

Structure Cristalline de l'Ethanedisulfonate-1,2 de Cuivre Tétrahydraté: Cu[SO₃(CH₂)₂SO₃].4H₂O

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 24 mars 1977, accepté le 19 avril 1977)

Crystals of copper(II) 1,2-ethanedisulphonate tetrahydrate are triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 5.974$ (1), $b = 8.657$ (1), $c = 10.760$ (1) Å, $\alpha = 95.07$ (1), $\beta = 88.30$ (1), $\gamma = 109.65$ (1)° and $Z = 2$. Mo $K\alpha$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.035 for the 2939 reflexions actually measured. The two ethanedisulphonato groups are each centrosymmetric around the $\bar{1}$ centres $1(e)$ and $1(f)$, located on the C–C bonds. The two Cu atoms are situated on $\bar{1}$ centres $1(a)$ and $1(g)$. Each is surrounded by a symmetrical octahedron comprising four aqueous O atoms in a nearly square configuration [1.952 (2) \leq Cu–O \leq 1.987 (2) Å] and two sulphonato O atoms in axial positions [2.334 (2) \leq Cu–O \leq 2.353 (2) Å]. All the water molecules are coordinated to the Cu atoms, and only one O atom of each $-\text{SO}_3$ group contributes to an axial coordination bond. The structure shows chains of Cu atoms bridged by the ethanedisulphonato groups. All the H atoms of the water molecules are involved in hydrogen bonds (average 2.75 Å).

Introduction

L'examen de la structure des complexes des acides alcane α,ω -disulfoniques HO₃S(CH₂)_{*n*}SO₃H avec le cuivre(II) devrait permettre d'établir une éventuelle corrélation entre certains caractères structuraux et l'allongement de la chaîne aliphatique. L'éthanedisulfonate de cuivre tétrahydraté est le deuxième composé de la série ($n = 2$). La structure du butanedisulfonate-1,4, qui est aussi tétrahydraté, sera publiée prochainement. La détermination des structures des méthane-, propane- et pentanedisulfonates est envisagée mais l'obtention de monocristaux de ces composés s'avère délicate.

Résultats expérimentaux

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1976). La symétrie est triclinique, le groupe $P\bar{1}$ s'est imposé en cours de détermination de la structure. Les paramètres habituels ont pour valeur: $a = 5,974$ (1), $b = 8,657$ (1), $c = 10,760$ (1) Å, $\alpha = 95,07$ (1), $\beta = 88,30$ (1), $\gamma = 109,65$ (1)°, $V = 522,1$ Å³; $M_r = 323,8$, $D_m = 2,08$, $D_c = 2,06$ g cm⁻³, $Z = 2$; $F(000) = 330$, $\mu = 26,4$ cm⁻¹ pour $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$.

Les intensités de 4044 réflexions indépendantes, dont 2939 répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre

de Diffraction de l'Université Claude Bernard) à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,15 × 0,17 × 0,20 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées; l'absorption a été négligée.

Détermination de la structure

La maille contient deux formules Cu(SO₃CH₂CH₂SO₃).4H₂O. L'interprétation de la fonction de Patterson suggère de placer un atome de cuivre exactement en (0,0,0) et l'autre en (0,½,½), coordonnées des positions spéciales $1(a)$ et $1(g)$ du groupe $P\bar{1}$. Nous avons donc supposé que le groupe pouvait être $P\bar{1}$. Ce choix a été confirmé par la détermination de la structure. Dans ces conditions le reste du motif asymétrique est constitué par quatre molécules d'eau et une formule (CH₂SO₃)₂.

La méthode de l'atome lourd révèle en une synthèse Fourier les positions des deux atomes de soufre du motif asymétrique. Une nouvelle synthèse Fourier permet de localiser tous les autres atomes sauf ceux d'hydrogène. On note que le motif asymétrique est constitué, en exceptant les atomes de cuivre, par deux paires de molécules d'eau coordonnées à ceux-ci (une paire par atome) et par deux motifs CH₂–SO₃ n'appartenant pas à un même groupement éthanedisulfonate.

L'affinement en isotropie conduit en huit itérations à un facteur $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ égal à 0,07. L'affinement en anisotropie en quatre itérations a

Tableau 1. *Coordonnées relatives et déviations standard des atomes de cuivre, soufre, oxygène et carbone*

	x	y	z
Cu(1)	0	0	0
S(1)	0,49763 (7)	0,33628 (5)	0,14219 (4)
O(1)	0,3715 (3)	0,1861 (2)	0,0677 (2)
O(2)	0,7545 (2)	0,3666 (2)	0,1435 (1)
O(3)	0,4070 (3)	0,3466 (2)	0,2688 (1)
C(1)	0,4568 (4)	0,5003 (3)	0,0672 (2)
Cu(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
S(1)	-0,26760 (8)	0,15049 (6)	0,64730 (5)
O(4)	-0,2811 (3)	0,3051 (2)	0,6117 (2)
O(5)	-0,0210 (3)	0,1543 (2)	0,6619 (2)
O(6)	-0,4089 (3)	0,0941 (3)	0,7574 (2)
C(2)	-0,3791 (4)	0,0009 (3)	0,5200 (2)
O(7)	-0,1105 (3)	0,1784 (2)	-0,0387 (2)
O(8)	-0,1202 (3)	0,0122 (2)	0,1718 (2)
O(9)	0,2599 (3)	0,4309 (2)	0,5606 (2)
O(10)	0,0314 (3)	0,6648 (2)	0,6413 (1)

Tableau 2. *Coordonnées des atomes d'hydrogène et facteur d'agitation thermique isotrope attribué (facteur équivalent de l'atome porteur)*

	x	y	z	B (Å ²)
H(1)	0,282 (6)	0,486 (4)	0,073 (3)	0,8
H(2)	0,542 (6)	0,602 (4)	0,125 (3)	0,8
H(3)	-0,264 (7)	0,026 (5)	0,449 (4)	2,4
H(4)	-0,391 (8)	-0,115 (5)	0,560 (4)	2,4
H(5)	-0,139 (6)	0,220 (4)	0,021 (3)	1,3
H(6)	-0,204 (7)	0,153 (5)	-0,087 (4)	1,3
H(7)	-0,218 (7)	-0,031 (5)	0,173 (4)	1,1
H(8)	-0,056 (6)	-0,021 (4)	0,227 (4)	1,1
H(9)	0,370 (7)	0,492 (5)	0,599 (4)	1,5
H(10)	0,183 (7)	0,331 (5)	0,589 (4)	1,5
H(11)	-0,083 (7)	0,659 (5)	0,664 (4)	1,7
H(12)	0,104 (8)	0,669 (5)	0,702 (4)	1,7

permis d'obtenir un R de 0,04. La pondération était du type $w = (\Delta F)^{-2}$, calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $\Delta F = |F_o| - |F_c|$ en fonction de la moyenne $|F_o|$, calculées pour divers intervalles. Les positions des 12 atomes d'hydrogène ont été déterminées sans ambiguïté par les 12 pics les plus hauts de la série-différence consécutive. Les coordonnées de ces atomes ont été alors affinées en trois itérations tout en poursuivant l'affinement anisotropique pour les autres atomes. Pour les 2939 mesures d'intensité concernées, le facteur R final a pour valeur 0,035 et R pondéré $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ vaut 0,041. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale seules effectuées ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les coordonnées atomiques et, pour H, les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.*

Description de la structure

Les atomes de cuivre Cu(1) et Cu(2), comptant chacun pour moitié dans le motif asymétrique, occupent les centres de symétrie 1(a) et 1(g) du groupe. Chacun est au centre d'un octaèdre classique constitué de quatre molécules d'eau formant une base presque carrée et de deux atomes d'oxygène sulfonique en position axiale (Fig. 1, Tableaux 3 et 4).

La maille renferme deux groupements éthane-disulfonato distincts I et II. Chaque groupement

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32670: 20 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.

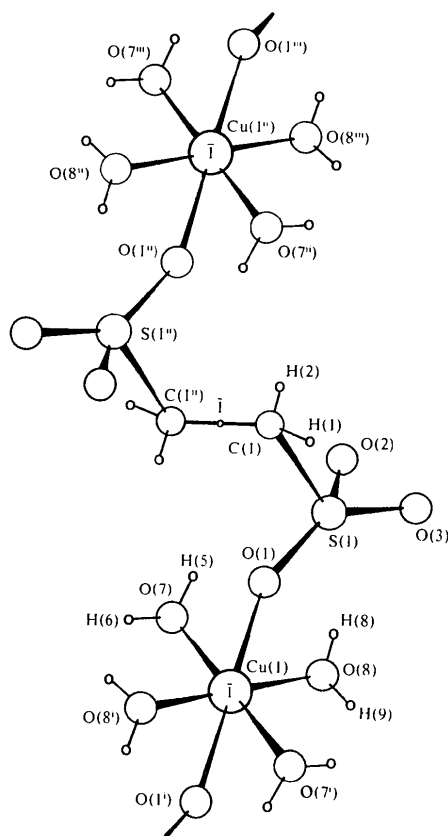


Fig. 1. Enchaînement par pont éthanedisulfonato des atomes du type Cu(1) et entourages octaédriques de ces atomes. L'enchaînement des atomes de cuivre du type Cu(2) et leurs entourages sont analogues.

Tableau 3. Principales distances de liaisons (Å)

Chaînon I		Chaînon II	
Cu(1)—O(1)	2,353 (2)	Cu(2)—O(4)	2,334 (2)
Cu(1)—O(7)	1,952 (2)	Cu(2)—O(9)	1,987 (2)
Cu(1)—O(8)	1,970 (2)	Cu(2)—O(10)	1,959 (2)
S(1)—O(1)	1,446 (2)	S(2)—O(4)	1,453 (2)
S(1)—O(2)	1,468 (2)	S(2)—O(5)	1,475 (2)
S(1)—O(3)	1,458 (2)	S(2)—O(6)	1,456 (2)
S(1)—C(1)	1,782 (2)	S(2)—C(2)	1,777 (2)
C(1)—C(1 ⁱⁱ)	1,522 (4)	C(2)—C(2 ^{iv})	1,515 (5)
C(1)—H(1)	1,01 (4)	C(2)—H(3)	1,00 (4)
C(1)—H(2)	1,02 (3)	C(2)—H(4)	1,10 (4)

Code de symétrie

(i)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(vi)	$x, y, z - 1$
(ii)	$1 - x, 1 - y, \bar{z}$	(vii)	$\bar{x}, \bar{y}, 1 - z$
(iii)	$1 + x, 1 + y, z$	(viii)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
(iv)	$\bar{x} - 1, \bar{y}, 1 - z$	(ix)	$\bar{x}, 1 - y, 1 - z$
(v)	$x - 1, y, z$		

possède un centre de symétrie sur la liaison C—C, respectivement 1(e) et 1(f'), et coordine un seul type d'atomes de cuivre, respectivement Cu(1) et Cu(2). Cette liaison de coordination est axiale et concerne un seul des atomes d'oxygène sulfonique. Le cristal apparaît ainsi comme constitué de deux chaînes

semblables mais indépendantes: l'une formée par les atomes de cuivre du type Cu(1) pontés par les groupements éthanedisulfonato I et l'autre par les atomes du type Cu(2) pontés par les groupements II. Les distances et angles de liaison rencontrés dans chaque chaînon sont groupés dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 4. Principaux angles de liaisons (°)

Chaînon I		Chaînon II	
O(1)—Cu(1)—O(7)	91,96 (7)	O(4)—Cu(2)—O(9)	91,07 (6)
O(1)—Cu(1)—O(8)	89,13 (6)	O(4)—Cu(2)—O(10)	89,71 (6)
O(7)—Cu(1)—O(8)	90,19 (7)	O(9)—Cu(2)—O(10)	93,04 (7)
Cu(1)—O(1)—S(1)	146,67 (10)	Cu(2)—O(4)—S(2)	127,35 (9)
O(1)—S(1)—O(2)	111,80 (9)	O(4)—S(2)—O(5)	112,85 (10)
O(1)—S(1)—O(3)	114,31 (10)	O(4)—S(2)—O(6)	112,87 (11)
O(1)—S(1)—C(1)	106,48 (11)	O(4)—S(2)—C(2)	107,16 (10)
O(2)—S(1)—O(3)	110,72 (9)	O(5)—S(2)—O(6)	111,04 (10)
O(2)—S(1)—C(1)	106,54 (10)	O(5)—S(2)—C(2)	103,94 (10)
O(3)—S(1)—C(1)	106,44 (10)	O(6)—S(2)—C(2)	108,42 (11)
S(1)—C(1)—C(1 ⁱⁱ)	110,85 (18)	S(2)—C(2)—C(2 ^{iv})	110,80 (20)
S(1)—C(1)—H(1)	107 (2)	S(2)—C(2)—H(3)	109 (2)
S(1)—C(1)—H(2)	103 (2)	S(2)—C(2)—H(4)	103 (2)
H(1)—C(1)—H(2)	106 (3)	H(3)—C(2)—H(4)	112 (3)
H(1)—C(1)—C(1 ⁱⁱ)	112 (2)	H(3)—C(2)—C(2 ^{iv})	110 (3)
H(2)—C(1)—C(1 ⁱⁱ)	116 (2)	H(4)—C(2)—C(2 ^{iv})	111 (3)
H(5)—O(7)—H(6)	116 (4)	H(9)—O(9)—H(10)	118 (4)
H(7)—O(8)—H(8)	103 (4)	H(11)—O(10)—H(12)	104 (4)

Tous les atomes d'hydrogène aqueux participent à des liaisons hydrogène (Tableau 5). Hormis les liaisons O(7)—O(2^v) et O(9)—O(5), les liaisons hydrogène relient entre elles les deux chaînes.

D'autre part, il n'y a pas de liaison hydrogène mettant en jeu les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone, les contacts possibles suivant ce mode étant supérieurs à 3,5 Å.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 3.

Discussion

Une comparaison entre la présente structure et celle du tétraqua bis(méthanedisulfonato) cuivre(II) [Cu(CH₃SO₃)₂(H₂O)₄] (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977) montre un entourage octaédrique du métal identique dans les deux cas, avec des distances de liaisons de coordination peu différentes. Les anions (CH₃SO₃)⁻ et [SO₃(CH₂)₂SO₃]²⁻ jouent le rôle réduit de mono-

Tableau 5. Liaisons hydrogène

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13}	$\angle 123$
O(7)—H(5)...	O(2 ^v)		0,75 (4) Å	1,99 (4) Å	2,716 (4) Å	163 (4)°
O(7)—H(6)...	O(6 ^{vi})		0,74 (4)	2,03 (5)	2,757 (3)	169 (4)
O(8)—H(7)...	O(6 ^{iv})		0,58 (4)	2,23 (4)	2,757 (2)	152 (5)
O(8)—H(8)...	O(5 ^{vii})		0,84 (4)	1,89 (4)	2,711 (3)	163 (3)
O(9)—H(9)...	O(3 ^{viii})		0,79 (4)	2,07 (4)	2,839 (2)	166 (4)
O(9)—H(10)...	O(5)		0,90 (4)	1,83 (4)	2,719 (2)	166 (4)
O(10)—H(11)...	O(3 ^{ix})		0,71 (4)	2,03 (4)	2,738 (2)	178 (4)
O(10)—H(12)...	O(2 ^{viii})		0,78 (4)	1,98 (5)	2,755 (2)	169 (4)

coordonat car toutes les molécules d'eau concourent à l'entourage du cation. De plus, dans les deux cas les molécules d'eau sont toutes liées par liaisons hydrogène aux atomes d'oxygène sulfonique ne participant pas à la coordination du métal. Mais à l'inverse de ce que l'on observe dans $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ il n'y a pas dans le cristal de molécule individuelle $[\text{Cu}(\text{SO}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3)]_n(\text{H}_2\text{O})_4$.

Dans la série des acides α,ω -dicarboxyliques, l'acide succinique, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, est l'homologue de l'acide éthanedisulfonique-1,2. Il forme avec le cuivre(II) un composé de formule $\text{Cu}[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (O'Connor & Maslen, 1966). Le taux d'hydratation est moitié de celui du présent composé et les structures sont totalement différentes. En effet dans le succinate l'atome de cuivre est entouré d'un octaèdre dont la base est formée par quatre atomes d'oxygène carboxylique appartenant à quatre groupements succinato différents [$\text{Cu}-\text{O} = 1,975(3) \text{ \AA}$], une molécule d'eau [$\text{Cu}-\text{O} = 2,102(7) \text{ \AA}$] et un autre atome de

cuivre [$\text{Cu}-\text{Cu} = 2,610(1) \text{ \AA}$] se trouvant en position axiale. Des mesures magnétiques ont montré l'existence d'un couplage entre les deux atomes métalliques (Asai, Kishita & Kubo, 1959). Le seul point commun entre ces deux structures est l'existence de chaînes formées par les groupements acides reliant les atomes de cuivre.

Références

- ASAI, O., KISHITA, M. & KUBO, M. (1959). *Inorg. Chem.* **63**, 96–99.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 366–367.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1845–1848.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 824–835.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3345–3349

The Crystal Structure of $\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$

BY K. OKADA, F. MARUMO AND S. IWAI

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(Received 4 March 1977; accepted 6 April 1977)

The crystal structure of $\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$ has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data and refined to an R value of 0.078 for 2259 observed reflexions. $\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$ crystallizes in the tetragonal space group $I4_1$, with $a = 15.966(2)$, $c = 10.099(1) \text{ \AA}$, $Z = 1$, and $D_x = 6.11 \text{ g cm}^{-3}$. The structure is built up of distorted WO_6 octahedra and RbO_n ($n = 12, 14, 15, 16$ and 18) coordination polyhedra. Four WO_6 octahedra are linked to form a W_4O_{18} group by sharing corners with each other. These groups are further linked by sharing corners to form a three-dimensional framework of the $[(\text{W}_{32}\text{O}_{107})^{22-}]_{\infty}$ anion. One eighth of the O(5) sites are assumed to be vacant to satisfy the stoichiometry. The W–O bond lengths range from 1.66(5) to 2.25(3) \AA , with a mean value of 1.93 \AA . Rb(1) and Rb(5) are located in the tunnels of the framework running along the c axis, and the remaining Rb atoms are at the open spaces in the walls of the tunnels, each being surrounded by two or six W_4O_{18} groups. The Rb–O bond lengths range from 2.94(3) to 3.73(3) \AA . The mean values are 3.43 for Rb(1)–O, 3.55 for Rb(2)–O, 3.38 for Rb(3)–O, 3.31 for Rb(4)–O and 3.47 \AA for Rb(5)–O.

Introduction

The study of the structures of alkali-metal isopolytungstates has seen considerable progress in the last few years. It was found in previous work that the isopolytungstate anions in these substances exist in the form of isolated WO_4 groups, infinite chains, layers or frameworks built up of WO_4 tetrahedra and/or WO_6 octahedra. The crystal structures of $A_2\text{WO}_4$ (A : alkali-

metal atom) are always isostructural with those of $A_2\text{MoO}_4$. However, it was revealed that alkali-metal isopolytungstates showed a tendency to adopt structures different from those of the corresponding isopolymolybdates when the molar ratio of WO_3 became larger. For example, the $[(\text{W}_3\text{O}_{10})^{2-}]_{\infty}$ anion in $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ (Okada, Morikawa, Marumo & Iwai, 1976) has a framework structure built up of WO_6 octahedra sharing edges and corners, whereas the $[(\text{Mo}_3\text{O}_{10})^{2-}]_{\infty}$