

Structure Cristalline du Pyridyl-2 Acétate de Cuivre, Dihydraté

PAR RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude-Bernard (Lyon I), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69 – Villeurbanne, France

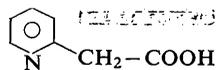
(Reçu le 26 avril 1972)

Crystals of copper 2-pyridylacetate dihydrate, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are monoclinic, space group Pc : $a=12.23$, $b=7.27$, $c=18.08$ Å, $\beta=114.0^\circ$; $Z=4$. The structure was determined by means of the Patterson function calculated with intensities collected on Weissenberg Cu $K\alpha$ equi-inclination photographs. Before refinement of atomic parameters the atoms were divided into four groups and the anisotropic full-matrix least-squares method was successively applied to each of these ($R=0.055$). The copper atoms are located along the [010] axis at intervals of $b/2$. Each one is surrounded by an octahedral arrangement of two pyridine nitrogen atoms and two carboxyl oxygen atoms belonging to the same chelate molecule, and of two other carboxyl oxygen atoms at the vertices, belonging respectively to the lower and upper molecules. The water molecules are interstitial, making hydrogen bonds of two types: aqueous oxygen–aqueous oxygen and aqueous oxygen–carboxyl oxygen (not bonded to metal).

Introduction

A propos de l'étude structurale des chélates d'acides pyridine carboxyliques avec certains cations métalliques, la détermination de la structure du pyridyl-2 acétate de cuivre dihydraté $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise afin de pouvoir, en particulier, la comparer avec celles du pyridyl-2 acétate de zinc dihydraté (Faure & Loiseleur, 1972) et du picolate de cuivre, en cours de résolution.

L'acide pyridyl-2 acétique a pour formule:



Le pyridyl-2 acétate de cuivre, pour lequel nous avons effectué, par ailleurs, une étude de stabilité en solution aqueuse (Faure, Loiseleur & Thomas, 1971), est préparé par précipitation. Le mélange dans le rapport 1:2 de solutions de perchlorate de cuivre et de chlorhydrate d'acide pyridyl-2 acétique est neutralisé par de la soude. Le précipité bleu ainsi formé est redissous dans l'eau en chauffant modérément. La solution abandonnée à l'air fournit de fines aiguilles prismatiques bleues de médiocre qualité.

Données expérimentales

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 $K\alpha$) (Tableau 1). Il est ainsi possible de conclure que le chélate cristallise avec la symétrie monoclinique. De plus, les extinctions systématiques constatées sont du type $h0l$, $l=2n+1$ et $0k0$, $k=2n+1$, d'où le groupe apparent $P2_1/c$, l'axe d'allongement étant [010]. Les paramètres ont été affinés à partir d'un cliché de

poudre obtenu en radiation monochromatique ($\lambda_{\text{Cr } K\alpha_1} = 2,2896$ Å) à l'aide d'une chambre Seemann–Böhrlin, en minimisant la quantité $\sum(\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_c)^2$ pour 16 raies. L'incertitude donnée pour les paramètres a été calculée 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 0,3 mm de diamètre orienté suivant l'axe d'allongement [010] sur une chambre de Weissenberg. Les intensités des strates hnl pour $n=0,1,2,3,4,5,6$ obtenues en équi-inclinaison avec la radiation Cu $K\alpha$ ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Nonius et soumises aux corrections de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu=27,3$ cm $^{-1}$). Nous avons ainsi recueilli 1682 réflexions indépendantes dont 225 possédaient une intensité trop faible pour être mesurée.

Tableau 1. Données cristallographiques

Groupe: Pc		
$a=12,23 \pm 0,05$	$b=7,27 \pm 0,01$	$c=18,08 \pm 0,09$ Å
$\beta=114,0 \pm 0,3^\circ$		
$V=1468$ Å 3	$M=371,6$	
$D_m=1,69$	$D_c=1,68$	$Z=4$
$F(000)=764$		
$\mu=27,3$ cm $^{-1}$ (λ Cu $K\alpha=1,5418$ Å)		

L'étude de la moyenne des intensités par parité d'indices permet de mettre en évidence des phénomènes grossiers de sursymétrie. La moyenne des intensités pour les réflexions ayant k pair est environ 6 fois plus élevée que celle des intensités ayant k impair: l'extinction sur $0k0$ et l'appartenance au groupe $P2_1/c$ sont de ce fait mises en doute; de même la moyenne des intensités pour les réflexions ayant l pair est environ 6 fois plus élevée que celle des intensités ayant l impair. En conséquence, la moyenne des intensités des réflexions pour $(k+l)$ pair est 6 fois plus élevée que celle des réflexions $(k+l)$ impair: la face A est pseudo-centrée.

Trois groupes peuvent donc être envisagés: $P2_1/c$, $P2/c$ et Pc .

Détermination de la structure

La maille contenant quatre molécules, l'appartenance au groupe $P2_1/c$ ou $P2/c$ implique que le motif indépendant soit constitué par une molécule de pyridyl-2 acétate de cuivre dihydraté.

La fonction de Patterson tridimensionnelle fournit trois solutions pour la position du cuivre: $0, 0, \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{4}, 0$; $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Les coordonnées relatives d'atomes constituant l'entourage du cuivre (azote et oxygène), les cycles pyridiniques et les molécules d'eau ont pu aussi être repérés. Seuls les atomes de carbone et d'oxygène non lié au métal du groupement $-CH_2-COO-$ ne pouvaient être localisés sans ambiguïté. Testées en $P2_1/c$,

les coordonnées des atomes repérés, pour les trois positions du cuivre, conduisaient, après affinement en isotropie, à un indice $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ à peu près identique et voisin de 0,25.

En supposant l'inexistence de l'extinction des ordres $0k0$ pour $k=2n+1$, et en conservant la centrosymétrie, le groupe est $P2/c$. En considérant pour le cuivre la position $0, \frac{1}{4}, 0$ et avec les mêmes atomes que précédemment on aboutit, après affinement, à un indice R du même ordre.

Dans ces deux hypothèses de groupe d'espace les synthèses Fourier calculées ne permettent pas de situer les atomes de carbone et d'oxygène non lié au métal des groupements $-CH_2-COO-$ qui apparaissent alors en surnombre, deux par cycle pyridinique en α et α' de l'atome d'azote.

Tableau 2. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope et déviations standard des atomes de cuivre, d'oxygène, d'azote et de carbone

L'expression utilisée pour la correction de température est: $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4}$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu(1)	-0,003 (12)	0,2531 (3)	-0,020 (10)	26	65	14	10	8	14
N(1)	0,136 (12)	0,2378 (13)	-0,047 (10)	26	43	12	-6	-3	10
C(1)	0,247 (12)	0,2035 (18)	0,017 (10)	12	30	16	14	11	20
C(2)	0,344 (12)	0,1550 (19)	-0,003 (10)	12	83	29	27	1	5
C(3)	0,334 (12)	0,1606 (24)	-0,081 (10)	60	200	36	-12	34	7
C(4)	0,225 (12)	0,2180 (20)	-0,143 (10)	50	52	25	-13	19	-3
C(5)	0,129 (12)	0,2474 (20)	-0,121 (10)	81	71	54	15	38	3
C(6)	0,264 (12)	0,1918 (18)	0,100 (10)	24	81	14	5	3	-4
C(7)	0,173 (12)	0,0667 (22)	0,116 (10)	22	147	15	2	11	3
O(1)	0,215 (12)	-0,0438 (15)	0,172 (10)	79	205	33	-5	13	41
O(2)	0,063 (12)	0,0636 (12)	0,061 (10)	24	99	16	-14	6	26
O(3)	0,447 (12)	-0,1009 (17)	0,273 (10)	40	220	35	29	5	35
N(2)	-0,160 (12)	0,2539 (12)	-0,002 (10)	18	63	15	4	11	-10
C(8)	-0,264 (12)	0,3053 (19)	-0,056 (10)	51	49	10	-13	1	-5
C(9)	-0,363 (12)	0,3469 (17)	-0,042 (10)	15	66	27	-15	17	-4
C(10)	-0,343 (12)	0,3399 (18)	0,039 (10)	33	70	25	-5	22	-24
C(11)	-0,238 (12)	0,2983 (24)	0,097 (10)	50	158	15	-11	16	-3
C(12)	-0,144 (12)	0,2529 (14)	0,079 (10)	16	43	4	-3	-8	4
C(13)	-0,264 (12)	0,2880 (17)	-0,145 (10)	40	64	10	1	5	24
C(14)	-0,187 (12)	0,4250 (19)	-0,159 (10)	34	61	15	30	2	8
O(4)	-0,218 (12)	0,5181 (11)	-0,223 (10)	25	133	14	-20	-4	36
O(5)	-0,075 (12)	0,4318 (13)	-0,109 (10)	27	113	14	24	-11	9
O(6)	-0,457 (12)	0,5916 (18)	-0,320 (10)	52	223	34	-3	14	30
Cu(2)	-0,004 (12)	0,7545 (3)	-0,020 (10)	29	62	14	8	7	12
N(3)	0,145 (12)	0,7272 (14)	-0,044 (10)	24	55	20	22	8	19
C(15)	0,140 (12)	0,7444 (17)	-0,115 (10)	19	100	21	3	-2	13
C(16)	0,232 (12)	0,7063 (24)	-0,134 (10)	55	163	25	24	20	-8
C(17)	0,341 (12)	0,6631 (16)	-0,079 (10)	23	104	20	15	4	2
C(18)	0,350 (12)	0,6447 (19)	0,002 (10)	47	114	25	7	14	7
C(19)	0,249 (12)	0,6868 (18)	0,012 (10)	43	76	10	-17	9	-5
C(20)	0,018 (12)	0,7880 (23)	-0,191 (10)	60	93	4	-1	13	-2
C(21)	-0,067 (12)	0,9237 (16)	-0,174 (10)	5	54	13	15	-3	-7
O(7)	-0,122 (12)	1,0171 (11)	-0,236 (10)	63	103	16	8	2	32
O(8)	-0,073 (12)	0,9322 (12)	-0,107 (10)	18	121	8	29	3	14
O(9)	-0,397 (12)	0,9764 (21)	-0,298 (10)	76	265	58	11	29	-36
N(4)	-0,149 (12)	0,7701 (15)	-0,001 (10)	22	94	16	-20	1	-5
C(22)	-0,144 (12)	0,7555 (16)	0,078 (10)	78	44	17	-11	29	-13
C(23)	-0,257 (12)	0,7849 (20)	0,090 (10)	38	72	33	-31	30	-20
C(24)	-0,362 (12)	0,8362 (21)	0,018 (10)	29	149	40	7	13	-17
C(25)	-0,360 (12)	0,8383 (19)	-0,055 (10)	41	113	30	-8	12	-3
C(26)	-0,256 (12)	0,8137 (18)	-0,068 (10)	26	70	21	11	9	5
C(27)	-0,032 (12)	0,7187 (25)	0,141 (10)	29	137	22	1	2	-9
C(28)	0,054 (12)	0,5871 (18)	0,136 (10)	72	72	16	-26	27	-4
O(10)	0,132 (12)	0,4963 (11)	0,191 (10)	46	156	23	30	17	15
O(11)	0,049 (12)	0,5594 (13)	0,060 (10)	45	95	18	-6	19	5
O(12)	0,391 (12)	0,5272 (18)	0,255 (10)	72	264	60	-34	39	-28

La centrosymétrie du groupe d'espace a donc été abandonnée. Dans le groupe Pc , le motif indépendant est constitué par deux molécules ($\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La disposition convenable des groupements $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ a pu être obtenue à l'aide d'une synthèse Fourier, un seul groupement par cycle pyridinique étant localisé ($R=0,39$).

L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope des 46 atomes autres que ceux d'hydrogène a été effectué en minimisant la quantité $\sum w(F_o - F_c)^2$. La pondération utilisée (citée par Stout & Jensen, 1968) était $w=1/\Delta F^2$, où ΔF était pris sur la courbe de variations de la moyenne des différences $||F_o| - |F_c||$ en fonction de la moyenne des facteurs de structure $|F_o|$ rangés par ordre croissant, calculée pour des intervalles comprenant de 50 à 150 facteurs de structure. Cette courbe de pondération était calculée à nouveau après deux itérations. Chaque itération portait seulement sur l'une ou l'autre moitié du motif indépendant à cause du grand nombre d'atomes concernés. En 4 itérations l'indice R a déchu jusqu'à 0,11.

Le calcul d'une série différence nous a permis à ce stade de déterminer les positions des atomes d'hydrogène. L'affinement pratiqué comme précédemment conduit en 4 itérations à un R de 0,08. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées en deux itérations en affectant la valeur de $3,0 \text{ \AA}^2$ à leurs facteurs d'agitation thermique. L'affinement en isotropie définitif portant pour chaque itération sur tous les atomes de chaque moitié du motif a abaissé en 4 itérations la valeur de R à 0,075.

L'affinement en anisotropie a été réalisé avec le même modèle de pondération. Etant donné le nombre important de paramètres et le nombre réduit de réflexions mesurées (1457), chaque itération concernait seulement les paramètres des atomes 'lourds' d'un quart du

motif indépendant, c'est-à-dire un atome de cuivre, un coordiat et une molécule d'eau. En 12 itérations, l'indice R est de 0,055. Un affinement définitif en 3 itérations portant seulement sur les coordonnées de tous les atomes a été effectué afin d'obtenir une estimation des déviations standard. Les coordonnées, et les facteurs d'agitation thermique affinés provenant des cycles précédents, sont présentés dans les Tableaux 2 et 3. Les facteurs de structure observés F_o et calculés F_c sont listés dans le Tableau 4. Les facteurs d'échelle s tels que $I_o/Lp=(sF_o)^2$ obtenus au cours du dernier cycle d'affinement sont respectivement pour les strates hnl , $n=0, \dots, 6$: 0,0843; 0,0932; 0,0868; 0,0857; 0,0770; 0,0754; 0,0609. Afin de mettre en évidence la pseudoextinction, les facteurs de structure ont été calculés pour les ordres $0k0$, $k=1, \dots, 10$: 0,3; 160,6; 8,2; 121,6; 2,5; 59,1; 7,7; 18,5; 2,5; 21,4 électrons.

Tableau 3. Coordonnées relatives des atomes d'hydrogène

Le facteur d'agitation thermique a été pris égal à 3 \AA^2 .

	x	y	z
H(1)	0,420 (20)	0,092 (22)	0,040 (14)
H(2)	0,385 (20)	0,116 (22)	-0,076 (14)
H(3)	0,250 (20)	0,168 (23)	-0,167 (15)
H(4)	0,074 (19)	0,255 (23)	-0,155 (13)
H(5)	0,336 (18)	0,146 (21)	0,137 (13)
H(6)	0,268 (20)	0,347 (22)	0,124 (14)
H(7)	0,360 (19)	-0,056 (22)	0,235 (14)
H(8)	0,513 (18)	-0,100 (23)	0,251 (14)
H(9)	-0,442 (22)	0,346 (22)	-0,094 (15)
H(10)	-0,416 (20)	0,318 (23)	0,044 (14)
H(11)	-0,199 (20)	0,217 (21)	0,159 (15)
H(12)	-0,039 (19)	0,226 (20)	0,120 (14)
H(13)	-0,385 (20)	0,277 (19)	-0,193 (14)
H(14)	-0,191 (20)	0,171 (22)	-0,130 (15)
H(15)	-0,388 (21)	0,507 (20)	-0,309 (14)
H(16)	-0,506 (21)	0,529 (23)	-0,302 (14)
H(17)	0,227 (21)	0,724 (23)	-0,154 (16)
H(18)	0,423 (19)	0,598 (22)	-0,079 (14)
H(19)	0,440 (20)	0,551 (21)	0,059 (14)
H(20)	0,231 (20)	0,687 (22)	0,085 (14)
H(21)	-0,027 (20)	0,637 (20)	-0,185 (14)
H(22)	0,011 (19)	0,845 (23)	-0,252 (15)
H(23)	-0,292 (20)	1,020 (20)	-0,279 (14)
H(24)	-0,423 (19)	0,847 (23)	-0,319 (13)
H(25)	-0,224 (21)	0,719 (22)	0,138 (16)
H(26)	-0,447 (20)	0,840 (24)	0,043 (14)
H(27)	-0,402 (20)	0,856 (22)	-0,098 (14)
H(28)	-0,267 (20)	0,799 (23)	-0,118 (14)
H(29)	-0,054 (20)	0,671 (23)	0,177 (14)
H(30)	0,007 (22)	0,790 (24)	0,163 (14)
H(31)	0,326 (20)	0,565 (21)	0,235 (14)
H(32)	0,418 (20)	0,772 (21)	0,256 (14)

Description de la structure

La Fig. 1 schématise le motif indépendant constitué par deux molécules de pyridyl-2 acétate de cuivre dihydraté. Les quatre molécules d'eau sont interstitielles. Chaque molécule CuL_2 est constituée par un atome de cuivre et deux coordinats, l'atome de cuivre étant pratiquement le centre de symétrie de la molécule. Pour passer de la première molécule du motif indépendant à la seconde, il faut lui faire effectuer une rotation de π autour de son axe principal (axe passant approximativement par $\text{N}(1)-\text{Cu}(1)-\text{N}(2)$) suivie d'une

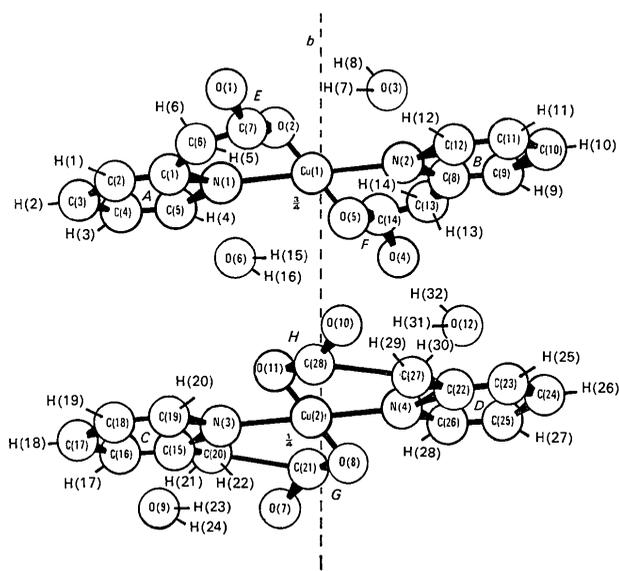


Fig. 1. Atomes constituant le motif indépendant: deux molécules de pyridyl-2 acétate de cuivre et quatre molécules d'eau.

translation de $b/2$ suivant [010]. En faisant abstraction des molécules d'eau, la morphologie des molécules de pyridyl-2 acétate de cuivre et de pyridyl-2 acétate de zinc est tout-à-fait comparable.

Les distances et les angles intramoléculaires sont donnés dans les Tableaux 5 et 6: la qualité des résultats n'est pas excellente ce qui provient certainement des phénomènes de sursymétrie qui nous ont privés de nombreuses mesures, d'où, lors de l'affinement, un nombre réduit de données pour une grande quantité de paramètres, ce qui nous a obligés à affiner par blocs

d'atomes. Les atomes constituant une molécule de pyridyl-2 acétate de cuivre peuvent être grossièrement répartis dans trois plans, l'un contenant les cycles pyridiniques, les deux autres parallèles entre eux contenant chacun un groupement carboxylique. En fait, Tableaux 7 et 8, on constate un léger décalage entre les deux plans pyridiniques d'une même molécule, la distance moyenne étant de 0,6 Å (0,3 Å dans le pyridyl-2 acétate de zinc). L'atome de cuivre est aussi en dehors de tous les plans définis. Les angles entre les différents plans $A,E; B,F; C,G; D,H$ sont respective-

Tableau 4. *Facteurs de structure observés et calculés, et phases (radians)*

$$k=1, 2, 3, 4, 5, 6; h, l, 10|F_o|, 10|F_c|, \alpha_{hkl}$$

Les facteurs observés dont l'intensité était trop faible pour être mesurée sont notés 0.

h	k	l	10 F _o	10 F _c	α _{hkl}	h	k	l	10 F _o	10 F _c	α _{hkl}	h	k	l	10 F _o	10 F _c	α _{hkl}
0	0	0	100	100	0	1	0	0	100	100	0	2	0	0	100	100	0
0	0	1	100	100	0	0	1	0	100	100	0	0	1	0	100	100	0
0	0	2	100	100	0	0	2	0	100	100	0	0	2	0	100	100	0
0	0	3	100	100	0	0	3	0	100	100	0	0	3	0	100	100	0
0	0	4	100	100	0	0	4	0	100	100	0	0	4	0	100	100	0
0	0	5	100	100	0	0	5	0	100	100	0	0	5	0	100	100	0
0	0	6	100	100	0	0	6	0	100	100	0	0	6	0	100	100	0
0	0	7	100	100	0	0	7	0	100	100	0	0	7	0	100	100	0
0	0	8	100	100	0	0	8	0	100	100	0	0	8	0	100	100	0
0	0	9	100	100	0	0	9	0	100	100	0	0	9	0	100	100	0
0	0	10	100	100	0	0	10	0	100	100	0	0	10	0	100	100	0
0	0	11	100	100	0	0	11	0	100	100	0	0	11	0	100	100	0
0	0	12	100	100	0	0	12	0	100	100	0	0	12	0	100	100	0
0	0	13	100	100	0	0	13	0	100	100	0	0	13	0	100	100	0
0	0	14	100	100	0	0	14	0	100	100	0	0	14	0	100	100	0
0	0	15	100	100	0	0	15	0	100	100	0	0	15	0	100	100	0
0	0	16	100	100	0	0	16	0	100	100	0	0	16	0	100	100	0
0	0	17	100	100	0	0	17	0	100	100	0	0	17	0	100	100	0
0	0	18	100	100	0	0	18	0	100	100	0	0	18	0	100	100	0
0	0	19	100	100	0	0	19	0	100	100	0	0	19	0	100	100	0
0	0	20	100	100	0	0	20	0	100	100	0	0	20	0	100	100	0
0	0	21	100	100	0	0	21	0	100	100	0	0	21	0	100	100	0
0	0	22	100	100	0	0	22	0	100	100	0	0	22	0	100	100	0
0	0	23	100	100	0	0	23	0	100	100	0	0	23	0	100	100	0
0	0	24	100	100	0	0	24	0	100	100	0	0	24	0	100	100	0
0	0	25	100	100	0	0	25	0	100	100	0	0	25	0	100	100	0
0	0	26	100	100	0	0	26	0	100	100	0	0	26	0	100	100	0
0	0	27	100	100	0	0	27	0	100	100	0	0	27	0	100	100	0
0	0	28	100	100	0	0	28	0	100	100	0	0	28	0	100	100	0
0	0	29	100	100	0	0	29	0	100	100	0	0	29	0	100	100	0
0	0	30	100	100	0	0	30	0	100	100	0	0	30	0	100	100	0
0	0	31	100	100	0	0	31	0	100	100	0	0	31	0	100	100	0
0	0	32	100	100	0	0	32	0	100	100	0	0	32	0	100	100	0
0	0	33	100	100	0	0	33	0	100	100	0	0	33	0	100	100	0
0	0	34	100	100	0	0	34	0	100	100	0	0	34	0	100	100	0
0	0	35	100	100	0	0	35	0	100	100	0	0	35	0	100	100	0
0	0	36	100	100	0	0	36	0	100	100	0	0	36	0	100	100	0
0	0	37	100	100	0	0	37	0	100	100	0	0	37	0	100	100	0
0	0	38	100	100	0	0	38	0	100	100	0	0	38	0	100	100	0
0	0	39	100	100	0	0	39	0	100	100	0	0	39	0	100	100	0
0	0	40	100	100	0	0	40	0	100	100	0	0	40	0	100	100	0
0	0	41	100	100	0	0	41	0	100	100	0	0	41	0	100	100	0
0	0	42	100	100	0	0	42	0	100	100	0	0	42	0	100	100	0
0	0	43	100	100	0	0	43	0	100	100	0	0	43	0	100	100	0
0	0	44	100	100	0	0	44	0	100	100	0	0	44	0	100	100	0
0	0	45	100	100	0	0	45	0	100	100	0	0	45	0	100	100	0
0	0	46	100	100	0	0	46	0	100	100	0	0	46	0	100	100	0
0	0	47	100	100	0	0	47	0	100	100	0	0	47	0	100	100	0
0	0	48	100	100	0	0	48	0	100	100	0	0	48	0	100	100	0
0	0	49	100	100	0	0	49	0	100	100	0	0	49	0	100	100	0
0	0	50	100	100	0	0	50	0	100	100	0	0	50	0	100	100	0
0	0	51	100	100	0	0	51	0	100	100	0	0	51	0	100	100	0
0	0	52	100	100	0	0	52	0	100	100	0	0	52	0	100	100	0
0	0	53	100	100	0	0	53	0	100	100	0	0	53	0	100	100	0
0	0	54	100	100	0	0	54	0	100	100	0	0	54	0	100	100	0
0	0	55	100	100	0	0	55	0	100	100	0	0	55	0	100	100	0
0	0	56	100	100	0	0	56	0	100	100	0	0	56	0	100	100	0
0	0	57	100	100	0	0	57	0	100	100	0	0	57	0	100	100	0
0	0	58	100	100	0	0	58	0	100	100	0	0	58	0	100	100	0
0	0	59	100	100	0	0	59	0	100	100	0	0	59	0	100	100	0
0	0	60	100	100	0	0	60	0	100	100	0	0	60	0	100	100	0
0	0	61	100	100	0	0	61	0	100	100	0	0	61	0	100	100	0
0	0	62	100	100	0	0	62	0	100	100	0	0	62	0	100	100	0
0	0	63	100	100	0	0	63	0	100	100	0	0	63	0	100	100	0
0	0	64	100	100	0	0	64	0	100	100	0	0	64	0	100	100	0
0	0	65	100	100	0	0	65	0	100	100	0	0	65	0	100	100	0
0	0	66	100	100	0	0	66	0	100	100	0	0	66	0	100	100	0
0	0	67	100	100	0	0	67	0	100	100	0	0	67	0	100	100	0
0	0	68	100	100	0	0	68	0	100	100	0	0	68	0	100	100	0
0	0	69	100	100	0	0	69	0	100	100	0	0	69	0	100	100	0
0	0	70	100	100	0	0	70	0	100	100	0	0	70	0	100	100	0
0	0	71	100	100	0	0	71	0	100	100	0	0	71	0	100	100	0
0	0	72	100	100	0	0	72	0	100	100	0	0	72	0	100	100	0
0	0	73	100	100	0	0	73	0	100	100	0	0	73	0	100	100	0
0	0	74	100	100	0	0	74	0	100	100	0	0	74	0	100	100	0
0	0	75	100	100	0	0	75	0	100	100	0	0	75	0	100	100	0
0	0	76	100	100	0	0	76	0	100	100	0	0	76	0	100	100	0
0	0	77	100	100	0	0	77	0	100	100	0	0	77	0	100	100	0
0	0	78	100	100	0	0	78	0	100	100	0	0	78	0	100	100	0
0	0	79	100	100	0	0	79	0	100	100	0	0	79	0	100	100	0
0	0	80	100	100	0	0	80	0	100	100	0	0	80	0	100	100	0
0	0	81	100	100	0	0	81	0	100	100	0	0	81	0	100	100	0
0	0	82	100	100	0	0	82	0	100	100	0	0	82	0	100	100	0
0	0	83	100	100	0	0	83	0	100	100	0	0	83	0	100	100	0
0	0	84	100	100	0	0	84	0	100	100	0	0	84	0	100	100	0
0	0	85	100	100	0	0	85	0	100	100	0	0	85	0	100	100	0
0	0	86	100	100	0	0	86	0	100	100	0	0	86	0	100	100	0
0	0	87	100	100	0	0	87	0	100	100	0	0	87	0	100	100	0
0	0	88	100	100	0	0	88	0	100	100	0	0	88	0	100	100	0
0	0	89	100	100	0	0	89	0	100	100							

ment de 129,6 (1,2), 123,8 (1,2), 143,7 (1,4) et 144,7 (1,3)^o et sont voisins de l'homologue mesuré dans le chélate de zinc 134,0 (0,6). La codification des positions équivalentes est présentée Tableau 9.

Tableau 5. Principales distances intramoléculaires (Å)

Cu(1)—N(1)	1,946 (15)	Cu(2)—N(3)	2,033 (16)
N(1)—C(1)	1,396 (18)	N(3)—C(15)	1,283 (24)
C(1)—C(2)	1,424 (21)	C(15)—C(16)	1,327 (26)
C(2)—C(3)	1,370 (27)	C(16)—C(17)	1,335 (23)
C(3)—C(4)	1,406 (27)	C(17)—C(18)	1,443 (21)
C(4)—C(5)	1,392 (29)	C(18)—C(19)	1,346 (22)
C(5)—N(1)	1,314 (29)	C(19)—N(3)	1,290 (20)
C(1)—C(6)	1,439 (19)	C(15)—C(20)	1,590 (24)
C(6)—C(7)	1,545 (22)	C(20)—C(21)	1,555 (20)
C(7)—O(1)	1,233 (21)	C(21)—O(7)	1,245 (16)
C(7)—O(2)	1,305 (19)	C(21)—O(8)	1,247 (17)
O(2)—Cu(1)	1,937 (11)	O(8)—Cu(2)	1,934 (11)
Cu(1)—N(2)	2,080 (15)	Cu(2)—N(4)	1,949 (17)
N(2)—C(8)	1,305 (19)	N(4)—C(22)	1,416 (20)
C(8)—C(9)	1,374 (21)	C(22)—C(23)	1,493 (24)
C(9)—C(10)	1,381 (23)	C(23)—C(24)	1,452 (24)
C(10)—C(11)	1,321 (24)	C(24)—C(25)	1,328 (22)
C(11)—C(12)	1,361 (24)	C(25)—C(26)	1,403 (21)
C(12)—N(2)	1,395 (20)	C(26)—N(4)	1,416 (20)
C(8)—C(13)	1,609 (20)	C(22)—C(27)	1,405 (28)
C(13)—C(14)	1,466 (22)	C(27)—C(28)	1,447 (25)
C(14)—O(4)	1,260 (18)	C(28)—O(10)	1,260 (18)
C(14)—O(5)	1,295 (20)	C(28)—O(11)	1,369 (17)
O(5)—Cu(1)	1,968 (11)	O(11)—Cu(2)	1,940 (11)
C(2)—H(1)	1,04 (18)	C(20)—H(21)	1,17 (17)
C(3)—H(2)	0,79 (20)	C(20)—H(22)	1,14 (19)
C(4)—H(3)	0,89 (20)	C(23)—H(25)	0,94 (21)
C(5)—H(4)	0,97 (17)	C(24)—H(26)	1,18 (21)
C(6)—H(5)	0,99 (16)	C(25)—H(27)	0,98 (18)
C(6)—H(6)	1,20 (17)	C(26)—H(28)	0,94 (19)
C(9)—H(9)	1,04 (20)	C(27)—H(29)	1,20 (17)
C(10)—H(10)	0,95 (20)	C(27)—H(30)	0,76 (19)
C(11)—H(11)	1,19 (19)	O(3)—H(7)	1,06 (18)
C(12)—H(12)	1,20 (19)	O(3)—H(8)	1,04 (18)
C(13)—H(13)	1,00 (19)	O(6)—H(15)	0,99 (21)
C(13)—H(14)	1,18 (20)	O(6)—H(16)	0,91 (19)
C(16)—H(17)	0,79 (22)	O(9)—H(23)	1,17 (19)
C(17)—H(18)	1,10 (18)	O(9)—H(24)	1,02 (18)
C(18)—H(19)	1,29 (18)	O(12)—H(31)	0,99 (18)
C(19)—H(20)	1,35 (18)	O(12)—H(32)	1,13 (17)

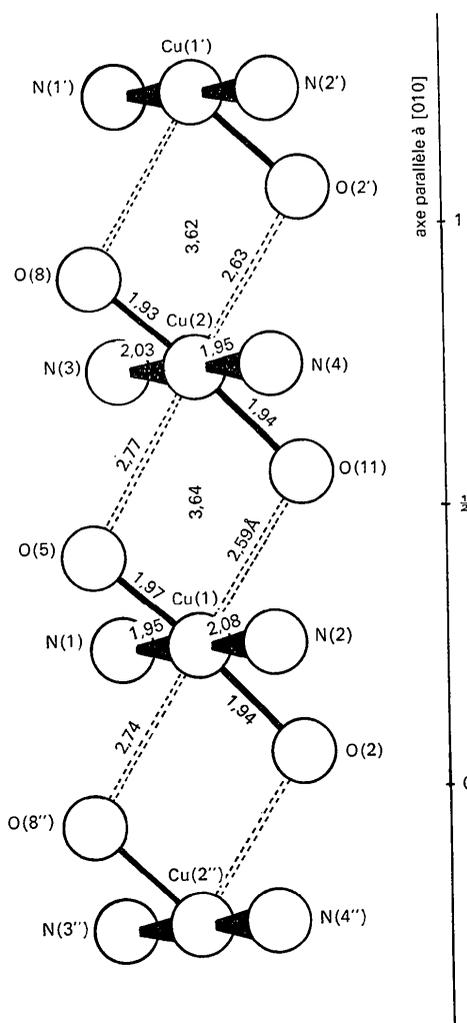


Fig. 2. Enchaînement des atomes de cuivre et de leurs entourages octaédriques suivant [010].

Tableau 6. Principaux angles intramoléculaires (°)

Cu(1)—N(1)—C(1)	117,2 (1,0)	C(10)—C(11)—C(12)	120,7 (1,4)	C(16)—C(17)—C(18)	114,2 (1,5)
N(1)—C(1)—C(2)	117,8 (1,3)	C(11)—C(12)—N(2)	118,5 (1,3)	C(17)—C(18)—C(19)	114,6 (1,4)
N(1)—C(1)—C(6)	123,8 (1,2)	C(12)—N(2)—Cu(1)	114,6 (1,0)	C(18)—C(19)—N(3)	128,6 (1,2)
C(6)—C(1)—C(2)	118,0 (1,2)	C(11)—N(2)—C(8)	118,1 (1,4)	C(19)—N(3)—Cu(2)	115,4 (1,5)
C(1)—C(2)—C(3)	121,3 (1,5)	C(22)—C(23)—C(24)	116,4 (1,5)	C(15)—C(20)—C(21)	123,2 (1,1)
C(2)—C(3)—C(4)	118,9 (1,8)	C(23)—C(24)—C(25)	121,9 (1,5)	C(20)—C(21)—O(7)	109,2 (1,1)
C(3)—C(4)—C(5)	117,4 (1,8)	C(24)—C(25)—C(26)	123,1 (1,5)	C(20)—C(21)—O(8)	122,2 (1,1)
C(4)—C(5)—N(1)	124,5 (2,1)	C(25)—C(26)—N(4)	118,1 (1,3)	O(7)—C(21)—O(8)	128,6 (1,2)
C(5)—N(1)—C(1)	119,4 (1,7)	C(26)—N(4)—C(22)	122,1 (1,7)	C(21)—O(8)—Cu(2)	125,1 (0,9)
C(5)—N(1)—Cu(1)	123,3 (1,4)	C(26)—N(4)—Cu(2)	116,6 (1,1)	O(8)—Cu(2)—N(3)	91,8 (0,5)
C(1)—C(6)—C(7)	114,5 (1,2)	C(8)—C(13)—C(14)	112,3 (1,2)	Cu(2)—N(4)—C(22)	121,0 (1,4)
C(6)—C(7)—O(1)	116,3 (1,4)	C(13)—C(14)—O(4)	123,4 (1,3)	N(4)—C(22)—C(27)	116,8 (1,8)
C(6)—C(7)—O(2)	117,8 (1,3)	C(13)—C(14)—O(5)	118,3 (1,3)	N(4)—C(22)—C(23)	117,9 (1,9)
O(1)—C(7)—O(2)	124,8 (1,6)	O(4)—C(14)—O(5)	117,4 (1,4)	C(27)—C(28)—C(23)	125,3 (1,5)
O(2)—Cu(1)—N(1)	90,5 (0,5)	C(14)—O(5)—Cu(1)	122,8 (1,0)	C(22)—C(27)—C(28)	124,7 (1,5)
Cu(1)—N(2)—C(8)	124,4 (1,1)	O(5)—Cu(1)—N(2)	89,2 (0,5)	C(27)—C(28)—O(10)	129,1 (1,2)
N(2)—C(8)—C(9)	125,8 (1,4)	Cu(2)—N(3)—C(15)	121,4 (1,3)	C(27)—C(28)—O(11)	115,3 (1,3)
N(2)—C(8)—C(13)	109,3 (1,3)	N(3)—C(15)—C(16)	122,5 (1,8)	O(10)—C(28)—O(11)	115,6 (1,3)
C(13)—C(8)—C(9)	124,4 (1,3)	N(3)—C(15)—C(20)	122,2 (1,7)	C(28)—O(11)—Cu(2)	120,5 (1,0)
C(8)—C(9)—C(10)	113,7 (1,4)	C(20)—C(15)—C(16)	114,9 (1,6)	O(11)—Cu(2)—N(4)	87,6 (0,5)
C(9)—C(10)—C(11)	123,1 (1,4)	C(15)—C(16)—C(17)	124,3 (1,8)		

Tableau 7. Distances aux plans définis par les atomes des noyaux pyridiniques (Å)

(a) Plan défini par le noyau A [N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)].

N(1)	-0,038	C(4)	0,046
C(1)	0,052	C(5)	-0,012
C(2)	-0,018	C(6)	0,044
C(3)	-0,031	Cu(1)	-0,316

(b) Plan défini par le noyau B [N(2), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12)].

N(2)	-0,021	C(11)	0,014
C(8)	0,023	C(12)	0,002
C(9)	-0,006	C(13)	-0,073
C(10)	-0,013	Cu(1)	0,480

(c) Plan défini par le noyau C [N(3), C(15), C(16), C(17), C(18), C(19)].

N(3)	-0,021	C(18)	-0,016
C(15)	0,021	C(19)	0,020
C(16)	-0,020	C(20)	-0,064
C(17)	0,016	Cu(2)	-0,201

(d) Plan défini par le noyau D [N(4), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26)].

N(4)	0,006	C(25)	-0,029
C(22)	0,002	C(26)	0,007
C(23)	-0,021	C(27)	0,054
C(24)	0,036	Cu(2)	0,185

L'entourage des atomes de cuivre forme un octaèdre dissymétrique (Fig. 2). La base de l'octaèdre est comme dans le chélate de zinc, constituée de deux atomes d'azote et de deux atomes d'oxygène carboxylique. Ces liaisons sont de l'ordre de 2 Å (Tableau 10). Les sommets sont constitués par des atomes d'oxygène carboxy-

lique appartenant à des molécules voisines correspondant aux atomes de cuivre traduits respectivement de $\frac{1}{2}$ et de $-\frac{1}{2}$ suivant [010] (ceci est totalement

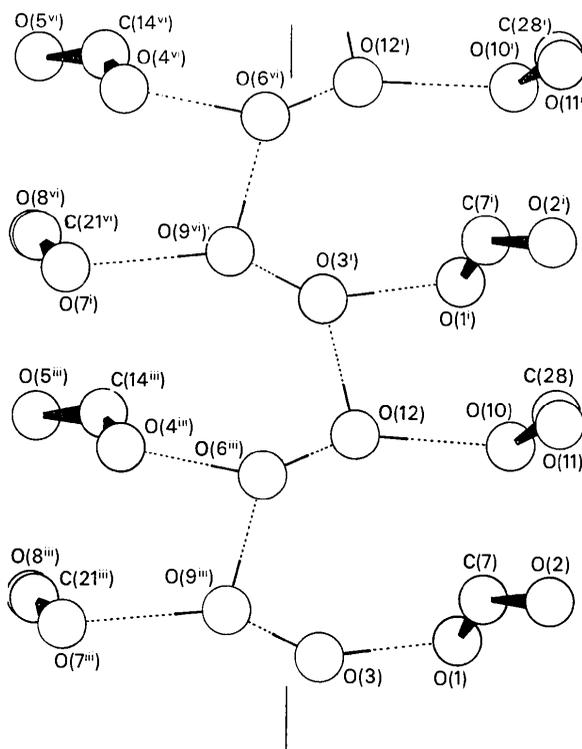


Fig. 4. Vue schématique des liaisons hydrogène entre molécules d'eau et atomes d'oxygène carboxyliques non liés au cuivre.

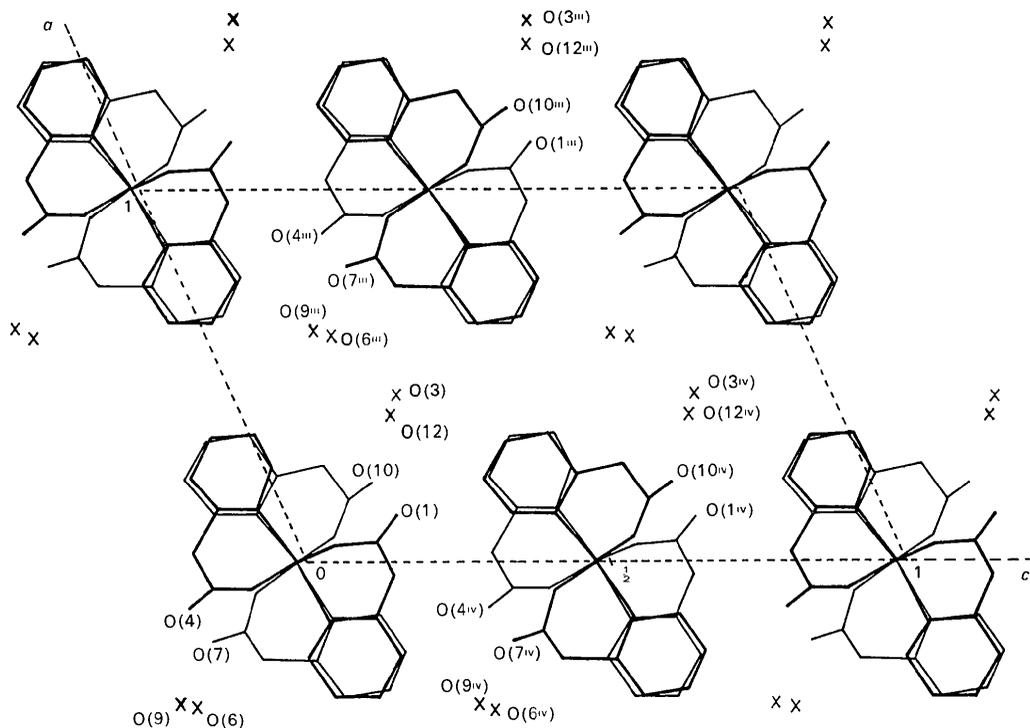

 Fig. 3. Projection de la maille suivant [010] sur (010): en trait fort cote voisine de $\frac{1}{4}$. En trait fin cote voisine de $\frac{3}{4}$.

Tableau 8. Distances aux plans définis par les groupements carboxyliques (Å)

(a) Plan défini par le groupement <i>E</i> [C(6), C(7), O(1), O(2)].	
C(6)	-0,017
C(7)	0,062
O(1)	-0,023
O(2)	-0,022
Cu(1)	0,281
(b) Plan défini par le groupement <i>F</i> [C(13), C(14), O(4), O(5)].	
C(13)	-0,017
C(14)	-0,019
O(4)	0,053
O(5)	-0,018
Cu(1)	-0,367
(c) Plan défini par le groupement <i>G</i> [C(20), C(21), O(7), O(8)].	
C(20)	0,002
C(21)	-0,007
O(7)	0,002
O(8)	0,003
Cu(2)	-0,310
(d) Plan défini par le groupement <i>H</i> [C(27), C(28), O(10), O(11)].	
C(27)	0,001
C(28)	-0,004
O(10)	0,002
O(11)	0,001
Cu(2)	0,825

Tableau 9. Notations pour la transformation des coordonnées *x*, *y*, *z*

i ou'	<i>x</i>	$1+y$	<i>z</i>
ii ou''	<i>x</i>	$y-1$	<i>z</i>
iii	$1+x$	$1-y$	$z+\frac{1}{2}$
iv	<i>x</i>	$1-y$	$z+\frac{1}{2}$
v	$x-1$	$1-y$	$z-\frac{1}{2}$
vi	$1+x$	$2-y$	$z+\frac{1}{2}$

différent du chélate de zinc où les sommets de l'octaèdre sont occupés par des molécules d'eau). La distance entre l'atome de cuivre et ces atomes d'oxygène est de l'ordre de 2,7 Å (Tableau 10). La valeur des différents angles rencontrés dans l'octaèdre sont présentés dans le Tableau 11. D'autre part, on note un enchaînement cuivre-cuivre de l'ordre de 3,6 Å ($\neq b/2$).

Tableau 10. Principales distances de l'entourage des atomes de cuivre (Å)

Cu(1)-N(1)	1,946 (15)	Cu(2)-N(3)	2,033 (16)
Cu(1)-N(2)	2,079 (15)	Cu(2)-N(4)	1,949 (17)
Cu(1)-O(2)	1,937 (11)	Cu(2)-O(8)	1,934 (11)
Cu(1)-O(5)	1,968 (11)	Cu(2)-O(11)	1,940 (11)
Cu(1)-O(8'')	2,742 (11)	Cu(2)-O(5)	2,773 (12)
Cu(1)-O(11)	2,590 (11)	Cu(2)-O(2')	2,627 (11)
Cu(1)-Cu(2)	3,645 (6)	Cu(2)-Cu(1')	3,625 (6)

Une vue en projection de la maille est présentée sur la Fig. 3 et permet de constater l'empilement des molécules avec renversement des groupements carboxyliques.

Les cycles pyridiniques forment des couches parallèles dont l'orientation générale est *grosso modo* perpendiculaire à l'axe [010] et dont l'inclinaison, par rapport au plan [010], est de l'ordre de 15° et s'inverse périodiquement tous les $\frac{1}{2}$ suivant [001] de sorte que l'angle entre les couches inversées est de 150°. On mesure une distance moyenne de 3,5 Å entre un noyau pyridinique quelconque et son translaté de $\frac{1}{2}$ suivant [010].

On constate que, d'une part, la molécule est symétrique autour de l'atome de cuivre et que, d'autre part, on peut passer d'un atome d'une molécule à un même atome de la molécule translatée de $b/2$ suivant [010] par un centre de symétrie situé sur l'axe [010] à mi-chemin entre deux molécules: ce pseudo centre de symétrie est valable pour tous les atomes, excepté les atomes de carbone et d'oxygène non liés au métal des groupements $-\text{CH}_2-\text{COO}-$. Ceci explique le comportement centrosymétrique et même hypercentrique de la maille et, par conséquent, les problèmes de détermination du groupe d'espace.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence (Fig. 4) des liaisons hydrogène (Tableau 12), du type oxygène aqueux-oxygène carboxylique non lié au métal et oxygène aqueux-oxygène aqueux. La cohésion entre molécules de chélate se trouve ainsi étayée par les molécules d'eau.

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

Tableau 11. Principaux angles de l'entourage des atomes de cuivre (°)

N(1)-Cu(1)-O(2)	90,5 (0,5)	N(3)-Cu(2)-O(2')	95,5 (0,5)
N(1)-Cu(1)-O(11)	98,4 (0,4)	N(3)-Cu(2)-O(8)	91,8 (0,5)
N(1)-Cu(1)-O(5)	89,4 (0,5)	N(3)-Cu(2)-O(5)	84,2 (0,5)
O(5)-Cu(1)-O(11)	79,2 (0,5)	N(3)-Cu(2)-O(11)	91,6 (0,5)
O(5)-Cu(1)-N(2)	89,2 (0,5)	N(4)-Cu(2)-O(2')	87,1 (0,5)
O(5)-Cu(1)-O(8'')	99,6 (0,5)	N(4)-Cu(2)-O(8)	88,7 (0,5)
N(2)-Cu(1)-O(11)	86,7 (0,4)	N(4)-Cu(2)-O(5)	93,2 (0,5)
N(2)-Cu(1)-O(8'')	89,9 (0,4)	N(4)-Cu(2)-O(11)	87,6 (0,5)
N(2)-Cu(1)-O(2)	90,6 (0,5)	O(8)-Cu(2)-O(2')	79,3 (0,5)
O(2)-Cu(1)-O(11)	104,8 (0,5)	O(8)-Cu(2)-O(5)	99,7 (0,5)
O(2)-Cu(1)-O(8'')	76,3 (0,5)	O(11)-Cu(2)-O(2')	105,9 (0,5)
N(1)-Cu(1)-O(8'')	84,9 (0,4)	O(11)-Cu(2)-O(5)	75,1 (0,5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	174,4 (0,5)	N(3)-Cu(2)-O(4)	177,4 (0,7)
O(5)-Cu(1)-O(2)	175,9 (0,6)	O(8)-Cu(2)-O(11)	173,4 (0,5)
O(11)-Cu(1)-O(8'')	176,4 (0,4)	O(2')-Cu(2)-O(5)	179,0 (0,6)

Tableau 12. *Liaisons hydrogène*

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13}	$\angle 123$
O(3)—H(7)····O(1)			1,06 (18) Å	1,67 (18)	2,705 (22)	165 (16) ^o
O(3)—H(8)····O(9''')			1,04 (18)	1,90 (18)	2,853 (24)	151 (15)
O(6)—H(15)····O(4)			0,99 (21)	2,03 (20)	2,781 (22)	131 (14)
O(6)—H(16)····O(12'')			0,91 (19)	1,97 (22)	2,847 (22)	161 (16)
O(9)—H(23)····O(7)			1,17 (19)	1,96 (20)	3,092 (27)	163 (15)
O(9)—H(24)····O(6)			1,02 (18)	1,90 (18)	2,879 (22)	160 (14)
O(12)—H(31)····O(10)			0,99 (18)	2,06 (20)	2,904 (26)	143 (15)
O(12)—H(32)····O(3')			1,13 (17)	1,72 (20)	2,774 (20)	153 (15)

Grenoble à l'aide de programmes précédemment cités (Quagliéri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Références

FAURE, R., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2343.

FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* B28, 811.

QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2583.

STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, a Practical Guide*, p. 454. New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1972). B28, 2740

Refinement of the Structure of Sodium Hexametaphosphate Hexahydrate, $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

By A. McADAM*

Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow W2, Scotland

K. H. JOST

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Germany (DDR)

AND B. BEAGLEY

Department of Chemistry, University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester M60 1QD, England

(Received 30 December 1971 and in revised form 4 May 1972)

A full-matrix least-squares refinement using Jost's [*Acta Cryst.* (1965). 19, 555] data has reduced $R(hkl)$ for 828 observed reflexions to 0.084. The refined bond lengths of the $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ ring, P—O (bridge) 1.613 (4) Å and P—O (terminal) 1.471 (4) Å, agree with the dimensions found in the tetrametaphosphate $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

The crystal structure of sodium hexametaphosphate hexahydrate, $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was determined by Jost (1965) and originally refined by means of electron-density difference syntheses to an R value of 0.16 for the 1244 unique reflexions estimated from Weissenberg photographs of the layers $hk0-7$, and $0-7kl$.

Crystal data

$\text{H}_{12}\text{Na}_6\text{O}_{24}\text{P}_6$, F.W. 719.9, orthorhombic, $a = 11.58$ (2), $b = 18.54$ (4), $c = 10.48$ (2) Å, $U = 2249$ Å³, $D_m = 2.10$, $Z = 4$, $D_c = 2.12$. Space group $Ccmb$ (No. 64).

* Present address: Dataskil Limited, 24-36 Minerva Road, Acton, London, NW10 6HX, England.

In order to determine the structure more accurately, and, if possible, to locate the hydrogen atoms, a full-matrix least-squares refinement was carried out (in Glasgow) on the 828 non-zero reflexions recorded by Jost. Initial coordinates and isotropic temperature factors were taken from the original paper, and the non-standard space group setting used there has been retained. Five cycles of refinement of the positional and isotropic vibrational parameters reduced R to 0.097. A subsequent difference electron-density map did not reveal any unique positions for the hydrogen atoms of the water molecules. Repetition of the calculation using only low-order data was no more successful. Therefore refinement of the non-hydrogen atoms was continued, the vibrational parameters of all atoms