

## Structure de Tétrakis(*N,N*-diméthyl-acétamide)diperchloratocuire(II) à 143 K

PAR PASCALE LEMOINE ET PAULETTE HERPIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 25 juin 1979, accepté le 27 mai 1980)

**Abstract.**  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_4(\text{ClO}_4)_2]$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{12}$ ,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.080(5)$ ,  $b = 10.937(5)$ ,  $c = 9.605(5)$  Å,  $\beta = 109.95(4)^\circ$ ,  $V = 1340$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods and refined to a final  $R$  of 0.041 for 2688 reflections. Cu is six-coordinated and the coordination polyhedron is centrosymmetric. The interatomic distances and bond angles in the two independent  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  groups are in good agreement with previously published values. The  $\text{ClO}_4$  group is not subject to structural disorder. Van der Waals contacts are responsible for the crystal cohesion.

**Introduction.** Dans le cadre d'études spectroscopiques des interactions de la *N,N*-diméthyl-acétamide [ $\text{dma} : \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ] avec des sels de cuivre, le complexe  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{dma}$  a été cristallisé. A partir de l'analyse de la structure cristalline de ce composé, on s'est proposé de préciser d'une part, le mode d'environnement du cuivre, d'autre part, la conformation de la molécule de *N,N*-diméthyl-acétamide, à l'état cristallin.

La détermination structurale de ce complexe a été effectuée à 293 K puis à 143 K, afin de limiter les effets liés à l'agitation thermique, notamment pour les atomes d'oxygène du groupement perchlorate. Ce travail décrit les résultats obtenus à basse température.

Le cristal utilisé, de taille approximative  $0,2 \times 0,3 \times 0,3$  mm, placé dans un tube de Lindemann pour éviter une détérioration rapide au contact de l'humidité de l'air, est monté sur la platine goniométrique d'un diffractomètre automatique quatre cercles, Philips PW 1100, équipé d'un système de refroidissement par jet d'azote gazeux. La mise en température du cristal, à 143 K, a été effectuée en 6 h par paliers successifs. Les valeurs des paramètres de la maille cristalline de ce composé sont contrôlées à chaque étape du refroidissement. Entre 293 et 143 K, il n'est apparu aucune anomalie ni changement de phase. Les paramètres cristallins de la maille  $P2_1/n$ , à 143 K, traduisent une contraction de réseau en volume de 3,2%, entre les deux températures envisagées. Les mesures des intensités de diffraction ont été effectuées avec la radiation  $\text{Mo } K\alpha$  (monochromateur graphite) et par mode de balayage

$(\omega/2\theta)$  pour  $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ . La mesure de trois raies de référence toutes les 42 réflexions permet de contrôler la stabilité des comptages. 3450 réflexions sont ainsi mesurées puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été jugées nécessaires, compte-tenu de la taille du cristal et de la valeur de son coefficient d'absorption linéaire:  $\mu(\lambda\text{Mo}) = 1,06 \text{ mm}^{-1}$ .

Le système *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a donné directement les positions des atomes de cuivre, de chlore et d'oxygène, O(1) et O(2), qui appartiennent aux molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide. Les coordonnées des autres atomes ont été déduites à l'aide de séries de Fourier. L'affinement a été conduit par moindres carrés avec matrice complète à l'aide d'une version locale du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les atomes, autres que les hydrogènes, ont été tous affinés avec un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Les positions de cinq atomes d'hydrogène sur les 18 que comporte l'unité asymétrique ont été déterminées expérimentalement par série-différence, en utilisant la procédure automatique d'analyse de série de Fourier issue de la chaîne *MULTAN*. Les atomes d'hydrogène non observés ont pu être pour 10 d'entre eux, positionnés sans ambiguïté de manière théorique, car appartenant à des groupements méthyle. Ces atomes n'ont pas été affinés et il leur a été attribué un facteur thermique isotrope, voisin de celui de leur atome porteur.

Les valeurs finales de  $R$  et  $R_w$  pour 2688 réflexions telles que  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , sont respectivement de 0,041 et 0,062. Le Tableau 1 regroupe les paramètres atomiques de fin d'affinement.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35385: 15 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. Positions atomiques ( $\times 10^4$ ) avec écarts types et facteurs moyens d'agitation thermique ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$B_{eq}$
Cu	5000	5000	5000	1,8 (0,0)
Cl	5856 (1)	7836 (1)	2445 (1)	2,2 (0,0)
O(1)	6196 (2)	5168 (2)	6604 (2)	2,0 (0,1)
O(2)	4317 (2)	6392 (2)	5579 (2)	2,3 (0,1)
O(11)	5714 (4)	7250 (4)	1112 (4)	6,8 (0,2)
O(12)	5003 (2)	8633 (3)	2473 (5)	6,6 (0,2)
O(13)	5906 (2)	6914 (3)	3508 (3)	4,0 (0,1)
O(14)	6812 (2)	8526 (2)	2721 (3)	3,7 (0,1)
N(1)	7530 (2)	4018 (2)	7739 (3)	2,1 (0,1)
N(2)	3900 (2)	7933 (2)	6828 (3)	1,9 (0,1)
C(11)	7102 (2)	4723 (3)	6668 (3)	1,7 (0,1)
C(12)	7711 (3)	5023 (3)	5552 (4)	2,8 (0,1)
C(13)	6916 (3)	3667 (4)	8787 (4)	3,6 (0,2)
C(14)	8581 (3)	3509 (4)	7918 (5)	3,3 (0,2)
C(21)	4215 (2)	6791 (3)	6772 (3)	1,6 (0,1)
C(22)	4410 (3)	6005 (3)	8068 (4)	2,2 (0,1)
C(23)	3629 (3)	8671 (3)	5544 (4)	2,9 (0,1)
C(24)	3730 (3)	8499 (3)	8154 (4)	2,9 (0,1)

**Discussion.** Le polyèdre de coordination du cuivre est rigoureusement centrosymétrique, le cuivre se trouvant sur un des centres de symétrie de la maille monoclinique. L'interaction cuivre-*N,N*-diméthyl-acétamide se fait par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupement amide et selon un plan carré. En effet, les distances Cu-O( $\text{dma}_1$ ) et Cu-O( $\text{dma}_2$ ) sont respectivement de 1,94 et 1,91 Å, alors que l'angle O(1)-Cu-O(2) est égal à 92,3°. Cette longueur de liaison est comparable à celle observée pour les interactions entre l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et les oligoglycines, à savoir Cu-OC peptidique (triglycine) = 1,987 Å (Freeman, 1966). Par ailleurs, si le groupement perchlorate est également en interaction avec le cuivre, il l'est de manière beaucoup plus faible. En effet, la distance Cu-O( $\text{ClO}_4$ ) est égale à 2,93 Å. Les résultats structuraux précisent que cette interaction est sensiblement perpendiculaire au plan carré et qu'un seul des quatre oxygènes du groupement perchlorate y participe. En conséquence, nous pouvons donc considérer que le cuivre est au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, présentant une déformation quadratique très prononcée. Cette géométrie octaédrique déformée est fréquemment observée pour les composés du cuivre, par exemple, dans les tellurates:  $\text{CuTeO}_3$  ( $2 \times 1,91$ ,  $2 \times 2,06$ ,  $2 \times 2,61$  Å) (Philippot & Maurin, 1976),  $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$  ( $2 \times 1,95$ ,  $2 \times 2,03$ ,  $2 \times 2,37$  Å) (Falck, Lindqvist & Moret, 1978). Il en est de même dans le composé  $[\text{Cu}\{(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$  (Beltran, Capilla & Aranda, 1978) où la distance Cu-N est voisine de 2,0 Å alors que Cu-O( $\text{ClO}_4$ ) est de 3,2 Å. Notons que dans le complexe  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{dma}$  étudié, l'orientation de chaque octaèdre dans la maille cristalline peut être repérée par l'angle que fait son plan carré avec le plan cristallographique (010), par exemple, à savoir 53,9°.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans le polyèdre de coordination du cuivre

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.			
Cu-O(1)	1,942 (5)	O(1)-Cu-O(2)	92,3 (5)
Cu-O(2)	1,910 (5)	O(1)-Cu-O(13)	88,8 (7)
Cu-O(13)	2,933 (7)	O(2)-Cu-O(13)	80,8 (7)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) pour les deux molécules indépendantes de *N,N*-diméthyl-acétamide

$\text{dma}_1$		$\text{dma}_2$	
Distances ( $\sigma = 0,007$ Å)		Distances ( $\sigma = 0,005$ Å)	
O(1)-C(11)	1,271	O(2)-C(21)	1,261
C(11)-C(12)	1,507	C(21)-C(22)	1,487
C(11)-N(1)	1,306	C(21)-N(2)	1,320
N(1)-C(13)	1,473	N(2)-C(23)	1,449
N(1)-C(14)	1,458	N(2)-C(24)	1,477
Angles ( $\sigma = 0,6^\circ$ )		Angles ( $\sigma = 0,5^\circ$ )	
Cu-O(1) C(11)	125,3	Cu-O(2) C(21)	133,8
O(1) C(11)-C(12)	121,2	O(2) C(21)-C(22)	121,8
O(1) C(11)-N(1)	119,6	O(2) C(21)-N(2)	117,5
C(12)-C(11)-N(1)	119,2	C(22) C(21) N(2)	120,7
C(11)-N(1)-C(13)	119,3	C(21)-N(2) C(23)	120,8
C(11)-N(1)-C(14)	122,9	C(21) N(2) C(24)	122,7

Tableau 4. Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Plan (1): C(11), C(12), N(1)
$0,2651X + 0,8069Y + 0,5279Z = 9,5394$
O(1) 0,036; C(13) 0,076; C(14) 0,011; $\sigma = 0,007$ Å
Plan (2): C(21), C(22), N(2)
$0,9233X + 0,3024Y + 0,2368Z = 7,4878$
O(2) 0,033; C(23) 0,109; C(24) -0,009; $\sigma = 0,005$ Å
Angle des plans (1) et (2): 51,4 (6)°.

Le Tableau 2 récapitule l'ensemble des longueurs et angles caractérisant l'environnement du cuivre dans ce complexe.

Les deux molécules de *N,N*-diméthyl-acétamide cristallographiquement indépendantes,  $\text{dma}_1$  et  $\text{dma}_2$ , engagées dans ce complexe de cuivre, présentent les caractéristiques géométriques communes à l'ensemble des peptides (Ramachandran, Kolaskar, Ramakrishnan & Sasisekharan, 1974): longueurs de liaison et angles de valence (Tableau 3) témoignant d'une délocalisation partielle des électrons  $\pi$  sur l'ensemble des trois atomes O...C...N, planéité (Tableau 4).

Il n'existe dans la maille cristalline qu'un groupement  $\text{ClO}_4$  indépendant. Il présente la géométrie d'un tétraèdre régulier. La longueur de liaison Cl-O a pour

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) dans le groupement perchlorate

$\sigma = 0,005$  Å pour les distances;  $\delta = 0,5^\circ$  pour les angles.

Cl—O(11)	1,406	O(11)—Cl—O(12)	110,7
Cl—O(12)	1,421	O(11)—Cl—O(13)	107,8
Cl—O(13)	1,426	O(11)—Cl—O(14)	109,9
Cl—O(14)	1,435	O(12)—Cl—O(13)	109,3
		O(12)—Cl—O(14)	109,2
		O(13)—Cl—O(14)	110,0

Tableau 6. Contacts intermoléculaires (Å) de type O...H inférieurs à 3,00 Å

A	B	Position équivalente et maille de l'atome B		A	B	Position équivalente et maille de l'atome B	
O(11)...	H(222)	1/001	2,49	O(13)...	H(132)	2/101	2,91
O(12)...	H(122)	4/020	2,54	O(14)...	H(223)	4/120	2,59
O(12)...	H(143)	4/020	2,79	O(14)...	H(132)	2/101	2,74
O(12)...	H(232)	3/121	2,86	O(14)...	H(232)	3/121	2,84
O(13)...	H(142)	2/101	2,78	O(14)...	H(123)	2/100	2,96

Les positions équivalentes sont: (1)  $x, y, z$ ; (2)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (3)  $x, y, z$ ; (4)  $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ .

Valeurs théoriques: O...H 2,6; O...C 3,0 Å (Hamilton & Ibers, 1968).

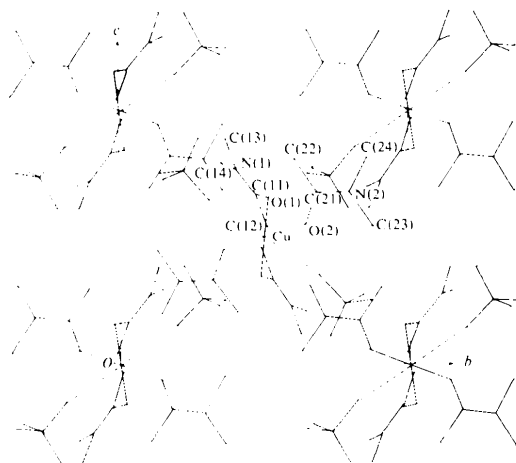


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

valeur moyenne 1,43 Å et l'angle O—Cl—O est voisin de 109° (Tableau 5). Ce tétraèdre ne s'aligne pas sur la liaison Cu—O(13) mais fait un angle Cu—O(13)—Cl de 154°.

Notons qu'à 293 K, les ions  $\text{ClO}_4^-$  ne présentent ici aucun phénomène de désordre, contrairement à de nombreux composés perchloratés tels que  $|\text{Er}\{\text{CO}(\text{NHCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}(\text{ClO}_4)_3$  (Mattos, Surcouf & Mornon, 1977) ou  $\text{NaClO}_4$ -1,4-dioxane (Barnes & Weakley, 1978). Seule leur agitation thermique élevée conduit à une géométrie moins rigoureuse qu'à 143 K.

La cohésion cristalline intermoléculaire est assurée par contacts de van der Waals, essentiellement de type O...H (Tableau 6). La Fig. 1 donne une illustration générale de l'organisation cristalline.

### Références

- BARNES, J. C. & WEAKLEY, T. J. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1984-1988.
- BELTRAN, F. G., CAPILLA, A. V. & ARANDA, R. A. (1978). *Cryst. Struct. Commun.* **7**, 255-258.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- FALCK, L., LINDQVIST, O. & MORET, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 896-899.
- FREEMAN (1966). *The Biochemistry of Copper*, édité par J. PEISACH, P. AISEN & W. E. BLUMBERG, Tableau VI, p. 95 et Tableau VIII, p. 97. New York: Academic Press.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- MATTOS, M. C., SURCOUF, E. & MORNON, J. P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1855-1861.
- PHILIPPOT, E. & MAURIN, N. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 162-165.
- RAMACHANDRAN, G. N., KOLASKAR, A. S., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, **359**, 298-302.