

Structure du Chloro(triéthanolaminato)cuivre(II),* [CuCl(C₆H₁₄NO₃)]

PAR B. VIOSSAT

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

P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET M. CADIOT

Laboratoire de Chimie Physique Générale (TP), Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 7 mai 1984, accepté le 4 décembre 1984)

Abstract. $M_r = 247.2$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 8.141(2)$, $b = 8.033(1)$, $c = 14.044(4)$ Å, $V = 918.4(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.78(2)$, $D_x = 1.788$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 2.65$ mm⁻¹, $F(000) = 508$, $T = 294(1)$ K, $R = 0.028$ for 1080 independent reflections. Attempts to refine the molecule in space group $Pn2_1a$ did not give satisfactory results. It is possible that the crystals used were twinned. The structure contains two sorts of cells, which are images of each other through a plane of symmetry. The triethanolamine forms four bonds with the Cu atom, the coordination polyhedron of which is a bipyramid with a trigonal base. The molecules are linked together by O—H...O hydrogen bonds to give chains parallel to the b axis.

Introduction. Le chloro(triéthanolaminato)cuivre(II) a d'abord été préparé et étudié par Smith (1962). C'est un composé stable en milieu aqueux vers pH = 6,5; il est alors sous forme dimère. L'étude radiocristallographique a été entreprise dans le but de connaître le mode d'association du coordinat et du métal. En effet, la triéthanolamine joue tantôt le rôle de coordinat tridentate comme dans [Ni{N(CH₂CH₂OH)₃}]₂(NO₃)₂ (Nielsen, Hazell & Rasmussen, 1972), tantôt le rôle de coordinat tétradentate comme dans [Sn{N(CH₂CH₂OH)(CH₂CH₂O)₂}]₂ (Follner, 1972a) ou dans [ZnCl{N(CH₂CH₂O)(CH₂CH₂OH)₂}] (Follner, 1972b).

Les échantillons prélevés dans le produit obtenu par évaporation lente de la solution aqueuse se sont tous révélés polycristallins. Le produit utilisé au cours de ce travail a été préparé en mélangeant des quantités stoechiométriques de solutions éthanoliques de chlorure de cuivre(II) et de triéthanolamine.

Partie expérimentale. Densité par flottaison. Cristal parallélépipédique: 0,14 × 0,15 × 0,34 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $6,32 \leq \theta \leq 27,92^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $2 \leq \theta \leq 30^\circ$, $0 \leq h, k \leq 11$, $0 \leq l \leq 20$. Réflexions de contrôle: 311, 104 et 127. $\sigma(I)/I$ moyen (standards): 3×10^{-3} . 1291 réflexions indépendantes mesurées, 211 inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Corrections d'absorption (Gauss); max. et min. du coefficient de transmission: 0,711 et 0,669. Coordonnées de Cu, N et O: MULTAN82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Autres atomes lourds et H liés à O(2) et à O(21): série de Fourier des ΔF . H liés aux C: positions calculées. Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x, y, z et β_{ij} de Cu, Cl, O, N et C. $wR = 0,039$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,6$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,25$. $\Delta\rho_{\max} = 0,34$, $\Delta\rho_{\min} = -0,28$ e Å⁻³. Calculs réalisés à l'aide des programmes du système SDP de Enraf-Nonius (1979). Dessin de la molécule (Fig. 1): programme ORTEP (Johnson, 1965).†

Discussion. Le groupe $Pnma$ (N° 62) a été préféré au groupe $Pn2_1a$ (symbole standard $Pna2_1$) (N° 33) parce que la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est voisine de celle prévue par la théorie pour une structure centro-

† Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées relatives et coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39952; 10 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.

* Chloro(nitrioltriéthanolato-2,2',2'')cuivre(II).

symétrique. Au cours de la résolution de la structure, il a d'abord été constaté que C(2) et C(4) occupent chacun, en désordre statistique, deux positions relativement proches l'une de l'autre, puis que les valeurs trouvées pour les distances C—C sont anormalement courtes pour des liaisons Csp^3-Csp^3 car elles sont comprises entre 1,41 et 1,47 Å. Ce fait et la forme des ellipsoïdes d'agitation thermique de C(1), C(3) et O(2) ont conduit à envisager aussi la présence de chacun de ces atomes sur deux positions très voisines. C(3), C(4) et O(2) ont été dédoublés respectivement en C(3) et C(31), C(4) et C(41) et en O(2) et O(21). Les deux positions de C(1) ou de C(2) se correspondent par symétrie par rapport au plan $y = \frac{1}{4}$ [C(1)—C(1¹) = 0,21 (2) et C(2)—C(2¹) = 0,909 (8) Å].

Une molécule contient soit C(2), soit C(2¹). La molécule qui contient C(2) ne contient pas C(1¹) mais C(1) car C(2)—C(1¹) est égale à 1,432 (6) Å et C(2)—C(1) à 1,497 (6) Å. Dans la même molécule sont présents C(4) et C(41) et non C(4¹) et C(41¹): les distances C(2)—C(4), C(2)—C(41) et C(4)—C(41) sont comprises entre 2,425 (7) et 2,458 (6) Å tandis que C(2)—C(41¹) et C(4)—C(4¹) mesurent respectivement 1,859 (6) et 1,744 (9) Å. A C(41) peuvent être liés C(3¹) ou C(31) qui en sont distants, le premier de 1,306 (7) Å, le second de 1,534 (6) Å, ce qui exclut C(3¹). Les taux d'occupation de C(3), de C(4) et de O(2) tendent vers 0,5 lorsqu'on les affine. Il paraît donc logique d'admettre que la molécule ne peut posséder en même temps l'un des atomes C(3), C(31), C(4), C(41), O(2) et O(21) et l'image de celui-ci dans le miroir $y = \frac{1}{4}$. Ainsi, la présence de C(31) exclut celle de son image C(31¹) tandis que l'absence de C(3¹) permet d'admettre la présence de C(3). Ce dernier est lié à O(2) et non à O(21¹) car C(3)—O(2) mesure 1,466 (6) Å et C(3)—O(21¹) 1,533 (6) Å. Dans la même molécule, l'absence de O(21¹) entraîne la présence de O(21).

Outre Cl, Cu, N et O(1), tous en positions 4(c), la même molécule contient soit C(1), C(2), C(3), C(4), C(31), C(41), O(2) et O(21), soit les images de ces derniers dans le miroir $y = \frac{1}{4}$ lequel n'est donc jamais plan de symétrie pour la molécule et n'a qu'une existence statistique.

Pour expliquer ces résultats, on peut envisager l'existence d'une macule par mériédrie réticulaire. Dans cette hypothèse, le solide serait formé de deux types de microdomaines que se correspondraient par la relation: 100/010/001, le groupe spatial étant alors le groupe $Pn2_1a$. La présence sur les spectres de Weissenberg, autour des taches dues aux réflexions les plus fortes, d'une légère diffusion anisotrope est une indication en faveur de cette hypothèse car elle peut être due aux zones frontières entre les microdomaines. Les affinements réalisés dans le groupe $Pn2_1a$ conduisent à des résultats inacceptables. Les valeurs trouvées pour les distances interatomiques et les angles des liaisons diffèrent nettement de celles qui sont couramment

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

Le taux d'occupation des positions 8(d) est de 0,50.
 $B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha)$.

Position	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$	
Cu	4(c)	0,03382 (5)	$\frac{1}{4}$	0,07170 (3)	2,009 (6)
Cl	4(c)	-0,2380 (1)	$\frac{1}{4}$	0,07497 (6)	2,63 (2)
O(1)	4(c)	0,0696 (3)	$\frac{1}{4}$	-0,0698 (1)	2,22 (4)
O(2)	8(d)	0,0614 (4)	0,4881 (5)	0,1392 (3)	2,00 (8)
O(21)	8(d)	0,0534 (4)	0,0227 (4)	0,1537 (2)	2,20 (6)
N	4(c)	0,2780 (3)	$\frac{1}{4}$	0,0837 (2)	1,74 (5)
C(1)	8(d)	0,2395 (4)	0,237 (1)	-0,0901 (2)	2,60 (7)
C(2)	8(d)	0,3394 (5)	0,3066 (5)	-0,0100 (3)	2,04 (7)
C(3)	8(d)	0,2365 (6)	0,5220 (7)	0,1542 (4)	2,4 (1)
C(31)	8(d)	0,2163 (5)	-0,0062 (5)	0,1767 (3)	2,41 (8)
C(4)	8(d)	0,3278 (5)	0,3585 (6)	0,1623 (3)	2,19 (8)
C(41)	8(d)	0,3312 (5)	0,0747 (6)	0,1063 (3)	2,00 (7)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

Cu—Cl	2,214 (1)	Cu—O(1)	2,009 (2)
Cu—O(2)	2,146 (4)	Cu—O(21)	2,165 (3)
Cu—N	1,995 (3)	C(1)—O(1)	1,416 (4)
C(3)—O(2)	1,466 (6)	C(31)—O(21)	1,384 (5)
C(2)—N	1,479 (5)	C(4)—N	1,464 (5)
C(41)—N	1,500 (5)	C(1)—C(2)	1,497 (6)
C(3)—C(4)	1,513 (7)	C(31)—C(41)	1,534 (6)
O(2)—O(1 ¹)	2,552 (4)	O(21)—O(1 ¹)	2,682 (3)
Cl—Cu—O(1)	99,53 (7)	Cl—Cu—O(2)	95,5 (1)
Cl—Cu—O(21)	93,60 (8)	Cl—Cu—N	173,97 (8)
O(1)—Cu—O(2)	115,0 (1)	O(1)—Cu—O(21)	121,06 (9)
O(1)—Cu—N	86,5 (1)	O(2)—Cu—O(21)	120,6 (1)
O(2)—Cu—N	81,9 (1)	O(21)—Cu—N	83,20 (9)
Cu—O(1)—C(1)	109,9 (2)	Cu—O(2)—C(3)	109,3 (3)
Cu—O(21)—C(31)	109,7 (3)	Cu—N—C(2)	105,2 (2)
Cu—N—C(4)	109,8 (2)	Cu—N—C(41)	107,7 (2)
O(1)—C(1)—C(2)	110,6 (4)	N—C(2)—C(1)	111,7 (3)
O(2)—C(3)—C(4)	109,1 (4)	O(21)—C(31)—C(41)	110,9 (3)
C(3)—C(4)—N	108,9 (3)	C(31)—C(41)—N	110,3 (3)
O(2)—H(O2)—O(1 ¹)	158,7	O(21)—H(O21)—O(1 ¹)	169,5

Code de symétrie:

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

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

admisses pour leurs homologues. C'est la raison pour laquelle le groupe $Pnma$ a été conservé.

La molécule présentant, en première approximation, la symétrie ternaire (Fig. 2 et Tableau 2), on peut aussi envisager la présence dans l'unité asymétrique de trois molécules comptant chacune pour un tiers. Les deux atomes d'hydrogène alcooliques seraient alors répartis statistiquement au voisinage des trois atomes d'oxygène. La série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) montre qu'il n'y a pas, au voisinage de O(1), de pic comparable à ceux de H(O2) et de H(O21).

Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente l'une des formes de la molécule et précise la numérotation des atomes.

Le polyèdre de coordination de l'atome de cuivre est une bipyramide dont la base est constituée par trois atomes d'oxygène [O(1), O(2) et O(21) ou O(1), O(2¹) et O(21¹)] et les sommets par l'atome de chlore et l'atome d'azote. La distance Cu—Cl [2,214 (1) Å] est voisine de celle de son homologue dans le dichloro-[2-(2-diméthylaminoéthyl)pyridine]cuivre(II) (Wilson, Wasson, Hatfield & Hodgson, 1978) [2,225 (1) Å]. De même, la liaison Cu—N [1,995 (3) Å] est pratiquement identique à celle rencontrée dans Cu(NO₂)₂·4NH₃ (1,99 Å) (Wyckoff, 1965, pp. 718–719). La différence entre les longueurs de Cu—O(1) [2,009 (2) Å] d'une part et de Cu—O(2) [2,146 (4) Å] ou de Cu—O(21) [2,165 (3) Å] d'autre part confirme que, sur les trois atomes d'oxygène d'une molécule, seul O(1) n'est pas lié à un atome d'hydrogène. On trouve des distances Cu—O comparables dans Cu(ClO₄)₂·6H₂O (Wyckoff, 1965, pp. 814–816). Par rapport au plan de base de la bipyramide, l'atome de cuivre est du même côté que l'atome de chlore et à 0,226 (2) Å de ce plan. Les valeurs extrêmes des angles OCuO sont de 115,0 (1) et de 120,6 (1)° et celles des angles ClCuO de 93,60 (8) et de 99,53 (7)°. Cl, Cu et N sont presque alignés: l'angle ClCuN mesure 173,97 (8)°. La molécule de chloro-(triéthanolamino)zinc(II) (Follner, 1972b), dont la structure a été résolue dans le groupe $P\bar{1}$, possède sensiblement la même géométrie que celle du composé étudié. Aux distances près, l'environnement de l'atome de zinc est comparable à celui de l'atome de cuivre. Ainsi, l'angle ClZnN vaut 169,7 (7)° et les angles OZnO sont compris entre 114,6 (6) et 124,4 (6)° et les angles ClZnO entre 95,2 (4) et 105,8 (5)°.

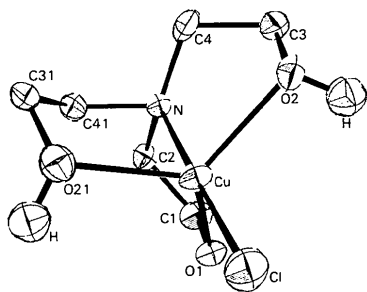


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité.

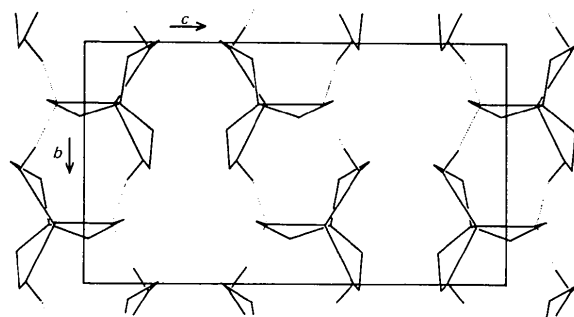


Fig. 2. Projection partielle de la structure parallèlement à [100]. La figure correspondant à la partie non représentée (deuxième type de maille) se déduit de celle-ci par le miroir $y = \frac{1}{4}$ (ou par un centre de symétrie).: liaison hydrogène.

La molécule de triéthanolamine est liée à l'atome de cuivre par l'intermédiaire des trois atomes d'oxygène et de l'atome d'azote. Elle constitue donc un coordinaat tétradentate. Les longueurs moyennes des liaisons C—O, C—N et C—C sont respectivement de 1,422 (5), 1,481 (5) et 1,515 (6) Å.

La Fig. 2 représente la projection partielle de la structure sur la face (100). Elle montre que les molécules forment des chaînes parallèles à l'axe b . A l'intérieur d'une chaîne, elles sont associées les unes aux autres par les liaisons hydrogène O(2)—H(O2)···O(1¹) et O(21)—H(O21)···O(1¹).

Références

- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- FOLLNER, H. (1972a). *Monatsh. Chem.* **103**, 1438–1443.
- FOLLNER, H. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 157–160.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- NIELSEN, K., HAZELL, R. G. & RASMUSSEN, S. E. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 889–896.
- SMITH, M. (1962). Thèse Doctorat ès Sciences, Paris.
- WILSON, R. B., WASSON, J. R., HATFIELD, W. E. & HODGSON, D. J. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 641–646.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*. Tome 3, 2ème éd. New York: Interscience.