

Chlorure et Bromure de Cuivre(I)-Benzonitrile

PAR MICHEL MASSAUX

Laboratoire de Physique des Matériaux, U.E.R. Sciences,
Université de Clermont-Ferrand, Les Cézeaux, B.P. 45, 63170 Aubière, France

ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS,
Université de Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 18 décembre 1975, accepté le 20 janvier 1976)

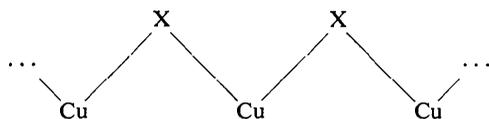
Abstract. $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, (X=Cl, Br): $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Monoclinic, space group $P2_1/n$; $a=3.884$ (5), $b=17.51$ (2), $c=10.84$ (1) Å; $\beta=96.97$ (10)°; $V=732$ (4) Å³; $Z=4$; $D_m=1.81$ (5), $D_x=1.83$ (1) g cm⁻³. $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Monoclinic, space group $P2_1/n$; $a=4.005$ (5), $b=17.80$ (2), $c=10.84$ (1) Å; $\beta=96.90$ (10)°; $V=767$ (4) Å³; $Z=4$; $D_m=2.10$ (5), $D_x=2.10$ (1) g cm⁻³. The structure was solved by Patterson synthesis after absorption correction. Full-matrix least-squares refinement converged at $R=0.085$ for 293 reflexions for the CuCl, and at $R=0.072$ for 769 reflexions for the CuBr complex. Cu atoms are tetrahedrally coordinated to three halogen and one N atom. Benzene rings are planar.

Introduction. Ce travail fait partie d'une étude des composés de coordination CuX -nitrile, caractérisés par des liaisons Cu-N , dans le but de voir l'influence sur la structure de la nature et de la dimension du nitrile. Des études antérieures ont porté sur les structures de $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1969) et de $\text{CuBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Massaux, Bernard & Le Bihan, 1971). Les cristaux sont obtenus par évaporation, à l'abri de l'oxygène et de l'humidité, d'une solution de CuX dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. On obtient des aiguilles incolores allongées suivant **a**. Une macule affecte les cristaux de $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, ce qui a imposé de limiter le nombre des réflexions mesurées à 293; pour $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, nous avons obtenu 769 réflexions indépendantes, par densitométrie de clichés de Weissenberg effectués

suivant **a**, en utilisant la radiation $\text{Cu K}\bar{\alpha}$. Une correction d'absorption par la méthode statistique déjà décrite (Massaux *et al.*, 1971) a été faite, les coefficients d'absorption étant importants pour la radiation utilisée [$\mu(\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN})=69$ cm⁻¹; $\mu(\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN})=110$ cm⁻¹].

Les extinctions systématiques observées pour les deux composés: $0k0$ pour k impair, $h0l$ pour $h+l$ impair, conduisent au groupe spatial $P2_1/n$.

Les projections de Patterson sur les plans (100), pour les deux structures, ont permis de trouver les coordonnées y et z des atomes lourds Cu et X. Les valeurs du paramètre a étant très voisines dans $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, nous avons supposé que dans la direction [100], axe d'allongement des cristaux, se forment des chaînes doubles



comme dans les structures de $\text{CuX} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. A partir de cette hypothèse, nous avons calculé la cote x des atomes lourds.

La localisation et l'orientation de la molécule organique, ont été déduites du programme *PERVAL* (Le Bihan & Perucaud, 1972): En supposant que le nitrile est lié au cuivre ($\text{Cu-N} \sim 2$ Å), et en introduisant la configuration de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, le programme *PERVAL*

Tableau 1. Coordonnées des atomes après affinement ($\times 10^4$)

Les notations sont celles des Figs. 2 et 3. Les déviations standard sont entre parenthèses.

	<i>x</i>		<i>y</i>		<i>z</i>	
	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
Cu(1)	2892 (2)	2815 (2)	457 (1)	437 (1)	868 (1)	850 (1)
X(1)	2673 (3)	2692 (1)	-871 (1)	-909 (1)	267 (2)	295 (1)
N(1)	2510 (12)	2607 (10)	755 (4)	728 (4)	2578 (9)	2565 (6)
C(10)	2242 (14)	2294 (13)	966 (7)	955 (6)	3505 (11)	3475 (8)
C(11)	1334 (16)	1415 (13)	1293 (8)	1281 (7)	4648 (13)	4620 (10)
C(12)	45 (16)	145 (14)	2038 (9)	2014 (9)	4636 (13)	4602 (12)
C(13)	-830 (17)	-798 (15)	2363 (10)	2321 (10)	5728 (14)	5669 (12)
C(14)	-402 (16)	-478 (15)	1957 (10)	1909 (11)	6832 (14)	6761 (13)
C(15)	890 (16)	796 (14)	1219 (11)	1180 (10)	6844 (14)	6781 (12)
C(16)	1762 (15)	1740 (14)	887 (10)	865 (10)	5752 (13)	5712 (12)

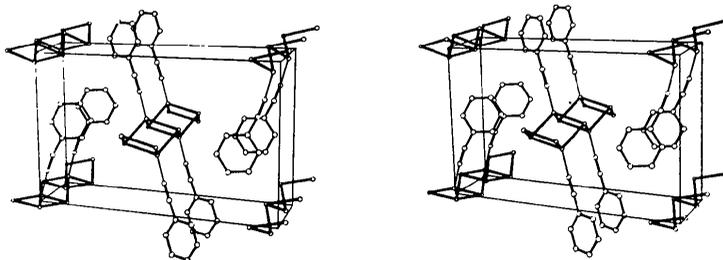


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la structure, obtenue par ORTEP (Johnson, 1965).

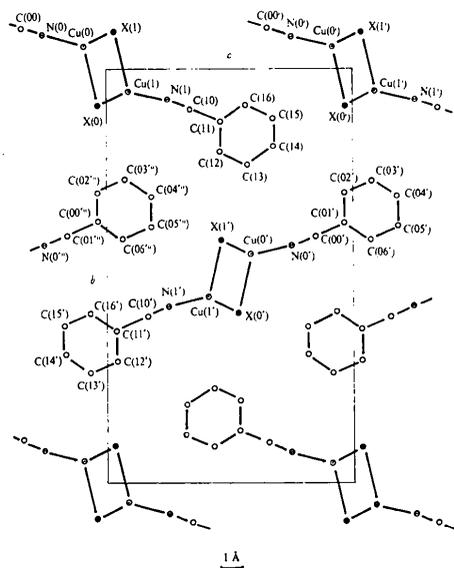


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ parallèlement à $[100]$, sur le plan (100) . Les atomes Cu, X, N sont affectés d'un numéro caractéristique de leur niveau dans la chaîne. Les atomes de carbone sont notés $\text{C}(k_l)$: k reproduit le numéro de l'atome de cuivre portant la greffe organique; l est un numéro d'ordre. 0 désigne le carbone du radical nitrile, 1 celui qui porte cette fonction dans le noyau benzénique. Le sens de rotation choisi sur le cycle est le sens trigonométrique direct. Le signe 'est attribué aux atomes de la 'colonne structurale' passant par le centre de la maille choisie. Les symboles I et II désignent respectivement des atomes ayant subi une translation $+c$ et $-c$.

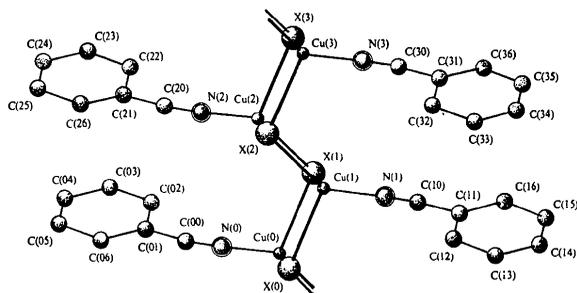


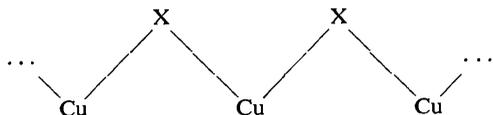
Fig. 3. Fragment de 'colonne structurale' montrant la double chaîne ... et la disposition de l'unité asymétrique $\text{CuX} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Les notations sont les mêmes que celles de la Fig. 2.

optimise la position des molécules de nitrile en rendant maximales les distances intermoléculaires les plus courtes, et fournit des solutions possibles par ordre décroissant de probabilité.

C'est à partir de la meilleure de celles-ci que nous avons affiné la structure, en libérant d'abord les seuls atomes lourds, puis la molécule organique. Initialement, un facteur de température global $B=1,5 \text{ \AA}^2$ a été introduit. L'affinement général précise d'abord les coordonnées seules, puis conjointement les coordonnées et les facteurs de température individuels isotropes. L'affinement a été poursuivi en introduisant la possibilité d'une anisotropie des β . Seul, le composé bromé a conduit dans ce cas à des résultats satisfaisants: dans le composé chloré, des anomalies dues sans doute au maillage de l'échantillon sont apparues.

Les coordonnées finales sont consignées dans le Tableau 1. Dans ces conditions, on obtient $R=0,085$ pour $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ et $0,072$ pour $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.*

Discussion. Les deux composés ont des structures très voisines: on voit, sur la Fig. 1, l'assemblage de $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. La projection selon a de la structure de $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ est représentée Fig. 2. La Fig. 1 met en évidence l'existence de 'colonnes structurales', formées d'une charpente minérale constituée de deux chaînes



associées entre elles de sorte que chaque atome de cuivre de l'une soit lié à un atome d'halogène de l'autre, et s'étendant indéfiniment selon a ; cette charpente porte le ligand organique: sur chaque atome de cuivre est greffée une molécule de benzonitrile, par l'intermédiaire d'une liaison cuivre-azote (Fig. 3).

Les distances interatomiques utiles et les angles de liaison sont présentés dans les Tableaux 2 et 3. On peut faire à ce propos les remarques suivantes:

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31632: 12 pp., 1 microfiche). 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. Longueurs, exprimées en Å, des liaisons et des principales distances interatomiques

Pour les notations des atomes, on se reportera à la Fig. 2. Dans le calcul des déviations standard, indiquées entre parenthèses, on a tenu compte de l'incertitude sur les paramètres de la maille.

(1) Liaisons interatomiques

		CuCl. C ₆ H ₅ CN	CuBr. C ₆ H ₅ CN
Cu-X	Cu(0)-X(0)		
	Cu(1)-X(1)	2,414 (4)	2,469 (4)
	Cu(2)-X(2)		
Cu-N	Cu(0)-N(0)	2,463 (4)	2,540 (4)
	Cu(1)-N(1)	2,350 (4)	2,454 (4)
	Cu(2)-N(2)		
N≡C	N(0)-C(00)		
	N(1)-C(10)	1,087 (12)	1,087 (11)
	N(2)-C(20)		
C-C	C(10)-C(11)	1,447 (14)	1,451 (14)
	C(11)-C(12)	1,397 (16)	1,400 (15)
	C(12)-C(13)	1,392 (17)	1,383 (16)
	C(13)-C(14)	1,385 (17)	1,385 (16)
	C(14)-C(15)	1,386 (16)	1,394 (16)
	C(15)-C(16)	1,397 (16)	1,380 (17)
	C(16)-C(11)	1,385 (16)	1,389 (16)

(2) Autres distances interatomiques (inférieures à 4 Å)

		CuCl. C ₆ H ₅ CN	CuBr. C ₆ H ₅ CN
Cu...Cu	Cu(0)...Cu(1)	3,182 (4)	3,147 (4)
	Cu(0)...Cu(2)	3,884 (5)	4,005 (5)
	Cu(1)...Cu(2)	3,087 (4)	3,107 (4)
X...X	X(0)...X(1)	3,695 (5)	3,899 (5)
	X(0)...X(2)	3,884 (5)	4,005 (5)
	X(1)...X(2)	3,628 (5)	3,819 (5)
X...N	X(0)...N(1)	3,478 (10)	3,555 (9)
	X(1)...N(1)	3,798 (11)	3,817 (10)
	X(2)...N(1)	3,802 (11)	3,829 (10)
N...C intramoléculaires	N(1)...C(11)	2,526 (9)	2,533 (8)
	N(1)...C(12)	3,385 (11)	3,407 (10)
	N(1)...C(16)	3,495 (14)	3,479 (12)
C...C intramoléculaires	C(10)...C(12)	2,451 (15)	2,457 (12)
	C(10)...C(13)	3,730 (19)	3,716 (17)
	C(10)...C(15)	3,746 (18)	3,726 (17)
	C(10)...C(16)	2,469 (15)	2,467 (14)
	C(11)...C(13)	2,414 (15)	2,397 (13)
	C(11)...C(14)	2,793 (18)	2,763 (15)
	C(11)...C(15)	2,411 (15)	2,392 (13)
	C(12)...C(14)	2,412 (14)	2,391 (12)
	C(12)...C(15)	2,775 (17)	2,775 (15)
	C(12)...C(16)	2,403 (15)	2,420 (12)
	C(13)...C(15)	2,393 (14)	2,408 (13)
	C(13)...C(16)	2,773 (17)	2,782 (16)
	C(14)...C(16)	2,414 (14)	2,404 (12)
N...C intermoléculaires	N(1)...C(05 ^b)	3,779 (21)	3,759 (18)
	N(1)...C(06 ^b)	3,876 (21)	3,917 (18)
	N(1)...C(03 ¹¹)	3,951 (23)	4,124 (20)
C...C intermoléculaires	C(10)...C(05 ^b)	3,992 (28)	3,996 (22)
	C(10)...C(06 ^b)	3,728 (26)	3,731 (21)
	C(16)...C(06 ^b)	3,693 (25)	3,686 (21)
X...C entre groupements voisins	X(0)...C(03 ¹¹)	3,543 (17)	3,589 (16)
	X(1)...C(04 ^b)	3,867 (20)	3,850 (18)
	X(1)...C(05 ^b)	3,626 (17)	3,646 (16)

Tableau 3. Angles, exprimés en degrés, des liaisons caractéristiques dans CuCl. C₆H₅CN et CuBr. C₆H₅CN

Les notations des atomes sont celles de la Fig. 2. Les déviations standard, indiquées entre parenthèses, ont été calculées en tenant compte de l'incertitude sur la valeur des paramètres de la maille.

			CuCl. C ₆ H ₅ CN	CuBr. C ₆ H ₅ CN
X(0)	Cu(1)	X(1)	98,7 (3)	102,2 (2)
X(1)	Cu(1)	X(2)	99,3 (3)	101,7 (2)
X(2)	Cu(1)	X(0)	107,6 (3)	106,6 (2)
X(0)	Cu(1)	N(1)	103,5 (5)	104,2 (3)
X(1)	Cu(1)	N(1)	120,7 (5)	119,4 (3)
X(2)	Cu(1)	N(1)	124,2 (5)	120,7 (3)
Cu(1)	N(1)	C(10)	175,5 (6)	172,3 (5)
N(1)	C(10)	C(11)	170,5 (8)	172,3 (6)
C(10)	C(11)	C(12)	119,1 (8)	119,1 (7)
C(10)	C(11)	C(16)	121,4 (8)	120,5 (7)
C(11)	C(12)	C(13)	119,9 (10)	119,7 (8)
C(12)	C(13)	C(14)	120,6 (11)	120,2 (9)
C(13)	C(14)	C(15)	119,5 (11)	120,2 (8)
C(14)	C(15)	C(16)	120,3 (9)	120,1 (8)
C(15)	C(16)	C(11)	120,2 (10)	119,5 (8)
C(16)	C(11)	C(12)	119,5 (9)	120,4 (7)

(a) La double chaîne minérale est très comparable à celles que nous avons observées en étudiant les composés CuX.CH₃CN (Massaux *et al.*, 1969, 1971). Elle comporte des 'maillons' (liaisons longitudinales) et des 'ponts' (liaisons transversales). Deux maillons consécutifs ont des longueurs inégales, du fait de la symétrie monoclinique. Toutes les liaisons CuX sont légèrement supérieures à celles rencontrées dans les halogénures purs (2,34 Å pour CuCl, 2,46 Å pour CuBr). Les angles de ces liaisons concourent à créer pour les atomes de cuivre un entourage tétraédrique complété par l'azote.

(b) La molécule organique présente un cycle benzénique plan (les écarts au plan moyen n'excèdent pas 0,004 Å). La déformation du cycle dans son plan est très faible, mais on peut déceler un petit tassement suivant C(13) C(15) dans le composé chloré, et un léger raccourcissement diamétral selon C(11) C(14) dans le composé bromé.

(c) Le radical nitrile subit, par rapport à la molécule libre, du nitrile, des modifications notables: il y a à la fois un raccourcissement sensible de la triple liaison C≡N, et un coudage d'environ 10° de la chaîne C(11)C(10)N(1).

(d) La liaison cuivre-azote (1,94-1,95 Å) est courte, si on la compare aux valeurs habituellement observées (moyenne: 1,97 Å). Ceci explique la stabilité relativement grande de ces composés, qui ne commencent à se décomposer (à l'abri de l'oxygène) que vers 170°C. C'est à cette liaison qu'est dû le raccourcissement remarqué de la triple liaison. Nous donnerons dans un prochain article (Massaux & Le Bihan, 1976) une analyse détaillée des variations de la longueur de cette liaison dans CuX.CH₃CN et CuX.C₆H₅CN. Un effet analogue a été signalé récemment dans NbCl₅.HCN (Chavant, Constant, Jeanin & Morancho, 1975).

(e) La compacité de ce type de structure paraît importante: Le calcul du coefficient de Kitaigorodsky

conduit à 0,75 environ. Cette compacité est due à l'existence, dans le plan (100) ou au voisinage de ce plan, de nombreuses liaisons de van der Waals se formant soit entre deux molécules de benzonitrile, soit entre un atome d'halogène et une molécule de benzonitrile.

Références

CHAVANT, C., CONSTANT, G., JEANNIN, Y. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1823–1827.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.

LE BIHAN, M.-T. & PERUCAUD, M. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 629–634.

MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M.-T. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 118–125.

MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M.-T. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2419–2424.

MASSAUX, M. & LE BIHAN, M.-T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, sous presse.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1589

Senepoxide

BY ARNAUD DUCRUIX, CLAUDINE PASCARD AND JUDITH POLONSKY

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif/Yvette, France

(Received 10 November 1975; accepted 6 January 1976)

Abstract. $C_{18}H_{18}O_7$, monoclinic, $P2_1$, $a=7.225$, $b=10.386$, $c=12.191$ Å, $\beta=106.7^\circ$. $R=4.5\%$. 1629 reflexions.

Introduction. A single crystal of senepoxide, grown from methanol, was mounted on a PW 1100 4-circle automatic diffractometer. We measured 1629 reflexions with Cu $K\alpha$ radiation, monochromated with a graphite crystal. The structure was solved by symbolic addition (Karle & Karle, 1966) and the phase function (Riche, 1973). The E map corresponding to the highest maximum of the phase function gave all the heavy atoms. Refinement was carried out by full-matrix

least squares using a modified version of *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). The thermal parameters of the non-hydrogen atoms were anisotropic. The hydrogen atoms were situated at theoretical positions (C–H: 1.0 Å; C–C–H: 109 or 120°), except those of the two methyl groups which were located on difference series maps; their thermal factors were kept isotropic and given the values of the carbon atoms to which they were bonded.

The scattering factors were those of Doyle & Turner (1968) for heavy atoms, and those of Stewart, Davidson & Simpson (1965) for hydrogen atoms.

The final R is 4.5%. Fractional coordinates and

Table 1. Atomic positional and thermal parameters ($\times 10^4$) of heavy atoms

The temperature factors are given by the expression: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B
C(1)	-1276 (5)	1937 (3)	6100 (3)	231 (7)	82 (3)	70 (2)	-10 (4)	52 (3)	-1 (2)	3.8
C(2)	564 (5)	1397 (3)	5959 (2)	220 (7)	82 (3)	68 (2)	-20 (4)	40 (3)	-7 (2)	3.8
C(3)	483 (5)	902 (3)	4767 (3)	255 (8)	83 (3)	71 (2)	-4 (4)	54 (4)	-5 (2)	4.0
C(4)	-1418 (6)	337 (4)	4134 (3)	296 (10)	122 (4)	73 (2)	-19 (6)	33 (4)	-21 (3)	5.0
C(5)	-3037 (6)	631 (4)	4377 (3)	275 (9)	133 (4)	82 (3)	-25 (6)	31 (4)	-15 (3)	5.3
C(6)	-3106 (5)	1547 (4)	5274 (3)	229 (8)	111 (4)	87 (3)	-11 (5)	41 (4)	2 (2)	4.6
C(7)	-1300 (5)	2315 (4)	7286 (3)	254 (8)	100 (3)	90 (3)	-21 (5)	67 (4)	-17 (3)	4.5
O(8)	408 (3)	3076 (2)	7747 (2)	242 (5)	104 (2)	69 (2)	-9 (3)	54 (2)	-17 (2)	4.2
C(9)	536 (5)	3667 (3)	8745 (2)	263 (8)	93 (3)	66 (2)	28 (5)	58 (4)	3 (2)	4.1
O(9)	-614 (4)	3503 (3)	9273 (2)	333 (7)	158 (3)	92 (2)	-41 (4)	103 (3)	-21 (2)	5.7
C(10)	2219 (5)	4529 (3)	9086 (2)	240 (8)	89 (3)	58 (2)	14 (4)	41 (3)	4 (2)	3.8
C(11)	3807 (5)	4392 (3)	8656 (3)	249 (8)	96 (3)	67 (2)	22 (5)	42 (3)	-4 (2)	4.2
C(12)	5351 (5)	5225 (4)	8978 (3)	218 (8)	156 (5)	87 (3)	-3 (6)	43 (4)	13 (3)	5.2
C(13)	5282 (6)	6229 (4)	9723 (4)	270 (10)	116 (4)	113 (4)	-23 (5)	38 (5)	-9 (3)	5.5
C(14)	3715 (7)	6370 (4)	10153 (4)	357 (12)	123 (4)	111 (4)	-14 (7)	61 (5)	-40 (3)	6.1
C(15)	2189 (6)	5521 (4)	9831 (3)	288 (9)	124 (4)	89 (3)	-4 (6)	63 (4)	-27 (3)	5.1
O(16)	-2236 (4)	2807 (2)	5198 (2)	282 (6)	93 (2)	96 (2)	14 (4)	50 (3)	8 (2)	4.9
O(17)	1012 (3)	322 (2)	6744 (2)	204 (5)	99 (2)	76 (2)	2 (3)	33 (2)	7 (2)	4.1
C(18)	2902 (6)	37 (4)	7178 (3)	251 (9)	152 (5)	76 (3)	33 (6)	35 (4)	3 (3)	5.2
O(18)	4150 (4)	615 (4)	6949 (3)	221 (6)	246 (5)	126 (3)	-6 (6)	50 (3)	43 (3)	7.2
C(19)	3111 (7)	-1135 (5)	7929 (4)	351 (12)	178 (6)	97 (3)	67 (8)	32 (5)	25 (4)	6.7
O(20)	947 (4)	1999 (2)	4155 (2)	337 (7)	98 (2)	85 (2)	6 (4)	94 (3)	0 (2)	4.8
C(21)	1688 (6)	1750 (4)	3285 (3)	259 (9)	136 (5)	89 (3)	11 (5)	74 (4)	0 (3)	5.0
O(21)	1937 (5)	677 (3)	2994 (3)	388 (9)	151 (4)	126 (3)	-11 (5)	133 (4)	-29 (3)	6.5
C(22)	2239 (9)	2982 (6)	2799 (5)	510 (18)	176 (6)	158 (5)	15 (10)	182 (8)	35 (5)	8.0