

catena-Poly[[[(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)copper(II)]- μ -oxalato] tetrahydrate]

Jedidi Ferjani, Mohsen Graia et Tahar Jouini*

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis El Manar II, 2092 Tunis, Tunisia
Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

Reçu le 25 novembre 2004

Accepté le 7 février 2005

Internet 23 avril 2005

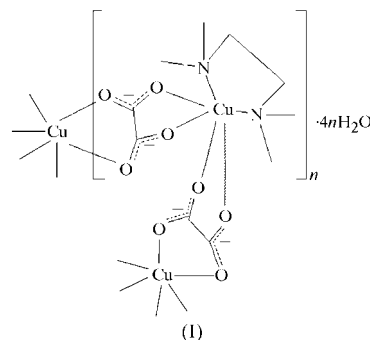
In the title compound, $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, the Cu atom is six-coordinate in a distorted octahedral geometry, and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine acts as a chelating ligand. The oxalate anion, which lies about an inversion centre, bridges the metal cations and forms infinite chains. The structure cohesion is ensured by hydrogen-bonding interactions, which form a three-dimensional framework.

Commentaire

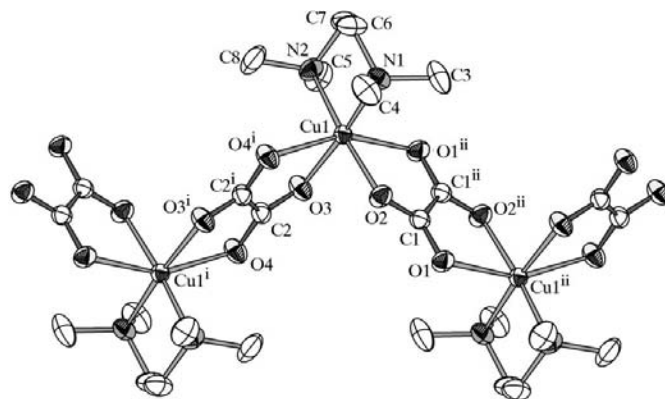
Le développement de la chimie des complexes des métaux de transition à base d'oxalates a pris un essor considérable au cours de la dernière décennie. Ces composés sont intéressants du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés physico-chimiques importantes en particulier en magnétisme ou en optique non-linéaire (Cheetham *et al.*, 1999). Ils possèdent des charpentes zéolithiques et peuvent présenter une activité catalytique. Ils ont une densité élevée et une bonne stabilité thermique (Kitagawa *et al.*, 1995; Lu *et al.*, 1999). La connaissance des structures cristallines et des mécanismes d'association dans ces complexes, peuvent aider à mieux étudier leurs comportements physiques. Dans ce cadre notre contribution porte sur l'étude de la phase $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (I).

La structure est construite à partir du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)]$. La géométrie de coordination autour de l'atome de cuivre est octaédrique. Dans le plan équatorial sont situés les atomes de ligands O2 et O3 provenant respectivement de deux groupements oxalates et deux atomes d'azote N1 et N2 appartenant à une même molécule organique formant une liaison bidentate. Les deux atomes d'azote N1 et N2 sont en position *cis*. Ceci est dû à la longueur de la chaîne carbonée. En effet, ils ne sont séparés que par deux atomes de carbone, leur distance est trop courte pour permettre une connexion à l'atome de cuivre en position *trans*, comme cela se produit dans certains complexes (Jianmin *et al.*, 1995). Les atomes O2, O3, N1 et N2 sont dans un même plan qui contient

aussi l'ion Cu^{2+} , sa déviation par rapport à ce plan est seulement de 0,0094 (8) Å. Dans ce plan équatorial, les distances moyennes Cu—O [2,007 (2) Å] et Cu—N [2,062 (2) Å; Tableau 1] sont conformes à celles trouvées dans d'autres complexes de cuivre (Cheetham *et al.*, 1999; Jianmin *et al.*, 1995). Les positions axiales sont occupées par deux atomes d'oxygène du groupement oxalate (O1 et O4). La distance moyenne Cu—O axiale est nettement plus longue 2,370 (2) Å et l'angle O1—Cu—O4 de 156,92 (6)° dévie fortement par rapport à la valeur attendue (180°) pour une disposition *trans*. Cette déformation pourrait être due à l'encombrement stérique due à la base organique.



Les groupements oxalates dans la structure étudiée sont centrosymétriques et plans. Les distances C—C et C=O varient respectivement de 1,465 (4) à 1,573 (4) Å et de 1,245 (3) à 1,263 (3) Å. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles relevées pour les mêmes groupements, dans des composés analogues (Jianmin *et al.*, 1995; Hokelek *et al.*, 2000). Ces ions oxalates servent de ponts entre les atomes de cuivre conduisant à une chaîne en zigzag $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)]_n$ progressant le long de la direction *b* (Fig. 1). Cette forme en zigzag est la conséquence de la disposition des groupements oxalates autour du cation Cu^{2+} . En effet, les plans moyens entre les deux ligands oxalates connectés au cation Cu^{2+} forment un angle de 76,84 (7)°.

**Figure 1**

Vue ORTEP-3 (Farrugia, 1997) d'un fragment de la structure en chaîne du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)]_n$. Les ellipsoïdes représentent 50% de probabilité de présence. Les atomes d'hydrogène ainsi que le désordre du groupement éthylène diamine ont été omis pour la clarté du dessin. [Codes de symétrie: (i) $-x, -y + 1, -z$; (ii) $-x, -y, -z$.]

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène de type O—H...O (Tableau 2 and Fig. 2). Ces liaisons engagent les molécules d'eau et les atomes d'oxygène O1 et O4 des groupements oxalates. Parmi les quatre molécules d'eau, H₂OW1 et H₂OW4 sont liées aux groupements oxalates par les ponts hydrogène OW1—H...O4 et OW4—H...O1. Les deux autres molécules d'eau, H₂OW2 et H₂OW3, sont liées entre elles et aux molécules H₂OW1 et H₂OW4 respectivement. L'ensemble de ces liaisons hydrogènes construit un réseau tridimensionnel complexe.

La comparaison de la structure étudiée, avec celles de complexes de cuivre relevés dans la bibliographie montre que le composé Cu₂(C₂O₄)(C₆H₁₆N₂)₂(OH)₂ (Hokelek *et al.*, 2000) renferme les mêmes entités que le composé étudié: cation métallique Cu²⁺, ion oxalate C₂O₄²⁻ et la base N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. Les groupements oxalates dans les deux structures sont centrosymétriques. Les distances interatomiques dans les deux composés sont également comparables. Malgré cette similitude, les deux composés présentent une importante différence, l'une est macromoléculaire (ce travail), l'autre est moléculaire Cu₂(C₂O₄)(C₆H₁₆N₂)₂(OH)₂ (Hokelek *et al.*, 2000). Dans ce dernier, le groupement oxalate forme une liaison bidentate avec un seul cation Cu²⁺ donnant lieu à la formation de dimères. Ceci a vraisemblablement été favorisé par la stoechiométrie des préparations: le rapport C₂O₄/Cu étant égal à 2 dans notre cas contre C₂O₄/Cu = 1 dans le composé de la bibliographie. L'excès du nombre des groupements oxalates par rapport aux atomes de cuivre a favorisé la condensation du complexe dans le composé étudié. La phase Cu₂(C₂O₄)(C₆H₁₆N₂)₂(OH)₂ diffère également par l'existence d'une liaison Cu—OH. La formation de cette liaison peut s'expliquer par les précurseurs utilisés. L'acide L-ascorbique permettant la protonation du méthoxyde de cuivre (II).

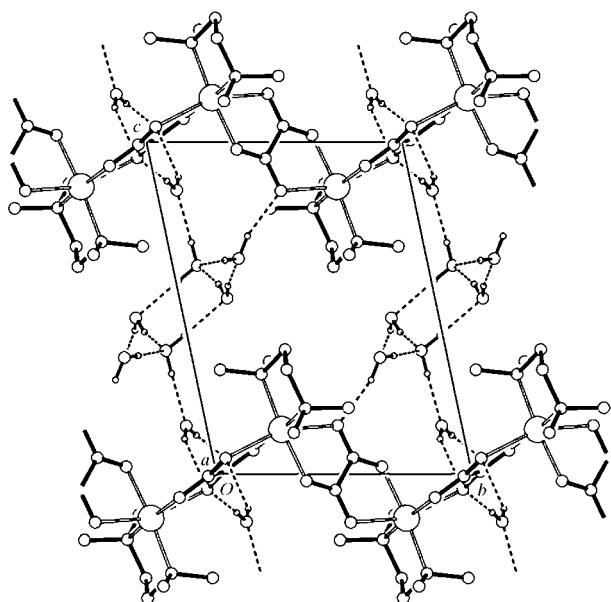


Figure 2
Vue du packing en projection suivant [100] montrant le réseau de liaisons hydrogènes O—H...O.

Partie expérimentale

La phase [Cu(C₂O₄)(C₆H₁₆N₂)]·4H₂O a été préparée à partir d'un mélange de nitrate de cuivre hydraté [Cu(NO₃)₂·3H₂O], du tétraméthyléthylènediamine (C₆H₁₆N₂) et d'oxalate d'ammonium hydraté [(NH₄)₂(C₂O₄)·H₂O]. Les réactifs pris dans les rapports molaires respectifs 1:1:2, sont placés dans un volume d'eau (15 ml). Le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique pendant une demi-heure. Ce mélange est enfin transvasé dans une boîte de pétri recouverte. Après deux semaines d'évaporation à température ambiante, on obtient des cristaux suffisamment gros, sous forme de baguette parallélépipédique, de couleur bleue.

Données cristallines

[Cu(C ₂ O ₄)(C ₆ H ₁₆ N ₂)]·4H ₂ O	Z = 2
M _r = 339,83	D _x = 1,49 Mg m ⁻³
Triclinique, P $\bar{1}$	Mo K α radiation
a = 7,405 (2) Å	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
b = 8,890 (4) Å	θ = 10–16°
c = 11,883 (3) Å	μ = 1,48 mm ⁻¹
α = 101,39 (3)°	T = 293 (2) K
β = 98,05 (2)°	Parallélépipède, bleu
γ = 92,70 (3)°	0,50 × 0,21 × 0,14 mm
V = 757,1 (5) Å ³	

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	R _{int} = 0,026
Balayage $\omega/2\theta$	θ_{max} = 27,0°
Correction d'absorption: balayage ψ (North <i>et al.</i> , 1968)	h = 0 → 9
T _{min} = 0,676, T _{max} = 0,794	k = -11 → 11
3555 réflexions mesurées	l = -15 → 15
3295 réflexions indépendantes	2 réflexions de référence
2920 réflexions avec I > 2 σ (I)	fréquence: 120 min
	variation d'intensité: 1,0%

Affinement

Affinement à partir des F ²	wR(F ²) = 0,092
R[F ² > 2 σ (F ²)] = 0,032	S = 1,05
wR(F ²) = 0,092	3292 réflexions
S = 1,05	238 paramètres
3292 réflexions	Affinement des atomes
238 paramètres	d'hydrogène: combinaisons de cycles avec ou sans contraintes
Affinement des atomes	
d'hydrogène: combinaisons de cycles avec ou sans contraintes	

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0610P)^2 + 0,1009P]$$

$$\text{where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$$

$$\Delta\rho_{max} = 0,73 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{min} = -0,43 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

Tableau 1
Paramètres géométriques (Å).

Cu1—O2	2,0061 (16)	Cu1—N2	2,0632 (19)
Cu1—O3	2,0066 (15)	Cu1—O1 ⁱ	2,3540 (18)
Cu1—N1	2,0579 (19)	Cu1—O4 ⁱⁱ	2,3861 (18)

Codes de symétrie: (i) -x, -y + 1, -z; (ii) -x, -y, -z.

Tableau 2
Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
OW1—H1W1...O4	0,864 (17)	1,957 (18)	2,820 (3)	175 (4)
OW1—H2W1...O4 ⁱⁱⁱ	0,79 (3)	2,30 (3)	3,030 (3)	155 (3)
OW2—H1W2...OW1 ^{iv}	0,826 (17)	1,909 (18)	2,730 (3)	172 (3)
OW2—H2W2...OW3 ^v	0,811 (17)	2,004 (17)	2,811 (3)	173 (3)
OW3—H1W3...OW4	0,821 (17)	2,034 (18)	2,844 (3)	169 (4)
OW3—H2W3...OW2 ^{vi}	0,820 (17)	2,104 (17)	2,907 (3)	166 (3)
OW4—H1W4...O1	0,845 (17)	1,994 (18)	2,819 (3)	165 (3)
OW4—H2W4...OW2 ^{vii}	0,826 (17)	2,056 (18)	2,879 (3)	174 (4)

Codes de symétrie: (iii) -x + 1, -y, -z; (iv) -x + 1, -y, -z + 1; (v) x, y - 1, z; (vi) -x + 1, -y + 1, -z + 1; (vii) -x, -y + 1, -z + 1.

Les atomes d'hydrogène des groupements CH_2 et CH_3 ont été introduits en position calculée et contraints de varier comme les atomes auxquels ils sont liés ($\text{C}-\text{H}_{\text{CH}_3} = 0,96 \text{ \AA}$ et $\text{C}-\text{H}_{\text{CH}_2} = 0,97 \text{ \AA}$). Les valeurs des facteurs de température isotropes ont été fixées par rapport aux atomes de carbone [$U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{CH}_3}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{CH}_2}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$]. Les atomes H des molécules d'eau ont été trouvés sur des séries de Fourier différence et ont été affinés avec des contraintes sur les distances $\text{O}-\text{H} [0,85 (2) \text{ \AA}]$ et $\text{H} \cdots \text{H} [1,39 (2) \text{ \AA}]$ avec des facteurs isotropes $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{O})$. Le groupement diamine est partiellement désordonné autour d'un pseudo-miroir passant par l'atome N2 et le milieu de la liaison C6–C7 avec une occupation dans le rapport 0,74:0,26. Le modèle désordonné a été affiné en utilisant les outils disponibles sous *SHELXL97* (Sheldrick, 1997). Le grand nombre de contraintes appliquées sont générées par les instructions ISOR (96 contraintes), SAME (10 contraintes) et par les contraintes imposées aux molécules d'eau ($\text{O}-\text{H}$ and $\text{H} \cdots \text{H}$; 12 contraintes).

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1994); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997) and *PLATON*

(Spek, 2002); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: DN1074). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

Références

- Cheetham, A. K., Ferey, G. & Loiseau, T. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3268–3292.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Hokelek, T., Unaleroglu, C. & Mert, Y. (2000). *Anal. Sci.* **16**, 1235–1236.
- Jianmin, L. I., Jinzhen, S., Pengcheng, C. & Xintao, W. (1995). *Cryst. Res. Technol.* **30**, 353–358.
- Kitagawa, S., Okubl, T., Kowata, S., Kondo, M., Katada, M. & Kibayashi, H. (1995). *Inorg. Chem.* **34**, 4790.
- Lu, J. Y., Lawandy, M. A., Li, J., Yuen, T. & Lin, C. L. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 2695–2704.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Spek, A. L. (2002) *PLATON*. Université de Utrecht, Les Pays-Bas.