O(2)···H(9 <sup>VII</sup> )   | 2.91 | C(12)···H(21 <sup>VIII</sup> ) | 2.96 |
| O(3)···C(1 <sup>III</sup> )   | 3.47 | C(14)···C(21 <sup>VIII</sup> ) | 3.72 |
| O(3)···C(3 <sup>III</sup> )   | 3.49 | C(14)···C(22 <sup>VIII</sup> ) | 3.72 |
| O(3)···H(8 <sup>VI</sup> )    | 2.62 | C(15)···C(22 <sup>VIII</sup> ) | 3.80 |
| O(4)···C(19 <sup>IV</sup> )   | 3.50 | C(15)···H(22 <sup>VIII</sup> ) | 3.01 |
| O(4)···H(18 <sup>VIII</sup> ) | 2.85 |                                |      |

Numérotation des molécules:

|     |                |                  |               |      |                  |                  |                 |
|-----|----------------|------------------|---------------|------|------------------|------------------|-----------------|
| II  | $x,$           | $y,$             | $z - 1$       | VI   | $x - 1/2,$       | $\bar{y} - 1/2,$ | $z - 1/2$       |
| III | $\bar{x} + 1,$ | $\bar{y},$       | $\bar{z}$     | VII  | $\bar{x} + 3/2,$ | $y + 1/2,$       | $\bar{z} + 1/2$ |
| IV  | $\bar{x} + 1,$ | $\bar{y},$       | $\bar{z} + 1$ | VIII | $\bar{x} + 3/2,$ | $y - 1/2,$       | $\bar{z} + 3/2$ |
| V   | $x - 1/2,$     | $\bar{y} + 1/2,$ | $z - 1/2$     |      |                  |                  |                 |

ment orthogonal (l'angle entre les normales aux plans III et V est de  $82^{\circ}3$ ).

Les différents cycles de la molécule ont des distances et des angles normaux. Ainsi, le cycle benzénique lié à Pd a une distance moyenne C—C de 1.396(11) Å et un angle moyen C—C—C de  $119.99(0.65)^{\circ}$ . L'autre cycle benzénique, lié à N(2), a une distance moyenne C—C de 1.388(14) Å et un angle moyen de  $120.00(0.67)^{\circ}$ . Quant au cycle pyridine, il a des distances moyennes C—C et C—N respectivement de 1.325(11) et 1.380(15) Å, et les angles ont des valeurs normales si on les compare au cycle pyridine libre [20], avec une valeur moyenne de  $119.99(0.87)^{\circ}$ .

L'ensemble des distances C—H a une valeur moyenne de 0.96(10) Å, très proche de celle que l'on trouve habituellement par affinement des atomes d'hydrogène à partir de données de diffraction des rayons X [21].

L'empilement moléculaire dans le cristal de Pd(C—N)pyCo(CO)<sub>4</sub> est représenté en vue perspective sur la Fig. 2. Il correspond à des interactions normales de Van der Waals. Les plus courtes distances intermoléculaires sont données dans le Tableau 5.

### Conclusion

La détermination de la structure moléculaire de Pd(C—N)pyCo(CO)<sub>4</sub> nous a permis (i) de déterminer pour la première fois la distance interatomique Pd—Co dans un composé moléculaire (2.604(1) Å); (ii) de préciser les déformations du groupement tétracarbonylcobalt mettant en évidence la présence d'un carbonyle semi-ponté entre les atomes de cobalt et de palladium; (iii) de révéler que, par rapport au palladium, le groupement Co(CO)<sub>4</sub> est en *trans* de l'azote N(1) alors que la pyridine est en *trans* du carbone C(5) à une distance Pd—N(3) de 2.159(6) Å

### Remerciements

Le Laboratoire de Chimie de Coordination de Strasbourg remercie la B.A.S.F. pour le don de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

### Bibliographie

- 1 J. Dehand et M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 377.
- 2 R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 712.
- 3 J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer et M. Zinsius, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 281 (1975) 651.
- 4 J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C62.
- 5 J. Dehand, J. Fischer, M. Pfeffer, A. Mitschler et M. Zinsius, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2675.
- 6 J.Y. Le Marouille, Thèse de 3e Cycle, Rennes, 1972.
- 7 G. Germain, P. Main et M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, 27 (1971) 368.
- 8 C.T. Prewitt, SFLS-5, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, 1966.
- 9 G. Le Borgne et D. Grandjean, *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 1040.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- 11 B.P. Biryukov et Yu. T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 789.
- 12 D. Moras, J. Dehand et R. Weiss, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 267 (1968) 1471.
- 13 G. Bombieri, L. Caglioti, L. Cattalini, E. Forsellini, F. Gasparrini, R. Graziani et P.A. Vigato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1415.
- 14 R. Claverini, A. de Renzi, P. Ganis, A. Panunzi et C. Pedone, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C30.
- 15 G.D. Fallon et B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1632.
- 16 G.R. Clark et G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2754.
- 17 A.J. Carty et P.C. Chieh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 158.
- 18 R. Goddard, M. Green, R.P. Hughes et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1890.
- 19 F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.
- 20 B. Bak, L. Hansen-Nygaard et J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.*, 2 (1958) 361.
- 21 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.