

## Etude Structurale de $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

PAR MICHEL MASSAUX ET MAURICE J. BERNARD

Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences, 34 Avenue Carnot, 63-Clermont-Ferrand, France

ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Tour 16, 9, Quai Saint Bernard, 75-Paris (5ème), France

(Reçu le 26 janvier 1971)

The crystal structure of  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  has been determined by X-ray diffraction study. The space group is  $P2_1nb$ , with a unit cell of dimensions  $a=4.045$ ,  $b=8.67$ ,  $c=13.14$  Å,  $V=461$  Å<sup>3</sup>;  $D=2.60$  g.cm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ . Absorption correction has been achieved, and the structure determined by Patterson synthesis, Fourier and difference series; further adjustments were obtained by least-square methods to a final reliability index of  $R=0.096$ . As in  $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , the structure consists of infinite  $-\text{Cu}-\text{Br}-$  chains extended in the direction of unit vector  $\mathbf{a}$ . Each Cu atom is surrounded by three Br atoms and one N atom, situated at the vertices of a tetrahedron; the  $\text{CH}_3\text{CN}$  molecule is linear.

### Introduction

Ce travail s'insère dans une étude sur les solvates du type  $\text{CuX}$ , nitrile (X: Cl, Br, I), et il fait suite à l'étude structurale de  $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969). Nous avons voulu comparer ces structures et essayer de lier leurs particularités à la stabilité des composés étudiés.

L'existence de  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  a été signalée pour la première fois par Morgan (1923).

### Préparation; propriétés physiques

Les composés de départ sont, d'une part,  $\text{CuBr}$ , que l'on doit purifier, par exemple, selon la méthode indiquée dans *Inorganic Syntheses*, et, d'autre part,  $\text{CH}_3\text{CN}$  rectifié, anhydre. L'acétonitrile dissout légèrement, à température ambiante, le bromure de cuivre I, en donnant une solution limpide, colorée en jaune très clair, que l'on doit maintenir à l'abri de l'oxygène et de l'humidité de l'air (nous avons opéré sous azote sec). L'évaporation lente de cette solution produit un dépôt de cristaux tabulaires, incolores, transparents, assez minces, possédant des faces très brillantes. L'analyse chimique permet de leur attribuer la formule  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (Masse molaire 184,50). Ces cristaux se décomposent facilement par évaporation de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , si l'on ne prend pas la précaution de saturer le milieu environnant en vapeur d'acétonitrile.

La masse volumique des cristaux, mesurée au picnomètre, est  $\rho = 2,60 \pm 0,08$  g.cm<sup>-3</sup>.

La stabilité thermique de  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  est plus faible que celle de  $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Nous avons suivi la décomposition ménagée de ces deux composés à la thermobalance, l'échantillon étant placé dans une enceinte contenant de l'azote saturé en acétonitrile; le composé chloré commence à se décomposer vers 70°C; le composé bromé subit sa première perte de poids

vers 55°C. Dans les deux cas, on ne constate aucun accident sur la courbe thermogravimétrique, le dépôt restant étant l'halogénure de cuivre I, en poudre.

### Etude cristallographique

Nous avons déterminé approximativement les paramètres de la maille sur des clichés de cristal oscillant et de Weissenberg, effectués avec la radiation  $\text{Cu } K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). Les échantillons étudiés, de forme parallélépipédique, étaient tous de dimensions comparables, (0,1 × 1 × 5 mm environ). Ils étaient placés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann, en présence d'une gouttelette d'acétonitrile saturé de bromure cuivreux. Malgré cette précaution, il arrive que des anneaux de Debye-Scherrer correspondant à  $\text{CuBr}$  en poudre apparaissent sur les clichés lorsque les poses excèdent une centaine d'heures.

L'affinement des paramètres a été réalisé à l'aide du diffractogramme X de la poudre, effectué également avec la radiation du cuivre: la pastille d'échantillon était placée dans une enceinte contenant de l'azote saturé en acétonitrile.

Les paramètres, affinés selon la méthode des moindres carrés, sont les suivants:

Système orthorhombique:

$$\begin{aligned} a &= 4,045 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 8,67 \pm 0,01 \\ c &= 13,14 \pm 0,02 \\ V &= 461 \pm 2 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Ce volume conduit à  $Z=4$  unités formulaires par maille. La masse volumique calculée  $\rho_x = 2,66 \pm 0,01$  g.cm<sup>-3</sup>, est en bon accord avec la valeur expérimentale,  $\rho = 2,60 \pm 0,08$  g.cm<sup>-3</sup>.

Les axes cristallographiques sont facilement repérables sur les cristaux: la direction d'allongement est  $\mathbf{a}$ , et les axes  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  sont parallèles aux deux autres côtés du

parallélépipède (au plus grand paramètre correspond le plus petit côté).

Les clichés de Weissenberg montrent les extinctions suivantes:

$$\begin{aligned} hk0 & \text{ éteint pour } k \text{ impair,} \\ h0l & \text{ éteint pour } h+l \text{ impair.} \end{aligned}$$

Ces extinctions sont compatibles avec les groupes spatiaux  $P2_1nb$  et  $Pmnb$ .

La mesure des intensités a été faite à partir de clichés obtenus, selon la technique des films multiples, sur une chambre de Weissenberg; les réflexions  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$  ont été mesurées avec un microdensitomètre intégrant 'Flying spot' Joyce.

La strate 0 comporte 141 réflexions mesurables, la strate 1: 133, la strate 2: 116.

La valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire dans les conditions de l'expérience ( $\mu = 167 \text{ cm}^{-1}$ ), d'une part, et les valeurs très inégales des dimensions de la section du cristal perpendiculairement à l'axe de rotation, d'autre part, ont rendu nécessaire une correction statistique de l'absorption.

Après les corrections de Lorentz-polarisation et la mise à l'échelle absolue, nous disposons pour chaque réflexion des valeurs  $(F_{\text{obs}}^2)_{hkl}$  et  $(\sum f_j^2)_{hkl}$ .

La méthode consiste, au lieu d'effectuer globalement la correction de Wilson, à déterminer pour chaque strate du réseau réciproque, prise séparément, un grand nombre de 'coefficients de Wilson' calculés chacun à partir d'un nombre suffisant de réflexions (au moins 20) toutes contenues à l'intérieur d'un cercle.

La valeur du coefficient  $\omega = \frac{\sum (\sum f_j^2)}{\sum F_{\text{obs}}^2}$  est affectée au point du réseau réciproque correspondant au centre du cercle considéré. On doit avoir un grand nombre de cercles empiétant tous les uns sur les autres. M.-C. Perucaud et M.-T. Le Bihan ont programmé cette correction en plaçant un centre de cercle au centre de gravité de chaque maille du réseau réciproque.

L'ensemble des valeurs  $\omega$  obtenues permet de tracer des courbes statistiques d'isovaleurs, et, par interpolation, de connaître la correction à apporter à chaque  $F_{\text{obs}}^2$ . Nous avons fait de cette manière la correction sur les 3 strates. Les tracés obtenus sont compatibles, compte-tenu de l'influence de l'angle d'équi-inclinaison.

Nous donnons en exemple le tracé effectué pour la strate 0 (Fig. 1). Le gain de précision ainsi obtenu n'est pas négligeable; l'affinement mené à partir des valeurs des  $(F_{\text{obs}}^2)_{hkl}$  corrigés par cette méthode, conduit à un  $R$  final de 0,096, alors que le même affinement utilisant les valeurs non corrigées ne permettait pas de faire descendre l'indice  $R$  au-dessous de 0,17.

#### Détermination de la structure

L'étude de la projection de la fonction de Patterson sur le plan (100) permet de déterminer les coordonnées  $y$  et  $z$  des atomes lourds (Br et Cu); les résultats obtenus montrent que la structure est du même type

Tableau 1. Liste des facteurs de structure observés et calculés, en valeur absolue

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $
0	0	2	70,2	53,1	0	2	16	53,6	53,8	0	5	8	9,6	10,9
0	0	4	126,8	110,3	0	3	1	59,8	46,3	0	5	9	56,8	59,7
0	0	6	36,1	37,6	0	3	2	18,8	12,1	0	5	10	49,1	44,5
0	0	8	49,8	35,5	0	3	3	83,5	83,3	0	5	11	14,1	12,1
0	0	10	68,8	65,2	0	3	4	83,0	83,0	0	5	12	19,1	20,2
0	0	12	93,4	82,4	0	3	5	60,5	52,0	0	5	13	9,4	9,1
0	0	14	32,1	27,3	0	3	6	102,4	105,6	0	5	14	38,2	35,6
0	0	16	62,3	62,7	0	3	7	62,2	69,2	0	6	0	10,2	9,7
0	1	1	102,9	105,3	0	3	8	2,1	2,5	0	6	1	67,4	62,2
0	1	2	27,1	25,4	0	3	9	54,1	47,2	0	6	2	34,7	31,0
0	1	3	26,2	29,4	0	3	10	60,2	51,8	0	6	3	95,9	93,9
0	1	4	77,2	75,3	0	3	11	39,3	35,4	0	6	4	40,7	37,9
0	1	5	49,4	49,9	0	3	12	9,6	10,3	0	6	5	33,5	30,9
0	1	6	59,2	59,9	0	3	13	11,9	10,2	0	6	6	12,7	13,4
0	1	7	34,2	31,1	0	3	14	5,2	4,1	0	6	7	25,2	26,6
0	1	8	6,0	6,1	0	3	15	12,2	39,0	0	6	8	46,5	49,4
0	1	9	9,6	10,8	0	3	16	30,2	31,5	0	6	9	51,6	55,9
0	1	10	35,4	31,5	0	4	0	11,5	9,9	0	6	10	26,5	24,0
0	1	11	93,9	92,7	0	4	1	37,5	34,5	0	6	11	35,6	17,4
0	1	12	9,0	9,5	0	4	2	53,0	52,7	0	6	12	1,7	1,4
0	1	13	37,1	30,6	0	4	3	3,1	3,2	0	6	13	62,2	63,1
0	1	14	0,0	0,3	0	4	4	61,9	66,9	0	7	1	2,3	3,1
0	1	15	63,2	65,0	0	4	5	95,7	92,7	0	7	2	66,9	64,0
0	1	16	15,4	12,3	0	4	6	34,4	32,9	0	7	3	13,6	14,0
0	2	0	134,3	144,5	0	4	7	53,4	53,3	0	7	4	42,4	41,3
0	2	1	4,1	1,7	0	4	8	60,1	52,2	0	7	5	6,6	6,1
0	2	2	11,4	10,8	0	4	9	56,5	52,6	0	7	6	21,2	19,6
0	2	3	32,3	28,6	0	4	10	24,4	23,6	0	7	7	16,9	15,4
0	2	4	104,0	99,7	0	4	11	46,8	42,7	0	7	8	32,6	34,4
0	2	5	50,6	51,3	0	4	12	32,2	29,5	0	7	9	17,3	15,1
0	2	6	10,2	9,2	0	4	13	27,0	26,9	0	7	10	45,5	47,3
0	2	7	71,7	72,0	0	4	14	5,6	7,4	0	7	11	3,0	3,2
0	2	8	69,2	69,2	0	4	15	12,2	13,0	0	7	12	44,0	42,0
0	2	9	9,6	11,5	0	5	1	41,4	35,3	0	8	0	10,7	11,3
0	2	10	33,9	31,7	0	5	2	77,0	71,6	0	8	1	72,1	72,1
0	2	11	42,6	40,7	0	5	3	77,7	75,0	0	8	2	9,4	9,1
0	2	12	75,8	71,6	0	5	4	2,8	1,7	0	8	3	66,4	65,1
0	2	13	18,8	16,2	0	5	5	13,3	11,2	0	8	4	7,5	7,7
0	2	14	19,2	17,9	0	5	6	54,7	54,4	0	8	5	16,6	16,2
0	2	15	14,4	14,9	0	5	7	71,9	63,2	0	8	6	3,0	2,9

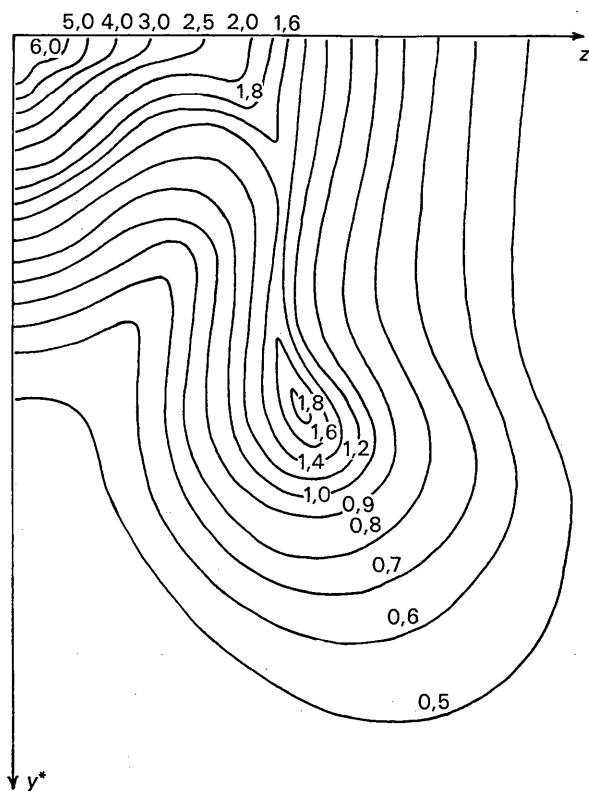


Fig. 1. Courbes d'égal absorption dans la strate 0 [réflexions  $(0kl)$  du réseau réciproque]. (Les valeurs numériques indiquées sont celles du coefficient  $\omega$ ).



Tableau 2. Coordonnées des atomes dans la maille

	x	y	z
Br	0,750	-0,032	0,129 <sub>5</sub>
Cu	0,270	0,102	0,055 <sub>4</sub>
N	0,280	0,325 <sub>7</sub>	0,086 <sub>8</sub>
C	0,268	0,454	0,111
C(CH <sub>3</sub> )	0,251	0,616 <sub>4</sub>	0,140 <sub>2</sub>

## Description de la structure

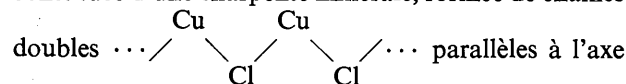
La Fig. 2 montre les positions relatives des atomes de cuivre et de chlore, et les positions des atomes d'azote. Les Figs. 3 et 4 représentent les projections de la structure sur les plans (100) et (001) respectivement; les distances interatomiques et les angles des liaisons sont consignés dans le Tableau 3. La précision de ces résultats est de 0,5 % environ.

Tableau 3. Longueurs et angles des principales liaisons

Longueurs des liaisons			
Cu(1)-Br(0)	2,59 Å	Cu-N	2,00 Å
Cu(1)-Br(1)	2,50	N-C	1,15 <sub>8</sub>
Cu(1)-Br(2)	2,46	C-CH <sub>3</sub>	1,46
Br(1)-Br(0)	3,99 <sub>5</sub>	Br'-CH <sub>3</sub> *	3,85
Cu(1)-Cu(0)	3,05	Br''-CH <sub>3</sub> *	3,70

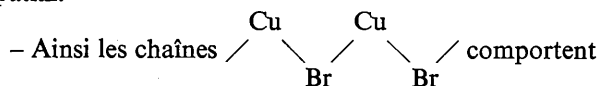
Angles des liaisons			
Br(0)-Cu(1)-Br(1)	103,3°	Br(1)-Cu(1)-N(1)	116,2°
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	107,1	Br(2)-Cu(1)-N(1)	113,2
Br(2)-Cu(1)-Br(0)	106,3	Cu-N-C	173,4
Br(0)-Cu(1)-N(1)	110,0	N-C-CH <sub>3</sub>	179

La structure de  $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , précédemment déterminée, peut être considérée schématiquement comme constituée d'une charpente minérale, formée de chaînes



a du cristal, chaque atome de cuivre d'une chaîne étant lié également à un atome de chlore de l'autre chaîne. Sur chaque atome de cuivre est greffée une molécule d'acétonitrile, par une liaison cuivre-azote. La cohésion du cristal est assurée pas des forces de van der Waals, s'exerçant principalement entre atomes de chlore et groupements méthyle.

Ce schéma d'ensemble se retrouve dans ses grandes lignes dans la structure de  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , mais il subit quelques modifications liées au changement de groupe spatial.



des 'maillons' Cu-Br consécutifs de longueurs inégales: 2,46 Å et 2,59 Å (respectivement Cu(1)Br(2) et Cu(1)Br(0) sur la Fig. 2), alors que, dans le composé chloré, les maillons étaient de longueur constante, 2,42 Å.

Des 2 valeurs obtenues pour cette distance Cu-Br, la plus petite est rigoureusement égale à celle que l'on observe, entre atomes de brome et de cuivre, dans la structure de  $\text{CuBr}$  pur ( $F\bar{4}3m - a = 5,6905$  Å); c'est

encore celle que l'on obtient en faisant la somme des rayons 'tétraédriques' du cuivre et du brome, respectivement 1,35 et 1,11 Å (Pauling, 1960).

Entre deux chaînes voisines, les liaisons Cu-Br, appelées liaison en 'ponts' (par exemple sur la Fig. 1, Cu(1), Br(1) sont de longueur intermédiaire aux précédentes; on a trouvé 2,50 Å.

Les angles entre ces liaisons sont voisins de ceux que l'on observe dans  $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ : 106,3° contre 107,1° pour l'angle de deux 'maillons' consécutifs (par exemple Br(0)-Cu(1)-Br(2), 103,3° et 107,1° pour les angles 'maillons-pont' (par exemple Br(0)-Cu(1)-Br(1) et Br(1)-Cu(1)-Br(2), contre 101,2° dans le composé chloré. Remarquons à ce propos que dans la structure tétraédrique de  $\text{CuBr}$ , l'angle des liaisons brome-cuivre vaut 109,5°.

Dans les chaînes  $\begin{array}{c} \text{Cu} \quad \text{Cu} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ , les atomes de brome ou de cuivre sont distants de  $a = 4,045$  Å [Br(0)-Br(2) ou Cu(0)-Cu(2) sur la Fig. 2].

Entre deux chaînes associées, la distance des deux atomes de brome les plus proches l'un de l'autre [Br(1)

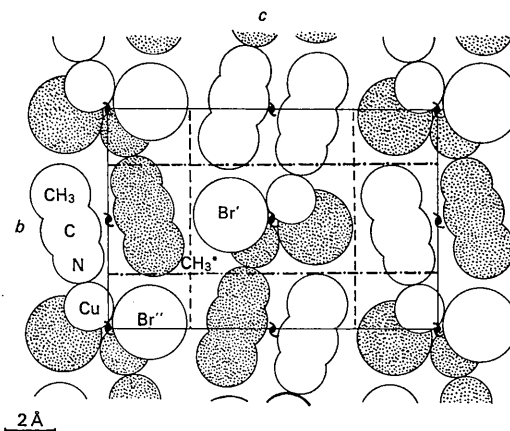


Fig. 3. Projection de la structure le plan (100). (Les cotes des atomes blancs et celles des atomes pointillés de même nature diffèrent de  $a/2$ ).

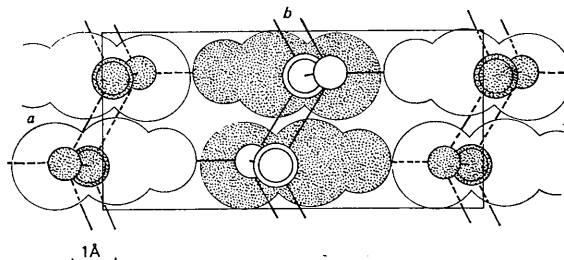


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan (001). (Les atomes de cuivre sont représentés par un petit cercle, ceux de brome par un double cercle; les rayons choisis ont été volontairement réduits. Les atomes ou molécules pointillés sont placés derrière ceux laissés en blanc. On a représenté les liaisons fortes du cristal.)

et Br(0) ou Br(2), par exemple] est égale à 3,995 Å, tandis que pour le cuivre, on trouve 3,05 Å [Cu(1) et Cu(0) ou Cu(2)]. Il est intéressant de remarquer que les distances séparant deux atomes de brome sont voisines. La moyenne des deux résultats obtenus,  $(4,045 + 3,995)/2$ , est égale à 4,02 Å, valeur très proche de celle observée dans CuBr tétraédrique, qui est  $a/\sqrt{2} = 4,024$  Å. Pour le cuivre, au contraire, les distances sont très inégales, probablement par suite de l'influence de la liaison cuivre-azote dont nous parlerons plus loin.

On peut encore noter que deux atomes de cuivre et deux atomes de brome voisins [par exemple Cu(1)-Br(1)-Cu(2)-Br(2)] ne sont pas rigoureusement dans un même plan, comme cela avait lieu dans la structure de CuCl·CH<sub>3</sub>CN. Mais l'écart d'un atome par rapport au plan des trois autres est très faible (inférieur ou égal à 0,03 Å).

— Les molécules d'acétonitrile sont greffées à ces chaînes minérales par des liaisons cuivre-azote, chaque atome d'azote étant lié à un atome de cuivre. La longueur observée pour cette liaison,  $1,99 \pm 0,02$  Å, est en très bon accord avec des résultats antérieurs.

Rappelons que dans CuCl·CH<sub>3</sub>CN, nous avons obtenu pour cette liaison  $2,00 \pm 0,02$  Å. Brown & Dunitz (1960), étudiant la structure du complexe de CuCl avec l'azométhane CH<sub>3</sub>-N=N-CH<sub>3</sub>, ont observé une liaison cuivre-azote de  $1,99 \pm 0,02$  Å. Des valeurs très voisines ont été obtenues par Cromer (1957), Cromer & Larson (1962) et Cromer, Larson & Roof (1965, 1966) [1,98 Å dans CuCN.NH<sub>3</sub>, 1,95 Å dans CuCN.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 2,05 Å dans KCu(CN)<sub>2</sub>, 1,96, 1,97, et 2,02 Å dans KCu<sub>2</sub>CN<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O] et par Kinoshita, Matsubara, Higuchi & Saito (1959), et Kinoshita, Matsubara & Saito (1959), qui ont obtenu 1,96, 1,98 et 2,02 Å en étudiant les complexes de NO<sub>3</sub>Cu avec le succinonitrile, le glutaronitrile et l'adiponitrile.

On constate que, comme dans la plupart des composés cités ci-dessus, l'entourage des atomes de cuivre est tétraédrique. Les sommets du tétraèdre sont occupés par 3 atomes de brome et un atome d'azote [Br(0), Br(1), Br(2), N(1) sur la Fig. 2]. Les angles des liaisons, dans cet assemblage, sont comparables à ceux observés dans le composé chloré, dont les valeurs correspondantes figurent entre parenthèses.

$$\begin{aligned} \text{Br}(0)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1) &= 110^\circ && (113,2^\circ) \\ \text{Br}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1) &= 116,2 && (119,4) \\ \text{Br}(2)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1) &= 111,3 && (113,2) \end{aligned}$$

Il faut rapprocher les angles, déjà cités

$$\begin{aligned} \text{Br}(0)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(1) &= 103,3^\circ && (107,1^\circ) \\ \text{Br}(1)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(2) &= 107,1 && (101,2) \\ \text{Br}(2)\text{-Cu}(1)\text{-Br}(0) &= 106,3 && (101,2) \end{aligned}$$

La moyenne de ces 6 valeurs est égale à 109°.

La molécule d'acétonitrile n'est pas tout à fait dans le prolongement de la liaison cuivre-azote: on observe en effet un angle Cu(1)-N(1)-C(1) de 173,4°. Mais elle est linéaire, l'angle N-C-CH<sub>3</sub> étant de 179°; ces valeurs sont d'ailleurs tout à fait comparables à celles obser-

vées pour CuCl·CH<sub>3</sub>CN, qui sont respectivement de 172,8 et 180,0°.

Dans la molécule d'acétonitrile, les liaisons ont la longueur habituelle: on trouve 1,158 Å pour la triple liaison -C≡N; la longueur de la liaison C-CH<sub>3</sub>, 1,46 Å, est normale compte-tenu de la présence, au voisinage, d'une triple liaison.

— On peut remarquer, sur la projection d'ensemble de la structure sur le plan (100) (Fig. 3), que les groupements méthyle sont assez proches des atomes de brome situés à des cotes différant de  $|a|/2$ . Ceci suggère l'existence possible de liaisons de van der Waals, et le calcul des distances correspondantes le confirme. Ainsi, la distance du groupement CH<sub>3</sub> doté d'un astérisque \* sur la Fig. 3 (qui se trouve pratiquement à la cote  $\frac{1}{4}$ ) aux atomes de brome notés Br' (situés aux cotes  $-\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ ) est de 3,85 Å; celle du même groupement méthyle aux atomes de brome notés Br'' (également situés aux cotes  $-\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ ) est de 3,70 Å. Or les rayons de van der Waals moyens de CH<sub>3</sub> et du brome sont respectivement 2,00 et 1,85, soit un total de 3,85 Å. Ces liaisons contribuent à la cohésion du cristal dans les directions **b** et **c**.

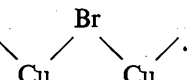
Nous avons calculé, à partir des rayons de van der Waals proposés par Bondi (1964), le coefficient d'empilement de Kitaigorodski, dont la valeur est généralement comprise entre 0,6 et 0,8 pour les cristaux contenant des molécules organiques; la valeur obtenue pour le volume occupé par un groupement CuBr·CH<sub>3</sub>CN est 75 Å<sup>3</sup>. Comme il y a 4 unités formulaires par maille, le volume occupé dans une maille est 300 Å<sup>3</sup> ce qui conduit à un coefficient d'empilement de  $300/461 = 0,65$ .

### Conclusion

La structure de CuBr·CH<sub>3</sub>CN rappelle les traits caractéristiques de celle de CuCl·CH<sub>3</sub>CN: charpente minérale constituée de doubles chaînes; molécules d'acétonitrile linéaires, liées aux chaînes minérales par des liaisons cuivre-azote; cohésion cristalline assurée par les chaînes, d'une part, et par des liaisons de van der Waals entre halogènes et groupements méthyle, d'autre part. Mais, en passant du composé chloré au composé bromé, nous constatons que l'arrangement structural diminue en symétrie; ceci s'accompagne de l'allongement de certaines liaisons Cu-Br, au détriment de la stabilité; on peut relier cette constatation au fait que la croissance rapide des cristaux de CuBr·CH<sub>3</sub>CN fournit des tablettes contenant les axes **a** et **b**, alors que, dans les mêmes conditions, CuCl·CH<sub>3</sub>CN cristallise en aiguilles dont la direction d'allongement, **a**, coïncide avec l'axe des chaînes doubles CuCl; une autre conséquence est sans doute la stabilité thermique moindre de CuBr·CH<sub>3</sub>CN, qui se manifeste lors de l'étude des composés à la thermobalance, signalée au début de cet article.

Cet arrangement de symétrie moindre résulte de l'augmentation d'encombrement du brome par rapport au chlore. En supposant que le composé bromé ait la même structure que le composé chloré, et en re-

spectant la longueur des liaisons fortes, les paramètres  $b$  et  $c$  devraient augmenter,  $b$  devenant 9,1 Å et  $c$  13,3 Å. (La variation de  $a$  serait négligeable, car la longueur de ce paramètre est commandée par l'assemblage minéral

...  d'une part, et l'empilement des groupements  $-\text{CH}_3$  d'autre part). Dans ces conditions, le volume de la maille devenant 485 Å<sup>3</sup>, le coefficient de compacité tombe à 0,62. Ce résultat est à la limite des valeurs admises, et il apparaît que la structure tend à s'organiser selon un empilement présentant le maximum de compacité, au détriment de la régularité des longueurs de liaison; un équilibre s'établit entre ces deux tendances divergentes, conduisant à la structure observée dans  $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

#### Références

BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441.

- BROWN, I. D. & DUNITZ, J. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 28.  
 CROMER, D. T. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**, 1388.  
 CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 397.  
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. JR (1965). *Acta Cryst.* **19**, 192.  
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 279.  
*Inorganic Syntheses* (1946). Vol. II. New York: McGraw Hill.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 741, 1216.  
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I., HIGUCHI, T. & SAITO, Y. (1959). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1221.  
 MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M. T. (1969). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **92**, 118.  
 MORGAN, H. (1923). *J. Chem. Soc.* **123**, 2901.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 2424

### Structure Cristalline et Moléculaire de l' $\alpha$ -Cyano-cinnamitrile

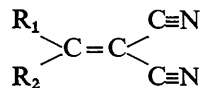
PAR PATRICK AUVRAY ET FRANÇOISE GENET

Laboratoire de Cristallographie et de Cristallogenèse du C.N.E.T. - C.N.R.S., Route de Trégastel, 22-Lannion, France

(Reçu le 30 octobre 1969, revu le 12 mars 1971)

$\alpha$ -Cyanocinnamitrile crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four molecules in a unit cell of dimensions  $a=9,38$ ,  $b=4,01$ ,  $c=22,14$  Å and  $\beta=93,5^\circ$ . The crystal structure has been determined by the symbolic addition procedure and refined by the least-squares method. The final  $R$  value is 0.078 for the 1526 observed reflexions. The molecule is characterized by two planar groups: the phenyl group and the dicyanoethylene group. The dihedral angle between these two planes is  $11,5^\circ$ . Bond lengths and bond angles show that the molecular structure is less resonant than expected.

Dans le cadre d'une étude générale des dinitriles éthyléniques de formule



entreprise par le groupe de Recherches de Physico-chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Rennes, nous avons déterminé par diffraction des rayons X la structure de l' $\alpha$ -cyano-cinnamitrile ( $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$ ), principalement pour vérifier, s'il y avait résonance entre le noyau aromatique, la double liaison éthylénique, et les groupements nitriles.

L' $\alpha$ -cyano-cinnamitrile a été préparé au Laboratoire de Chimie Organique de M. R. Carrié, à la Faculté des Sciences de Rennes, par condensation du malonitrile  $\text{CH}_2(\text{C}\equiv\text{N})_2$  sur le benzaldéhyde  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  suivant la méthode de Brandon & Gardner (1957). Le produit obtenu a recristallisé dans une solution d'alcool éthy-

lique. Son point de fusion se situe au voisinage de  $85^\circ\text{C}$ .

Les cristaux se présentent sous la forme de minces aiguilles incolores, allongées suivant l'axe  $b$ . Les paramètres de la maille cristalline et le groupe de symétrie ont été déterminés à partir de mesures faites sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, réalisés avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. La densité du cristal a été mesurée par flottation dans des solutions de nitrate d'argent (Messenger, 1966). Les résultats de l'étude cristallographique sont les suivants:

#### Système monoclinique

$$\begin{aligned} a &= 9,38 \pm 0,03; \quad b = 4,01 \pm 0,02, \quad c = 22,14 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 93,5 \pm 0,5^\circ \\ d_{\text{mes}} &= 1,23 \text{ g/cc}, \quad d_{\text{calc}} = 1,23 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3} \\ V &= 833 \pm 8 \text{ \AA}^3, \quad Z = 4 \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques sont: sur  $h0l$ ,  $l=2n+1$  et sur  $0k0$ ,  $k=2n+1$ , ce qui correspond au groupe spatial  $P2_1/c$ .