

Etude Comparée des Structures Cristallines de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

PAR MICHEL MASSAUX

Laboratoire de Physique des Matériaux, U.E.R. Sciences, Université de Clermont-Ferrand, Les Cézeaux,
B.P. 45, 63170 Aubière, France

ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

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

(Reçu le 18 décembre 1975, accepté le 20 janvier 1976)

Comparison of the crystalline structures of the compounds $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) shows the following main features: nitrile coordination by a Cu-N bond; the existence of double-stranded infinite chains $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_n$, the geometry of which is nearly independent of the nature of the ligand; deformation of the ligand only on the nitrile group; cohesion of the crystal by van der Waals bonds nearly perpendicular to the mineral chains.

Introduction

Nous avons décrit, dans de précédents mémoires, les structures des composés $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969), $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1971), $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ (Massaux & Le Bihan, 1976). Nous nous proposons, dans cet article, de comparer ces structures entre elles, et de rapprocher certaines de leurs caractéristiques communes de résultats obtenus par d'autres auteurs qui ont étudié des composés voisins. En outre, nous insisterons sur les déformations que peuvent subir les molécules organiques lorsqu'elles sont engagées dans ces composés, et nous tenterons de relier la stabilité thermique de ceux-ci à la force de leurs liaisons et à leur compacité.

Rappel des propriétés physiques et des caractéristiques structurales de ces composés

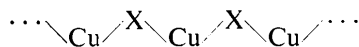
Les quatre composés étudiés sont obtenus par évaporation, à l'abri de l'oxygène et de l'humidité, d'une solution de CuX dans le nitrile pur. On obtient des aiguilles incolores pour les composés $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, et des tablettes allongées dans le cas de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. La stabilité thermique de ces composés a été estimée en déterminant à la thermobalance la température de décomposition en atmosphère d'azote saturé en nitrile, à la pression normale. Par ordre de stabilité décroissante, on trouve $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (180°C), puis $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (170°C), $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (70°C) et enfin $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (55°C).

L'étude cristallographique montre toujours que la direction d'allongement des cristaux correspond à un axe cristallographique de petit paramètre, que nous avons appelé **a**. Ce paramètre vaut environ 3,9 Å dans les composés chlorés et 4,0 Å dans les composés bromés.

Les groupes spatiaux sont variés. Dans $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, de symétrie orthorhombique, les extinctions observées sont compatibles avec les groupes $P2_1nb$ et $Pmnb$. L'étude de la structure conduit à attribuer le groupe centrosymétrique au composé chloré, tandis que le composé bromé appartient au groupe non-centrosymétrique $P2_1nb$.

Dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, les extinctions conduisent à un groupe spatial unique, $P2_1/n$.

Nous résumons, dans le Tableau 1, les données cristallographiques concernant ces quatre composés. L'analyse structurale de tous ces composés met en évidence une charpente minérale portant des ramifications de nature organique. L'assemblage minéral est formé par juxtaposition de deux chaînes du type:



parallèles à l'axe **a** du cristal et associées entre elles de sorte que chaque atome de cuivre de l'une soit lié à un atome d'halogène de l'autre. Cet assemblage rigide, s'étendant indéfiniment dans l'espace, porte le ligand organique: sur chaque atome de cuivre est greffée une molécule de nitrile, par l'intermédiaire d'une liaison cuivre-azote.

Nous allons comparer et discuter successivement les caractéristiques de la charpente minérale, de la molécule organique qui lui est liée, de la liaison cuivre-azote dont d'importance structurale est essentielle, de l'entourage du cuivre et de l'halogène, et enfin des liaisons de van der Waals qui sont en partie responsables de la compacité de ces structures.

L'assemblage minéral

Ce mode d'assemblage avait déjà été signalé par Brown & Dunitz (1960) lors de l'étude du composé d'addition de CuCl avec l'azométhane $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$; nous

l'avons retrouvé dans $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; dans tous ces composés apparaît une liaison cuivre-azote. On le rencontre aussi dans le complexe $\text{CuI} \cdot 3$ -méthylrhodanine, décrit par Moers, Bosman & Beurkens (1972) et où se manifeste une liaison cuivre-soufre.

Brown & Dunitz (1960) ont fait remarquer que la structure de CuX ($F\bar{4}3m$, type blende) peut être décrite à partir de chaînes *simples* infinies

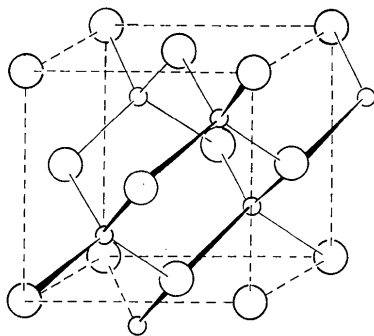
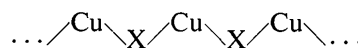


Fig. 1. Chaînes simples infinies $\dots \text{Cu}-\text{X}-\text{Cu}-\text{X}-\text{Cu}-\text{X}-\dots$ dans CuX tétraédrique ($F\bar{4}3m$).



alignées suivant [110] (Fig. 1).

Entre deux chaînes voisines, on observe des liaisons entre les atomes d'une espèce sur l'une des chaînes et les atomes de l'autre espèce sur l'autre chaîne; chaque atome ayant une coordination tétraédrique, une chaîne infinie se trouve liée à quatre autres qui lui sont parallèles.

Les mêmes auteurs ont montré, à propos de l'étude structurale du complexe $\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$, que l'on retrouvait de telles chaînes infinies, mais cette fois associées par paires, avec des liaisons mutuelles affectant les atomes de chaque espèce sur chaque chaîne, ce qui représente par rapport à CuX tétraédrique un nombre double de liaisons entre chaînes. Toujours selon ces auteurs, il est commode de distinguer des 'maillons' (liaisons $\text{Cu}-\text{X}$ à l'intérieur d'une même chaîne) et des 'ponts' (liaisons $\text{Cu}-\text{X}$ entre deux chaînes voisines).

Une longueur a Å de la chaîne représente deux maillons. Ils sont égaux dans $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, mais diffèrent dans les autres cas, par suite de la symétrie propre de la chaîne. En effet, dans $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, cette symétrie est un axe 2_1 portant une succession de centres d'inversion $\bar{1}$ distants de $a/2$, tandis que dans $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, non-centrosymétrique, il ne subsiste que l'axe hélicoïdal, et

Tableau 1. Données physiques et cristallographiques des composés $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

	$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
Groupe spatial	$Pmnb$	$P2_1/n$	$P2_1nb$	$P2_1/n$
a (Å)	3,90 (1)	3,884 (5)	4,045 (5)	4,005 (5)
b (Å)	8,58 (2)	17,51 (2)	8,67 (1)	17,80 (2)
c (Å)	12,93 (3)	10,84 (1)	13,14 (2)	10,84 (1)
β (°)	—	96,97 (10)	—	96,90 (10)
U (Å ³)	433 (3)	732 (4)	461 (2)	767 (4)
Z	4	4	4	4
ρ (g cm ⁻³)	2,14 (3)	1,81 (5)	2,60 (8)	2,10 (5)
ρ_x (g cm ⁻³)	2,15 (2)	1,834 (10)	2,66 (1)	2,134 (11)

Tableau 2. Longueurs (Å) des liaisons $\text{Cu}-\text{X}$, classées en maillons et en ponts (sauf pour CuX tétraédrique)

On a indiqué, entre parenthèses, les déviations standard, ainsi que les écarts relatifs, en %, à la valeur observée dans CuX .

Composé	X = Cl		X = Br	
	Maillons	Ponts	Maillons	Ponts
CuX ($F\bar{4}3m$)	2,341		2,463	
$\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$			2,46 (1)	
	2,42 (2)	2,39 (2)	(0%)	2,50 (1)
	(3,4%)	(2,2%)	2,59 (1)	(1,6%)
			(5,3%)	
$\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	2,350 (4)		2,454 (4)	
	(0,4%)	2,414 (4)	(-3,7%)	2,469 (4)
	2,463 (4)	(3,1%)	2,540 (4)	(0,3%)
	(5,2%)		(3,1%)	
$\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$	2,319 (6)			
	(-0,9%)	2,547 (6)		
	2,368 (6)	(8,8%)		
	(1,2%)			

que dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, on trouve seulement les centres d'inversion $\bar{1}$ distants de $a/2$, comme dans $\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$ décrit par Brown & Dunitz (1960) (ces auteurs ont choisi c comme axe de petit paramètre). Un exemple est représenté sur la Fig. 2.

Le Tableau 2 donne la longueur des maillons et des ponts $\text{Cu}-\text{X}$ dans les différents composés ainsi que la variation relative de cette longueur par rapport à celle que l'on observe dans l'halogénure pur correspondant. On constate des elongations allant jusqu'à 5,3 %, tandis que $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ présente la singularité de posséder un maillon plus court que la distance normale $\text{Cu}-\text{Br}$.

La chaîne double peut être décrite comme une succession, 'en accordéon' de cycles formés par deux atomes de cuivre et deux atomes d'halogène, les 'ponts' $\text{Cu}-\text{X}$ jouant le rôle de charnières. Ces cycles sont plans lorsqu'il existe sur l'axe a des centres de symétrie $\bar{1}$, qui sont au milieu des parallélogrammes formés par les quatre atomes. C'est le cas dans $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$. Dans $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, les cycles ne sont pas rigoureusement coplanaires, mais les écarts aux plans moyens n'excèdent pas 0,03 Å.

Deux cycles successifs dans la chaîne sont identiques dans $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, différents dans tous les autres cas. Le Tableau 3 résume les valeurs des distances interatomiques $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ et $\text{X} \cdots \text{X}$ dans les différentes structures étudiées et dans CuX ($F\bar{4}3m$). La première distance indiquée, commune à $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ et $\text{X} \cdots \text{X}$, est la période a de la chaîne. On constate sur ce tableau que c'est l'halogène, plus encombrant, qui présente des distances mutuelles voisines de a ; mais ces distances sont souvent plus faibles que dans CuX tétraédrique. Les distances $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ sont voisines dans tous ces composés, de même que dans $\text{CuI} \cdot 3\text{-méthylrhodanine}$ (Moers *et al.*, 1972). Ces auteurs supposent de faibles interactions $\text{Cu}-\text{Cu}$.

Nous avons calculé les valeurs des angles dièdres des plans formés par les cycles Cu_2X_2 de la chaîne double. (pour $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, il s'agit de plans moyens). Le Tableau 4 montre que ces angles sont voisins, quels que soient l'halogène ou le ligand.

Tableau 4. Angles dièdres ψ entre deux plans moyens consécutifs, contenant deux atomes de cuivre et deux atomes d'halogène, dont la succession forme la double chaîne qui constitue la charpente minérale

Déviations standard entre parenthèses.

$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	109,4 (8)°
$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	110,8 (8)
$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	110,8 (12)
$\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	111,0 (10)
$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	110,7 (10)
$\text{CuI} \cdot 3\text{-méthylrhodanine}$	116,6 (8)

Remarquons que l'assemblage en chaînes doubles $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_n$ n'est pas le seul possible. Une étude générale des différentes possibilités structurales dans la formation de composés d'addition du type $(\text{CuX})_n \cdot \text{L}_m$ (L: ligand organique) a été donnée par Camus, Nardin & Randaccio (1975).

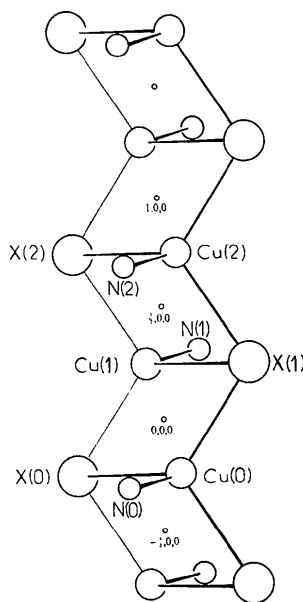


Fig. 2. Chaîne double infinie $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_n$ dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ et $\text{X} \cdots \text{X}$ dans CuX , $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$

Composé	X = Cl		X = Br	
	$\text{Cu} \cdots \text{Cu}$	$\text{Cl} \cdots \text{Cl}$	$\text{Cu} \cdots \text{Cu}$	$\text{Br} \cdots \text{Br}$
CuX ($F\bar{4}3m$)	3,822	3,822	4,024	4,024
$\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	3,90 (1)	3,90 (1)	4,045 (5)	4,045 (5)
	3,05 (1)	3,72 (2)	3,05 (1)	3,99 (2)
$\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	3,884 (5)	3,884 (5)	4,005 (5)	4,005 (5)
	3,087 (4)	3,628 (5)	3,107 (4)	3,819 (5)
	3,182 (4)	3,696 (5)	3,147 (4)	3,899 (5)
$\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$	3,821 (14)	3,821 (14)		
	3,008 (6)	3,609 (10)		
	3,271 (6)	3,891 (10)		

La molécule organique

Il est important de savoir quelles modifications subit le ligand engagé dans le composé, par rapport à la molécule organique libre.

Dans le cas de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, nous avons établi que la molécule d'acétonitrile reste linéaire: l'angle NCCH_3 vaut $180 (1)^\circ$ pour $\text{X} = \text{Cl}$, et $179 (1)^\circ$ pour $\text{X} = \text{Br}$. Les distances interatomiques subissent quelques modifications. La triple liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ mesure $1,14 (1) \text{ \AA}$ pour $\text{X} = \text{Cl}$, $1,158 (8) \text{ \AA}$ pour $\text{X} = \text{Br}$. Pour $\text{C}-\text{C}$, on trouve respectivement $1,52 (2)$ et $1,46 (1) \text{ \AA}$. Dans la molécule libre, la triple liaison mesure $1,157 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et la liaison $\text{C}-\text{C}$ $1,465 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Les variations sont donc négligeables dans le composé bromé, tandis que dans le composé chloré, on remarque un raccourcissement de $\text{C} \equiv \text{N}$ et un allongement de $\text{C}-\text{C}$. D'autres auteurs ont constaté le même comportement. C'est ainsi que les études structurales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Duffin, 1968), de $\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Marstokk & Strømme, 1968), de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Webster & Blayden, 1969) de

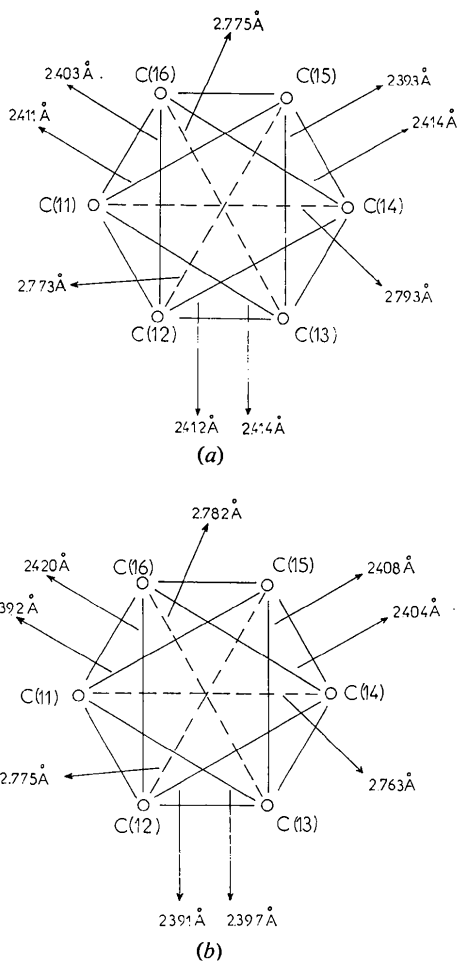


Fig. 3. Dimensions du cycle benzénique dans (a) $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et (b) $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

$\text{BX}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) (Swanson, Shriver & Ibers, 1969), de $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Leligny, Frey & Monier, 1972) de $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (Csöreg, Kirkegaard & Norrestam, 1975) montrent un raccourcissement de la triple liaison pouvant amener celle-ci jusqu'à $1,03 \text{ \AA}$. Par contre la liaison $\text{C}-\text{C}$ présente dans ces composés des longueurs variables, allant de $1,43$ à $1,54 \text{ \AA}$.

Dans le cas de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, la discussion sur la déformation éventuelle de la molécule porte sur la planéité du cycle aromatique, les distances interatomiques et les angles des liaisons, la position du radical nitrile. Nous avons pu faire les constatations suivantes:

(a) *Le cycle aromatique est plan.* Pour le vérifier, nous avons calculé, par la méthode des moindres carrés et en utilisant le repère $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ monoclinique, l'équation du plan optimal passant au voisinage des atomes de carbone du cycle. X, Y, Z étant les coordonnées relatives, les coefficients numériques étant exprimés en Å, on obtient les équations suivantes:

$$3,5470X + 6,2256Y + 0,9394Z = 1,7171 \text{ \AA} \quad (\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$$

$$3,6220X + 6,3479Y + 1,3441Z = 1,9479 \text{ \AA} \quad (\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}).$$

Les écarts des positions atomiques à ces plans moyens sont très faibles, le plus important étant de $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}$; ils sont toujours inférieurs aux incertitudes expérimentales. Ce résultat est confirmé par la somme des angles du cycle, qui vaut $720,0 \pm 6,0^\circ$ pour $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $720,0 \pm 4,8^\circ$ pour $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (Fig. 3).

(b) *La déformation du cycle dans son plan est très faible.* La longueur moyenne des liaisons $\text{C}(i)-\text{C}(i+1)$ du cycle benzénique est $1,390 \pm 0,017 \text{ \AA}$ dans le composé chloré, $1,387 \pm 0,016 \text{ \AA}$ dans le composé bromé. La valeur la plus couramment admise pour cette liaison est $1,395 \pm 0,003 \text{ \AA}$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). L'étude spectroscopique de la molécule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ à l'état de vapeur fournit une valeur légèrement plus élevée, $1,402 \text{ \AA}$ (Lide, 1954). Nos mesures indiquent donc un léger raccourcissement, mais l'écart est largement inférieur à l'incertitude expérimentale.

Toutefois pour mettre en évidence un petit 'tassement' éventuel du cycle benzénique nous avons comparé les distances $\text{C}(i)-\text{C}(i+2)$ et $\text{C}(i)-\text{C}(i+3)$ aux valeurs théoriques respectives $1,395 \times 2 = 2,790$ et $1,395 \times 2 = 2,790 \text{ \AA}$ (Fig. 4).

Dans $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, on constate un rapprochement mutuel des deux liaisons parallèles à la diagonale du cycle portant la fonction nitrile, tandis que dans $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, il apparaît un raccourcissement de cette diagonale. Dans les deux cas, les effets sont de très faible ampleur, mais on peut remarquer que les déformations observées se produisent soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'axe de symétrie binaire de la molécule libre.

(c) *Le radical nitrile subit une légère modification.*

Dans la molécule de benzonitrile libre, la symétrie est $2mm$. Les liaisons C-C et $\text{C}\equiv\text{N}$, calculées à partir de données spectroscopiques (Lide, 1954), ont pour longueurs respectives 1,419 et 1,158 Å. Les valeurs observées dans l'étude structurale de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ sont sensiblement différentes, puisqu'on trouve respectivement 1,447 (14) et 1,087 (12) Å avec $\text{X}=\text{Cl}$, 1,451 (14) et 1,087 (12) Å avec $\text{X}=\text{Br}$. Il y a raccourcissement de la triple liaison et élongation de la liaison C-C voisine.

D'autre part, la symétrie $2mm$ disparaît, par torsion du radical $\text{C}\equiv\text{N}$, dans la molécule de benzonitrile liée.

On peut en particulier vérifier que, si l'atome de carbone de la fonction nitrile reste, aux erreurs expérimentales près, dans le plan moyen du cycle benzénique (écart de 9×10^{-3} dans le chlorure, $4,3 \times 10^{-2}$ Å dans le bromure), l'atome d'azote s'éloigne de ce plan, de

12×10^{-2} et 20×10^{-2} Å respectivement. D'autre part, l'angle $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}$, égal à 180° dans la molécule libre, révèle un cou dage de l'ordre de 10° lorsqu'elle est liée. Ce cou dage amène approximativement l'atome d'azote dans le plan bissecteur du dièdre des plans de symétrie de la molécule libre.

Nous n'avons pas pu confronter ces remarques à des résultats d'études antérieures, car il n'existe à notre connaissance qu'une publication sur la structure de composés contenant le benzonitrile comme ligand, et elle est incomplète ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; Holden & Baenziger, 1956). Mais le raccourcissement de la triple liaison, ainsi que le cou dage de la fonction nitrile, ont été remarqués par de nombreux auteurs. Le Tableau 5 fournit une liste, par valeurs croissantes, des longueurs observées pour la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. Dans certains cas [par

Tableau 5. *Données bibliographiques sur la longueur de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ dans des composés de coordination*

Longueur de la liaison	Composé étudié	Référence
1,03 (7) Å	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Duffin (1968)
1,04 (7)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Duffin (1968)
1,07 (10)	$3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Leligny, Frey & Monier (1972)
1,087 (12)	$\text{CuCl} \left\{ \begin{array}{l} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \\ \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \end{array} \right.$	Massaux & Le Bihan (1976)
1,088 (35)	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Webster & Blyden (1969)
1,11 (1)	$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{HCN})_2$	Constant, Daran & Jeannin (1971)
1,111 (39)	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Webster & Blyden (1969)
1,118 (6)	$\text{CuClO}_4 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Blount, Freeman, Hemmerich & Sigwart (1969)
1,122 (7)	$\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Swanson, Shriver & Ibers (1969)
1,13 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959c)
1,138 (6)	$\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	Marstokk & Strømme (1968)
1,14 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959a)
1,14 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959b)
1,14 (1)	$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux, Bernard & Le Bihan (1969)
1,158 (8)	$\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux, Bernard & Le Bihan (1971)

La moyenne de ces résultats est 1,106 Å environ.

Tableau 6. *Données bibliographiques sur la longueur de la liaison Cu^I-N*

Longueur de la liaison	Composé étudié	Référence
1,87 (3) Å	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{N}_3\text{CH}_3)]_4$	O'Connor, Janusonis & Corey (1968)
1,898 (18)	$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5)$	Brown & Dunitz (1961)
1,932 (8)	$\text{CuCN} \cdot \text{pyridazine}$	Cromer & Larson (1972)
1,939 (18)	$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5)$	Brown & Dunitz (1961)
1,941 (7)	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Massaux & Le Bihan (1976)
1,949 (7)	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Massaux & Le Bihan (1976)
1,95 (2)	$\text{CuCN} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	Cromer, Larson & Roof (1966)
1,956 (11)	$\text{CuCN} \cdot \text{pyridazine}$	Cromer & Larson (1972)
1,96 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959a)
1,98 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959b)
1,98 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959c)
1,984 (8)	$\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$	Cromer, Larson & Roof (1965)
1,987 (5)	$\text{CuClO}_4 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	Blount, Freeman, Hemmerich & Sigwart (1969)
1,99 (2)	$\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux, Bernard & Le Bihan (1971)
1,993 (16)	$\text{CuCl} \cdot \text{azométhane}$	Brown & Dunitz (1960)
1,996 (25)	$\text{Cu}_2(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3$	Garaj (1969)
1,999 (2)	$\text{CuCN} \cdot 4\text{-cyanopyridine}$	Cromer & Larson (1972)
2,00 (2)	$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux, Bernard & Le Bihan (1969)
2,006 (24)	$\text{Cu}_2(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3$	Garaj (1969)
2,02 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959a)
2,05 (1)	$\text{CuClO}_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$	Lewin, Michl, Ganis, Lepore & Avitabile (1971)
2,077 (3)	$\text{CuCN} \cdot 4\text{-cyanopyridine}$	Cromer & Larson (1972)

La moyenne de ces résultats est 1,975 Å environ.

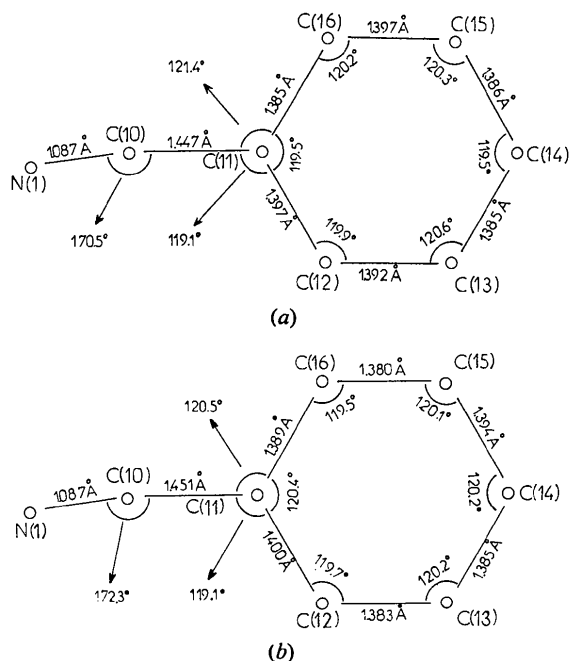


Fig. 4. Angles des liaisons dans la molécule de benzonitrile engagé dans (a) $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et (b) $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

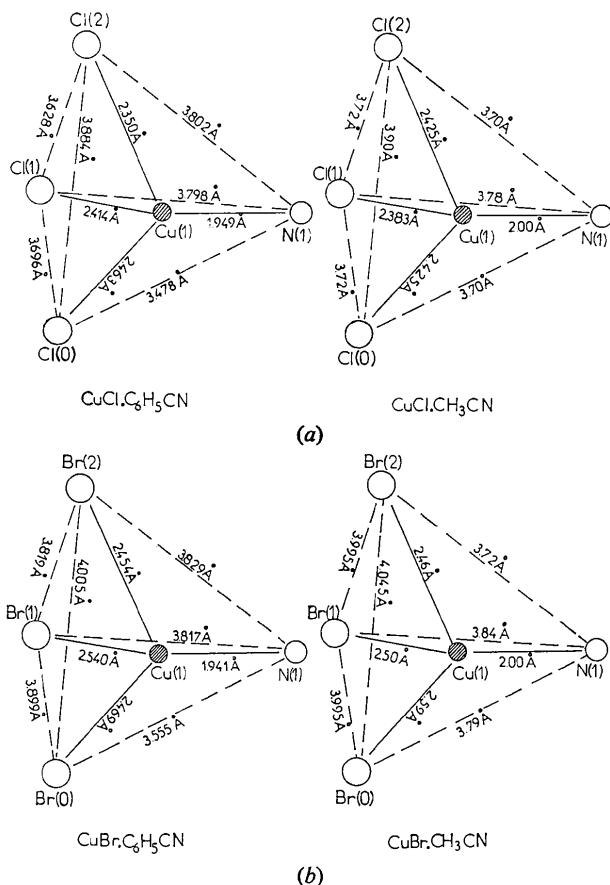


Fig. 5. Environnement des atomes de cuivre dans $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. (a) $\text{X} = \text{Cl}$ et (b) $\text{X} = \text{Br}$.

exemple dans les publications de Constant, Daran & Jeannin (1969, 1970, 1971, 1973)], le raccourcissement de cette liaison a été confirmé par une augmentation de la fréquence d'absorption infrarouge de la bande $\text{C}\equiv\text{N}$ dans le composé de coordination. Nous avons entrepris, en collaboration, une étude spectroscopique afin de vérifier si l'on peut observer le même comportement avec $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

La liaison cuivre-azote

Son existence a été signalée dans de nombreux composés d'addition. En nous limitant à des exemples voisins, nous avons dressé, dans le Tableau 6, une liste de structures présentant cette liaison, dont la longueur oscille entre 1,88 et 2,05 Å (moyenne: 1,97 Å). Dans $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, nous avons trouvé 2,00 (2) pour $\text{X} = \text{Cl}$, 2,00 (1) Å pour $\text{X} = \text{Br}$, tandis que dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, nous obtenons 1,949 (7) ($\text{X} = \text{Cl}$) et 1,941 (7) Å ($\text{X} = \text{Br}$). La nature du ligand paraît donc influencer sur cette liaison: la liaison du benzonitrile doit être plus forte que celle de l'acétonitrile. Cette remarque est en bon accord avec la différence notable de stabilité thermique des deux types de composés.

L'influence de la liaison cuivre-azote se fait sentir sur toute la molécule organique: nous avons signalé un raccourcissement de la triple liaison, et un allongement de la liaison C-C voisine dans le cas du benzonitrile. On peut supposer que dans la molécule de nitrile libre, le doublet non partagé de l'azote repousse les électrons participant à la triple liaison, tendant à allonger celle-ci; la conjugaison du noyau aromatique et de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ provoque d'autre part un raccourcissement de la liaison C-C. Lorsque le doublet libre de l'azote est transféré au cuivre, son interaction avec la triple liaison diminue, ce qui explique le raccourcisse-

Tableau 7. Angles caractéristiques de l'environnement tétraédrique de l'atome de cuivre

	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
(a) Angles dans les structures de $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (voir Fig. 5a)		
$\text{Cl}(0)\text{Cu}(1)\text{Cl}(1)$	$98,7 \pm 0,3^\circ$	$101,3 \pm 0,7^\circ$
$\text{Cl}(1)\text{Cu}(1)\text{Cl}(2)$	$99,3 \pm 0,3$	$101,3 \pm 0,7$
$\text{Cl}(2)\text{Cu}(1)\text{Cl}(0)$	$107,6 \pm 0,3$	$107,0 \pm 0,7$
$\text{Cl}(0)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$103,5 \pm 0,5$	$113,0 \pm 1,0$
$\text{Cl}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$120,7 \pm 0,5$	$119,6 \pm 1,0$
$\text{Cl}(2)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$124,2 \pm 0,5$	$113,0 \pm 1,0$
Moyenne	$109,0 \pm 0,4$	$109,2 \pm 0,9$
(b) Angles dans les structures de $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (voir Fig. 5b)		
$\text{Br}(0)\text{Cu}(1)\text{Br}(1)$	$102,2 \pm 0,2^\circ$	$103,3 \pm 0,4^\circ$
$\text{Br}(1)\text{Cu}(1)\text{Br}(2)$	$101,7 \pm 0,2$	$107,1 \pm 0,4$
$\text{Br}(2)\text{Cu}(1)\text{Br}(0)$	$106,6 \pm 0,2$	$106,3 \pm 0,4$
$\text{Br}(0)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$104,2 \pm 0,3$	$110,0 \pm 0,6$
$\text{Br}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$119,4 \pm 0,3$	$116,2 \pm 0,6$
$\text{Br}(2)\text{Cu}(1)\text{N}(1)$	$120,7 \pm 0,3$	$111,3 \pm 0,6$
Moyenne	$109,2 \pm 0,3$	$109,1 \pm 0,5$

ment de celle-ci et l'allongement de la simple liaison C-C voisine.

Un cou dage apparaît systématiquement entre les liaisons Cu-N et $\text{N}\equiv\text{C}$. L'angle CuNC vaut en effet 173 (2°) dans $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $173,4$ (9°) dans $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $175,5$ (6°) dans $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $172,3$ (5°) dans $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Ce cou dage peut s'expliquer par, d'une part, la tendance à la compacité maximale de la structure (liaisons de van der Waals), d'autre part l'influence dissymétrique des trois atomes d'halogène liés à chaque atome de cuivre.

Ces cou dages sont signalés dans presque toutes les structures où apparaît une liaison cuivre-azote (Tableau 5). On l'observe pour des ligands peu encombrants, comme HCN (Constant *et al.*, 1969, 1971) ou au contraire volumineux, comme les nitriles doubles $\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ (Blount, Freeman, Hemmerich & Sigwart, 1969) et $\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$ (Barnhart, Caughlan & Ul-Haque, 1968).

Entourage des atomes de cuivre et d'halogène

L'entourage des atomes de cuivre est dans tous les cas *tétraédrique*; les sommets du tétraèdre sont occupés par trois atomes d'halogène et un atome d'azote. La Fig. 5(a) et (b) permet la comparaison de la géométrie du tétraèdre, pour un halogène donné, lorsque le ligand est CH_3CN ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. On peut constater que la nature du nitrile a peu d'influence sur l'environnement du métal. Le Tableau 7(a) et (b) précise les valeurs des angles des liaisons Cu-X ou Cu-N dont le sommet est sur l'atome de cuivre. Il montre aussi l'étroite parenté des caractéristiques lorsque le ligand varie.

Quant aux atomes d'halogène, ils se trouvent aux sommets de pyramides dont la base est formée par trois atomes de cuivre.

Liaisons de van der Waals. Compacité de la structure

Nous avons vu l'importance structurale de la chaîne minérale, dans la direction **a** des cristaux. Dans le plan **b, c**, la cohésion de la structure est assurée par des liaisons de van der Waals entre atomes d'halogène et d'azote, d'halogène et de carbone, d'azote et de carbone et deux atomes de carbone. Nous avons comparé les distances interatomiques observées à celles calculées, selon les valeurs proposées par Bondi (1964), dont voici des exemples: $\text{Cl} \cdots \text{N} = 3,46$; $\text{Br} \cdots \text{N} = 3,51$; $\text{Cl} \cdots \text{C} = 3,58$; $\text{Br} \cdots \text{C} = 3,63$; $\text{N} \cdots \text{N} = 3,42$; $\text{CH} \cdots \text{CH} = 3,70$; $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 = 3,96$ Å.

Un exemple de contacts brome-azote et brome-carbone est fourni par Truter & Vickery (1972). $\text{Br} \cdots \text{C}$ est donné égal à $3,64$ Å, $\text{Br} \cdots \text{N}$ à $3,47$ Å. Des contacts carbone-carbone entre noyaux benzéniques sont décrits par Auvray & Genet (1971). Nous avons choisi l'exemple de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ pour schématiser, sur la Fig. 6(a) et (b), le maillage des liaisons de van der Waals qui apparaissent au voisinage du plan **b, c**.

Ces liaisons expliquent la compacité élevée de ces

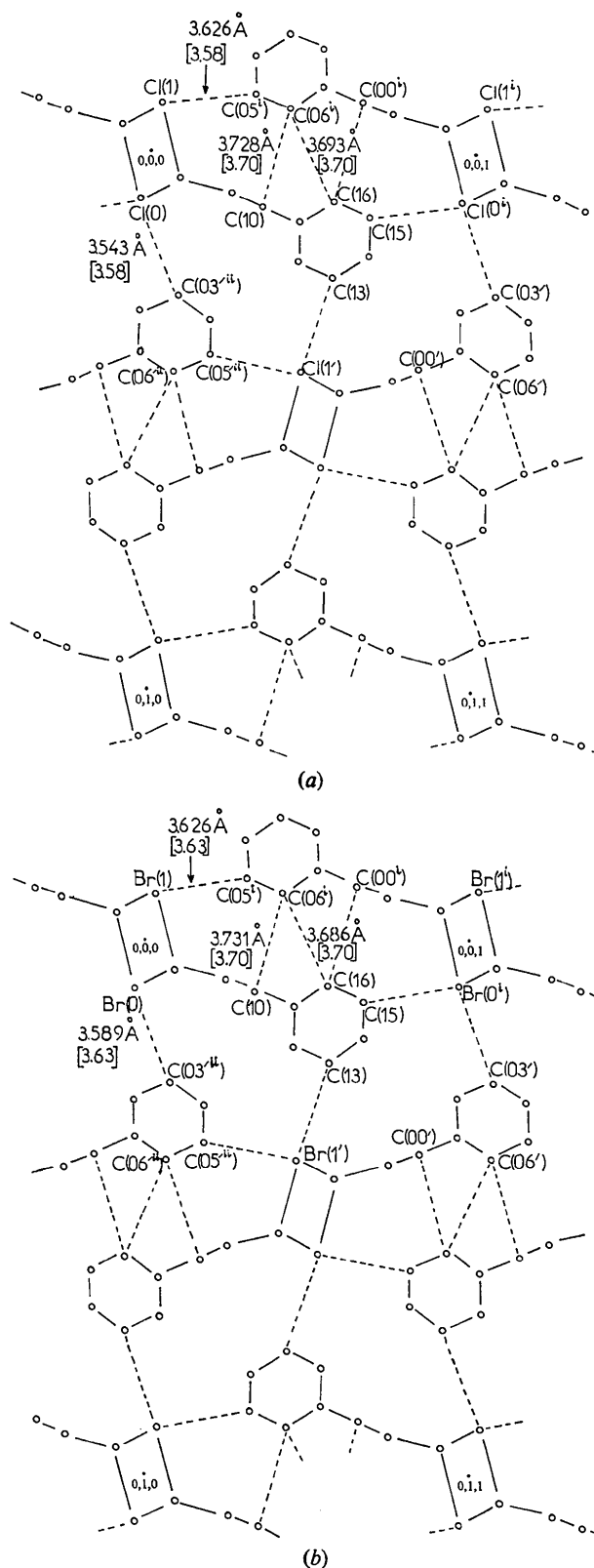


Fig. 6. Liaisons de van der Waals projetées dans (100) pour les structures de (a) $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et (b) $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. A côté des distances expérimentales figure, entre crochets, la somme des rayons de van der Waals proposés par Bondi (1964).

structures, malgré la présence d'une partie organique importante dans la maille, si on la compare à celle des homologues de type $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Le calcul du coefficient d'empilement K de Kitai-gorodsky (rapport du volume occupé par l'ensemble des groupements formulaires contenus dans une maille au volume de celle-ci) confirme la nette supériorité de la compacité de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ sur celle de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	CH_3CN
CuCl	0,76	0,66
CuBr	0,75	0,65

On doit donc s'attendre à une stabilité plus grande des composés contenant du benzonitrile par rapport à ceux qui sont formés à partir d'acétonitrile: ce fait est largement confirmé par l'étude, à la thermobalance, des températures de début de décomposition, données au début de cet article.

Conclusion

En résumé, il apparaît possible de dégager les grands traits caractérisant les assemblages de cette espèce: la coordination du nitrile se fait par une liaison cuivre-azote; la charpente minérale est formée de chaînes doubles du type $\cdots \text{Cu} \backslash \text{X} \text{---} \text{Cu} \backslash \text{X} \cdots$ accolées,

dont la géométrie dépend fort peu du nitrile associé; les molécules organiques, greffées sur chaque atome de cuivre, subissent des déformations surtout sensibles sur la fonction nitrile; la cohésion du cristal est assurée, en dehors des chaînes minérales, par des liaisons de van der Waals agissant surtout entre atomes d'halogène et de carbone voisins.

D'autres assemblages sont toutefois possibles, pour des degrés de solvatation différents. Nous en donnerons prochainement un exemple dans la structure de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$.

Références

AUVRAY, P. & GENET, F. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2424-2429.
 BARNHART, D. M., CAUGHLAN, C. N. & UL-HAQUE, M. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 1135-1138.
 BLOUNT, J. F., FREEMAN, H. C., HEMMERICH, P. & SIGWART, C. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1518-1524.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* 68, 3, 441-451.
 BROWN, I. D. & DUNITZ, J. D. (1960). *Acta Cryst.* 13, 28-34.

BROWN, I. D. & DUNITZ, J. D. (1961). *Acta Cryst.* 14, 480-485.
 CAMUS, A., NARDIN, G. & RANDACCIO, L. (1975). *Inorg. Chim. Acta*, 12, 23-32.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1969). *J. Solid State Chem.* 2, 421-429.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 271, 361-363.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2388-2392.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1973). *J. Coord. Chem.* 2, 303-308.
 CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1052-1058.
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. JR (1965). *Acta Cryst.* 19, 192-197.
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. JR (1966). *Acta Cryst.* 20, 279-282.
 CSÖREGH, I., KIRKEGAARD, P. & NORRESTAM, N. (1975). *Acta Cryst.* B31, 314-317.
 DUFFIN, B. (1968). *Acta Cryst.* B24, 396-400.
 GARAJ, J. (1969). *Inorg. Chem.* 8, 304-308.
 HOLDEN, J. R. & BAENZIGER, N. C. (1956). *Acta Cryst.* 9, 194-195.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959a). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 741-747.
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959b). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1216-1221.
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959c). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1221-1226.
 LELIGNY, H., FREY, M. & MONIER, J. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2104-2109.
 LEWIN, A. H., MICHL, R. L., GANIS, P., LEPORE, U. & AVITABILE, G. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1400-1401.
 LIDE, D. R. (1954). *J. Chem. Phys.* 22, 9, 1577.
 MARSTOKK, K. M. & STRØMME, K. O. (1968). *Acta Cryst.* B24, 713-720.
 MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M.-T. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 92, 118-125.
 MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M.-T. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2419-2424.
 MASSAUX, M., & LE BIHAN, M.-T. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1586-1589.
 MOERS, F. G., BOSMAN, W. P. J. H. & BEURSKENS, P. T. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* 2, 23-29.
 O'CONNOR, J. E., JANUSONIS, G. A. & COREY, E. R. (1968). *Chem. Commun.* pp. 445-446.
 SWANSON, B., SHRIVER, D. F. & IBERS, J. A. (1969). *Inorg. Chem.* 8, 2182-2189.
 TRUTER, M. R. & VICKERY, B. L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 387-393.
 WEBSTER, M. & BLAYDEN, H. E. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2443-2451.