

Etude Structurale par Diffraction des Neutrons du Ditétrachloroferrate(III) d'Hexacyanure de Deuterium Fer(II)

PAR J. C. DARAN* ET Y. JEANNIN*

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex, France

ET H. FUESS ET W. YELON

Institut Laue-Langevin, B.P. 156, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 9 janvier 1975, accepté le 5 février 1975)

A three-dimensional single-crystal neutron-diffraction study has been carried out on hexadeuterium-cyanideiron(II) ditetrachloroferrate(III): $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCD})_6]$, the structure of which has been previously solved by X-ray analysis. A full-matrix least-squares refinement based on F gave a final weighted R value of 0.052. Direct evidence of the iron-nitrogen bond is provided by $[\text{Fe}(\text{NCD})_6]$ octahedra. The deuterium atom is on the Fe-N-C axis and hydrogen bonds occur between $[\text{Fe}(\text{NCD})_6]$ octahedra and (FeCl_4) tetrahedra.

Introduction

L'acide cyanhydrique réagit comme une base de Lewis en donnant des composés de coordination avec les halogénures covalents des métaux de transition. Cette molécule HCN se fixe-t-elle sur l'atome métallique par son atome d'azote, réagissant ainsi comme un nitrile, ou par son atome de carbone réagissant alors comme l'ion cyanure qui donne des complexes bien connus pour leur extrême stabilité? Un certain nombre d'arguments permettent de répondre indirectement à cette question:

(1) L'observation des spectres infrarouge de plusieurs composés obtenus avec l'acide cyanhydrique (Kawai & Kanesaka, 1969; Guttenberger, 1968; Bagnall & Baptista, 1970; Constant, Daran & Jeannin, 1970) montre que la fréquence de la vibration élongation $\nu_{\text{C-N}}$ est toujours plus élevée pour ces composés de coordination que pour la molécule d'acide cyanhydrique libre. Le même phénomène est observé lorsqu'un nitrile se fixe sur un métal.

(2) Dove & Hallet (1969), en se fondant sur la valeur du couplage r.m.n. $J(^{13}\text{C-H})$ ont établi que, dans les ions $[\text{Ag}(\text{HCN})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{HCN})]^+$, l'acide cyanhydrique était fixé aux métaux par l'atome d'azote. Ces espèces avaient été obtenues dans l'acide fluorhydrique liquide.

(3) Les structures cristallines de $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ (Constant *et al.*, 1970) et de $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ (Constant, Daran, Jeannin & Morancho, 1973) ont été résolues par diffraction des rayons X. Les facteurs de température isotropes déduits d'affinements réalisés en considérant successivement les possibilités d'enchaînement métal-N-C ou métal-C-N, sont plus réalistes dans le premier cas. Par ailleurs, la longueur Fe-premier voisin dans les octaèdres hexaacétonitrilefer(II) $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ (Constant, Daran & Jeannin,

1972), hexaméthylisonitrilefer(II) $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]^{2+}$ (Constant, Daran & Jeannin, 1973) et hexaacide cyanhydrique fer(II) $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$, est égale respectivement à 2,18, 1,87 et 2,16 Å. Leur comparaison montre l'analogie de longueur entre l'espèce contenant l'acétonitrile et celle renfermant l'acide cyanhydrique, suggérant une nouvelle fois une liaison métal-azote dans l'octaèdre $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$.

Ceci est en accord avec le fait que la mise en solution dans l'eau des cristaux ne s'accompagne en aucune manière de la formation de Bleu de Prusse qui ne manquerait de précipiter si l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ existait dans le solide qui contient par ailleurs du fer ferrique.

Mais tous ces arguments peuvent être qualifiés de preuves indirectes. C'est pourquoi une étude par diffraction des neutrons a été entreprise sur le composé $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCD})_6]$. De plus, le spectre infrarouge révèle un net déplacement de la vibration élongation $\nu_{\text{C-H}}$ dans un sens tel que cela laisse supposer l'existence d'une liaison hydrogène faible. C'est un second point intéressant à élucider.

Partie expérimentale

Préparation

Le cyanure de deutérium est obtenu à partir d'un mélange à 50 % d'eau lourde et 50 % d'acide sulfurique deutéré que l'on verse sur du cyanure de potassium préalablement séché sous vide, à 400 °C, pendant 24 h. La synthèse est effectuée dans un appareil entièrement scellé et soigneusement séché. La réaction du cyanure de deutérium liquide sur le chlorure ferrique fraîchement sublimé conduit au composé attendu:

$(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCD})_6]$. Le spectre infrarouge du produit montre, à 1920 cm^{-1} , une bande qui est attribuée à la fréquence de vibration élongation C-N. A 2131 cm^{-1} valeur correspondant à la même vibration pour le composé hydrogéné, une bande très peu intense suggère la présence d'une petite quantité d'hydrogène. Cepen-

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université Paris VI, Bâtiment F, 8 rue Cuvier, 75005-Paris, France.

nant, compte tenu de la pureté des produits de départ, elle peut être estimée inférieure à 5%.

Neutrons

Le monocristal utilisé a la forme d'un prisme à section hexagonale. Il a un volume voisin de 2 mm³. Les paramètres réticulaires sont donnés dans le Tableau 1. Par suite de la sensibilité du produit à l'humidité, il est introduit en boîte à gant, sous courant d'argon sec, dans un tube de silice effilé. Ce tube est ensuite scellé.

Tableau 1. Paramètres réticulaires

$a = 10,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$d_{\text{exp}} = 1,80 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 6,283 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$d_{\text{calc}} = 1,77 \text{ g cm}^{-3}$
$P\bar{3}$	$Z = 1$

L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble (France) en utilisant un diffractomètre automatique à quatre cercles. Le rayonnement est monochromatisé en utilisant la réflexion 111 d'un monocristal de cuivre. Le flux maximum au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 10⁶ cm⁻² s⁻¹, pour une longueur d'onde de 1,435 Å. 910 réflexions cristallographiquement indépendantes sont enregistrées en utilisant la méthode de balayage $\omega-2\theta$, jusqu'à un angle de Bragg maximum de 65°. La longueur du balayage est de 3°; il est effectué pas à pas avec des largeurs de pas de 0,10°. La durée de chaque mesure est fixée par un moniteur. Le fond continu est obtenu à partir de deux mesures en position fixe, avant et après la tâche.

Afin de vérifier la stabilité du cristal et de l'électro-nique, deux réflexions 002 et 140 ont été enregistrées toutes les vingt réflexions.

Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz. Il n'a pas été réalisé de correction d'absorption, ni de correction d'extinction secondaire. Pour chaque valeur du facteur de structure $F(hkl)$, un écart standard σ_{hkl} a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$\sigma_{hkl} = \frac{\Delta I}{2F(hkl)}$$

Tableau 2. Paramètres atomiques et composantes des facteurs d'agitation thermique

Les écarts standard, entre parenthèses, affectent le dernier chiffre significatif. Les paramètres obtenus lors de l'étude par diffraction des rayons X suivent les résultats de la présente étude.

$$T = \exp \{ -2\pi^2 [U_{11}(ha^*)^2 + U_{22}(kb^*)^2 + U_{33}(lc^*)^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*] \}$$

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe _{oct}	{ 0,0 0,0	{ 0,0 0,0	{ 0,0 0,0	{ 0,045 (2) 0,051 (1)	{ 0,045 (2) 0,051 (1)	{ 0,046 (3) 0,053 (1)	{ 0,023 (1) 0,0255 (5)	{ 0,0 0,0	{ 0,0 0,0
N	{ 0,1893 (3) 0,1904 (7)	{ 0,1460 (3) 0,1472 (7)	{ 0,1929 (4) 0,1950 (9)	{ 0,048 (2) 0,057 (3)	{ 0,054 (2) 0,065 (4)	{ 0,058 (2) 0,069 (3)	{ 0,022 (1) 0,030 (3)	{ 0,006 (1) -0,004 (3)	{ 0,006 (1) -0,006 (3)
C	{ 0,2970 (5) 0,2957 (10)	{ 0,2310 (5) 0,2306 (11)	{ 0,2734 (8) 0,2694 (15)	{ 0,054 (3) 0,069 (5)	{ 0,081 (3) 0,098 (7)	{ 0,079 (3) 0,084 (5)	{ 0,019 (2) 0,033 (5)	{ 0,019 (2) -0,006 (4)	{ 0,022 (3) -0,018 (5)
D	{ 0,3942 (7)	{ 0,3078 (9)	{ 0,3514 (13)	{ 0,081 (4)	{ 0,159 (8)	{ 0,196 (7)	{ 0,015 (4)	{ 0,061 (5)	{ 0,066 (6)
Fe _{tetr}	{ 1/3 1/3 1/3	{ 1/3 1/3 1/3	{ 0,8590 (6) 0,8589 (2)	{ 0,048 (2) 0,057 (1)	{ 0,048 (2) 0,057 (1)	{ 0,046 (1) 0,046 (1)	{ 0,024 (1) 0,0285 (5)	{ 0,0 0,0	{ 0,0 0,0
Cl(1)	{ 1/3 1/3 1/3	{ 1/3 1/3 1/3	{ 0,2081 (7) 0,2073 (4)	{ 0,072 (2) 0,079 (1)	{ 0,072 (2) 0,079 (1)	{ 0,033 (2) 0,046 (1)	{ 0,036 (1) 0,0395 (5)	{ 0,0 0,0	{ 0,0 0,0
Cl(3)	{ 0,6289 (4) 0,6291 (3)	{ 0,1156 (3) 0,1153 (2)	{ 0,7471 (5) 0,7479 (3)	{ 0,088 (2) 0,094 (2)	{ 0,056 (2) 0,069 (1)	{ 0,068 (2) 0,073 (1)	{ 0,039 (2) 0,043 (1)	{ -0,006 (2) 0,003 (1)	{ 0,009 (1) -0,007 (1)

ΔI est l'erreur statistique sur l'intensité intégrée. L'inverse de cet écart standard σ_{hkl} est pris comme facteur de pondération w lors des affinements par moindres carrés.

Sur les 910 réflexions mesurées, 326 présentent une intensité inférieure au seuil minimal observable. Elles ont été éliminées de l'affinement.

Détermination de la structure

Les coordonnées des atomes de fer, de chlore, d'azote et de carbone introduites sont celles déduites de l'étude précédente par rayons-X (Constant *et al.*, 1970). Leur affinement sur la base des F déduites de la diffraction des neutrons, par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962), en utilisant des facteurs de température isotropes conduit à un facteur R pondéré de 0,22. R pondéré est défini comme: $R_w = [\sum(w|F_{\text{calc}} - F_{\text{obs}}|)^2 / \sum(wF_{\text{obs}})^2]^{1/2}$.

A partir des phases déduites de l'affinement précédent, une série de Fourier différence fait apparaître les atomes de deutérium. L'enchaînement N-C-D est linéaire. L'affinement final basé sur 584 données, en introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes et en inversant la totalité de la matrice des équations normales, conduit aux résultats suivants: R non pondéré, en incluant 97 zéros 0,101; R non pondéré, en excluant 97 zéros 0,086; R pondéré, en incluant 97 zéros 0,052; R pondéré, en excluant 97 zéros 0,051; avec R non pondéré = $\sum|(F_{\text{calc}} - F_{\text{obs}})| / \sum F_{\text{obs}}$. * Lors de l'affinement par moindres carrés, la fonction minimisée est R pondéré (R_w). Les amplitudes de diffusion cohérentes utilisées sont celles données par Bacon (1972) $b_{\text{Fe}} = 0,951$; $b_{\text{N}} = 0,940$; $b_{\text{C}} = 0,663$; $b_{\text{D}} = 0,670$; $b_{\text{Cl}} = 0,958$ (unités: 10⁻¹² cm).

Si le facteur de structure observé est plus petit ou

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30925: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

égal à l'écart standard, il est alors considéré comme égal à cet écart standard: 97 observations sont dans ce cas.

Le Tableau 2 regroupe les paramètres atomiques et les composantes des facteurs de température obtenus à partir de la présente étude aux neutrons et de l'étude antérieure réalisée par diffraction des rayons-X. Les valeurs sont en bon accord. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 3. La valeur de $F(000)$ est 111,9. La Fig. 1 montre l'empilement des motifs dans la maille.

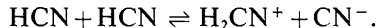
Discussion des résultats

Trois points concernant respectivement l'enchaînement fer-premier voisin-deuxième voisin, puis la localisation des atomes de deutérium, enfin l'existence de liaisons hydrogène et l'assemblage des ions doivent être discutés.

(1) L'affinement de la structure a été conduit en considérant les deux enchaînements possibles Fe-N-C-D et Fe-C-N-D. Les valeurs des facteurs de température isotropes et des facteurs R obtenus pour les deux possibilités, sont données dans le Tableau 4. Un enchaînement Fe-C-N-D correspond à des valeurs des facteurs de température irréalistes, et à un facteur R plus élevé qu'un enchaînement Fe-N-C-D. Les écarts sont beaucoup plus nets que lors de l'étude par diffraction des rayons-X, surtout en ce qui concerne le rapport R (Tableau 4). Toutefois ce tableau montre que la comparaison des facteurs de température isotropes déduits de l'étude aux rayons X reste une méthode sûre pour différencier des atomes légers différents d'un électron.

Ainsi se trouve confirmée directement la fixation du cyanure d'hydrogène, sur le métal, par son atome d'azote.

On peut s'interroger sur la raison qui fait que le cyanure d'hydrogène se fixe par son atome d'azote au lieu de conduire à une espèce du type ferrocyanure dont la très grande stabilité est par ailleurs bien connue. Pour l'expliquer, il faut reprendre les conditions de formation de ce composé qui font intervenir le cyanure d'hydrogène pur liquide. Ce dernier présente une dissociation ionique, analogue à celle de l'eau:



La constante de dissociation est faible 10^{-18} (Charlot & Tremillon, 1963). A l'image de ce qui se passe lorsque du chlorure ferreux est dissous dans l'eau, c'est la molécule HCN qui se fixe toute entière par le doublet libre de l'atome d'azote. Pour fixer l'ion cyanure CN^- , il aurait fallu augmenter le pH.

(2) La localisation des atomes de deutérium montre qu'ils se situent strictement dans l'axe Fe-N-C (Fig. 2). Le cyanure d'hydrogène se comporte donc comme un nitrile; on peut d'ailleurs le considérer comme celui de l'acide formique. Une telle disposition linéaire N-C-H avait déjà été notée lors de l'étude de $\text{VCl}_4(\text{NCH})_2$ où l'un des atomes d'hydrogène avait pu être localisé par rayons-X (Constant, Daran, Jeannin & Morancho, 1973).

Il y a une remarque intéressante à faire. L'angle Fe-N-C est légèrement, mais d'une manière significative, inférieur à 180° . Cette observation est systéma-

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$)

Les écarts standard, entre parenthèses, affectent le dernier chiffre.

Fe _{oct} -N	2,144 (3)	N-Fe _{oct} -N*	91,1 (1)
N-N*	3,062 (5)	Fe _{tetr} -N-C	172,0 (3)
N-C	1,131 (5)	N-C-Cl(3)	147,0 (4)
Fe _{tetr} -Cl(1)	2,194 (6)	N-C-D	178,3 (7)
Fe _{tetr} -Cl(3)	2,190 (4)	C-D-Cl(3)	136,8 (7)
Cl(1)-Cl(3)	3,563 (5)	Cl(1)-Fe _{tetr} -Cl(3)	108,7 (1)
Cl(3)-Cl(3)*	3,592 (6)	Cl(3)-Fe _{tetr} -Cl(3)*	110,2 (1)
C-Cl(3)	3,426 (6)		
C-D	1,037 (6)		
D-Cl	2,625 (8)		

* Ces atomes sont liés par la symétrie du groupe d'espace.

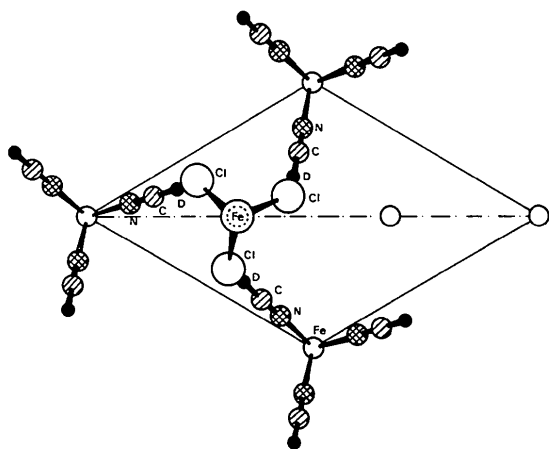


Fig. 1. Projection sur le plan 001 des octaèdres et des tétraèdres.

Tableau 4. Comparaison des facteurs de température isotropes des atomes de carbone et d'azote pour les deux possibilités Fe-N-C-D ou Fe-C-N-D

	Etude aux neutrons (ce travail)		Etude aux rayons X	
	Fe-N-C-D	Fe-C-N-D	Fe-N-C	Fe-C-N
Facteur de température isotrope de l'azote	3,88	9,82	5,02	9,49
Facteur de température isotrope du carbone	5,69	0,84	6,61	3,70
Facteur R	0,099	0,115	0,130	0,134

tique et nous l'avons faite dans tous les cas étudiés: V-N-C 174,7 (9); Nb-N-C 178,7 (3) et Nb-N-C-CH₃ 175,9 (2)^o (Chavant, Constant, Jeannin & Morancho, 1975; Chavant, Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975); Be-N-C-CH₃ 171,7 (2)^o (Chavant, Daran, Jeannin, MacCordick & Kaufmann, 1975); V-N-C-CH₃ 175,4 (1)^o (Daran, Jeannin, Constant & Morancho, 1975).

(3) Cette étude par diffraction neutronique, en localisant les atomes de deutérium, montre que les octaèdres [Fe(NCD)₆]²⁺ et les tétraèdres (FeCl₄)⁻ sont reliés par des ponts hydrogène C-D...Cl (Figs. 1 et 2). Notons que l'étude infrarouge avait suggéré la présence de telles liaisons, car la fréquence de vibration élongation ν_{C-H} est déplacée vers les basses fréquences, par rapport à la fréquence ν_{C-H} de l'acide cyanhydrique libre (Seel & Sheppard, 1969). Ce déplacement, typique d'une liaison hydrogène, existe pour l'ensemble des composés de coordination préparés avec l'acide cyanhydrique: -138 cm⁻¹ pour TiCl₄(NCH)₂ (Kawai & Kanesaka, 1969); -156 et -106 cm⁻¹ pour VCl₄(NCH)₂ (Constant, Daran, Jeannin & Morancho, 1973); et -131 cm⁻¹ pour le composé de la présente étude (FeCl₄)₂[Fe(NCD)₆]. D'ailleurs, lors de l'étude par diffraction des rayons X de VCl₄(NCH)₂ la localisation d'un des deux atomes d'hydrogène, situé dans le prolongement de la chaîne V-N-C, a permis de mettre en évidence l'existence d'une liaison hydrogène C-H...Cl. La longueur H...Cl a été trouvée égale à 2,42 (9) Å; elle est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de chlore et d'hydrogène, qui est égale à 3 Å. Les angles C-H...Cl et V-Cl...H ont été trouvés respectivement égaux à 145 (5) et 104 (3)^o.

Dans le présent travail, la distance interatomique D...Cl est égale à 2,625 (8) Å. Cette distance apparaît plus longue que celle déterminée dans VCl₄(NCH)₂, bien que dans ce dernier cas l'erreur de mesure soit grande. Le déplacement plus faible de la vibration infrarouge: -131 cm⁻¹ dans (FeCl₄)₂[Fe(NCD)₆] au lieu de -156 cm⁻¹ dans VCl₄(NCH)₂ est en accord avec ce résultat. Le déplacement de la deuxième vibration C-H dans le composé du vanadium, est plus faible encore: -106 cm⁻¹, la longueur Cl...H devrait être dans ce cas plus longue. Il est possible de la calculer en positionnant *a priori* l'hydrogène dans l'axe V-N-C et à une distance du carbone égale à 1 Å; la longueur trouvée est effectivement plus longue et égale à 2,77 Å. Les atomes d'azote, de carbone, de deutérium et de chlore de la chaîne N-C-D...Cl sont dans un même plan (Fig. 2). L'angle C-D...Cl, 136,8 (7)^o est très proche de la valeur observée pour VCl₄(NCH)₂ 145 (5)^o, et l'angle Fe_{tétr}-Cl...D est égal à 119,6 (6)^o.

Ce sont ces liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin en reliant les six sommets de l'octaèdre aux bases des tétraèdres qui se sont tournés de telle manière que leurs sommets soient le plus près possible des sommets des octaèdres, ce qui confirme indirectement l'interaction octaèdre-tétraèdre.

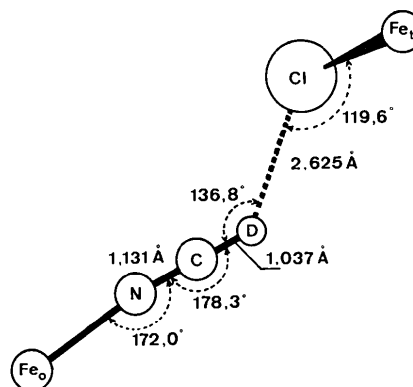


Fig. 2. Schéma représentant l'enchaînement Fe_{oct}-N-C-D...Cl-Fe_{tétr}. Les atomes Fe_{oct}, N, C, D, Cl sont dans un même plan.

Conclusion

L'étude par diffraction des neutrons du composé (FeCl₄)₂[Fe(NCD)₆] confirme que l'acide cyanhydrique réagit comme le nitrile de l'acide formique, en se liant au métal par son atome d'azote. L'existence de liaisons hydrogène C-D...Cl a pu être mise en évidence après localisation de l'atome de deutérium.

Références

- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357-358.
 BAGNALL, K. W. & BAPTISTA, J. L. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2283-2285.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CHARLOT, G. & TREMILLON, B. (1963). *Les Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus*. Paris: Gauthier-Villars.
 CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1823-1827.
 CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1828-1832.
 CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., MACCORDICK, J. & KAUFMANN, G. (1974). *Inorg. Chim. Acta*. Sous presse.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1970). *J. Solid State Chem.* 2, 421-429.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1972). *J. Organometal. Chem.* 44, 358-363.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 4083-4091.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1973). *J. Coord. Chem.* 2, 303-308.
 DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1833-1837.
 DOVE, M. F. A. & HALLET, J. G. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2781-2787.
 GUTTENBERGER, J. F. (1968). *Chem. Ber.* 101, 403-409.
 KAWAI, K. & KANESAKA, I. (1969). *Spectrochim. Acta*, A25, 1265-1273.
 SEEL, R. M. & SHEPPARD, N. (1969). *Spectrochim. Acta*, A25, 1295-1301.