

Etude Structurale de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCHC}=\text{CH}_2$

PAR MICHEL MASSAUX

Laboratoire de Physique des Matériaux, UER Sciences, Université de Clermont-Ferrand, Les Cézeaux, BP 45, 63170 Aubière, France

ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN ET RAYMOND CHEVALIER*

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 9 novembre 1976, accepté le 21 décembre 1976)

The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NC}=\text{HC}=\text{CH}_2$ (acrylonitrile) has been determined by the Patterson method, and refined to $R = 0.08$. Space group $Pca2_1$, unit-cell parameters $a = 7.075$ (8), $b = 7.163$ (8), $c = 12.171$ (15) Å; $Z = 4$. One Cu atom, Cu(1), is trigonal but not planar; the other, Cu(2), is approximately tetrahedral. Acrylonitrile is bonded at Cu(1) by a Cu–olefine bond [1.941 (14) Å] and at Cu(2) by a Cu–N bond [1.900 (6) Å]. The dimensions of the coordinated acrylonitrile are $\text{C}=\text{C} = 1.384$ (20), $\text{C}-\text{C} = 1.442$ (15) and $\text{C}\equiv\text{N} = 1.154$ (15) Å.

Introduction

L'étude des composés d'addition du type $(\text{CuX})_n\text{L}_m$ donne lieu, depuis quelques années, à des études systématiques, dans le but de mettre en évidence des structures originales dont l'allure dépend essentiellement du rapport m/n et de la nature du ligand L .

Un article récent (Camus, Nardin & Randaccio, 1975) a présenté une interprétation structurale des cas observés en partant de l'assemblage tétraédrique de CuX pur. Lorsque la taille du ligand est relativement petite, on obtient, avec $m/n = 1$, des chaînes doubles infinies $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_\infty$ (Brown & Dunitz, 1960; Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969, 1971; Massaux & Le Bihan, 1976a; Moers, Bosman & Beurskens, 1972).

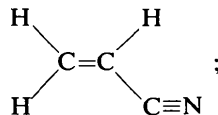
L'augmentation d'encombrement du ligand entraîne la rupture des chaînes doubles, conduisant à des structures de type 'cubane' (Churchill & Kalra, 1974a) ou 'step' (Churchill & Kalra, 1974b), dans lesquelles existe un groupement $(\text{CuX})_4$.

Un ligand encore plus volumineux impose un morcellement plus marqué de la chaîne et une diminution du rapport m/n (Albano, Bellon & Ciani, 1972; Albano, Bellon, Ciani & Manassero, 1972; Girling & Amma, 1971; Graziani, Bombieri & Forsellini, 1971).

Pour notre part, nous étudions les composés formés à partir de nitriles divers comme ligands. Nous avons précédemment publié les structures de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$ (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969, 1971; Massaux & Le Bihan, 1976a). Dans tous ces exemples, la structure comporte des

chaînes doubles infinies $(\text{Cu}_2\text{X}_2)_\infty$ présentant sur chaque atome de cuivre une molécule de nitrile liée par l'azote, donneur d'électrons.

Pour essayer de modifier ce type d'assemblage, nous avons introduit un nitrile à liaison éthylénique, l'acrylonitrile AN:



la double liaison est en effet susceptible de créer dans la structure une liaison métal–oléfine, dont des exemples déjà nombreux ont été étudiés.

La préparation, par dissolution directe de CuCl purifié dans l'acrylonitrile, puis évaporation en atmosphère inerte, donne, à moins de 20°C , des cristaux formés d'aiguilles incolores et transparentes dont l'unité formulaire paraît être $\text{CuCl} \cdot \text{AN}$. Au-dessus de cette température, il se forme au contraire des cristaux jaunes, en tablettes triangulaires, de formule $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$, qui font l'objet de cette étude.

L'existence d'un composé d'addition formé à partir du CuCl et l'acrylonitrile avait été signalée précédemment (Schrauzer, 1961), mais il s'agit de l'espèce incolore, de formule $\text{CuCl} \cdot \text{AN}$. (Le but de cette étude était d'interpréter la réaction de Meerwein par l'influence de complexes CuCl –oléfines.)

Partie expérimentale

(1) Préparation des cristaux

Les cristaux de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$ sont obtenus par évaporation lente, à l'abri de l'oxygène, d'une solution

* Adresse actuelle: Laboratoire de Physique des Matériaux, UER Sciences, Université de Clermont-Ferrand, Les Cézeaux, BP 45, 63170 Aubière, France.

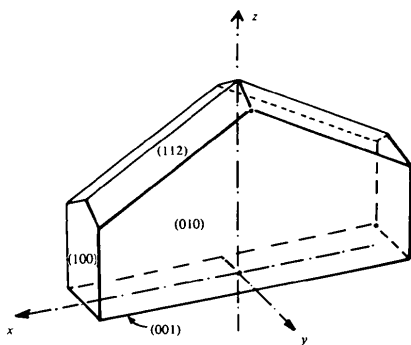


Fig. 1. Faciès d'un monocristal de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$.

saturée de CuCl (purifié et soigneusement desséché) dans l'acrylonitrile fraîchement distillé et anhydre. Nous avons opéré en boîte à gants, sous atmosphère d'azote sec. La température ambiante a une grande importance pour la cristallisation, car, en dessous de 20°C environ, on obtient $\text{CuCl} \cdot \text{AN}$ (cristaux incolores, en aiguilles prismatiques). En opérant à plus de 20°C , on voit se déposer des cristaux tabulaires, de forme triangulaire très caractéristique (Fig. 1), de couleur jaune citron, translucides, à facettes très brillantes. Ils sont peu stables à l'air: ils deviennent rapidement opaques en se décomposant par perte du nitrile. Par contre, ils ne paraissent pas s'altérer par oxydation: si on laisse longtemps des cristaux à l'air libre, l'évaporation complète du nitrile qu'ils contiennent laisse du chlorure cuivreux pulvérulent qui reste blanc, alors que dans les mêmes conditions, CuCl pur verdit rapidement.

Pour éviter toute altération des cristaux pendant l'étude aux rayons X, nous les avons scellés dans des tubes de Lindemann, sous azote saturé en vapeur d'acrylonitrile. Dans ces conditions, ils se conservent très longtemps sans altération appréciable.

(2) Données cristallographiques

L'étude morphologique d'échantillons bien formés permet de ranger cette espèce dans le système orthorhombique, et de supposer qu'elle appartient à la classe hémicentre $mm2$, avec le choix des axes présenté sur la Fig. 1.

Une étude préliminaire de monocristaux sur chambres de Weissenberg et de précession, d'une part, et de poudre sur goniomètre à focalisation, d'autre part, en utilisant les radiations $\text{Cu } K\alpha$ et $\text{Mo } K\alpha$, a permis de déterminer les paramètres cristallins et les extinctions systématiques.

Nous avons d'autre part mesuré, par pycnométrie dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, la masse volumique expérimentale D_m des cristaux, et nous l'avons comparée à la masse volumique calculée D_x .

Enfin, nous avons suivi à la thermobalance, sous pression normale, la décomposition thermique progressive de cristaux maintenus sous atmosphère d'azote. La perte de masse commence vers 60°C , et elle est complète à 105°C . (Point d'ébullition de l'acrylonitrile pur: $77,5^\circ\text{C}$.)

La courbe donnant la perte de masse en fonction de la température ne présente pas de palier ou de changement de pente conduisant à supposer l'existence de composés intermédiaires au-dessus de la température ambiante. Cette étude nous a permis en outre de confirmer la formule chimique de l'espèce, $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, qui avait été préalablement établie par dosage pondéral.

Les résultats obtenus dans cette étude préliminaire sont les suivants: système orthorhombique; $a = 7,075$ (8), $b = 7,163$ (8), $c = 12,171$ (15) Å; $V = 617 \pm 3$ Å³; $Z = 4$; $D_m = 2,70 \pm 0,08$, $D_x = 2,70 \pm 0,01$ g cm⁻³. Extinctions systématiques: $0kl$ pour l impair, $h0l$ pour h impair, $h00$ pour h impair, $00l$ pour l impair. Elles sont compatibles avec les groupes spatiaux $Pcam$ et $Pca2_1$.

Deux raisons nous ont conduit à éliminer le groupe centrosymétrique $Pcam$: (1) le faciès des cristaux (Fig. 1); (2) l'étude des cartes de Patterson et plus spécialement, sur ces cartes, le repérage des pics de Harker correspondant aux atomes lourds.

Coefficient d'absorption linéaire pour $\text{Cu } K\alpha$ $\mu_1 = 115,9$ cm⁻¹; coefficient d'absorption linéaire pour $\text{Mo } K\alpha$ $\mu_2 = 78,6$ cm⁻¹.

(3) Enregistrement des intensités diffractées

Un monocristal de dimensions suffisamment faibles pour que les effets de l'absorption puissent être négligés a été utilisé pour la mesure des intensités diffractées, sur le diffractomètre automatique PW 1100 Philips du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris VI. Nous tenons à remercier, à cette occasion, M Bachet pour son efficace collaboration.

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: radiation $\text{Mo } K\alpha$ avec monochromateur en graphite; balayage $\omega-2\theta$ jusqu'à $\theta_{\text{max}} = 35^\circ$.

2094 réflexions indépendantes ont été enregistrées, avec contrôle des intensités de trois réflexions standard à chaque heure. Après correction de Lorentz-polarisation et rejet des plans pour lesquels $\sigma(F) \geq 0,17 F$, il reste 1596 réflexions indépendantes non nulles, appartenant à l'octant $h, k, l \geq 0$. Les valeurs maximales des indices sont 13 pour h et k , 22 pour l .

Etude structurale

Nous nous proposons de déterminer, puis d'affiner les positions des deux atomes de cuivre et des deux atomes de chlore indépendants, notés $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{Cl}(1)$, $\text{Cl}(2)$, ainsi que d'une molécule d'acrylonitrile.

(1) Détermination de la structure

Le repérage des pics de Harker sur les trois projections de la fonction de Patterson, ainsi que l'étude de chacune de ces trois projections, a permis de placer directement les deux atomes de cuivre indépendants Cu(1) et Cu(2), et un seul des atomes de chlore, Cl(1). Une première série-différence, projetée sur les plans (100) et (010), nous a donné les coordonnées de Cl(2). Une seconde série-différence a précisé la position de chacun des atomes de la molécule organique, que nous avons déjà repérée sur les premières projections.

(2) Affinement de la structure

La mise en oeuvre des séries-différences précédentes a nécessité le tracé de la droite de Wilson: nous en avons déduit le facteur d'échelle $K = F_o/F_{\text{absolu}} = 1,45$ et le facteur de température isotrope global $B = 2 \text{ \AA}^2$. Tous les calculs d'affinement ont été effectués au moyen du programme *AFFINE* du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris VI. [Il s'agit d'une version modifiée du programme d'affinement par moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).]

Les facteurs de diffusion atomique (atomes neutres) sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (Cromer & Waber, 1974). Pour le

cuivre et le chlore, il a été tenu compte de l'effet de dispersion anormale.

Une première série d'affinements tridimensionnels, portant sur les seuls atomes lourds, corrige successivement, en trois cycles, le facteur d'échelle K , puis les coordonnées, et enfin les facteurs de température individuels isotropes. L'évolution des calculs est suivie par la variation des deux coefficients de concordance $R = \Sigma (|F_o| - K|F_c|)/\Sigma |F_o|$ et $R_p = |\Sigma w(|F_o| -$

Tableau 1. Positions des atomes de l'unité asymétrique dans $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCHC}=\text{CH}_2$

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^4 . La nomenclature des atomes est indiquée sur la Fig. 2. Les atomes H(1), H(2) et H(3) sont en position théorique: leurs coordonnées n'ont pas été affinées.

	x	y	z
Cu(1)	-569 (2)	1570 (2)	2628 (2)
Cu(2)	2712 (3)	1910 (2)	5000 (0)
Cl(1)	-213 (4)	479 (5)	4366 (3)
Cl(2)	2367 (5)	1358 (4)	1862 (3)
C(1)	2923 (23)	6538 (17)	1683 (12)
C(2)	2131 (16)	6712 (16)	2718 (12)
C(3)	2521 (20)	5334 (16)	3552 (11)
N	2756 (17)	4200 (14)	4212 (10)
H(1)	2688	7422	1118
H(2)	3763	5520	1516
H(3)	1311	7722	2844

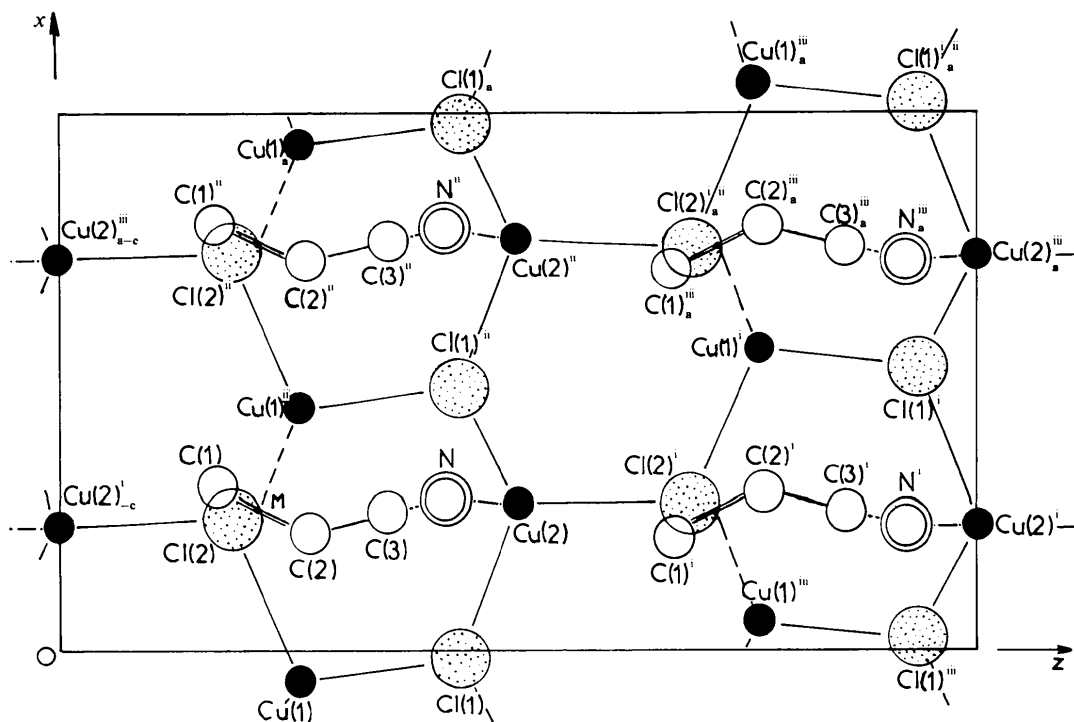


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCHC}=\text{CH}_2$ sur le plan (010). Le groupe $Pca2_1$ possède quatre positions générales équivalentes: x, y, z : (i) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, y, z$; (iii) $x, y, \frac{1}{2} + z$. D'éventuelles translations sont indiquées en bas et à droite du symbole des atomes concernés.

$K|F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2)^{1/2}$, où F_o et F_c sont respectivement les facteurs de structure observé et calculé, K le facteur d'échelle et w un poids statistique attribué à chaque F_o . R , par exemple, passe ainsi de 0,24 à 0,15.

Une seconde série d'affinements, portant sur tous les atomes affectés chacun d'un facteur de température individuel isotrope, puis anisotrope, conduit à $R = 0,080$ et à $R_p = 0,085$. Une tentative d'introduction des trois atomes d'hydrogène, H(1) et H(2) liés à C(1), H(3) lié à C(2), placés en position théorique, n'a pas amélioré de façon sensible le cycle final de l'affinement.

Les coordonnées relatives des atomes Cu(1), Cu(2), Cl(1), Cl(2), N, C(1), C(2), C(3) sont donnés dans le Tableau 1.† (Les écarts-type figurent entre parenthèses.) On a également précisé les coordonnées théoriques des atomes H(1), H(2), H(3).

Description de la structure

La Fig. 2 montre la projection de la structure sur le plan (010).

Le Tableau 2 donne les distances interatomiques, et le Tableau 3 précise les principaux angles de liaison (les déviations standard sur ces résultats sont indiquées entre parenthèses).

Les atomes de cuivre sont de deux types. (i) Les atomes tels que Cu(2) ont un *entourage tétraédrique*

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32391: 10 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.

composé de trois atomes de chlore [deux de type Cl(1) et un de type Cl(2)], et d'un atome d'azote de la molécule d'acrylonitrile. (ii) Les atomes de type Cu(1) ont une *configuration trigonale*: chaque atome de cuivre est lié à deux atomes de chlore [un Cl(1) et un Cl(2)] appartenant à deux tétraèdres différents, et forme une liaison métal-oléfine avec la double liaison C(1)=C(2) de la molécule d'acrylonitrile.

On peut décrire cette structure de la façon suivante: Parallèlement à [100] s'étendent des chaînes simples infinies de tétraèdres alternés, centrés sur les atomes Cu(2), liés par des sommets chlore de type Cl(1). La liaison entre deux chaînes parallèles consécutives situées dans (010) se fait suivant [001]: les atomes de cuivre de type Cu(1) forment un 'pont' entre un atome Cl(1) d'une chaîne et un atome Cl(2) de l'autre chaîne.

Le plan (010) contient donc un treillis de liaisons Cu-Cl s'étendant dans deux directions orthogonales, et doit apparaître comme bien développé dans le faciès du cristal: la Fig. 1 montre qu'il s'agit bien de la face de croissance prédominante. Ces sortes de feuillets minéraux parallèles, distants de $|b|$, sont liés par les molécules d'acrylonitrile, l'atome d'azote de l'une d'elles étant lié à un atome Cu(2) d'un feuillet, tandis que la double liaison de cette molécule se rattache à un atome Cu(1) du feuillet voisin.

Discussion de la structure

(A) Les liaisons métal-ligand

(a) *La liaison cuivre-azote.* Nous avons dressé, dans une publication récente (Massaux & Le Bihan, 1976b),

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses. Le tableau donne d'abord les liaisons, puis les autres distances interatomiques, avec une limite supérieure de 4 Å. Les notations correspondent à celles de la Fig. 2. D'éventuelles translations à partir des positions des atomes de la maille élémentaire sont indiquées en indices, après le symbole de l'atome concerné.

Liaisons		Autres distances interatomiques	
Cu(1)—Cl(1)	2,269 (5)	Cu(1)—Cl(2) ⁱⁱ _{-a}	2,720 (4)
Cu(1)—Cl(2)	2,282 (4)	Cu(1)—C(1) ⁱⁱ _{-a}	2,073 (12)
Cu(1)—N ⁱⁱ _{-a}	1,941 (14)	Cu(1)—C(2) ⁱⁱ _{-a}	2,043 (12)
Cu(2)—Cl(1)	2,435 (4)	Cu(1)—C(3) ⁱⁱ _{-a}	2,830 (13)
Cu(2)—Cl(2) ⁱ	2,301 (4)	Cu(1)—H(1) ⁱⁱ _{-a}	2,324*
Cu(2)—Cl(2) ⁱⁱ	2,383 (4)	Cu(1)—H(2) ⁱⁱ _{-a}	2,530*
Cu(2)—N	1,900 (6)	Cu(1)—H(3) ⁱⁱ _{-a}	2,280*
C(1)—C(2)	1,384 (20)	Cl(2)—C(1) _{-b}	3,482 (15)
C(2)—C(3)	1,442 (15)	Cl(2)—C(2) _{-b}	3,491 (15)
C(3)—N	1,154 (15)	Cl(2)—H(1) _{-b}	2,956*
C(1)—H(1)		Cl(2)—H(3) _{-b}	2,961*
C(1)—H(2)	0,960*	C(1)—C(3)	2,449 (19)
C(2)—H(3)		C(1)—N	3,506 (17)
		C(1)—C(2) ⁱⁱ	3,984 (18)
		C(1)—C(3) ⁱ _{-c}	3,920 (20)
		C(1)—N ⁱ _{-c}	3,476 (17)
		C(2)—N	2,596 (16)
		C(3)—C(2) ⁱⁱ	3,717 (18)
		C(3)—C(3) ⁱⁱ	3,570 (16)
		C(3)—N ⁱⁱ	3,804 (19)
		N—C(2) ⁱⁱ	3,649 (17)
		N—C(3) ⁱⁱ	3,482 (19)
		N—N ⁱⁱ	3,719 (18)

* Les atomes H(1), H(2), H(3) sont en position théorique.

une liste de structures comportant cette liaison. En y insérant les résultats de la présente étude, nous constatons que la longueur observée pour $\text{Cu}(2)-\text{N}$, 1,900 (6) Å, se classe parmi les valeurs les plus courtes. On peut prévoir de ce fait une bonne stabilité du composé d'addition formé, mais le comportement de celui-ci dépend aussi de la présence simultanée d'une liaison métal-oléfine, qui concourt à fixer l'acrylonitrile à la trame minérale.

Une caractéristique fréquente de la liaison cuivre-azote est de s'accompagner d'un 'coudage' entre $\text{Cu}-\text{N}$ et $\text{N}=\text{C}$. Nous retrouvons ce phénomène, particulièrement marqué, dans $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$: le 'coudage' atteint 17° [$\text{Cu}(2)-\text{N}-\text{C}(3) = 163,0 \pm 0,9^\circ$]. Ce fait a été signalé par de nombreux auteurs: le Tableau 4 résume les observations signalées sur ce point dans des publications antérieures.

(b) *La liaison cuivre-oléfine.* Grâce au développement des analyses structurales par rayons X, on a pu mettre en évidence et étudier de telles liaisons. Dans le domaine des halogénures de cuivre(I), nous pouvons citer l'étude de $\text{CuCl} \cdot \text{cyclooctadiène-1,5}$ (Van den Hende & Baird, 1963), de $\text{CuCl} \cdot \text{cyclooctatétraène}$ (Baenziger, Richards & Doyle, 1964), $\text{CuCl} \cdot \text{norbornadiène}$ (Baenziger, Haight & Doyle, 1964), $\text{CuCl} \cdot \text{trans-cyclooctène}$ (Ganis, Lepore & Martuscelli, 1970). Dans tous ces composés, la molécule organique est exclusivement liée au cuivre par une ou plusieurs liaisons métal-oléfine.

Les caractéristiques fondamentales de toute liaison métal-oléfine ont été exposées en détail par Herberhold (1972, 1974). L'atome de métal doit être équidistant des deux atomes de carbone éthyliques et se trouver aussi près que possible de la normale au plan de la double

Tableau 3. Angles de liaison, calculés en degrés, avec, entre parenthèses, la déviation standard

Les notations utilisées pour le repérage des atomes sont celles de la Fig. 2, comme dans le Tableau 2.

$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-\text{Cl}(2)$	104,89 (14) ^o	$\text{Cu}(1)-\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)$	104,17 (19) ^o
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-\text{Cl}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}$	96,52 (13)	$\text{Cu}(2)-\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}$	127,01 (20)
$\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)-\text{Cl}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}$	107,30 (13)	$\text{Cu}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}-\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)$	122,43 (20)
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-M$	123,84 (54)		
$\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)-M$	124,62 (49)	$\text{Cu}(1)-\text{Cl}(2)-\text{Cu}(2)_{\text{c}}^{\text{i}}$	111,64 (19)
$\text{Cl}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}-\text{Cu}(1)-M$	92,75 (42)	$\text{Cu}(2)_{\text{c}}^{\text{i}}-\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	118,88 (20)
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-\text{C}(1)$	143,08 (42)	$\text{Cu}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}-\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)$	113,57 (19)
$\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)-\text{C}(1)$	106,58 (45)		
$\text{Cl}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}-\text{Cu}(1)-\text{C}(1)$	92,16 (31)	$\text{H}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	120,00*
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(1)-\text{C}(2)$	104,23 (43)	$\text{H}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	120,00*
$\text{Cl}(2)-\text{Cu}(1)-\text{C}(2)$	141,91 (38)		
$\text{Cl}(2)_{\text{a}}^{\text{ii}}-\text{Cu}(1)-\text{C}(2)$	93,16 (35)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	120,1 (1,0)
$\text{C}(1)-\text{Cu}(1)-\text{C}(2)$	39,30 (58)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{H}(3)$	120,00*
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)-\text{Cl}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	96,82 (10)	$\text{C}(1)-M-\text{Cu}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	91,44 (32)
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)-\text{Cl}(2)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	102,66 (14)	$\text{C}(2)-M-\text{Cu}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	88,56 (32)
$\text{Cl}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}-\text{Cu}(2)-\text{Cl}(2)_{\text{ii}}^{\text{i}}$	102,15 (13)		
$\text{Cl}(1)-\text{Cu}(2)-\text{N}$	102,55 (37)	$\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}$	177,0 (1,5)
$\text{Cl}(1)_{\text{ii}}^{\text{i}}-\text{Cu}(2)-\text{N}$	116,51 (36)		
$\text{Cl}(2)_{\text{ii}}^{\text{i}}-\text{Cu}(2)-\text{N}$	130,22 (33)	$\text{C}(3)-\text{N}-\text{Cu}(2)$	163,0 (0,9)

* Les atomes H(1), H(2), H(3) sont en position théorique.

Tableau 4. Caractéristiques géométriques de la liaison cuivre(I)-nitrile

Longueur de la liaison $\text{Cu}-\text{N}$	Angle $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}$	Composé	Référence
1,900 (6) Å.	163,0 (9) ^o	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$	Ce travail
1,941 (7)	172,3 (5)	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Massaux & Le Bihan (1976a)
1,949 (7)	175,5 (6)	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Massaux & Le Bihan (1976a)
1,96 (?)	175 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita, Matsubara & Saito (1959a)
1,98 (?)	176 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$	Kinoshita <i>et al.</i> (1959b)
1,98 (?)	169 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Kinoshita <i>et al.</i> (1959c)
1,987 (5)	169,7 (5)	$\text{CuClO}_4 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Blount, Freeman, Hemmerich & Sigwart (1969)
1,99 (2)	173,4 (9)	$\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux, Bernard & Le Bihan (1971)
2,00 (2)	173 (2)	$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Massaux <i>et al.</i> (1969)
2,02 (?)	177 (?)	$\text{CuNO}_3 \cdot \text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$	Kinoshita <i>et al.</i> (1959a)

Tableau 5. Longueurs (Å) des liaisons cuivre-oléfine dans divers composés d'addition de CuCl avec des ligands non saturés

Cu(I)-M	Oléfine	Référence
2,05 (2)	cyclooctadiène-1,5 (C ₈ H ₁₂)	Van den Hende & Baird (1963)
2,22 (2)		
1,965 (9)		
1,971 (8)	norbornadiène (C ₇ H ₈)	Baenziger, Haight & Doyle (1964)
1,93 (2)	trans-cyclooctène (C ₈ H ₁₄)	Ganis, Lepore & Martuscelli (1970)
2,04 (2)		
2,09 (2)		
1,941 (14)	CH ₂ =CH-CN	Ce travail

M désigne le milieu de la double liaison.

liaison: le métal est alors placé dans la zone où la densité d'électrons π est la plus élevée. Mais l'encombrement de la molécule organique peut perturber cette disposition idéale: on constate parfois un pivotement de cette molécule autour de l'axe de la double liaison, le métal restant approximativement dans le plan médiateur de celle-ci. C'est précisément ce que nous constatons ici: La liaison $M-Cu(1)^{ii}$ fait avec la normale au plan de la molécule organique un angle de $9,5(5)^\circ$, mais elle est presque perpendiculaire à $C(1)=C(2)$: $Cu(1)^{ii}-M-C(1) = 91,4(3)^\circ$, $Cu(1)^{ii}-C(1) = 2,073(12)$, $Cu(1)^{ii}-C(2) = 2,043(12)$ Å: le cuivre est donc pratiquement équidistant des atomes C(1) et C(2). Les longueurs des liaisons entre le cuivre(I) et le milieu M de la liaison éthylénique, dans les structures citées plus haut, ont été rassemblés dans le Tableau 5: on voit que le résultat obtenu dans cette étude s'apparente aux observations antérieures.

(B) L'environnement des atomes de cuivre

(a) Environnement trigonal de l'atome Cu(1). Il est constitué par les atomes de chlore Cl(1) et Cl(2) et la double liaison $C(1)=C(2)$ de l'acrylonitrile (Fig. 3). Les liaisons mises en jeu sont $Cu(1)-Cl(1)$ 2,269 (5); $Cu(1)-Cl(2)$ 2,282 (4) et $Cu(1)-M$ 1,941 (14) Å [M désigne le milieu de $C(1)=C(2)$]. La somme Σ des angles mutuels de ces trois liaisons donne $353,3 \pm 1,2^\circ$, ce qui montre que Cu(1), Cl(1), Cl(2), M ne sont pas rigoureusement coplanaires: Cu(1) est à 0,27 Å du plan formé par Cl(1), Cl(2) et M. Ce fait peut être expliqué par l'influence, dans l'environnement de Cu(1), d'un troisième atome de chlore de type Cl(2), distant de 2,720 (4) Å.

(b) Environnement tétraédrique de l'atome Cu(2). C'est le cas habituel, déjà rencontré dans les structures $CuCl \cdot CH_3CN$ (Massaux *et al.*, 1969) et $CuCl \cdot C_6H_5CN$ (Massaux & Le Bihan, 1976a). Cu(2) a trois voisins chlore, distants de 2,301 (4), 2,383 (4) et 2,435 (4) Å, et

l'azote à 1,900 (7) Å. Les angles mutuels des liaisons issues de Cu(2) valent en moyenne $109,7(3)^\circ$ (Fig. 4). Dans $CuCl \cdot CH_3CN$, les atomes de chlore sont à 2,38 (2) et 2,42 (2) Å, l'azote à 2,00 (2) Å du cuivre; la moyenne des angles adjacents est $109,2(9)^\circ$. Dans $CuCl \cdot C_6H_5CN$, on trouve trois atomes de chlore à 2,350 (4), 2,414 (4) et 2,463 (4) Å, l'azote à 1,949 (7) Å: la moyenne des angles correspondants est $109,0(4)^\circ$. Cette comparaison montre une grande ressemblance de l'environnement du cuivre tétraédrique lié à trois atomes de chlore et un atome d'azote dans les différentes structures rencontrées.

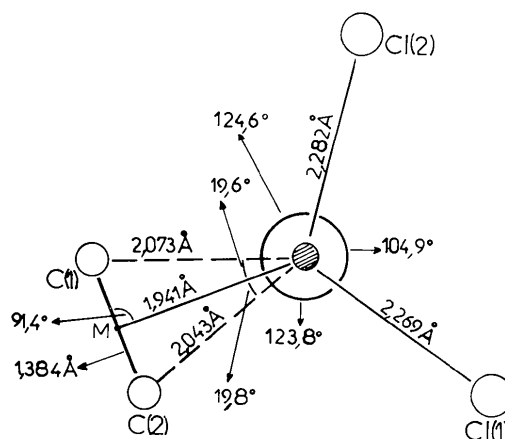


Fig. 3. Environnement trigonal de l'atome Cu(1) dans la structure de $Cu_2Cl_2 \cdot AN$.

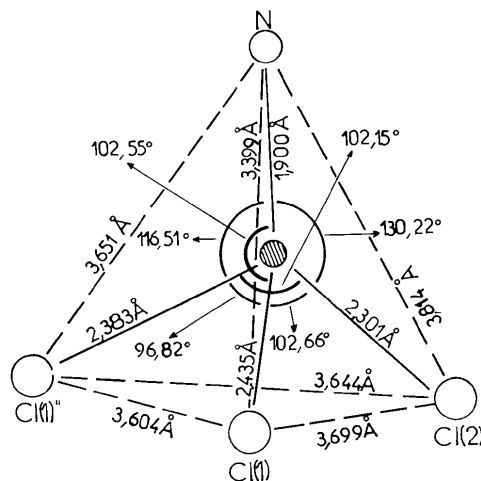


Fig. 4. Environnement tétraédrique de l'atome Cu(2) dans la structure de $Cu_2Cl_2 \cdot AN$.

(C) *La molécule organique*

A l'état libre, la molécule organique présente une configuration plane; les liaisons interatomiques déterminées par spectroscopie sont $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ 1,339 (1); $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 1,426 (1); $\text{C}(3)\equiv\text{N}$ 1,164 (1) Å. L'angle $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ vaut $122,6(3)^\circ$; $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N} = 180,0(4)^\circ$ (Costain & Stoicheff, 1959). Ces valeurs sont confirmées par étude RMN à haute résolution (Reddy, Goldstein & Mandell, 1961), et par la radiocristallographie, à basse température (Renaud, 1968), sauf pour l'angle $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ que cet auteur donne égal à $120,6^\circ$.

Lorsqu'elle est engagée dans la structure de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$, la molécule organique subit l'influence des deux liaisons $\text{Cu}-\text{N}$ et $\text{Cu}-\text{oléfine}$, et accessoirement de quelques liaisons de van der Waals.

La double liaison $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ est allongée: 1,384 (20) Å (+3,3%). La liaison $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ l'est aussi, à un degré moindre: 1,442 (18) Å (+1,1%); la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ est légèrement raccourcie 1,154 (15) Å (-0,9%). L'angle $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ $120,1 \pm 1,0^\circ$ est très voisin de celui observé par Renaud, tandis que $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}$, égal à $180,0^\circ$ dans la molécule libre, devient $177,0 \pm 1,4^\circ$ dans la structure étudiée.

Cette légère torsion de la chaîne $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}$ avait été remarquée dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (Massaux & Le Bihan, 1976a) et dans d'autres structures comparables (Csöregi, Kirkegaard & Norrestam, 1975; Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975; Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975). Elle s'accompagne du 'coudage' déjà cité entre les liaisons $\text{Cu}-\text{N}$ et $\text{N}\equiv\text{C}$.

La molécule organique perd sa configuration plane. Les atomes $\text{C}(1)$, $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$ forment un plan dont l'équation est, en exprimant les coordonnées en fractions de maille: $1,5714x + 1,0642y + 1,0235z = 1,3273$. L'atome N est distant de 0,06 (3) Å de ce plan.

Quelques études structurales de complexes contenant l'acrylonitrile fixé par liaison métal-oléfine ont été publiées: nous avons relevé $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AN}$ à 120 ± 10 K (Luxmoore & Truter, 1962) et $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{AN})_2$ (Ziegler, 1968). La première étude procure seule une analyse détaillée de la déformation subie par la molécule organique, liée au fer. Il se produit un allongement notable de la double liaison ($1,40 \pm 0,02$ Å), de la liaison simple $\text{C}-\text{C}$ voisine ($1,45 \pm 0,02$ Å) et de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ ($1,20 \pm 0,02$ Å). L'angle de la chaîne carbonée passe à $116 \pm 1^\circ$; $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ est rectiligne et la molécule d'acrylonitrile reste plane. La liaison métal-oléfine est comparable: les distances $\text{Fe}-\text{C}$ sont égales à 2,09 et 2,10 Å, leur angle mutuel de 39° .

Nos conclusions sont en bon accord avec ces résultats, sauf pour la planéité de la molécule, qui disparaît dans $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$. La linéarité de la chaîne $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, constatée dans la molécule d'acrylonitrile libre et dans $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AN}$, est perturbée, dans le composé que nous

avons étudié, par la liaison cuivre-azote qui entraîne très fréquemment une torsion du radical nitrile.

Signalons enfin les interactions de van der Waals qui apparaissent entre molécules d'acrylonitrile voisines; on relève dans le Tableau 2, $\text{C}(1)-\text{N}^{\text{I}}_{\text{c}} = 3,48$, $\text{N}-\text{C}(3)^{\text{II}} = 3,48$, $\text{C}(3)-\text{C}(3)^{\text{II}} = 3,57$, $\text{N}-\text{C}(2)^{\text{II}} = 3,65$ Å. (Rayons de van der Waals du carbone 1,70 Å; de l'azote 1,60 Å.) Il y a également interaction de van der Waals entre $\text{Cl}(2)$, $\text{C}(1)_{\text{-b}}$ et $\text{C}(2)_{\text{-b}}$: $\text{Cl}(2)-\text{C}(1)_{\text{-b}} = 3,48$; $\text{Cl}(2)-\text{C}(2)_{\text{-b}} = 3,49$ Å. (La somme des rayons de van der Waals du chlore et du carbone est égale à 3,45 Å.)

La compacité de la structure est remarquable: nous avons calculé le coefficient d'empilement de Kitaigorodsky, K , rapport du volume occupé par les groupements formulaires contenus dans la maille au volume de celle-ci: on trouve $K = 0,76$, valeur élevée pour une structure constituée pour partie de molécules organiques.

Conclusion

La molécule d'acrylonitrile, permettant l'établissement simultané de deux liaisons avec le cuivre(I), conduit à la formation du complexe $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{AN}$, dont la stabilité et la compacité sont remarquables. L'originalité de cette structure réside dans la présence de deux types d'atomes de cuivre, de coordinences 3 et 4, et de liaisons cuivre-azote et cuivre-oléfine. La géométrie de la molécule organique subit, du fait de ces liaisons, quelques modifications.

Références

- ALBANO, V. G., BELLON, P. L. & CIANI, G. (1972). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1938-1943.
 ALBANO, V. G., BELLON, P. L., CIANI, G. & MANASSERO, M. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 171-175.
 BAENZIGER, N. C., HAIGHT, H. L. & DOYLE, J. R. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1535-1541.
 BAENZIGER, N. C., RICHARDS, G. F. & DOYLE, J. R. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1529-1535.
 BLOUNT, J. F., FREEMAN, H. C., HEMMERICH, P. & SIGWART, C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1518-1524.
 BROWN, I. D. & DUNITZ, J. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 28-34.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CAMUS, A., NARDIN, G. & RANDACCIO, L. (1975). *Inorg. Chim. Acta*, **12**, 23-32.
 CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1828-1832.
 CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1974a). *Inorg. Chem.* **13**, 1065-1071.
 CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1974b). *Inorg. Chem.* **13**, 1427-1434.
 COSTAIN, C. C. & STOICHEFF, B. P. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 777-782.

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2A. Birmingham: Kynoch Press.
- CSÖREGH, I., KIERKEGAARD, P. & NORRESTAM, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 314–317.
- DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1833–1837.
- GANIS, P., LEPORÉ, U. & MARTUSCELLI, E. (1970). *J. Phys. Chem.* **74**, 2439–2444.
- GIRLING, R. L. & AMMA, E. L. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 335–340.
- GRAZIANI, R., BOMBIERI, G. & FORSELLINI, E. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2331–2333.
- HERBERHOLD, M. (1972). *Metal π -Complexes*, Tome II, Partie 1. Amsterdam: Elsevier.
- HERBERHOLD, M. (1974). *Metal π -Complexes*, Tome II, Partie 2. Amsterdam: Elsevier.
- 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.
- LUXMOORE, A. R. & TRUTER, M. R. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1117–1124.
- 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. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 1586–1589.
- MASSAUX, M. & LE BIHAN, M. T. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 2032–2039.
- MOERS, F. G., BOSMAN, W. P. J. H. & BEURSKENS, P. T. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 23–29.
- REDDY, G. S., GOLDSTEIN, J. H. & MANDELL, L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1300–1306.
- RENAUD, M. (1968). Thèse, Paris.
- SCHRAUZER, G. N. (1961). *Chem. Ber.* **94**, 1891–1898.
- VAN DEN HENDE, J. H. & BAIRD, W. C. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1009–1010.
- ZIEGLER, M. L. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 239–240.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2091–2094

Structure Cristalline de la Phase MgAs₄

PAR RENÉ GÉRARDIN ET JACQUES AUBRY

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS n° 158, Université Nancy 1, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

(Reçu le 30 novembre 1976, accepté le 21 décembre 1976)

MgAs₄ crystallizes in the space group $P4_12_12$ with $a = b = 5.385$ (2), $c = 15.798$ (6) Å and $Z = 4$. The crystal structure has been determined by the Patterson method. Least-squares refinement with isotropic temperature factors yielded a final R value of 0.069. The Mg atoms are octahedrally coordinated by six As atoms and the two types of As atoms are tetrahedrally bonded to two Mg and two As or one Mg and three As respectively. The coordination of the metal and metalloid atoms is similar in the two structures MgAs₄ and MgP₄.

Introduction

Les polyphosphures et polyarséniures des métaux de la colonne IIa font actuellement l'objet de plusieurs études (Brice, Gérardin, Zanne, Gleitzer & Aubry, 1975; Gérardin & Aubry, 1976; El Maslout, Zanne, Jeannot & Gleitzer, 1975; von Schnering & Menge, 1976; Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry 1976; Dahlmann & von Schnering, 1973; Brice, Courtois, Protas & Aubry, 1976). En excluant l'emploi des hautes pressions et pour les trois premiers éléments de la colonne, les composés les plus riches en élément Vb répondent

aux formules: BeP₂, BeAs₂, MgP₄, MgAs₄, CaP₃ et CaAs₃.

Les structures cristallines de MgP₄, CaP₃ et CaAs₃ sont connues. L'objet du présent travail est l'étude de la structure de MgAs₄ à partir d'un monocristal. Ce dernier a été obtenu selon une méthode décrite dans une précédente note (Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry, 1976).

Si CaP₃ et CaAs₃ sont isotypes, MgP₄ et MgAs₄ ne le sont pas. Toutefois leurs structures sont bâties à partir d'un motif semblable, mais répété différemment.