

Structure du Bis(η^5 -cyclopentadiényl)(*O,O*-diéthylthiophosphato-S)(disulfuro)-niobium(V)

PAR RENÉ MERCIER ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET BERNARD VIARD

Laboratoire de Chimie Générale 1er Cycle, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 2 avril 1980, accepté le 3 décembre 1980)

Abstract. $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{PS}_2)(\text{S}_2)]$, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NbO}_2\text{PS}_4$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.564$ (3), $b = 17.409$ (6), $c = 7.506$ (2) Å, $\beta = 103.62$ (2)°, $V = 1850$ Å³, $Z = 4$. Final $R = 0.040$ for 1160 independent data. Each molecule is built from two C_5H_5 rings (dihedral angle = 52.5°) in a staggered configuration; three Nb–S bonds lie in the bisecting plane, two of them [Nb–S(1) = 2.529 (4), Nb–S(2) = 2.457 (4) Å] being relative to a side-on S_2 ligand [S–S = 2.026 (6) Å]; the third bond [Nb–S(3) = 2.602 (4) Å] corresponds to a unidentate dithiophosphate ligand [S(3)–P = 2.036 (6) Å] with a double-bonded S atom [S(4)–P = 1.935 (7) Å].

Introduction. Cette étude structurale résulte de recherches entreprises sur la synthèse de complexes de Nb^{IV} et Nb^{V} comportant des ligands soufrés et particulièrement des groupes S_2 . L'ion disulfure S_2^{2-} est

habituellement chelaté sur le métal ($M \begin{smallmatrix} \text{S} \\ < | \\ \text{S} \end{smallmatrix}$; Mercier, Douglade, Amaudrut, Sala-Pala & Guerchais, 1980), ou peut établir un double pont entre les deux métaux

($M \begin{smallmatrix} \text{S} \\ < | \\ \text{S} \end{smallmatrix} M'$; Meunier & Prout, 1979). La détermination récente de la structure de $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$ (Mercier *et al.*, 1980) avec un groupe S_2 bidenté sur Nb nous a fait remarquer que les deux liaisons Nb–S ne sont pas équivalentes et que la liaison centrale est renforcée. L'objet de cette étude est donc également de vérifier si cette distribution électronique particulière est systématique ou dépend de la nature du troisième ligand fixé sur le métal.

Des cristaux de couleur brun rouge sont obtenus par action d'une solution de P_4S_{10} dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10g dm⁻³) sur $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$: une lente évaporation du filtrat conduit à l'obtention de monocristaux ayant la forme d'aiguilles. Les études préalables en chambres photographiques de Weissenberg et de Buerger indi-

quent que le réseau est monoclinique, les extinctions systématiques $h0l \rightarrow l = 2n + 1$ et $0k0 \rightarrow k = 2n + 1$ conduisant au groupe d'espace $P2_1/c$. Un cristal de dimensions: 0,3 × 0,2 × 0,15 mm placé en tube de Lindemann a été monté sur le diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 du Centre de Diffraction Automatique de Lyon-1. Les paramètres de la maille (*Abstract*) ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes ($20^\circ < \theta < 28^\circ$) en utilisant la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å) d'un tube à anticathode de molybdène avec lame de graphite comme monochromateur; 4484 réflexions ont ensuite été analysées dans le quart de sphère de l'espace réciproque ($\theta \leq 28^\circ$) avec un balayage $\omega - 2\theta$. Les réflexions pour lesquelles $I < 2,5\sigma(I)$ sont considérées comme inobservées et exclues des calculs ultérieurs. La structure a été ainsi déterminée à partir des intensités de 1160 réflexions indépendantes corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Compte-tenu du faible coefficient d'absorption ($\mu = 1,2$ mm⁻¹), aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La mesure de la densité par pycnométrie dans le *n*-tétradécane [$d_m = 1,65$ (4); $d_{\text{calc}} = 1,66$ Mg m⁻³] est cohérente avec la présence de quatre unités formulaires par maille.

La localisation des 22 atomes relatifs à une molécule indépendante dans le quart de maille a été résolu par des synthèses de Patterson et de Fourier. L'affinement par blocs diagonaux des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotrope de ces 22 atomes conduit à l'indice résiduel pondéré R_w de 0,040,* avec $R_w = \sum w^{1/2}(F_o - |F_c|) / \sum w^{1/2} F_o$ avec $w^{1/2} = 1$ si $F_o < P_1$ et $w^{1/2} = P_1/F_o$ si $F_o \geq P_1$ avec $P_1 = (F_o^2 \max/10)^{1/2}$. Nous n'avons pas cherché à localiser les

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des distances des atomes aux plans moyens et des distances interatomiques intermoléculaires ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35836: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

atomes d'hydrogène. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des atomes neutres Nb, S, P, C et O tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Discussion. Les coordonnées atomiques correspondant à une molécule indépendante sont données dans le Tableau 1 avec la valeur du coefficient d'agitation isotrope équivalent B_{eq} . La projection d'une molécule sur le plan bissecteur des cycles (Fig. 1)

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ($\times 10^4$) *et écarts types*

$$B_{\text{eq}} = \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B_{eq} (Å ²) |
|-------|-----------|------------|------------|-----------------------------------|
| Nb | 1958 (1) | 849 (1) | 3770 (2) | 2,40 |
| S(1) | 1079 (3) | 2058 (2) | 4231 (5) | 3,29 |
| S(2) | 1416 (3) | 1341 (2) | 6414 (5) | 2,95 |
| S(3) | 2522 (3) | -48 (2) | 6586 (4) | 2,70 |
| S(4) | 3834 (3) | -1154 (2) | 4325 (7) | 4,52 |
| P | 3052 (3) | -1086 (2) | 6076 (5) | 3,03 |
| C(11) | 1357 (9) | 251 (8) | 776 (16) | 2,98 |
| C(12) | 684 (9) | 783 (9) | 1063 (16) | 3,42 |
| C(13) | 303 (10) | 504 (9) | 2545 (19) | 3,61 |
| C(14) | 777 (10) | -170 (9) | 3184 (18) | 3,21 |
| C(15) | 1454 (10) | -320 (8) | 2142 (19) | 3,04 |
| C(21) | 3681 (9) | 858 (9) | 4408 (18) | 3,63 |
| C(22) | 3398 (9) | 1588 (8) | 4846 (19) | 2,95 |
| C(23) | 2904 (9) | 1935 (8) | 3194 (20) | 3,64 |
| C(24) | 2838 (10) | 1408 (8) | 1731 (19) | 3,08 |
| C(25) | 3336 (9) | 740 (8) | 2490 (18) | 3,63 |
| O(1) | 2160 (7) | -1628 (5) | 5604 (12) | 3,26 |
| O(2) | 3544 (7) | -1388 (6) | 8050 (14) | 3,86 |
| C(1) | 2264 (12) | -2420 (9) | 5056 (22) | 4,56 |
| C(2) | 1313 (12) | -2793 (10) | 4567 (22) | 4,35 |
| C(3) | 4505 (14) | -1134 (16) | 8768 (36) | 5,12 |
| C(4) | 4981 (15) | -1633 (13) | 10309 (30) | 5,43 |

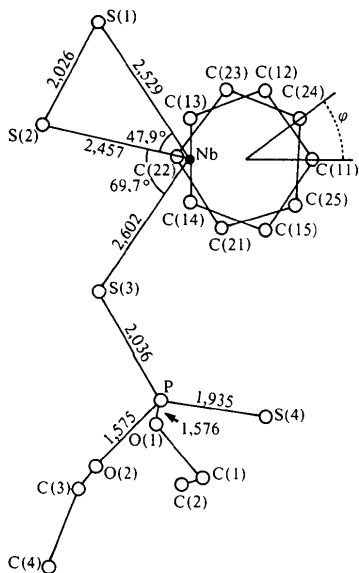


Fig. 1. Projection d'une molécule sur le plan bissecteur des cycles. L'angle ϕ représente l'angle d'éclipse entre les deux cycles [angle dièdre C(11)—GR(1)—GR(2)—C(24)]. L'angle dièdre entre les plans moyens des deux cycles est de 52,5(0,5)°. (Distances en Å.)

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et angles* (°) *dans le groupe* Nb(C₅H₅)₂S₃

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. GR(1) et GR(2) sont les centres de gravité des cycles 1 et 2.

| | | | |
|-------------------|----------------|-------------------|-----------|
| Nb—S(1) | 2,529 (4) | S(1)—S(2) | 2,026 (6) |
| Nb—S(2) | 2,457 (4) | Nb—S(3) | 2,602 (4) |
| S(1)—Nb—S(2) | 47,9 (2) | S(2)—Nb—S(3) | 69,7 (2) |
| S(1)—Nb—S(3) | 117,5 (3) | | |
| Nb—C(11) | 2,44 (2) | Nb—C(21) | 2,44 (3) |
| Nb—C(12) | 2,41 (2) | Nb—C(22) | 2,43 (2) |
| Nb—C(13) | 2,44 (2) | Nb—C(23) | 2,44 (2) |
| Nb—C(14) | 2,44 (2) | Nb—C(24) | 2,42 (2) |
| Nb—C(15) | 2,40 (2) | Nb—C(25) | 2,43 (2) |
| Moyenne | 2,43 | Moyenne | 2,43 |
| Nb—GR(1) | 2,110 (1) | Nb—GR(2) | 2,120 (1) |
| | GR(1)—Nb—GR(2) | | 128,4 |
| C(11)—C(12) | 1,40 (2) | C(21)—C(22) | 1,40 (2) |
| C(12)—C(13) | 1,44 (2) | C(22)—C(23) | 1,41 (2) |
| C(13)—C(14) | 1,39 (2) | C(23)—C(24) | 1,42 (2) |
| C(14)—C(15) | 1,42 (2) | C(24)—C(25) | 1,42 (2) |
| C(15)—C(11) | 1,41 (2) | C(25)—C(21) | 1,42 (2) |
| Moyenne | 1,41 | Moyenne | 1,41 |
| C(11)—C(12)—C(13) | 108 (2) | C(21)—C(22)—C(23) | 108 (2) |
| C(12)—C(13)—C(14) | 107 (2) | C(22)—C(23)—C(24) | 109 (2) |
| C(13)—C(14)—C(15) | 108 (2) | C(23)—C(24)—C(25) | 107 (2) |
| C(14)—C(15)—C(11) | 108 (2) | C(24)—C(25)—C(21) | 108 (2) |
| C(15)—C(11)—C(12) | 108 (2) | C(25)—C(21)—C(22) | 108 (2) |

indique que les deux cycles sont en position décalée (l'angle d'éclipse ϕ est de 35°). L'examen du Tableau 2 montre que les dix liaisons Nb—C sont équivalentes [distances limites: 2,40 (2) et 2,44 (2) Å]. Ces distances sont en accord avec celles de nombreux complexes du niobium (Prout, Cameron, Forder, Critchley, Denton & Rees, 1974; Mercier *et al.*, 1980). Les liaisons C—C des cycles ont des longueurs comprises entre 1,39 (2) et 1,44 (2) Å.

Les trois liaisons Nb—S sont sensiblement coplanaires (à moins de 0,043 Å) dans le plan bissecteur des cycles. Cette configuration est en accord avec la proposition de Alcock (1967) relative à la direction des orbitales liantes dans les composés renfermant le motif $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_3]$. Il existe un groupe disulfure chélaté sur Nb, la longueur de la liaison S(1)—S(2) de 2,026 (6) Å étant identique à celle que nous avons observée dans le composé (I): $[\text{Nb}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_2)]$ [2,010 (5) Å] (Mercier *et al.*, 1980). Ce métallocycle triangulaire possède un angle S—Nb—S de 47,9 (0,2)° également identique. Cette longueur S—S voisine de 2,02 Å est légèrement inférieure à ce que l'on observe dans les cycles à plusieurs liaisons S—S où elle est voisine de 2,06 Å $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_5)]$ (Epstein, Bernal & Köpf, 1971). Elle est égale à celle du groupe S₂ pontant deux atomes de molybdène [2,019 (3) Å] (Meunier & Prout, 1979) et de 2,043 (5) Å dans l'ion $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ (Muller, Nolte & Krebs, 1978). Cette distance est intermédiaire entre celle existant dans un disulfure

métallique: 2,13 Å dans Na₂S₂ (Föppl, Busmann & Frorath, 1962) et celle de la molécule S₂ à l'état vapeur dans l'état fondamental ³Σ_g⁻ (1,887 Å; Meyer, 1976). Comme dans le composé (I), [Nb(CH₃)(C₅H₅)₂(S₂)] (Mercier *et al.*, 1980), les deux liaisons Nb—S ne sont pas équivalentes, la liaison centrale étant plus courte que la liaison latérale [2,457 (4) et 2,529 (4) Å; 2,432 (2) et 2,515 (2) Å dans la molécule (I)].

Cette distribution dissymétrique des électrons entre Nb—S(1) et Nb—S(2) ne résulte donc pas de la nature du troisième ligand. La troisième liaison Nb—S(3) est nettement plus longue que les deux liaisons Nb—S du cycle Nb—S₂ puisqu'elle vaut 2,602 (4) Å (Tableau 2). Cet atome S(3), à la différence du groupe S₂ chélaté sur Nb joue le rôle de pont entre Nb et P. On peut donc penser que la liaison Nb—S(3) est typique d'une liaison σ-Nb—S et que les liaisons Nb=S₂ sont sensiblement renforcées, en particulier la liaison centrale.

Ce groupement est lié à Nb par l'atome S(3); la particularité de groupe unidenté est l'existence d'une liaison P=S terminale plus courte que la liaison P—S du pont [1,935 (7) et 2,036 (6) Å]. Les paramètres géométriques de ce groupe sont rassemblés dans le Tableau 3. L'atome de phosphore possède un environnement grossièrement tétraédrique avec des angles allant de 100,4 (0,8) à 119,4 (0,3)°, en passant de O—P—O, O—P—S, O—P=S à S—P=S. Les caractéristiques des groupes éthoxy OC₂H₅ sont comparables avec des longueurs voisines de 1,45 Å pour la liaison O—C et 1,49 Å pour la liaison C—C. Les caractéristiques de ce groupement sont voisines de celui présent dans la molécule [Sn(C₆H₅)₃{S—P(=S)(OC₂H₅)₂}] (Molloy, Hossain, van der Helm, Zuckerman & Haiduc, 1979). La cohésion de la structure est assurée par des liaisons de van der Waals entre atomes de carbone des cycles

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le groupe diéthylthiophosphate

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

| | | | |
|-------------|-----------|----------------|-----------|
| P—S(3) | 2,036 (6) | O(1)—C(1) | 1,46 (2) |
| P—S(4) | 1,935 (7) | O(2)—C(3) | 1,45 (3) |
| P—O(1) | 1,58 (1) | C(1)—C(2) | 1,50 (3) |
| P—O(2) | 1,58 (1) | C(3)—C(4) | 1,48 (4) |
| S(3)—P—S(4) | 119,4 (3) | O(1)—P—O(2) | 100,4 (8) |
| S(3)—P—O(1) | 104,1 (7) | P—O(1)—C(1) | 120 (1) |
| S(3)—P—O(2) | 103,2 (7) | P—O(2)—C(3) | 116 (1) |
| S(4)—P—O(1) | 113,3 (7) | O(1)—C(1)—C(2) | 109 (1) |
| S(4)—P—O(2) | 114,1 (7) | O(2)—C(3)—C(4) | 110 (1) |

(C...C ~3,4 Å) et par des interactions S...S (3,6 Å) entre deux ligands S₂.

Références

- ALCOCK, N. W. (1967). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2001–2009.
 EPSTEIN, E. F., BERNAL, I. & KÖPF, H. (1971). *J. Organomet. Chem.* **26**, 229–245.
 FÖPPL, H., BUSMANN, E. & FRORATH, F. K. (1962). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 12–18.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MERCIER, R., DOUGLADE, J., AMAUDRUT, J., SALA-PALA, J. & GUERCHAS, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2986–2991.
 MEUNIER, B. & PROUT, K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 172–174.
 MEYER, B. (1976). *Chem. Rev.* **76**, 367–370.
 MOLLOY, K. C., HOSSAIN, M. B., VAN DER HELM, D., ZUCKERMAN, J. J. & HAIDUC, I. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 3507–3511.
 MULLER, A., NOLTE, W. O. & KREBS, B. (1978). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 279–284.
 PROUT, K., CAMERON, T., FORDER, R., CRITCHLEY, S., DENTON, B. & REES, G. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2290–2304.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 951–953

Bis(2-amino-2-methyl-1-propanolato)copper(II) Monohydrate

BY HEIKKI MUHONEN

Department of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, SF-00100 Helsinki 10, Finland

(Received 7 November 1980; accepted 22 December 1980)

Abstract. [Cu(C₄H₁₀NO)₂].H₂O, C₈H₂₀CuN₂O₂.H₂O, monoclinic, C2/c, *a* = 19.531 (7), *b* = 5.966 (1), *c* = 10.328 (4) Å, β = 92.55 (3)°, *V* = 1202.2 (6) Å³, *Z* = 4, *D_m* = 1.42 (floatation CH₂Cl₂/CH₃Cl), *D_c* = 1.42 Mg m⁻³, μ(Mo Kα) = 1.87 mm⁻¹. Final *R* = 0.039 for 720 unique reflections. Cu is at a centre of symmetry and mononuclear, dichelated Cu complexes are joined into chains along *c* by hydrogen bonds from NH₂ groups to alkoxy O atoms.

0567-7408/81/040951-03\$01.00

Additional hydrogen bonding, which links the complexes to form layers, occurs between water O and ligand O and N atoms. All hydrogen-bond distances are normal.

Introduction. Cooperative hydrogen bonding, in which separate complexes are joined into larger units by two or more hydrogen bonds, has recently been discussed by Bertrand, Fujita & Vanderveer (1980) for

© 1981 International Union of Crystallography