

## Structure du Pyridyl-2-acétate de Zinc, Dihydraté

PAR RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

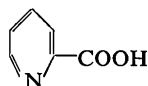
Centre de Chimie Analytique de l'Université Claude Bernard (Lyon I), Service de Mademoiselle G. Thomas Professeur, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

(Reçu le 26 mai 1971)

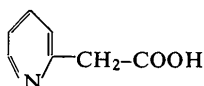
The crystals of zinc 2-pyridylacetate dihydrate,  $Zn(C_5H_4N-CH_2-CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  are monoclinic, space group  $P2_1/c$ :  $a = 8.38$ ;  $b = 7.12$ ;  $c = 13.19$  Å;  $\beta = 115.53^\circ$ ;  $Z = 2$ . The crystal structure has been determined from the Patterson function calculated with intensities collected on Weissenberg  $Cu K\alpha$  equi-inclination photographs, and refined by full-matrix least-squares methods. The final  $R$  is 0.08 for the 777 observed reflexions. The molecule is symmetrical around the zinc atom which is octahedrally coordinated by two nitrogens, two carboxylic oxygens and two water oxygens. The chelate ring is not planar. Hydrogen bonds are localized.

### Introduction

La détermination de la structure cristalline du pyridyl-2-acétate de zinc  $Zn(C_5H_4N-CH_2-CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  fait partie d'une étude des complexes métalliques des acides pyridines carboxyliques. Le plus simple de ces acides est l'acide picolique. Les publications des structures du picolate de nickel et du picolate de magnésium sont en préparation. Il nous a paru intéressant d'envisager la possibilité de formation d'un cycle de chélation possédant un chaînon supplémentaire, ce qui est réalisé, par addition d'un groupement  $-CH_2-$ , avec l'acide pyridyl-2-acétique.



Acide picolique



Acide pyridyl-2-acétique

Le pyridyl-2-acétate de zinc pour lequel nous avons effectué par ailleurs une étude en solution (Faure, 1970) est préparé par précipitation; une solution de chlorhydrate d'acide pyridyl-2-acétique et de perchlorate de zinc est neutralisée par de la soude. Le précipité est redissous dans l'eau en chauffant modérément. La solution abandonnée à l'air fournit de beaux cristaux prismatiques incolores. Cependant, les premières études effectuées aux rayons X ont mis en évidence la présence de nombreuses macles.

### Données expérimentales

#### Données cristallographiques

$a = 8,38 \pm 0,02$ ,  $b = 7,12 \pm 0,01$ ,  $c = 13,19 \pm 0,03$  Å

$\beta = 115,53 \pm 0,16^\circ$

$V = 710$  Å<sup>3</sup>,  $M = 373,4$ ,  $Z = 2$

Groupe  $P2_1/c$

$D_m = 1,76$ ,  $D_c = 1,75$  g.cm<sup>-3</sup>

$\mu = 28,6$  cm<sup>-1</sup> (pour  $\lambda(Cu K\alpha) = 1,5418$  Å)

$F_{000} = 384$

La densité a été mesurée par flottaison dans des mélanges de bromoforme et d'hexane. La détermination du groupe d'espace et les mesures de paramètres ont été effectuées à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement  $Cu K\alpha$ ) et d'une chambre de précession (rayonnement  $Mo K\alpha$ ).

Les extinctions  $k = 2n + 1$  sur  $0k0$ ,  $l = 2n + 1$  pour  $h0l$  indiquent l'appartenance au groupe  $P2_1/c$ , l'axe d'allongement étant l'axe  $[100]$ .

Les paramètres ont été affinés à partir d'un cliché de poudre obtenu en radiation monochromatique ( $Cr K\alpha_1$ ) à l'aide d'une chambre Seemann-Bohlin, en minimisant la quantité  $\sum(\sin^2 \theta_0 - \sin^2 \theta_c)^2$  pour 35 raies. La déviation calculée pour les paramètres est donnée pour une probabilité de 0,1 % de la distribution  $t$  de Student.

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé avec un cristal assimilable à un cylindre de 0,5 mm de diamètre orienté suivant l'axe d'allongement sur une chambre de Weissenberg (radiation  $Cu K\alpha$ , strates  $0kl$  à  $5kl$ ).

Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Nonius. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, et l'absorption a été négligée ( $\mu = 28,6$  cm<sup>-1</sup>).

Nous avons ainsi observé 865 réflexions indépendantes dont 88 possédaient une intensité trop faible pour être mesurée.

### Détermination de la structure

Etant donné que la maille contient deux molécules (2 zinc, 4 coordinats), l'appartenance au groupe  $P2_1/c$  implique que le zinc occupe deux positions spéciales qui sont des centres de symétrie et les coordinats les positions générales au nombre de 4. La molécule est donc symétrique autour du zinc.

Nous avons calculé la fonction de Patterson tridimensionnelle à l'aide des intensités les plus fortes. La présence d'un atome relativement lourd en a facilité l'interprétation. Les coordonnées des atomes

C, N, O ont pu être pratiquement déterminées directement conduisant à un indice de coïncidence  $R = \sum |F_c| - |F_o| / \sum |F_o|$  égal à 0,43.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés étaient

ceux calculés par Moore (1963). La correction imaginaire  $\Delta f''$  et la correction  $\Delta f'$  ont été prises dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Tableau 1. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope et déviations standard

L'expression utilisée pour la correction de température est

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl).$$

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Zn	0	0	0	0,0340 (79)	0,0057 (3)	0,0021 (1)	0,0000 (2)	0,0007 (3)	0,0012 (1)
N	0,2766 (17)	0,0068 (8)	0,0769 (7)	0,0389 (84)	0,0075 (13)	0,0024 (6)	-0,0010 (11)	0,0014 (12)	-0,0007 (5)
C(1)	0,3795 (18)	0,1593 (10)	0,0818 (6)	0,0309 (37)	0,0081 (13)	0,0016 (6)	-0,0008 (14)	0,0016 (13)	0,0000 (6)
C(2)	0,5583 (20)	0,1502 (12)	0,1252 (8)	0,0276 (86)	0,0170 (18)	0,0026 (7)	-0,0024 (17)	0,0008 (16)	0,0000 (7)
C(3)	0,6514 (25)	-0,0176 (13)	0,1679 (10)	0,0317 (85)	0,0189 (21)	0,0043 (8)	0,0025 (19)	0,0037 (18)	0,0017 (8)
C(4)	0,5438 (20)	-0,1760 (12)	0,1627 (8)	0,0353 (88)	0,0130 (16)	0,0029 (8)	0,0035 (18)	0,0009 (16)	0,0018 (8)
C(5)	0,3666 (20)	-0,1589 (10)	0,1179 (7)	0,0352 (87)	0,0085 (14)	0,0020 (7)	-0,0002 (17)	0,0013 (15)	0,0002 (6)
C(6)	0,2788 (17)	0,3434 (10)	0,0410 (7)	0,0350 (84)	0,0073 (13)	0,0024 (6)	-0,0029 (15)	0,0007 (12)	0,0001 (6)
C(7)	0,1265 (14)	0,3419 (9)	-0,0753 (6)	0,0347 (86)	0,0049 (12)	0,0023 (6)	0,0017 (14)	0,0025 (11)	0,0007 (5)
O(1)	0,1309 (12)	0,4609 (7)	-0,1441 (5)	0,0464 (83)	0,0047 (8)	0,0030 (4)	0,0014 (10)	0,0030 (9)	0,0009 (5)
O(2)	0,0056 (10)	0,2266 (7)	-0,0973 (5)	0,0327 (82)	0,0091 (10)	0,0021 (4)	-0,0017 (10)	0,0005 (8)	0,0014 (4)
O(3)	-0,0042 (11)	-0,1774 (8)	-0,1389 (5)	0,0404 (83)	0,0096 (10)	0,0021 (4)	0,0023 (12)	0,0024 (9)	0,0006 (5)

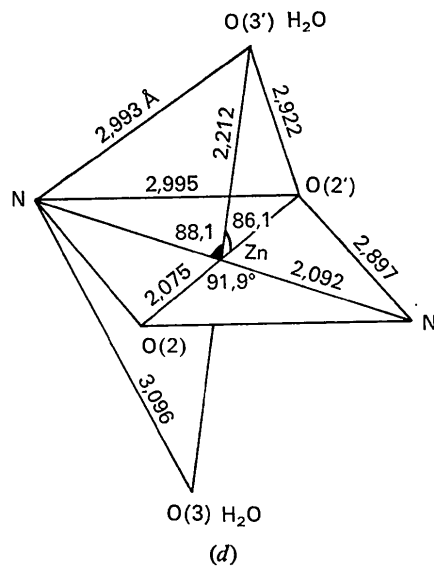
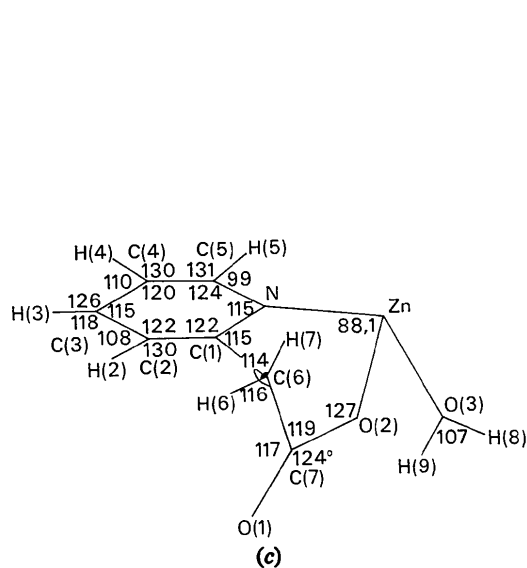
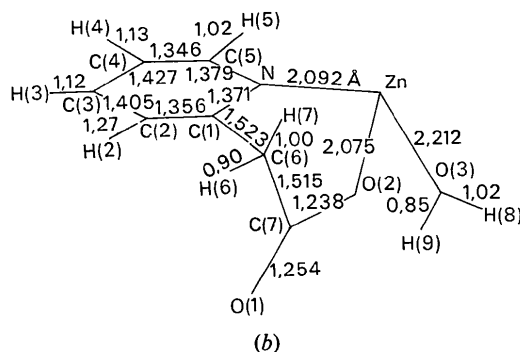
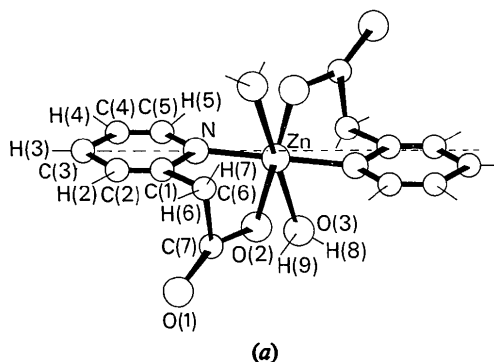


Fig. 1. (a) Molécule de pyridyl-2-acétate de zinc, dihydraté. Celle-ci est symétrique autour du métal. La distance entre les plans parallèles des deux noyaux pyridiniques est de 0,31 Å. L'angle entre le noyau pyridinique et le plan C(6), C(7), O(1), O(2) est de  $134,0 \pm 0,6^\circ$ . (b) Principales distances de liaison intramoléculaires. (c) Principaux angles de liaison intramoléculaires. (d) Entourage du zinc.

Tableau 1 (suite)

Atomes d'hydrogène	x	y	z	B
H(2)	0,670 (13)	0,276 (15)	0,132 (9)	3,0
H(3)	0,794 (21)	-0,022 (14)	0,185 (13)	3,0
H(4)	0,630 (14)	-0,304 (15)	0,196 (9)	3,0
H(5)	0,275 (15)	-0,229 (16)	0,136 (9)	3,0
H(6)	0,342 (15)	0,431 (18)	0,025 (10)	3,0
H(7)	0,213 (14)	0,392 (17)	0,083 (9)	3,0
H(8)	-0,038 (14)	-0,084 (16)	-0,203 (9)	3,0
H(9)	0,044 (15)	-0,272 (17)	-0,155 (10)	3,0

L'affinement des positions avec facteurs d'agitation thermique isotrope conduit en cinq itérations à un indice  $R=0,12$ . Nous avons alors calculé une synthèse Fourier différence ce qui nous a permis de localiser tous les atomes de hydrogène.

L'affinement des atomes de Zn, N, C, O en anisotropie et des coordonnées des atomes d'hydrogène, pratiqué en minimisant la quantité  $\sum W(F_o - F_c)^2$  (matrice complète) a permis d'obtenir en 4 itérations un indice de coïncidence  $R=0,08$ . La pondération utilisée était celle citée par Cruickshank (1961) soit:

$$W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2|F_o|_{\max})^{-1}$$

Seules les 777 intensités mesurées ont été utilisées au cours de cet affinement.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique affinés sont présentés dans le Tableau 1. La liste des facteurs de structure observés ( $F_o$ ) et calculés ( $F_c$ ) est présentée dans le Tableau 2. Les facteurs d'échelle  $s$  tel que  $I_o/Lp = (sF_c)^2$  obtenus au cours du dernier cycle d'affinement sont les suivants respectivement pour les strates  $nkl, n=0, \dots, 5; 0,1815; 0,1705, 0,1880; 0,2346; 0,2675; 0,3366$ .

Description de la structure

La Fig. 1(a) schématise une molécule de pyridyl-2-acétate de zinc. Les distances et les angles intramolé-

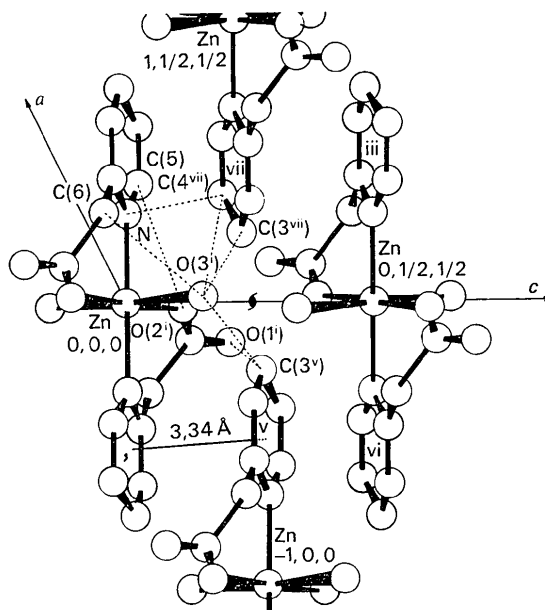


Fig. 2. Disposition des molécules de pyridyl-2-acétate de zinc (notation dans le tableau 7). L'angle entre les noyaux pyridiniques notés ' et  $v^i$  est de  $25,6 \pm 1,7^\circ$ . Les molécules notées '' et  $iv$  traduites suivant l'axe  $b$  dans le sens positif respectivement des molécules ' et '', ne sont pas représentées.

culaires sont donnés dans les Tableaux 3 et 4 et présentés sur la Fig. 1(b) et (c). L'unité asymétrique correspondant à un coordiat  $C_5H_4N-CH_2-COO-$  peut être considérée comme constituée de deux plans: d'une part celui du noyau pyridinique (Tableau 5), d'autre part le plan 'carboxylique' défini par les atomes C(6), C(7), O(1), O(2), (Tableau 6). L'angle entre ces deux plans est de  $134,0 \pm 0,6^\circ$ . Le zinc n'appartient à aucun de ces deux plans: sa distance au plan du noyau pyridinique est de  $-0,15 \text{ \AA}$  et celle au plan carboxylique est de  $-0,27 \text{ \AA}$ . Il en résulte pour la molécule

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

$$(h=0, 1, \dots, 5; k; l; 10|F_o|; 10F_c)$$

Le tiret indique que l'intensité était trop faible pour être mesurée.

$h \cdot 0$	4	4	205	258	0	-8	810	458	3	-18	136	-197	5	3	174	159	h = 2	3	-12	88	69	5	1	261	287	8	2	111	167	3	-13	109	103	5	1	123	136	0	0	235	219	3	1	193	159	8	-1	38	35	2	-15	-	4	5	-13	46	58
2	202	838	4	5	61	291	0	-2	862	618	3	147	291	5	4	-	h = 2	3	-12	88	69	5	1	261	287	8	2	111	167	3	-13	109	103	5	1	123	136	0	0	235	219	3	1	193	159	8	-1	38	35	2	-15	-	4	5	-13		

un décalage double entre ces plans et les plans respectivement symétriques [Fig. 1(a)].

Tableau 3. Principales distances intramoléculaires

Zn—N	2,092 (14) Å	C(7)—O(1)	1,254 (8) Å
Zn—O(2)	2,075 (5)	C(7)—O(2)	1,238 (12)
Zn—O(3)	2,212 (6)	N—C(3)	2,844 (25)
N—C(1)	1,371 (13)	C(2)—H(2)	1,27 (10)
C(1)—C(2)	1,356 (15)	C(3)—H(3)	1,12 (14)
C(2)—C(3)	1,405 (16)	C(4)—H(4)	1,13 (11)
C(3)—C(4)	1,427 (18)	C(5)—H(5)	1,02 (10)
C(4)—C(5)	1,346 (16)	C(6)—H(6)	0,90 (12)
C(5)—N	1,379 (12)	C(6)—H(7)	1,00 (10)
C(1)—C(6)	1,526 (12)	O(3)—H(8)	1,02 (12)
C(6)—C(7)	1,515 (13)	O(3)—H(9)	0,85 (11)

Tableau 4. Principaux angles intramoléculaires

N—Zn—O(2)	88,1 (3)°	C(5)—C(6)—C(7)	115 (1)°
N—Zn—O(3)	91,9 (3)	N—C(1)—C(6)	115 (1)
O(2)—Zn—O(3)	86,1 (3)	C(1)—C(6)—C(7)	116,5 (6)
N—C(1)—C(2)	122,7 (8)	C(6)—C(7)—O(2)	117,0 (9)
C(1)—C(2)—C(3)	122 (1)	C(6)—C(7)—O(1)	119,3 (7)
C(2)—C(3)—C(4)	115 (1)	O(1)—C(7)—O(2)	123,7 (9)
C(3)—C(4)—C(5)	120 (1)	C(7)—O(2)—Zn	127,2 (6)
C(4)—C(5)—C(6)	124 (1)	H(8)—O(3)—H(9)	107 (9)

Tableau 5. Distances au plan défini par les atomes du noyau pyridinique

N	0,004 Å	Zn	-0,157 Å
C(1)	-0,002	N'	-0,318
C(2)	0,000	C(1')	-0,312
C(3)	-0,002	C(2')	-0,314
C(4)	0,005	C(3')	-0,312
C(5)	-0,006	C(4')	-0,318
C(6)	0,074	C(5')	-0,307

Tableau 6. Distances au plan défini par les atomes C(6), C(7), O(1), O(2)

C(6)	0,001 Å
C(7)	-0,003
O(1)	0,001
O(2)	0,001
Zn	-0,277

L'entourage du zinc forme un octaèdre symétrique [Fig. 1(d)]. La base de l'octaèdre est constituée de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène carboxyliques et les sommets sont occupés par les deux molécules d'eau. La distance des atomes d'oxygène aqueux au zinc est supérieure d'environ 0,1 Å aux distances zinc-azote et zinc-oxygène carboxylique de la base.

La Fig. 2 présente une partie de la maille vue suivant l'axe [010]. La codification des coordonats est celle indiquée dans le Tableau 7. On peut tenter de décrire le cristal très schématiquement comme un empilement de couches parallèles de noyaux pyridiniques dont la direction générale est perpendiculaire à l'axe [001], et dont l'inclinaison par rapport au plan (010) s'inverse

périodiquement à cause de l'axe binaire hélicoïdal (Figs. 2 et 3). L'inclinaison par rapport au plan (010) mesurée pour le noyau pyridinique du coordonats asymétrique (coordonnées du Tableau 1) est de  $77,2 \pm 0,8^\circ$ , de sorte que l'angle entre les couches inversées par l'axe 2 (1) est de  $25,6 \pm 1,7^\circ$  (Figs. 2 et 3).

Tableau 7. Notation pour la transformation des coordonnées  $x, y, z$

'	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$
''	$\bar{x}$	$1-y$	$\bar{z}$
'''	$x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
iv	$x$	$1,5-y$	$\frac{1}{2}+z$
v	$x-1$	$y$	$z$
vi	$\bar{x}$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
vii	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$

On mesure une distance de 3,34 Å, comparable à celle des feuilletts du graphite, entre un noyau pyridinique quelconque et le translaté d'une unité suivant l'axe [100] du symétrique par rapport au zinc de ce noyau. D'autre part la distance entre un noyau pyridinique quelconque et son translaté d'une unité suivant l'axe [010] est de 1,59 Å (figures 2 et 3).

Outre les liaisons de van der Waals la cohésion des molécules est en particulier complétée par un système de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les oxygènes carboxyliques qui tous sont situés autour des axes binaires parallèles à l'axe [010] et coupant l'axe [001]. La Fig. 4 montre l'ensemble de ces liaisons dont les valeurs sont portées sur le Tableau 8. On notera que parmi tous les oxygènes considérés seuls sont concernés par ces liaisons les oxygènes aqueux et les oxygènes carboxyliques non liés au métal.

Par ailleurs il existe un certain nombre de distances intra- ou extra-moléculaires relativement courtes pouvant mettre en jeu intermédiairement un atome de hydrogène. Ces interactions probables sont mentionnées dans le Tableau 8 et la plupart d'entre elles suggérées sur la Fig. 2.

Les calculs ont été effectués à l'Institut de Mathé-

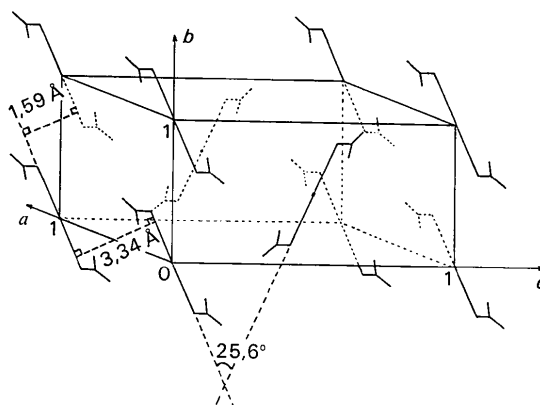


Fig. 3. Disposition schématique des molécules.

Tableau 8. *Liaisons hydrogène*

1	2	3	$d_{12}$	$d_{23}$	$d_{13}$	$\angle_{123}$
O(3')—H(9')	⋯ O(1'')		0,85 (11) Å	2,02 (12) Å	2,83 (1) Å	157 (10)°
O(3')—H(8')	⋯ O(1''')		1,02 (12)	1,85 (11)	2,77 (1)	149 (10)

Contacts interatomiques moindres que 4 Å et comportant un hydrogène intermédiaire.

C(3 <sup>v</sup> )—H(3 <sup>v</sup> )	⋯ O(1')	1,12 (14)	3,28 (11)	3,73 (1)	105 (7)
C(3 <sup>v</sup> )—H(3 <sup>v</sup> )	⋯ O(3')	1,12 (14)	2,53 (14)	3,43 (2)	137 (9)
C(2 <sup>v</sup> )—H(2 <sup>v</sup> )	⋯ O(1'')	1,27 (10)	2,47 (11)	3,74 (1)	175 (7)
C(6)—H(7)	⋯ O(3')	1,00 (11)	2,65 (11)	3,31 (2)	123 (9)
C(3 <sup>vi</sup> )—H(3 <sup>vi</sup> )	⋯ O(1')	1,12 (14)	2,78 (16)	3,72 (2)	142 (10)
C(3 <sup>vi</sup> )—H(3 <sup>vi</sup> )	⋯ O(3')	1,12 (14)	3,07 (13)	3,63 (2)	111 (8)
C(4 <sup>vi</sup> )—H(4 <sup>vi</sup> )	⋯ N	1,13 (11)	3,06 (11)	3,83 (1)	126 (6)
C(5)—H(5)	⋯ O(2')	1,02 (11)	2,18 (11)	3,05 (2)	142 (9)
C(4 <sup>vi</sup> )—H(4 <sup>vi</sup> )	⋯ O(3')	1,13 (11)	2,90 (11)	3,71 (2)	128 (7)

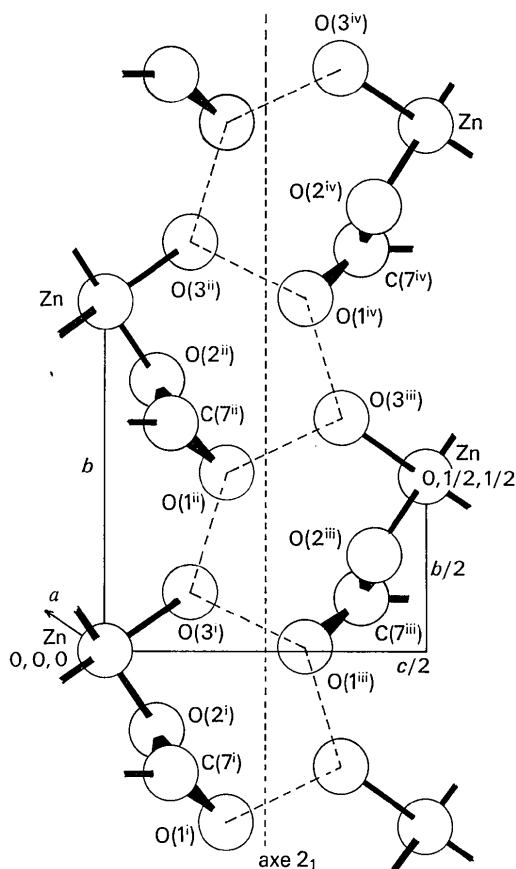


Fig. 4. Vue schématique suivant un plan parallèle à (010) des deux types de liaison hydrogène existant entre les molécules d'eau et les oxygènes carboxyliques non liés au métal (Tableau 8). L'axe binaire hélicoïdal indiqué est parallèle à [010] et situé en  $x=0$ ,  $z=\frac{1}{4}$ .

matiques Appliquées de Grenoble sur I.B.M. 360/67. Les programmes utilisés en Fortran IV ont été écrits, modifiés ou adaptés par H. Loiseleur. Ce sont principalement les suivants:

**PBS:** traitement des mesures effectuées au micro-densitomètre.

**FDS:** calcul des facteurs de structure et du  $R$ .

**AFFIPOISO:** affinement à partir des intensités des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope.

**FOURIER:** calcul rapide des synthèses Fourier.

**ANIS:** affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, version écrite d'après le programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962).

**ORFFE:** programme de Busing, Martin & Levy (1962).

**DIST:** calcul des plans moyens.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, a Fortran Crystallographic Least-squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE, a Fortran Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Paris: Pergamon Press.
- FAURE, R. (1970). Thèse, Université Lyon I.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Birmingham: Kynoch Press.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.