

Chlorure de Rhodium(III)triéthylènediamine Trihydraté

PAR A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 23 février 1976, accepté le 4 mars 1976)

Abstract. Trigonal, $P\bar{3}c1$, $a=11.614(2)$, $c=15.492(4)$ Å; $Z=4$, $D_x=1.628$ g cm⁻³, $V=1810(1)$ Å³; $\mu(\text{Mo } K\alpha)=13.6$ cm⁻¹ [Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1976). To be published]. $(\pm)\text{-Rh}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is isostructural with $(\pm)\text{-Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ and $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, *Acta Cryst.* (1975), B31, 2069–2076]. The complex ions and the chloride ions are held together by hydrogen bonds.

Introduction. Les cristaux de $(\pm)\text{-Rh}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés selon la méthode décrite par Galsbøl (1970). Les intensités de diffraction ont été collectées sur un diffractomètre quatre-cercles Philips PW1100 [$\lambda(\text{Mo } K\alpha)$, intégration suivant ω , $4^\circ < 2\theta < 64^\circ$, fond continu mesuré en $f(\theta)$] en utilisant un cristal ayant la forme d'un parallélépipède ($160 \times 120 \times 100$ μm): 1932 réflexions ont été mesurées dont 1108 [$F_{\text{obs}} \geq 3\sigma$] seront considérées pour l'affinement de la structure. Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais non de l'absorption. Les facteurs de diffusion ont été calculés à partir des coefficients de Cromer & Mann (1968). Les composantes de la dispersion anormale sont introduites pour Rh et Cl (Cromer & Liberman, 1970).

La structure a été affinée à partir des positions atomiques (sauf les hydrogène) de $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Whuler *et al.*, 1975): en considérant une agitation thermique anisotrope $R=0.085$.

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par série différence et affinées.

Les molécules d'eau se répartissent entre un site général et deux sites particuliers, partiellement occupés: les taux d'occupation ont été affinés et sont en accord avec l'analyse thermogravimétrique.

Dans le Tableau 1 sont regroupées les positions atomiques définitives: $R=0.059$ pour 1108 réflexions indépendantes.* Les amplitudes de vibration des atomes autres que les hydrogène, le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration (Tableau 2) sont du même ordre de grandeur que celles des complexes précédemment cités.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31736: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

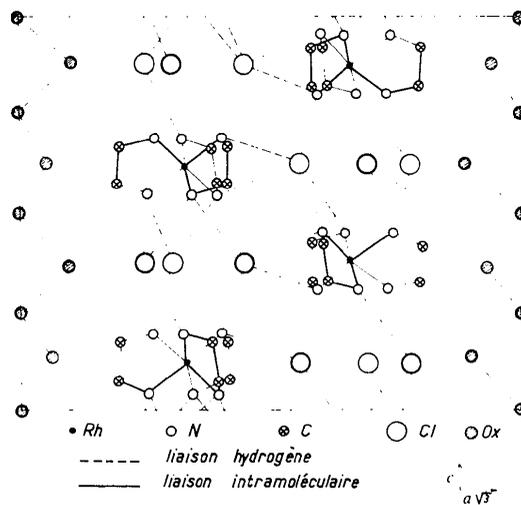


Fig. 1. Projection des molécules \perp à $[110]$. Les atomes de rhodium se situent dans le plan de la feuille. Les atomes et liaisons en traits gras se trouvent au-dessus, ceux en traits fins au-dessous de la feuille.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$), coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) ou isotrope [pour les hydrogène (Å²)]

	m	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rh	0,33	3333 (0)	6667 (0)	1193 (1)	61 (1)	61 (0)	17 (0)	31 (0)	0 (0)	0 (0)
N(1)	1	1797 (7)	5255 (7)	1936 (4)	88 (7)	81 (7)	25 (2)	33 (6)	7 (4)	3 (3)
N(2)	1	3000 (7)	5051 (7)	462 (4)	87 (7)	95 (8)	23 (2)	44 (7)	1 (3)	0 (4)
C(1)	1	1657 (8)	3948 (8)	1722 (5)	86 (9)	78 (8)	31 (3)	32 (7)	6 (4)	6 (4)
C(2)	1	1718 (7)	3864 (8)	745 (5)	75 (9)	73 (8)	35 (3)	40 (6)	-2 (4)	-3 (4)
Cl	1	3909 (2)	4926 (2)	3757 (1)	132 (3)	119 (3)	28 (1)	81 (2)	8 (1)	5 (1)
O(1)	0,74	1164 (11)	2194 (13)	3696 (8)	99 (13)	252 (21)	90 (7)	59 (15)	-13 (9)	27 (10)
O(2)	0,14	0 (0)	0 (0)	0 (0)	315 (0)	315 (37)	71 (16)	158 (0)	0 (0)	0 (0)
O(3)	0,12	0 (0)	0 (0)	2500 (0)	439 (0)	439 (60)	46 (14)	220 (0)	0 (0)	0 (0)

Tableau 1 (suite)

		x	y	z	B
H(N1)1	1	1047 (99)	5215 (97)	1759 (56)	4,3 (2,4)
H(N1)2	1	2086 (91)	5450 (99)	2460 (66)	4,6 (2,6)
H(N2)1	1	3681 (66)	4925 (67)	564 (44)	4,2 (2,0)
H(N2)2	1	2954 (81)	5186 (84)	-84 (52)	1,1 (1,8)
H(C1)1	1	784 (83)	3248 (83)	1986 (51)	1,7 (1,7)
H(C1)2	1	2442 (93)	3863 (93)	2021 (69)	4,3 (3,0)
H(C2)1	1	936 (85)	3982 (85)	483 (54)	1,6 (2,4)
H(C2)2	1	1781 (84)	3050 (87)	597 (50)	1,6 (2,4)
H(O1)1	0,74	1353 (147)	2110 (147)	3187 (84)	4,5 (3,9)
H(O1)2	0,74	1000 (140)	1850 (140)	4150 (90)	3,0 (3,5)
H(O2)	0,28	670 (150)	590 (140)	155 (100)	4,5 (2,0)
H(O3)	0,24	-640 (120)	0 (0)	2500 (0)	4,5 (2,0)

Tableau 2. Amplitudes (Å) de vibration des atomes autres que les hydrogène (r.m.s.)

Rh	0,142 (4)	0,178 (4)	0,178 (4)
N(1)	0,167 (7)	0,203 (8)	0,231 (8)
N(2)	0,167 (7)	0,211 (7)	0,223 (7)
C(1)	0,181 (9)	0,209 (9)	0,228 (9)
C(2)	0,185 (8)	0,195 (9)	0,210 (9)
Cl	0,181 (2)	0,211 (3)	0,269 (3)
O(1)	0,218 (9)	0,310 (9)	0,407 (9)
O(2)	0,29 (1)	0,40 (3)	0,40 (3)
O(3)	0,24 (2)	0,47 (3)	0,47 (3)

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) intramoléculaires

Rh—N(1)	2,067 (6)	N(1)——Rh—N(2)	83,6 (2)
Rh—N(2)	2,056 (7)	Rh——N(1)—C(1)	107,3 (4)
N(1)—C(1)	1,481 (9)	Rh——N(2)—C(2)	108,9 (4)
N(2)—C(2)	1,502 (8)	N(1)——C(1)—C(2)	107,7 (6)
C(1)—C(2)	1,520 (8)	N(2)——C(2)—C(1)	106,8 (6)
N(1)—H(N1)1	0,89 (9)	Rh——N(1)—H(N1)1	108 (6)
N(1)—H(N1)2	0,87 (9)	Rh——N(1)—H(N1)2	104 (7)
		C(1)——N(1)—H(N1)1	106 (7)
		C(1)——N(1)—H(N1)2	108 (7)
		H(N1)1——N(1)—H(N1)2	122 (9)
N(2)—H(N2)1	0,89 (9)	Rh——N(2)—H(N2)1	106 (6)
N(2)—H(N2)2	0,87 (9)	Rh——N(2)—H(N2)2	112 (7)
		C(2)——N(2)—H(N2)1	111 (6)
		C(2)——N(2)—H(N2)2	109 (7)
		H(N2)1——N(2)—H(N2)2	110 (9)
C(1)—H(C1)1	1,02 (8)	N(1)——C(1)—H(C1)1	107 (5)
C(1)—H(C1)2	1,07 (9)	N(1)——C(1)—H(C1)2	110 (6)
		C(2)——C(1)—H(C1)1	114 (5)
		C(2)——C(1)—H(C1)2	111 (5)
		H(C1)1——C(1)—H(C1)2	108 (7)
C(2)—H(C2)1	1,06 (8)	N(2)——C(2)—H(C2)1	107 (5)
C(2)—H(C2)2	1,01 (8)	N(2)——C(2)—H(C2)2	107 (5)
		C(1)——C(2)—H(C2)1	108 (6)
		C(1)——C(2)—H(C2)2	108 (5)
		H(C2)1——C(2)—H(C2)2	120 (7)
O(1)—H(O1)1	0,84 (11)	H(O1)1—O(1)—H(O1)2	142 (15)
O(1)—H(O1)2	0,78 (11)		
O(2)—H(O2)	0,77 (12)	H(O2)—O(2)—H(O2) ^{i,ii}	111 (20)
O(3)—H(O3)	0,74 (11)	H(O3)—O(3)—H(O3)	120

Code de symétrie

(i)	-y, x-y, z	(vii)	x, x-y, ½+z
(ii)	y-x, -x, z	(viii)	y-x, y, ½+z
(iii)	-x, -y, -z	(ix)	y, x, ½-z
(iv)	y, y-x, -z	(x)	-x, y-x, ½-z
(v)	x-y, x, -z	(xi)	x-y, -y, ½-z
(vi)	-y, -x, ½+z		

Discussion. La répartition des atomes est identique à celle rencontrée dans les racémiques de cobalt et de chrome (Fig. 1).

L'ion $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ possède la symétrie trigonale. Les liaisons C-C sont approximativement parallèles à l'axe A_3 : les conformations des ligands éthylènediamine sont donc 'lel-lel-lel'. Ces derniers ne sont pas plans: C(1) et C(2) se situent respectivement 0,286 au dessus et 0,449 Å au dessous du plan Rh, N(1), N(2). L'encombrement de l'octaèdre $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ (Tableau 3) est très voisin de celui de $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (Cr-N \approx 2,08 Å), mais par contre la distorsion de l'octaèdre (rotation entre les deux triangles de base de l'octaèdre = 4,7°) est du même ordre de grandeur que celle de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (4,5°) donc plus petite que celle de $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (6,5°).

Les Cl^- assurent la cohésion entre les ions $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ par l'intermédiaire de liaisons hydrogène N-H...Cl (Tableau 4) qui semblent de même force que celles des composés précédents.

Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons du type O-H...O (Tableau 4 et Fig. 1).

Tableau 4. Liaisons hydrogène: distances (Å) et angles (°)

A-H...B	A-B	H...B	\angle A-H...B
N(1)—H(N1)1...Cl ⁱ	3,345 (8)	2,45 (9)	179 (9)
N(1)—H(N1)2...Cl ⁱⁱ	3,256 (6)	2,66 (9)	128 (9)
N(2)—H(N2)1...Cl ^{ix}	3,345 (7)	2,51 (9)	157 (9)
N(2)—H(N2)2...Cl ^{vi}	3,365 (6)	2,79 (9)	125 (9)
N(2)—H(N2)2...Cl ^{viii}	3,459 (7)	2,77 (9)	137 (9)
O(1)—H(O1)2...O(2) ^{vi}	2,992 (9)	2,28 (12)	151 (16)
O(2)—H(O2)...O(1) ^{ix}	2,992 (9)	2,36 (15)	140 (20)
O(1)—H(O1)1...O(3)	2,883 (9)	2,40 (13)	117 (11)
O(3)—H(O3)...O(1) ⁱ	2,883 (9)	2,44 (9)	120

Tableau 5. Distances (< 4 Å) entre atomes non liés

N(1)—N(1) ^{i,ii}	2,974 (9)	N(1)—N(2)	2,748 (7)
N(2)—N(2) ^{i,ii}	2,973 (9)	N(1)—N(2) ⁱⁱ	2,968 (7)
N(1)—Cl	3,881 (5)	N(2)—O(1) ^{viii}	4,017 (6)
C(1)—O(1) ^x	3,396 (11)	C(2)—O(1) ^x	3,431 (14)
C(1)—O(1)	3,559 (11)	C(2)—O(1) ^{ix}	3,552 (13)
C(1)—O(1) ^{ix}	3,643 (12)	C(2)—O(1) ^{viii}	3,595 (14)
C(1)—Cl	3,886 (7)	C(2)—Cl ^{viii}	3,560 (6)
C(1)—Cl ^{ix}	3,891 (8)	C(2)—Cl ^{ix}	3,779 (6)
C(1)—Cl ⁱ	3,996 (8)	C(2)—O(2)	4,061 (4)

La cohésion entre molécules $\text{Rh}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ et molécules d'eau s'effectue par contact de van der Waals uniquement (Tableau 5).

Nous remercions M. B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques.

Références

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1895.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-323.
 GALSBOEL, F. (1970). *Inorg. Synth.* **12**, 269-274.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069-2076.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris*, à paraître.