

Etude Structurale de Méthylacrylonitrile–Bromure de Cuivre, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN} \cdot \text{CuBr}$

PAR MICHEL MASSAUX, GÉRARD DUCREUX* ET RAYMOND CHEVALIER

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

ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

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

(Reçu le 28 novembre 1977, accepté le 18 janvier 1978)

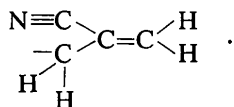
The crystal structure of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN} \cdot \text{CuBr}$ has been determined by the Patterson method, and refined to $R = 0.043$ for 1051 reflexions. The space group is $C2/c$ with $a = 15.983$ (5), $b = 14.111$ (5), $c = 5.963$ (3) Å, $\beta = 96.01$ (2)°, $Z = 8$. The Cu atoms have tetrahedral coordination: Cu(1) with four Br atoms, Cu(2) with two Br and two N atoms; the crystal structure can be described as $[\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ steps, bonded to each other by two Cu–Br bonds, with two methylacrylonitrile ligands on each of the external Cu atoms.

I. Introduction

Cette étude fait suite à celle de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCHC}=\text{CH}_2$, parue précédemment (Massaux, Le Bihan & Chevalier, 1977). Il y avait été établi que chaque ligand acrylonitrile forme avec le cuivre deux types de liaisons: (a) une liaison cuivre–azote, déjà souvent rencontrée, (b) une liaison cuivre–oléfine, moins fréquente.

Nous avons voulu vérifier si la présence simultanée de ces deux types d'environnement des atomes de cuivre se retrouve lorsque l'encombrement du ligand augmente, et, dans la négative, quel est celui qui subsiste.

C'est pourquoi nous avons tenté d'obtenir et d'étudier des composés formés à partir du méthylacrylonitrile, MAN:



Nous avons pu préparer $\text{Cu}X \cdot \text{MAN}$ avec $X = \text{Cl}$ et $X = \text{Br}$. L'expérience a montré que le composé bromé donne de meilleurs cristaux que le composé chloré; les caractères cristallographiques des deux espèces étant très voisins, nous avons admis leur isotypie et déterminé la structure du seul composé bromé.

II. Partie expérimentale

(1) Préparation et étude initiale des cristaux

Comme dans la préparation des composés analogues (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969, 1971; Massaux

& Le Bihan, 1976a; Massaux, Le Bihan & Chevalier, 1977), les cristaux ont été obtenus par évaporation, à l'abri de l'oxygène et en atmosphère anhydre, d'une solution saturée de l'halogénure cuivreux purifié dans MAN fraîchement distillé. L'opération se fait en boîte à gants, sous courant d'azote sec. On obtient de très fines aiguilles, incolores, transparentes, qui se décomposent presque immédiatement si on ne les maintient pas sous atmosphère saturée en vapeurs de MAN; une altération très rapide survient en présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. Pour l'étude aux rayons X, les cristaux étaient scellés dans des tubes de verre de Lindemann (diamètre intérieur 0,2 mm) en présence d'une goutte de MAN; malgré ces précautions, une faible élévation de température ou une irradiation X prolongée détruit les échantillons.

La composition $\text{CuBr} \cdot \text{MAN}$ a été déterminée par étude pondérale à la thermobalance en atmosphère d'azote. La détermination de la masse volumique, par flottation, dans des conditions médiocres, a donné la valeur approximative de $2,0 \pm 0,2 \text{ g cm}^{-3}$.

(2) Données cristallographiques

Une étude préliminaire aux rayons X, effectuée sur films, montre que la direction d'allongement du cristal est celle du petit paramètre. La symétrie est monoclinique; l'axe d'allongement étant noté [001], les extinctions observées sont compatibles avec les groupes spatiaux Cc (n° 9 de *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952) et $C2/c$ (n° 15).

L'étude précise de la maille a été réalisée sur le diffractomètre automatique Nonius CAD-4 du Centre de Mesures Physiques de l'Université de Clermont-Ferrand. Les résultats obtenus sont: $a = 15,983$ (5),

* Adresse actuelle: Manufacture française des Pneumatiques Michelin, 63040 Clermont-Ferrand CEDEX, France.

$b = 14,111 (5)$, $c = 5,963 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 96,01 (2)^\circ$, $V = 1337 (2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_m = 2,0 (2)$, $D_x = 2,101 (3) \text{ g cm}^{-3}$.

(3) Enregistrement des intensités diffractées

L'enregistrement a été réalisé sur le diffractomètre automatique CAD-4, en utilisant le sous-programme *NEEDLE*, qui optimise les conditions de mesure d'intensité dans le cas d'un cristal présentant une direction d'allongement. Les caractéristiques d'enregistrement sont les suivantes: longueur d'onde: $\text{Mo K}\bar{\alpha}$ (monochromateur en graphite); balayage: $\omega/2\theta$; exploration d'un quart de sphère jusqu'à $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$, h variant de -22 à $+22$, k de 0 à 22 , l de 0 à 8 - compte-tenu des extinctions systématiques, ce domaine contient 2241 réflexions; contrôle horaire de trois réflexions standard ($10,0,0, 0,10,0, 004$) à la fois en orientation et en intensité.

Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation et rejet des plans pour lesquels $\sigma(F) > 0,17F$, il reste 1954 réflexions indépendantes non nulles.

L'absorption de $\text{Mo K}\bar{\alpha}$ par le cristal n'est pas totalement négligeable ($\mu = 95,8 \text{ cm}^{-1}$), mais les difficultés de conservation des cristaux pendant la détermination de leur géométrie nous ont amenés à renoncer aux corrections d'absorption.

III. Etude structurale

(1) Elaboration d'une hypothèse

Nous avons analysé les projections de la fonction de Patterson dans les trois plans (100), (010), (001). Cette étude nous a permis de placer l'atome de brome en position générale, et deux atomes de cuivre, $\text{Cu}(1)$ et $\text{Cu}(2)$, en position particulière $4(e)$ dans le groupe spatial $C2/c$. Un premier calcul de facteurs de structure comportant les contributions de ces seuls atomes permet de déterminer une valeur grossière de l'échelle et du facteur de température isotrope moyen des atomes lourds. Ces résultats permettent la réalisation d'une série-différence tridimensionnelle donnant la position approchée de la molécule MAN.

(2) Affinement de la structure

Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul de l'Université de Clermont-Ferrand au moyen du programme *AFFINE*, version modifiée du programme d'affinement par moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont extraits de Cromer & Waber (1974). Pour Br et Cu, on a tenu compte de l'effet de dispersion anormale.

Une première série d'affinements tridimensionnels,

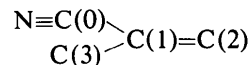
portant sur les réflexions pour lesquelles $|F_o| > 5$, et concernant les seuls atomes lourds, corrigé successivement, en trois cycles, le facteur d'échelle K , les coordonnées et les facteurs de température individuels isotropes B ; le coefficient de concordance $R = \sum (|F_o| - K|F_c|) / \sum |F_o|$ atteint alors 0,12. Une série-différence permet alors la localisation précise de la molécule organique.

Une seconde série de calculs, à partir des coordonnées issues du premier affinement, en introduisant toutes les réflexions pour lesquelles $|F_o| > 2,5$ (1051 plans), affine les atomes lourds avec des facteurs de température individuels anisotropes β_{ij} , et les atomes de la molécule organique N, C(0), C(1), C(2), C(3) avec des facteurs isotropes. Le coefficient R descend alors à 0,061.

Un dernier affinement, portant sur ces 1051 plans, et introduisant l'anisotropie des facteurs de température pour tous les atomes, conduit à $R = 0,044$. Un calcul de contrôle montre que les réflexions n'ayant pas été prises en compte sont très faibles ou nulles.

A ce stade de l'affinement, nous avons cherché à localiser les atomes d'hydrogène par série-différence; les résultats n'ont pas été significatifs, sans doute à cause de l'absence d'une correction d'absorption.

Les coordonnées définitives sont consignées dans le Tableau 1 (écarts-type entre parenthèses).* Les atomes organiques sont notés comme suit:



IV. Description de la structure

La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan (001). Sur cette figure, on constate que les atomes

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33416: 7 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 des atomes de l'unité asymétrique CuBr . MAN*

Toutes les valeurs sont multipliées par 10^4 . La nomenclature des atomes est indiquée dans la Fig. 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Br	905 (1)	991 (1)	180 (2)
Cu(1)	0 (0)	-93 (2)	-2500 (0)
Cu(2)	0 (0)	2037 (2)	-2500 (0)
N	-745 (6)	2755 (7)	-695 (14)
C(0)	-1212 (7)	3139 (9)	283 (17)
C(1)	-1813 (8)	3600 (9)	1553 (19)
C(2)	-2543 (8)	3898 (11)	503 (23)
C(3)	-1536 (11)	3713 (13)	4086 (16)

Cu(1) et Cu(2), tous deux tétracoordinés, n'ont pas le même entourage; Cu(1) est à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de brome, alors que Cu(2) est lié à deux atomes de brome (formant une arête du tétraèdre précédent) et à deux atomes d'azote appartenant à deux molécules MAN.

Il apparaît une charpente minérale formée de chaînes infinies s'allongeant dans la direction [001] et constituées de tétraèdres centrés sur Cu(1) et comportant deux à deux une arête commune; chacun d'eux porte un second tétraèdre, de centre Cu(2), lié par l'arête parallèle à (010), ce qui conduit à une disposition alternée de ces tétraèdres sur la chaîne (Fig. 2).

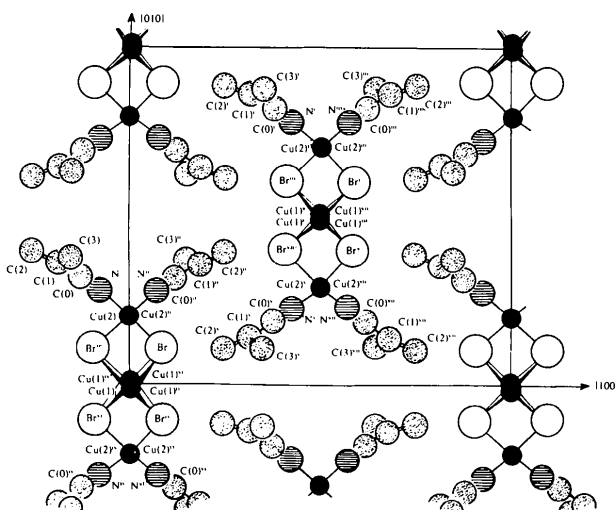


Fig. 1. Projection de la structure de CuBr.MAN sur le plan (001). La notation adoptée pour désigner les huit équivalents par symétrie d'un atome quelconque A est la suivante: $x, y, z: A$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z: A^I$; $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z: A^{II}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z: A^{III}$; $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z: A^{IV}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z: A^V$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}: A^{VI}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}: A^{VII}$.

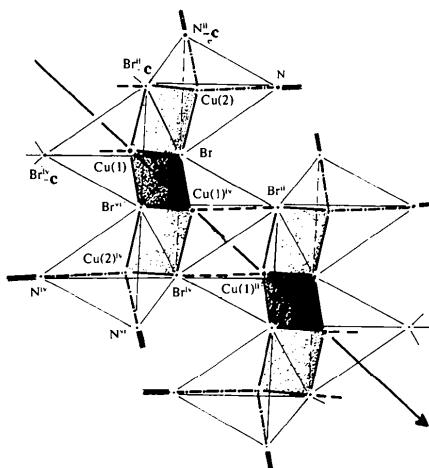


Fig. 2. Enchaînement des tétraèdres centrés sur les atomes Cu(1) et Cu(2), et mise en évidence des assemblages 'steps' (en traits gras) pontés par des liaisons Cu-Br (en tirets gras).

Ainsi, et malgré leur encombrement, deux molécules MAN peuvent-elles se fixer sur un même atome de cuivre [type Cu(2)], ce qui conduit à un rapport atomique N/Cu égal à 1.

La Fig. 2 suggère une autre description de la structure. On reconnaît, en trait gras plein, des

Tableau 2. Longueurs, exprimées en Å, des liaisons et des principales distances interatomiques

Pour les notations des atomes, voir la légende de la Fig. 1. Dans le calcul des écarts-type, indiqués entre parenthèses, on a tenu compte de l'incertitude sur les paramètres de la maille.

Liaisons interatomiques

Br-Cu(1)	2,550 (3)	Cu(2)-N	1,968 (10)
Br-Cu(1) ^{iv}	2,455 (3)	Cu(2)-N ⁱⁱ _e	
Br-Cu(2)	2,518 (3)	N-C(0)	1,132 (15)
Cu(1)-Br ^{vi}	2,455 (3)	C(0)-C(1)	1,440 (18)
Cu(1)-Br ^{iv} _e		C(1)-C(2)	1,333 (19)
Cu(1)-Br ⁱⁱ _e	2,550 (3)	C(1)-C(3)	1,537 (23)
Cu(2)-Br ⁱⁱ _e	2,518 (3)		

Autres distances interatomiques significatives

Br...Br ^{vi}	4,023 (3)	N...C(1)	2,572 (17)
Br...Br ⁱⁱ _e	4,079 (3)	N...N ⁱⁱ _e	3,373 (21)
Br...Br ^{iv} _e	4,084 (3)	N...C(2)	3,435 (18)
Br ^{vi} ...Br ⁱⁱ _e	4,084 (3)	N...C(3)	3,505 (21)
Br ^{vi} ...Br ^{iv} _e	4,207 (3)	N...C(3) _e	3,508 (23)
Br ⁱⁱ _e ...Br ^{iv} _e	4,013 (3)	N...C(2) ^{vi} _{ii}	3,607 (18)
Br...N	3,624 (10)	N...C(3) ⁱⁱ _a	3,912 (20)
Br...N ⁱⁱ _e	3,643 (10)	C(0)...C(2)	2,398 (19)
Br...C(2) ^v	3,822 (14)	C(0)...C(3)	2,513 (23)
Br...C(2) ⁱⁱ _b	3,850 (16)	C(0)...C(2) ^{vi} _a	3,499 (19)
Br...C(2) ^v _e	3,925 (16)	C(0)...C(3) ⁱⁱ _a	3,765 (23)
Br...C(3)	3,983 (19)	C(1)...C(2) ^{iv} _a	3,837 (20)
Cu(2)...C(0)	3,098 (12)	C(2)...C(3)	2,551 (23)
Cu(2)...C(3) ⁱⁱ	3,836 (18)	C(2)...C(3) ^{iv} _b _e	3,868 (25)
Cu(1)...Cu(1) ^{iv}	2,993 (2)	C(2)...C(2) ^{vi} _a	3,994 (31)

Tableau 3. Sélection d'angles caractéristiques exprimés en degrés

Les écarts-type tiennent compte de l'incertitude sur les paramètres de la maille.

Cu(1)-Br-Cu(1) ^{iv}	73,43 (5)	N-C(0)-C(1)	178,3 (13)
Cu(1) ^{iv} -Br-Cu(2)	109,10 (7)	N-C(0)-C(2)	151,5 (10)
Cu(2)-Br-Cu(1)	72,77 (9)	C(1)-C(0)-C(2)	28,9 (7)
Br-Cu(1)Br ^{vi}	106,57 (5)	C(2)-C(0)-C(3)	62,5 (6)
Br-Cu(1)-Br ⁱⁱ _e	106,24 (13)	C(3)-C(0)-C(1)	33,6 (7)
Br-Cu(1)-Br ^{iv} _e	109,52 (7)	C(0)-C(1)-C(2)	119,6 (12)
Br ^{vi} -Cu(1)-Br ⁱⁱ _e	109,52 (7)	C(0)-C(1)-C(3)	115,1 (12)
Br ^{vi} -Cu(1)-Br ^{iv} _e	117,89 (14)	C(2)-C(1)-C(3)	125,3 (14)
Br ⁱⁱ _e -Cu(1)-Br ^{iv} _e	106,57 (5)	N-C(1)-C(0)	0,7 (6)
Br-Cu(2)-Br ⁱⁱ _e	108,22 (13)	N-C(1)-C(2)	119,8 (10)
Br-Cu(2)-N	107,14 (28)	N-C(1)-C(3)	114,9 (10)
Br-Cu(2)-N ⁱⁱ _e	108,01 (28)	C(0)-C(2)-C(1)	31,5 (8)
Br-Cu(2)-N ⁱⁱ _e	108,01 (28)	C(0)-C(2)-C(3)	60,9 (6)
Br ⁱⁱ _e -Cu(2)-N ⁱⁱ _e	107,14 (28)	C(1)-C(2)-C(3)	29,5 (8)
N-Cu(2)-N ⁱⁱ _e	118,0 (6)	C(0)-C(3)-C(1)	31,3 (7)
Cu(2)-N-C(0)	175,9 (10)	C(0)-C(3)-C(2)	56,5 (6)
Cu(2)-N-C(1)	175,4 (6)	C(1)-C(3)-C(2)	25,3 (7)

Tableau 4. *Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique: amplitude et orientation par rapport aux axes OX [100], OY [010] et OZ formant avec les précédents un trièdre trirectangle direct*

	Axe principal	Amplitude (10^{-3} Å)	Angles avec les axes (°)		
			OX	OY	OZ
Br	1	175 (2)	99,4 (19)	97,7 (13)	12,2 (20)
	2	207 (2)	161,4 (17)	104,7 (15)	101,1 (20)
	3	250 (2)	105,9 (15)	16,7 (15)	85,1 (12)
Cu(1)	1	206 (4)	64,4 (19)	90,0 (0)	154,4 (19)
	2	270 (3)	154,4 (19)	90,0 (0)	115,6 (19)
	3	294 (3)	90,0 (0)	0,0 (0)	90,0 (0)
Cu(2)	1	189 (4)	50,2 (17)	90,0 (0)	140,2 (17)
	2	250 (3)	140,2 (17)	90,0 (0)	129,8 (17)
	3	267 (3)	90,0 (0)	0,0 (0)	90,0 (0)
N	1	197 (12)	96 (18)	97 (11)	9 (8)
	2	225 (13)	155 (9)	65 (8)	93 (19)
	3	291 (12)	66 (8)	26 (8)	81 (6)
C(0)	1	186 (15)	92 (13)	97 (11)	7 (7)
	2	229 (16)	148 (12)	58 (12)	88 (15)
	3	279 (14)	58 (12)	33 (11)	83 (7)
C(1)	1	195 (21)	55 (7)	110 (14)	138 (13)
	2	240 (15)	76 (10)	142 (13)	56 (16)
	3	308 (13)	38 (6)	60 (8)	69 (7)
C(2)	1	227 (20)	24 (8)	113 (9)	97 (16)
	2	273 (16)	91 (17)	75 (14)	165 (14)
	3	325 (16)	66 (8)	28 (9)	76 (14)
C(3)	1	195 (25)	106 (11)	72 (10)	25 (15)
	2	215 (31)	132 (7)	52 (7)	114 (15)
	3	541 (18)	46 (4)	44 (4)	92 (3)

assemblages $[\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ déjà décrits sous l'appellation 'step' {cf. par exemple la structure de $[\text{PPh}_3\cdot\text{CuBr}]_4\cdot 2\text{CHCl}_3$ (Churchill & Kalra, 1974)}. Cette disposition en chaîne est formée de trois parallélogrammes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]$ ayant deux à deux un côté commun. Le parallélogramme central contient deux atomes Cu(1), tandis que les deux autres présentent un Cu(1) et un Cu(2), placés en diagonale. La coordinence 4 de chaque atome de cuivre est obtenue:

– pour Cu(1), par des ponts Cu(1)–Br enchaînant les 'steps' les uns aux autres (tracé en tirets gras sur la Fig. 2),

– pour Cu(2), par deux liaisons Cu(2)–N (succession points-tirets).

Les distances interatomiques significatives et les principaux angles de liaison sont consignés dans les Tableaux 2 et 3. Ils ont été obtenus grâce au programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964), qui a également fourni les caractéristiques des ellipsoïdes de vibration thermique, rassemblées dans le Tableau 4.

V. Discussion de la structure

La question posée en introduction de cet article reçoit une réponse très nette: *il n'existe pas de liaison cuivre-oléfine*; par contre, sur un atome de cuivre se trouvent

greffées deux molécules organiques, par des liaisons habituelles Cu←N, alors que le second atome de cuivre est entouré de quatre halogènes: ceci constitue un nouveau type structural pour des composés dont le degré de solvatation est égal à 1. Cet enchaînement minéral, différent de ceux des composés du type $\text{CuX}\cdot\text{nitrile}$ que nous avons précédemment étudiés, a déjà été observé dans $\text{CuI}\cdot\text{CH}_3\text{NC}$ (Fisher, Taylor & Harding, 1960). Les ressemblances entre les deux structures sont frappantes: faciès des cristaux identique {aiguilles allongées suivant [001], même groupe spatial $C2/c$, mailles très comparables ($a = 13,88$, $b = 13,20$, $c = 5,765$ Å; $\beta = 105^\circ$)}; l'assemblage minéral est rigoureusement le même, l'iode prenant la place du brome; la seule différence réside dans la liaison cuivre–ligand qui se fait par l'atome de carbone de la fonction isonitrile, et non plus par l'atome d'azote comme c'est le cas pour CuBr·MAN.

Nous avons vu que les atomes de cuivre Cu(1) et Cu(2) sont tétracoordinés. L'entourage du premier est constitué par quatre atomes de brome formant un tétraèdre presque régulier. La moyenne arithmétique des angles BrCuBr est égale à $109,4(1)^\circ$. Les longueurs des liaisons Cu–Br [deux fois 2,455 (3) et 2,550 (3) Å] sont en bon accord avec les résultats habituels (Churchill & Kalra, 1974; Massaux & Le Bihan, 1976a,b). De même, les distances Br–Br (arêtes du tétraèdre) sont conformes aux résultats antérieurs; remarquons que les ponts Cu–Br qui enchaînent les 'steps' sont les liaisons courtes, dont la longueur est égale à celle que l'on observe dans CuBr tétraédrique ($F43m$; $a = 5,69$ Å).

Dans l'environnement de Cu(2), on note deux atomes de brome et deux atomes d'azote, ce qui conduit à un tétraèdre plus irrégulier.

Les deux distances Cu–N, égales à 1,968 (10) Å, sont très proches de la moyenne (1,975 Å) des résultats observés antérieurement et que nous avons réunis dans

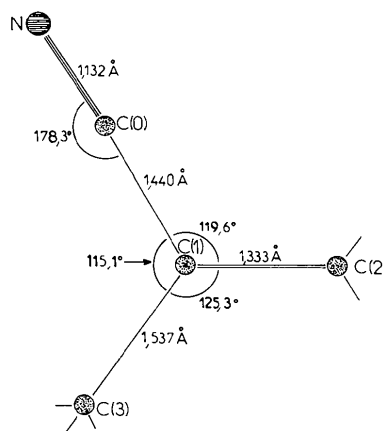


Fig. 3. Configuration de la molécule de méthylacrylonitrile (MAN) dans la structure de CuBr·MAN.

un article récent (Massaux & Le Bihan, 1976*b*). Les angles des liaisons de sommet Cu(2) ont pour moyenne arithmétique 109,4 (3)°.

A propos de l'assemblage minéral, nous pouvons encore remarquer deux caractéristiques dignes d'intérêt:

— La projection de la structure sur le plan (001) montre que la chaîne de tétraèdres de centres Cu(1) est inscrite à l'intérieur d'un prisme droit de section presque carrée; cette chaîne de tétraèdres, projetée dans (010), est constituée de parallélogrammes proches de rectangles, dont l'un des côtés est parallèle à [001], l'autre faisant un angle de 91,75° avec cette direction. Il semble donc que la symétrie monoclinique soit essentiellement due à des contraintes créées par la molécule organique.

— Cette chaîne de tétraèdres comporte un pseudo-alignement d'atomes de cuivre Cu(1) placés à courte distance (2,993 Å) les uns des autres, ce qui suggère l'existence de faibles interactions métal—métal. Dans CuI.CH₃NC (Fisher *et al.*, 1960), la distance observée dans les mêmes conditions est 2,885 Å. Les chaînes doubles infinies (Cu₂X₂)_∞ rencontrées dans CuX.CH₃CN ou CuX.C₆H₅CN (X = Cl, Br) conduisaient à des valeurs un peu supérieures à 3 Å (Massaux & Le Bihan, 1976*b*).

La géométrie de la molécule organique est conforme aux prévisions. Elle est schématisée sur la Fig. 3. La somme des angles, de sommet C(1), est égale à 360,0°, en considérant soit les atomes C(0), C(2), C(3), soit les atomes N, C(2), C(3). *La molécule est donc plane.* Nous avons calculé, à l'aide du programme *PLAN*, l'équation du plan moyen contenant N, C(0), C(1), C(2), C(3). Le repère utilisé est *OXYZ*, trirectangle: *OX* et *OY* sont les axes cristallographiques [100] et [010], *OZ* est orthogonal aux précédents, formant un trièdre direct.

Dans ce repère, les coordonnées cartésiennes des atomes sont données par $X = ax + cz \cos \beta$; $Y = by$; $Z = cz \sin \beta$. L'équation normale du plan moyen s'écrit:

$$0,4375X + 0,8816Y - 0,1771Z = 3,0063 \text{ \AA.}$$

Les distances des atomes à ce plan moyen sont: N —0,008 Å; C(0) 0,014 Å; C(1) —0,001 Å; C(2) —0,003 Å; C(3) —0,003 Å; l'atome Cu(2), lié à l'azote, est peu éloigné de ce plan moyen (—0,141 Å).

On remarque que la triple liaison N≡C(0) est plus courte [1,132 (15) Å] que dans une molécule libre [1,158 (3) Å]. Ce phénomène apparaît très fréquemment dans les composés de coordination mettant en jeu une liaison métal—azote: des exemples sont donnés dans un précédent article (Massaux & Le Bihan, 1976*b*). Ce raccourcissement s'accompagne d'écarts à la linéarité de la chaîne Cu(2)←N≡C(0)—C(1).

On constate tout d'abord que $\angle \text{Cu}(2)\text{NC}(0) = 175,9 (10)^\circ$; la bibliographie montre qu'il s'agit d'un phénomène très général, tant avec les composés de

coordination du cuivre(I) (Massaux *et al.*, 1977) qu'avec ceux d'autres éléments.

On remarque également que N—C(0)—C(1) n'est pas rigoureusement linéaire: $\angle \text{NC}(0)\text{C}(1) = 178,3 (13)^\circ$. Cette constatation rejoint celles faites par de nombreux auteurs sur des composés analogues.

D'après Jeannin et ses collaborateurs, qui ont étudié en détail le cas de TiCl₄·(NCH)₂ et de VCl₄·(NCH)₂, il subsiste un résidu de charge électronique sur l'azote, qui peut expliquer l'écart à la linéarité de la chaîne métal—nitrile (Constant, Daran & Jeannin, 1971; Choplín & Kaufmann, 1972; Chavant, Constant, Jeannin & Morancho, 1975).

Dans le cadre de notre étude, une collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie vibrationnelle de l'ENS de Chimie de Paris, sous la direction de Mme J. Zarembovitch, doit permettre de confirmer ces résultats par l'interprétation des spectres d'absorption IR et Raman.

Le dernier point de discussion à propos de cette structure concerne la cohésion des chaînes, qui apparaissent comme des entités indépendantes. On remarque qu'il existe des interactions de van der Waals, d'une part entre molécules organiques voisines [les plus caractéristiques sont N...C(3)_e = 3,505 (21) Å, N...C(2)_a^{vii} = 3,607 (18) Å, C(0)...C(2)_a^{vii} = 3,499 (19) Å], et d'autre part entre molécules organiques et atomes de brome: un seul cas apparaît nettement: le contact de C(2)H₂ avec Br: Br...C(2)_v = 3,822 (14) Å.

Le calcul du coefficient de compacité *K* de Kitaigorodskii conduit à une valeur très faible: $K = 0,59$. Ce composé présente une structure relativement peu compacte; on s'en rend compte sur la projection dans (001) (Fig. 1). (Rappelons que CuBr.CH₃CN et CuBr.C₆H₅CN avaient respectivement pour coefficients de compacité 0,65 et 0,75.) Ce fait doit être rapproché de la stabilité thermique très faible de CuBr.MAN.

Conclusion

L'originalité de la structure décrite dans cet article réside dans les deux observations suivantes:

(a) malgré la présence d'une double liaison C=C dans le ligand, *il ne se forme pas de liaison métal—oléfine*;

(b) contrairement aux structures précédemment étudiées par nous, et pour lesquelles le rapport atomique Cu/N est aussi égal à 1, chaque atome de cuivre formant une liaison cuivre—nitrile: ici les molécules organiques se fixent *deux par deux* par l'azote sur la *moitié* des atomes de cuivre de la structure, tandis que les autres atomes de cuivre ne portent pas de ligand. La formule structurale détaillée du composé n'est pas CuBr.MAN, mais Cu₂Br₂,

(CuBr.2MAN)₂, ensemble répété en chaîne infinie par la translation *c*.

A ces caractéristiques originales s'ajoutent cependant des aspects classiques: coordinence quatre pour les atomes de cuivre, trois pour les atomes de brome, et la molécule de méthylacrylonitrile présente peu de déformation.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1823–1827.
- CHOPLIN, F. & KAUFMANN, G. (1972). *Theor. Chim. Acta*, **25**, 54–61.
- CHURCHILL, M. R. & KALRA, K. L. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1427–1434.
- CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2388–2391.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2A. Birmingham: Kynoch Press.
- FISHER, P. J., TAYLOR, N. E. & HARDING, M. J. (1960). *J. Chem. Soc.* **2**, 2303–2309.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.
- MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M.-T. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **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.
- MASSAUX, M., LE BIHAN, M.-T. & CHEVALIER, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2084–2092.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1868–1872

Structural Studies of Metalloporphyrins. V.* Characterization and Structure of Methoxy- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ - tetraphenylporphinato(pyridine)cobalt(III) Methanol Solvate

BY CLAUDE RICHE AND ANGÈLE CHIARONI

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

AND MARTINE PERRÉE-FAUVET AND ALAIN GAUDEMER

Laboratoire de Chimie de Coordination Bioorganique du Centre d'Orsay (associé au CNRS n° 255), Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Received 28 October 1977; accepted 3 January 1978)

The title compound, C₅₀H₃₆N₅Co.3CH₃OH, was prepared accidentally and has been characterized by a three-dimensional X-ray structure determination. The complex crystallizes in the monoclinic space group *P2₁/n*, with *a* = 18.593 (17), *b* = 16.537 (33), *c* = 14.748 (11) Å, β = 94.25 (5)° and *Z* = 4. The structure has been refined by least-squares methods using rigid groups for the four phenyl units. The final *R* value was 0.092 with 1448 observed intensities. The Co–N(pyridine) and Co–O bond lengths are 1.99 and 1.92 Å. The Co–O–CH₃ bond angle is 121°. The porphyrin plane is significantly ruffled and has $\bar{4}$ overall symmetry. The Co atom is in the mean plane of the porphyrin.

Introduction

Oxygen insertion in the Co–C bond of alkyl cobalt complexes has been achieved with alkyl cobaloximes (Fontaine, Duong, Merienne, Gaudemer & Giannotti, 1972) and more recently with the alkyl cobalt

porphyrins *R*-CoTPP, where TPP = $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenylporphinato (Perrée-Fauvet, Gaudemer, Boucly & Devynck, 1976). In the former case, the structure of the insertion product was unambiguously proven by an X-ray diffraction study (Chiaroni & Pascard, 1973). In order to establish the structure of the alkyl peroxy complexes in the porphyrin series, photochemical O insertion was carried out on CH₃–CH₂–CoTPP; the

* Part IV: Gouédard, Riche & Gaudemer (1977).