

Etude Cristallographique du *cis*-Tétrachlorodiformonitriletitane(IV)

PAR G. CONSTANT, J. C. DARAN ET Y. JEANNIN

U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. n°160, Université Paul Sabatier, 38, rue des
36 Ponts, 31-Toulouse, France

(Reçu le 4 janvier 1971)

The coordination compound $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$, formed by addition of titanium tetrachloride to hydrogen cyanide, crystallizes in the orthorhombic system: $a = 12.24 \pm 0.01$, $b = 10.80 \pm 0.01$, $c = 6.469 \pm 0.005$ Å and $Z = 4$; space group $Pnma$. 778 reflexions have been recorded at room temperature. A least-squares refinement inverting the full matrix and using anisotropic temperature factors leads to an unweighted R value equal to 5.7% if 135 zero reflexions are excluded. The titanium atom is surrounded octahedrally by four chlorine atoms and two nitrogen atoms in *cis* positions. Two corners are statistically occupied by a chlorine atom or by a HCN molecule which gives a centred unit cell. Typical interatomic distances are Ti-Cl 2.226 ± 0.002 , Ti-N 2.198 ± 0.007 and N-C 1.11 ± 0.01 Å.

Introduction

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur le cyanure d'hydrogène pur, base de Lewis, l'action de ce solvant sur les halogénures covalents des métaux de transition est étudiée (Constant, Daran, Jeannin & Saperas, 1969; Constant, Daran & Jeannin, 1970; Constant, Jeannin & Morancho, 1970). Le chlorure ou le bromure ferrique conduisent à des cristaux contenant des anions tétrachloroferrate ou tétrabromoferrate et des cations dans lesquels six molécules d'acide cyanhydrique environnent octaédriquement le fer. Agissant comme l'acétonitrile, le cyanure d'hydrogène, nitrile de l'acide formique, se coordine au métal par l'azote.

Les composés d'addition que l'on peut former à partir du tétrachlorure ou du tétrabromure de titane sont connus depuis longtemps (Wohler, 1850; Oberhauser & Schormuller, 1929; Karantassis, 1932). Le spectre infra-rouge de $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ a été discuté par Kawai & Kanesaka (1969) qui ont émis l'hypothèse que l'octaèdre de coordination du titane avait la configuration *trans*.

L'étude des composés d'addition $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ et $\text{TiBr}_4(\text{NCH})_2$ a été reprise (Tableau 1), avec en particulier comme but la détermination des structures cristallines de ces composés: celle de $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ fait l'objet de cet article.

Tableau 1. Données cristallographiques de $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ et $\text{TiBr}_4(\text{NCH})_2$

$\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$	$\text{TiBr}_4(\text{NCH})_2$
$a = 12,24 \pm 0,01$ Å	$a = 6,87 \pm 0,01$ Å
$b = 10,80 \pm 0,01$	$b = 17,66 \pm 0,01$
$c = 6,469 \pm 0,005$	$c = 7,39 \pm 0,01$
$Pnma$	$\beta = 119^\circ 55' \pm 5'$
	$P2_1/c$

Les monocristaux utilisés ont été préparés par recristallisation du composé d'addition dans l'acide cyan-

hydrique liquide (Constant *et al.*, 1969). Les cristaux appartiennent au système orthorhombique (Tableau 1). Les deux groupes spatiaux possibles sont $Pnma$ et $Pna2_1$. La densité mesurée est $1,87 \pm 0,05$; du fait de l'instabilité de ce composé, l'erreur figurée ne correspond pas à une erreur de mesure, mais bien plutôt à une dispersion expérimentale des différentes mesures réalisées; cette valeur est en bon accord avec 1,877 valeur calculée en considérant que la maille contient quatre molécules.

Partie expérimentale

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités a la forme d'une baguette de section hexagonale de longueur égale à 0,35 mm et de largeur égale à 0,013 mm. Il a été introduit dans un tube en verre, qui a été placé sur un cercle d'Euler Stoe de 300 mm de diamètre. Le rayonnement Mo $K\alpha$ utilisé était issu d'un tube alimenté par un générateur Théta 60 C.G.R. L'intensité du rayonnement diffracté a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation associé à un discriminateur d'impulsion centré sur l'énergie Mo $K\alpha$ de telle sorte que 90% du rayonnement soit compté. Un filtre au zirconium a été placé devant le compteur. 802 réflexions indépendantes ont été enregistrées à la température ambiante après réglage manuel du cristal. Les enregistrements ont été effectués par balayage ω symétrique d'une durée de 100 sec correspondant à $\Delta\theta = 0.97^\circ$. Le fond continu a été mesuré pour une position fixe du compteur et du cristal avant et après la tache, pendant 30 sec. Compte tenu du fait que le taux de comptage dépasse légèrement 10000 coups par sec pour trois observations seulement, aucune correction de pertes de comptage n'a été effectuée. Trois réflexions choisies comme étalons ont été enregistrées toutes les 60 mesures environ.

Les corrections d'absorption ont été calculées suivant la méthode de Wehe, Busing & Levy (1962). Le coef-

ficient d'absorption est égal à 22 cm^{-1} . Le facteur de correction ainsi apporté pour chaque observation est compris entre 0,64 et 0,47. Pour chaque facteur de structure $F(hkl)$, un écart standard $\sigma(F)$ a été évalué (Bonnet & Jeannin, 1970). Quand le facteur de structure déduit de l'observation était égal ou inférieur à cet écart standard $\sigma(F)$, il a été alors considéré comme égal à $0,5\sigma(F)$. Lors de l'affinement des paramètres par moindres-carrés, l'inverse de cet écart standard a été utilisé comme facteur de pondération.

Détermination de la structure

Deux groupes spatiaux sont possibles: l'un $Pnma$ centré, l'autre $Pna2_1$ non-centré. Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) suggère une maille centrée (Fig. 1); cependant le calcul des moments du 2ème et 3ème ordre sur les intensités de diffraction (Foster & Hargreaves, 1963), bien que plus favorable au groupe centré, ne permet pas de confirmer avec certitude l'existence d'un centre de symétrie (Tableau 2). La localisation des atomes a toutefois été entreprise en prenant $Pnma$ comme groupe d'espace.

Tableau 2. Valeurs des deuxième et troisième moments des intensités

Moment du 2ème ordre		Observé
Calculé pour non centré	Calculé pour centré	
1,952	2,929	2,605
Moment du 3ème ordre		Observé
Calculé pour non centré	Calculé pour centré	
5,581	13,935	10,823

Une série tridimensionnelle de Patterson montre que l'atome de titane, environné octaédriquement, se localise dans le plan de symétrie $y = \frac{1}{4}$. Les atomes qui l'environnent sont d'une part dans ce plan de symétrie

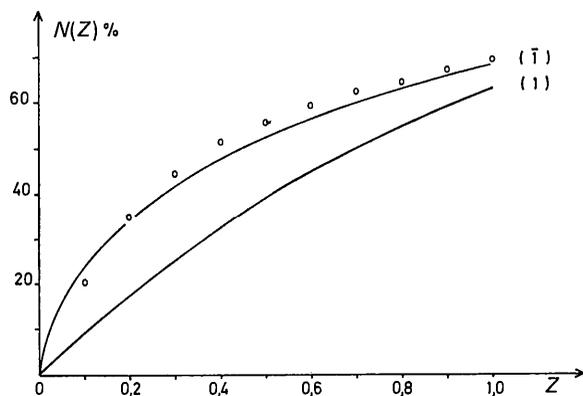


Fig. 1. Test de Rogers: les points figurent les valeurs expérimentales; la courbe (1) est relative à un système non centré et (I) à un système centré.

et d'autre part, dans deux plans parallèles $y=0,1$ et $y=0,4$.

Si l'octaèdre de coordination du titane a la configuration *trans*, comme l'ont proposé Kawai & Kanesaka, les deux atomes d'azote sont dans le plan de symétrie $y = \frac{1}{4}$ imposé par le groupe $Pnma$; or, la hauteur des pics Patterson et un essai par moindres carrés ne le confirment pas. Si la configuration est *cis*, les deux atomes d'azote, ainsi que deux atomes de chlore, doivent se placer symétriquement de part et d'autre du plan $y = \frac{1}{4}$. Or si l'on trouve bien les deux atomes de chlore, il est impossible de localiser deux atomes d'azote de cette manière, car cette représentation n'est confirmée ni par un essai par moindres carrés, ni par les hauteurs des pics correspondants de la fonction Patterson. Cependant, ces pics peuvent s'expliquer en considérant une occupation statistique chlore-azote. Ceci est en accord avec un enchaînement Cl-Ti-N trouvé dans le plan de symétrie $y = \frac{1}{4}$, ce qui permet de retrouver en tout deux atomes d'azote et quatre atomes de chlore pour un atome de titane.

Les coordonnées des atomes ainsi repérés ont été affinées par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) en utilisant des facteurs de température isotropes et les facteurs de diffusion atomique proposés par Cromer & Waber (1965). Dans les positions occupées statistiquement, un atome fictif appelé ClN(ST) a été placé; son facteur de diffusion atomique est pris égal à la demi-somme de ceux du chlore et de l'azote. En effet, on peut prévoir que les distances Ti-Cl et Ti-N sont proches comme on le vérifiera plus tard et comme le laisse prévoir une étude antérieure faite sur le composé analogue du fer (Constant, Daran & Jeannin, 1970). L'indice R tombe à 12%.

Des essais d'affinement ont alors été tentés dans le groupe d'espace non centré en plaçant un atome d'azote d'un côté du plan $y = \frac{1}{4}$ et un atome de chlore de l'autre côté. Le facteur de température de l'atome d'azote devient négatif alors que celui du chlore augmente anormalement. Le même phénomène se manifeste si l'on inverse les positions de ces deux atomes. C'est pourquoi la maille étudiée est considérée centrosymétrique.

L'affinement final basé sur 778 données, en introduisant les facteurs de température anisotropes et en inversant la totalité de la matrice des équations normales, amène aux valeurs suivantes l'indice R défini comme le rapport de la somme des différences en valeurs absolues entre les facteurs de structure observés et calculés, et la somme des facteurs de structure observés:

- R non pondéré, en incluant les 135 intensités observées nulles: 7,1%.
- R non pondéré, en excluant les 135 intensités observées nulles: 5,7%.
- R pondéré, en incluant les 135 intensités observées nulles: 8,1%.
- R pondéré, en excluant les 135 intensités observées nulles: 7,4%.

vibration dans le Tableau 6 (Busing, Martin & Levy, 1964).

Tableau 6. *Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique*

	Axe principal	Amplitude (Å)	Angles avec les axes cristallographiques		
			a	b	c
Ti	1	0,161 (2)	80,3	90,0	9,7
	2	0,189 (2)	9,7	90,0	99,7
	3	0,242 (2)	90,0	0,0	90,0
Cl(3)	1	0,256 (3)	90,0	0,0	90,0
	2	0,228 (3)	161,8	90,0	108,2
	3	0,164 (3)	108,2	90,0	18,2
Cl(1)	1	0,285 (2)	148,3	60,1	80,5
	2	0,250 (2)	91,9	74,8	164,7
	3	0,193 (2)	58,4	34,3	78,1
CIN(ST1)	1	0,251 (3)	164,9	102,1	81,1
	2	0,241 (3)	85,0	145,2	124,4
	3	0,196 (4)	75,8	122,1	35,8
C(ST1)	1	0,194 (19)	85,7	45,3	45,0
	2	0,239 (20)	110,1	46,9	130,1
	3	0,304 (18)	159,4	101,2	73,0
N(3)	1	0,170 (9)	175,9	90,0	85,9
	2	0,197 (10)	94,1	90,0	175,9
	3	0,280 (9)	90,0	0,0	90,0
C(3)	1	0,217 (14)	145,7	90,0	55,7
	2	0,236 (14)	124,3	90,0	145,7
	3	0,410 (17)	90,0	0,0	90,0

La Fig. 2 montre l'arrangement des atomes dans le motif octaédrique $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$, et l'assemblage des quatre motifs dans la maille.

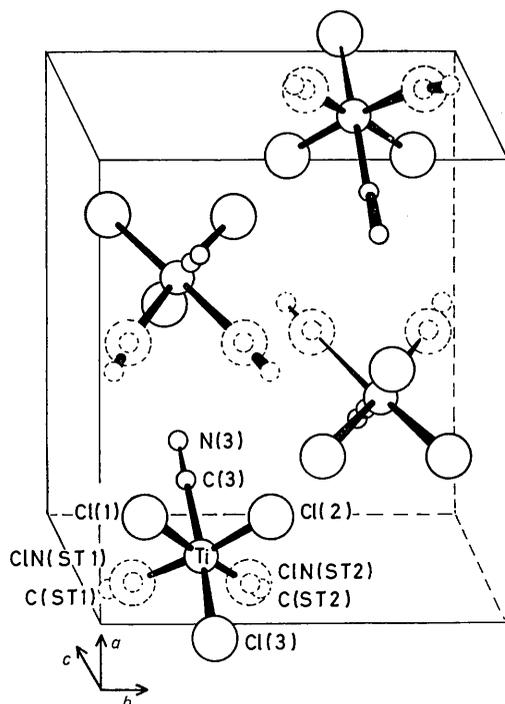


Fig. 2. Disposition des quatre octaèdres $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ dans une maille.

Discussion des résultats

Le composé d'addition de l'acide cyanhydrique et du tétrachlorure de titane $\text{TiCl}_4(\text{NCH})_2$ possède la configuration *cis*, en contradiction avec la proposition de Kawai & Kanesaka (1969). Cette dernière n'était fondée que sur deux bandes d'absorption infra-rouge correspondant aux vibrations d'élongation Ti-Cl alors qu'une configuration *cis* devrait en engendrer quatre; les différences d'intensités possibles, la largeur de la bande située à 380 cm^{-1} et les chevauchements éventuels peuvent expliquer cette anomalie.

Les deux distances Ti-Cl(1) et Ti-Cl(3) sont identiques et égales à $2,226 \pm 0,002\text{ Å}$. Cette valeur est comparable aux distances 2,20-2,24, 2,220-2,232 et 2,209-2,219 Å trouvées respectivement pour les distances titane-chlore non pontées qui existent dans $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3]_2$ (Brändén & Lindquist, 1960) et $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{MeCOOEt}]_2$ (Brun, 1966).

La comparaison des distances interatomiques Ti-Cl et Ti-N(3) montre qu'elles diffèrent seulement de $0,028\text{ Å}$. Ceci est comparable à la différence (Fe-Cl)-(Fe-N) = $0,03\text{ Å}$, trouvée pour le composé $[(\text{FeCl}_4)_2\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ (Constant, Daran & Jeannin, 1970). Cette similitude de longueur de liaison, jointe à la petite dimension de la molécule HCN, permet de comprendre l'occupation statistique de deux sommets de l'octaèdre entourant le titane. Toutefois, la distance Ti-CIN(ST), égale à $2,311 \pm 0,003\text{ Å}$, est nettement supérieure aux distances Ti-Cl et Ti-N. Ce fait est attribué à une mauvaise localisation atomique sur ce site du fait de la répartition statistique de deux atomes dont les caractéristiques de vibration thermique sont très différentes. En effet, la distance Ti-C est la même, que l'on considère l'atome de carbone situé dans le plan $y = \frac{1}{4}$ ou l'atome de carbone distribué statistiquement. Pour la même raison, il ne sera pas accordé de signification particulière à l'angle Ti-CIN(ST1)-C(ST1) qui diffère notablement de l'angle Ti-N(3)-C(3) formé entre les atomes localisés dans le plan $y = \frac{1}{4}$.

La distance interatomique N(3)-C(3) égale à $1,11 \pm 0,01\text{ Å}$ est plus courte que celle observée dans l'acide cyanhydrique libre ($1,155\text{ Å}$). Ce résultat était attendu car il a été observé pour tous les composés d'addition des nitriles qui se coordinent par l'atome d'azote. La longueur de la triple liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ est égale à $1,04 \pm 0,07\text{ Å}$ dans $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Duffin, 1968), $1,122 \pm 0,007\text{ Å}$ dans $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Swanson, Shriver & Ibers, 1969) et $1,095 \pm 0,010\text{ Å}$ dans $[(\text{FeCl}_4)_2\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ (Constant, Daran & Jeannin, 1970). Or, on a vu que l'acide cyanhydrique se coordine par l'azote et peut donc être considéré comme le nitrile de l'acide formique.

En corrélation avec cette observation, la bande d'absorption en infra-rouge due à l'élongation de la triple liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ a une fréquence plus élevée pour le composé de coordination que pour le nitrile libre (Kawai & Kanesaka, 1969; Constant *et al.*, 1969; Constant, Daran & Jeannin, 1970). Cet accroissement de fré-

quence est lié au raccourcissement de la distance C-N.

L'examen des angles formés par les atomes dans l'octaèdre $TiCl_4N_2$ montre qu'il est déformé; les angles Cl-Ti-Cl étant supérieurs à 90° , cette déformation vise à minimiser les répulsions entre les atomes de chlore.

Dans les plans $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ les octaèdres semblent liés entre eux par une liaison hydrogène N-CH...Cl-Ti-N-C-H...Cl-Ti (Fig. 3). En effet, l'atome de carbone C(3) est distant d'un atome de chlore de 3,43 Å et l'angle N(3)-C(3)-Cl(3) correspondant est égal à 158° . Or cette distance est très inférieure à la distance interatomique C-Cl que l'on pourrait calculer en considérant une liaison C-H et les rayons de van der Waals. D'ailleurs Kawai & Kanesaka signalent, et nous l'avons vérifié, que la fréquence de vibration C-H du composé de coordination est abaissée de 138 cm^{-1} par rapport à l'acide cyanhydrique libre: ce fait soutient l'hypothèse d'une liaison hydrogène qui se comprend du fait de la polarité de la liaison C-H dans le ligand NCH.

Conclusion

Cette étude cristallographique du composé d'addition de l'acide cyanhydrique avec le tétrachlorure de titane montre que l'octaèdre $TiCl_4(NCH)_2$ possède la con-

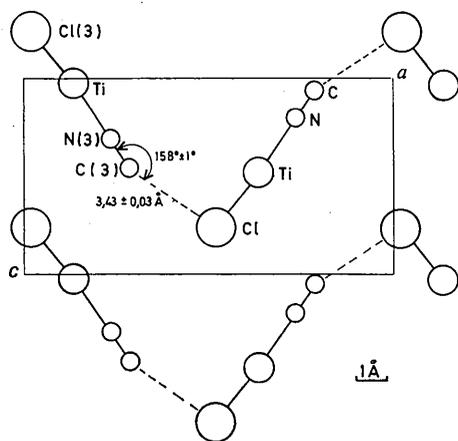


Fig. 3. Liaisons hydrogène dans le plan $y = \frac{1}{4}$.

figuration *cis*, alors que la discussion des spectres d'absorption infra-rouge ne permet pas de conclure avec netteté. Deux sommets de l'octaèdre sont occupés statistiquement soit par un atome de chlore soit par une molécule de cyanure d'hydrogène liée par l'azote, rendant la maille centrosymétrique. Les motifs sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène N-C-H...Cl.

Nous tenons à remercier l'Institut de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui nous a permis d'utiliser l'ordinateur IBM 7044.

Références

- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970). *Acta Cryst.* B26, 318.
 BRÄNDÉN, C. I. & LINDQUIST, I. (1960). *Acta Chem. Scand.* 14, 726.
 BRUN, L. (1966). *Acta Cryst.* 20, 739.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). Report ORNL-TM 306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1970). *J. Solid State Chemistry*, 2, 421.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C., JEANNIN, Y. & SAPERAS, B. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 269, 975.
 CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270, 361.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography* p. 107, 1st ed. Oxford: Pergamon Press.
 DOVE, M. F. A. & HALLETT, J. G. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 2781.
 DUFFIN, B. (1968). *Acta Cryst.* B24, 396.
 FOSTER, F. & HARGREAVES, A. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1124.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210.
 KARANTASSIS, T. (1932). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 194, 461.
 KAWAI, K. & KANESAKA, I. (1969). *Spectrochim. Acta*, A25, 1265.
 OBERHAUSER, F. & SCHORMULLER, J. (1929). *Chem. Ber.* 62B, 1436.
 SWANSON, B., SHRIVER, D. F. & IBERS, J. A. (1969). *Inorg. Chem.* 8, 2182.
 WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Report ORNL-TM 229. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 WOHLER, F. (1850). *Liebigs Ann.* 73, 220.