

Structures Cristallines des Composés  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 

PAR CLAUDETTE BOIS ET MICHÈLE PHILOCHE-LEVISALLES

*Laboratoire de Recherche de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie, 8 rue Cuvier, Paris 5e, France*

ET PAUL L'HARIDON

*Laboratoire de Chimie Minérale C, UER 'Structure et Propriétés de la Matière', avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France*

(Reçu le 18 octobre 1977, accepté le 15 novembre 1977)

The crystal structures of the solvates  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  have been determined by the heavy-atom method. The unit-cell characteristics are:  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.240$  (3),  $b = 11.869$  (5),  $c = 8.640$  (3) Å,  $\beta = 92.76$  (5)°;  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.717$  (4),  $b = 7.827$  (4),  $c = 11.260$  (5) Å,  $\beta = 96.38$  (5)°. The coordination of the Ca is sixfold, and layer structures are formed which are built from discrete octahedral groups linked together by hydrogen bonds.

L'étude cristallographique des solvates du bromure de calcium avec quatre molécules d'alcools (méthanol et éthanol) se situe logiquement dans la suite de nos travaux sur les solvates des halogénures de calcium.

Nous avons déjà déterminé la structure des solvates  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  (Brusset, Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles, 1970) et  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles, 1971).

Dans la série des composés d'addition du bromure de calcium avec le méthanol, trois solvates ont été mis en évidence cristallisant à des températures différentes:  $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  avec  $n = 6, 4$  et  $2$ .

Le composé  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  se prépare à température ambiante et fond à 48°C et nous en avons déterminé la structure (Halut-Desportes & Philoche-Levisalles, 1976, 1978);  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  a été obtenu à 65°C par évaporation lente, à l'abri de l'humidité, de solutions presque saturées de bromure de calcium anhydre dans le méthanol. Ce composé est stable jusque vers 72°C température à laquelle se forme le sous solvate  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Ces cristallisations à des températures relativement élevées (la température d'ébullition du méthanol étant de 65°C) expliquent les grandes difficultés rencontrées pour isoler des monocristaux. Le composé  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  se prépare à température ambiante par évaporation de solutions de bromure de calcium dans de l'éthanol. Les cristallisations sont lentes. On obtient des cristaux incolores, en forme d'aiguilles et plus rarement de plaquettes pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , efflorescents et très hygroscopiques qui se décomposent au contact de l'air non desséché.

La composition chimique des solvates a été déterminée par le dosage volumétrique du calcium avec l'EDTA et par le dosage gravimétrique du brome en précipitant le bromure d'argent; les quantités d'alcool

sont déduites par différence. Les dosages donnent les formules  $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  avec  $n = 4 \pm 0,2$  et  $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  avec  $n = 4 \pm 0,04$ . Bonnel & Jones (1926) signalent, mais sans le décrire, un composé à  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

L'étude sur monocristaux a été effectuée sur des échantillons enrobés d'huile de Vaseline, coincés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann, scellés ensuite aux extrémités. Les deux composés ont le même groupe spatial et les paramètres de la maille monoclinique mesurés à partir de clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession, sont donnés dans le Tableau 1.

Pour le composé  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ , nous n'avons pu obtenir que des cristaux maclés par pseudoméridie réticulaire, le plan de macle étant  $ab$ . Sur les clichés de Weissenberg obtenus par rotation autour de l'axe d'allongement  $a$ , les taches de la strate  $Ok\bar{l}$  sont le résultat de la superposition des deux réseaux:  $I(O\bar{k}l)_{\text{mesuré}} = I(O\bar{k}l)_{\text{cristal 1}} + I(O\bar{k}l)_{\text{cristal 2}}$ , alors que sur les strates d'ordres supérieurs, on peut séparer les deux réseaux (Fig. 1). Il pourrait y avoir de nouveau superposition pour une strate  $nkl$  si la longueur  $O_1O_2 =$

Tableau 1. Données cristallographiques

|                                        | $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ | $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Group spatial                          | $P2_1/c$                                    | $P2_1/c$                                             |
| $a$ (Å)                                | 6,240 (3)                                   | 9,717 (4)                                            |
| $b$ (Å)                                | 11,869 (5)                                  | 7,827 (4)                                            |
| $c$ (Å)                                | 8,640 (3)                                   | 11,260 (5)                                           |
| $\beta$ (°)                            | 92,76 (5)                                   | 96,38 (5)                                            |
| $D_{\text{th}}$ (g cm <sup>-3</sup> )  | 1,70                                        | 1,49                                                 |
| $D_{\text{exp}}$ (g cm <sup>-3</sup> ) | 1,68 (2)                                    | 1,48 (1)                                             |
| $Z$                                    | 2                                           | 2                                                    |

$(2n \cotg \beta^*)/a$  était égale à un nombre entier de fois  $c^*$ , mais cela ne se produit pas dans la sphère de réflexion. Il a donc suffi de corriger les réflexions de la strate  $0kl$ . Les deux cristaux n'ont pas le même pouvoir diffractant:  $I_1(0kl) = AI_2(0kl) = AI_2(0kl)$ , donc  $I(0kl)(\text{mesuré}) = I_1(0kl) + I_2(0kl) = I_1(0kl) + A^{-1}I_1(0kl) = I_2(0kl) + AI_2(0kl)$ . Donc  $I(\text{corrigé}) = I(\text{mesuré})/(A + 1)$ , ou  $I(\text{corrigé}) = I(\text{mesuré})A/(A + 1)$ .

Nous avons évalué  $A$  en mesurant au microdensitométriseur intégrateur 'flying spot' les intensités d'une cinquantaine de réflexions des strates  $1kl$  et  $2kl$  correspondant aux deux cristaux. On a trouvé  $A = 2,3 \pm 0,3$ .

Les premiers affinements ont permis de choisir entre les deux corrections:  $I(\text{corrigé}) = I(\text{mesuré}) \times 0,7$ .

Les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre automatique Nonius quatre cercles avec

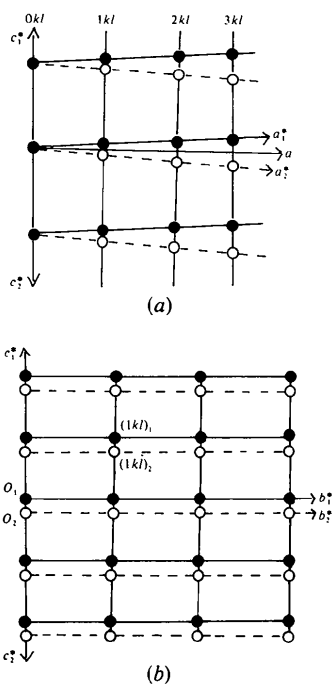


Fig. 1. (a) Réseau réciproque d'un cristal maclé. (b) Strate  $1kl$  déduite du diagramme de Weissenberg.

le rayonnement  $\text{Mo } K\alpha$ , avec des échantillons monocristallins pouvant être assimilés à des parallélépipèdes rectangles de dimensions  $0,58 \times 0,24 \times 0,18$  mm pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  et  $0,43 \times 0,25 \times 0,23$  mm pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

1347 réflexions non nulles ont été enregistrées dans l'unité asymétrique pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  et 1082 pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées ainsi que les corrections dues à la macule pour les réflexions de la strate  $0kl$  du composé avec le méthanol. De plus pour ce composé les intensités ont été corrigées de l'absorption ( $\mu = 72,1 \text{ cm}^{-1}$ ), le facteur de transmission étant compris entre 0,19 et 0,31; pour l'autre, les dimensions du cristal n'ont pas nécessité de corrections.

Les structures ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson a permis de localiser le calcium en position spéciale et le brome. Les atomes d'oxygène et de carbone ont été situés à l'aide de calculs de Fourier-différence. Les affinements ont été effectués sur 1180 réflexions telle que  $F \geq 2\sigma(F)$  pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  et 1035 pour  $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; le facteur de pondération est  $1/\sigma^2(F)$ . Les valeurs du facteur  $R$  sont égales respectivement à 0,084 et 0,105 en attribuant à tous les atomes un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques réduites, le Tableau 3 les magnitudes des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique et le Tableau 4 les distances et les angles entre les atomes.\*

### Description des structures

L'arrangement des atomes dans les mailles est caractéristique des halogénures métalliques solvatés avec quatre molécules de solvant monodentate (Brusset, Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles, 1970). L'atome

\* 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 33250: 15 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. Coordonnées atomiques avec écarts types entre parenthèses

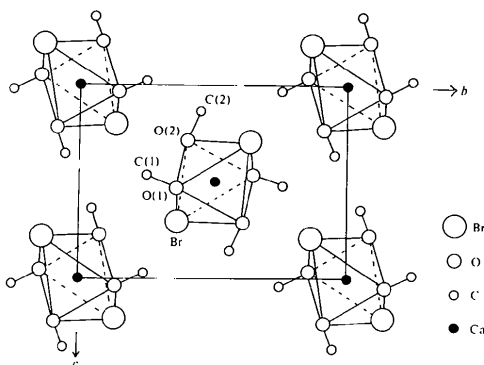
| $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ |             |            |            | $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |             |            |            |
|---------------------------------------------|-------------|------------|------------|------------------------------------------------------|-------------|------------|------------|
|                                             | x           | y          | z          |                                                      | x           | y          | z          |
| Ca                                          | 0           | 0,5        | 0,5        | Ca                                                   | 0           | 0          | 0          |
| Br                                          | -0,2497 (3) | 0,3655 (1) | 0,7039 (2) | Br                                                   | -0,1425 (2) | 0,0210 (2) | 0,2092 (1) |
| O(1)                                        | 0,279 (2)   | 0,3661 (8) | 0,527 (1)  | O(1)                                                 | 0,179 (1)   | -0,146 (1) | 0,1175 (9) |
| O(2)                                        | -0,165 (2)  | 0,4031 (8) | 0,288 (1)  | O(2)                                                 | 0,106 (1)   | 0,267 (1)  | 0,0514 (8) |
| C(1)                                        | 0,274 (3)   | 0,255 (2)  | 0,470 (2)  | C(1)                                                 | 0,329 (3)   | -0,156 (3) | 0,099 (2)  |
| C(2)                                        | -0,244 (3)  | 0,450 (1)  | 0,140 (2)  | C(2)                                                 | 0,414 (3)   | -0,084 (4) | 0,194 (3)  |
|                                             |             |            |            | C(3)                                                 | 0,176 (2)   | 0,386 (2)  | -0,026 (2) |
|                                             |             |            |            | C(4)                                                 | 0,327 (2)   | 0,363 (3)  | 0,004 (2)  |

Tableau 3. *Magnitude des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique (Å<sup>2</sup>)*

| CaBr <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH |                |                |                | CaBr <sub>2</sub> ·4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |                |                |                |
|----------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                        | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> |                                                      | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> |
| Ca                                     | 1,64           | 1,25           | 0,99           | Ca                                                   | 1,97           | 1,24           | 1,15           |
| Br                                     | 2,35           | 2,00           | 1,23           | Br                                                   | 3,86           | 2,20           | 1,12           |
| O(1)                                   | 3,37           | 2,39           | 0,90           | O(1)                                                 | 4,05           | 2,97           | 1,29           |
| O(2)                                   | 3,00           | 2,09           | 1,38           | O(2)                                                 | 4,18           | 2,13           | 1,65           |
| C(1)                                   | 5,24           | 2,46           | 1,52           | C(1)                                                 | 7,20           | 3,98           | 2,26           |
| C(2)                                   | 3,25           | 2,55           | 1,11           | C(2)                                                 | 10,78          | 5,21           | 3,70           |
|                                        |                |                |                | C(3)                                                 | 5,49           | 2,73           | 1,86           |
|                                        |                |                |                | C(4)                                                 | 4,63           | 4,29           | 2,63           |

de calcium est hexacoordiné; il se trouve au centre d'un octaèdre très légèrement déformé dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène des molécules d'alcool et par deux atomes de brome en position *trans*.

On observe des distances brome-oxygène entre des atomes appartenant à des octaèdres différents égales respectivement à 3,30 et 3,33 Å pour le solvate avec l'éthanol et 3,28 et 3,31 Å pour le solvate avec le


 Fig. 2. Projection de la structure de CaBr<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>OH sur le plan (100).

méthanol. Ces longueurs légèrement inférieures à la somme des rayons de van der Waals impliquent l'existence de liaisons hydrogène, donc une cohésion plus grande de la structure dans des feuillets parallèles au plan (100) pour le composé avec l'éthanol et au plan (011) pour le composé avec le méthanol; on constate d'ailleurs que la direction d'allongement des cristaux dans les deux composés est contenue dans le plan des feuillets: c'est la bissectrice de l'angle (*xOz*) pour CaBr<sub>2</sub>·4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et c'est l'axe *a* pour CaBr<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>OH. Les liaisons entre feuillets ne sont assurées que par des contacts de van der Waals entre les groupes méthyles des molécules d'alcool: on observe plusieurs contacts inférieurs à 4 Å (le rayon de van der Waals de CH<sub>3</sub> est de l'ordre de 2 Å). Les Figs. 2 et 3 donnent les projections des structures.

Les enregistrements pour CaBr<sub>2</sub>·4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie. Nous tenons à remercier M Toledano pour ce travail.

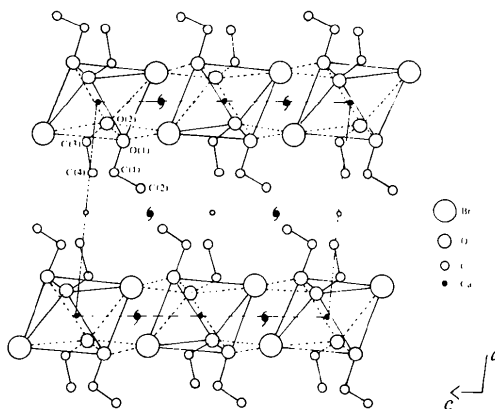

 Fig. 3. Projection de la structure de CaBr<sub>2</sub>·4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sur le plan (010).

 Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)*

| CaBr <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH |           |                             |          | CaBr <sub>2</sub> ·4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |           |                                       |          |
|----------------------------------------|-----------|-----------------------------|----------|------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------|----------|
| Ca—Br                                  | 2,889 (3) | Br—O(2)                     | 3,69 (2) | Ca—Br                                                | 2,867 (2) | Br <sup>iii</sup> —O(2) <sup>ii</sup> | 3,33 (2) |
| Ca—O(1)                                | 2,36 (2)  | Br—O(1) <sup>ii</sup>       | 3,28 (2) | Ca—O(1)                                              | 2,36 (2)  | Br—Ca—O(1)                            | 87,8 (5) |
| Ca—O(2)                                | 2,36 (2)  | Br—O(2) <sup>iii</sup>      | 3,31 (2) | Ca—O(2)                                              | 2,37 (2)  | Br—Ca—O(2)                            | 89,2 (4) |
| O(1)—O(2)                              | 3,40 (2)  |                             |          | O(1)—C(1)                                            | 1,49 (4)  | O(1)—Ca—O(2)                          | 90,8 (6) |
| O(1)—O(2) <sup>i</sup>                 | 3,27 (2)  | O(2)—O(1)—O(2) <sup>i</sup> | 89,9 (5) | C(1)—C(2)                                            | 1,40 (6)  | O(2)—O(1)—O(2) <sup>i</sup>           | 90,3 (6) |
| O(1)—C(1)                              | 1,41 (3)  | Br—Ca—O(1)                  | 89,2 (4) | O(2)—C(3)                                            | 1,49 (4)  | O(1)—C(1)—C(2)                        | 112 (4)  |
| C(2)—O(2)                              | 1,46 (3)  | Br—Ca—O(2)                  | 88,7 (4) | C(3)—C(4)                                            | 1,48 (5)  | O(2)—C(3)—C(4)                        | 107 (3)  |
| Br—O(1)                                | 3,70 (2)  |                             |          | Br <sup>iii</sup> —O(1)                              | 3,30 (2)  |                                       |          |

Opérations de symétrie

- (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$
- (ii)  $x - 1, y, z$
- (iii)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Opérations de symétrie

- (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
- (ii)  $x, y - 1, z$
- (iii)  $\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

## Références

- BONNEL, R. & JONES, W. J. (1926). *J. Chem. Soc.* **129**, 318–325.
- BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1970). *C. R. Acad. Sci.* **271**, 579–580.
- GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1971). *C. R. Acad. Sci.* **273**, 949–951.
- HALUT-DESSPORTES, S. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1976). *C. R. Acad. Sci.* **283**, 393–395.
- HALUT-DESSPORTES, S. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 432–435.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1466–1472

## Les Complexes Cétoïmes du Ruthénium.

## I. Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide Tris(dihydrogénoviourato)ruthénique Hydraté

PAR F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI ET S. SUEUR

*Laboratoire de Cristallogénie, ENSCL, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France*

ET C. BRÉMARD

*Laboratoire de Chimie Minérale I, Université de Lille I, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France*

(Reçu le 28 octobre 1977, accepté le 16 novembre 1977)

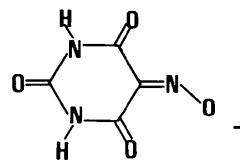
$\text{H}_3\text{O}^+[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{H}_2^-)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 8.53$  (1),  $b = 18.22$  (2),  $c = 14.05$  (2) Å,  $\beta = 103.09$  (5)° and  $Z = 4$ . The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix and block-diagonal least-squares procedures to a residual  $R = 0.035$  ( $R_w = 0.046$ ) using single-crystal data collected on a four-circle automated diffractometer with Mo  $K\alpha$  radiation. The divalent Ru is hexacoordinated by three chelate violurate anions; each chelation involves one oxime N and one ketonic O (means: Ru–N = 1.963 Å, Ru–O = 2.107 Å). The centrosymmetric cell contains the racemic mixture of *cis* configuration. An extensive network of hydrogen bonding is present between the anions. The violurate ligands are also linked together by hydrogen bonding *via* water molecules.

## Introduction

Les complexes formés entre le ruthénium(II) et les cétoïmes sont réputés pour leur stabilité. Une voie de synthèse originale nous a permis d'accéder à de nombreux composés, dont la plupart peuvent être isolés à l'état cristallisé, entre l'acide violurique ou ses dérivés substitués et le ruthénium (Sueur & Brémard, 1975; Sueur, Brémard & Nowogrocki, 1975, 1976). Les études spectroscopiques RMN et IR permettent de conclure à l'existence sélective des isomères *cis* en solution (Brémard, Müller, Nowogrocki & Sueur, 1977).

L'étude structurale des composés cristallisés a été entreprise afin de déterminer les différents isomères présents à l'état solide et d'étudier l'influence de la substitution sur la configuration des hétérocycles. L'acide tris(dihydrogénoviourato)ruthénique tétra-hydraté constitue le premier terme de cette série.

L'anion dihydrogénoviourate, noté  $(\text{H}_2\text{vi})^-$ , peut être représenté par la formule développée suivante:



## Etude expérimentale

L'action de l'acide barbiturique sur  $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  conduit à la formation de  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$ , isolé à l'état de sel de baryum (Sueur *et al.*, 1975). Ce dernier est échangé sur résine Dowex W50 sous forme  $\text{H}^+$  puis abandonné en fiole bouchée à température ambiante. La solution laisse déposer, après plusieurs mois, de gros cristaux rouge mordoré que l'on recueille sur filtre et lave à l'eau glacée.

Le ruthénium est dosé suivant une méthode mise au point au laboratoire (Nowogrocki & Tridot, 1965);