

- DAVIES, K. (1983). *SNOOPY*. Molecular plotting program in *CHEMGRAF* suite. Univ. of Oxford, England.
- HALLMAN, P. S., MCGARVEY, B. R. & WILKINSON, G. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3143–3150.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LUPIN, M. S. & SHAW, B. L. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 741–749.
- PERTICI, P., VITULLI, G., PORZIO, W. & ZOCCHI, M. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **37**, L521–L522.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STEPHENSON, T. A. & WILKINSON, G. (1966). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 945–956.
- VASKA, L. & DiLUZIO, J. W. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1262–1263.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 216–218

## Structure du Complexe Diperchlorate de $\mu$ -[Fumarato(2-)-O',O'',O''',O''']-bis{[N,N-bis(diéthylaminoéthyl)-éthylamine]cuivre(II)}

PAR P. CHARPIN, G. CHEVRIER, M. LANCE ET D. VIGNER

CEA-CEN/SACLAY-IRDI/DESICP/DPC/SCM, 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France

ET F. TINTI

Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition, Bâtiment 420, UA 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay CEDEX, France

(Reçu le 7 mars 1986, accepté le 22 août 1986)

**Abstract.** [Cu<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 926.92, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 8.6808 (9), *b* = 14.892 (2), *c* = 16.679 (3) Å,  $\beta$  = 90.52 (1)°, *V* = 2156.0 (9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>x</sub>* = 1.428 Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda$ (Mo *K*α) = 0.71069 Å,  $\mu$  = 1.1727 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 980, *T* = 295 K, *R* = 0.052 for 1970 independent reflections [*I* > 3σ(*I*)]. The Cu atom is 4 + 1\* coordinated by the three N atoms of the complex ligand [Cu–N: 2.087 (7), 2.008 (7) and 2.061 (6) Å] and the O atoms O(1) [Cu–O(1): 1.969 (5) Å] and O(2) [Cu–O(2): 2.424 (6) Å] of the bridging fumaric acid molecule in the dimeric unit; the distance between the two Cu atoms is 6.313 (2) Å.

**Introduction.** Les acides carboxyliques peuvent former des complexes de coordination binucléaires avec les ions cuivriques Cu<sup>II</sup> (Deacon & Philips, 1980; Doedens, 1976; Kato, Jonassen & Fanning, 1964; Melnik, 1981).

En modifiant la stéréochimie des complexes, on peut moduler le couplage antiferromagnétique entre ions métalliques (Hendrickson & Kahn, 1985; Julve, Verdaguer, Kahn, Gleizes & Philoche-Levisalles, 1983, 1984).

En augmentant la distance Cu<sup>II</sup>–Cu<sup>II</sup>, on peut explorer la limite supérieure de l'interaction antiferromagnétique possible entre centres paramagnétiques (Tinti, Julve, Verdaguer & Solans, 1986; Verdaguer, Gouteron, Jeannin, Jeannin & Kahn, 1984).

Nous utilisons ici l'acide fumarique, à la place de l'acide oxalique, en vue d'augmenter la distance

Cu<sup>II</sup>–Cu<sup>II</sup> en ajoutant formellement une double liaison C=C entre les groupements carboxylates.

**Partie expérimentale.** La solution mère est préparée à partir d'un mélange de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (2 mmol) et de N,N-bis(diéthylaminoéthyl)-éthylamine (2 mmol) en solution aqueuse, filtrée puis additionnée d'une solution aqueuse d'un sel disodium d'acide fumarique (1 mmol). Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente à la température ambiante de la solution bleu foncé résultante.

Cristal, de couleur bleu-violet, de forme prismatique (250 × 600 × 250 μm). Groupe centrosymétrique *P*2<sub>1</sub>/*n* imposé par les conditions d'extinction *h*0*l*: *h* + *l* = 2*n*, 0*k*0: *k* = 2*n* et par les tests statistiques. Intensités mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur graphite. Paramètres cristallins obtenus à partir de 25 réflexions indépendantes (8 < θ < 12°); corrections de Lorentz–polarisation, d'absorption empirique fonction de sinθ/λ (max., min. correction = 1,162, 0,777); facteurs de diffusion des atomes neutres des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de *f*' et *f*'' (respectivement 0,263 et 1,266 pour le cuivre); facteurs de température des atomes du Cu, Cl, O et N rendus anisotropes; atomes d'H introduits en position calculée dans le dernier affinement avec un facteur d'agitation thermique fixé à 5 Å<sup>2</sup>, et contraintes de suivre leurs atomes de carbone. Les programmes utilisés sont les programmes *SDP*/Enraf–Nonius (Frenz, 1983); mesures effectuées entre 1 et 25° (θ);

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Cu	0,1346 (1)	0,19064 (7)	0,04465 (6)	3,43 (2)*
Cl	0,4426 (3)	0,0240 (2)	0,7216 (1)	5,07 (5)*
O(1)	0,3430 (6)	0,1392 (4)	0,0382 (3)	3,9 (1)*
O(2)	0,1819 (6)	0,0546 (4)	-0,0310 (3)	4,4 (1)*
O(11)	0,5573 (9)	0,0109 (7)	0,6649 (5)	10,0 (3)*
O(12)	0,418 (1)	-0,0547 (5)	0,7620 (6)	10,4 (2)*
O(13)	0,308 (1)	0,0539 (7)	0,6842 (6)	12,2 (3)*
O(14)	0,496 (1)	0,0854 (6)	0,7776 (6)	12,8 (3)*
N(1)	0,1861 (7)	0,3037 (5)	-0,0241 (4)	4,6 (1)*
N(2)	-0,0868 (7)	0,2282 (4)	0,0342 (4)	3,8 (1)*
N(3)	0,0738 (7)	0,1343 (4)	0,1527 (4)	3,6 (1)*
C(1)	0,280 (1)	0,2899 (6)	-0,0972 (6)	5,6 (2)
C(2)	0,211 (1)	0,2301 (8)	-0,1582 (7)	7,0 (3)
C(3)	0,273 (1)	0,3603 (7)	0,0367 (6)	6,6 (2)
C(4A)	0,324 (2)	0,447 (1)	0,008 (1)	8,8 (5)
C(4B)	0,422 (3)	0,351 (2)	0,057 (2)	6,3 (7)
C(5)	0,033 (1)	0,3445 (6)	-0,0469 (6)	5,3 (2)
C(6)	-0,083 (1)	0,3258 (6)	0,0167 (5)	5,2 (2)
C(7)	-0,1537 (9)	0,1735 (5)	-0,0336 (5)	4,0 (2)
C(8)	-0,311 (1)	0,2016 (7)	-0,0633 (6)	5,5 (2)
C(9)	-0,166 (1)	0,2096 (6)	0,1109 (5)	4,7 (2)
C(10)	-0,099 (1)	0,1291 (6)	0,1477 (5)	4,8 (2)
C(11)	0,136 (1)	0,0427 (6)	0,1650 (5)	4,8 (2)
C(12)	0,085 (1)	-0,0047 (8)	0,2409 (7)	7,4 (3)
C(13)	0,118 (1)	0,1971 (7)	0,2173 (5)	5,3 (2)
C(14)	0,288 (1)	0,2101 (7)	0,2279 (6)	6,3 (2)
C(20)	0,4407 (8)	0,0043 (6)	-0,0225 (5)	3,9 (2)
C(21)	0,3131 (8)	0,0695 (5)	-0,0046 (4)	3,5 (1)

$$* B_{eq} = 4/3[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + accos\beta\beta(1,3)].$$

réflexions de référence (400, 045 et 045) contrôlées toutes les heures avec une perte d'intensité négligeable (0,4% en 40h); 3934 réflexions mesurées 3664 réflexions indépendantes,  $R_{int}=0,019$   $-10 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 19$ ; 1970 réflexions telles que  $I > 3\sigma(I)$  conservées pour la détermination de la structure. Atome de Cu positionné après interprétation de la fonction de Patterson, autres atomes par synthèses de Fourier-différence successives, alternées avec des cycles d'affinement basés sur  $F$ ; facteur résiduel  $R=0,052$ , [ $wR=0,057$  ( $w=1$ )],  $(\Delta/\sigma)_{max}=0,02$ ; fluctuation de densité électronique sur la dernière carte de Fourier inférieure à  $0,41 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .\*

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1: celui-ci montre la présence de deux positions pour le carbone terminal de l'un des groupes éthyle C(4) [C(4A) et C(4B)]. Lors de l'affinement, le taux d'occupation du carbone C(4A) a été fixé à 0,67 et celui du carbone C(4B) à 0,33, dans le rapport de la hauteur des pics obtenus sur les cartes de densité. Cette dualité de positionnement du carbone C(4) semble due à la proximité des ions  $\text{ClO}_4^-$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43353: 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.

Par ailleurs, les facteurs d'agitation thermique isotropes des oxygènes O(11) à O(14) sont relativement grands (10,0 à 12,8 Å<sup>2</sup>); ils traduisent le mouvement de ces oxygènes autour des atomes de chlore.

La structure (Fig. 1) est formée de l'empilement de dimères centrosymétriques  $(\text{N}_3\text{C}_{14}\text{H}_{33})_2\text{Cu}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$ , dont l'un est représenté Fig. 2, associé à deux ions  $\text{ClO}_4^-$ . La distance Cu—Cu est de 6,313 (2) Å.

Le cuivre a un environnement de type carré plan présentant une distortion tétraédrique [l'écart au plan moyen obtenu avec N(1), N(2), N(3) et O(1) est 0,313 (5) Å pour O(1), -0,344 (7) Å pour N(1), 0,371 (6) Å pour N(2) et -0,340 (6) Å pour N(3)]; il est déplacé vers l'arête N(2)—O(1) [l'écart au plan moyen défini précédemment est 0,162 (1) Å]; une déformation supplémentaire provient de la conformation du ligand qui se traduit par des distances longues Cu—N(1) de 2,087 (7) et Cu—N(3) de 2,061 (6) Å et par des distances courtes Cu—N(2) de 2,008 (7) et Cu—O(1) de 1,969 (5) Å ainsi que par des angles différents [O(1)—Cu—N(1): 94,7 (2), N(1)—

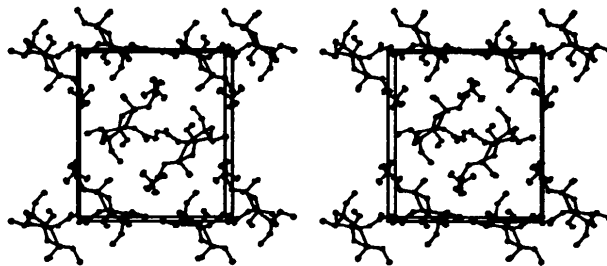


Fig. 1. Représentation stéréoscopique de la structure (ORTEPII; Johnson, 1976).

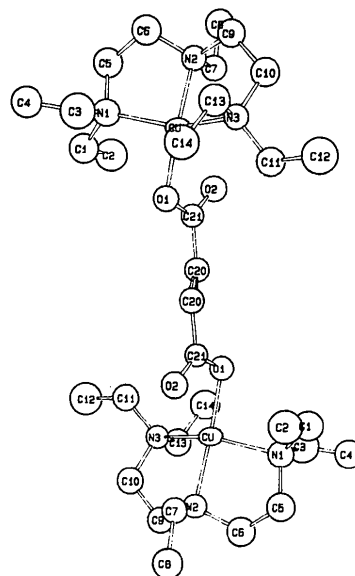


Fig. 2. Structure du dimère (ORTEPII; Johnson, 1976).

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques

L'écart type sur le dernier chiffre significatif est indiqué entre parenthèses.

Cu—O(1)	1,969 (5)	N(2)—C(7)	1,505 (10)
Cu—N(1)	2,087 (7)	N(2)—C(9)	1,484 (11)
Cu—N(2)	2,008 (6)	N(3)—C(10)	1,504 (10)
Cu—N(3)	2,061 (6)	N(3)—C(11)	1,483 (11)
Cu—O(2)	2,424 (6)	N(3)—C(13)	1,474 (11)
Cl—O(11)	1,394 (8)	C(1)—C(2)	1,476 (14)
Cl—O(12)	1,369 (8)	C(3)—C(4A)	1,44 (2)
Cl—O(13)	1,391 (9)	C(3)—C(4B)	1,34 (3)
Cl—O(14)	1,384 (10)	C(5)—C(6)	1,494 (13)
O(1)—C(21)	1,285 (9)	C(7)—C(8)	1,505 (12)
O(2)—C(21)	1,237 (9)	C(9)—C(10)	1,463 (12)
N(1)—C(1)	1,490 (11)	C(11)—C(12)	1,520 (14)
N(1)—C(3)	1,515 (12)	C(13)—C(14)	1,495 (13)
N(1)—C(5)	1,505 (11)	C(20)—C(21)	1,505 (11)
N(2)—C(6)	1,482 (11)	C(20)—C(20)	1,274 (10)

O(1)—Cu—N(1)	94,7 (2)	C(10)—N(3)—C(11)	108,9 (6)
O(1)—Cu—N(2)	169,5 (2)	C(10)—N(3)—C(13)	109,1 (6)
O(1)—Cu—N(3)	97,6 (2)	C(11)—N(3)—C(13)	112,9 (6)
N(1)—Cu—N(2)	86,4 (3)	N(1)—C(1)—C(2)	115,1 (8)
N(1)—Cu—N(3)	150,0 (3)	N(1)—C(3)—C(4A)	115 (1)
N(2)—Cu—N(3)	86,4 (3)	N(1)—C(3)—C(4B)	126 (2)
O(11)—Cl—O(12)	109,2 (6)	C(4A)—C(3)—C(4B)	83 (2)
O(11)—Cl—O(13)	109,9 (5)	N(1)—C(5)—C(6)	110,0 (7)
O(11)—Cl—O(14)	108,3 (6)	N(2)—C(6)—C(5)	109,9 (7)
O(12)—Cl—O(13)	111,2 (6)	N(2)—C(7)—C(8)	116,0 (7)
O(12)—Cl—O(14)	106,7 (6)	N(2)—C(9)—C(10)	109,3 (7)
O(13)—Cl—O(14)	111,4 (6)	N(3)—C(10)—C(9)	111,9 (7)
C(1)—N(1)—C(3)	110,5 (7)	N(3)—C(11)—C(12)	115,6 (8)
C(1)—N(1)—C(5)	109,7 (6)	N(3)—C(13)—C(14)	114,8 (7)
C(3)—N(1)—C(5)	112,1 (7)	C(20)—C(20)—C(21)	122,7 (7)
C(6)—N(2)—C(7)	113,2 (6)	O(1)—C(21)—O(2)	121,6 (7)
C(6)—N(2)—C(9)	111,5 (6)	O(1)—C(21)—C(20)	119,1 (6)
C(7)—N(2)—C(9)	111,6 (6)	O(2)—C(21)—C(20)	119,4 (7)

Cu—N(2): 86,4 (3), N(2)—Cu—N(3): 86,4 (3) et O(1)—Cu—N(3): 97,6 (2)°.

De plus, la présence d'un cinquième atome à 2,424 (6) Å [distance Cu—O(2)] indique que la coordination du cuivre doit être considérée du type  $4 + 1^* - \text{'off } z \text{ axis'}$  — [ $\bar{R}_s = 2,031$ ,  $R_L = 2,424$  Å,  $T = \bar{R}_s/R_L$

= 0,838] (Hathaway, 1973); l'angle entre l'axe Cu—O(2) et l'axe perpendiculaire au plan moyen du chromophore  $\text{CuN}_3\text{O}$  est de 45,7 (3)° avec des distances O(2)—O(1) de 2,202 (7) et O(2)—N(3) de 3,425 (8) Å.

Les distances et angles caractéristiques de cette structure sont regroupés Tableau 2.

Nous remercions O. Kahn et M. Verdaguer (Laboratoire de Spectrochimie des Eléments de Transition, Université de Paris Sud) pour nous avoir suggéré ce travail et l'avoir suivi avec intérêt.

## Références

- DEACON, G. B. & PHILIPS, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227–250.
- DOEDENS, R. (1976). *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 209–230.
- FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- HATHAWAY, B. J. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, **14**, 49–67.
- HENDRICKSON, D. N. & KAHN, O. (1985). *Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*. NATO Advanced Studies Institute, Rapport C 140, édité par D. GATTESCHI, O. KAHN & R. D. WILLETT. Dordrecht: Reidel.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-3794, révisé. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JULVE, M., VERDAGUER, KAHN, O., GLEIZES, A. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 368–370.
- JULVE, M., VERDAGUER, M., KAHN, O., GLEIZES, A. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3808–3818.
- KATO, M., JONASSEN, H. B. & FANNING, J. C. (1964). *Chem. Rev.* **64**, 99–128.
- MELNIK, M. (1981). *Coord. Chem. Rev.* **36**, 1–44.
- TINTI, F., JULVE, M., VERDAGUER, M. & SOLANS, X. (1986). *Inorg. Chem. Soumis*.
- VERDAGUER, M., GOUTERON, J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & KAHN, O. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 4291–4296.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 218–221

## Tetraphenylphosphonium-bis-pentachlorowolfram- $\mu$ -dinitrido-sulfat(II)—Dichlormethan (1/2)

VON WOLFGANG WILLING, KLAUS HÖSLER, ULRICH MÜLLER UND KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. April 1986; angenommen am 22. August 1986)

**Abstract.**  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{S}(\text{NWCl}_5)_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 1447 \cdot 1$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10 \cdot 287$  (4),  $b = 17 \cdot 081$  (2),  $c = 18 \cdot 733$  (4) Å,  $\alpha = 108 \cdot 29$  (2),  $\beta = 90 \cdot 64$  (2),  $\gamma = 98 \cdot 37$  (2)°,  $V = 3086 \cdot 5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1 \cdot 56$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0 \cdot 7107$  Å,  $\mu = 3 \cdot 93$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1580$ ,  $T = 296$  K,  $R = 0 \cdot 047$  for 4333 observed reflex-

0108-2701/87/020218-04\$01.50

ions. The compound was prepared from bromothio-nitrenetungsten tetrachloride,  $[\text{Cl}_4\text{WNSBr}]_2$ , and  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . It consists of  $\text{PPh}_4^+$  cations,  $[\text{Cl}_5\text{W}=\text{N}=\bar{\text{S}}=\text{N}=\text{WCl}_5]^{2-}$  anions and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecules. In the anion, short  $\text{W}=\text{N}$  (1.75 Å) and  $\text{S}=\text{N}$  (1.63 Å) distances show multiple bonding. Half of the

© 1987 International Union of Crystallography