

Trichlorobis(diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane)cuprate(II) d'Hydrogène

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UFR 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,
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 Avenue de l'Observatoire,
75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 4 mai 1987, accepté le 23 octobre 1987)

Abstract. $\text{H}[\text{CuCl}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]$, $M_r = 395.26$, rhombohedral, $R32$, hexagonal cell: $a = 10.674$ (1), $c = 12.042$ (2) Å, $V = 1188.1$ (3) Å³, $Z = 3$, $D_m = 1.68$ (2), $D_x = 1.657$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 6.67$ mm⁻¹, $F(000) = 615$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.041$ for 454 independent reflections. The coordination polyhedron of the Cu atom is a trigonal bipyramid with distances Cu–Cl = 2.375 (2) and Cu–N = 2.118 (6) Å. The molecules have D_3 symmetry. They are linked one to another by a strong N–H...N hydrogen bond and form columns along the ternary axes.

Introduction. La détermination de la structure du trichlorobis(diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane)cuprate(II) d'hydrogène a été entreprise dans le cadre de l'étude des composés de coordination formés par les cations métalliques bivalents et les polyamines tertiaires. Grâce aux deux atomes d'azote présents dans sa molécule, le diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane, désigné ci-après par *L* et couramment appelé 'dabco', peut jouer le rôle de coordina-tion mono- ou bidentate. Une série de sels halogénés de formule générale $\text{MX}(\text{L}^+)\text{X}^-$, dans laquelle *M* désigne l'un des métaux suivants: Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, a été obtenue par Quagliano, Banerjee, Goedken & Vallarino (1970). Par ailleurs, nous avons décrit les structures de deux composés dans lesquels une seule molécule de dabco entre dans la sphère de coordination du métal. L'un se forme avec le cadmium(II) (Viostat, Khodadad & Rodier, 1984), l'autre avec le cobalt(II) (Viostat, Bénazeth, Khodadad & Rodier, 1984). Le composé étudié ici a été préparé en neutralisant l'une des fonctions amine du 'dabco' par l'acide chlorhydrique, puis en ajoutant du chlorure cuivrique en quantité stoechiométrique. Tous les réactifs ont été utilisés en solution méthanolique. Un précipité jaune orangé apparaît immédiatement. Il est lavé avec une petite quantité de méthanol. Le même

alcool est ensuite ajouté lentement jusqu'à redissolution complète. L'évaporation lente de la solution ainsi obtenue donne des cristaux jaunes de forme cubique ou parallélépipédique.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique: 0,35 × 0,35 × 0,25 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $8,79 \leq \theta \leq 48,45^\circ$. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Scan $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(^\circ) = 1,00 + 0,14 \text{tg}\theta$. $0,068 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,587 \text{ \AA}^{-1}$. $0 \leq h \leq 12$; $-10 \leq k \leq 10$; $0 \leq l \leq 14$. Réflexions de contrôle: 333, 516 et 055; $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): 0,0051. 454 réflexions indépendantes mesurées; toutes vérifient la relation $I > 3\sigma(I)$. Corrections d'absorption selon Walker & Stuart (1983). Valeurs maximale et minimale du coefficient de correction: 1,490 et 0,912. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et série de Fourier des ΔF . Affinement basé sur les *F*. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: *x*, *y*, *z* de tous les atomes et β_{ij} de Cu, Cl, N et C. *B* de chaque H laissé fixe et pris égal à B_{eq} de l'atome auquel il est lié augmenté de 1 Å². $R = 0,041$, $wR = 0,046$, $w = 1$ pour toutes les réflexions. $S = 2,70$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,00$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,3$ (1) e Å⁻³. Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982). Figs. 1 et 2: programme ORTEP (Johnson, 1965). Ordinateur PDP 11/44.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44487: 5 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.

Discussion. 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 indique les numéros utilisés pour désigner les atomes contenus dans l'unité asymétrique.

La structure est constituée de molécules (HL₂)-Cl₃Cu. A l'atome de cuivre sont coordonnés trois atomes de chlore et deux molécules de dabco sur lesquelles est fixé un proton. L'atome métallique, les quatre atomes d'azote des deux coordinats organiques et le proton sont situés sur l'axe ternaire qui est axe de symétrie pour la molécule étudiée. En outre, par l'atome de cuivre et chacun des atomes de chlore passe un axe binaire qui fait correspondre l'une à l'autre les deux molécules d'amine. La molécule de trichlorobis(diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane)cuprate(II) d'hydrogène possède donc rigoureusement la symétrie D_{3h} , ce qui est peu fréquent dans ce type de composés. Le polyèdre de coordination de l'atome de cuivre est une bipyramide à base triangulaire équilatérale dont les sommets N(1) et N(1ⁱⁱ) [(i): y, x, -z] sont symétriques l'un de l'autre par

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

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

| | x | y | z | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|------|------------|-------------|------------|----------------------|
| Cu | 0 | 0 | 0 | 0,95 (3) |
| Cl | 0,2225 (2) | 0 | 0 | 1,94 (2) |
| N(1) | 0 | 0 | 0,1759 (5) | 0,9 (1) |
| N(2) | 0 | 0 | 0,3895 (5) | 1,3 (1) |
| C(1) | 0,0049 (5) | -0,1277 (5) | 0,2210 (5) | 1,7 (1) |
| C(2) | 0,0299 (5) | -0,1132 (5) | 0,3468 (4) | 1,6 (1) |

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

| | | | |
|-------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| Cu—Cl | 2,375 (2) | N(2)—C(2) | 1,487 (6) |
| Cu—N(1) | 2,118 (6) | C(1)—C(2) | 1,532 (7) |
| N(1)—C(1) | 1,492 (6) | | |
| Cu—N(1)—C(1) | 111,3 (3) | N(1)—C(1)—C(2) | 110,6 (5) |
| C(1)—N(1)—C(1 ^{iv}) | 107,5 (4) | N(2)—C(2)—C(1) | 109,1 (5) |
| C(2)—N(2)—C(2 ^{iv}) | 108,7 (3) | | |

Code de symétrie: (iv) $-y, x-y, z$.

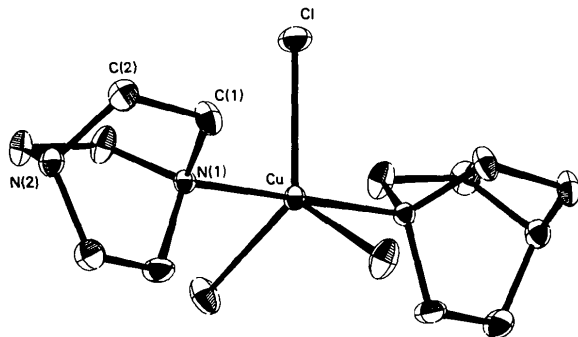


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et noms des atomes.

rapport au plan des atomes de chlore et de l'atome métallique (symétrie D_{3h}).

Les longueurs des liaisons Cu—Cl [2,375 (2) Å] et Cu—N [2,118 (6) Å] sont comparables aux longueurs trouvées pour les mêmes liaisons dans [Cu(L-CH₃)₂-Cl₃]|ClO₄ (Rozell & Wood, 1977). Dans ce composé, les distances Cu—Cl sont comprises entre 2,345 (6) et 2,353 (5) Å [moyenne: 2,349 (5) Å] et les distances Cu—N entre 2,13 (1) et 2,15 (1) Å [moyenne: 2,14 (1) Å]. De même, dans la molécule organique, les distances C—C et C—N et les angles C—N—C et N—C—C ont des valeurs très voisines de celles de leurs homologues respectifs dans l'aqua(aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane)trinitratocadmium(II) (Viostat, Khodadad & Rodier, 1984) ou dans le perchlorate d'aza-4 azonia-1 bicyclo[2.2.2]octane (Głowiak, Sobczyk & Grech, 1975). L'angle de torsion autour de la liaison C(1)—C(2) vaut environ 16°. Les chaînes N(1)—C(1)—C(2)—N(2) ne sont donc pas planes.

La présence des axes binaires impose une égale répartition statistique du proton entre les deux molécules d'amine. La série de Fourier des différences ($F_o - F_c$), calculée après localisation et affinement de tous les autres atomes, suggère de placer H(N2) à égale distance de N(2) et de N(2ⁱⁱ) [(ii): y, x, 1-z], c'est-à-dire en $z = 0,5$. Lorsqu'on met H(N2) à 0,95 Å de N(2), l'affinement de sa coordonnée z conduit progressivement au même résultat. Ce fait ne paraît pas anormal dans la mesure où la distance N(2)—N(2ⁱⁱ) est particulièrement courte [2,664 (9) Å]. Des liaisons hydrogène symétriques ne sont pas fréquentes entre deux atomes d'azote. Par contre, on en connaît plusieurs exemples entre deux atomes d'oxygène (Novak, 1974). Ainsi, dans l'hydrogénosuccinate de potassium, les liaisons O—H...O qui unissent entre eux les anions H(CH₂CO₂)₂⁻ sont longues de 2,44 Å et symétriques (McAdam, Currie & Speakman, 1971).

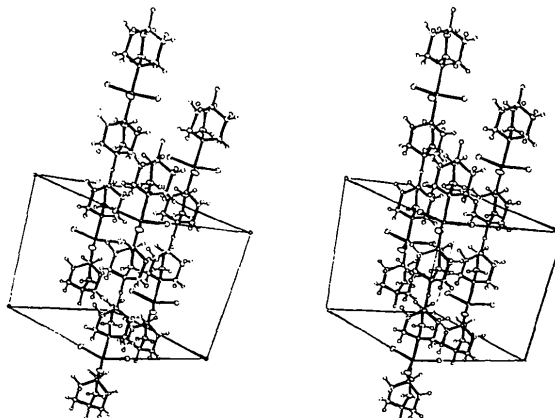


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure. Afin de ne pas surcharger le dessin, seules ont été représentées les molécules portées par les axes ternaires passant par l'origine et par les points de coordonnées $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$.

Les molécules forment des colonnes le long des axes ternaires (Fig. 2). La liaison hydrogène qui s'établit entre N(2) et N(2ⁱⁱ) unit deux molécules consécutives d'une même colonne. Deux autres distances interatomiques intermoléculaires sont inférieures à 3,700 Å. Il s'agit de N(2)---C(2ⁱⁱ) [3,469(8) Å] et de C(2)---C(2ⁱⁱⁱ) [3,532(9) Å] [(iii): $\frac{1}{3}+y, -\frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}-z$].

Références

- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- GŁOWIAK, T., SOB CZYCK, L. & GRECH, E. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **36**, 106–107.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- MCADAM, A., CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1994–1999.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- NOVAK, A. (1974). *Structure and Bonding*, Tome 18, pp. 177–216. Berlin: Springer-Verlag.
- QUAGLIANO, J. V., BANERJEE, A. K., GOEDKEN, V. L. & VALLARINO, L. M. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**(3), 482–488.
- ROZELL, W. J. & WOOD, J. S. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 1827–1833.
- VIOSSAT, B., BENAZETH, S., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1340–1342.
- VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 24–28.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–166.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 265–267

Potassium 4-Chloro-1,2-benzoquinone 2-Oximate Hemihydrate, K(Clqo) $\frac{1}{2}$ H₂O

BY CARLA BISI CASTELLANI AND OLIVIERO CARUGO

Dipartimento di Chimica Generale dell' Università, Via Taramelli 12, I 27100 Pavia, Italy

AND ALESSANDRO CODA

Sezione di Cristallografia del Dipartimento di Genetica e Microbiologia 'A. Buzzati Traverso', Via Taramelli 16, I 27100 Pavia, Italy

(Received 15 July 1987; accepted 7 October 1987)

Abstract. 2K⁺·2C₆H₃ClNO₂⁻·H₂O, *M_r* = 409.4, monoclinic, *C2/c*, *a* = 31.098 (9), *b* = 3.897 (1), *c* = 12.995 (3) Å, β = 102.29 (4)°, *V* = 1538.8 (7) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.77 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 9.77 cm⁻¹, *F*(000) = 824, *T* = 296 K, final *R* = 3.3% for 772 unique reflections. Each Clqo molecule shares its two O donor atoms with different K ions, thus behaving as a bidentate but not a chelated ligand. The K ion is in a distorted octahedral coordination, being surrounded by five Clqo ligands and one water molecule.

Introduction. It is well established that 2-nitrosophenols are tautomeric with *o*-quinone monooximes (Van Oijen & Romers, 1966) and that in the chelated compounds, formed by replacing the proton with a metal ion, the oximic form largely predominates. All the

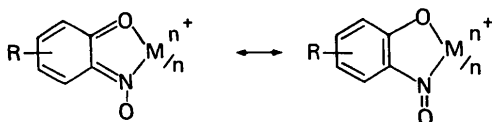


Fig. 1. *o*-Quinone monooximate complexes of *d*-transition metals.

structural work on *o*-quinone monooximate complexes of *d*-transition metals (McPartlin, 1973; Saarinen & Korvenranta, 1975*a,b*; Bisi Castellani, Gatti & Millini, 1984; Bisi Castellani, Carugo & Coda, 1987, 1988) demonstrates that the chelated ring is pentaatomic and the metal is N-bonded to the oximic group (Fig. 1).

However, this is not the only possibility; for instance, in the dioxouranium(VI) complex, the ligand is bonded to the metal through both O and N atoms of the oximic group, thus forming a triatomic chelate ring (Graziani, Casellato, Vigato, Tamburrini & Vidali, 1983). No structures of typical hard-metal (*e.g.* alkali metals) derivatives are reported. In the course of our studies on copper(II) complexes of *o*-benzoquinone monooximes, we obtained the potassium salt of 4-chloro-1,2-benzoquinone 2-oxime in a well crystallized form; thus its X-ray crystal structure determination was carried out in order to establish which is, in this case, the bonding site of the NO group, and whether the *o*-quinone monooximate moiety behaves as a chelating or unchelating ligand.

Experimental. The title compound was obtained by refluxing in methanol a suspension of bis(4-chloro-