

Forme II du Complexe Dinitratobis(antipyrine)cuivre(II)

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022-Poitiers, France

ET JEAN-PAUL MORNON, JEAN DELETTRE ET GENEVIÈVE LEPICARD

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université de Paris VI,
Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230-Paris Cedex 05, France

(Reçu le 10 avril 1974, accepté le 14 mai 1974)

Abstract. $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{ON}_2\text{H}_{12})_2(\text{NO}_3)_2$, monoclinic $P2_1/c$, $a=13.05 \pm 0.02$, $b=17.50 \pm 0.03$, $c=15.82 \pm 0.03$ Å, $\beta=136.0 \pm 0.5^\circ$, $D_c=1.492 \pm 0.002$, $D_m=1.49 \pm 0.02$, $Z=4$, $|F(000)|=1164$, $M=564$, $\mu=12.2 \text{ cm}^{-1}$ (Cu $K\alpha$). Refinement by least-squares methods led to $R=0.111$ for 3523 unweighted reflexions. The environment of the copper atom is the same in both forms of this complex, but here the two antipyrine molecules are enantiomorphous. The pyrazolone and benzene planes are almost perpendicular in each antipyrine molecule.

Introduction. L'antipyrine ou phényl-1 diméthyl-2,3 pyrazolone-5, se complexe facilement avec le nitrate de cuivre. Des recristallisations dans l'alcool amylique ont permis d'obtenir deux formes cristallines, l'une triclinique qui a été étudiée (Brassy, Renaud, Delettré & Mornon, 1974), l'autre monoclinique, qui fait l'objet du présent travail. Les cristaux se présentent sous forme de petites plaquettes vert-forcé, allongées selon b . L'enregistrement des taches de réflexion a été effectué, par la méthode des films multiples, sur chambre de Weissenberg, en faisant tourner le cristal autour de b . Les mesures, réalisées soit au densito-

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

Déviations standard entre parenthèses. Chaque quantité $\times 10^4$ sauf les coefficients B des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés.

	x	y	z	B
Cu	-22 (1)	3699 (1)	2603 (1)	
O(1)	-1580 (7)	3062 (4)	1295 (5)	
O(2)	-731 (8)	4543 (4)	1503 (6)	
O(3)	565 (7)	2951 (5)	3825 (5)	
O(4)	1744 (8)	4306 (5)	3959 (6)	
O(5)	-853 (10)	3738 (6)	3601 (8)	
O(6)	-44 (10)	2756 (6)	4764 (8)	
O(7)	2474 (10)	3418 (6)	3514 (9)	
O(8)	4044 (9)	4230 (8)	4992 (8)	
N(1)	-1760 (8)	1332 (5)	183 (7)	
N(2)	-2388 (8)	1983 (5)	138 (6)	
N(3)	-2466 (9)	4767 (5)	-1419 (7)	
N(4)	-2182 (9)	4954 (5)	-407 (7)	
N(5)	-150 (10)	3155 (5)	4059 (7)	
N(6)	2795 (10)	3968 (7)	4170 (8)	
C(1)	-1296 (10)	2414 (6)	1179 (7)	
C(2)	15 (10)	1994 (6)	1937 (8)	
C(3)	-339 (11)	1303 (7)	1261 (9)	
C(4)	-3704 (9)	2327 (6)	-961 (7)	
C(5)	-4974 (11)	2278 (8)	-1243 (9)	
C(6)	-6237 (12)	2619 (10)	-2289 (11)	
C(7)	-6192 (14)	3036 (10)	-3030 (11)	
C(8)	-4912 (14)	3024 (9)	-2754 (10)	
C(9)	-3631 (12)	2674 (8)	-1680 (9)	
C(10)	-1122 (11)	4480 (6)	508 (8)	
C(11)	-629 (12)	4029 (6)	120 (9)	
C(12)	-1502 (12)	4236 (7)	-1085 (9)	
C(13)	-3207 (11)	5378 (6)	-510 (8)	
C(14)	-2870 (15)	6140 (9)	-106 (12)	
C(15)	-3914 (15)	6578 (9)	-218 (12)	
C(16)	-5193 (15)	6244 (11)	-753 (11)	
C(17)	-5512 (15)	5457 (11)	-1151 (12)	
C(18)	-4481 (12)	5015 (8)	-1024 (10)	
C(19)	-2680 (13)	755 (8)	-774 (10)	
C(20)	635 (13)	632 (7)	1597 (12)	
C(21)	-3293 (14)	5319 (10)	-2456 (10)	
C(22)	-1430 (15)	3893 (8)	-1917 (11)	
H(1)	615	2210	2730	3,0
H(2)	-5018	2007	-704	5,2
H(3)	-7178	2636	-2504	8,0
H(4)	-7095	3328	-3815	8,2
H(5)	-4860	3298	-3296	6,5
H(6)	-2648	2668	-1468	5,7
H(7)	130	3680	406	5,3
H(8)	-1952	6415	245	6,6
H(9)	-3632	7164	98	6,6
H(10)	-5918	6580	-840	7,5
H(11)	-6486	5214	-1530	7,9
H(12)	-4729	4436	-1344	6,1

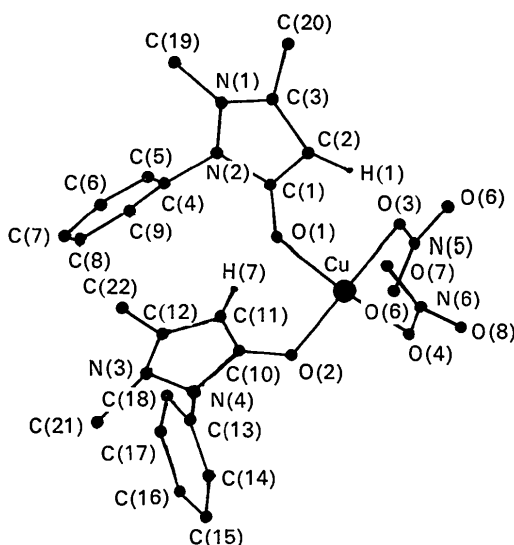


Fig. 1. Projection de la molécule.

Tableau 1 (*suite*)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	101 (1)	25 (0)	45 (1)	11 (1)	39 (1)	2 (1)
O(1)	86 (9)	34 (8)	52 (4)	9 (5)	25 (6)	-1 (2)
O(2)	201 (16)	30 (4)	60 (6)	18 (9)	68 (12)	11 (9)
O(3)	137 (11)	46 (5)	63 (6)	9 (4)	67 (12)	4 (5)
O(4)	121 (10)	43 (5)	79 (9)	4 (2)	51 (10)	-7 (5)
O(5)	230 (22)	58 (6)	159 (17)	39 (10)	155 (26)	15 (5)
O(6)	236 (23)	62 (7)	144 (16)	-17 (6)	146 (22)	4 (8)
O(7)	216 (19)	51 (4)	170 (18)	-2 (4)	153 (25)	-7 (5)
O(8)	113 (10)	122 (14)	105 (13)	-30 (12)	47 (9)	7 (5)
N(1)	122 (11)	13 (1)	100 (12)	-4 (8)	71 (11)	-6 (5)
N(2)	100 (9)	32 (3)	58 (6)	-3 (7)	45 (8)	0 (4)
N(3)	120 (10)	43 (4)	66 (7)	8 (10)	61 (11)	8 (8)
N(4)	142 (13)	33 (3)	59 (6)	15 (20)	59 (11)	8 (8)
N(5)	154 (14)	35 (3)	81 (8)	-5 (4)	85 (14)	-5 (6)
N(6)	125 (11)	57 (6)	84 (9)	-7 (6)	63 (11)	21 (10)
C(1)	99 (10)	18 (1)	53 (5)	-9 (7)	40 (7)	-9 (5)
C(2)	127 (12)	20 (3)	78 (8)	7 (6)	75 (11)	3 (4)
C(3)	148 (13)	27 (3)	95 (10)	9 (8)	89 (15)	9 (6)
C(4)	78 (7)	37 (4)	53 (5)	-2 (4)	36 (10)	-4 (8)
C(5)	111 (10)	66 (7)	80 (9)	-7 (13)	66 (10)	-4 (8)
C(6)	85 (8)	95 (11)	93 (10)	-5 (7)	47 (10)	-16 (10)
C(7)	142 (15)	81 (9)	73 (8)	-21 (20)	30 (9)	-14 (9)
C(8)	151 (16)	70 (8)	84 (8)	4 (3)	56 (10)	25 (11)
C(9)	125 (13)	52 (4)	73 (8)	2 (6)	50 (9)	17 (15)
C(10)	170 (16)	16 (2)	56 (6)	8 (5)	59 (8)	3 (4)
C(11)	140 (13)	23 (3)	93 (10)	0 (2)	70 (6)	9 (6)
C(12)	156 (14)	38 (4)	86 (9)	-29 (15)	84 (22)	-12 (5)
C(13)	134 (12)	31 (3)	50 (5)	9 (6)	53 (8)	6 (6)
C(14)	170 (17)	50 (6)	119 (13)	-7 (5)	66 (9)	1 (4)
C(15)	170 (17)	57 (7)	130 (15)	43 (22)	89 (10)	-3 (7)
C(16)	195 (20)	82 (9)	95 (10)	33 (17)	89 (10)	13 (5)
C(17)	181 (19)	83 (9)	126 (14)	-14 (12)	112 (15)	-4 (8)
C(18)	135 (14)	68 (7)	88 (11)	-18 (11)	78 (9)	-8 (8)
C(19)	169 (17)	40 (3)	95 (10)	-27 (16)	69 (10)	-30 (13)
C(20)	163 (17)	38 (4)	145 (18)	24 (15)	111 (15)	-2 (6)
C(21)	184 (19)	78 (9)	79 (10)	17 (12)	78 (13)	9 (6)
C(22)	257 (27)	45 (5)	135 (15)	-18 (9)	164 (28)	-14 (9)

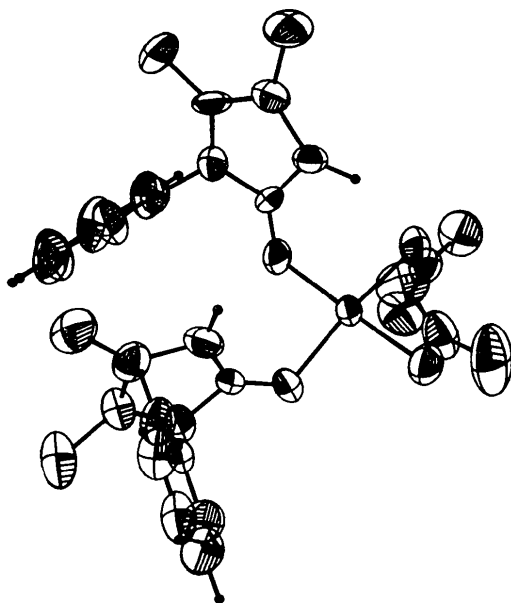


Fig. 2. Représentation de la molécule, ellipsoïdes thermiques à 50 % de probabilité.

Tableau 2. Principales distances interatomiques en Å

Cu—O(1)	1,897 (14)	C(1)—O(1)	1,247 (23)
Cu—O(2)	1,936 (16)	C(1)—C(2)	1,397 (28)
Cu—O(3)	1,976 (15)	C(2)—C(3)	1,453 (31)
Cu—O(4)	1,981 (16)	C(3)—N(1)	1,341 (29)
Cu—O(5)	2,478 (21)	N(1)—N(2)	1,375 (24)
Cu—O(7)	2,484 (21)	N(2)—C(1)	1,391 (25)
N(5)—O(3)	1,277 (24)	C(10)—O(2)	1,261 (27)
N(5)—O(5)	1,206 (28)	C(10)—C(11)	1,409 (32)
N(5)—O(6)	1,236 (28)	C(11)—C(12)	1,391 (34)
N(6)—O(4)	1,296 (26)	C(12)—N(3)	1,330 (30)
N(6)—O(7)	1,247 (30)	N(3)—N(4)	1,398 (25)
N(6)—O(8)	1,228 (30)	N(4)—C(10)	1,347 (28)
O(7)—H(1)	2,750		

mètre, soit par comparaison avec une échelle étalon-
née, ont porté sur 4020 réflexions. L'absorption du
cristal a été considérée comme négligeable. Après
correction de Lorentz-polarisation, les modules des
facteurs de structure normalisés $|E_h|$ ont été calculés.
La position de l'atome de cuivre a été déduite à partir
de sections de fonction de Patterson. Une série de
Fourier, effectuée avec les facteurs de structure nor-
malisés dont les signes ont été déterminés par le pro-

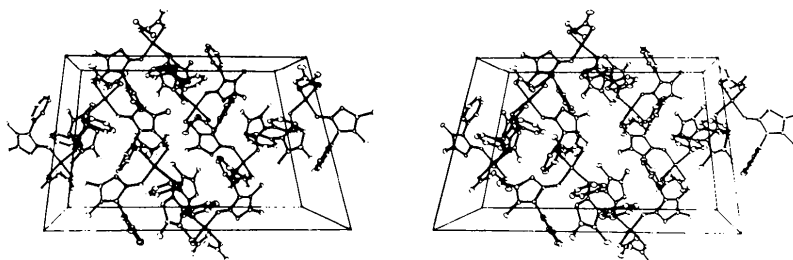
Fig. 3. Vue stéréoscopique de la structure selon l'axe *b*.

Tableau 3. Principaux angles en degrés

O(1)—Cu—O(2)	91,3 (1,0)	O(1)—C(1)—C(2)	131,5 (4,3)
O(1)—Cu—O(3)	92,0 (1,0)	C(2)—C(1)—N(2)	107,9 (3,2)
O(1)—Cu—O(4)	173,7 (2,0)	N(2)—C(1)—O(1)	120,6 (3,7)
O(2)—Cu—O(3)	169,3 (2,0)	C(1)—C(2)—C(3)	105,2 (3,3)
O(2)—Cu—O(4)	89,7 (1,1)	C(2)—C(3)—N(1)	108,7 (3,7)
O(3)—Cu—O(4)	88,1 (1,0)	C(3)—N(1)—N(2)	108,9 (3,3)
Cu—O(1)—C(1)	119,7 (2,7)	N(1)—N(2)—C(1)	108,9 (3,0)
Cu—O(2)—C(10)	123,9 (3,2)	O(2)—C(10)—C(11)	133,7 (4,9)
O(5)—N(5)—O(6)	124,2 (4,6)	C(11)—C(10)—N(4)	108,3 (3,6)
O(6)—N(5)—O(3)	118,3 (4,0)	N(4)—C(10)—O(2)	117,9 (4,0)
O(3)—N(5)—O(5)	117,5 (4,0)	C(10)—C(11)—C(12)	105,8 (3,8)
O(7)—N(6)—O(8)	124,3 (4,9)	C(11)—C(12)—N(3)	109,4 (4,0)
O(8)—N(6)—O(4)	117,0 (4,2)	C(12)—N(3)—N(4)	108,3 (3,4)
O(4)—N(6)—O(7)	118,7 (4,2)	N(3)—N(4)—C(10)	107,9 (3,2)

gramme *CUI* (programme local d'utilisation de la méthode de l'atome lourd pondérée), a révélé la position de tous les atomes non hydrogène. Un facteur $R=0,111$, non pondéré, a été obtenu après affinements effectués avec le programme *AFFINE* (version locale du programme de Busing & Levy) sur IBM 370/165, en utilisant 3523 intensités non nulles, et en tenant compte de la dispersion anormale de l'atome de cuivre. Une série différence a montré la position des atomes d'hydrogène liés aux cycles pyrazoliques, ceux liés aux cycles benzéniques ont été placés à leur position théorique. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes. Les Tableaux 2 et 3 contiennent les distances et les angles interatomiques importants.*

Discussion. Les Figs. 1 et 2 représentent la molécule du complexe, la Fig. 3 montre en vue stéréoscopique (*ORTEP*, Johnson, 1965) les molécules dans la maille.

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30491: 22pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

L'environnement autour de l'atome de cuivre est identique à celui décrit pour la forme I, triclinique, mais la molécule a perdu sa pseudo-symétrie. L'atome de cuivre est au centre d'un tétraèdre très aplati (presqu'un carré), dont les sommets sont quatre atomes d'oxygène appartenant d'une part à deux molécules d'antipyrine [les atomes O(1) et O(2)] et d'autre part à deux groupes nitrato [les atomes O(3) et O(4)]. La configuration octaédrique déformée est complétée par deux atomes d'oxygène O(5) et O(7) appartenant eux aussi aux deux groupes nitrato, mais à une distance un peu supérieure de l'atome métallique. Les groupes NO_3^- ainsi que les deux molécules d'antipyrine, sont placés en position *cis* par rapport au tétraèdre aplati assimilable à un plan. Celui-ci, ainsi que les plans des groupes NO_3^- , sont perpendiculaires entre eux. Les deux molécules d'antipyrine sont énantiomorphes l'une de l'autre. Dans chacune d'elle, les plans des cycles pyrazolique et benzénique sont presque perpendiculaires (les angles de 87° pour l'une, 82° pour l'autre). Les plans des hexagones sont presque perpendiculaires entre eux, l'un des cycles se projetant selon une diagonale de l'autre. La perte de pseudo-symétrie perturbe les liaisons à caractère hydrogène; la liaison O(7)—H(1), seule, subsiste. Les molécules sont assemblées entre-elles par contacts de van der Waals. Les longueurs des liaisons des molécules d'antipyrine dans les formes cristallines I et II sont relativement proches l'une de l'autre, cependant la liaison C(2)—C(3) de la forme II se distingue nettement et est à la limite d'être significativement différente des liaisons homologues. Les deux formes I et II du complexe dinitratobis(antipyrine)cuivre(II) correspondent aux structures cristallines de deux isomères.

Références

- BRASSY, C., RENAUD, A., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2246–2248.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794 (rev.), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.