

## Etude des Propionates Métalliques.

VII. Détermination de la Structure Cristalline du Bis-propionato Cuivre(II)- $\gamma$ -Picoline

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (LA 251), UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 13 juin 1977, accepté le 4 juillet 1977)

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \gamma\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$ , orthorhombic, *Cccm*,  $a = 20.300$  (3),  $b = 14.244$  (3),  $c = 20.479$  (6) Å,  $Z = 8$ . The crystal has two independent binuclear units with carboxyl bridges and Cu–Cu bonds of 2.659 (3) and 2.655 (3) Å.

L'intérêt des études sur les carboxylates de cuivre solvatés ou non s'est accru depuis la mise en évidence sur l'acétate de cuivre monohydraté d'une structure binucléaire à ponts carboxyles avec une interaction entre les atomes de cuivre. Hormis l'étude du propionate de cuivre solvaté par la *p*-toluidine (Yawney, Moreland & Doedens, 1973), peu de travaux ont été effectués sur le propionate de cuivre.

Nous avons tout d'abord entrepris une étude thermochimique de ce composé solvaté par la pyridine et les picolines (Borel, Busnot & Leclaire, 1975); puis nous avons commencé leur étude structurale par la détermination des structures cristallines du propionate de cuivre solvaté par la  $\beta$ -picoline (Borel, Busnot & Leclaire, 1976a; Borel & Leclaire, 1976a), par l' $\alpha$ -picoline (Borel, Busnot & Leclaire, 1976b) et par la pyridine (Borel & Leclaire, 1976b); nous terminons cette série de solvates par la structure du bis-propionato cuivre(II)- $\gamma$ -picoline.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \gamma\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$  a été préparé par action de l'acide propionique sur le carbonate de cuivre dans la  $\gamma$ -picoline chauffée à reflux pendant une heure. Après filtration, la solution est mise à évaporer; au bout d'un mois, on obtient des cristaux verts sous forme de bipyramides.

Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger ont permis de déterminer le groupe de symétrie et d'obtenir les valeurs approchées des paramètres cristallins (Borel *et al.*, 1975) que nous avons précisés à l'aide du diffractomètre. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le

rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg ( $\theta = 30^\circ$ ) avec un balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $\Delta = 1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta$  et une ouverture de compteur de (3,00 + 0,8 tg  $\theta$ ) mm; la vitesse de balayage fut ajustée de façon à avoir ou à approcher  $\sigma(I)/I = 0,018$  pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% sur chaque côté de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les heures a montré qu'il n'y avait aucune décomposition du cristal sous les rayons X. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais nous n'avons pas fait de correction d'absorption ( $\mu r = 0,7$ ).

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^5$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu(1)	6540 (7)	0 (0)	25000 (0)
Cu(2)	25000 (0)	25000 (0)	6471 (7)
O(11)	5636 (38)	9847 (49)	18463 (34)
O(12)	-5307 (38)	9645 (52)	18067 (35)
C(11)	209 (74)	12715 (61)	16354 (43)
C(12)	591 (87)	20513 (78)	11140 (67)
C(13)	-1885 (141)	28195 (122)	12960 (122)
N(1)	17107 (41)	0 (0)	25000 (0)
C(14)	20459 (42)	1600 (69)	19453 (43)
C(15)	27326 (44)	1746 (69)	19304 (48)
C(16)	30764 (62)	0 (0)	25000 (0)
C(17)	38395 (57)	0 (0)	25000 (0)
O(21)	18767 (29)	14555 (43)	5416 (29)
C(21)	17007 (61)	11256 (90)	0 (0)
C(22)	12247 (86)	2825 (89)	0 (0)
C(23)	16300 (128)	-5556 (134)	0 (0)
O(31)	17648 (31)	33919 (48)	5450 (34)
C(31)	15554 (70)	36781 (105)	0 (0)
C(32)	9879 (89)	43858 (121)	0 (0)
C(33)	11254 (155)	51987 (214)	0 (0)
N(2)	25000 (0)	25000 (0)	16915 (42)
C(24)	19356 (40)	23304 (63)	20248 (43)
C(25)	19144 (47)	23231 (70)	26949 (42)
C(26)	25000 (0)	25000 (0)	30331 (61)
C(27)	25000 (0)	25000 (0)	37759 (27)

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = 20.300$ (3) Å	$V = 5921$ Å <sup>3</sup>
$b = 14.244$ (3)	$D_m = 1,32 \pm 0,03$ gcm <sup>-3</sup>
$c = 20.479$ (6)	$D_c = 1,36$
Groupe spatial <i>Cccm</i>	$Z = 8$
	$\mu_1(\text{Mo } K\alpha) = 21,21$ cm <sup>-1</sup>

1492 réflexions satisfaisant au test  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les paramètres atomiques figurant dans le Tableau 2 ont été affinés par une méthode de moindres carrés avec une matrice complète. Les facteurs de diffusion atomique de  $\text{Cu}^{2+}$ , O, N et C ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale du cuivre (Cromer, 1965). En fin d'affinement, nous avons obtenu les facteurs suivants:  $R = 0,050$  et  $R_w = 0,057$ .\*

### Discussion

La maille du propionate de cuivre solvate par la  $\gamma$ -picoline contient deux dimères centrosymétriques indépendants. Les projections suivant les axes  $a$  et  $c$  sont données respectivement Figs. 1 et 2.

Chaque atome de cuivre est lié à quatre atomes d'oxygène appartenant aux quatre ions propionates de l'ensemble dimère, à l'atome d'azote de la  $\gamma$ -picoline et à l'autre atome de cuivre du groupement. Les principales distances et les principaux angles intramoléculaires sont rassemblés dans le Tableau 3.

Dans les structures de cette série de solvates aminés, nous avons pour les deux amines les plus symétriques (pyridine et  $\gamma$ -picoline) deux groupements dimères par maille; mais à l'inverse du propionate de cuivre solvate par la pyridine (Borel & Leclaire, 1976b), les deux dimères pour le complexe avec la  $\gamma$ -picoline ne présentent pas de différence significative.

\* 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 32891: 8 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.

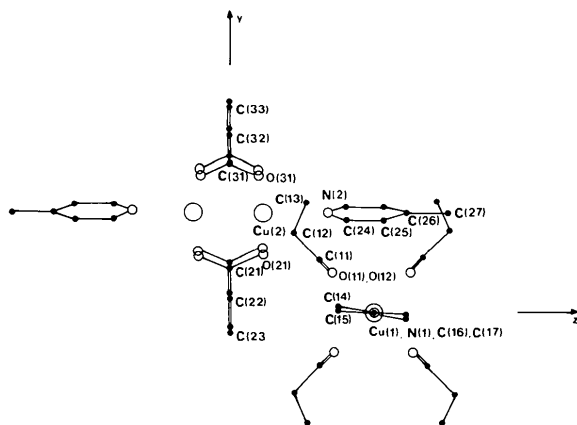


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe  $a$ .

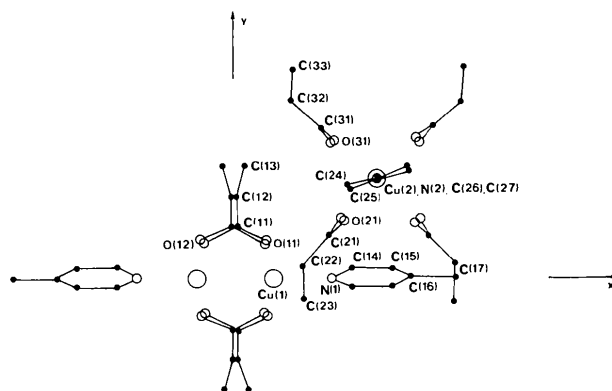


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe  $c$ .

La géométrie des deux cycles de  $\gamma$ -picoline indépendants sont quasiment identiques et les valeurs des distances et des angles sont en accord avec celles déjà publiées (Lynton & Sears, 1971; Borel, Geffrouais & Ledésert, 1977).

Les rapports  $V(\text{maille})/Z$  pour les propionates de cuivre solvate avec l' $\alpha$ -, la  $\beta$ - et la  $\gamma$ -picolines valent respectivement 336, 341 et 370  $\text{\AA}^3$ . Il y a donc une augmentation de 5  $\text{\AA}^3$  lors du passage de l' $\alpha$ - à la  $\beta$ -picoline et un bond de 29  $\text{\AA}^3$  entre la  $\beta$ - et la  $\gamma$ -picoline. Le nombre d'atomes étant constant dans ces

Tableau 3. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ )

#### Coordination du cuivre

Cu(1)—O(11)	1,950 (9) $\times 2$	Cu(2)—O(21)	1,967 (9) $\times 2$
Cu(1)—O(12)	1,994 (9) $\times 2$	Cu(2)—O(31)	1,973 (9) $\times 2$
Cu(1)—N(1)	2,148 (9)	Cu(2)—N(2)	2,143 (9)
Cu(1)—Cu(1)	2,659 (3)	Cu(2)—Cu(2)	2,655 (3)

#### Groupements propionates

C(11)—O(11)	1,25 (2)	O(11)—C(11)—O(12)	125 (1)
C(11)—O(12)	1,25 (2)	O(11)—C(11)—C(12)	115 (1)
C(11)—C(12)	1,54 (2)	O(12)—C(11)—C(12)	119 (1)
C(12)—C(13)	1,26 (2)	C(11)—C(12)—C(13)	113 (1,5)
C(21)—O(21)	1,26 (2) $\times 2$	O(21)—C(21)—O(21)	124 (1)
C(21)—C(22)	1,54 (2)	O(21)—C(21)—C(22)	118 (1)
C(22)—C(23)	1,45 (2)	C(21)—C(22)—C(23)	107 (1,5)
C(31)—O(31)	1,26 (2) $\times 2$	O(31)—C(31)—O(31)	124 (1)
C(31)—N(1)	1,53 (2)	Cu(2)—N(2)—C(27)	118 (1)
C(32)—C(33)	1,19 (3)	C(31)—C(32)—C(33)	118 (1,5)

#### Molécules de picoline

N(1)—C(14)	1,35 (1) $\times 2$	C(14)—N(1)—C(14)	119,2 (6)
C(14)—C(15)	1,40 (1) $\times 2$	N(1)—C(14)—C(15)	121,1 (8)
C(15)—C(16)	1,38 (1) $\times 2$	C(14)—C(15)—C(16)	119 (1)
C(16)—C(17)	1,55 (1)	C(15)—C(16)—C(17)	120 (1)
		C(15)—C(16)—C(15)	119,3 (6)
N(2)—C(24)	1,36 (1) $\times 2$	C(24)—N(2)—C(24)	119,5 (6)
C(24)—C(25)	1,37 (1) $\times 2$	N(2)—C(24)—C(25)	122,1 (8)
C(25)—C(26)	1,40 (1) $\times 2$	C(24)—C(25)—C(26)	118,0 (8)
C(26)—C(27)	1,52 (1)	C(25)—C(26)—C(27)	120 (1)
		C(25)—C(26)—C(25)	120,6 (6)

trois composés, la variation de  $V/Z$  indique que la structure du solvate avec la  $\gamma$ -picoline est beaucoup moins compacte que les deux autres. Cela doit donc se traduire par des vides entre les dimères. On observe en effet que les méthyles des ions propionates n'ont aucun voisin à moins de 5 Å de distance, hormis les atomes faisant partie du même dimère qu'eux. Ils se trouvent donc dans des cavités où la libre rotation des liaisons C—C peut s'effectuer. Cela se traduit par une agitation thermique anisotrope telle que les déplacements carrés moyens maximums de C(13), C(23) et

C(33) valent respectivement 0,81, 0,24 et 0,70 Å correspondant à des déplacements de l'ordre de 0,90, 0,49 et 0,83 Å.

Une des conséquences de l'agitation thermique est l'augmentation du volume du nuage électronique et dans le cas de l'agitation anisotrope, le centre de gravité du nuage se rapproche très sensiblement de l'atome auquel celui qui bouge est lié. Cela explique la forte diminution des distances du bout de la chaîne carbonée des ions propionates C(12)—C(13) = 1,26, C(22)—C(23) = 1,45 et C(32)—C(33) = 1,19 Å. Ce

Tableau 4. Comparaison des distances (Å) et angles (°) dans les propionates de cuivre solvatés par la pyridine et les picolines

	Pyridine <sup>(a)</sup>	$\alpha$ -Picoline <sup>(b)</sup>	$\beta$ -Picoline <sup>(c)</sup>	$\gamma$ -Picoline <sup>(d)</sup>
Cu—Cu	2,619 (2) 2,642 (2)	2,647 (4)	2,6312 (4)	2,659 (3) 2,655 (3)
Cu—O	1,96 (1) 1,96 (1) 1,96 (1) 1,96 (1) 1,95 (1) 1,96 (1) 1,98 (1) 1,98 (1)	1,97 (1) 1,97 (1) 1,98 (1) 1,96 (1)	1,962 (2) 1,967 (2) 1,972 (2) 1,981 (2)	1,950 (9) 1,950 (9) 1,994 (9) 1,994 (9) 1,967 (9) 1,967 (9) 1,973 (9) 1,973 (9)
Cu—N	2,13 (1) 2,17 (1)	2,21 (2)	2,167 (2)	2,148 (9) 2,143 (9)
Groupement propionate				
C(1)—O	1,25 (2) 1,20 (2) 1,18 (2) 1,20 (2)	1,25 (2) 1,26 (2)	1,246 (3) 1,248 (3)	1,25 (2) 1,25 (2) 1,26 (2) 1,26 (2)
C(2)—O	1,27 (2) 1,28 (2) 1,35 (2) 1,23 (2)	1,23 (2) 1,23 (2)	1,254 (4) 1,252 (4)	1,26 (2) 1,26 (2) 1,26 (2)
C(1)—C(2)	1,53 (3) 1,56 (3) 1,56 (3)	1,53 (2) 1,53 (2)	1,523 (4) 1,518 (4)	1,54 (2) 1,54 (2) 1,54 (2)
C(2)—C(3)	1,54 (3) 1,44 (3) 1,32 (3) 1,47 (3) 1,54 (3)	1,54 (2) 1,52 (2)	1,505 (6) 1,522 (4)	1,52 (2) 1,26 (2) 1,26 (2) 1,45 (2) 1,19 (3)
O—C(1)—O	125 (1) 127 (1) 128 (1) 126 (1)	126 (1) 127 (1)	125,7 (3) 125,0 (3)	125 (1) 124 (1) 124 (1) 124 (1)
O—C(1)—C(2)	116 (1) 119 (1) 119 (1) 122 (1) 110 (1) 114 (1) 120 (1) 113 (1)	118 (1) 116 (1) 119 (1) 114 (1)	117,6 (3) 116,7 (3) 117,6 (3) 117,3 (3)	115 (1) 119 (1) 118 (1) 118 (1) 118 (1) 118 (1) 118 (1) 118 (1)
C(1)—C(2)—C(3)	115 (1) 116 (1) 111 (1) 110 (1)	115 (1) 115 (1)	110,4 (3) 111,4 (3)	113 (1) 113 (1) 107 (1) 118 (1)

(a) Borel & Leclaire (1976b). (b) Borel, Busnot & Leclaire (1976b). (c) Borel & Leclaire (1976a). (d) Ce travail.

phénomène a aussi été observé par Yawney *et al.* (1973) dans le propionate de cuivre solvaté par la *p*-toluidine.

Si nous excluons de la comparaison des distances celles des carbones du bout de la chaîne carbonée des ions propionates, le Tableau 4 montre que les propionates de cuivre solvatés par la pyridine et les picolines ont des points communs: l'entourage du cuivre est constitué de quatre atomes d'oxygène distants en moyenne de 1,970 Å, d'un atome d'azote situé à 2,161 Å et de l'autre atome de cuivre du dimère, qui est placé à 2,642 Å. On constate aussi que la distance Cu...Cu varie dans le même sens que la distance Cu...N à l'intérieur d'un même composé. A travers ces solvates, les caractéristiques moyennes de l'ion propionate sont: C(1)–O = 1,249, C(1)–C(2) = 1,536 et C(2)–C(3) = 1,505 Å [en excluant les valeurs faussées par une agitation thermique importante de l'atome C(3)], O–C(1)–O = 125,6, O–C(1)–C(2) = 117 et C(1)–C(2)–C(3) = 112,8°.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 102–109

## Structural Chemistry of the {CoNO}<sup>8</sup> Group.

### III.\* The Structure of *N,N'*-Ethylenebis(salicylideneiminato)nitrosylcobalt(II), Co(NO)(salen)<sup>†</sup>

BY KENNETH J. HALLER AND JOHN H. ENEMARK

*Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, USA*

(Received 2 May 1977; accepted 15 July 1977)

The crystal and molecular structure of Co(NO)(salen), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Co, has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic space group *P*2<sub>1</sub>/*c* with eight molecules in a cell of dimensions *a* = 14.417 (7), *b* = 11.982 (7), *c* = 17.481 (9) Å, and β = 100.39 (4)°. Least-squares refinement of the structure based on the 4479 reflections with *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> ≥ 3σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>) gave a conventional *R* factor of 0.048. The two crystallographically independent molecules have nearly identical five-coordinate tetragonal-pyramidal coordination about the Co atoms with the nitrosyl occupying the apical position in a bent geometry [Co–N–O = 127.0 (4)°]. In contrast, the salen ligands of the two independent molecules have significantly different conformations which are attributed to crystal packing.

#### Introduction

The preparation of *N,N'*-ethylenebis(salicylideneiminato)cobalt(II), Co(salen), was described by Tsumaki (1938). This complex, as well as many other Schiff-base complexes of cobalt, has since been

- #### Références
- BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2455–2457.  
 BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976a). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 235–238.  
 BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976b). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1557–1559.  
 BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 571–574.  
 BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 1273–1275.  
 BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 3333–3336.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 LYNTON, H. & SEARS, M. C. (1971). *Can. J. Chem.* **49**, 3418–3422.  
 YAWNEY, D. B. W., MORELAND, J. A. & DOEDENS, R. J. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1164–1170.

extensively studied, largely because of the ability of many of these to reversibly bind dioxygen. Structural, spectroscopic and thermodynamic studies have shown that the stabilities of dioxygen adducts of Schiff-base complexes of cobalt(II) are very dependent upon the nature of the Schiff base and upon crystal-packing effects (Avdeef & Schaefer, 1976, and references therein).

A quite different behavior is found for reactions of nitric oxide (NO) with Schiff-base complexes of transition metals. A study of several Co(salen) com-

\* Part II: Johnson, Enemark, Feltham & Swedo (1976).

† Presented in part by K. J. Haller and J. H. Enemark at the 1976 Pacific Conference on Chemistry and Spectroscopy, Phoenix, Arizona, USA, November 1976, Abstract No. 132.