

Structure Cristalline du Butanedisulfonate-1,4 de Cuivre Tétrahydraté: Cu[SO₃(CH₂)₄SO₃].4H₂O

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

*Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 1 juin 1977)

Crystals of copper(II) 1,4-butanedisulphonate tetrahydrate are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 6.2125$ (8), $b = 9.081$ (2), $c = 11.324$ (3) Å, $\beta = 108.65$ (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 0.023 for the 1597 actually measured reflexions. Each butanedisulphonato group is centrosymmetrical around one of the $\bar{1}$ centres $2(c)$ located on the bond between the C atoms 2 and 3. The Cu atoms are situated on $\bar{1}$ centres $2(a)$ and are both surrounded by symmetrical octahedra consisting of four water O atoms in nearly square configuration [Cu–O = 1.950 (1) and 1.947 (1) Å] and two sulphonic O atoms in axial positions [Cu–O = 2.361 (1) Å]. All the water molecules and only one O atom of each SO₃ contribute to Cu coordination. The structure shows rows of Cu atoms in the [010] direction bridged by butanedisulphonato groups. The so-formed zigzag chains are linked by hydrogen bonds involving all the H atoms of the water molecules (mean 2.71 Å).

Introduction

Prolongeant l'étude structurale des complexes du cuivre(II) avec quelques acides alcane α,ω -disulfoniques la détermination de la structure du butanedisulfonate-1,4 de cuivre tétrahydraté fait suite à celle de l'éthanedisulfonate-1,2 de cuivre tétrahydraté récemment décrite (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a).

Résultats expérimentaux

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977b). Les clichés obtenus au moyen de chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie monoclinique, et l'extinction des ordres $h0l$ pour $l = 2n + 1$ et $0k0$ pour $k = 2n + 1$ détermine l'appartenance au groupe $P2_1/c$. Les paramètres habituels ont pour valeur: $a = 6,2125$ (8); $b = 9,081$ (2); $c = 11,324$ (3) Å; $\beta = 108,65$ (1)°; $V = 605,3$ Å³; $M_r = 351,8$; $D_m = 1,93$; $D_c = 1,93$ g cm⁻³; $Z = 2$; $F(000) = 362$; $\mu = 22,5$ cm⁻¹ pour $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$.

Les intensités de 3125 réflexions indépendantes, dont 1597 répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur diffractomètre Nonius CAD-4 (Centre de Diffraction de l'Université Claude Bernard) à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,15 × 0,20 × 0,25 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée.

Détermination de la structure

La fonction de Patterson permet de localiser les atomes de cuivre sur les centres de symétrie $2(a)$, et l'atome de soufre du motif asymétrique. Les positions de tous les autres atomes, sauf ceux d'hydrogène, ont été révélées en trois synthèses Fourier. Le facteur $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ vaut 0,20, les atomes étant munis d'un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 2 Å².

L'affinement en isotropie conduit en quatre itérations à une R de 0,10. L'affinement en anisotropie en quatre itérations a abaissé sa valeur à 0,03. La pondération utilisée 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 huit atomes d'hydrogène ont été déterminées sans ambiguïté par les

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et déviations standard des atomes de cuivre, soufre, oxygène et carbone

	x	y	z
Cu	0	0	0
S	3904,2 (6)	2715,8 (5)	1954,1 (4)
O(1)	2437 (2)	1442 (2)	1612 (1)
O(2)	3817 (2)	3380 (2)	3112 (1)
O(3)	6258 (2)	2402 (2)	2028 (1)
C(1)	2902 (3)	4061 (2)	780 (2)
C(2)	446 (3)	4520 (2)	576 (2)
O(4)	2749 (2)	-879 (2)	-170 (1)
O(5)	4 (2)	1459 (2)	-1259 (1)

Tableau 2. Coordonnées ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène et facteur d'agitation thermique attribué (facteur équivalent de l'atome porteur)

	x	y	z	B (\AA^2)
H(1)	388 (5)	483 (3)	103 (3)	1,7
H(2)	306 (5)	363 (3)	4 (3)	1,7
H(3)	-57 (5)	368 (3)	54 (3)	1,5
H(4)	34 (5)	509 (3)	128 (3)	1,5
H(5)	388 (5)	-106 (3)	47 (3)	1,4
H(6)	300 (5)	-136 (3)	-73 (3)	1,4
H(7)	-117 (5)	173 (3)	-178 (3)	1,0
H(8)	90 (5)	148 (3)	-148 (3)	1,0

huit pics les plus élevés de la série-différence consecutive. Les atomes d'hydrogène étant placés, l'affinement en anisotropie a été poursuivi pendant deux itérations, puis en affinant en plus les coordonnées des atomes d'hydrogène en deux autres itérations. Pour les 1597 mesures d'intensité retenues, le facteur R final a pour valeur 0,023 et le facteur R pondéré $|\sum W(|F_o| - |F_c|)|^2 / \sum W|F_o|^2$ vaut 0,031. 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 sont données dans les Tableaux 1 et 2.*

Description de la structure

L'atome de cuivre occupe le centre de symétrie d'un octaèdre constitué de quatre molécules d'eau formant une base carrée: $\text{Cu}-\text{O}(4) = 1,950 (1)$ et $\text{Cu}-\text{O}(5) = 1,947 (1) \text{\AA}$, et de deux atomes d'oxygène sulfonique en position axiale: $\text{Cu}-\text{O}(1) = 2,361 (1) \text{\AA}$ (Fig. 1).

Le groupement butanedisulfonato possède un centre de symétrie situé entre les atomes de carbone 2 et 3, notés C(2) et C(2ⁱⁱ) sur la Fig. 1. Pour les deux groupements contenus dans la maille, ces centres sont définis par les positions 2(c) du groupe spatial.

A chaque extrémité d'un groupement butanedisulfonato un seul atome d'oxygène sulfonique, du type O(1), participe à la coordination du métal. Les atomes de cuivre coordonnés par un même groupement sont distants du paramètre b parallèlement à $[010]$ (Fig. 1). Ainsi le cristal apparaît comme un ensemble de chaînes en zigzag se développant de part et d'autre de directions parallèles à $[010]$ et dont les maillons sont alternativement constitués par les atomes de cuivre et leur entourage carré plan et par les groupements butanedisulfonato. Les distances et angles de liaison calculés sont groupés dans les Tableaux 3 et 4.

* 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 32814: 16 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.

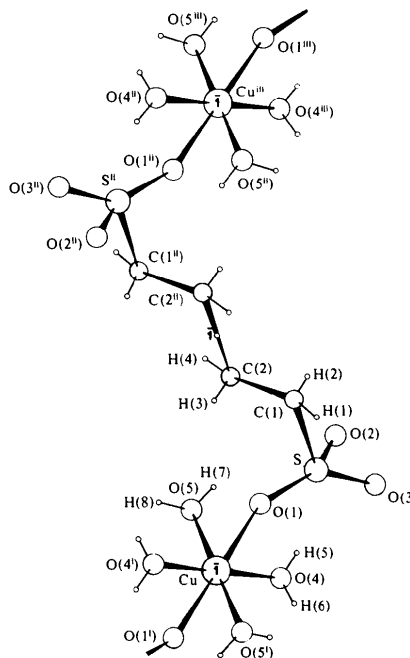


Fig. 1. Enchaînement par pont butanedisulfonato des atomes de cuivre et entourages octaédriques de ces atomes.

Tableau 3. Principales distances de liaison (\AA)

$\text{Cu}-\text{O}(1)$	2,361 (1)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1,526 (3)
$\text{Cu}-\text{O}(4)$	1,950 (1)	$\text{C}(2)-\text{C}(2^{\text{ii}})$	1,519 (4)
$\text{Cu}-\text{O}(5)$	1,947 (1)	$\text{C}(1)-\text{H}(1)$	0,90 (3)
$\text{S}-\text{O}(1)$	1,447 (1)	$\text{C}(1)-\text{H}(2)$	0,96 (4)
$\text{S}-\text{O}(2)$	1,460 (2)	$\text{C}(2)-\text{H}(3)$	0,99 (3)
$\text{S}-\text{O}(3)$	1,466 (1)	$\text{C}(2)-\text{H}(4)$	0,97 (3)
$\text{S}-\text{C}(1)$	1,766 (2)		

Tableau 4. Principaux angles de liaison ($^\circ$)

$\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{O}(4)$	86,44 (6)	$\text{S}-\text{C}(1)-\text{H}(1)$	104 (2)
$\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{O}(5)$	92,17 (5)	$\text{S}-\text{C}(1)-\text{H}(2)$	105 (2)
$\text{O}(4)-\text{Cu}-\text{O}(5)$	90,02 (6)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{H}(1)$	112 (2)
$\text{Cu}-\text{O}(1)-\text{S}$	147,6 (1)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{H}(2)$	111 (2)
$\text{O}(1)-\text{S}-\text{O}(2)$	111,7 (1)	$\text{H}(2)-\text{C}(1)-\text{H}(2)$	110 (3)
$\text{O}(1)-\text{S}-\text{O}(3)$	113,0 (1)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{H}(3)$	113 (2)
$\text{O}(1)-\text{S}-\text{C}(1)$	108,1 (1)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{H}(4)$	111 (2)
$\text{O}(2)-\text{S}-\text{O}(3)$	110,6 (1)	$\text{C}(2^{\text{ii}})-\text{C}(2)-\text{H}(3)$	111 (2)
$\text{O}(2)-\text{S}-\text{C}(1)$	106,6 (1)	$\text{C}(2^{\text{ii}})-\text{C}(2)-\text{H}(4)$	107 (2)
$\text{O}(3)-\text{S}-\text{C}(1)$	106,4 (1)	$\text{H}(3)-\text{C}(2)-\text{H}(4)$	104 (3)
$\text{S}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	113,4 (1)	$\text{H}(5)-\text{O}(4)-\text{H}(6)$	104 (3)
$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(2^{\text{ii}})$	111,0 (2)	$\text{H}(7)-\text{O}(5)-\text{H}(8)$	112 (3)

Tous les atomes d'hydrogène aqueux participent à des liaisons hydrogène qui relient les chaînes entre elles. Les atomes d'oxygène sulfonique coordonnés ne sont jamais impliqués dans ces liaisons, alors que les deux autres atomes d'oxygène sulfonique, du type O(2) et O(3), sont chacun concernés par deux de ces liaisons

Tableau 5. *Liaisons hydrogène*

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13} (Å)	$\angle 123$ (°)
O(4)–H(5)...	O(2 ^{iv})		0,85 (3)	1,85 (3)	2,693 (2)	174 (3)
O(4)–H(6)...	O(3 ^v)		0,83 (3)	1,92 (3)	2,748 (2)	177 (3)
O(5)–H(7)...	O(3 ^{vi})		0,82 (3)	1,90 (3)	2,713 (2)	173 (3)
O(5)–H(8)...	O(2 ^{vii})		0,68 (3)	2,01 (3)	2,687 (2)	172 (3)

(Tableau 5). Il n'y a pas de liaison hydrogène mettant en jeu les atomes d'hydrogène de la chaîne aliphatique, les contacts possibles suivant ce mode étant supérieurs à 3,5 Å.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 6.

Discussion

Cette structure est tout à fait comparable à celle de l'éthanedisulfonate-1,2 de cuivre tétrahydraté (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a). Dans ces deux

Tableau 6. *Code de symétrie*

(i)	\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}	(v)	$1-x$, \bar{y} , \bar{z}
(ii)	\bar{x} , $1-y$, \bar{z}	(vi)	$x-1$, $\frac{1}{2}-y$, $z-\frac{1}{2}$
(iii)	x , $1+y$, z	(vii)	x , $\frac{1}{2}-y$, $z-\frac{1}{2}$
(iv)	$1-x$, $y-\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-z$		

structures les atomes de cuivre présentent le même entourage octaédrique et les coordinats établissent des ponts entre les atomes de métal. Les cristaux sont formés par des chaînes infinies assemblées par des liaisons hydrogène dues aux molécules d'eau.

Références

- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 3342–3345.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977b). *J. Appl. Cryst.* A paraître.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1977). B33, 3761–3767

The Crystal Structure of Chlorobis(triphenylphosphine)tris(4-tolyl isocyanide)iron(II) Tetrachloroferrate(III)

BY GIANCARLO PELIZZI*

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Parma, Italy

GABRIELE ALBERTIN, EMILIO BORDIGNON AND ANGELO A. ORIO

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Venezia, Venezia, Italy

AND SANDRO CALOGERO

Laboratorio di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi del CNR, Padova, Italy

(Received 21 March 1977; accepted 27 April 1977)

Crystals of the title compound are triclinic ($P\bar{1}$) with unit-cell dimensions: $a = 12.85$ (1), $b = 19.44$ (2), $c = 12.45$ (1) Å, $\alpha = 92.6$ (1), $\beta = 107.8$ (1), $\gamma = 104.1$ (1)°, $Z = 2$. The structure has been determined from diffractometer data by direct methods and refined by least-squares calculations to $R = 4.2\%$ for 7530 independent reflexions. The structure consists of octahedral $[\text{FeCl}(4\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ cations and tetrahedral FeCl_4^- anions, held together by weak van der Waals interactions. In the cations the Fe–P bond lengths are unusually long because of the strong π -acceptor effect of the tolyl isocyanide groups.

Introduction

It has recently been found (Albertin, Bordignon, Orio & Troilo, 1975) that in the hexacoordinate Fe^{II} complexes of the type $[\text{FeCl}(\text{CNR})_n L_{5-n}]^+$ [where $n =$

2 or 3 and $L = \text{PPh}(\text{OEt})_2$ or PPh_3] the number of isocyanide ligands depends on the nature of the P-containing moiety. This has been rationalized in terms of different π -bond back donation from the metal to the phosphonite or phosphine ligand. In $\{\text{FeCl}(4\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC})_2[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_3\}\text{ClO}_4$ (hereinafter compound I), whose crystal structure has recently been

* To whom correspondence should be addressed.