

Structure Cristalline du Méthanesulfonate d'Argent(I): $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER

Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard–Lyon I, 69621 Villeurbanne, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique-II, Université Claude Bernard–Lyon I, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 25 février 1977, accepté le 10 mars 1977)

Silver(I) methanesulphonate, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with cell parameters: $a = 8.6986$ (6), $b = 5.7776$ (5), $c = 8.2665$ (6) Å, $\beta = 100.21$ (3)° and $Z = 4$ formulae per cell. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses which were calculated from 1357 actually measured $\text{Mo K}\alpha$ intensities collected on a four-circle diffractometer. The anisotropic full-matrix least-squares refinement led to an R of 0.058. There is no distinct molecule; the methanesulphonato groups act as pentacoordinating ligands. Thus, each Ag atom is surrounded by a very distorted trigonal bipyramid with Ag–O bond distances: 2.341 (5), 2.363 (5), 2.425 (5), 2.626 (5), 2.628 (5) Å.

Introduction

Nous avons récemment mis en évidence le rôle comme agent de coordination du groupement méthanesulfonate CH_3SO_3^- dans deux complexes: le méthanesulfonate de cuivre tétrahydraté où ce groupement agit comme monocoordinat (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977b) et le méthanesulfonate de calcium anhydre où il est tricoordinant, chaque atome d'oxygène prenant part à une liaison de coordination (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a). La détermination de la structure du méthanesulfonate d'argent(I) anhydre, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$, établit la possibilité pour les trois atomes d'oxygène de se comporter comme agents aussi bien monocoordinants que multicoordinants. Par ailleurs, peu de structures de complexes cristallisés de l'argent(I) avec des coordinats organiques ont été décrites.

Résultats expérimentaux

La méthode de préparation du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975). Le groupe spatial est $P2_1/c$. L'affinement des paramètres cristallins sur le diffractomètre Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard donne les valeurs suivantes: $a = 8,6986$ (6); $b = 5,7776$ (5); $c = 8,2665$ (6) Å et $\beta = 100,21$ (3)°. Les autres paramètres sont: $V = 408,9$ Å³; $M_r = 202,97$; $D_m = 3,32$; $D_x = 3,30$ g cm⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 384$; $\mu(\lambda\text{Mo K}\alpha) = 53,1$ cm⁻¹. Les intensités de 2640 réflexions indépendantes dont 1357 répondant aux critères usuels de validité ont été mesurées sur le même diffractomètre à partir d'un cristal de dimensions $0,300 \times 0,125 \times$

0,025 mm. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée. Nous avons constaté que le noircissement du cristal dû à l'irradiation est resté sans influence sur la valeur de l'intensité de référence au cours de l'enregistrement.

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson a révélé les coordonnées de l'atome d'argent. La synthèse Fourier consécutive a permis de localiser les atomes de soufre, d'oxygène et de carbone. L'affinement des coordonnées des six atomes du motif asymétrique et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope pris initialement égaux à 2 Å² conduit en six itérations à $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ égal à 0,08. La fonction minimisée était $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, avec $w = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$. L'affinement en anisotropie conduit en trois itérations à un R de 0,06. A ce stade, la série-différence a mis en évidence les positions des trois

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$; pour H $\times 10^3$) et déviations standard

	x	y	z
Ag	592.3 (5)	1568.6 (8)	2118.0 (6)
S	2303 (1)	6255 (2)	747 (2)
O(1)	2420 (6)	4967 (10)	-728 (6)
O(2)	2386 (6)	4796 (9)	2190 (6)
O(3)	907 (5)	7724 (9)	510 (6)
C	3907 (7)	8121 (12)	1096 (9)
H(1)	384 (14)	911 (22)	216 (18)
H(2)	341 (14)	976 (21)	-37 (17)
H(3)	476 (16)	716 (24)	179 (17)

atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone. Ces atomes d'hydrogène ont été affectés dans la suite d'un facteur d'agitation isotrope fixe égal à $3,3 \text{ \AA}^2$, valeur du facteur équivalent de l'atome porteur. Un affinement définitif en trois itérations intéressant toutes les coordonnées et les facteurs d'agitation anisotrope conduit à $R = 0,058$ pour les 1357 mesures d'intensités. La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ et le facteur final $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ vaut 0,067. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale, seules effectuées, ont été pris dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1.*

Description de la structure

Les distances et angles de liaison à l'intérieur du motif asymétrique sont groupés dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre l'entourage d'un atome d'argent, formant une bipyramide trigonale dissymétrique. On distingue trois liaisons Ag—O courtes: Ag—O(1ⁱⁱⁱ) = 2,341 (5); Ag—O(2) = 2,425 (5); Ag—O(3ⁱ) = 2,363 (5) Å et

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32580: 14 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.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison, avec déviations standard, dans le motif asymétrique

S—O(1)	1,448 (5)	Ag—O(2)	2,425 (5)
S—O(2)	1,452 (5)	C—H(1)	1,06 (14)
S—O(3)	1,466 (4)	C—H(2)	1,54 (13)
S—C	1,746 (6)	C—H(3)	1,02 (14)
Ag—O(2)—S	119,2 (3)	O(2)—S—O(1)	113,2 (4)
O(1)—S—C	106,4 (3)	O(2)—S—O(3)	111,4 (3)
O(2)—S—C	107,5 (3)	O(1)—S—O(3)	111,4 (3)
O(3)—S—C	106,5 (3)		

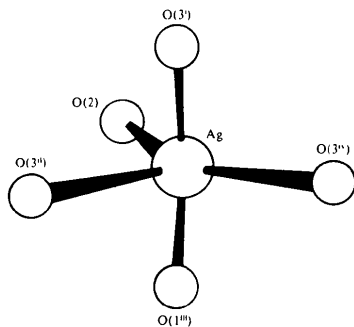


Fig. 1. Entourage de l'atome d'argent.

deux liaisons Ag—O longues: Ag—O(3^{iv}) = 2,626 (5); Ag—O(3ⁱⁱ) = 2,628 (5) Å. L'angle entre le plan moyen contenant les liaisons courtes et le plan des liaisons longues est égal à $76,5 (1)^\circ$. Les angles de liaison dans la bipyramide sont indiqués dans le Tableau 3.

Tous les atomes d'oxygène du groupement méthanesulfonato participent à la coordination des atomes d'argent, mais leur contribution est différente pour chacun. Ainsi, les atomes du type O(1) et O(2) d'un même groupement sont liés une fois par liaison courte à un atome d'argent (Fig. 2), tandis que l'atome du type O(3), en plus d'une liaison courte avec un atome d'argent [Ag—O(3ⁱ)] donne aussi deux liaisons longues avec d'autres atomes d'argent (non présentables sur la figure): Ag^{vi}—O(3) = 2,628 (5) et Ag^{vii}—O(3) = 2,626 (5) Å.

Il n'est donc pas possible de distinguer de molécule dans le cristal puisque chaque atome d'argent est coordonné à des atomes d'oxygène appartenant à des groupements méthanesulfonato différents. Par ailleurs on peut remarquer qu'il n'y a ni liaison Ag—Ag, la plus courte distance observée étant Ag—Ag^{iv} = 3,163 (2) Å, ni liaison hydrogène au sens habituel car la plus courte

Tableau 3. Angles (°) dans l'entourage de l'atome d'argent

O(2)—Ag—O(3 ^{iv})	100,9 (2)	O(3 ⁱ)—Ag—O(3 ^{iv})	112,1 (2)
O(2)—Ag—O(3 ⁱⁱ)	122,6 (2)	O(3 ⁱ)—Ag—O(3 ⁱⁱ)	76,8 (2)
O(2)—Ag—O(1 ⁱⁱⁱ)	85,7 (2)	O(1 ⁱⁱⁱ)—Ag—O(3 ⁱⁱ)	87,0 (2)
O(2)—Ag—O(3 ⁱ)	97,9 (2)	O(1 ⁱⁱⁱ)—Ag—O(3 ^{iv})	83,6 (2)
O(3 ⁱ)—Ag—O(1 ⁱⁱⁱ)	162,7 (2)	O(3 ⁱⁱ)—Ag—O(3 ^{iv})	134,6 (2)

Code de symétrie

(i)	\bar{x} ,	$1 - y$,	z	(ii)	x ,	$y - 1$,	z
(iii)	x ,	$\frac{1}{2} - y$,	$\frac{1}{2} + z$	(iv)	\bar{x} ,	$y - \frac{1}{2}$,	$\frac{1}{2} - z$
(v)	x ,	$\frac{1}{2} - y$,	$z - \frac{1}{2}$	(vi)	x ,	$y + 1$,	z
(vii)	\bar{x} ,	$\frac{1}{2} + y$,	$\frac{1}{2} - z$				

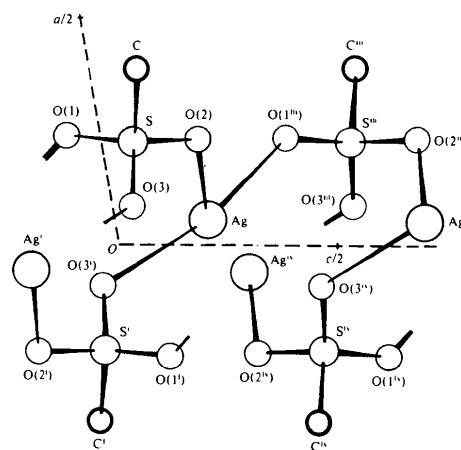


Fig. 2. Enchaînement des groupements méthanesulfonato et des atomes d'argent par les liaisons de coordination Ag—O courtes.

distance entre atomes de carbone et d'oxygène est supérieure à 3,3 Å.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 3.

Discussion

La pentacoordination de l'argent(I) a aussi été mise en évidence dans des composés récemment étudiés tels que $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bagieu-Beucher, Durif & Guitel, 1975). Dans celui-ci où, d'ailleurs, seuls deux atomes d'argent sur trois possèdent cette coordination, la distinction entre liaisons Ag—O courtes et longues est moins nette que dans le méthanesulfonate d'argent. Les valeurs extrêmes des distances des liaisons Ag—O que nous obtenons, 2,341 (5) et 2,628 (5) Å, sont très proches de celles trouvées par ces auteurs: 2,333 (8) et 2,645 (6) Å.

Le groupement méthanesulfonato, quant à lui, se manifeste dans le méthanesulfonate d'argent(I) comme

agent pentacoordinant alors qu'il n'est que tricoordinant dans le méthanesulfonate de calcium. Il résulte de la détermination de ces deux structures que dans les méthanesulfonates métalliques cristallisés anhydres, le groupement méthanesulfonato peut coordonner le métal de manière variée en utilisant diversement ses atomes d'oxygène.

Références

- BAGIEU-BEUCHER, M., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2264–2267.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 694–695.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 1478–1481.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 1845–1848.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1977). B33, 2826–2832

Etude Structurale et Energétique à l'Etat Cristallin d'un Composé Mésomorphogène: le (Méthoxybenzylidèneamino-4')-4 Cinnamate d'Ethyle

PAR M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET M. PESQUER

Laboratoire de Chimie Physique A, ERA n° 312 du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 17 février 1977, accepté le 10 mars 1977)

The crystal structure of a mesomorphic compound, ethyl 4-(4'-methoxybenzylideneamino)cinnamate, has been solved. It crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a = 6.629$ (3), $b = 7.923$ (4), $c = 32.021$ (7) Å and $\beta = 99.73^\circ$. The crystal packing makes the two phenyl rings nearly coplanar and the C—CH=N—C central group non-planar. Molecules are oriented approximately along a unique direction. Crystal cohesion results from numerous weak van der Waals forces and dipole-dipole interactions between antiparallel, and quite close COO groups. An energy calculation shows the dipole-dipole forces alone to be as high as 7.9 kcal mol⁻¹.

Introduction

Il existe certainement des corrélations, d'une part entre l'arrangement et les interactions moléculaires dans la phase cristalline de composés mésomorphogènes et, d'autre part l'existence et la nature d'une phase mésomorphe. C'est pour les mettre en évidence que nous avons choisi d'étudier les structures cristallines de trois séries de composés dont certains termes présentent

des propriétés nématiques et/ou smectiques suivant la longueur et la ramification de leur chaîne alkyle R :

— Celle des p -méthoxy- p' -alkyltolanes dont certains termes présentent des propriétés nématiques. Les structures cristallines des deux premiers termes ($R = \text{CH}_3$ et $R = \text{C}_2\text{H}_5$), désignés ici par TL1 et TL2, ont été déterminées (Cotrait, Destrade & Gasparoux, 1976).

— Celle des acylalkyldihydrophénanthrènes pouvant présenter une phase nématique et/ou smectique. Les