

Structure du Dinitratobis[tris(diméthylamide) phosphorique]cobalt(II)

PAR A. MICHELET

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie minérale, UER Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes,
86034 Poitiers CEDEX, France

ET P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 8 février 1980, accepté le 21 octobre 1980)

Abstract. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2(\text{NO}_3)_2]$, $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Co-N}_8\text{O}_8\text{P}_2$, monoclinic, $B2/b$, $a = 18.50$ (2), $b = 16.43$ (2), $c = 8.377$ (7) Å, $\gamma = 91.8$ (1)°, $Z = 4$, $D_m = 1.45$ (3), $D_c = 1.420$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to $R = 0.043$ for 1851 independent reflections. The structure can be regarded as consisting either of layers parallel to the (010) plane, of layers parallel to the (100) plane or of columns parallel to Oz and built up along the twofold axes. The Co atom is surrounded by six O atoms forming a very irregular octahedral arrangement. It is bonded to two nitrate groups and two hexamethylphosphoramidate molecules. The nitrate ligands are bidentate and the two hexamethylphosphoramidate ligands occupy *cis* positions in the Co coordination polyhedron.

Introduction. Le dinitratobis[tris(diméthylamide) phosphorique]cobalt(II), $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2(\text{NO}_3)_2]$, a été préparé en ajoutant le tris(diméthylamide) phosphorique à une solution aqueuse de nitrate de cobalt(II), les deux réactifs étant pris en proportions calculées. L'évaporation lente de la solution ainsi obtenue donne des cristaux prismatiques de couleur violette. L'étude structurale a été entreprise dans le but de préciser le rôle du groupement nitrate dans la sphère de coordination de l'atome de cobalt. Elle a eu aussi pour objectif de vérifier les résultats de l'analyse élémentaire, en particulier l'absence de molécules d'eau dans la formule de la combinaison. Le monocristal choisi pour la réaliser mesure approximativement 0,17 × 0,17 × 0,27 mm.

Les spectres réalisés à la chambre de Weissenberg avec le rayonnement Cu $K\alpha$ ont permis de connaître la

symétrie du réseau et les dimensions approximatives de la maille. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2(\text{NO}_3)_2]$ cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir d'un diagramme de Debye-Scherrer obtenu avec le rayonnement Cu $K\alpha_1$. Les extinctions systématiques (hkl : $h + l = 2n + 1$ et $hk0$: $k = 2n + 1$) autorisent les deux groupes spatiaux Bb et $B2/b$. Il a été possible de choisir entre ces deux groupes en comparant, grâce au dispositif mis au point par Jerphagnon (1972), l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme, d'une part sur la poudre de quartz, d'autre part sur la poudre du produit étudié. L'expérience, réalisée au Laboratoire du Centre National d'Études des Télécommunications à Bagnoux, a montré que la structure est centrosymétrique, donc que son groupe spatial est le groupe $B2/b$. La masse volumique mesurée sur monocristaux [$D_m = 1,45$ (3) Mg m⁻³] est compatible avec la présence de quatre unités formulaires par maille. En effet, dans cette hypothèse, la masse volumique calculée D_c est égale à 1,420 Mg m⁻³.

Les intensités de 2625 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement Mo $K\alpha$ isolé par un monochromateur, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 effectuant un balayage $\omega/2\theta$. Ces réflexions sont telles que $0 \leq \theta \leq 26,5^\circ$; $-23 \leq h \leq 23$; $0 \leq k \leq 20$ et $0 \leq l \leq 10$. 1851 réflexions ont été retenues pour la résolution et l'affinement de la structure. Leurs intensités vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les réflexions 541, 361 et 440, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été mesurées toutes les 200 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,027. En raison de la très

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Co	0	$\frac{1}{2}$	0,18685 (7)	3,46
P	0,09927 (4)	0,14142 (5)	-0,05498 (9)	3,41
O(1)	0,0365 (1)	0,1627 (1)	0,0466 (3)	4,16
O(2)	0,1056 (1)	0,3052 (2)	0,2334 (4)	7,11
O(3)	0,0206 (2)	0,3362 (2)	0,3835 (3)	7,75
O(4)	0,1264 (2)	0,3889 (2)	0,4294 (4)	7,77
N(1)	0,1472 (1)	0,0753 (2)	0,0399 (3)	4,14
N(2)	0,1518 (1)	0,2186 (2)	-0,1055 (4)	4,53
N(3)	0,0706 (1)	0,1035 (2)	-0,2227 (3)	4,28
N(4)	0,0862 (2)	0,3449 (2)	0,3515 (4)	5,13
C(1)	0,1577 (2)	0,0793 (3)	0,2123 (5)	6,39
C(2)	0,1936 (2)	0,0185 (3)	-0,0440 (5)	6,97
C(3)	0,2235 (2)	0,2352 (3)	-0,0417 (6)	6,82
C(4)	0,1195 (2)	0,2880 (2)	-0,1854 (6)	6,94
C(5)	0,0079 (2)	0,0479 (2)	-0,2252 (5)	5,76
C(6)	0,1119 (2)	0,1057 (3)	-0,3719 (5)	7,07

faible valeur du coefficient d'absorption du composé étudié pour le rayonnement utilisé ($\mu = 0,85 \text{ mm}^{-1}$), il n'a pas été fait de correction d'absorption.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson conduit à attribuer les positions 4(e) aux atomes de cobalt. Les atomes de phosphore, d'oxygène, d'azote et de carbone ont été déterminés progressivement en calculant la densité électronique puis la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Tous ces atomes occupent des positions du type 8(f). Les affinements par moindres carrés des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope puis anisotrope ont été réalisés avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) dans lequel ont été introduits les facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de la dispersion anormale. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les sections d'une série-différence. Seules leurs coordonnées ont été affinées. Le facteur d'agitation thermique isotrope attribué à chacun d'eux lors d'un cycle d'affinement est égal au facteur de température équivalent (B_{eq}) calculé pour l'atome de carbone auquel il est lié au cours du cycle d'affinement précédent. La valeur finale obtenue pour le facteur $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ est égale à 0,043.* Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques dans le Tableau 2 et les angles des liaisons dans le

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées affinées des atomes d'hydrogène et des distances interatomiques faisant intervenir les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35746: 14 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 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Co—O(1)	1,988 (3)	N(1)—C(2)	1,467 (4)
Co—O(2)	2,163 (3)	N(2)—C(3)	1,448 (5)
Co—O(3)	2,198 (3)	N(2)—C(4)	1,466 (5)
P—O(1)	1,490 (2)	N(3)—C(5)	1,454 (5)
P—N(1)	1,631 (3)	N(3)—C(6)	1,465 (5)
P—N(2)	1,629 (3)	N(4)—O(2)	1,244 (4)
P—N(3)	1,619 (3)	N(4)—O(3)	1,247 (4)
N(1)—C(1)	1,458 (4)	N(4)—O(4)	1,212 (4)

Tableau 3. Angles des liaisons (°) et écarts-type

Code de symétrie			
(i)	$-x, -y, -z$	(iv)	$x, \frac{1}{2} + y, -z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	(v)	$-x, \frac{1}{2} - y, 1 + z$
(iii)	$x, y, 1 + z$		

O(1)—Co—O(1')	107,6 (2)	P—N(1)—C(2)	122,1 (2)
O(1)—Co—O(2)	95,0 (1)	C(1)—N(1)—C(2)	115,1 (3)
O(1)—Co—O(2')	97,3 (1)	P—N(2)—C(3)	124,9 (3)
O(1)—Co—O(3)	148,4 (1)	P—N(2)—C(4)	118,5 (2)
O(1)—Co—O(3')	91,9 (1)	C(3)—N(2)—C(4)	114,5 (3)
O(2)—Co—O(2')	159,2 (2)	P—N(3)—C(5)	120,0 (2)
O(2)—Co—O(3)	57,2 (1)	P—N(3)—C(6)	124,5 (3)
O(2)—Co—O(3')	105,7 (1)	C(5)—N(3)—C(6)	114,1 (3)
O(3)—Co—O(3')	82,9 (2)	Co—O(2)—N(4)	95,3 (2)
Co—O(1)—P	142,3 (2)	Co—O(3)—N(4)	93,5 (2)
O(1)—P—N(1)	108,8 (2)	O(2)—N(4)—O(3)	114,0 (3)
O(1)—P—N(2)	114,6 (2)	O(2)—N(4)—O(4)	124,0 (4)
O(1)—P—N(3)	109,8 (1)	O(3)—N(4)—O(4)	122,1 (4)
P—N(1)—C(1)	121,8 (2)		

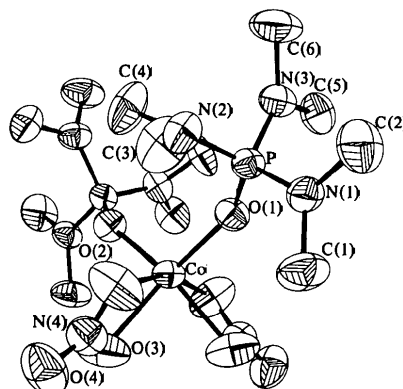
Fig. 1. Vue en perspective de la molécule de $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2(\text{NO}_3)_2]$ et numérotation des atomes.

Tableau 3. L'unité asymétrique contient une demi-molécule. La numérotation utilisée pour désigner les atomes est indiquée sur la Fig. 1.

Discussion. La Fig. 1, réalisée avec le programme ORTEP (Johnson, 1965), représente une vue en perspective de la molécule. L'atome de cobalt est lié à six atomes d'oxygène qui réalisent un octaèdre très irrégulier. Les angles O(1)—Co—O(3), O(1')—Co—

O(3ⁱ) et O(2)—Co—O(2ⁱ), formés par des atomes d'oxygène en positions *trans* sur les sommets de l'octaèdre, valent, les deux premiers 148,4 (1) et le troisième 159,2 (2)°. Les angles O—Co—O correspondant à des atomes d'oxygène en positions *cis* vont de 57,2 (1) à 107,6 (2)°. Les six liaisons Co—O, égales deux à deux en raison de la symétrie de la molécule par rapport à l'axe binaire, sont de deux types. Deux sont relatives à des atomes d'oxygène appartenant aux ligands phosphoramides; elles mesurent 1,988 (3) Å. Les quatre autres concernent des atomes d'oxygène des ligands nitrate. Deux sont égales à 2,163 (3) et les deux autres à 2,198 (3) Å. Dans [Co((CH₃)₃PO)₂(NO₃)₂] (Cotton & Soderberg, 1963), les longueurs moyennes des mêmes liaisons sont respectivement 1,95 et 2,16 Å. L'angle O(2)—Co—O(3) [57,2 (1)°] a pratiquement la même valeur que son homologue dans le composé cité.

Le groupement nitrate, ligand bidentate, est plan car la somme des angles O—N—O est égale à 360°. Toutefois, ces derniers s'écartent sensiblement de la valeur théorique correspondant à l'hybridation *sp*² puisqu'ils vont de 114,0 (3) à 124,0 (4)°. La distance de Co au plan O(2)N(4)O(3), 0,038 (13) Å, est du domaine des incertitudes. Donc, l'atome de cobalt est contenu dans le plan du groupement nitrate, ce qui est justifié aussi par le fait que la somme des angles intérieurs au quadrilatère CoO(2)N(4)O(3) est égale à 360°. Les atomes Co, N(4) et O(4) sont pratiquement alignés car l'angle Co—N(4)—O(4) est égal à 179,5 (3)°. Les trois distances N—O diffèrent peu des valeurs généralement observées pour leurs homologues dans l'ion NO₃⁻ (Wyckoff, 1964). Cotton & Soderberg ont fait des observations similaires dans le dinitratobis(oxyde de triméthylphosphine)cobalt(II), observations qu'ils expliquent en admettant que les deux liaisons Co—O entre l'atome de cobalt et le groupement nitrate présentent un caractère ionique relativement important. Cette hypothèse est en accord avec le fait que les liaisons N(4)—O(2) et N(4)—O(3) d'une part, N(4)—O(4) d'autre part, ont des longueurs très voisines.

Les ligands phosphoramides occupent des positions *cis* dans l'octaèdre de coordination de l'atome de cobalt. L'atome de phosphore a un environnement tétraédrique réalisé par un atome d'oxygène et trois

Tableau 4. *Contacts intermoléculaires (Å) inférieurs à 3,8 Å et écarts-type*

Même code de symétrie qu'au Tableau 3.			
O(2)—C(3 ⁱⁱ)	3,757 (6)	O(4)—C(4 ⁱⁱⁱ)	3,628 (6)
O(3)—C(5 ^{iv})	3,736 (7)	O(4)—C(6 ^{iv})	3,612 (8)
O(3)—C(6 ^v)	3,355 (6)	N(1)—C(5 ⁱ)	3,792 (6)
O(4)—C(2 ⁱⁱ)	3,623 (7)	C(1)—C(5 ⁱ)	3,655 (7)
O(4)—C(3 ⁱⁱ)	3,503 (7)	C(1)—C(6 ⁱⁱⁱ)	3,613 (6)

atomes d'azote. Les distances P—O et P—N ont, aux incertitudes près, les mêmes valeurs que leurs homologues dans [Mo(C₆H₁₈N₃OP)(H₂O)O(O₂)₂] ou dans [Mo(C₅H₅N)(C₆H₁₈N₃OP)O(O₂)₂] (Le Carpentier, Schlupp & Weiss, 1972) ou dans [Mo(C₆H₁₈N₃OP)₂Cl₂O₂] (Viossat, Khodadad & Rodier, 1977). Quant aux angles O—P—N et N—P—N, ils diffèrent peu de la valeur correspondant au tétraèdre régulier. Les distances N—C vont de 1,448 à 1,467 Å et admettent comme longueur moyenne 1,460 Å.

La cohésion de la structure est due à des interactions de van der Waals. Les plus importantes de ces interactions sont indiquées dans le Tableau 4.

Nous remercions Monsieur Le Person et Madame Chavignon du Centre National d'Etudes des Télécommunications pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la détermination du groupe spatial.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COTTON, F. A. & SODERBERG, R. H. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2402–2406.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LE CARPENTIER, J.-M., SCHLUPP, R. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1278–1288.
- VIOSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2523–2525.
- WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, Tome II, 2ème éd., p. 359. New York: Interscience.