

The authors would like to thank Mrs C. M. Foris and Dr J. F. Whitney of the Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware for the Guinier photographs and R. Faggiani for assistance in obtaining the intensity data. This research was supported by a grant from the National Research Council of Canada.

References

- ABRAHAMS, S. C., BERNSTEIN, J. L. & JAMIESON, P. B. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 2619–2629.
- BANKS, E., GREENBLATT, M. & POST, B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2259–2268.
- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 129–155.
- BRISI, C. & MOLINARI, A. (1958). *Ann. Chim.* **48**, 263–239.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- Codens for Periodical Titles* (1966). Vol. II. ASTM Data series DS23A, Philadelphia.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FLEURY, P. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **263**, 1375–1377.
- FLEURY, P. (1969). *Rev. Chim. Minéral.* **6**, 819–851.
- FLÜGEL-KAHLER, E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1009–1014.
- GEBERT, E. & KIHLBORG, L. (1969). *Acta. Chem. Scand.* **23**, 221–231.
- GOPAL, R. (1972). Ph.D. Thesis, McMaster Univ.
- GOPAL, R. & CALVO, C. (1973). *Z. Kristallogr.* In the press.
- KATZ, L., KASENALLY, A. & KIHLBORG, L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2071–2077.
- KIHLBORG, L. & GEBERT, E. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1020–1026.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- POULSEN, S. J. & CALVO, C. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 917–927.
- PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
- SHANNON, R. D. (1971). *Chem. Commun.* pp. 881–882.
- SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1972). *Canad. J. Chem.* **50**, 3944–3950.
- SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1973a). *Canad. J. Chem.* **51**, 70–76.
- SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1973b). *J. Solid State Chem.*
- SÜSSE, P. & BUERGER, M. J. (1970). *Z. Kristallogr.* **131**, 161–174.
- TILLMANN, E. & BAUR, W. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2124–2132.
- ZACHARIASEN, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.
- ÅSRINK, S. & NORRBY, L.-J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 8–15.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1345

Structure Cristalline du [(Pyridine-2,6 Dicarboxylato) (Acide Pyridine-2,6 Dicarboxylique)]-cuivre(II), Hydraté

PAR CHARLES SARCHET ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 9261-Villeurbanne, France

(Reçu le 31 janvier 1973; accepté le 27 février 1973)

[(Pyridine-2,6-dicarboxylato) (pyridine-2,6-dicarboxylic acid)]copper(II) hydrate crystallizes in space group Pc with cell parameters $a = 14.76 \pm 0.09$, $b = 10.27 \pm 0.03$, $c = 13.76 \pm 0.08$ Å, $\beta = 124.0 \pm 0.1^\circ$ and $Z = 4$. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses, which were calculated from intensities collected on Weissenberg equi-inclination $Cu K\alpha$ photographs. A group least-squares refinement lead to an R index of 0.10. The copper atom is octahedrally surrounded, being bonded to the nitrogen and two oxygen atoms of each tridentate ligand. The two orthogonal ligands coordinate in a different manner, one of them acting as anionic dipicolinate DP^{2-} and the other as neutral dipicolinic acid H_2DP . The copper atom is more tightly bonded to the DP^{2-} ligand. Each asymmetric unit involves six interstitial positions where hydrogen-bonded water molecules may be located.

Introduction

Le cuivre(II) forme avec l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique H_2DP (acide dipicolique) plusieurs complexes cristallins. Les structures cristallines de trois chélates 1:1 de formule $Cu(DP)_n \cdot xH_2O$ ont déjà été décrites (trihydrate monoclinique $P2_1/m$: Chastain, 1965; dihydrate monoclinique $P2_1/c$: Biagini Cingi, Chiesi Villa, Guastini & Nardelli, 1971; dihydrate triclinique $P\bar{1}$: Dominick, 1971; Sarchet, 1972). Il existe aussi une espèce 1:2 acide: $Cu(HDP)_2 \cdot xH_2O$ cristallisant soit seule à partir de solutions acides (par exemple $pH = 1$)

soit simultanément avec les espèces 1:1 précédentes à partir de solutions de pH plus élevé (par exemple $pH = 4,5$). L'hydratation de ce chélate est variable, le cristal perd ou fixe de l'eau selon les conditions de préparation et de conservation. L'étude préliminaire par diffraction des rayons X montre cependant que l'édifice cristallin reste identique quel que soit le taux d'hydratation (Sarchet, 1972). La structure de ce chélate acide a été déterminée afin de pouvoir, en particulier, la comparer à celles des trois chélates 1:1 et à celle du bis(hydrogène pyridine-2,6 dicarboxylato) nickel(II), trihydraté, établie par plusieurs auteurs (Gaw, Robin-

son & Walton, 1971; Chiesi Villa, Guastini, Musatti & Nardelli, 1972; Quaglieri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Données expérimentales

Les principales données cristallographiques du dipicolate acide de cuivre: $\text{Cu}(\text{HDP})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont les suivantes:

$$a = 14,76 \pm 0,09, \quad b = 10,27 \pm 0,03, \quad c = 13,76 \pm 0,08 \text{ \AA}$$

$$\beta = 124,0 \pm 0,1^\circ$$

Groupe Pc , $V = 1731 \text{ \AA}^3$, $M = 431,8$

$$D_m = 1,65, \quad D_c = 1,67 \text{ g cm}^{-3}; \quad Z = 4; \quad F(000) = 876$$

$$\mu = 22,2 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda(\text{Cu } K\alpha).$$

Les valeurs précédentes correspondent au dihydrate car les cristaux utilisés pour ces déterminations et pour l'enregistrement des intensités possédaient une hydratation x proche de 2. Les paramètres cristallins et le groupe d'espace ont été obtenus à l'aide d'une chambre de précession (rayonnement $\text{Mo } K\alpha$). Les extinctions constatées: $h0l$ pour $l = 2n + 1$, indiquent l'appartenance au groupe d'espace Pc ou $P2/c$. Le groupe Pc a été confirmé par la structure. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de mesures multiples effectuées sur les clichés de précession des niveaux $0kl$ et $h0l$, après un étalonnage de la chambre au moyen d'un cristal de chlorure de sodium. Un cristal de $0,2 \text{ mm}^2$ de section a été monté sur une chambre de Weissenberg suivant l'axe d'allongement $[100]$. Les intensités de 11 strates nkl ($n = 0, 1, \dots, 10$) obtenues en équinclinaison au moyen de la radiation $\text{Cu } K\alpha$ ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Nonius. Nous avons observé 2239 réflexions indépendantes dont 256 possédaient une intensité trop faible pour être mesurée. Les 1983 réflexions mesurables ont été soumises aux corrections de Lorentz et de polarisation, l'absorption étant négligée.

Détermination de la structure

Le groupe d'espace le plus général, Pc , étant considéré, le motif asymétrique est constitué de 2 molécules $\text{Cu}(\text{HDP})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Il y a ainsi 50 atomes en position générale, sans compter les atomes d'hydrogène ni les molécules d'eau. Une sursymétrie très approximative se manifeste comme pour le bis(hydrogène pyridine-2,6 dicarboxylato)nickel(II), trihydraté (Quaglieri *et al.*, 1972); une atténuation des intensités est observée pour les mêmes classes d'indices, mais les rapports entre moyennes ont une valeur plus élevée:

$$\langle I_0/LP \rangle_{h=2n} / \langle I_0/LP \rangle_{h=2n+1} = 2,4$$

$$\langle I_0/LP \rangle_{k+l=2n} / \langle I_0/LP \rangle_{k+l=2n+1} = 3,3.$$

La présence de ces phénomènes et l'étude de la fonction de Patterson permettent de supposer pour les deux atomes de cuivre du motif des positions voisines des positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. La première synthèse Fourier effectuée au moyen des phases calculées pour les deux atomes de cuivre placés dans des positions arbi-

trairement et légèrement décalées des précédentes, fait apparaître pour chacun un entourage octaédrique, par ailleurs suggéré par la fonction de Patterson. A la suite, un aperçu convenable a été obtenu sur la forme et la disposition des molécules en combinant les synthèses Fourier et l'affinement par moindres carrés des coordonnées des atomes localisés munis d'un facteur B voisin de 2 \AA^2 . On constate que le motif asymétrique est constitué de deux molécules de chélate et de molécules d'eau devant être en position interstitielle, car chaque molécule de chélate apparaît comme formée de deux coordinats tricoordinés orthogonaux, d'une manière analogue à celle du chélate de nickel précédemment cité.

En tentant d'affiner simultanément les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope pour tout ou partie des 50 atomes en position générale formant les deux molécules de chélate, on constate que les positions atomiques s'écartent notablement des positions relevées sur les synthèses Fourier et que les distances interatomiques deviennent incohérentes en particulier à l'intérieur des cycles pyridiniques. L'affinement des paramètres atomiques a dû être poursuivi à l'aide d'un programme d'affinement par groupes rigides inspiré du programme *ORION* (André, Fourme & Renaud, 1971). Au départ quatre groupes plans ont été considérés, chacun étant constitué d'un noyau pyridinique sans atome d'hydrogène et de deux atomes de carbone carboxylique. Leur géométrie (Fig. 1) a été choisie d'après la structure moléculaire du chélate de nickel. Les paramètres initiaux d'orientation des groupes rigides par rapport aux axes cristallographiques étant très approximativement mesurés d'après les positions atomiques repérées sur une synthèse Fourier, et chaque atome étant muni d'un facteur d'agitation thermique isotrope fixe estimé d'après les valeurs obtenues pour le chélate de nickel, l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ valait 0,33 pour les 50 atomes. En 4 itérations portant sur les paramètres d'orientation des groupes et sur les coordonnées des atomes n'appartenant pas à un groupe, la valeur de l'indice est devenue 0,25. Les fac-

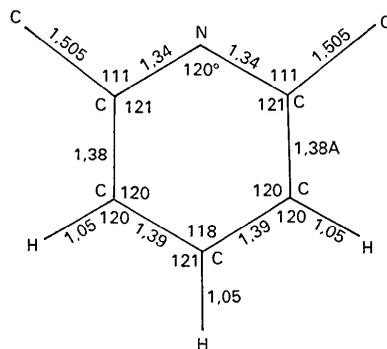


Fig. 1. Groupe comprenant un noyau pyridinique et les deux atomes de carbone carboxylique, considéré comme rigide en totalité ou partiellement au cours de l'affinement de la structure.

teurs d'agitation thermique isotrope ont alors été aussi affinés et en 3 itérations l'indice est passé à 0,21. A ce stade une série-différence a mis en évidence six pics de hauteurs voisines correspondant à des sites convenables pour la localisation des molécules d'eau, soit 3 sites par molécule de chélate. Dans la suite, bien que le cristal utilisé correspondît au dihydrate, les 6 sites aqueux ont été *a priori* supposés occupés à 100%. Le trihydrate peut être effectivement obtenu (Faucherre, Petitfaux & Charlier, 1967; Sarchet, 1972) et possède les mêmes paramètres cristallins que le dihydrate (Sarchet, 1972). Il nous a paru illusoire de tenter d'affiner les taux d'occupation de ces sites aqueux étant donné les conditions de l'affinement.

Au cours des 8 itérations suivantes, des modifica-

tions ont été peu à peu introduites: des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été affectés aux atomes de cuivre et aux atomes coordonnés, et soumis à l'affinement; les atomes d'azote et de carbone carboxylique de chaque groupe rigide en ont été désolidarisés; les 3 atomes d'hydrogène de chaque cycle pyridinique (Fig. 1) ont été pris en compte; enfin la pondération, qui, jusqu'alors, était du type $w = (2|F_{o|_{\min}} + |F_o| + 2|F_{o|_{\max}}/|F_o|^2)^{-1}$, a été remplacée par une pondération $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ (citée par Stout & Jensen, 1968), calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $||F_o| - |F_c||$ en fonction de la moyenne $|F_o|$, calculées pour divers intervalles. Après ces 8 itérations, l'indice *R* avait pour valeur 0,12. Compte-tenu des distances de liaison observées accréditant la présence

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ou isotrope, avec les déviations standard entre parenthèses*

(a) Les paramètres sont multipliés par 10^4 . La correction de température est effectuée au moyen de l'expression:

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Molécule I									
Cu(1)	2410 (4)	2530 (2)	2350 (3)	37 (3)	80 (2)	67 (2)	2 (1)	25 (2)	-3 (1)
N(1)	1041 (11)	3330 (11)	1700 (10)	41 (9)	101 (12)	62 (9)	-16 (8)	33 (7)	-7 (8)
O(2)	1478 (9)	909 (9)	2121 (9)	47 (10)	96 (10)	79 (7)	9 (7)	27 (6)	18 (6)
O(4)	2821 (9)	4435 (10)	2346 (9)	41 (9)	100 (10)	82 (9)	2 (7)	39 (7)	-2 (7)
N(2)	3856 (9)	1691 (10)	3048 (10)	19 (9)	99 (11)	64 (8)	4 (7)	22 (7)	-13 (8)
O(6)	3108 (10)	2529 (10)	4332 (9)	16 (9)	150 (13)	58 (8)	16 (6)	16 (6)	-15 (7)
O(8)	2490 (10)	2029 (11)	757 (9)	67 (11)	109 (11)	77 (10)	-16 (9)	39 (8)	-14 (9)
Molécule II									
Cu(2)	7522 (4)	2634 (2)	2616 (4)	32 (3)	125 (3)	61 (2)	11 (2)	20 (1)	0 (1)
N(3)	6074 (10)	3349 (10)	1780 (10)	49 (10)	70 (9)	55 (8)	4 (8)	19 (6)	3 (7)
O(10)	7085 (11)	2446 (11)	951 (11)	47 (13)	152 (15)	74 (12)	21 (9)	25 (9)	-18 (9)
O(12)	7434 (10)	3053 (12)	4006 (9)	61 (10)	139 (12)	61 (8)	20 (9)	21 (7)	14 (8)
N(4)	9069 (11)	1971 (12)	3490 (10)	40 (9)	111 (12)	45 (8)	2 (8)	10 (6)	-2 (8)
O(14)	7349 (10)	443 (12)	2821 (12)	48 (11)	135 (14)	124 (13)	6 (10)	26 (9)	25 (10)
O(16)	8678 (15)	4499 (20)	2887 (29)	60 (15)	211 (25)	472 (25)	51 (15)	86 (16)	166 (19)

(b) Coordonnées relatives ($\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique isotrope. Les coordonnées sans déviation standard ont été maintenues fixes en fin d'affinement.

Molécule I				Molécule II					
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
C(1)	16	261	140	3,0 (2)	C(15)	553	347	64	4,2 (3)
C(2)	-86	317	92	4,5 (3)	C(16)	453	410	3	4,1 (3)
C(3)	-98	450	73	4,8 (3)	C(17)	411	462	62	5,1 (3)
C(4)	-7	523	105	3,9 (2)	C(18)	471	449	183	4,4 (3)
C(5)	93	462	153	3,2 (2)	C(19)	571	385	240	3,5 (2)
C(6)	49 (2)	120 (1)	168 (2)	4,3 (3)	C(20)	614 (2)	287 (2)	19 (2)	4,4 (3)
C(7)	205 (1)	522 (1)	194 (1)	3,3 (2)	C(21)	650 (1)	359 (1)	367 (1)	4,2 (3)
O(1)	-23 (1)	39 (1)	155 (1)	5,5 (3)	O(9)	572 (1)	283 (1)	-90 (1)	5,2 (2)
O(3)	210 (1)	642 (1)	188 (1)	4,2 (2)	O(11)	626 (1)	395 (1)	438 (1)	5,9 (3)
C(8)	452	151	423	3,4 (2)	C(22)	923	70	376	3,6 (2)
C(9)	552	91	474	4,0 (3)	C(23)	1028	19	432	4,4 (3)
C(10)	586	46	405	3,9 (2)	C(24)	1115	99	463	4,5 (3)
C(11)	518	65	285	4,1 (3)	C(25)	1094	230	436	3,9 (3)
C(12)	418	126	238	2,9 (2)	C(26)	989	277	380	4,0 (3)
C(13)	405 (1)	201 (1)	487 (1)	3,7 (2)	C(27)	827 (2)	-4 (2)	338 (2)	4,7 (3)
C(14)	337 (1)	150 (1)	110 (1)	3,1 (2)	C(28)	961 (2)	415 (2)	347 (2)	4,6 (3)
O(5)	464 (1)	182 (1)	596 (1)	4,6 (3)	O(13)	849 (1)	-124 (1)	375 (1)	5,7 (3)
O(7)	367 (1)	112 (1)	44 (1)	4,9 (2)	O(15)	1048 (1)	484 (1)	385 (1)	5,2 (3)
O(17)	380 (1)	231 (1)	708 (1)	5,3 (2)	O(18)	693 (2)	-265 (2)	325 (2)	7,6 (4)
O(20)	218 (1)	143 (1)	-175 (1)	5,6 (2)	O(19)	1028 (2)	719 (2)	333 (2)	8,2 (4)
O(21)	689 (2)	617 (2)	160 (2)	9,0 (5)	O(22)	870 (2)	812 (2)	120 (2)	11,1 (6)

Tableau 1 (suite)

(c) Coordonnées relatives des atomes d'hydrogène multipliées par 10^3 . Les déviations standard n'ont été calculées que pour les atomes d'hydrogène carboxylique.

	x	y	z	B (Å ²)
H(1)	-153	259	68	4
H(2)	-175	494	36	5
H(3)	-134	624	92	4
H(4)	602	79	565	4
H(5)	663	0	442	4
H(6)	542	33	230	4
H(7)	409	418	-88	4
H(8)	335	510	17	5
H(9)	442	487	231	4
H(10)	1040	-81	451	5
H(11)	1195	62	506	5
H(12)	1158	294	458	4
H(13)	464 (21)	308 (23)	569 (22)	5
H(14)	310 (20)	175 (21)	-53 (22)	5
H(15)	851 (22)	-211 (26)	337 (24)	6
H(16)	1014 (21)	516 (23)	376 (23)	6

de groupements carboxyliques, la série-différence calculée a montré, autour des atomes d'oxygène non coordonnés de ces groupements, des pics pouvant être interprétés comme des atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été introduits dans les calculs.

Les trois dernières itérations ont été réalisées en individualisant tous les atomes afin de pouvoir introduire les déviations standard dans les calculs effectués par le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). Les positions obtenues lors de la dernière itération d'affinement par groupes, pour les 20 atomes de carbone

et les 12 atomes d'hydrogène des 4 cycles pyridiniques, ont été considérées comme fixes. Les paramètres atomiques résultants, correspondant à un indice final *R* égal à 0,10, sont rassemblés dans le Tableau 1, divisé en 3 parties concernant: (a) les atomes de cuivre et leurs entourages, traités en anisotropie; (b) les autres atomes avec facteur d'agitation thermique isotrope; et (c) les atomes d'hydrogène. Seules les 1983 réflexions indépendantes mesurées ont été utilisées au cours de ces affinements et pour le calcul de l'indice *R*.*

Description de la structure

Le motif asymétrique est constitué de deux molécules de chélate [Cu(DP) (H₂DP)] et de molécules d'eau en position interstitielle. La Fig. 2 schématise les deux molécules de chélate notées I et II et leur disposition relative correspondant aux coordonnées du Tableau 1. Les groupements A et B sont parallèles et on peut noter l'existence peu favorable à la détermination et à l'affinement de la structure d'un pseudocentre de symétrie entre les molécules.

Dans chaque molécule, l'atome de cuivre est chélaté par un groupement dipicolate DP²⁻ (A) et par un

* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30082). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

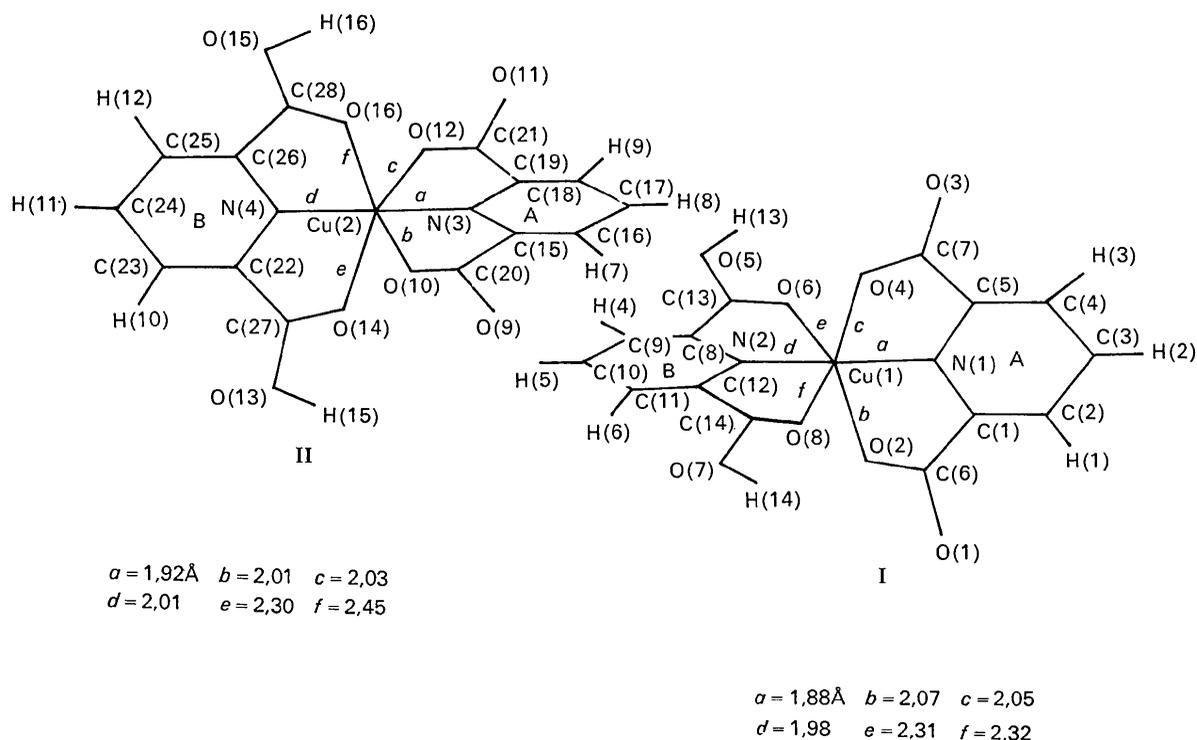


Fig. 2. Représentation schématique de deux molécules de [Cu(DP) (H₂DP)] en position générale du groupe d'espace.

groupement acide dipicolique H₂DP (B) formant pratiquement deux plans orthogonaux entre eux et assurant un entourage octaédrique. Ce mode de chélation est identique à celui qui a été observé par Drew, Matthews & Walton (1970) à propos du chélate d'argent(II), monohydraté.

Les caractéristiques géométriques de l'entourage octaédrique sont reportées, pour chaque molécule, dans le Tableau 2 où sont disposées en vis-à-vis les grandeurs homologues des deux molécules. Les distances et angles de liaison concernant les autres parties des molécules sont présentés dans les Tableaux 3 et 4 suivant le même procédé. Les distances d'atomes au plan des 5 atomes de carbone de chaque cycle pyridinique maintenus coplanaires au cours de l'affinement sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 2. Géométrie des entourages des atomes de cuivre

Molécule I		Molécule II	
Cu(1)-N(1)	1,88 (1)	Cu(2)-N(3)	1,92(1)
Cu(1)-O(2)	2,07 (1)	Cu(2)-O(10)	2,01 (1)
Cu(1)-O(4)	2,05 (1)	Cu(2)-O(12)	2,03 (1)
Cu(1)-N(2)	1,98 (1)	Cu(2)-N(4)	2,01 (1)
Cu(1)-O(6)	2,31 (1)	Cu(2)-O(14)	2,30 (1)
Cu(1)-O(8)	2,32 (1)	Cu(2)-O(16)	2,45 (2)

Angles de liaison (°) et déviations standard

Molécule I		Molécule II	
N(1)-Cu(1)-O(2)	80,4 (4)	N(3)-Cu(2)-O(10)	79,3 (5)
N(1)-Cu(1)-O(4)	79,7 (4)	N(3)-Cu(2)-O(12)	81,2 (5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	179,5 (7)	N(3)-Cu(2)-N(4)	177,1 (5)
N(2)-Cu(1)-O(6)	77,3 (4)	N(4)-Cu(2)-O(14)	76,3 (5)
N(2)-Cu(1)-O(8)	75,5 (4)	N(4)-Cu(2)-O(16)	73,2 (5)
O(2)-Cu(1)-O(4)	160,2 (4)	O(10)-Cu(2)-O(12)	160,5 (5)
O(2)-Cu(1)-O(6)	90,0 (4)	O(10)-Cu(2)-O(14)	93,4 (5)
O(2)-Cu(1)-O(8)	93,3 (4)	O(10)-Cu(2)-O(16)	90,0 (9)
O(4)-Cu(1)-O(6)	93,8 (4)	O(12)-Cu(2)-O(14)	91,2 (5)
O(4)-Cu(1)-O(8)	92,1 (4)	O(12)-Cu(2)-O(16)	95,5 (9)
O(6)-Cu(1)-O(8)	152,8 (4)	O(14)-Cu(2)-O(16)	149,5 (5)

Tableau 3. Principales distances de liaison intramoléculaires (Å) et déviations standard

Molécule I		Molécule II	
N(1)-C(1)	1,35 (2)*	N(3)-C(15)	1,31 (2)*
C(5)-N(1)	1,34 (2)*	C(19)-N(3)	1,35 (2)*
C(1)-C(6)	1,50 (3)*	C(15)-C(20)	1,48 (4)*
C(5)-C(7)	1,55 (3)*	C(19)-C(21)	1,48 (3)*
C(6)-O(1)	1,26 (2)	C(20)-O(9)	1,26 (2)
C(6)-O(2)	1,28 (2)	C(20)-O(10)	1,27 (2)
C(7)-O(3)	1,24 (2)	C(21)-O(11)	1,27 (2)
C(7)-O(4)	1,24 (2)	C(21)-O(12)	1,30 (2)
N(2)-C(8)	1,36 (2)*	N(4)-C(22)	1,34 (2)*
C(12)-N(2)	1,33 (2)*	C(26)-N(4)	1,32 (2)*
C(8)-C(13)	1,48 (3)*	C(22)-C(27)	1,44 (4)*
C(12)-C(14)	1,50 (2)*	C(26)-C(28)	1,48 (3)*
C(13)-O(5)	1,26 (2)	C(27)-O(13)	1,30 (2)
C(13)-O(6)	1,27 (2)	C(27)-O(14)	1,23 (2)
C(14)-O(7)	1,27 (2)	C(28)-O(15)	1,29 (2)
C(14)-O(8)	1,23 (2)	C(28)-O(16)	1,20 (2)
O(5)-H(13)	1,35 (23)	O(13)-H(15)	1,04 (26)
O(7)-H(14)	1,04 (24)	O(15)-H(16)	0,55 (25)

* Déviations standard estimées.

La valeur moyenne calculée des angles formés respectivement par les plans ainsi définis IA et IB, et par les plans IIA et IIB est de 90° environ. Chaque molécule peut être considérée comme construite autour de deux plans de symétrie orthogonaux confondus avec les plans des cycles pyridiniques.

On remarque que les distances calculées pour la molécule I présentent des déviations standard moins élevées que celles de la molécule II et que l'atome d'oxygène coordonné O(16) est mal localisé comme l'indiquent les valeurs élevées de ses facteurs d'agitation thermique (Tableau 1a). Il semble, par conséquent, que la molécule I représente mieux la structure moléculaire du chélate.

Pour chaque coordonné, on observe un même tassement sur la liaison Cu-N qui est plus courte que les liaisons Cu-O coplanaires (Fig. 2) et la même torsion au niveau des angles 'azote-carbone en 2 ou 6-carbone carboxylique' (Tableau 4). Ces phénomènes sont moins marqués pour les coordonnés H₂DP que pour les coordonnés DP²⁻.

En comparaison avec le bis(hydrogénéo pyridine-2,6 dicarboxylato)nickel(II), trihydraté, cité précédemment (groupe *P*_{21/c}), si l'aspect de la molécule est identique, la nature des groupements chélatants et la longueur des liaisons de coordination sont cependant différentes. Dans le chélate de nickel, les coordonnés sont des groupements HDP⁻. Les liaisons de coordination homologues sont quasi-égales pour les deux groupements et sont entre elles de longueur moins différentes. Aucun des deux groupements ne peut agir comme plan de symétrie pour la molécule.

Dans les deux cas, les molécules d'eau sont en position interstitielle, mais réparties différemment dans le cristal du fait que certaines sont liées aux atomes d'oxygène de groupements carboxyliques. L'empilement des molécules dans le cristal, outre le fait que les mailles ont des paramètres cristallins très proches, manifeste certaines analogies comme le montre la distribution des intensités observées et la ressemblance des projections des deux structures sur le plan (010), représentée sur la Fig. 3 pour le chélate de cuivre. Cependant, dans l'espace, la compacité est moindre pour le chélate de cuivre car les distances entre plans parallèles sont de 3,4₃ Å pour les cycles IB et IIA et de 3,5₄ Å pour les cycles IA et IIB. A cela s'ajoute le fait que dans le chélate de nickel les groupements restent parallèles à eux-mêmes, alors que dans le chélate de cuivre la présence du seul miroir *c* change périodiquement et de manière marquée l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres car les cycles A sont inclinés de 28° par rapport au plan (010). On peut aussi constater que les pseudopériodicités *a*/2 et les pseudocentrages de la face A sont respectés par les atomes marquants (métal et entourage) de chacune des structures.

Par ailleurs, il convient de signaler que les molécules du chélate de cuivre décrit ici et celles de chacun des trois chélates 1:1, Cu(DP).*n*H₂O, cités plus haut, sont toutes construites à partir du même motif structural

Cu(DP) formé par un atome de cuivre et un groupe-
ment tricoordiné DP²⁻. Une comparaison détaillée de
ces quatre espèces cristallisées est donnée autre part
(Sarchet, Loiseleur & Thomas, 1973).

Enfin le Tableau 6 indique les distances entre chaque
molécule d'eau et les atomes d'oxygène constituant leur
environnement. Les liaisons hydrogène ainsi suggérées
ne semblent certaines que pour les liaisons entre molé-

Tableau 4. *Autres principaux angles de liaison intramoléculaires*

Molécule I		Molécule II	
N(1)—C(1)—C(2)	121,3 (-)°	N(3)—C(15)—C(16)	120,5 (-)°
C(4)—C(5)—N(1)	121,5 (-)	C(18)—C(19)—N(3)	119,6 (-)
C(5)—N(1)—C(2)	119,1 (10)	C(19)—N(3)—C(15)	121,9 (9)
Cu(1)—N(1)—C(5)	120,7 (8)	Cu(2)—N(3)—C(19)	118,3 (7)
N(1)—C(5)—C(7)	109,0 (8)	N(3)—C(19)—C(21)	110,0 (8)
C(5)—C(7)—O(4)	115,5 (10)	C(19)—C(21)—O(12)	118,9 (13)
C(7)—O(4)—Cu(1)	115,1 (9)	C(21)—O(12)—Cu(2)	111,2 (10)
O(4)—C(7)—O(3)	127,4 (15)	O(12)—C(21)—O(11)	122,7 (16)
Cu(1)—O(2)—C(6)	112,0 (9)	Cu(2)—O(10)—C(20)	114,2 (11)
O(2)—C(6)—C(1)	117,5 (13)	O(10)—C(20)—C(15)	116,3 (13)
C(6)—C(1)—N(1)	109,7 (9)	C(20)—C(15)—N(3)	110,6 (9)
C(1)—N(1)—Cu(1)	120,2 (7)	C(15)—N(3)—Cu(2)	119,3 (8)
O(2)—C(6)—O(1)	123,5 (14)	O(10)—C(20)—O(9)	122,9 (17)
N(2)—C(8)—C(9)	121,2 (-)	N(4)—C(22)—C(23)	119,9 (-)
C(11)—C(12)—N(2)	121,9 (-)	C(25)—C(26)—N(4)	120,5 (-)
C(12)—N(2)—C(8)	118,9 (8)	C(26)—N(4)—C(22)	121,5 (10)
Cu(1)—N(2)—C(12)	121,3 (7)	Cu(2)—N(4)—C(26)	120,8 (8)
N(2)—C(12)—C(14)	113,1 (8)	N(4)—C(26)—C(28)	117,0 (10)
C(12)—C(14)—O(8)	120,4 (11)	C(26)—C(28)—O(16)	120,5 (17)
C(14)—O(8)—Cu(1)	109,5 (9)	C(28)—O(16)—Cu(2)	108,2 (13)
O(8)—C(14)—O(7)	124,8 (13)	O(15)—C(28)—O(16)	128,4 (18)
Cu(1)—N(2)—C(8)	119,8 (7)	Cu(2)—N(4)—C(22)	117,7 (8)
N(2)—C(8)—C(13)	113,5 (8)	N(4)—C(22)—C(27)	115,3 (9)
C(8)—C(13)—O(6)	121,5 (12)	C(22)—C(27)—O(14)	122,2 (14)
C(13)—O(6)—Cu(1)	107,9 (9)	C(27)—O(14)—Cu(2)	108,4 (11)
O(5)—C(13)—O(6)	124,1 (14)	O(13)—C(27)—O(14)	125,1 (17)

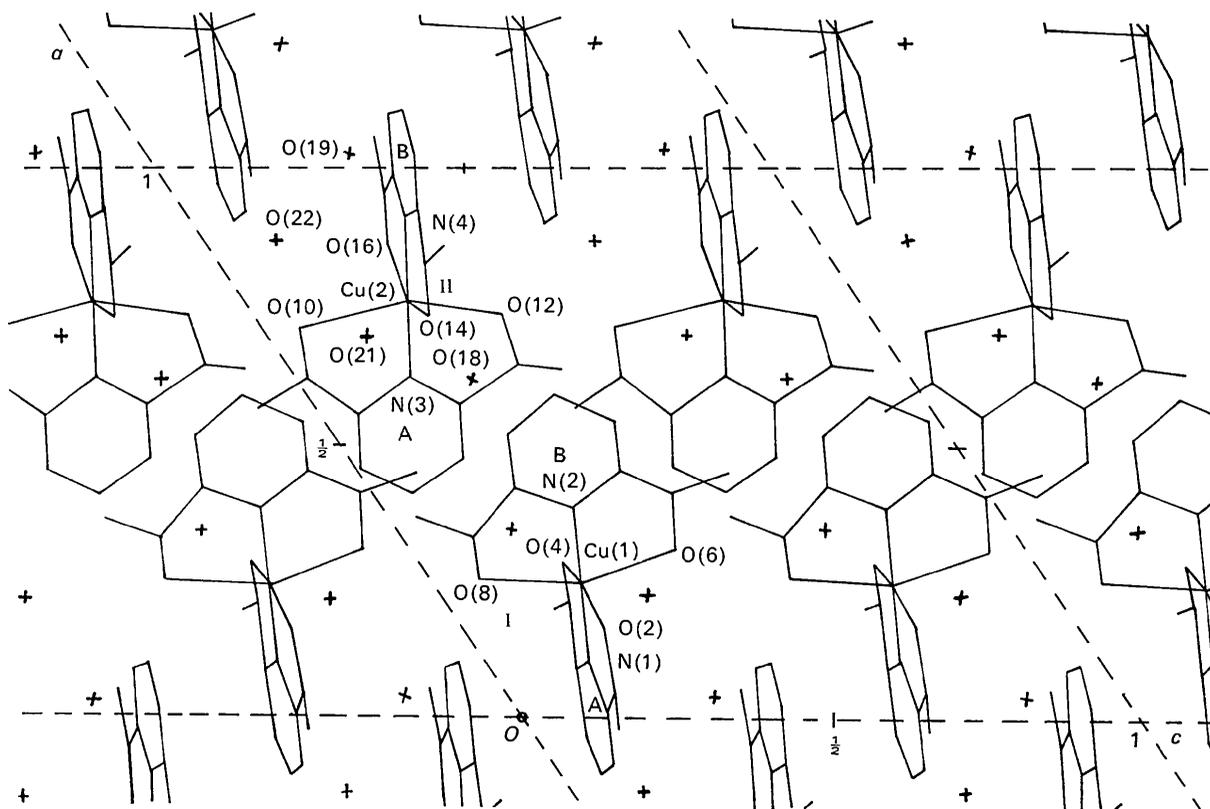


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (010). Les molécules d'eau sont représentées par des croix.

Tableau 5. Distances (Å) aux plans des cinq atomes de carbone des cycles pyridiniques

Plan IA		Plan IIA		Plan IB		Plan IIB	
Cu(1)	-0,028	Cu(2)	0,164	Cu(1)	-0,038	Cu(2)	-0,093
N(1)	-0,012	N(3)	-0,020	N(2)	0,004	N(4)	-0,027
C(6)	0,034	C(20)	0,014	C(13)	-0,020	C(27)	-0,018
O(1)	0,114	O(9)	-0,028	O(5)	-0,070	O(13)	0,130
O(2)	-0,017	O(10)	0,123	O(6)	-0,054	O(14)	-0,093
C(7)	-0,011	C(21)	0,002	C(14)	-0,016	C(28)	-0,025
O(3)	0,025	O(11)	-0,039	O(7)	0,003	O(15)	0,053
O(4)	-0,017	O(12)	0,107	O(8)	-0,047	O(16)	-0,142
N(2)	-0,030	N(4)	0,456	N(1)	-0,073	N(3)	-0,163
O(6)	2,228	O(14)	-1,966	O(2)	-2,082	O(10)	-2,084
O(8)	-2,273	O(16)	2,587	O(4)	1,971	O(12)	1,903

Tableau 6. Liaisons hydrogène et contacts interatomiques probables par liaisons hydrogène (Å) avec déviations standard

Chaque atome d'oxygène aqueux [O(17) à O(22)] est indiqué avec son facteur d'agitation thermique isotrope $B(\text{Å}^2)$. Les distances notées (*) concernent deux atomes d'oxygène aqueux.

		<i>B</i>	
O(17)	5,2	O(17)-O(5)	2,51 (2)
		O(17)-O(3 ⁱ)	2,69 (2)
		O(17)-O(9 ⁱⁱ)	2,69 (2)
		O(17)-O(20 ⁱⁱⁱ)	3,65 (2)*
O(20)	5,6	O(20)-O(7)	2,57 (2)
		O(20)-O(3 ⁱⁱⁱ)	2,86 (2)
		O(20)-O(19 ⁱ)	3,20 (2)*
		O(20)-O(17 ^v)	3,65 (2)*
O(18)	7,6	O(18)-O(13)	2,46 (2)
		O(18)-O(9 ^{vii})	2,63 (2)
		O(18)-O(21 ^{viii})	2,54 (3)
O(19)	8,2	O(19)-O(15)	2,49 (2)
		O(19)-O(8 ^{ix})	3,20 (2)
		O(19)-O(20 ^{ix})	3,20 (2)*
		O(19)-O(22)	2,70 (3)*
O(21)	9,0	O(21)-O(11 ⁱⁱⁱ)	2,65 (3)
		O(21)-O(16)	2,80 (3)
		O(21)-O(18 ^{viii})	2,54 (3)*
		O(21)-O(22)	3,62 (3)*
O(22)	11,1	O(22)-O(12 ⁱⁱⁱ)	2,78 (3)
		O(22)-O(19)	2,70 (3)
		O(22)-O(21)	3,62 (3)*

Codification des positions équivalentes

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

cules d'eau et atomes d'oxygène non coordonnés des groupements H₂DP, bien que les atomes d'hydrogène de ceux-ci n'aient pu être localisés avec une précision convenable. Ces liaisons sont les plus courtes, de la même manière que dans le chélate de nickel. D'autre

part, les valeurs des facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène aqueux et la diversité des liaisons observées tant en nombre qu'en longueur ne permettent pas de donner pour chaque molécule d'eau une estimation valable du taux d'occupation, bien que certaines hypothèses puissent être formulées.

Les calculs ont été effectués principalement sur ordinateur IBM 370-165 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du terminal de l'Institut de Recherche sur la Catalyse à Lyon, à l'aide d'une bibliothèque de programmes existant au laboratoire et précédemment indiquée (Quaglieri *et al.*, 1972).

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371-2380.
- BIAGINI CINGI, M., CHIESI VILLA, A., GUASTINI, C. & NARDELLI, M. (1971). *Gazz. Chim. Ital.* **101**, 825-832.
- 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.
- CHIESI VILLA, A., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NARDELLI, M. (1972). *Gazz. Chim. Ital.* **102**, 226-233.
- DOMINICK, T. L. (1971). *Diss. Abstr. Int. (B)*, **32**, 2091-2092.
- DREW, M. G. B., MATTHEWS, R. W. & WALTON, R. A. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1405-1410.
- FAUCHERRE, J., PETITFAUX, C. & CHARLIER, B. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1091-1098.
- GAW, H., ROBINSON, W. R. & WALTON, R. A. (1971). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 695-699.
- QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583-2590.
- SARCHET, C. (1972). Thèse 3ème cycle, Lyon.
- SARCHET, C., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* A paraître.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, a Practical Guide*, pp. 454-458. New York: Macmillan.