

## Structure Cristalline du Tri- $\mu$ -hydroxo-tri(pyridine-2 carboxylato)tribéryllium Monohydraté, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mise en Evidence d'un Cycle Béryllium-Oxygène d'Ordre 6

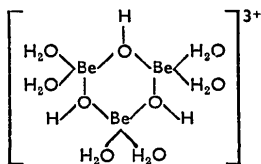
PAR RENÉ FAURE, FRANÇOIS BERTIN, HENRI LOISELEUR ET GERMAINE THOMAS-DAVID

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude-Bernard (Lyon I), 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne, France

(Reçu le 16 juillet 1973, accepté le 12 octobre 1973)

The crystal structure of a picolinic acid polynuclear chelate with beryllium has been determined. Tri- $\mu$ -hydroxo-tri(pyridine-2-carboxylato)triberyllium monohydrate,  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$  with  $a=15.914$ ,  $b=9.262$ ,  $c=15.480$  Å,  $\beta=105.43^\circ$  and  $Z=4$ . The Cu  $K\alpha$  intensities were collected on a four-circle Siemens AED diffractometer and the structure was determined by means of the symbolic addition procedure. Before refinement, the atomic parameters were divided into different groups and the anisotropic full-matrix least-squares method was successively applied to each ( $R=0.045$ ). Each beryllium atom is surrounded by a distorted tetrahedral arrangement of two hydroxide oxygen atoms ( $\text{Be}-\text{O}=1.58$  Å) and the chelating nitrogen and carboxylic oxygen atoms of one picolinato group ( $\text{Be}-\text{N}=1.79$  Å;  $\text{Be}-\text{O}=1.65$  Å). The oxygen atom of each hydroxide group is bonded to two beryllium atoms so that these atoms make a six-membered planar ring with average values:  $\text{Be}-\text{O}=1.58$  Å,  $\angle \text{O}-\text{Be}-\text{O}=110^\circ$ ,  $\angle \text{Be}-\text{O}-\text{Be}=129^\circ$ . The planar picolinato groups are in orthogonal position with respect to this ring. Two chelating nitrogen atoms (or two chelating oxygen atoms) are located below the  $\text{Be}-\text{O}$  ring while the third is above such as in a *trans*-compound. The hydrogen-bonded water molecule is in interstitial position.

Bertin & Thomas (1968) et Bertin (1970) ont étudié en solution aqueuse les équilibres de formation des complexes polynucléaires et hydroxylés du béryllium notamment avec l'acide pyridine-2 carboxylique (acide picolique). En présence d'un excès d'agent complexant, ces auteurs ont mis en évidence la formation pratiquement quantitative de l'espèce  $\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3$  résultant très probablement de la fixation des molécules de coordinat sur un 'cœur central' constitué de l'espèce hydroxylée tricondensée  $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ . Une hypothèse analogue peut être avancée pour le complexe oxalique  $[\text{Be}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{OH})_3]^{3-}$  identifié par Dragulescu, Tribunescu & Menessy (1967). Dès 1956, Kakihana & Sillén ont suggéré, pour le complexe hydroxylé  $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ , la structure cyclique:



et on peut penser que, dans une telle structure, un coordinat bidenté peut se substituer à deux molécules d'eau.

Afin de définir l'entourage des atomes de béryllium dans de tels composés polynucléaires, nous avons précipité le composé  $\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3$  dans les conditions précisées par les auteurs. Par recristallisations successives à un  $\text{pH}$  compris entre 4 et 5, nous avons isolé le monohydrate sous forme de plaquettes incolores octaédriques en forme d'hexagones allongés.

### Données expérimentales

Le complexe  $\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  présente les caractéristiques cristallographiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 15,914; b = 9,262; c = 15,480 \text{ \AA}; \\ \beta &= 105,43^\circ; \\ \text{groupe } &P2_1/c; V = 2199,4 \text{ \AA}^3; M = 462,36; \\ D_m &= 1,375; D_c = 1,395 \text{ g cm}^{-3}; Z = 4; F(000) = 952; \\ \mu &= 9,5 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda(\text{Cu } K\alpha). \end{aligned}$$

Le groupe d'espace a été déterminé sur chambres de Weissenberg et de précession; les extinctions systématiques des ordres  $h0l$  pour  $l=2n+1$  et  $0k0$  pour  $k=2n+1$  indiquent l'appartenance au groupe  $P2_1/c$ . Les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre à quatre cercles Siemens AED (Institut Laue-Langevin à Grenoble). Les intensités de 2967 réflexions indépendantes, répondant aux critères habituels de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal taillé en parallélépipède ( $0,46 \times 0,58 \times 0,17$  mm) et monté suivant l'axe d'allongement  $[010]$ . Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée.

### Détermination de la structure

La méthode de l'addition symbolique a été employée. Après une mise à l'échelle absolue des intensités par une variante de la méthode de Wilson, les modules des facteurs de structure normalisés  $E$  ont été calculés suivant la formule classique. Les 477  $E$  de module supérieur à 1,45 ont été traités par l'ensemble de program-

mes *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968) en considérant une limite inférieure de probabilité égale à 0,85 pour la prise en compte des triples produits et en demandant l'affectation de 4 symboles. La série présentant les plus hautes figures de mérite comprenait 453 signes déterminés. La synthèse Fourier correspondante a donné une image d'interprétation simple de la structure moléculaire du complexe. Les 34 atomes, autres que ceux d'hydrogène, du motif asymétrique ont pu être localisés à l'exception de l'atome d'oxygène aqueux. A ces 33 atomes munis d'un facteur de température isotrope ( $B=3 \text{ \AA}^2$ ), correspondait un indice  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$  de 0,41.

Nous avons pratiqué un affinement en isotropie en minimisant la quantité  $\sum W(F_o - F_c)^2$  avec pour pondération:  $W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$ . En trois itérations, l'indice  $R$  a décliné à une valeur de 0,22. La série-différence consécutive a mis en évidence la position de l'oxygène aqueux. La pondération précédente a alors été remplacée par une du type  $W = (a + b|F_o|)^{-2}$  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  $|\overline{F_o}|$ , calculées pour divers intervalles. Trois itérations ont conduit à

un indice  $R$  égal à 0,14. La série-différence correspondante a permis de localiser sans difficulté les atomes d'hydrogène des cycles pyridiniques et des groupements hydroxyles. Cependant, ceux de la molécule d'eau n'ont pu être repérés. L'affinement en anisotropie a dû être réalisé en considérant trois blocs (I, II et III) dans le motif asymétrique à cause du nombre important de paramètres. Ainsi, trois itérations ont été réalisées en bloquant, d'une part, les atomes d'hydrogène affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome porteur, et, d'autre part, les paramètres des six atomes de carbone d'un groupement pyridine-2 carboxylato différent à chaque itération (III, puis II, puis I). L'indice  $R$  décliné à 0,055. La série-différence suivante a donné la position des deux atomes d'hydrogène aqueux. Les coordonnées de tous les atomes d'hydrogène ont été alors affinées en 4 itérations tout en poursuivant l'affinement anisotropique sur les autres atomes, certains étant bloqués: N(1), C(1), C(6), O(1) et leurs homologues sur les autres groupements picolato lors de la première itération; C(1), C(6), O(1), O(2) et leurs homologues, lors de la seconde itération. La troisième itération a concerné tous les  $\beta_{ij}$  et les coordonnées des atomes d'hydrogène.

Tableau 1. *Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope, facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent et déviations standard des atomes de béryllium, carbone, azote et oxygène*

Tous les paramètres sont multipliés par  $10^4$  excepté  $B_{eq}$ . L'expression utilisée pour la correction de température est:  $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$ . L'expression utilisée pour calculer le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent est:  $4/3(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 - 2\beta_{12}ab - 2\beta_{13}ac - 2\beta_{23}bc)$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{eq}$
Be(1)	3443 (1)	-958 (3)	2849 (2)	21 (1)	74 (6)	47 (1)	3 (1)	9 (1)	4 (2)	2,1
N(1)	4265 (1)	-1766 (2)	3727 (1)	26 (1)	72 (3)	43 (1)	1 (1)	10 (1)	-2 (1)	2,4
C(1)	4708 (1)	-2730 (3)	3362 (1)	26 (1)	90 (4)	43 (1)	8 (1)	12 (1)	2 (1)	2,1
C(2)	5349 (1)	-3600 (3)	3867 (2)	35 (1)	140 (5)	48 (1)	28 (2)	13 (1)	14 (2)	1,9
C(3)	5556 (2)	-3466 (4)	4782 (2)	41 (1)	187 (6)	47 (1)	29 (2)	5 (1)	18 (2)	2,8
C(4)	5112 (2)	-2507 (4)	5164 (2)	52 (1)	214 (7)	37 (1)	11 (2)	9 (1)	-3 (2)	4,5
C(5)	4464 (2)	-1683 (3)	4619 (2)	37 (1)	132 (5)	45 (1)	2 (2)	12 (1)	-15 (2)	4,0
C(6)	4415 (1)	-2708 (3)	2364 (1)	28 (1)	102 (4)	42 (1)	12 (1)	12 (1)	7 (2)	1,9
O(1)	4749 (1)	-3507 (2)	1917 (1)	44 (1)	189 (4)	46 (1)	39 (1)	17 (1)	-4 (1)	2,6
O(2)	3801 (1)	-1787 (2)	2055 (1)	29 (1)	98 (3)	41 (1)	14 (1)	9 (1)	8 (1)	1,9
O(3)	2510 (1)	-1463 (2)	2893 (1)	24 (1)	43 (2)	60 (1)	-1 (1)	12 (1)	7 (1)	2,2
Be(2)	1613 (1)	-620 (3)	2601 (2)	22 (1)	70 (5)	43 (1)	-3 (1)	10 (1)	1 (2)	2,4
N(2)	954 (1)	-1281 (2)	1551 (1)	29 (1)	95 (3)	41 (1)	-6 (1)	10 (1)	0 (2)	2,9
C(7)	255 (1)	-1933 (3)	1706 (1)	31 (1)	162 (5)	42 (1)	-29 (2)	6 (1)	-2 (2)	5,1
C(8)	-340 (2)	-2671 (5)	1039 (2)	59 (2)	332 (9)	51 (1)	-80 (3)	9 (1)	-31 (3)	11,1
C(9)	-199 (2)	-2739 (5)	199 (2)	66 (2)	341 (9)	50 (2)	-60 (3)	3 (1)	-36 (3)	11,3
C(10)	512 (2)	-2046 (4)	39 (2)	63 (2)	268 (8)	41 (1)	-12 (3)	17 (1)	-13 (2)	6,4
C(11)	1073 (2)	-1335 (3)	731 (2)	43 (1)	164 (5)	45 (1)	-7 (2)	16 (1)	-0 (1)	4,0
C(12)	224 (1)	-1746 (3)	2657 (1)	29 (1)	140 (5)	43 (1)	-26 (1)	7 (1)	2 (2)	4,4
O(4)	-389 (1)	2183 (3)	2923 (1)	42 (1)	270 (5)	54 (1)	-69 (2)	16 (1)	-8 (2)	8,2
O(5)	896 (1)	-1093 (2)	3140 (1)	24 (1)	104 (3)	39 (1)	-17 (1)	8 (1)	-4 (1)	3,6
O(6)	1815 (1)	1039 (2)	2581 (1)	21 (1)	52 (3)	60 (1)	4 (1)	11 (1)	3 (1)	2,2
Be(3)	2700 (2)	1852 (3)	2635 (2)	29 (1)	45 (5)	44 (1)	1 (1)	10 (1)	5 (2)	2,0
N(3)	2621 (1)	2974 (2)	1668 (1)	28 (1)	72 (3)	41 (1)	-4 (1)	9 (1)	1 (1)	2,6
C(13)	2591 (1)	4348 (2)	1916 (1)	35 (1)	50 (4)	42 (1)	-4 (1)	8 (1)	1 (2)	2,7
C(14)	2477 (2)	5478 (3)	1316 (2)	56 (1)	82 (5)	49 (1)	-3 (2)	8 (1)	12 (2)	3,5
C(15)	2397 (2)	5153 (4)	421 (2)	57 (1)	125 (5)	46 (1)	-10 (2)	8 (1)	21 (2)	3,8
C(16)	2448 (2)	3748 (3)	167 (2)	49 (1)	147 (6)	41 (1)	-10 (2)	12 (1)	-1 (2)	4,3
C(17)	2555 (1)	2678 (3)	810 (2)	39 (1)	111 (5)	44 (1)	-6 (2)	12 (1)	-11 (2)	3,9
C(18)	2731 (1)	4475 (3)	2917 (1)	44 (1)	50 (4)	41 (1)	-4 (1)	8 (1)	2 (2)	2,9
O(7)	2754 (1)	5655 (2)	3287 (1)	90 (1)	43 (3)	48 (1)	0 (1)	14 (1)	-5 (1)	4,4
O(8)	2837 (1)	3255 (2)	3313 (1)	45 (1)	50 (3)	38 (1)	-1 (1)	6 (1)	3 (1)	2,8
O(9)	3479 (1)	739 (2)	2810 (1)	20 (1)	55 (3)	59 (1)	-4 (1)	10 (1)	6 (1)	2,5
O(10)	2834 (1)	5905 (3)	5178 (2)	59 (1)	274 (5)	68 (1)	-11 (2)	25 (1)	-19 (2)	6,8

La dernière itération a porté uniquement sur les coordonnées de tous les atomes afin d'obtenir une estimation des déviations standard. L'indice *R* final est de 0,045.\*

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 2. *Coordonnées des atomes d'hydrogène* ( $\times 10^3$ )

Les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été pris égaux aux facteurs équivalents des atomes porteurs obtenus à l'avant-dernière itération d'affinement.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
H(1)	563 (2)	-433 (3)	354 (2)	1,9
H(2)	595 (2)	-403 (3)	514 (2)	2,9
H(3)	522 (2)	-235 (4)	575 (2)	4,1
H(4)	412 (2)	-113 (4)	484 (2)	4,1
H(5)	249 (2)	-230 (4)	295 (2)	2,3
H(6)	-76 (4)	-334 (6)	121 (3)	10,6
H(7)	-62 (3)	-320 (6)	-29 (4)	10,7
H(8)	65 (2)	-207 (4)	-49 (3)	6,2
H(9)	162 (2)	-87 (3)	67 (2)	4,1
H(10)	138 (2)	152 (3)	244 (2)	2,3
H(11)	245 (2)	640 (4)	153 (2)	3,5
H(12)	227 (2)	598 (3)	-3 (2)	3,7
H(13)	241 (2)	350 (4)	-43 (2)	4,0
H(14)	257 (2)	178 (4)	65 (2)	3,6
H(15)	397 (2)	107 (3)	288 (2)	2,4
H(16)	291 (3)	593 (4)	448 (3)	6,3
H(17)	330 (3)	660 (4)	563 (3)	6,3

### Description de la structure

La Fig. 1 schématise une molécule de 'picolate de béryllium' constituée de trois atomes de béryllium [Be(1), Be(2), Be(3)], trois groupements picolato (I, II, III) et trois groupements hydroxyles [atomes O(3), O(6), O(9)]. Tous ces atomes peuvent être considérés comme répartis dans 4 plans: un noyau central comprenant les atomes de béryllium et les groupements OH, trois groupements picolato perpendiculaires à ce noyau central. Les distances et angles rencontrés sont donnés

\* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30247, 16 pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

dans les Tableaux 3 et 4 et sur la Fig. 2. La molécule d'eau est interstitielle [O(10), Fig. 3].

Chaque atome de béryllium est au centre d'un tétraèdre constitué par deux atomes d'oxygène hydroxyle, un atome d'oxygène carboxylique et un atome d'azote pyridinique appartenant tous les deux à un même groupement picolato, ce qui met bien en évidence le rôle d'agent chélatant de l'acide picolique pour le béryllium. Les caractéristiques géométriques de l'entourage tétraédrique sont reportées pour chaque atome de béryllium dans le Tableau 5 où sont disposées en vis-à-vis les grandeurs homologues des trois entourages. Nous avons pu ainsi établir la moyenne des différentes grandeurs, en particulier: Be-N=1,791 (3); Be-O<sub>carboxylique</sub>=1,654 (3); Be-O<sub>H</sub>=1,577 (3) Å. On peut encore remarquer que l'angle moyen N-Be-O<sub>carboxylique</sub>=92,6° est relativement petit à l'intérieur du tétraèdre du fait qu'il appartient au cycle de chélation.

Chaque atome d'oxygène hydroxyle assure deux liaisons vers deux atomes de béryllium: il y a ainsi formation d'un cycle -Be-O- à six chaînons pratiquement plan (Tableau 6). Cet hexagone possède des côtés de longueurs identiques et de valeurs voisines de 1,58 Å

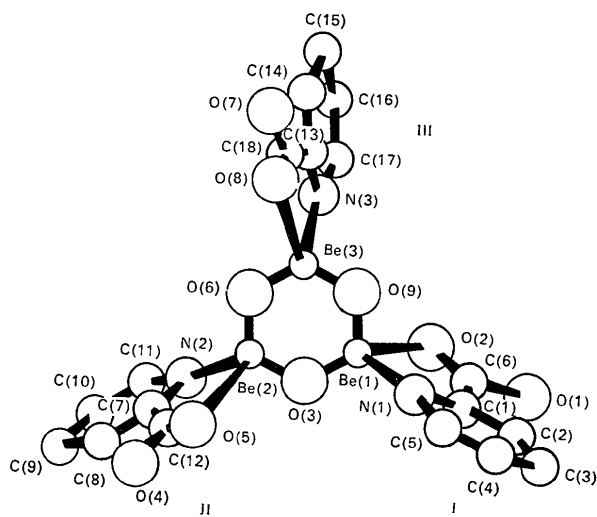


Fig. 1. Représentation schématique d'une molécule de tri- $\mu$ -hydroxo-tri(pyridine-2-carboxylato)tribéryllium.

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

I		II		III	
N(1)-C(1)	1,351 (3)	N(2)-C(7)	1,342 (3)	N(3)-C(13)	1,334 (3)
C(1)-C(2)	1,371 (3)	C(7)-C(8)	1,381 (4)	C(13)-C(14)	1,379 (3)
C(2)-C(3)	1,371 (3)	C(8)-C(9)	1,380 (4)	C(14)-C(15)	1,390 (4)
C(3)-C(4)	1,364 (4)	C(9)-C(10)	1,379 (5)	C(15)-C(16)	1,368 (4)
C(4)-C(5)	1,377 (4)	C(10)-C(11)	1,367 (4)	C(16)-C(17)	1,383 (4)
C(5)-N(1)	1,334 (3)	C(11)-N(2)	1,334 (3)	C(17)-N(3)	1,332 (3)
C(1)-C(6)	1,490 (3)	C(7)-C(12)	1,497 (3)	C(13)-C(18)	1,510 (3)
C(6)-O(1)	1,227 (3)	C(12)-O(4)	1,225 (3)	C(18)-O(7)	1,230 (3)
C(6)-O(2)	1,289 (3)	C(12)-O(5)	1,282 (3)	C(18)-O(8)	1,275 (3)
C(2)-H(1)	1,02 (3)	C(8)-H(6)	1,00 (5)	C(14)-H(11)	0,92 (3)
C(3)-H(2)	0,89 (3)	C(9)-H(7)	0,97 (5)	C(15)-H(12)	1,01 (3)
C(4)-H(3)	0,89 (3)	C(10)-H(8)	0,90 (4)	C(16)-H(13)	0,94 (3)
C(5)-H(4)	0,87 (3)	C(11)-H(9)	0,99 (3)	C(17)-H(14)	0,86 (3)



Les différentes orientations des groupements picolato apparaissent nettement sur la Fig. 3 qui est une projection de la maille sur le plan (010). Le groupement III est presque orthogonal au plan de base ( $96,5^\circ$ ) alors que les groupements I et II ont respectivement des inclinaisons de  $45^\circ$  et  $33^\circ$  par rapport à ce même plan (010).

Au niveau des groupements picolato, on remarque une certaine distorsion: l'angle Be(1)—N(1)—C(3) et ses homologues dans les deux autres groupements s'écartent nettement de  $180^\circ$  ( $167^\circ$ : Tableau 4). Cette valeur est, par ailleurs, nettement plus faible que celles rencontrées dans d'autres chélates de l'acide picolique, du fait que les liaisons de coordination ont ici des longueurs nettement plus courtes. Comme pour d'autres picolates, le métal est situé légèrement en dehors du plan moyen pyridinique:  $0,13 \text{ \AA}$  (Tableau 6).

Enfin nous avons pu mettre en évidence des liaisons hydrogène entre, d'une part, les atomes d'oxygène hydroxyle et des atomes d'oxygène carboxylique, et, d'autre part, l'atome d'oxygène aqueux et des atomes d'oxygène carboxylique, Tableau 7.

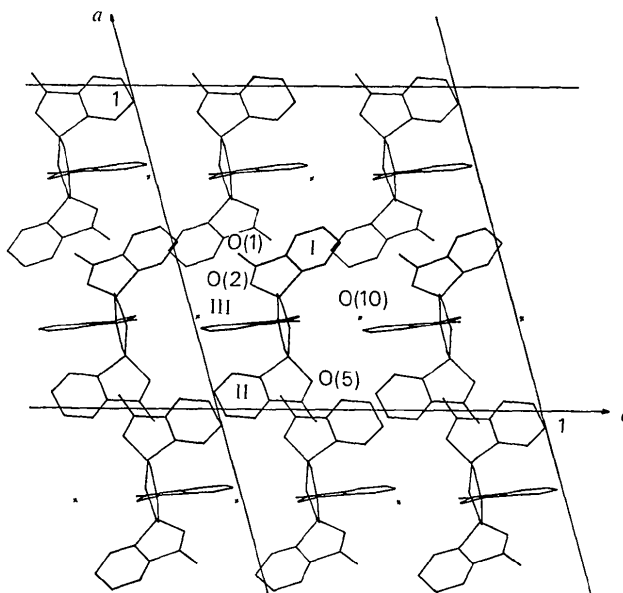


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (010). Les molécules d'eau sont représentées par des croix.

Tableau 4. Principaux angles intramoléculaires ( $^\circ \times 10$ )

I		II		III	
N(1)—C(1)—C(2)	1228 (2)	N(2)—C(7)—C(8)	1217 (2)	N(3)—C(13)—C(14)	1226 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	1182 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	1184 (3)	C(13)—C(14)—C(15)	1179 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	1198 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	1196 (3)	C(14)—C(15)—C(16)	1197 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	1191 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	1187 (3)	C(15)—C(16)—C(17)	1187 (2)
C(4)—C(5)—N(1)	1222 (2)	C(10)—C(11)—N(2)	1223 (2)	C(16)—C(17)—N(3)	1221 (3)
C(5)—N(1)—C(1)	1177 (2)	C(11)—N(2)—C(7)	1192 (2)	C(17)—N(3)—C(13)	1190 (2)
N(1)—C(1)—C(6)	1118 (2)	N(2)—C(7)—C(12)	1117 (2)	N(3)—C(13)—C(18)	1113 (2)
C(1)—C(6)—O(2)	1130 (2)	C(7)—C(12)—O(5)	1128 (2)	C(13)—C(18)—O(8)	1129 (2)
C(6)—O(2)—Be(1)	1138 (2)	C(12)—O(5)—Be(2)	1145 (2)	C(18)—O(8)—Be(3)	1145 (2)
O(2)—Be(1)—N(1)	925 (1)	O(5)—Be(2)—N(2)	929 (1)	O(8)—Be(3)—N(3)	924 (2)
Be(1)—N(1)—C(1)	1085 (2)	Be(2)—N(2)—C(7)	1078 (2)	Be(3)—N(3)—C(13)	1081 (2)
Be(1)—N(1)—C(5)	1336 (2)	Be(2)—N(2)—C(11)	1328 (2)	Be(3)—N(3)—C(17)	1328 (2)
C(1)—C(6)—O(1)	1209 (2)	C(7)—C(12)—O(4)	1220 (2)	C(13)—C(18)—O(7)	1217 (2)
O(1)—C(6)—O(2)	1261 (2)	O(4)—C(12)—O(5)	1252 (2)	O(7)—C(18)—O(8)	1254 (2)
C(6)—C(1)—C(2)	1254 (2)	C(12)—C(7)—C(8)	1266 (2)	C(18)—C(13)—C(14)	1261 (2)
C(1)—C(2)—H(1)	1175 (14)	C(7)—C(8)—H(6)	1186 (30)	C(13)—C(14)—H(11)	1183 (19)
H(1)—C(2)—C(3)	1242 (14)	H(6)—C(8)—C(9)	1210 (30)	H(11)—C(14)—C(15)	1238 (19)
C(2)—C(3)—H(2)	1220 (18)	C(8)—C(9)—H(7)	1207 (33)	C(14)—C(15)—H(12)	1177 (18)
H(2)—C(3)—C(4)	1180 (18)	H(7)—C(9)—C(10)	1194 (33)	H(12)—C(15)—C(16)	1225 (17)
C(3)—C(4)—H(3)	1241 (21)	C(9)—C(10)—H(8)	1237 (26)	C(15)—C(16)—H(13)	1212 (20)
H(3)—C(4)—C(5)	1168 (21)	H(8)—C(10)—C(11)	1175 (25)	H(13)—C(16)—C(17)	1200 (20)
C(4)—C(5)—H(4)	1217 (21)	C(10)—C(11)—H(9)	1227 (19)	C(16)—C(17)—H(14)	1194 (20)
H(4)—C(5)—N(1)	1158 (21)	H(9)—C(11)—N(2)	1145 (19)	H(14)—C(17)—N(3)	1184 (20)
Be(1)—N(1)—C(3)	1667 (2)	Be(2)—N(2)—C(9)	1663 (2)	Be(3)—N(3)—C(15)	1673 (2)

Tableau 5. Géométrie des entourages des atomes de béryllium

Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ )				Moyenne		
Be(1)—N(1)	1,783 (3)	Be(2)—N(2)	1,791 (3)	1,791 (3)		
Be(1)—O(2)	1,673 (3)	Be(2)—O(5)	1,642 (3)	1,654 (3)		
Be(1)—O(9)	1,575 (4)	Be(2)—O(6)	1,571 (4)	1,577 (3)		
Be(1)—O(3)	1,575 (3)	Be(2)—O(3)	1,583 (3)			
				} cycle Be <sub>3</sub> —(OH) <sub>3</sub>		
				1,579 (3)		
Angles de liaison ( $^\circ$ )						
N(1)—Be(1)—O(2)	92,5 (1)	N(2)—Be(2)—O(5)	92,9 (1)	N(3)—Be(3)—O(8)	92,4 (2)	92,6 (2)
N(1)—Be(1)—O(9)	114,9 (2)	N(2)—Be(2)—O(6)	113,0 (2)	N(3)—Be(3)—O(9)	113,4 (2)	113,8 (2)
N(1)—Be(1)—O(3)	110,6 (2)	N(2)—Be(2)—O(3)	110,8 (2)	N(3)—Be(3)—O(6)	111,5 (2)	111,0 (2)
O(2)—Be(1)—O(9)	114,0 (2)	O(5)—Be(2)—O(6)	116,4 (2)	O(8)—Be(3)—O(9)	116,2 (2)	115,5 (2)
O(2)—Be(1)—O(3)	113,9 (2)	O(5)—Be(2)—O(3)	114,7 (2)	O(8)—Be(3)—O(6)	112,1 (2)	113,6 (2)
O(3)—Be(1)—O(9)	110,0 (2)	O(3)—Be(2)—O(6)	108,3 (2)	O(6)—Be(3)—O(9)	110,2 (2)	110,0 (2)

Tableau 6. Distances par rapport aux plans moyens (Å)

Plan défini par les atomes Be(1), O(3), Be(2), O(6), Be(3), O(9)					
Be(1)	-0,081	O(9)	0,018	O(2)	-1,438
O(3)	0,115	H(5)	0,130	N(2)	-1,614
Be(2)	-0,077	H(10)	-0,073	O(5)	0,834
O(6)	0,015	H(15)	0,061	N(3)	-1,340
Be(3)	0,009	N(1)	1,022	O(8)	1,151

Plan défini par les atomes N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)					
N(1)	-0,008	C(6)	-0,017	H(3)	-0,036
C(1)	-0,002	O(1)	-0,023	H(4)	0,110
C(2)	0,009	O(2)	-0,027	O(3)	1,500
C(3)	-0,007	Be(1)	0,103	O(9)	-1,057
C(4)	-0,003	H(1)	0,062	H(5)	2,091
C(5)	0,011	H(2)	0,040	H(15)	-1,807

Plan défini par les atomes N(2), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11)					
N(2)	0,006	C(12)	-0,006	H(8)	0,027
C(7)	-0,002	O(4)	-0,094	H(9)	0,047
C(8)	-0,006	O(5)	0,092	O(3)	1,584
C(9)	0,009	Be(2)	0,186	O(6)	-0,948
C(10)	-0,005	H(6)	0,219	H(5)	2,221
C(11)	-0,003	H(7)	-0,043	H(10)	-1,681

Plan défini par les atomes N(3), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)					
N(3)	-0,008	C(18)	0,081	H(13)	0,024
C(13)	0,007	O(7)	0,144	H(14)	-0,019
C(14)	0,001	O(8)	0,099	O(6)	-1,546
C(15)	-0,009	Be(3)	-0,113	O(9)	0,999
C(16)	0,008	H(11)	-0,003	H(10)	-2,173
C(17)	-0,000	H(12)	-0,076	H(15)	1,784

Tableau 7. Liaisons hydrogène (Å)

1	2	3	$d_{12}$	$d_{23}$	$d_{13}$	$\angle 123$
O(3)—H(5)····O(7 <sup>i</sup> )			0,78 (3)	1,98 (3)	2,742 (3)	164 (3) <sup>o</sup>
O(6)—H(10)····O(4 <sup>ii</sup> )			0,80 (3)	1,94 (3)	2,744 (2)	175 (3)
O(9)—H(15)····O(1 <sup>iii</sup> )			0,82 (3)	2,01 (3)	2,826 (2)	169 (3)
O(10)—H(16)····O(7)			1,13 (4)	1,81 (4)	2,905 (3)	163 (3)
O(10)—H(17)····O(2 <sup>iv</sup> )			1,08 (4)	2,15 (4)	3,016 (3)	135 (3)

Codification des positions équivalentes

(i)	$x$	$y-1$	$z$
(ii)	$-x$	$y+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$
(iii)	$1-x$	$y+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-z$
(iv)	$x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

Par ailleurs, il existe un certain nombre de distances intra- ou intermoléculaires relativement courtes pouvant mettre en jeu intermédiairement un atome d'hydrogène situé entre son porteur (carbone pyridinique) et un atome d'oxygène.

La détermination de cette structure confirme l'hypothèse envisagée par Bertin & Thomas (1968) par la mise en évidence à l'échelle moléculaire d'un enchaînement -Be-O- cyclique sur lequel les groupements picolato chélatent le béryllium par les atomes d'azote pyridinique et d'oxygène carboxylique. L'entourage tétraédrique caractéristique du béryllium est confirmé mais sous une forme distordue. On peut enfin remarquer que, dans le cycle de chélation, la liaison Be-N est chaque fois plus longue que la liaison Be-O.

Les calculs ont été effectués 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, Loiseleur & Thomas, 1972).

## Références

- BERTIN, F. (1970). Thèse, Lyon.  
 BERTIN, F. & THOMAS, G. (1968). *Bull. Soc. Chim. France*, pp. 1255-1265.  
 DRAGULESCU, C., TRIBUNESCU, P. & MENESSY, I. (1967). *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 31-36.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.  
 KAKIHANA, H. & SILLÉN, L. G. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 985.  
 QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583-2590.  
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, a Practical Guide*, pp. 454-458. New York: Macmillan.