

Journal of Organometallic Chemistry, 164 (1979) 235-249
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU TRICARBONYL

(1,2,3,4,5,6- η -3-ETHYLENDO-7-PHENYL-1,3,5 CYCLOHEPTATRIENE) CHROME.

Michèle LOUËR

Laboratoire de Cristallographie, L.A. au C.N.R.S. n° 254,
 Université de Rennes

Gérard SIMONNEAUX et Gérard JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques
 E.R.A. au C.N.R.S. n° 477, Université de Rennes,
 35042 RENNES CEDEX
 (Reçu le 26 juin 1978)

- SUMMARY -

The title compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a = 11.795$ (3), $b = 16.260$ (4), $c = 8.273$ (2) Å, $\beta = 94.66$ (2)°. Data were collected on a NONIUS CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved by direct methods and refined to R and R" values of 0.067 and 0.079 for 2069 independent reflections. It consists of discrete molecules of formula $C_{18}H_{16}CrO_3$. It is compared with (1,2,3,4,5,6- η -exo-7 phenyl-1,3,5 cycloheptatriene) tricarbonylchromium structure and with 1,2,3,4,5,6- η benzene chromium tricarbonyl.

- RESUME -

Le composé cristallise dans le groupe spatial $P2_1/n$ avec 4 molécules dans la maille élémentaire de dimensions $a = 11,975$ (3), $b = 16,260$ (4), $c = 8,273$ (2) Å, $\beta = 94,66$ (2)°. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4. La structure a été résolue par méthodes directes et affinée jusqu'à des valeurs R et R'' de 0,067 et 0,079, pour 2069 réflexions indépendantes. Elle est composée de molécules discrètes de formule $C_{18}H_{16}CrO_3$. Elle est comparée avec la structure du composé tricarbonyl (1,2,3,4,5,6-*n* exo-7 phényl-1,3,5 cycloheptatriène) chrome et celle du composé 1,2,3,4,5,6-*n* benzène chrome tricarbonyle.

INTRODUCTION

Les complexes η^6 cycloheptatriène 1-3-5 chrome tricarbonyle, monosubstitués en position 7, peuvent exister sous deux formes stéréoisomères, selon la position du substituant par rapport au métal. L'addition nucléophile sur le cation η^7 tropylium chrome tricarbonyle donne exclusivement l'isomère 7 exo, tandis que l'isomère 7 endo, parfois accompagné de son stéréoisomère exo, est accessible par condensation directe du chrome hexacarbonyle avec le cycloheptatriène [1]. Récemment une réaction d'agrandissement de cycle, stéréospécifique, de dérivés du benzène chrome tricarbonyle, nous a permis d'accéder, par une nouvelle voie, aux isomères endo purs. Les dérivés cycloheptatriéniques ainsi formés ont la propriété singulière de présenter une labilisation facilitée du ligand organique à 6 électrons par rapport aux précurseurs aréniques, qui trouve son application immédiate en catalyse homogène [2].

Quelques structures de complexes de métaux carbonyles du groupe VI B, contenant le ligand η^6 cycloheptatriène, antérieurement déterminées, font apparaître la configuration exo [3, 4, 5] mais aucune étude cristallographique ne semble avoir été effectuée sur l'autre isomère. Nous avons

entrepris la détermination de la structure du tricarbonyl (1,2,3,4,5,6-n-3-éthylendo-7-phényl-1,3,5 cycloheptatriène) chrome pour confirmer la stéréochimie de la réaction d'agrandissement du cycle et mettre en évidence les différences cristallographiques entre les deux isomères d'une part, et apporter une explication au comportement catalytique de ces complexes d'autre part.

PARTIE EXPERIMENTALE ET DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.

La préparation du complexe étudié a été réalisée selon une méthode que nous avons récemment publiée [2]. Les cristaux ont été obtenus par recristallisation à température ambiante dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther (1/1). Les paramètres cristallins ont été déterminés sur chambres de Weissenberg et de précession et précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique.

Caractéristiques cristallographiques

$C_{18}H_{16}CrO_3$; $M = 331,99$; système monoclinique : $a = 11,795 (3)$, $b = 16,260 (4)$, $c = 8,273 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 94,66 (2)^\circ$; $V = 1581,14 \text{ \AA}^3$; $d = 1,31 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; groupe spatial $P2_1/n$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes : monochromateur graphite, balayage $\omega-2\theta$, angle de balayage : $S = 1,40 \pm 0,35 \text{ tge}$ (en degrés), ouverture du compteur : $D = 2,50 \pm 0,50 \text{ tge}$ (en mm). Aucune variation significative des intensités des trois réflexions standards enregistrées périodiquement toutes les 100 réflexions, n'a été observée au cours des mesures.

Sur 2768 intensités mesurées, 2069 subsistent après moyenne des réflexions équivalentes et rejet des taches pour lesquelles $\sigma(I)/I > 0,5$.

Les corrections d'absorption étaient négligeables, le coefficient d'absorption linéaire étant de $7,2 \text{ cm}^{-1}$ et les facteurs de transmission maximum et minimum de 0,36 et 0,22.

DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.

La recherche de la structure a été effectuée à l'aide du programme de multiresolution MULTAN de Germain, Main et Woolfson [6]. Vingt atomes indépendants ont été localisés sur une synthèse de Fourier calculée avec les facteurs de structure normalisés E de la série de phases ayant la meilleure figure de mérite. Les positions des deux atomes de carbone restants ont été obtenues par synthèse de Fourier différence.

L'affinement a été effectué à l'aide d'un programme dérivé de SFLS-5 [7]. Les facteurs de diffusion atomique sont calculés d'après la relation $f_{0j} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C$ [8]; les constantes A, B, C, a, b sont tabulées par Moore [9]. Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à l'atome de chrome, avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ extraits de "International Tables for X-Ray Crystallography" [10]. Nous avons utilisé le schéma de pondération de Ibers, fondé sur les statistiques de comptage [11].

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope, des 22 atomes de la molécule constituant l'unité asymétrique (atome d'hydrogène exclus), conduit à un facteur $R = \Sigma(|F_o| - K|F_c|) / \Sigma|F_o| = 0,092$ et $R'' = [\Sigma \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \Sigma \omega|F_o|^2]^{1/2} = 0,104$. Les seize atomes d'hydrogène ont alors été localisés par synthèse de Fourier différence; leur introduction dans l'affinement, avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes porteurs, et les corrections d'extinction secondaire, conduit aux valeurs finales $R = 0,067$ et $R'' = 0,079$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation ther-

Tableau 1 : Coordonnées atomiques des atomes de chrome, carbone et oxygène ($\times 10^4$)

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de

température anisotropes sont de la forme :

$$\exp(-h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2 hk \beta_{12} + 2 hl \beta_{13} + 2 kl \beta_{23})$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	3133 (1)	5689 (1)	6901 (1)	46 (1)	22 (1)	96 (1)	-0,3 (0,4)	9 (1)	-3 (1)
C(1)	1424 (4)	5025 (4)	6113 (6)	47 (4)	25 (2)	113 (9)	-1 (2)	10 (4)	-1 (4)
C(2)	1337 (4)	5595 (4)	7343 (7)	38 (4)	28 (2)	141 (10)	0,6 (2)	15 (4)	-4 (4)
C(3)	2003 (5)	5613 (4)	8895 (7)	55 (4)	36 (3)	106 (9)	-8 (3)	23 (4)	-5 (4)
C(4)	2979 (5)	5139 (4)	9301 (7)	71 (5)	38 (3)	101 (9)	-0,9 (3)	-5 (5)	4 (4)
C(5)	3531 (5)	4562 (4)	8344 (7)	63 (5)	29 (3)	123 (10)	2 (2)	-6 (5)	9 (4)
C(6)	3100 (5)	4245 (4)	6878 (8)	57 (4)	26 (2)	158 (9)	5 (3)	10 (5)	5 (5)
C(7)	1836 (5)	4157 (3)	6425 (7)	57 (4)	21 (2)	117 (9)	-5 (2)	14 (5)	-4 (3)
C(8)	1529 (5)	3608 (3)	4969 (7)	52 (5)	23 (2)	156 (11)	0,3 (2)	12 (5)	-9 (4)
C(9)	0733 (5)	2994 (4)	5043 (8)	64 (5)	24 (3)	182 (12)	-1 (3)	17 (6)	-3 (4)
C(10)	0417 (6)	2504 (4)	3707 (10)	69 (6)	21 (3)	254 (15)	-5 (3)	-27 (7)	-8 (5)
C(11)	0904 (7)	2629 (4)	2272 (9)	97 (7)	33 (3)	218 (9)	10 (4)	8 (8)	-3 (5)
C(12)	1705 (7)	3223 (5)	2180 (9)	119 (8)	52 (4)	181 (14)	-14 (4)	39 (8)	-41 (6)
C(13)	2023 (6)	3717 (5)	3524 (8)	89 (6)	42 (3)	162 (12)	-21 (4)	39 (7)	-28 (5)
C(14)	1696 (6)	6253 (5)	10091 (8)	83 (6)	56 (4)	140 (12)	4 (4)	24 (6)	-31 (5)
C(15)	0824 (8)	5950 (6)	11152 (10)	128 (9)	86 (6)	197 (15)	-12 (6)	89 (10)	-43 (7)
C(16)	4587 (6)	6043 (4)	7551 (8)	60 (5)	38 (3)	155 (11)	-6 (3)	16 (6)	-25 (5)
C(17)	3506 (5)	5591 (4)	4795 (7)	68 (5)	28 (3)	123 (10)	2 (2)	23 (5)	-9 (4)
C(18)	2814 (5)	6791 (4)	6595 (7)	74 (5)	24 (3)	119 (10)	-0,5 (3)	21 (5)	1,5 (4)
O(1)	5472 (4)	6302 (4)	7926 (7)	61 (4)	70 (3)	303 (13)	-14 (3)	15 (6)	-50 (5)
O(2)	3776 (5)	5542 (3)	3507 (6)	139 (6)	46 (3)	146 (8)	-1,5 (3)	66 (5)	-16 (3)
O(3)	2663 (5)	7477 (3)	6434 (6)	130 (5)	28 (2)	219 (10)	3 (2)	19 (5)	4 (3)

Tableau 2 : Coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène (entre parenthèses sont indiqués les atomes de carbone porteurs).

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B
H ₁ (C ₇)	148 (5)	396 (3)	739 (7)	2,2
H ₂ (C ₁)	101 (5)	514 (2)	513 (7)	2,3
H ₃ (C ₂)	085 (5)	601 (4)	731 (7)	2,3
H ₄ (C ₄)	342 (5)	528 (4)	1033 (7)	2,7
H ₅ (C ₅)	436 (5)	450 (4)	879 (7)	2,8
H ₆ (C ₆)	360 (6)	398 (4)	618 (7)	2,7
H ₇ (C ₉)	035 (5)	295 (4)	594 (7)	3,2
H ₈ (C ₁₀)	-005 (6)	212 (4)	388 (7)	3,5
H ₉ (C ₁₁)	069 (6)	229 (4)	130 (8)	4,2
H ₁₀ (C ₁₂)	192 (6)	332 (5)	130 (8)	4,6
H ₁₁ (C ₁₃)	259 (6)	418 (4)	340 (8)	3,7
H ₁₂ (C ₁₄)	148 (6)	678 (4)	1086 (9)	4,2
H ₁₃ (C ₁₄)	233 (6)	635 (4)	950 (8)	4,2
H ₁₄ (C ₁₅)	012 (7)	587 (5)	1044 (10)	5,8
H ₁₅ (C ₁₅)	099 (6)	599 (4)	1251 (9)	5,8
H ₁₆ (C ₁₅)	099 (7)	553 (5)	1165 (10)	5,8

mique anisotrope des atomes de chrome, de carbone et d'oxygène sont indiqués dans le tableau 1. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui représente la molécule dessinée à l'aide du programme ORTEP [12]. Le tableau 2 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène. Les principales

valeurs des distances et angles de liaison sont données dans le tableau 3.
 Une liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue
 sur demande aux auteurs.

Tableau 3 : Distances et angles de liaison.

- Groupement: carbonyle

Cr-C(16)	1,847 (6)	Cr-C(16)-Cr-C(17)	90,9 (2)
Cr-C(17)	1,838 (6)	Cr-C(17)-Cr-C(18)	90,9 (3)
Cr-C(18)	1,844 (6)	Cr-C(16)-Cr-C(18)	85,0 (3)
C(16)-O(1)	1,145 (8)	Cr-C(16)-O(1)	176,4 (3)
C(17)-O(2)	1,139 (7)	Cr-C(17)-O(2)	177,5 (4)
C(18)-O(3)	1,137 (8)	Cr-C(18)-O(3)	177,0 (3)

- Cycle à 7 atomes de carbone

Cr-C(1)	2,333 (5)		
Cr-C(2)	2,185 (5)		
Cr-C(3)	2,207 (5)		
Cr-C(4)	2,198 (6)		
Cr-C(5)	2,216 (6)		
Cr-C(6)	2,349 (6)		
Cr-C(7)	2,933 (5)		
C(1)-C(2)	1,386 (8)	C(2)-C(1)-C(7)	122,8 (5)
C(2)-C(3)	1,450 (7)	C(1)-C(7)-C(6)	104,6 (5)
C(3)-C(4)	1,403 (8)	C(7)-C(6)-C(5)	122,6 (6)
C(4)-C(5)	1,419 (8)	C(6)-C(5)-C(4)	125,9 (4)
C(5)-C(6)	1,378 (8)	C(5)-C(4)-C(3)	129,3 (6)
C(6)-C(7)	1,514 (8)	C(4)-C(3)-C(2)	125,2 (4)
C(1)-C(7)	1,508 (8)	C(3)-C(2)-C(1)	126,6 (4)
C(1)-H(2)	0,94 (5)		
C(2)-H(3)	0,96 (6)		
C(4)-H(4)	0,98 (6)		
C(5)-H(5)	1,01 (6)		
C(6)-H(6)	0,95 (6)		
C(7)-H(1)	0,98 (6)		

TABLEAU 3 (suite 1)

- Cycle aromatique

C(8)-C(9)	1,375 (8)	C(9)-C(8)-C(13)	117,9 (5)
C(9)-C(10)	1,389 (9)	C(8)-C(9)-C(10)	121,4 (6)
C(10)-C(11)	1,375 (11)	C(9)-C(10)-C(11)	119,9 (4)
C(11)-C(12)	1,358 (11)	C(10)-C(11)-C(12)	119,7 (5)
C(12)-C(13)	1,399 (10)	C(11)-C(12)-C(13)	120,5 (6)
		C(12)-C(13)-C(8)	120,6 (5)
C(9)-H(7)	0,93 (6)		
C(10)-H(8)	0,93 (7)		
C(11)-H(9)	0,99 (7)		
C(12)-H(10)	0,94 (7)		
C(13)-H(11)	1,02 (7)		

- Groupement $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

C(3)-C(9)	1,375 (8)	C(9)-C(8)-C(13)	117,9 (5)
C(9)-C(10)	1,389 (9)	C(8)-C(9)-C(10)	121,4 (6)
C(10)-C(11)	1,375 (11)	C(9)-C(10)-C(11)	119,9 (4)
C(11)-C(12)	1,358 (11)	C(10)-C(11)-C(12)	119,7 (5)
C(12)-C(13)	1,399 (10)	C(11)-C(12)-C(13)	120,5 (6)
		C(12)-C(13)-C(8)	120,6 (5)
C(9)-H(7)	0,93 (6)		
C(10)-H(8)	0,93 (7)		
C(11)-H(9)	0,99 (7)		
C(12)-H(10)	0,94 (7)		
C(13)-H(11)	1,02 (7)		

- Groupement $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

C(14)-C(3)	1,501 (12)	C(2)-C(3)-C(14)	117,1 (5)
C(14)-C(15)	1,489 (12)	C(4)-C(3)-C(14)	117,4 (5)
C(14)-H(12)	0,98 (8)	C(3)-C(14)-C(15)	111,9 (5)
C(14)-H(13)	1,016 (7)		
C(15)-H(14)	0,99 (8)		
C(15)-H(15)	0,93 (7)		
C(15)-H(16)	0,99 (7)		

TABLEAU 3 (suite 2)

- Carbone C(7) (configuration sp^3)

C(7)-C(8)	1,519 (8)		
C(8)-C(7)-H(1)	111 (2)	C(6)-C(7)-H(1)	108 (2)
C(8)-C(7)-H(1)	107 (2)	C(6)-C(7)-C(8)	105,1 (5)

- Distances intermoléculaires (< 4,00 Å pour les distances C-C, < 3,5 pour les distances C-O)

O(2 ^I)-C(11 ^{IV})	3,48	C(11 ^I)-C(14 ^V)	3,94
O(3 ^I)-C(6 ^{III})	3,35	C(16 ^I)-O(2 ^{II})	3,38
O(3 ^I)-C(7 ^{III})	3,28	C(16 ^I)-C(9 ^{III})	3,78
O(3 ^I)-C(9 ^{III})	3,45	C(16 ^I)-C(10 ^{III})	3,90
O(3 ^I)-C(12 ^{IV})	3,37	C(18 ^I)-C(9 ^{III})	3,71
C(1 ^I)-C(1 ^V)	3,69	C(18 ^I)-C(10 ^V)	3,97
C(2 ^I)-C(8 ^V)	3,96	C(19 ^I)-C(11 ^{IV})	3,89
C(2 ^I)-C(9 ^V)	3,79	C(18 ^I)-C(12 ^{IV})	3,97
C(2 ^I)-C(10 ^V)	3,78		
C(2 ^I)-C(11 ^V)	3,95		

Les chiffres romains se réfèrent aux positions équivalentes suivantes :

I x, y, z ; II 1-x, 1-y, 1-z ; III 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z ;
IV 0,5 -x, 0,5+y, 0,5-z ; V -x, 1-y, 1-z.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Sur la Fig. 1, le seul atome d'hydrogène représenté (H(11)) est celui qui est relié au carbone C(7). Sa position relative par rapport au cycle aromatique confère au composé la configuration "endo". Il est intéressant de comparer les données structurales obtenues à celles de l'homologue "exo" substitué [3] et du complexe arénique $C_6H_6Cr(CO)_3$, archétype de la série des précurseurs [13].

Les différences essentielles entre les composés "endo" (ce

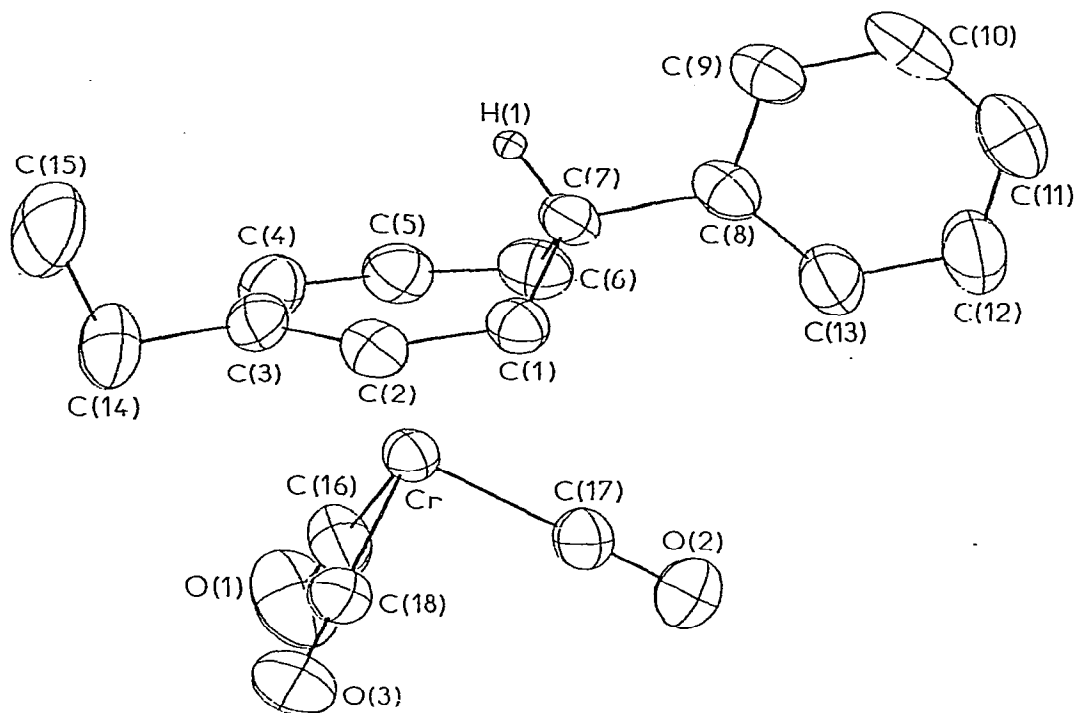


Fig. 1 : Vue de la molécule $C_{18}H_{16}CrO_3$.

travail) et "exo" (I) concernent le cycle à sept atomes de carbone. Il faut noter une légère diminution de l'angle C(1)-C(7)-C(6) ($104^{\circ}6$) et de la distance C(1)-C(6) ($2,39 \text{ \AA}$) ; ces valeurs sont respectivement de $106^{\circ}3$ et $2,44 \text{ \AA}$ dans I. La somme des angles intérieurs du coordinat cycloheptatriène (857°) traduit le plus grand écart à la planéité (871° dans I). Les atomes de carbone C(1, 2, 5, 6) sont approximativement coplanaires (tableau 4) et leur plan forme avec le plan C(1, 6, 7) un angle dièdre de $56^{\circ}3$. Cet angle est nettement plus grand que dans le composé I ($45^{\circ}7$). Ceci peut être le fait d'une répulsion stéréoélectronique entre le cycle aromatique en position "endo" et les groupements carbonyles. Des interactions de type Van der Waals existent en effet entre les atomes C(17) et C(13) ($3,626(9) \text{ \AA}$) et C(17) et C(8) ($3,988(8) \text{ \AA}$). D'autre part, la distance entre l'hydrogène H(11) porté par C(13), et O(2) ($2,62(7) \text{ \AA}$), ainsi que l'angle C(13)-H(11)-O(2) ($167(3)^{\circ}$), révèlent une légère attraction. Ces différences entre les

Tableau 4 : Distances des atomes aux plans moyens de la molécule.

(a) distances (\AA) des atomes aux plans

- Plan 1 : C(1, 2, 5, 6)

C(1) -0,0024, C(2) 0,0019, C(5) -0,0022, C(6) 0,0030

C(3) -0,1934, C(4) -0,1927, C(7) -0,7692, C(12) 0,0064

- Plan 2 : C(8 - 13)

C(8) 0,0055, C(9) -0,0034, C(10) -0,0030, C(11) 0,0077,

C(12) -0,0041, C(13) -0,0042, C(7) 0,0518

- Plan 3 : C(3 - 5)

C(6) -0,2262, C(2) -0,0098, C(1) -0,2433

- Plan 4 : C(1, 6, 7).

(b) Equations des plans : X, Y, Z sont les coordonnées (\AA) relatives aux axes orthonormés \vec{a} , \vec{c}^*Aa , \vec{c}^* .

- Plan 1 : 0,5887 X + 0,6494 Y - 0,4813 Z = 3,6297

- Plan 2 : -0,6992 X + 0,6521 Y - 0,2931 Z = 1,5920

- Plan 3 : 0,5984 X + 0,7310 Y - 0,3280 Z = 5,3219

- Plan 4 : 0,2551 X - 0,0912 Y - 0,9626 Z = 5,2739

(c) Angles dièdres ($^\circ$) entre les plans

(1)-(2) 81,20 (1)-(3) 9,98 (1)-(4) 56,34

(2)-(3) 81,12 (2)-(4) 87,46 (3)-(4) 66,31

composés "endo" et "exo" doivent apporter des modifications dans la liaison chrome-cycloheptatriène qui pourraient justifier le comportement électrochimique différent des deux isomères. Lloyd et Mc Cleverty [14] ont en effet montré que le endo 7 phénylcycloheptatriène possède un potentiel d'oxydation inférieur de 70 mV à celui de l'isomère "exo".

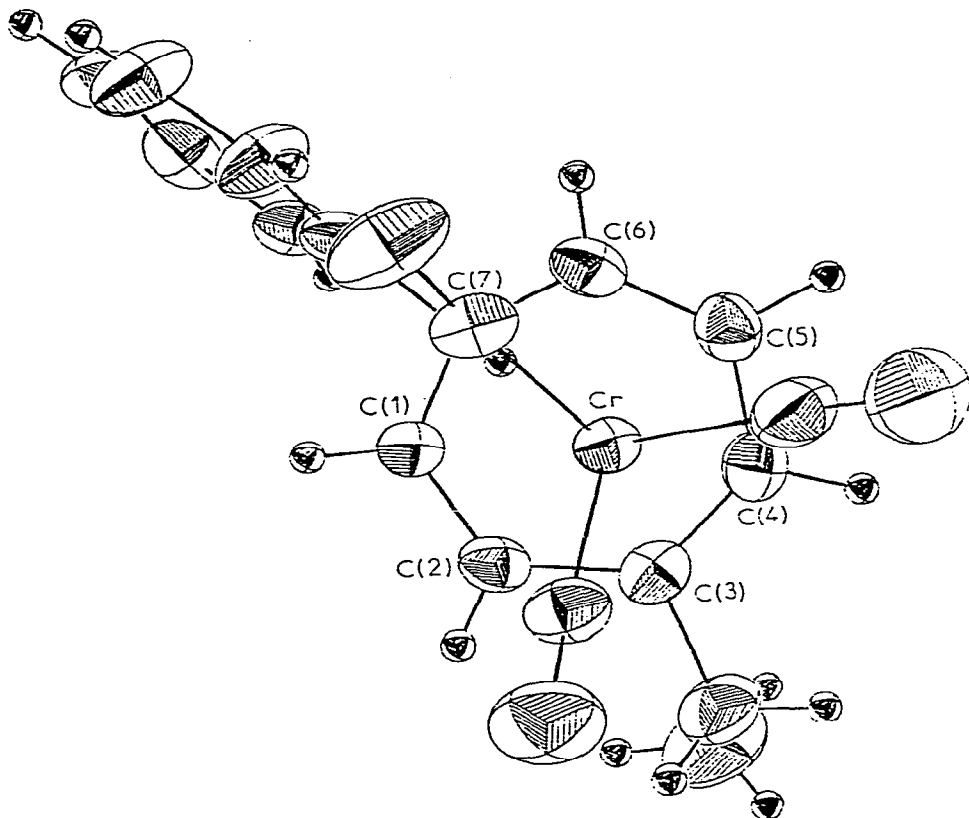


Fig. 2 : Vue de la molécule montrant l'orientation des groupements carbonyles par rapport au cycle complexé.

L'orientation des groupements carbonyles par rapport au cycle complexé est représentée Fig. 2. La projection sur le cycle de deux des groupements Cr-C-O coupe les liaisons C(2)-C(3) et C(4)-C(5), de valeur moyenne $1,43 \text{ \AA}$ ($1,43 \text{ \AA}$ pour I et $1,42 \text{ \AA}$ pour $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (II)). De plus, il faut noter entre ces ligands (CO et cycloheptatriène) une interaction de type Van der Waals entre les carbones C(14) du groupement éthyl et C(18) ($3,389 \text{ \AA}$). Le troisième groupement Cr-C-O se projette sur le carbone C(7) porteur du cycle aromatique. La valeur moyenne des liaisons C(1)-C(2), C(3)-C(4) et C(5)-C(6) est de $1,389 \text{ \AA}$ ($1,363 \text{ \AA}$ pour I et $1,402 \text{ \AA}$ pour II). Les distances C-C des atomes de carbone C(1 - 6)

du ligand cycloheptatriène du composé "endo", comparables à celles du composé "exo", semblent donc être de deux sortes, montrant l'alternance des simples et doubles liaisons attendue pour un composé non aromatique. La coordination de l'atome de chrome peut être considérée comme approximativement octaédrique, les six sommets de l'octaèdre étant dirigés vers les trois groupements CO d'une part, et vers le centre des doubles liaisons C-C d'autre part.

Les distances entre l'atome de chrome et les atomes de carbone du cycle complexé sont de deux sortes : Cr-C(2, 3, 4, 5) (valeur moyenne 2,201 (5) Å) et Cr-C(1, 6) (valeur moyenne 2,341 (5) Å). Cette différence de 0,14 Å, qui n'existe pas dans le benzène chrome tricarbonyle est plus accentuée que dans le composé "exo" (0,11 Å). Une disparité

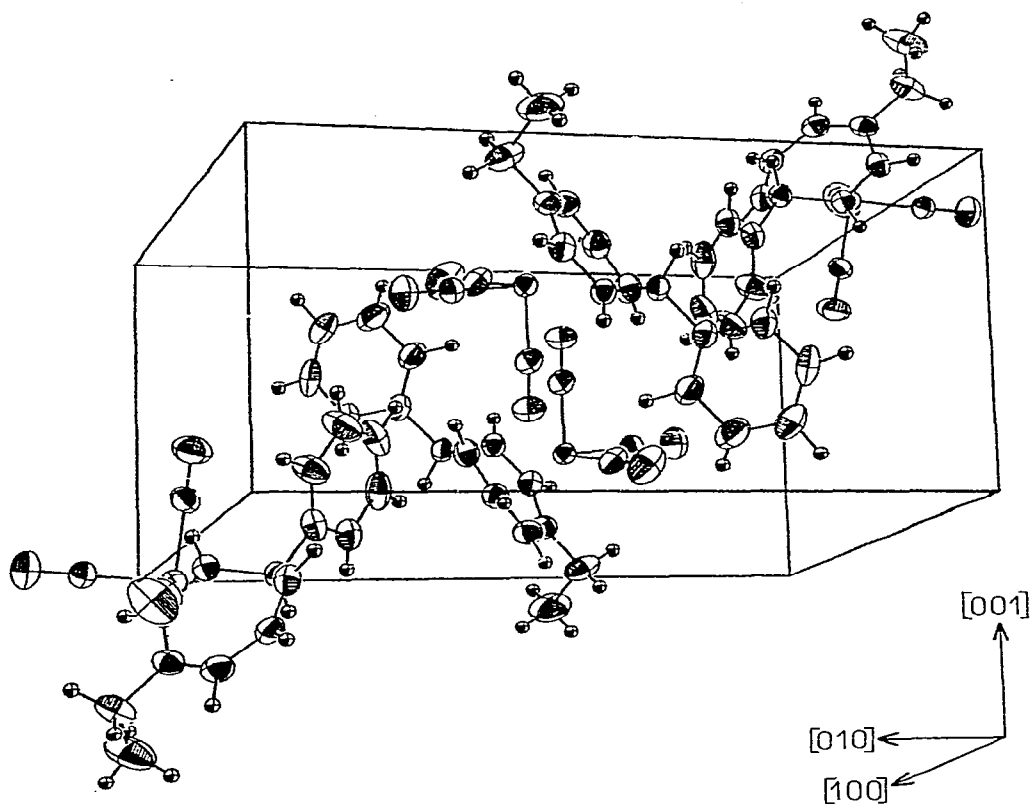


Fig. 3 : Empilement moléculaire.

dans les longueurs de liaison chrome-cycloheptatriène devrait refléter une plus grande facilité de labilisation du ligand organique par rapport au complexe précurseur arénique II. La libération dans des conditions douces (60°C) de l'entité catalytique "Cr(CO)₃" à partir du complexe 3 éthyl endo-7 phénylcycloheptatriène, récemment publiée [2] est en accord avec cette hypothèse.

Les distances Cr-C (valeur moyenne 1,843 (6) Å) et C-O (valeur moyenne 1,140 (8) Å) des groupements carbonyles sont du même ordre de grandeur que dans les composés I et II. Le plan moyen du cycle aromatique fait un angle de 87°5 avec le plan C(1, 6, 7) et de 81°2 avec le plan C(1, 2, 5, 6). Enfin, les plus courtes distances intermoléculaires, notées dans le tableau 3, indiquent des interactions de type Van der Waals entre les molécules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.L. PAUSON, G.H. SMITH et J.H. VALENTINE, J. Chem. Soc., C (1967), 1057.
- [2] G. SIMONNEAUX, G. JACUEN, R. DABARD et M. LOUËR, Nouveau Journal de Chimie, 3 (1978), 203.
- [3] P.E. BAIKIE et O.S. MILLS, J. Chem. Soc., (A) (1968), 2704.
- [4] P.O. TREMMEL, K. WEIDENHAMMER, H. WIENAND et M.L. ZIEGLER, Z. Naturforsch. B, 30(b) (1975), 699.
- [5] J.D. DUNITZ et P. PAULING, Helv. Chim. Act. (1960), 2188.
- [6] G. GERMAIN, P. MAIN et M.M. WOOLFSON, Acta Cryst., A27 (1971), 368.
- [7] C.T. PREWITT, SFLS-5. Report ORNLTM - 305. Oak-Ridge National Laboratory (1966).
- [8] V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY, Acta Cryst., 10 (1957), 303.

- [9] F.H. MOORE, *Acta Cryst.*, 16 (1963), 1169.
- [10] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham. Kynoch Press (1962), p. 213.
- [11] D.F. GRANT, R.C.G. KILLEAN et J.L. LAWRENCE, *Acta Cryst.*, 25 (1969), 374.
- [12] C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, (1965).
- [13] S. REES, et P. COPPENS, *Acta Cryst.*, 329 (1973), 2513.
- [14] M.K. LLOYD et J.A. Mc CLEVERTY, *J.C.S. Dalton* (1973), 1768.