

Etude des Propionates Métalliques. IV. Redétermination de la Structure du Bis-propionato Cuivre(II) β -Picoline

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (E.R.A. 305), U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 13 novembre 1975, accepté le 4 décembre 1975)

Abstract. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \beta\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$, monoclinic, C_2/c , $a = 20.702$ (4), $b = 7.306$ (2), $c = 18.957$ (4) Å, $\beta = 107.78$ (5)°, $Z = 8$, $D_{th} = 1.46$, $D_m = 1.45$ (3) g cm^{-3} . The compound has a binuclear structure with carboxyl bridges and a Cu-Cu bond = 2.6312 (4) Å.

Introduction. Dans le cadre d'une étude sur les carboxylates de cuivre, nous avons entrepris une étude structurale du propionate de cuivre solvaté par la β -picoline. Une première étude faite à partir d'enregistrements photographiques du spectre des rayons X réalisés sur une chambre de Weissenberg a permis d'une part de montrer que le composé se présentait sous forme d'un dimère avec une interaction cuivre-cuivre, d'autre part de confirmer les résultats de l'analyse thermique (Borel, Busnot & Leclaire, 1975). Pour améliorer la précision sur les distances en vue d'une étude en RPE et localiser les atomes d'hydrogène, un enregistrement du spectre de diffraction des rayons X a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles CAD 4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7106$ Å) fourni par un monochromateur à lame de graphite.

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités était une aiguille allongée suivant \mathbf{b} de 0,1 mm de diamètre. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg 35° avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta^\circ =$

$1,0 \pm 0,2 \text{ tg } \theta$ et une ouverture de compteur de $(3,0 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$. La vitesse de balayage est ajustée de façon à avoir au minimum 3000 coups et le temps de mesure fut limité à 60 secondes. Le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% sur chaque côté de la réflexion. Seules 3081 réflexions satisfaisant au test $I > 4\sigma(I)$ ont été retenues pour affiner la structure. Les intensités des réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais nous avons négligé l'absorption ($\mu = 0,19$). Partant des coordonnées atomiques obtenues dans la précédente détermination de cette structure, nous avons fait un affinement par moindres carrés avec une matrice complète. Trois itérations sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes conduisent à un $R = 0,043$. Les sections de la synthèse de Fourier différence ont permis de localiser les 17 atomes d'hydrogène indépendants. L'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope a conduit aux facteurs suivants:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,034,$$

$$R_w = \frac{(\sum w ||F_o| - |F_c||^2)^{1/2}}{(\sum w F_o^2)^{1/2}} = 0,037.$$

La pondération a été ajustée aux deux dernières itérations par l'étude de la courbe des $(w||F_o| - |F_c||)$ en fonction des zones de F_o (Rollett, 1965).

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^5$) et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^5$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	20166 (1)	15332 (4)	1426 (2)	183 (1)	1234 (5)	227 (1)	-92 (2)	94 (1)	-16 (2)
O(1)	36252 (9)	18685 (29)	5883 (12)	209 (4)	2112 (44)	362 (7)	-47 (11)	90 (5)	220 (14)
O(2)	28010 (9)	2779 (29)	8355 (12)	211 (4)	1982 (41)	397 (7)	-15 (11)	93 (5)	282 (15)
C(7)	34104 (13)	6632 (37)	9319 (14)	214 (6)	1628 (50)	256 (7)	34 (14)	84 (6)	10 (16)
C(8)	10659 (15)	45742 (51)	34764 (18)	243 (7)	2721 (77)	350 (11)	-172 (20)	72 (7)	-304 (25)
C(9)	39657 (28)	1959 (85)	22906 (24)	607 (19)	4817 (99)	316 (12)	495 (48)	16 (13)	17 (39)
O(3)	20691 (10)	33844 (27)	9077 (11)	311 (5)	1762 (37)	328 (6)	-170 (13)	180 (5)	-188 (13)
O(4)	21027 (11)	-168 (28)	43185 (11)	331 (6)	1944 (42)	340 (7)	244 (13)	194 (5)	267 (14)
C(10)	24833 (13)	46784 (35)	10326 (13)	240 (6)	1425 (43)	214 (7)	9 (14)	80 (5)	-16 (15)
C(11)	25082 (17)	9752 (44)	33386 (16)	352 (9)	1955 (56)	258 (8)	81 (19)	119 (7)	194 (18)
C(12)	19680 (25)	3931 (65)	26293 (19)	632 (19)	3086 (99)	254 (10)	-167 (36)	13 (11)	123 (29)
N	37202 (10)	47740 (29)	45875 (11)	195 (5)	1456 (36)	250 (6)	81 (11)	89 (5)	-10 (13)
C(1)	8730 (12)	3902 (37)	7930 (14)	198 (6)	1741 (62)	232 (7)	-36 (14)	85 (5)	24 (16)
C(2)	45897 (12)	42988 (43)	40092 (15)	179 (6)	2319 (62)	243 (7)	35 (15)	78 (5)	-39 (18)
C(3)	46287 (17)	24754 (42)	42265 (21)	259 (9)	2289 (60)	385 (13)	244 (18)	126 (9)	-121 (21)
C(4)	42129 (16)	18157 (46)	46147 (19)	319 (8)	1665 (71)	460 (11)	226 (19)	166 (8)	30 (23)
C(5)	37597 (15)	30091 (38)	47790 (17)	254 (7)	1553 (48)	341 (9)	118 (15)	125 (7)	33 (1)
C(6)	-208 (17)	875 (63)	14339 (20)	277 (8)	3875 (99)	407 (12)	28 (26)	206 (9)	-83 (30)

Tableau 1 (suite)

	x ($\times 10^4$)	y ($\times 10^4$)	z ($\times 10^4$)	B
H(C8)	613 (20)	4666 (62)	3555 (23)	4.64
H'(C8)	1174 (21)	3241 (56)	3502 (24)	6.05
H(C11)	2444 (21)	2192 (62)	3494 (23)	3.29
H'(C11)	2902 (20)	978 (60)	3238 (23)	3.17
H(C1)	916 (20)	1662 (54)	927 (24)	3.00
H(C3)	5001 (22)	1629 (54)	4116 (23)	3.00
H(C4)	4272 (19)	543 (60)	4774 (24)	3.00
H(C5)	1554 (20)	2377 (61)	4984 (23)	3.00
H(C6)	-33 (23)	1481 (55)	1378 (24)	6.81
H'(C6)	4530 (20)	4779 (60)	1243 (23)	6.62
H''(C6)	196 (20)	209 (60)	1936 (23)	7.71
H(C12)	1966 (21)	1191 (59)	2240 (24)	6.29
H'(C12)	2975 (21)	4094 (62)	2500 (24)	5.09
H''(C12)	1566 (20)	424 (59)	2742 (22)	3.80
H(C9)	4077 (21)	1726 (58)	2357 (23)	8.46
H'(C9)	658 (20)	4356 (61)	2303 (23)	7.26
H''(C9)	1425 (20)	5175 (59)	2678 (22)	6.24

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont résumés dans le Tableau 1.*

Discussion. Le composé se présente sous la forme d'un dimère $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ avec interaction cuivre-cuivre (Fig. 1).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31552: 10 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.

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$)

Coordination du cuivre			
Cu-O(2)	1,972 (2)	Cu-O(4')	1,967 (2)
Cu-O(3)	1,962 (2)	Cu-N	2,167 (2)
Cu-O(1')	1,981 (2)	Cu-Cu'	2,6312 (4)
Groupements propionates			
C(7)-O(1)	1,254 (4)	C(10)-O(3)	1,248 (3)
C(7)-O(2)	1,246 (3)	C(10)-O(4)	1,252 (4)
C(7)-C(8)	1,523 (4)	C(10)-C(11)	1,518 (4)
C(8)-H(C8)	1,00 (5)	C(11)-H(C11)	0,96 (5)
C(8)-H'(C8)	0,99 (5)	C(11)-H'(C11)	0,89 (5)
C(8)-C(9)	1,505 (6)	C(11)-C(12)	1,522 (4)
C(9)-H(C9)	1,14 (5)	C(12)-H(C12)	0,94 (5)
C(9)-H'(C9)	1,10 (5)	C(12)-H'(C12)	1,00 (5)
C(9)-H''(C9)	0,83 (5)	C(12)-H''(C12)	0,92 (5)

Les principales distances et les principaux angles du dimère sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3.

Les atomes formant le cycle de la β -picoline s'éloignent au maximum de 0,008 \AA du plan moyen d'équation: $0,6944X - 0,2315Y + 0,6813Z - 1,7779 = 0$, où $X = ax \sin \beta$, $Y = by$, $Z = cz + ax \cos \beta$.

Tableau 3. Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$)

Molécule de β -picoline			
N-C(1)	1,343 (4)	C(1)-N-C(5)	118,2 (3)
N-C(5)	1,335 (4)	N-C(1)-H(C1)	116,3 (3)
C(1)-C(2)	1,383 (4)	N-C(1)-C(2)	123,5 (3)
C(2)-C(3)	1,389 (5)	C(1)-C(2)-C(6)	124,1 (3)
C(3)-C(4)	1,374 (5)	C(2)-C(6)-H(C6)	113,3 (3)
C(4)-C(5)	1,384 (5)	C(2)-C(6)-H'(C6)	112,8 (3)
C(2)-C(6)	1,514 (5)	C(2)-C(6)-H''(C6)	122,0 (3)
C(1)-H(C1)	0,96 (5)	H(C6)-C(6)-H'(C6)	97,0 (3)
C(2)-H(C6)	1,02 (5)	H'(C6)-C(6)-H''(C6)	115,8 (3)
C(2)-H'(C6)	0,92 (5)	H(C6)-C(6)-H''(C6)	90,4 (3)
C(2)-H''(C6)	0,92 (5)	C(2)-C(3)-C(4)	120,3 (3)
C(3)-H(C3)	1,06 (5)	C(2)-C(3)-H(3)	118,8 (3)
C(4)-H(C4)	1,37 (5)	C(3)-C(4)-C(5)	118,5 (3)
C(5)-H(C5)	0,94 (5)	C(3)-C(4)-H(C4)	117,4 (3)
		C(4)-C(5)-N	122,5 (3)
		C(4)-C(5)-H(C5)	122,6 (3)

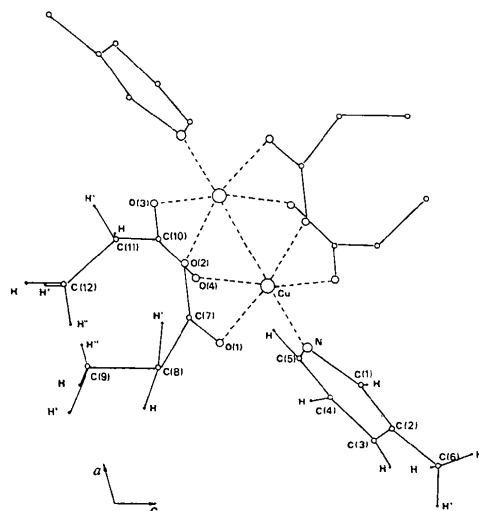
Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ac .

Tableau 2 (suite)

O(1)-C(7)-O(2)	125,7 (3)	O(3)-C(10)-O(4)	125,0 (3)
O(1)-C(7)-C(8)	117,6 (3)	O(3)-C(10)-C(11)	117,6 (3)
O(2)-C(7)-C(8)	116,7 (3)	O(4)-C(10)-C(11)	117,3 (3)
C(7)-C(8)-C(9)	111,4 (3)	C(10)-C(11)-C(12)	110,4 (3)
C(7)-C(8)-H(C8)	110,2 (3)	C(10)-C(11)-H(C11)	107,8 (3)
C(7)-C(8)-H'(C8)	112,0 (3)	C(10)-C(11)-H'(C11)	112,1 (3)
H'(C8)-C(8)-H(C8)	105,5 (3)	H(C11)-C(11)-H'(C11)	106,6 (3)
C(8)-C(9)-H(C9)	110,5 (3)	C(11)-C(12)-H(C12)	110,3 (3)
C(8)-C(9)-H'(C9)	108,7 (3)	C(11)-C(12)-H'(C12)	111,9 (3)
C(8)-C(9)-H''(C9)	108,0 (3)	C(11)-C(12)-H''(C12)	105,0 (3)
H(C9)-C(9)-H'(C9)	113,2 (3)	H(C12)-C(12)-H'(C12)	111,8 (3)
H'(C9)-C(9)-H''(C9)	116,0 (3)	H'(C12)-C(12)-H''(C12)	112,2 (3)
H(C9)-C(9)-H''(C9)	100,2 (3)	H(C12)-C(12)-H''(C12)	105,3 (3)

Tableau 4. Interactions courtes < 4 Å

Interaction	$d(A \cdots B)$ en Å	Hydrogène impliqué	$d(A \cdots H)$ en Å	$d(B \cdots H)$ en Å	H		Σ des rayons de VDW des atomes A et B	Σ des rayons de VDW des atomes A et H
					Angle A	B		
O(1) \cdots C(6)	3,635 (4)	H'(C6)	2,86 (4)	0,92 (5)	144 (3)°		3,4	2,40
O(1)–C(3)	3,551 (4)	H(C3)	2,73 (4)	1,06 (5)	134 (3)		3,4	2,40
O(2)–C(11)	3,654 (4)	H(C11)	2,71 (4)	0,96 (5)	168 (3)		3,4	2,40
O(3)–C(4)	3,564 (4)	H(C4)	3,11 (4)	1,00 (5)	90 (3)		3,4	2,40
O(3)–C(5)	3,833 (4)	H(C5)	3,56 (4)	0,94 (5)	100 (3)		3,4	2,40
C(5)–C(6)	3,649 (4)	H(C5)	3,86 (4)	0,94 (5)	70 (3)		4	3
		H(C6)	3,31 (4)	1,02 (5)	101 (3)		4	3
		H'(C6)	3,19 (4)	0,92 (5)	114 (3)		4	3
C(2)–C(12)	3,871 (4)	H(C12)	3,64 (4)	0,94 (5)	94 (3)		4	3
		H'(C12)	3,68 (4)	1,00 (5)	90 (3)		4	3
		H''(C12)	3,54 (4)	0,92 (5)	100 (3)		4	3
C(3)–C(9)	3,874 (4)	H(C9)	3,42 (4)	1,14 (5)	105 (3)		4	3
		H'(C9)	3,59 (5)	1,10 (5)	97 (3)		4	3
		H''(C9)	3,98 (5)	0,83 (5)	77 (3)		4	3
		H(C3)	3,62 (4)	1,06 (5)	96 (3)		4	3
C(1)–C(12)	3,527 (4)	H(C12)	3,03 (4)	0,94 (5)	144 (3)		4	3
		H'(C12)	3,51 (4)	1,00 (5)	83 (3)		4	3
		H''(C12)	3,53 (4)	0,92 (5)	82 (3)		4	3
		H(C1)	3,43 (4)	0,96 (5)	88 (3)		4	3

Les atomes d'hydrogène du cycle sont au maximum à 0,06 Å de ce plan. L'atome de carbone du groupement méthyl en β et l'atome de cuivre lié à l'azote sont respectivement à 0,08 et 0,04 Å du plan moyen. Les moyennes des angles de liaisons sont de 119,40° dans le cycle et de 109,2° dans les groupements méthylène et méthyl; la moyenne des distances C–H est de 0,98 Å.

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons de van der Waals. Le Tableau 4 fournit les caractéristiques des contacts inférieurs à 4 Å. Nous constatons que les atomes d'hydrogène ne s'approchent pas à moins de 2,71 Å des atomes d'oxygène et à moins de 3,03 Å des atomes de carbone. La somme des rayons de van der Waals O + H, O + CH₃, CH₃ + H,

CH₃ + CH₃ étant respectivement de 2,4; 3,4; 3, 0 et 4,0 Å (Baur, 1972; Weast, 1974), les atomes d'hydrogène n'interviennent pas dans les contacts de van der Waals. L'interaction se fait d'atome à atome entre les atomes d'oxygène et de carbone ou les atomes de carbone entre eux.

Références

- BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
 BOREL, M. M., BUSNOT, A. & LECLAIRE, A. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 235–238.
 ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 WEAST, R. C. (1974). *Handbook of Chemistry and Physics*, 54th ed., D-157. Cleveland: C.R.C. Press.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1275

Etude des Propionates Métalliques. V. Détermination de la Structure du Bis-propionato Cuivre(II) 0,5 Dioxanne

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (E.R.A. 305), U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 13 novembre 1975, accepté le 2 décembre 1975)

Abstract. Cu(CH₃CH₂COO)₂ · 0,5C₄H₈O₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 9·009 (2), *b* = 8·137 (2), *c* = 15·121 (4) Å, β = 109·92 (5)°, *Z* = 4. The compound has a binuclear structure with carboxyl bridges and a Cu–Cu bond = 2·5634 (4) Å.

Introduction. Dans le cadre d'une étude thermochimique et structurale du propionate de cuivre solvato,

un certain nombre de composés ont été préparés et étudiés (Borel, Busnot & Leclaire, 1975a). La valeur des moments magnétiques de ces solvates est voisine de celle obtenue pour l'acétate de cuivre monohydraté à structure binucléaire avec ponts carboxyles et interaction Cu–Cu. Peu d'études ayant été faites sur le propionate de cuivre, nous avons entrepris une étude structurale de ce composé solvato par la pyridine, les