

Acétate de *trans*-Dinitrotétraammincobalt(III)

PAR CAROLE CAGNON, JOSÉ ROLANDO MATALON ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succursale A, Montréal, Québec H3C 3V1, Canada

(Reçu le 19 octobre 1977, accepté le 26 octobre 1977)

Orthorhombic, *Cmcm*, $a = 9.949$ (7), $b = 16.008$ (7), $c = 6.711$ (3) Å, $Z = 4$ C₂H₁₅CoN₆O₆ formula units per cell, $D_c = 1.728$, $D_o = 1.74$ (1) g cm⁻³. The octahedral *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ ion has a crystallographically imposed *2mm* (C_{2v}) symmetry. All the H atoms of the NH₃ ligands are involved in hydrogen bonding with acetate ions and some of the nitro groups.

Introduction

Le composé est synthétisé selon la procédure proposée par Adams & Raynor (1967) pour la préparation de Co(NH₃)₃(NO₂)₃. Cependant, nous laissons reposer le mélange réactionnel durant une semaine avant d'isoler le produit brut et de le purifier. L'analyse du composé jaune obtenu dans ces conditions correspond à Co(NH₃)₄(NO₂)₂(CH₃CO₂). Maddock & Todesco (1964) ont examiné plusieurs méthodes de synthèse de Co(NH₃)₃(NO₂)₃. Ils ont noté qu'en laissant reposer durant deux semaines le mélange réactionnel obtenu d'après la méthode de Palmer (1959), procédure très semblable à la nôtre, il y a transformation en ions *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺. Par ailleurs, Hagel & Druding (1970) ont étudié les échantillons de Co(NH₃)₃(NO₂)₃ préparés selon diverses méthodes et ils ont signalé une impureté importante de *cis*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ dans le produit préparé selon la méthode de Palmer. Nous avons entrepris une étude cristallographique de notre produit afin de déterminer le rôle de l'ion acétate dans la structure et de lever toute ambiguïté quant à l'isomérisation *cis-trans*.

Il s'agit de l'acétate de l'ion *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ composé dont l'existence a été rapportée par F. Ephraïm & P. Mosimann, 1921 [cité par Pascal (1959)].

Détermination de la structure

Les extinctions systématiques (hkl , $h + k \neq 2n$, et $h0l$, $l \neq 2n$) sont compatibles avec les groupes spatiaux *Cmcm*, *Cmc*₂ et *Ama*₂ (définition d'axes différente). L'interprétation est faite selon le groupe centrosymétrique *Cmcm*.

Le cristal utilisé pour ce travail est une plaquette de dimensions 0,195 × 0,035 × 0,180 mm, perpendiculairement à {100}, {010} et {001} respectivement. Les valeurs précises des paramètres de maille sont obtenues par affinement des coordonnées 2θ , ω et χ de

15 réflexions Mo $K\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71068$ Å, monochromateur de graphite) centrées et indexées automatiquement sur un diffractomètre Syntex P1.

Les intensités diffractées sont enregistrées sur le même appareil en faisant un balayage $\theta/2\theta$ sur un intervalle allant de $[2\theta(K\alpha_1) - 1,0]^\circ$ à $[2\theta(K\alpha_2) + 1,0]^\circ$. La vitesse de balayage est de 1,0 (2θ)⁻¹ min⁻¹ pour la plupart des réflexions, mais des vitesses allant jusqu'à 24^o min⁻¹ sont choisies automatiquement par le programme d'enregistrement des données pour les réflexions les plus fortes. Une mesure du fond continu est effectuée aux extrémités de l'intervalle du balayage. Sa durée est ajustée de manière qu'il y ait un rapport de 0,4 entre la durée de comptage du fond continu et celle du pic. Les fluctuations d'intensité au cours de l'expérience restent inférieures à $\pm 4\%$, comme l'indiquent trois témoins mesurés à toutes les 50 réflexions.

Les réflexions de l'octant hkl comprises dans la sphère $2\theta \leq 60^\circ$ sont enregistrées. Après rejet des témoins, il reste un ensemble de 895 réflexions indépendantes. L'intensité nette I est calculée selon l'équation $I = (I_t - B/0,40)S$, où I_t est l'intensité enregistrée durant le balayage et S est la vitesse de balayage. L'écart-type $\sigma(I)$ est obtenu d'après $\sigma^2(I) = (I_t + B/0,16)S^2 + (0,05I)^2$. En posant la condition $I > 2,5\sigma(I)$, nous retenons 719 réflexions observées pour la détermination de la structure. Ces données sont corrigées des effets de la polarisation et de Lorentz. Une correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal est appliquée à une étape ultérieure [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 16,95$ cm⁻¹, grille 10 × 10 × 10, programme NRC-3, Ahmed & Singh]. Le facteur de transmission varie de 0,57 à 0,89.

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée sur F en inversant la totalité de la matrice de moindres carrés. Une synthèse de Patterson indique sans ambiguïté la position de l'atome de cobalt. Une synthèse de Fourier révèle ensuite tous les autres atomes, sauf ceux d'hydrogène. L'affinement isotrope (poids unitaires) conduit à l'indice $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,083$. La correction des données pour

l'absorption réduit alors cet indice à 0,072. Par la suite, nous affinons des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous ces atomes et nous tenons compte des contributions $\Delta f'$ et $\Delta f''$ du cobalt à la dispersion anormale. Un facteur d'extinction secondaire isotrope (Zachariasen, 1963) figure également au nombre des paramètres affinés. Dans une carte ΔF calculée à ce point-ci, les atomes d'hydrogène de NH_3 apparaissent très nettement et nous en affinons les coordonnées et le facteur d'agitation thermique isotrope. Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle dans l'ion acétate ne sont pas repérés. Dans le groupe spatial $Cmcm$, chacun d'eux devrait être réparti statistiquement sur deux sites reliés entre eux par les miroirs passant par la liaison C(1)–C(2). De plus, l'atome porteur C(2) manifeste une agitation thermique plus grande que les autres atomes, d'une part, et le groupe méthyle n'est pas efficacement figé par des ponts hydrogène, d'autre part. Il n'est donc pas surprenant que les 'demi-atomes' d'hydrogène ne soient pas visibles. Les derniers cycles d'affinement sont calculés en utilisant des poids individuels $w = 1/\sigma(F)^2$ (Stout & Jensen, 1968). Au point de convergence les indices d'accord sont $R = 0,031$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,042$. En tenant compte des intensités faibles initialement rejetées [$I < 2,5\sigma(I)$], ces indices sont respectivement $R = 0,044$ et $R_w = 0,054$. La carte ΔF finale ne comporte aucun pic résiduel supérieur à 0,2 e \AA^{-3} . On n'y trouve aucune particularité susceptible d'indiquer que la structure, déterminée selon le groupe $Cmcm$, appartient en fait à l'un des deux autres groupes possibles. Les tentatives d'affinement selon $Cmc2_1$ et $Ama2$ ont d'ailleurs échoué. La liste des coordonnées affinées est donnée au Tableau 1.*

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965), sauf pour l'hydrogène

* 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 33201: 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, $H \times 10^3$)

	x	y	z
Co	0	1575,4 (3)	2500
C(1)	5000	1639 (3)	2500
C(2)	5000	688 (4)	2500
N(1)	1370 (2)	1575 (1)	404 (3)
N(2)	0	363 (2)	2500
N(3)	0	2782 (2)	2500
O(1)	3886 (2)	2010 (2)	2500
O(2)	1075 (3)	-34 (2)	2500
O(3)	1084 (3)	3165 (2)	2500
H(1)	125 (3)	195 (2)	-40 (5)
H(2)	216 (3)	165 (2)	87 (6)
H(3)	142 (3)	109 (2)	-38 (5)

(Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Les facteurs de diffusion anormale sont ceux de Cromer (1965). Une liste des programmes employés est donnée dans un article antérieur (Terzis, Beauchamp & Rivest, 1973).

Description de la structure et discussion

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont représentés à la Fig. 1.

Le groupe spatial impose une symétrie $2mm$ (C_{2v}) au cation complexe. L'axe binaire coïncide avec les deux liaisons Co–NO₂, qui sont par conséquent à 180° l'une de l'autre. Les quatre liens Co–NH₃ dans le plan équatorial sont égaux par symétrie et les deux miroirs perpendiculaires sont bissecteurs des angles N(1)–Co–N(1). De plus, même si le groupe spatial ne l'exige pas, tous les angles N(1)–Co–N(2) et N(1)–Co–N(3) valent 90,0 (1)°, ce qui confère à l'environnement immédiat du cobalt une symétrie encore plus élevée (mmm , C_{2h}). Par conséquent les liaisons Co–NH₃ en positions *trans* sont également à 180°. Le seul écart à la symétrie parfaite pour l'ensemble CoN₄N₂⁺ provient de l'inégalité des angles N(1)–Co–N(1): 88,2 (1) et 91,8 (1)°.

La géométrie des groupes NO₂ (moyennes N–O = 1,242 Å, O–N–O = 119,7°) est semblable à celle qu'on trouve dans nombre de complexes nitro du cobalt(III) (Oonishi, Fujimaki, Muto & Komiyama, 1970; Oonishi, Muto & Komiyama, 1969; Laing, Baines & Sommerville, 1971; Bell & Blackmer, 1973; Payne, 1972). Les deux groupes nitro indépendants

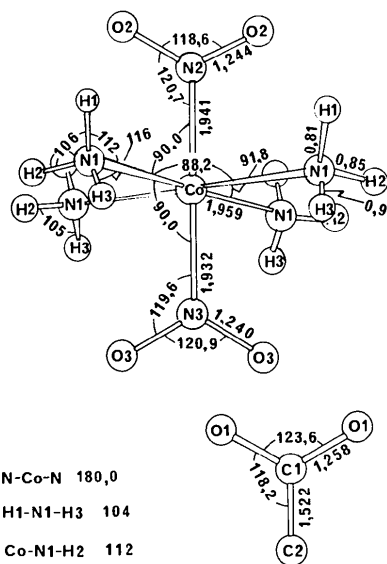


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de liaisons dans l'ion *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]⁺ et dans l'ion acétate. Les écarts-type sont les suivants: Co–N 0,002–0,003, N–O et C–O 0,003–0,004, C–C 0,008 et N–H 0,03 Å; N–Co–N 0,1, O–N–O 0,2, Co–N–H 2 et H–N–H 3°.

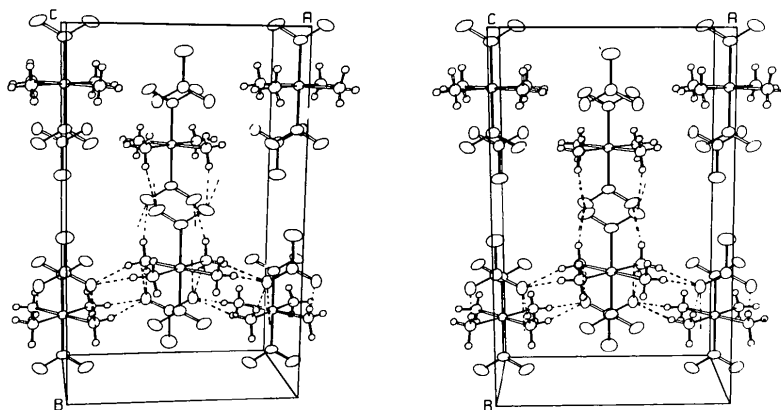


Fig. 2. Projection stéréoscopique de la maille élémentaire de l'acétate de *trans*-dinitrotetraamminecobalt(III). Les atomes peuvent être identifiés par comparaison de l'ion complexe au centre et en bas de la figure avec celui de la Fig. 1. Les pointillés représentent les liaisons hydrogène. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%, sauf dans le cas des atomes d'hydrogène qui sont symbolisés par de petites sphères de taille arbitraire.

sont coplanaires, comme dans le nitrate de même cation complexe (Oonishi *et al.*, 1969). Ceci est sans doute dû à l'empilement moléculaire, puisque les groupes nitro ne sont pas coplanaires dans d'autres composés *trans*-dinitro de cobalt (Payne, 1972; Ito, Marumo & Saito, 1972). Les longueurs des liaisons Co—N se comparent bien à celles déterminées dans d'autres complexes nitroammines (Oonishi *et al.*, 1969, 1970; Laing *et al.*, 1971; Payne, 1972). Le lien Co—NH₃ (1,959 Å) est plus court que le lien Co—NO₂ (1,936 Å, moy.), tendance signalée par Oonishi *et al.* (1969, 1970) et par Laing *et al.* (1971), qui se trouve nettement confirmée ici par des résultats beaucoup plus précis.

Si l'on excepte les atomes d'hydrogène qui n'ont pas pu être trouvés, l'ion acétate possède une symétrie $2mm$ (C_{2v}) imposée par le groupe spatial du cristal. L'axe binaire coïncide avec le lien C(1)—C(2) et l'ion est plan et possède deux liens C(1)—O(1) égaux. Sa géométrie (Fig. 1) est normale et s'apparente à ce qu'on trouve dans d'autres acétates ioniques (Galigné, Mouvet & Falgouettes, 1970; Nahringsbauer, 1967).

L'empilement moléculaire est représenté à la Fig. 2. Les trois atomes d'hydrogène de NH₃ participent à des liaisons hydrogène. Deux d'entre eux, H(1) et H(2), sont liés à l'atome O(1) de l'acétate: N(1)—H(1)—O(1) 175 (3)°; H(1)—O(1) 2,19 (3), N(1)···O(1) 2,999 (3) Å; N(1)—H(2)—O(1) 167 (3)°; H(2)—O(1) 2,12 (3), N(1)···O(1) 2,954 (3) Å. Cet ensemble de liaisons hydrogène presque linéaires et modérément fortes provoque la formation de couches d'ions parallèles au plan *ac*. La cohésion entre ces couches est assurée principalement par des liaisons hydrogène plutôt faibles entre H(3) et O(2): N(1)—H(3)—O(2) = 167 (3)°, N(1)—O(2) = 3,16 (3), H(3)—O(2) = 2,24 (3) Å. Le groupement nitro O(3)—N(3)—O(3) ne forme pas de liaison hydrogène.

Ce travail a été rendu possible grâce à des octrois du Ministère de l'Éducation du Québec et du Conseil National de Recherches du Canada.

Références

- ADAMS, D. M. & RAYNOR, J. B. (1967). *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, p. 162. New York: John Wiley.
- BELL, J. D. & BLACKMER, G. L. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 836–840.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGOUETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 368–372.
- HAGEL, R. B. & DRUDING, L. F. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1496–1502.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 463–469.
- LAING, M., BAINES, S. & SOMMERVILLE, P. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1057–1061.
- MADDOCK, A. G. & TODESCO, A. B. J. B. (1964). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1535–1541.
- NAHRINGBAUER, I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 956–965.
- OONISHI, I., FUJIMAKI, H., MUTO, F. & KOMIYAMA, Y. (1970). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 733–739.
- OONISHI, I., MUTO, F. & KOMIYAMA, Y. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2791–2796.
- PALMER, W. G. (1959). *Experimental Inorganic Chemistry*, p. 539. Cambridge Univ. Press.
- PASCAL, P. (1959). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 18, p. 573. Paris: Masson.
- PAYNE, N. C. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1376–1381.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
- TERZIS, A., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1166–1170.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.