

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HAAS, A. (1977). Private communication.
- KASHIWABARA, K., KONAKA, S., IJIMA, T. & KIMURA, M. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 407–409.
- MARSDEN, C. J. (1973). *J. Mol. Struct.* **12**, 168–170.
- MÜLLER, U. (1973a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 183–192.
- MÜLLER, U. (1973b). *Z. Naturforsch. Teil B*, **28**, 426–428.
- NYGAARD, L., NIELSEN, J. T., KIRCHHEIMER, J., MALTESEN, G., RASTRUP-ANDERSEN, J. & SØRENSEN, G. O. (1969). *J. Mol. Struct.* **3**, 491–506.
- RICCI, J. S. & BERNAL, I. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4078–4082.
- THIELE, G. & HILFRICH, P. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 1239–1243.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1773–1775

Double Conformation du Groupement Méthanedisulfonato à l'Intérieur d'un Même Cristal de Méthanedisulfonate d'Argent(I): $\text{Ag}_2(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)$

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 20 novembre 1978, accepté le 19 mars 1979)

Abstract

Silver(I) methanedisulphonate, $\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{O}_6\text{S}_2)$, crystallizes in space group $Pmc2_1$ with $a = 8.578$ (3), $b = 7.387$ (2), $c = 9.954$ (2) Å, $Z = 4$, $D_x = 4.11$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 6.56$ mm $^{-1}$ for Mo $K\alpha$. Intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$) and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.028 for the 876 measured reflections. Within the same crystal the methanedisulphonato group exhibits two different conformations which have m symmetry: the *syn* form has symmetry closely related to $mm2$ and the *anti* form is derived from this by a π rotation of an SO_3 group around its own C–S bond. There are two kinds of Ag atoms coordinated to six and five sulphonic O atoms in very distorted coordination polyhedra [Ag–O bond ranges: 2.460 (7) to 2.603 (7) Å, and 2.357 (8) to 2.494 (8) Å]. The *syn* and *anti* forms act respectively as deca- and dodeca-coordinating ligands; moreover, it is noteworthy that the *syn* form is a chelating agent for two Ag atoms of the same kind.

Introduction

Avec la structure du méthanedisulfonate d'argent(I), $\text{Ag}_2(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)$, nous poursuivons l'étude de l'environnement de l'argent(I) dans ses composés de coordination avec différents coordinats organiques

dont en particulier ceux qui renferment des groupements sulfoniques. Les structures du méthanesulfonate d'argent(I), $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$, et du bromométhanesulfonate d'argent(I), $\text{Ag}(\text{BrCH}_2\text{SO}_3)$, ont été décrites récemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977, 1978).

Résultats expérimentaux

Par action de l'acide méthanedisulfonique $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ sur l'oxyde Ag_2O , on obtient un composé qui cristallise facilement à partir de solutions aqueuses lentement évaporées à l'air et à l'abri de la lumière. L'analyse chimique a montré qu'il s'agissait du méthanedisulfonate d'argent $\text{Ag}_2(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)$. Les clichés obtenus en chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie orthorhombique; l'extinction systématique des ordres $h0l$ pour $l = 2n + 1$ détermine l'appartenance soit aux groupes non centrosymétriques $Pmc2_1$ ou $P2cm$, soit au groupe centrosymétrique $Pmcm$. Au cours de la détermination de la structure, le groupe $Pmc2_1$ s'est imposé.

A partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,08 × 0,09 × 0,10 mm) les intensités de 2089 réflexions d'un octant de la sphère de réflexion ont été examinées en rayonnement $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ avec balayage ω – θ pour $1 \leq \theta \leq 45^\circ$, au moyen d'un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard). Seules 876 réflexions émergent de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en considération pour la détermination de la

structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption étant négligée.

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson n'est possible que dans le groupe $Pmc2_1$. Elle suggère de placer un atome d'argent en (0,200; -0,225; 0,200) et un autre en (0,300; 0,200; 0,000). La synthèse Fourier consécutive a permis de localiser tous les autres atomes sauf ceux d'hydrogène. En affectant à tous ces atomes un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 1 \AA^2 , l'indice de coïncidence $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ est de 0,27. Les atomes de soufre, carbone et un tiers des atomes d'oxygène sont situés sur les miroirs m [positions 2(a) et 2(b)]. Les autres atomes d'oxygène et les atomes d'argent sont en position générale 4(c).

Après quatre itérations d'affinement avec facteurs d'agitation thermique isotrope l'indice R a pour valeur 0,063. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par la série-différence consécutive. Ces atomes ont été affectés d'un coefficient d'agitation isotrope égal à celui de l'atome porteur soit $0,9 \text{ \AA}^2$ pour H(1) et $1,6 \text{ \AA}^2$ pour H(2). L'affinement avec facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué en quatre itérations. Pour les 876 réflexions retenues l'indice R final est 0,028 et l'indice pondéré $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ vaut 0,047.* La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $|F_o|$

* 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 34367: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées relatives des atomes et déviations standard

Position de Wyckoff		x	y	z
Ag(1)	4(c)	0,21346 (9)	-0,22818 (9)	0,2000
Ag(2)	4(c)	0,30399 (9)	0,20739 (9)	0,0124 (1)
S(1)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,4971 (5)	0,2330 (3)
O(1)	4(c)	0,3587 (9)	0,4738 (10)	0,1533 (9)
O(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,6684 (13)	0,3056 (13)
C(1)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,3340 (18)	0,3612 (13)
S(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,1006 (4)	0,3127 (4)
O(3)	4(c)	0,3578 (9)	0,0700 (9)	0,2365 (9)
O(4)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,0086 (17)	0,4430 (11)
S(3)	2(a)	0	0,0735 (4)	0,4146 (4)
O(5)	4(c)	0,1413 (9)	0,0632 (10)	0,4944 (10)
O(6)	2(a)	0	-0,0548 (13)	0,3034 (11)
C(2)	2(a)	0	0,2826 (19)	0,3342 (13)
S(4)	2(a)	0	0,4809 (4)	0,4421 (4)
O(7)	4(c)	0,1423 (10)	0,5779 (11)	0,4062 (9)
O(8)	2(a)	0	0,4197 (14)	0,5802 (10)
H(1)	4(c)	0,411 (16)	0,337 (20)	0,433 (15)
H(2)	4(c)	0,086 (17)	0,285 (21)	0,276 (17)

— $|F_c|$ en fonction de la valeur moyenne de $|F_o|$, obtenues pour divers intervalles. Les facteurs de diffusion (sous forme analytique) et les corrections réelles de diffusion anormale ont été extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques affinées.

Description de la structure

Il y a deux groupements méthanedisulfonato structuralement distincts, contenus deux fois dans la maille. Chacun est traversé par un miroir du groupe et possède donc la symétrie $C_s (m)$. La Fig. 1 montre que ces deux groupements ont une conformation différente. Les distances et angles de liaison calculés pour les deux formes sont indiqués dans les Tableaux 2 et 3. On peut remarquer que, du fait de la symétrie C_s , la forme *anti* peut se déduire de la forme *syn* par une rotation de 180° autour de la liaison C—S (partie gauche de la figure). On constate aussi que la forme *syn* possède pratiquement la symétrie $C_{2v} (mm2)$. En effet le plan moyen défini par l'atome C(1) et par les points à mi-distance des segments S(1)S(2), O(1)O(3), et O(2)O(4) joue, aux erreurs expérimentales près, le rôle de miroir; le Tableau 4 donne les distances à ce plan des atomes concernés et les demi-longueurs des segments. L'angle entre le plan moyen et le miroir est de $88,6^\circ$.

Tableau 2. Distances de liaison (Å) dans le groupement méthanedisulfonato

Forme <i>syn</i>		Forme <i>anti</i>	
S(1)—O(1)	1,459 (7)	S(3)—O(5)	1,451 (8)
S(1)—O(2)	1,457 (10)	S(3)—O(6)	1,457 (11)
S(1)—C(1)	1,755 (13)	S(3)—C(2)	1,740 (15)
C(1)—S(2)	1,790 (13)	C(2)—S(4)	1,816 (13)
C(1)—H(1)	1,05 (14)	C(2)—H(2)	0,94 (15)
S(2)—O(3)	1,454 (8)	S(4)—O(7)	1,460 (8)
S(2)—O(4)	1,464 (11)	S(4)—O(8)	1,447 (10)

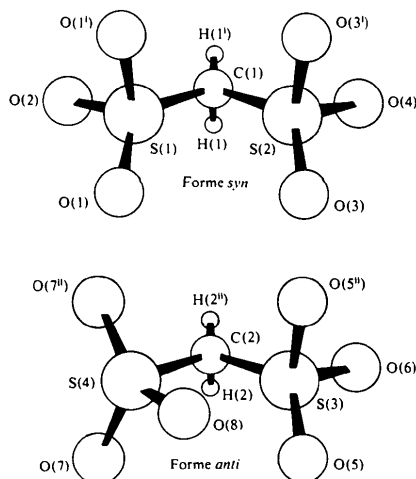


Fig. 1. Conformations du groupement méthanedisulfonato.

Les deux atomes d'argent du motif asymétrique sont coordonnés par des atomes d'oxygène; les entourages formés sont très dissymétriques et d'ordres différents: six pour l'atome Ag(1) et cinq pour Ag(2). Les distances de liaison de coordination figurent dans le Tableau 5, avec en plus, les distances Ag(1)···O(2^{III}) et Ag(2)···O(2^V) plus longues que les distances communément admises pour la liaison Ag—O, ce qui exclut l'atome O(2) de la sphère de coordination des atomes d'argent. Tous les autres atomes d'oxygène coordinent chacun deux atomes d'argent (Tableau 6). De cette manière le groupement *syn* se comporte comme déca-coordinant et le groupement *anti* comme dodéca-coordinant. Enfin le groupement *syn* chélate simultanément l'atome Ag(2) par ses atomes O(1) et O(3) et, symétriquement par rapport à son miroir, l'atome Ag(2^I) par ses atomes O(1^I) et O(3^I). On n'observe pas cette propriété pour le groupement *anti*.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 7.

Tableau 3. Angles de liaison (°) dans le groupement méthanedisulfonato

Forme <i>syn</i>		Forme <i>anti</i>	
O(1)—S(1)—O(2)	111,8 (4)	O(5)—S(3)—O(6)	112,4 (4)
O(1)—S(1)—C(1)	108,3 (4)	O(5)—S(3)—C(2)	107,3 (4)
O(1)—S(1)—O(1 ^I)	112,4 (7)	O(5)—S(3)—O(5 ^{II})	113,3 (8)
O(2)—S(1)—C(1)	103,6 (7)	O(6)—S(3)—C(2)	103,2 (6)
S(1)—C(1)—S(2)	117,7 (7)	S(3)—C(2)—S(4)	116,4 (7)
S(1)—C(1)—H(1)	118 (8)	S(3)—C(2)—H(2)	108 (9)
H(1)—C(1)—H(1 ^I)	94 (15)	H(2)—C(2)—H(2 ^{II})	103 (20)
H(1)—C(1)—S(2)	102 (8)	H(2)—C(2)—S(4)	110 (10)
C(1)—S(2)—O(3)	106,8 (4)	C(2)—S(4)—O(7)	104,5 (4)
C(1)—S(2)—O(4)	102,0 (7)	C(2)—S(4)—O(8)	108,0 (6)
O(3)—S(2)—O(4)	112,9 (4)	O(7)—S(4)—O(8)	112,7 (4)
O(3)—S(2)—O(3 ^I)	114,1 (7)	O(7)—S(4)—O(7 ^{II})	113,4 (7)

Tableau 4. Distances (Å) au plan moyen défini par l'atome C(1) et les milieux des segments S(1)S(2), O(1)O(3) et O(2)O(4) dans le forme *syn*

C(1)	-0,002 (13)	O(1)	-1,548 (7)
Milieu de S(1)S(2)	0,000 (3)	O(3)	1,548 (7)
Milieu de O(1)O(3)	0,000 (7)	O(2)	-2,528 (10)
Milieu de O(2)O(4)	0,002 (11)	O(4)	2,532 (12)
S(1)	-1,516 (4)		
S(2)	1,517 (3)		
Demi-longueur des segments			
d[S(1)S(2)]/2	1,517 (3)		
d[O(1)O(3)]/2	1,548 (7)		
d[O(2)O(4)]/2	2,531 (10)		

Tableau 5. Distances Ag—O (Å) dans l'entourage des atomes d'argent

Ag(1)—O(6)	2,460 (7)	Ag(2)—O(7 ^{VI})	2,357 (8)
Ag(1)—O(5 ^V)	2,461 (9)	Ag(2)—O(4 ^V)	2,419 (9)
Ag(1)—O(3)	2,553 (7)	Ag(2)—O(5 ^V)	2,445 (7)
Ag(1)—O(1 ^{III})	2,572 (8)	Ag(2)—O(1)	2,462 (8)
Ag(1)—O(7 ^{III})	2,576 (9)	Ag(2)—O(3)	2,494 (8)
Ag(1)—O(8 ^V)	2,603 (7)	Ag(2)···O(2 ^V)	2,812 (9)
Ag(1)···O(2 ^{III})	2,781 (6)		

Tableau 6. Distances Ag—O (Å) pour chaque atome d'oxygène

O(1)—Ag(2)	2,462 (8)	O(5)—Ag(2 ^{VIII})	2,445 (7)
O(1)—Ag(1 ^X)	2,572 (8)	O(5)—Ag(1 ^{VIII})	2,461 (9)
O(2)···Ag(1 ^X)	2,781 (6)	O(6)—Ag(1)	2,460 (7)
O(2)···Ag(1 ^{XI})		O(6)—Ag(1 ^{II})	
O(2)···Ag(2 ^{XII})	2,812 (9)	O(7)—Ag(2 ^{XII})	2,357 (8)
O(2)···Ag(2 ^{XIII})		O(7)—Ag(1 ^X)	
O(3)—Ag(2)	2,494 (8)	O(8)—Ag(1 ^{VIII})	2,603 (7)
O(3)—Ag(1)	2,553 (7)	O(8)—Ag(1 ^{XIV})	
O(4)—Ag(2 ^{VIII})	2,419 (9)		
O(4)—Ag(2 ^{IX})			

Tableau 7. Code de symétrie

(i)	1 - x,	y,	z	(viii)	x,	ȳ,	½ + z
(ii)	x̄,	y,	z	(ix)	1 - x,	ȳ,	½ + z
(iii)	x,	y - 1,	z	(x)	x,	1 + y,	z
(iv)	x,	ȳ,	z - ½	(xi)	1 - x,	1 + y,	z
(v)	1 - x,	ȳ,	z - ½	(xii)	x,	1 - y,	½ + z
(vi)	1 - x,	1 - y,	z - ½	(xiii)	1 - x,	1 - y,	½ + z
(vii)	x,	1 - y,	z - ½	(xiv)	x̄,	ȳ,	½ + z

Discussion

Une particularité de cette structure est de présenter deux conformations pour le même coordinat. La forme *syn* du groupement méthanedisulfonato a déjà été mise en évidence dans le méthanedisulfonate de potassium (Truter, 1962); dans ce composé la symétrie imposée au coordinat par le groupe d'espace est C₂ (2) et la présence d'un plan agissant pratiquement comme plan de symétrie fait apparaître la symétrie C_{2v}. Pour la forme *syn* dans le méthanedisulfonate d'argent, c'est le miroir qui est imposé et la symétrie binaire approchée. Il semblerait donc que la symétrie C_{2v} soit réellement celle de la forme *syn*.

Une autre particularité de la structure est de montrer une chélation de l'atome d'argent par deux atomes d'oxygène; en effet, à notre connaissance, ce type de chélation est rare pour l'argent(I).

Les entourages de l'argent sont constitués de polyèdres très dissymétriques comme on l'observe pour la plupart des composés de coordination de l'argent(I), notamment quand le métal est uniquement lié à des atomes de même espèce. Les distances de liaison Ag—O rencontrées sont comprises entre 2,34 et 2,62 Å, valeurs extrêmes trouvées dans le méthanesulfonate Ag(CH₃SO₃) et sont voisines de celles rencontrées dans le bromométhanesulfonate Ag(BrCH₂SO₃) qui valent 2,35 et 2,49 Å.

Références

- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2824–2826.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3598–3601.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 TRUTER, M. R. (1962). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3393–3399.