

*Journal of Organometallic Chemistry*, 204 (1981) 197–205  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU BENZOATE DE METHYLE CHROME DICARBONYLE TRIFLUOROPHOSPHINE. MISE EN EVIDENCE D'UNE COURTE LIAISON CHROME PHOSPHORE

J.Y. SAILLARD, D. GRANDJEAN,

*Laboratoire de Cristallographie, L.A. 254, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

A. LE BEUZE,

*Laboratoire de Chimie Théorique, L.A. 254, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

et G. SIMONNEAUX,

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. 477, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 22 mai 1980).

### Summary

The crystal and molecular structure of dicarbonyltrifluorophosphine chromium methylbenzoate has been determined by a single crystal X-ray study. The compound crystallizes with two molecules per unit cell in the space group  $P\bar{1}$ . The structure has been refined to  $R$  and  $R''$  values of 0.068 and 0.067 respectively, for 1434 independent reflexions having  $I > 3\sigma(I)$ . The molecular structure, compared with those of some derivatives of the type  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ , is intermediate between those corresponding to  $\text{L} = \text{PPh}_3$  and  $\text{L} = \text{CO}$ . The Cr—P distance (2.132(3) Å), is the shortest of all the known chromium(0)—trivalent phosphorus distances, suggesting that the  $\text{PF}_3$  ligand is a good  $\pi$ -electron acceptor.

### Résumé

La structure cristalline et moléculaire du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle trifluorophosphine a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  avec deux molécules par maille. Les valeurs finales des indices  $R$  et  $R''$  sont respectivement 0.068 et 0.067 pour 1434 réflexions indépendantes telles que  $I > 3\sigma(I)$ . La structure moléculaire comparée à celle de divers composés du type  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ , se présente comme intermédiaire entre celles correspondant à

$L = PPh_3$  et  $L = CO$ . La distance Cr—P (2.132(3) Å) est la plus courte de toutes les distances chrome(0)—phosphore trivalent connues, ce qui suggère que le ligand  $PF_3$  est un bon électro-attracteur  $\pi$ .

## Introduction

Dans une récente publication [1] nous avons discuté des effets électroniques des ligands  $L = CO, CS, CSe$  dans les composés du type  $CH_3CO_2(C_6H_5)Cr(CO)_2L$ . La comparaison des structures moléculaires, des constantes de force de liaisons de ces trois complexes, ainsi que des considérations théoriques nous ont permis notamment de classer ces trois ligands, globalement électroaccepteurs, en fonction de leur pouvoir accepteur  $\pi$  et donneur  $\sigma$ . L'analogie entre les propriétés électroniques des ligands carbonyle et trifluorophosphine a déjà été soulignée [6]. Ces deux coordinats, à l'inverse des phosphines, sont généralement considérés comme de bons accepteurs  $\pi$  [2–6]. En outre, une récente étude comparative sur les propriétés catalytiques des complexes du type arène  $Cr(CO)_2L$ , tricarbonylés ( $L = CO$ ) et phosphorés ( $L = PPh_3, P(OPh)_3, PF_3$ ), a mis en évidence un comportement similaire des deux ligands  $CO$  et  $PF_3$  lors de l'hydrogénation des diènes conjugués [7]. Or, si dans la série des dérivés du chrome(0), on connaît la structure moléculaire de nombreux complexes comportant des ligands phosphites ou phosphines, aucune structure de complexes à ligand  $PF_3$  n'a été à ce jour déterminée. Il était dès lors intéressant d'entreprendre la détermination de la structure de  $CH_3CO_2(C_6H_5)Cr(CO)_2PF_3$  afin de comparer d'une part les effets de ligands dans la série  $CH_3CO_2(C_6H_5)Cr(CO)_2L$  ( $L = CO, CS, CSe, PPh_3, PF_3$ ) et d'autre part, la longueur de liaison chrome—phosphore à celles déterminées dans d'autres complexes du chrome à ligand phosphoré.

## Partie Expérimentale

Le composé a été préparé selon un mode opératoire déjà publié [7]. Il se présente sous la forme d'un solide jaune-orangé se sublimant à la température ambiante. Le système cristallin triclinique et le groupe de Laue,  $\bar{1}$ , ont été déterminés sur chambres photographiques; les paramètres cristallins affinés d'après les données diffractométriques sont:  $a$  7.172(1),  $b$  10.253(2),  $c$  8.406(3) Å;  $\alpha$  90.31(3),  $\beta$  92.64(3),  $\gamma$  100.36(2)°;  $V$  607 Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $D_c = 1.82$ ;  $F = 33^\circ C$ .

Un monocristal de dimensions 0.2 × 0.15 × 0.15 mm a été introduit dans un capillaire de Lindeman scellé à ses extrémités et monté sur diffractomètre Nonius CAD-4. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: anticathode Mo, monochromateur au graphite, balayage  $\omega - 2\theta$ , angle de balayage (en degrés)  $S = 1.10 + 0.35 \text{ tg } \theta$ , ouverture du compteur (en mm)  $D = 2.0 + 0.4 \text{ tg } \theta$ , limites d'enregistrement:  $2^\circ < \theta < 30^\circ$ . 1434 réflexions indépendantes telles que  $I > 3\sigma(I)$  ont été conservées et corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation. Les positions des atomes non hydrogène ont été déterminées à la fois à l'aide des méthodes directes (programme MULTAN [8]) suivie de synthèse de Fourier-différence. L'affinement de la structure s'étant avéré totalement impossible dans le groupe  $P1$ , et d'autre part le test optique de géné-

ration de seconde harmonique étant négatif, la détermination de la structure a été effectuée dans le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$ . En fin d'affinement les atomes d'hydrogène, placés pour moitié à l'aide de synthèse de Fourier-différence et pour moitié dans des positions calculées, ont été introduits, affectés d'un coefficient de température isotrope de  $3\text{\AA}^2$ , mais sans être affinés.

L'affinement de la constante d'échelle, du facteur d'extinction secondaire, de tous les paramètres de position et d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène conduit aux valeurs finales des indices  $R$  et  $R''$  respectivement égales à 0.068 et 0.067. Les paramètres de position et d'agitation thermique de tous les atomes sont regroupés dans le Tableau 1.

### Déscription de la structure et discussion

La Fig. 1 représente la molécule vue en projection sur le plan du cycle benzénique. Le Tableau 2 regroupe les principales distances interatomiques et angles de valence et le Tableau 3 les distances des atomes au plan moyen du cycle benzénique.

Le trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$  adopte la conformation éclipsée généralement observée dans les dérivés substitués du benzoate de méthyle chrome tricarbonyle [1,9]. On observe cependant (Fig. 1), un écart notable à la position éclipsée idéale; les angles d'écart à l'éclipse sont respectivement égaux à  $17.6$ ,  $17.7$  et  $19.0^\circ$  relativement aux atomes C(5), C(7) et C(9). Le ligand  $\text{PF}_3$  éclipse le même atome du cycle que les ligands CS et CSe dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CS}, \text{CSe}$ ) alors que dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ , le ligand  $\text{PPh}_3$  éclipse l'atome C(7) [9].

Bien que l'on observe pour le cycle des angles de valence s'écartant de leur valeur théorique et une distance C(6)—C(7) anormalement longue, les écarts des

(suit sur le page 202)

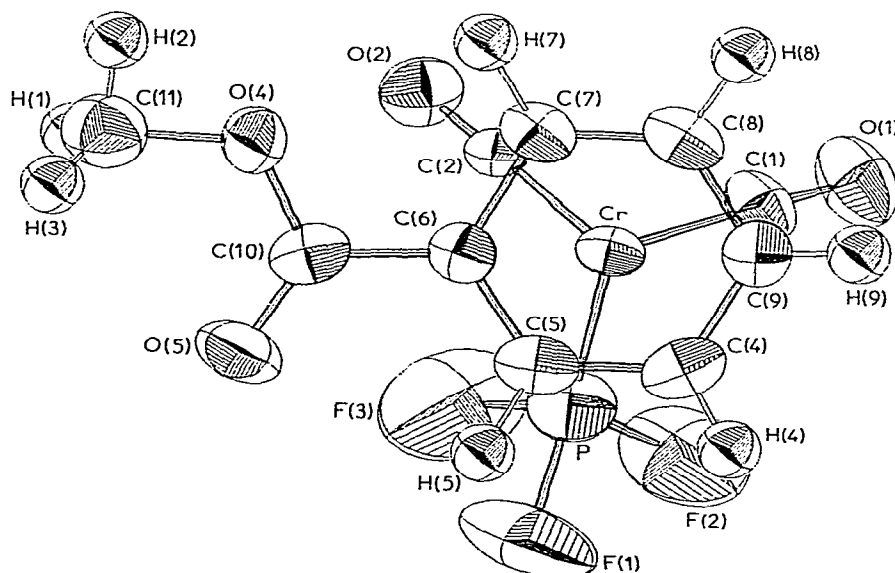


Fig. 1. Vue de la molécule en projection sur le plan du cycle benzénique.

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ) POUR LES ATOMES NON HYDROGENE ( $\times 10^3$  POUR LES ATOMES D'HYDROGENE), LES FACTEURS D'AGITATION THERMIQUES ANISOTROPES SONT DE LA FORME:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cr	3380(2)	2161(1)	2724(2)	114(4)	61(2)	98(3)	-7(2)	18(2)	-20(1)
P	640(5)	936(4)	2621(4)	258(10)	131(5)	183(8)	18(6)	26(7)	-10(5)
O(1)	4958(11)	-268(8)	1955(10)	274(26)	110(11)	297(21)	70(13)	-2(18)	-44(12)
O(2)	2851(10)	2718(7)	-728(9)	249(22)	126(11)	124(15)	18(12)	5(16)	-8(10)
C(1)	4364(14)	676(11)	2214(13)	116(26)	81(14)	196(25)	10(15)	-17(19)	-30(15)
C(2)	3079(14)	2488(10)	611(13)	121(24)	79(13)	117(22)	7(14)	22(19)	13(14)
C(4)	3507(16)	2475(10)	5344(12)	246(33)	81(14)	90(20)	-18(17)	15(20)	-16(13)
C(5)	2534(14)	3374(10)	4627(12)	191(28)	82(14)	92(19)	-5(16)	20(19)	-52(13)
C(6)	3231(14)	4208(10)	3414(12)	159(26)	60(12)	117(20)	11(15)	11(19)	-19(12)
C(7)	5122(14)	4183(9)	2892(12)	119(24)	56(12)	168(22)	-25(14)	-0(19)	-33(13)
C(8)	6108(13)	3295(10)	3640(13)	119(25)	87(14)	139(22)	-10(15)	-10(19)	-50(14)
C(9)	5854(15)	2428(10)	4810(13)	199(30)	86(14)	113(21)	28(16)	-10(20)	-10(14)
C(10)	2074(17)	5073(10)	2642(13)	208(31)	55(13)	114(21)	-23(16)	18(21)	-26(13)
C(11)	1934(17)	6737(12)	753(15)	258(35)	121(18)	294(27)	27(20)	32(25)	-6(17)
O(4)	2934(10)	5817(7)	1546(9)	205(20)	74(10)	216(17)	34(11)	28(15)	32(10)
O(5)	436(11)	5105(7)	2981(10)	197(22)	138(11)	261(20)	50(12)	91(17)	9(11)
F(1)	-899(10)	1045(8)	3798(12)	259(21)	250(15)	531(27)	-14(14)	173(20)	-68(15)
F(2)	349(11)	-596(8)	2733(12)	405(28)	128(12)	735(35)	-39(14)	164(25)	-16(16)
F(3)	-733(13)	937(11)	1192(13)	390(29)	492(26)	447(28)	-166(21)	-168(24)	126(20)
H(4)	301	195	621						
H(5)	117	340	504						
H(7)	583	492	208						
H(8)	749	326	332						
H(9)	605	177	525						
H(1)	121	632	-12						
H(2)	319	718	34						
H(3)	123	719	129						

TABLEAU 2  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS (°) CARACTÉRISTIQUES

C(4)-C(5)	1.400(16)	C <sup>...</sup> O(1)	2.994(8)	C(9)-C(4)-C(5)	118.1(8)	C(1)-Cr-C(2)	89.4(5)
C(5)-C(6)	1.387(14)	Cr <sup>...</sup> O(2)	2.980(7)	C(4)-C(5)-C(6)	122.8(1.0)	C(1)-Cr-P	87.9(3)
C(6)-C(7)	1.448(15)			C(5)-C(6)-C(7)	119.0(6)	C(2)-Cr-P	89.2(3)
C(7)-C(8)	1.387(15)	C(1)-O(1)	1.149(14)	C(6)-C(7)-C(8)	116.8(9)	O(1)-Cr-O(2)	91.0(2)
C(8)-C(9)	1.392(14)	C(2)-O(2)	1.161(13)	C(7)-C(8)-C(9)	123.4(1.0)	O(1)-Cr-P	87.5(2)
C(9)-C(4)	1.393(15)	P-F(1)	1.534(8)	C(8)-C(9)-C(4)	119.9(7)	O(2)-Cr-P	89.0(2)
		P-F(2)	1.551(8)				
C(6)-C(10)	1.455(14)	P-F(3)	1.540(10)	H(4)-C(4)-C(5)	118.6	Cr-C(1)-O(1)	177.3(6)
C(10)-O(5)	1.227(14)			H(4)-C(4)-C(9)	123.3	Cr-C(2)-O(2)	178.1(8)
C(10)-O(4)	1.305(13)	C(4)-H(4)	0.963	H(5)-C(5)-C(6)	119.7		
O(4)-C(11)	1.433(14)	C(5)-H(5)	1.058	H(5)-C(5)-C(4)	117.4	Cr-P-F(1)	123.9(3)
		C(7)-H(7)	1.093			Cr-P-F(2)	122.6(3)
Cr-C(4)	2.219(10)	C(8)-H(8)	1.046	C(10)-C(6)-C(7)	120.1	Cr-P-F(3)	122.3(4)
Cr-C(5)	2.194(11)	C(9)-H(9)	0.973	C(10)-C(6)-C(5)	120.9		
Cr-C(6)	2.197(10)			H(7)-C(7)-C(8)	120.5	F(1)-P-F(2)	93.3(5)
Cr-C(7)	2.219(9)	C(11)-H(1)	0.934			F(1)-P-F(3)	91.3(6)
Cr-C(8)	2.192(9)	C(11)-H(2)	1.011	H(7)-C(7)-C(6)	122.1	F(2)-P-F(3)	95.0(5)
Cr-C(9)	2.186(10)	C(11)-H(3)	0.882	H(8)-C(8)-C(9)	117.3		
				H(8)-C(8)-C(7)	119.3	H(1)-C(11)-H(2)	106.7
Cr-C(1)	1.846(11)	O(4) <sup>...</sup> H(7)	2.443	H(9)-C(9)-C(4)	119.0	H(1)-C(11)-H(3)	108.9
Cr-C(2)	1.819(11)			H(9)-C(9)-C(8)	121.1	H(2)-C(11)-H(3)	121.2
Cr-P	2.132(3)						
				C(6)-C(10)-O(5)	123.5(1.0)		
				C(6)-C(10)-O(4)	119.9(6)		
				O(4)-C(10)-O(5)	122.6(1.1)		
				C(10)-O(4)-C(11)	118.1(8)		

TABLEAU 3

DISTANCE DES ATOMES (Å) AU PLAN MOYEN DES SIX ATOMES DE CARBONE DU CYCLE BENZENIQUE

Equation du plan:  $-0.2377x - 0.6847y - 0.6890z + 5.2008 = 0$

(x, y, z sont les coordonnées en Å relatives aux axes orthogonaux  $\vec{a}, \vec{a}^*, \vec{a}_c, \vec{c}^*$ ).

Cr	1.698(2)	C(10)	0.083(11)
P	3.016(4)	C(11)	0.091(12)
O(1)	3.432(8)	O(4)	0.071(7)
O(2)	3.365(8)	O(5)	0.152(8)
C(1)	2.777(11)	F(1)	2.547(9)
C(2)	2.724(11)	F(2)	3.993(9)
C(4)	-0.006(10)	F(3)	4.059(11)
C(5)	-0.010(10)	H(4)	-0.06
C(6)	0.012(10)	H(5)	-0.03
C(7)	-0.000(10)	H(7)	-0.14
C(8)	-0.015(11)	H(8)	-0.05
C(9)	0.018(11)	H(9)	0.08

atomes de carbone du cycle à leur plan moyen ne sont pas significatifs, ce qui conduit à considérer le cycle comme plan. De même, le groupement ester se situe approximativement dans le plan du cycle; les distances Cr—C(cycle) ne sont pas significativement différentes entre-elles et la projection de l'atome de chrome sur le plan moyen du cycle est confondue avec le barycentre de celui-ci. Il n'y a donc pas d'écart notable à la symétrie  $C_{6v}$  du fragment Cr-cycle.

Les principales caractéristiques géométriques ainsi que les fréquences infrarouge des carbonyles des dérivés de la série  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  (L =  $\text{PPh}_3$ , CO, CS, CSe) sont résumées dans le Tableau 4. La géométrie du complexe étudié apparaît comme intermédiaire entre celle de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  et celle de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Si les distances Cr—C(cycle) et Cr—cycle indiquent une plus grande similitude entre  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ , la géométrie du trépied du composé étudié est plus proche de celle de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  (L = CO et CS) (il en est de même

TABLEAU 4

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES (DISTANCES: Å ; ANGLE: °) ET FREQUENCES DE VIBRATION DES CARBONYLES DES COMPLEXES  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PF}_3$ , CO, CS, CSe)

L	$\text{PPh}_3$	$\text{PF}_3$	CO	CS	CSe
Cr—C(O) <sup>a</sup>	1.823(4)	1.833(11)	1.842(3)	1.848(3)	1.862(12)
Cr—C(cycle) <sup>a</sup>	2.198(4)	2.201(10)	2.217(2)	2.226(2)	2.232(12)
Cr—cycle	1.695(1)	1.698(2)	1.714(1)	1.730(1)	1.742(1)
C(O)—Cr—C(O)	85.3(1)	89.4(5)		90.9(1)	91.0(6)
C(O)—Cr—L <sup>a</sup>	90.1(1)	88.6(5)	88.2(1) <sup>a</sup>	85.7(1)	84.9(5)
Références	9	<sup>b</sup> Cr—L	1	1	1
$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ); (solvant $\text{CCl}_4$ )	1871 1923	1922 1969	1928 1994	1939 1991	1947 1990
$\nu(\text{CO})$ moyen/ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1897	1945	1950	1965	1968

<sup>a</sup> Valeur moyenne. <sup>b</sup> Ce travail.

TABLEAU 5

LONGUEURS DE LIAISONS CHROME—PHOSPHORE DANS LES COMPLEXES DU CHROME(0) A PHOSPHORE TRIVALENT

Composé	Cr—P (Å)	Réf.
$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$	2.132(3)	<sup>a</sup>
$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$	2.252(1)	10
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OPh})_3$	2.309(1)	11
$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$	2.337(1)	9
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	2.346(3)	12
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	2.360(3)	13
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PC}_5\text{H}_2)\text{Ph}_3$	2.372(4)	21
$\beta\text{-Cr}(\text{CO})_5[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$	2.376(7)	14
$\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]$	2.381(3)	15
$\alpha\text{-Cr}(\text{CO})_5[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$	2.41(1)	14
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$	2.422(1)	11

<sup>a</sup> Ce travail.

pour la fréquence infra-rouge moyenne  $\nu(\text{CO})$ ). Cependant la valeur des écarts-types observés ne permet pas d'affirmer que ces différences dans les caractéristiques géométriques sont significatives. Si malgré tout on considère celles-ci comme telles,  $\text{PF}_3$  étant généralement considéré comme bon accepteur  $\pi$ , comparable à  $\text{CO}$  [2–6], ce qui est en accord avec les valeurs des fréquences infra-rouge  $\nu(\text{CO})$  observées, et les ligands phosphorés étant considérés comme de bons donneurs  $\sigma$  [6], il faut alors admettre que dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ , un fort effet  $\sigma$  du ligand L affecte plus particulièrement les distances Cr—cycle alors qu'un fort effet  $\pi$  affecte plus particulièrement la géométrie du trépied.

La distance Cr—P observée dans le complexe étudié (2.132(3) Å) est beaucoup plus courte que toutes les distances Cr—P, trouvées dans les complexes du chrome comportant un ou plusieurs ligands phosphorés, qui sont regroupées dans le Tableau 5. La plus proche est celle observée dans  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  (2.252(1) Å) [10]. Une telle différence de plus de 0.1 Å, hautement significative, est trop importante pour être attribuée à un effet artificiel de raccourcissement de liaison induit par l'agitation thermique relativement élevée de l'atome de phosphore dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$  ( $B_{\text{eq}}$  5.2 Å). Un tel phénomène, déjà observé dans les complexes du cobalt [16] ne peut résulter que d'effets électroniques particuliers du ligand  $\text{PF}_3$  et est donc à relier au fort caractère accepteur  $\pi$  de celui-ci. Cependant, d'autres effets électroniques peuvent être considérés; ainsi dans une étude comparant les structures électroniques de  $\text{CH}_3\text{-Mn}(\text{CO})_5$  et  $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  [17], l'observation d'une distance métal—carbone plus courte pour les complexes fluoro-alkylés que pour les complexes alkylés, a été interprétée sur la base d'un mode de liaison  $\text{Mn-CH}_3$  et  $\text{Mn-CF}_3$ , de caractère exclusivement  $\sigma$ : le plus fort caractère  $s$  de la paire libre de l'atome de carbone du ligand fluorométhyle implique sa localisation plus près de l'atome de carbone, donc une liaison  $\text{Mn-CF}_3$  plus courte. Cependant les différences observées dans les longueurs de liaison Cr—P sont beaucoup plus importantes que celles observées dans les complexes alkylés et fluoroalkylés et il est remarquable que les distances observées Cr—P les plus courtes après celles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PF}_3$  sont celles de complexes à ligands phosphites,

TABLEAU 6

DISTANCES INTERMOLECULAIRES (Å) H...O ET F...H LES PLUS COURTES RELATIVEMENT A LA MOLECULE I (x, y, z)

O(2)...H(4 <sup>II</sup> ) <sup>a</sup>	2.70	F(1)...H(8 <sup>V</sup> )	2.75
O(2)...H(7 <sup>VI</sup> )	2.71	F(1)...H(9 <sup>V</sup> )	2.77
O(5)...H(5 <sup>IV</sup> )	2.69	F(2)...H(4 <sup>VI</sup> )	2.74
O(5)...H(8 <sup>V</sup> )	2.60	F(2)...H(3 <sup>VII</sup> )	2.75

<sup>a</sup> Les chiffres romains sont relatifs aux molécules suivantes: II x, y,  $\bar{1} + z$ , III  $1 + \bar{x}$ ,  $1 + \bar{y}$ ,  $\bar{z}$ , IV x,  $1 + y$ ,  $1 + z$ , V  $\bar{1} + x$ , y, z, VI x,  $\bar{y}$ ,  $1 + \bar{z}$ , VII x,  $\bar{1} + y$ , z.

ligands dont le caractère accepteur  $\pi$  est considéré comme inférieur à celui de PF<sub>3</sub> mais supérieur à celui des phosphines [6]; ainsi dans Cr(CO)<sub>5</sub>P(OPh)<sub>3</sub> la liaison Cr—P est plus courte de 0.11 Å que son homologue dans Cr(CO)<sub>5</sub>P(Ph)<sub>3</sub> [11]. Une différence du même ordre de grandeur est observée dans les complexes CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> [9] et Cr(CO)<sub>5</sub>PPh<sub>3</sub> [11] et a été interprétée comme la conséquence d'un retour  $\pi$  métal → triphényl phosphine plus particulièrement favorisé dans le complexe  $\pi$  [8]. Il semble donc que d'une façon générale la longueur de liaison chrome—phosphore trivalent soit particulièrement sensible aux effets de retour  $\pi$ .

Le moyenne des distances P—F (1.54 Å) est proche de celle trouvée dans CoH(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.55 Å) (16) mais inférieur à celle observée dans PF<sub>3</sub> (1.582 Å) [18]. Un tel raccourcissement par rapport au ligand libre a été observé dans BH<sub>3</sub>PF<sub>3</sub> [18] (P—F 1.538 Å) et interprété comme résultant d'une diminution des répulsions entre paires libres par coordination avec BH<sub>3</sub> [17]. Un tel phénomène, dans le cas de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub>, doit cependant être compensé par l'influence de la rétrocoordination Cr—PF<sub>3</sub> et le raccourcissement observé ici ne pourrait bien être que la conséquence de la forte agitation thermique des atomes de fluor. Les angles F—P—F (moyenne 93.2°) sont inférieurs à leurs homologues dans le ligand libre (97.8°) [18]. Ceci peut s'interpréter comme la conséquence, lors de la coordination, soit d'une augmentation du caractère s des liaisons P—F, soit d'une diminution de la densité électronique des liaisons P—F et donc de la répulsion entre celle-ci.

L'étude de l'empilement cristallin ne fait pas apparaître de distances intermoléculaires anormalement courtes, les distances O...H et F...H les plus courtes étant regroupées dans le Tableau 6. Elle permet toutefois de comprendre les différences à l'état solide entre les complexes CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>L pour L = CO, CS, CSe d'une part et L = PF<sub>3</sub> d'autre part. En effet, alors que tous ces complexes cristallisent dans le groupe spatial P $\bar{1}$  avec des paramètres cristallins voisins et des volumes quasi identiques, deux différences essentielles apparaissent: au niveau de la densité (~1.5 pour L = CO, CS et 1.8 pour L = PF<sub>3</sub>) et au niveau des coordonnées atomiques où l'on ne retrouve des équivalences que pour deux d'entre elles. Lors d'une étude des filiations cristallographiques dans la série du benzène chrome tricarbonyle [20], nous avons mis en évidence que si les structures cristallines des complexes CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>L sont de type structure en "couches" le feuillet de base pour L = PF<sub>3</sub> est différent de celui pour L = CO, CS, CSe et correspond en fait à la condensation de deux d'entre eux. Un prochain article rendra compte de cette étude de filiation cristallographique.



## Bibliographie

- 1 J.Y. Saillard, D. Grandjean, P. Caillet et A. Le Beuze, *J. Organométal. Chem.*, **190** (1980) 371.
- 2 G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951) 5501.
- 3 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 702.
- 4 R.J. Clark et P.I. Hoberman, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 1771.
- 5 J.M. Savariault, A. Serafini, M. Pilissier et P. Cassoux, *Theoret. Chim. Acta*, **42** (1976) 155.
- 6 L.W. Yarbrough et M.B. Hall, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2269.
- 7 R. Dabard, G. Jaouen; G. Simonneaux, M. Cais, D.H. Kohn, A. Lapid et D. Tatarsky, *J. Organometal. Chem.*, **184** (1980) 91.
- 8 G. Germain, P. Main et M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, **27** (1971) 368.
- 9 W.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, N.K. Baranetzka, W.N. Setkina et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) 209.
- 10 H.S. Preston, J.M. Stewart, H.J. Plastas et S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 161.
- 11 H.J. Plastas, J.M. Stewart et S.O. Grim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4326.
- 12 G. Huttner et S. Schelle, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 383.
- 13 H.J. Bennett, F.A. Cotton et M.D. Laprade, *Acta Cryst. B*, **27** (1971) 1899.
- 14 P.H. Bird, N.J. Coville, I.S. Butler et M.L. Schneider, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2902.
- 15 F.A. Cotton et M.D. Laprade, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7000.
- 16 B.A. Frenz et J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 2403.
- 17 M.G. Hall et R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 768.
- 18 Y. Morino, K. Kuchitsu et T. Moratini, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 867.
- 19 R.L. Kuczkowski et R.D. Like, *J. Chem. Phys.*, **46** (1968) 357.
- 20 J.Y. Saillard, Thèse Doctorat d'Etat, Rennes, 1980.
- 21 H. Vahrenkamp et H. Nöth, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2227.