

Structure Cristalline du Bis(hydrogeno pyridine-2,6 dicarboxylato)nickel(II) Trihydraté

PAR PAOLO QUAGLIERI, HENRI LOISELEUR ET GERMAINE THOMAS

Laboratoire de chimie analytique II de l'Université Claude-Bernard (Lyon I),
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69 Villeurbanne, France

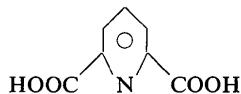
(Reçu le 27 mars 1972)

Nickel bis(hydrogen pyridine-2,6-dicarboxylate) trihydrate, $\text{Ni}(\text{HDP})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with $a = 14.76 \pm 0.10$, $b = 10.05 \pm 0.02$, $c = 13.76 \pm 0.08$ Å, $\beta = 122.2 \pm 0.4^\circ$, $Z = 4$. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses which were calculated from intensities collected on Weissenberg equi-inclination photographs using Cu $K\alpha$ radiation. Prior to the structure refinement, the atoms were divided into two blocks, and anisotropic full-matrix least-squares calculations were successively applied to each ($R = 0.087$). The Ni atom is surrounded by an unsymmetrical arrangement of the two nitrogen atoms and also four oxygen atoms, each of which belongs to a different carboxylic or carboxylato group. The chelate molecule is thus formed of two orthogonal HDP planes, and the three water molecules are in interstitial positions.

Introduction

Ce mémoire prend place dans l'étude de la structure cristalline de chélates d'acides pyridine carboxyliques avec certains cations métalliques. Les structures du picolate de nickel, tétrahydraté et du pyridyl-2 acétate de zinc, dihydraté ont déjà été publiées (Loiseleur, 1972; Faure & Loiseleur, 1972).

Le pouvoir chélatant en solution aqueuse de l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique (acide dipicolique):



a fait l'objet de plusieurs travaux (Anderegg, 1960; Grenthe, 1961; Moyné, 1966; Riou-Neveu, 1967; Faucherre, Petitfaux & Charlier, 1967). Les constantes de stabilité ionique des complexes formés en particulier avec le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II) et le zinc(II) sont nettement plus élevées que celles des composés analogues que forme un agent bidenté comparable tel l'acide picolique (Thomas, 1960) ou l'acide pyridyl-2 acétique (Faure, Loiseleur & Thomas, 1971). Ce fait a pu être interprété par l'attribution au coordinaat d'un caractère tridenté et la détermination des structures cristallines des chélates 1:1 de calcium trihydraté, et sesquihydraté (Strahs & Dickerson, 1968) et du chélate 1:1 de cuivre trihydraté (Chastain, 1965) a montré la participation effective à la chélation des deux groupements carboxylates.

Dans le cas des complexes 1:2 formés avec des cations bispitifs, tels que le complexe neutre cristallisé de cuivre $\text{Cu}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COO})-\text{COOH}]_2$ plus ou moins hydraté et les complexes analogues de Co(II), Ni(II), Zn(II), on peut se demander si le groupement carboxylique non dissocié participe également à la chélation et si les molécules d'eau sont interstitielles ou liées au métal. En tout cas, il nous a paru intéressant de déterminer la structure cristalline des complexes de Co, Ni

et Zn. Celle du complexe de cuivre dihydraté est en cours d'achèvement au laboratoire.

Données expérimentales

Les 'dipicolates' de Co(II), Ni(II) et Zn(II) trihydratés cristallisés ont été obtenus (Quaglieri, 1971) par évaporation à l'air et à température ambiante de solutions aqueuses d'acide dipicolique ($10^{-2}M$) et de perchlorate métallique ($\sim 5 \times 10^{-3}M$). Une recristallisation à partir de solution aqueuse donne en quelques semaines de beaux cristaux prismatiques respectivement roses, verts et incolores.

L'étude effectuée aux rayons X a montré que les trois chélates sont structuralement isotypes avec des paramètres cristallins très proches les uns des autres. Dans ces conditions, nous nous sommes bornés à la détermination de la structure de celui de nickel: $\text{Ni}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COO})-\text{COOH}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les principales données cristallographiques pour ce complexe sont les suivantes:

$$a = 14,76 \pm 0,10, \quad b = 10,05 \pm 0,02, \quad c = 13,76 \pm 0,08 \text{ \AA},$$

$$\beta = 122,2 \pm 0,04^\circ,$$

Groupe $P2_1/c$, $V = 1727 \text{ \AA}^3$, $M = 444,98$,
 $D_o = 1,74$, $D_c = 1,71$, $Z = 4$, $F(000) = 912$,
 $\mu = 22,3 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda(\text{Cu } K\alpha)$.

La densité, D_o , a été mesurée par flottaison dans des mélanges de bromoforme et d'hexane. La détermination du groupe d'espace et les mesures approchées des paramètres cristallins ont été effectuées à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession. Les extinctions constatées: $k = 2n + 1$ pour les ordres $0k0$ et $l = 2n + 1$ pour les ordres $h0l$ indiquent l'appartenance au groupe d'espace $P2_1/c$, l'axe d'allongement des cristaux étant $[100]$. Les paramètres cristallins ont été affinés, à partir d'un cliché de poudre obtenu en radiation monochromatique $\lambda(\text{Cr } K\alpha_1)$ à l'aide d'une chambre Seeman-Bohlin, en minimisant la quantité $\sum(\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_c)^2$ pour 14 raies indexées me-

surées avec précision. L'incertitude indiquée pour les paramètres a été calculée pour une probabilité de 0,1 % de la distribution *t* de Student.

L'enregistrement des intensités de diffraction a été réalisé au moyen d'un cristal grossièrement cylindrique d'environ 0,27 mm² de section, monté sur une chambre de Weissenberg. Les intensités de neuf strates *nkl*, *n* = 0, 1, ..., 8, obtenues en équi-inclinaison avec la radiation Cu K α , ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Nonius et soumises aux corrections de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. Nous avons ainsi observé 1983 réflexions indépendantes,

dont 329 possédaient une intensité trop faible pour être mesurée.

Détermination de la structure

Le nombre de molécules contenues dans la maille unitaire étant *Z*=4, la molécule Ni[C₅H₃N(COO)–COOH]₂. 3H₂O se situe en position générale du groupe et on peut s'attendre à un entourage dissymétrique pour l'atome de nickel. L'étude de la distribution des 1983 intensités observées selon la parité de chaque indice de Miller ou de chacune des sommes de deux indices permet de constater un pseudo-centrage de la face *A* et

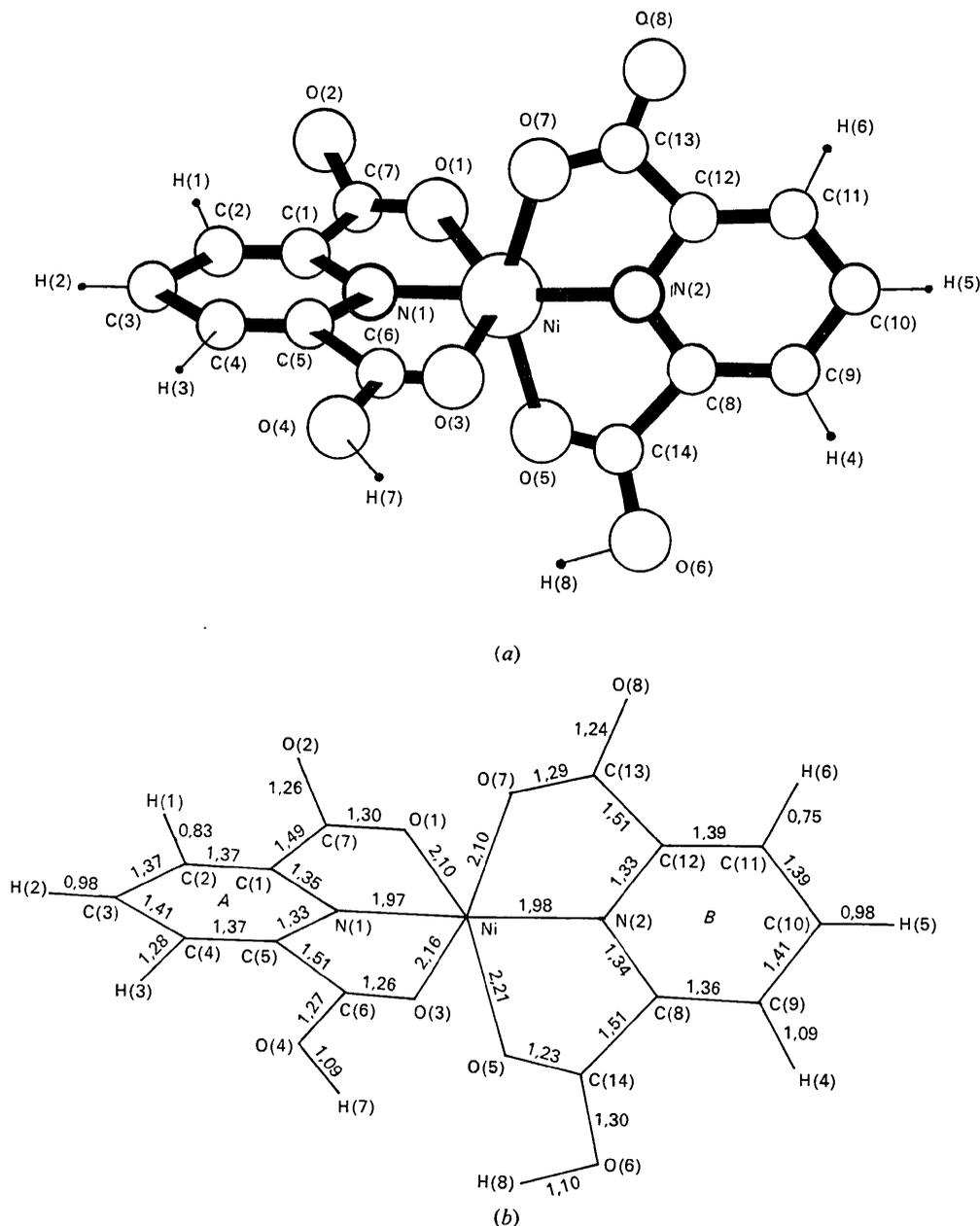


Fig. 1. (a) Schéma de la molécule de bis(hydrogène pyridine-2,6 dicarboxylato)Ni(II), trihydraté. Les trois molécules d'eau correspondant aux atomes d'oxygène O(9), O(10) et O(11) ne sont pas figurées. (b) Principales distances (Å) de liaison intramoléculaires.

culté pour les six atomes portés par les atomes des cycles pyridiniques. Etant donné l'importance de l'agitation thermique de l'atome d'oxygène aqueux O(11), il était illusoire de vouloir déterminer la position des atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau. Ce fait nous a gêné pour la localisation de ceux des autres molécules [atomes O(9) et O(10)] car deux systèmes cohérents de liaisons hydrogène semblent pour le moins possibles entre les différents atomes d'oxygène aqueux ou carboxyliques. Cependant, nous avons choisi parmi les pics présents autour des atomes O(9) et O(10) les positions qui paraissent les plus vraisemblables. Enfin la recherche des atomes d'hydrogène carboxyliques s'est faite en supposant que leur présence devaient influencer sur la longueur des liaisons entre le métal et les atomes d'oxygène des groupements carboxyliques non dissociés. Comme les distances Ni-O(3) et Ni-O(5) [Fig. 1(b)] sont plus longues respectivement que les distances Ni-O(1) et Ni-O(7), nous avons recherché les atomes d'hydrogène carboxyliques autour des atomes d'oxygène non liés au métal O(4) et O(6). Les positions trouvées sont celles qui ont le mieux été affinées lors de l'affinement définitif.

Cet affinement a consisté en trois itérations, l'une portant sur les atomes du premier groupe et les coordonnées des atomes d'hydrogène liés, l'autre portant sur les atomes du deuxième groupe et les coordonnées des atomes d'hydrogène liés, et la dernière portant sur les coordonnées des 40 atomes concernés dans le but d'obtenir un ordre de grandeur pour les déviations standard. La coïncidence définitive est $R=0,087$. Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus pour les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique, les déviations standard indiquées pour ces derniers sont celles correspondant aux deux itérations précédant l'itération finale. On remarquera les valeurs élevées des facteurs β_{ij} de l'atome d'oxygène O(11) correspondant à une densité électronique mal ponctualisée. La liste des 1983 facteurs de structure observés et calculés est portée sur le Tableau 2; les facteurs d'échelle s , tels que $I_o/Lp=(sF_o)^2$, sont respectivement pour les strates nkl ($n=0,1,\dots,8$) 0,99954; 1,00160; 1,00058; 0,99794; 0,99501; 0,98941; 0,96848; 0,96501. La série-différence finale calculée ne montrait pas de pics résiduels supérieurs à $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ dans le voisinage des atomes.

Tableau 1, Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique et, entre parenthèses, déviations standard

Tous les paramètres sont multipliés par 10^4 , sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels les coordonnées sont multipliées par 10^3 . 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	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	2503 (1)	65 (1)	-20 (1)	35 (2)	49 (1)	36 (1)	-2 (1)	19 (1)	-1 (1)
N(1)	3935 (5)	871 (4)	690 (4)	31 (8)	46 (5)	37 (4)	-4 (4)	19 (4)	1 (3)
C(1)	4554 (7)	955 (5)	1849 (5)	61 (10)	46 (6)	32 (5)	2 (5)	22 (5)	-4 (4)
C(2)	5524 (7)	1599 (6)	2376 (6)	39 (11)	68 (7)	47 (5)	-9 (6)	20 (6)	-14 (4)
C(3)	5881 (8)	2105 (6)	1715 (6)	61 (11)	63 (7)	59 (6)	-24 (6)	24 (6)	-9 (5)
C(4)	5250 (7)	1990 (5)	511 (6)	54 (11)	45 (6)	60 (6)	-3 (5)	38 (6)	0 (4)
C(5)	4278 (6)	1356 (5)	39 (4)	32 (10)	42 (6)	33 (5)	0 (5)	13 (5)	3 (4)
C(6)	3462 (7)	1127 (5)	-1216 (5)	61 (12)	44 (6)	41 (5)	3 (6)	34 (6)	1 (4)
C(7)	4023 (7)	343 (5)	2401 (5)	55 (10)	47 (6)	41 (5)	-1 (5)	26 (5)	-3 (4)
O(1)	3049 (5)	-105 (4)	1734 (4)	39 (8)	79 (5)	40 (4)	-7 (4)	20 (4)	10 (3)
O(2)	4516 (5)	316 (5)	3480 (3)	45 (7)	107 (6)	26 (3)	-5 (4)	13 (4)	7 (3)
O(3)	2595 (5)	558 (4)	-1496 (4)	60 (7)	66 (5)	35 (3)	-11 (5)	25 (4)	-7 (3)
O(4)	3711 (6)	1529 (5)	-1921 (4)	93 (9)	80 (6)	46 (4)	-19 (5)	42 (5)	1 (3)
N(2)	1034 (5)	-681 (5)	-827 (4)	39 (8)	67 (5)	31 (3)	13 (4)	23 (4)	6 (3)
C(8)	857 (7)	-1974 (6)	-1102 (5)	46 (10)	64 (6)	35 (4)	-11 (5)	25 (5)	-8 (4)
C(9)	-147 (8)	-2511 (7)	-1681 (6)	24 (11)	98 (9)	60 (6)	-19 (6)	23 (6)	-13 (5)
C(10)	-1034 (9)	-1684 (9)	-1986 (7)	40 (13)	157 (11)	57 (6)	-14 (8)	25 (7)	-11 (6)
C(11)	-831 (9)	-351 (9)	-1688 (6)	46 (11)	131 (11)	48 (6)	25 (8)	28 (6)	19 (6)
C(12)	214 (7)	138 (6)	-1124 (5)	30 (10)	90 (7)	27 (4)	3 (5)	10 (4)	-1 (4)
C(13)	558 (8)	1560 (7)	-751 (6)	49 (12)	85 (7)	44 (5)	17 (7)	30 (6)	8 (4)
C(14)	1906 (7)	-2683 (5)	-695 (5)	70 (10)	47 (6)	40 (5)	0 (5)	28 (5)	-6 (4)
O(5)	2756 (5)	-2067 (4)	-183 (4)	30 (6)	51 (4)	60 (4)	-2 (3)	25 (4)	-5 (3)
O(6)	1824 (5)	-3937 (4)	-951 (4)	50 (8)	57 (5)	71 (4)	-4 (4)	31 (4)	-14 (3)
O(7)	1576 (5)	1762 (4)	-244 (4)	72 (9)	53 (4)	60 (4)	10 (4)	38 (5)	-7 (3)
O(8)	-155 (6)	2375 (6)	-954 (5)	56 (9)	116 (7)	93 (6)	53 (6)	28 (6)	2 (5)
O(9)	3492 (6)	4844 (5)	-423 (5)	70 (9)	92 (6)	53 (4)	14 (4)	31 (5)	-4 (4)
O(10)	2454 (5)	3898 (5)	1010 (4)	96 (9)	76 (6)	51 (4)	4 (5)	39 (5)	-1 (3)
O(11)	1326 (13)	5604 (13)	1262 (11)	302 (15)	321 (16)	179 (10)	194 (11)	140 (10)	95 (10)

	x	y	z	B_{iso}		x	y	z	B_{iso}
H(1)	584 (9)	174 (9)	308 (9)	3,0	H(7)	298 (9)	136 (9)	-276 (9)	3,0
H(2)	657 (9)	253 (9)	195 (8)	3,0	H(8)	256 (9)	-438 (10)	-84 (8)	3,0
H(3)	576 (9)	225 (9)	3 (8)	3,0	H(9)	361 (10)	508 (8)	9 (9)	3,0
H(4)	-38 (9)	-355 (9)	-192 (9)	3,0	H(10)	356 (10)	485 (8)	-102 (9)	3,0
H(5)	-178 (10)	-193 (9)	-226 (9)	3,0	H(11)	202 (9)	457 (10)	91 (8)	3,0
H(6)	-123 (10)	17 (9)	-176 (9)	3,0	H(12)	266 (9)	324 (9)	71 (9)	3,0

Description de la structure

La Fig. 1(a) schématise une molécule de bis(hydrogène pyridine-2,6 dicarboxylato)nickel(II), trihydraté; les trois molécules d'eau [atomes d'oxygène O(9), O(10) et O(11)] sont interstitielles et ne sont pas représentées. Le caractère tridenté du groupement HDP = [C₅H₃N(COO)-COOH] se manifeste nettement et dans ce type particulier de complexe la possibilité de chélation du groupement carboxylique, -COOH, se trouve une fois encore démontrée.

La molécule de chélate Ni(HDP)₂ apparaît comme formée de deux plans faisant entre eux un angle dièdre de 90° mesuré entre les cycles pyridiniques *A* et *B*. Le Tableau 3 présente les distances des atomes de chaque groupement HDP respectivement au plan moyen correspondant défini par moindres carrés par les six atomes du cycle pyridinique. D'autres distances telles que celles de l'atome de nickel et d'atomes d'oxygène aqueux ont été également calculées. Précisons que dans ce tableau et dans ceux qui figurent dans la suite, les co-

ordonnées *x*, *y*, *z* indiquent la position indépendante telle qu'elle est reportée dans le Tableau 1.

L'entourage du métal forme un octaèdre dissymétrique constitué par deux atomes d'azote pyridinique et par quatre atomes d'oxygène appartenant chacun à un groupement carboxylique ou carboxylate différent. La description géométrique de cet octaèdre se trouve dans le Tableau 4. On remarque que les distances Ni-N(1) et Ni-N(2) sont égales mais plus courtes que les distances nickel-atome d'oxygène carboxylique et que les distances Ni-N trouvées habituellement dans ce type de complexes. De la même manière dans le chélate 1:1 de cuivre trihydraté (Chastain, 1965) la distance Cu-N (1,91 Å) est nettement plus courte que les distances cuivre-oxygène carboxylique (2,03 Å).

Les principales distances de liaison intramoléculaires sont reproduites sur la Fig. 1(b) et indiquées ainsi que d'autres distances dans le Tableau 5. Les principaux angles de liaison sont notés sur la Fig. 1(c) et consignés dans le Tableau 6, en même temps que d'autres angles intéressants. La déviation indiquée entre parenthèses

Tableau 4. Distances interatomiques et angles de liaison autour de l'atome de nickel

Distances (Å) dans l'entourage octaédrique de l'atome de nickel

Ni-N(1)	1,967 (14)	N(1)···O(3)	2,590 (21)	N(2)···O(7)	2,575 (9)
Ni-N(2)	1,982 (15)	N(1)···O(5)	3,310 (11)	O(1)···O(3)	4,181 (27)
Ni-O(1)	2,105 (15)	N(1)···O(7)	3,130 (24)	O(1)···O(5)	3,134 (14)
Ni-O(3)	2,165 (13)	N(1)···N(2)	3,947 (28)	O(1)···O(7)	3,056 (16)
Ni-O(5)	2,207 (6)	N(2)···O(1)	3,228 (25)	O(3)···O(5)	3,135 (10)
Ni-O(7)	2,104 (8)	N(2)···O(3)	3,159 (17)	O(3)···O(7)	3,077 (15)
N(1)···O(1)	2,596 (13)	N(2)···O(5)	2,605 (17)	O(5)···O(7)	4,207 (11)

Angles de liaison (°) dans l'entourage octaédrique de l'atome de nickel

N(1)-Ni-N(2)	176,3 (3)	O(1)-Ni-O(7)	93,1 (3)
N(1)-Ni-O(1)	79,1 (5)	N(2)-Ni-O(3)	99,1 (5)
N(1)-Ni-O(3)	77,5 (5)	N(2)-Ni-O(5)	76,7 (3)
N(1)-Ni-O(5)	104,8 (3)	N(2)-Ni-O(7)	78,0 (4)
N(1)-Ni-O(7)	100,4 (5)	O(3)-Ni-O(5)	91,6 (2)
O(1)-Ni-N(2)	104,3 (5)	O(3)-Ni-O(7)	92,2 (3)
O(1)-Ni-O(3)	156,6 (3)	O(5)-Ni-O(7)	154,7 (3)
O(1)-Ni-O(5)	93,2 (2)		

Tableau 5. Principales distances (Å) de liaison intramoléculaires et autres distances

Ni—N(1)	1,967 (15)	Ni—N(2)	1,982 (15)	O(9)—H(9)	0,68 (10)
N(1)—C(1)	1,353 (13)	N(2)—C(12)	1,335 (13)	O(9)—H(10)	0,88 (11)
C(1)—C(2)	1,374 (15)	C(11)—C(12)	1,394 (18)	O(10)—H(11)	0,89 (11)
C(2)—C(3)	1,368 (13)	C(10)—C(11)	1,387 (14)	O(10)—H(12)	0,91 (10)
C(3)—C(4)	1,407 (14)	C(9)—C(10)	1,411 (17)	N(1)···C(3)	2,730 (21)
C(4)—C(5)	1,375 (15)	C(8)—C(9)	1,365 (15)	N(2)···C(10)	2,770 (24)
C(5)—N(1)	1,334 (11)	C(8)—N(2)	1,339 (9)	Ni···C(3)	4,696 (32)
C(1)—C(7)	1,485 (12)	C(12)—C(13)	1,511 (11)	Ni···C(10)	4,752 (35)
C(7)—O(1)	1,304 (14)	C(13)—O(7)	1,290 (15)		
C(7)—O(2)	1,259 (12)	C(13)—O(8)	1,242 (12)		
C(5)—C(6)	1,506 (14)	C(8)—C(14)	1,513 (16)		
C(6)—O(3)	1,259 (13)	C(14)—O(5)	1,229 (13)		
C(6)—O(4)	1,274 (10)	C(14)—O(6)	1,297 (8)		
Ni—O(1)	2,105 (16)	Ni—O(7)	2,104 (8)		
Ni—O(3)	2,165 (13)	Ni—O(5)	2,207 (7)		
C(2)—H(1)	0,83 (10)	C(11)—H(6)	0,75 (11)		
C(3)—H(2)	0,99 (11)	C(10)—H(5)	0,98 (12)		
C(4)—H(3)	1,28 (10)	C(9)—H(4)	1,09 (10)		
O(4)—H(7)	1,09 (11)	O(6)—H(8)	1,10 (12)		

tient compte non seulement des déviations standard sur les coordonnées (Tableau 1) mais aussi des incertitudes sur les paramètres cristallins indiquées plus haut. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles mesurées généralement (Sutton, 1958, 1965). On peut remarquer que le phénomène de double chélation, qui a pour effet de raccourcir les distances Ni-N, se traduit conjointement par des angles 'azote-carbone adjacents-carbone carboxylique' moins obtus que ceux observés par exemple pour le picolate de nickel (Loiseleur, 1972).

La Fig. 2 tente de donner une idée de l'arrangement des molécules dans la maille. On peut noter deux directions suivant lesquelles sont distribués grossièrement tous les atomes, définies par les plans des cycles pyridiniques *A* et *B* dont les angles dièdres avec le plan (010) sont respectivement 29,2 (5) et 78,7 (3)°. Les transformées par l'axe 2_1 définissent deux autres direc-

tions. Les distances séparant les plans des cycles appartenant à deux molécules translatées du paramètre *b* suivant l'axe [010] sont respectivement 8,76 et 1,95 Å pour les cycles de type *A* et de type *B*. D'autre part la distance séparant les plans des cycles *A* et *A'* est de 3,45 Å et celle séparant les cycles *B* et *B'*, de 3,32 Å. Enfin les liaisons intermoléculaires sont complétées par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et entre molécules d'eau et atomes d'oxygène carboxyliques. Compte tenu de ce que nous avons dit à propos de la localisation des atomes d'hydrogène aqueux et carboxyliques, nous ne donnons dans le Tableau 7 que les distances observées entre atomes d'oxygène possédant l'ordre de grandeur mesuré habituellement pour ce type de liaison et sans détailler ni les liaisons O-H ni les angles O-H...O.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/67 à l'Institut de Mathématiques Appliquées de

Tableau 6. Principaux angles (°) de liaison intramoléculaires et autres angles

N(1)-Ni-N(2)	176,3 (3)	N(2)-Ni-O(7)	78,1 (5)
N(1)-Ni-O(1)	79,1 (5)	N(2)-Ni-O(5)	76,7 (3)
N(1)-Ni-O(3)	77,5 (5)	O(7)-Ni-O(5)	154,7 (3)
O(1)-Ni-O(3)	156,6 (3)	Ni-N(2)-C(12)	118,7 (6)
Ni-N(1)-C(1)	118,8 (6)	C(12)-N(2)-C(8)	120,3 (8)
C(1)-N(1)-C(5)	120,6 (8)	Ni-N(2)-C(8)	121,0 (6)
Ni-N(1)-C(5)	120,6 (6)	N(2)-C(12)-C(11)	120,3 (8)
N(1)-C(1)-C(2)	120,6 (8)	N(2)-C(12)-C(13)	113,2 (9)
N(1)-C(1)-C(7)	111,6 (8)	C(11)-C(12)-C(13)	126,4 (8)
C(2)-C(1)-C(7)	127,7 (7)	N(2)-C(8)-C(9)	122,3 (8)
N(1)-C(5)-C(4)	121,7 (7)	N(2)-C(8)-C(14)	110,3 (8)
N(1)-C(5)-C(6)	110,9 (8)	C(9)-C(8)-C(14)	127,4 (7)
C(4)-C(5)-C(6)	127,3 (7)	C(12)-C(11)-C(10)	120,4 (9)
C(1)-C(2)-C(3)	119,2 (8)	C(11)-C(10)-C(9)	117,5 (11)
C(2)-C(3)-C(4)	120,2 (9)	C(10)-C(9)-C(8)	119,1 (9)
C(3)-C(4)-C(5)	117,6 (8)	Ni-O(7)-C(13)	115,5 (5)
Ni-O(1)-C(7)	112,5 (6)	O(7)-C(13)-C(12)	114,6 (7)
O(1)-C(7)-C(1)	117,9 (7)	O(7)-C(13)-O(8)	128,3 (8)
O(1)-C(7)-O(2)	123,3 (8)	C(12)-C(13)-O(8)	117,1 (10)
C(1)-C(7)-O(2)	118,8 (9)	Ni-O(5)-C(14)	111,7 (6)
Ni-O(3)-C(6)	112,3 (6)	O(5)-C(14)-C(8)	120,3 (7)
O(3)-C(6)-C(5)	118,7 (7)	O(5)-C(14)-O(6)	124,3 (9)
O(3)-C(6)-O(4)	124,8 (8)	C(8)-C(14)-O(6)	115,4 (8)
C(5)-C(6)-O(4)	116,5 (9)	C(12)-C(11)-H(6)	113 (9)
C(1)-C(2)-H(1)	118 (8)	C(10)-C(11)-H(6)	127 (10)
C(3)-C(2)-H(1)	122 (8)	C(11)-C(10)-H(5)	112 (6)
C(2)-C(3)-H(2)	130 (6)	C(9)-C(10)-H(5)	129 (6)
C(4)-C(3)-H(2)	110 (6)	C(10)-C(9)-H(4)	112 (6)
C(3)-C(4)-H(3)	113 (5)	C(8)-C(9)-H(4)	129 (6)
C(5)-C(4)-H(3)	128 (5)	C(14)-O(6)-H(8)	114 (5)
C(6)-O(4)-H(7)	104 (5)	H(11)-O(10)-H(12)	150 (9)
H(9)-O(9)-H(10)	152 (12)		

Tableau 7. Distances entre atomes d'oxygène vraisemblablement liés par liaisons hydrogène

		Hydrogène liant
O(6)····O(9) ($x, y-1, z$)	2,49 (2) Å	H(8)
O(4)····O(10) ($x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$)	2,47 (2)	H(7)
O(7)····O(10)	2,62 (1)	H(12)
O(10)····O(11)	2,54 (2)	H(11)
O(9)····O(2) ($x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$)	2,65 (2)	H(10)
O(9)····O(2) ($1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$)	2,76 (2)	H(9)
O(11)····O(3) ($x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$)	2,87 (2)	
O(11)····O(8) ($-x, 1-y, -z$)	2,55 (1)	

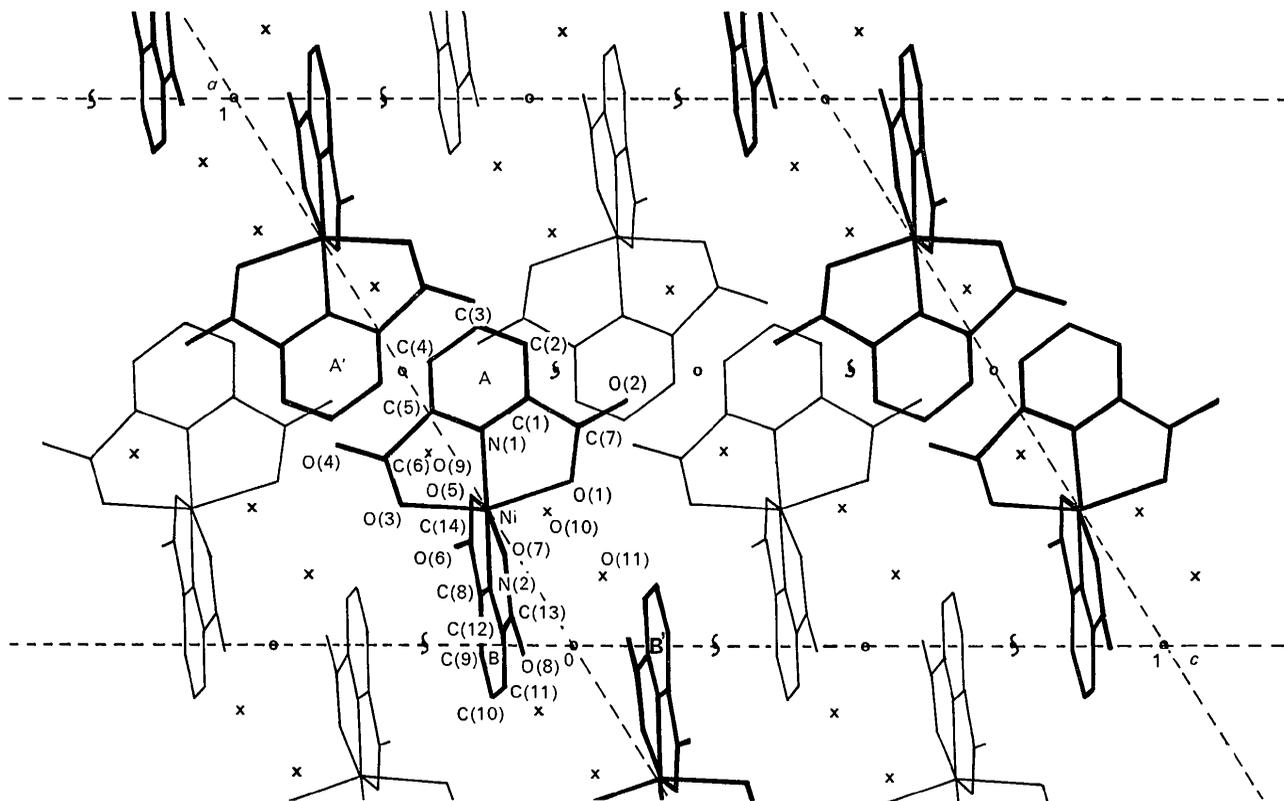


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe [010] sur le plan (010). Les molécules d'eau sont représentées par des croix.

Grenoble à l'aide de programmes en Fortran IV écrits ou modifiés par l'un des auteurs: le programme *PBS* élabore les intensités indépendantes I_o/Lp à partir des mesures effectuées au microdensitomètre; *FDS* calcule les facteurs de structure, les facteurs d'échelle strate par strate et l'indice de coïncidence R strate par strate et global; *FOURIER* est utilisé pour les différentes synthèses de Fourier; *ANIS* est une version largement modifiée du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) pour l'affinement des paramètres atomiques; *DIST* a été employé pour le calcul des plans moyens et le programme classique *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) pour obtenir les distances, angles et déviations standard.

Références

- ANDEREGG, G. (1960). *Helv. Chim. Acta.* **43**, 414.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CHASTAIN, R. V. (1965). Ph.D. Dissertation, Univ. of Washington. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
 FAUCHERRE, J., PETITFAUX, C. & CHARLIER, B. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1091.
 FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 811.
 FAURE, R., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2343.
 GRENTHE, I. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 360.
 LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 816.
 MOYNE, L. (1966). Thèse, Lyon.
 QUAGLIERI, P. (1971). Thèse Spécialité 3ème cycle, Lyon.
 RIOU-NEVEU, S. (1967). D.E.S., Lyon.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, a Practical Guide*, pp. 454–8. New York: Macmillan.
 STRAHS, G. & DICKERSON, R. E. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 571.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement (1965). London: The Chemical Society.
 THOMAS, G. (1960). Thèse, Lyon.