

Structure du Sulfate de Diaquo Bipyridyl-2,2' Nickel, $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$

PAR JEAN-CLAUDE TEDENAC ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C – Chimie des Matériaux ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060-Montpellier Cedex, France

(Reçu le 8 avril 1974, accepté le 7 mai 1974)

The crystal structure of diaquo-2,2'-bipyridylnickel sulphate [$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$] has been solved by Patterson and Fourier methods. The crystal of $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 15.449$ (4), $b = 12.688$ (3), $c = 6.561$ (3) Å, $\beta = 101.84$ (4)° and $Z = 4$. The structure has been refined to give an R index of 0.068 for 734 independent reflexions. The nickel atom is octahedrally coordinated by one molecule of 2,2'-bipyridyl, the two water molecules and two sulphate groups. The coordination octahedron is strongly distorted but the sulphate ion is regular.

Introduction

Le sulfate de diaquo bipyridyl-2,2' nickel est isotype du complexe de cuivre de même formule. Ce dernier composé a été étudié du point de vue spectroscopique (MacWhinnie, 1964; Procter, Hathaway & Hodgson, 1972; von Thomas, Rehorek & Spindler, 1973). A partir de ces données spectroscopiques, l'ion SO_4^{2-} peut être ou ponté (a), ou bidendate (b), comme le montre la Fig. 1.

Il était donc intéressant de pouvoir trancher entre ces deux types d'arrangements proposés et, pour cela, nous avons entrepris la détermination structurale de ce composé.

Partie expérimentale

Les cristaux de $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ sont obtenus par évaporation lente à 80°C d'une solution alcoolique préparée de la façon suivante: un mélange équimolaire de sulfate de nickel et de bipyridyl-2,2' est dissous en premier lieu dans une solution hydroalcoolique de façon à avoir une solution saturée. Cette solution est ensuite diluée à 1/100 par de l'alcool éthylique. Les monocristaux obtenus sont des aiguilles de couleur vert pâle.

Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$. Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques obtenues. L'affinement des paramètres de la maille cristalline a été effectué par la méthode des moindres carrés. La densité a été mesurée par flottation dans le benzène.

Les réflexions $hk0-hk6$ ont été enregistrées en utilisant la méthode des films multiples avec une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison. Les intensités ont été estimées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité préparée à partir d'expositions de plus en plus longues d'une réflexion convenable du cristal.

Les valeurs des cinq films d'une même strate ont été mises à l'échelle ensemble, avec un poids selon la formule:

$$w = [(1.0 + I - 12.0)/6.0]^{-1}.$$

Tableau 1. Données cristallographiques relatives à $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$

Dimensions de la maille	$a = 15,449 \pm 0,004$ Å $b = 12,688 \pm 0,003$ $c = 6,561 \pm 0,003$ $\beta = 101,84 \pm 0,04^\circ$ $V = 1258 \pm 2$ Å ³ $Z = 4$
Masse moléculaire	346,84
Densité	$D_m(20^\circ) = 1,837$ g cm ⁻³ $D_x = 1,832$ g cm ⁻³
Groupe d'espace	$C2/c$
Positions équivalentes	$\pm(x, y, z), (-x, y, \frac{1}{2}-z)$
Cristal	Prisme à base rectangulaire de couleur verte
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 39$ cm ⁻¹ (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418$ Å)

Les 734 réflexions indépendantes observées non nulles ont alors été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de localiser

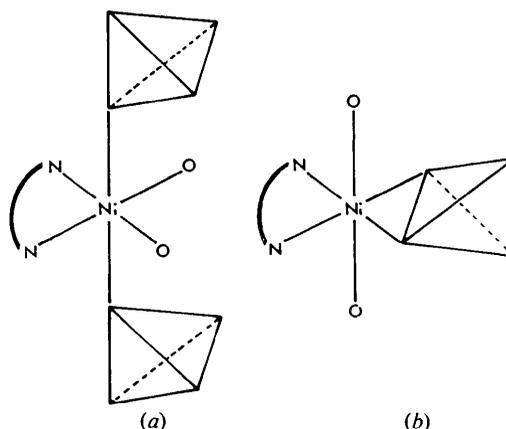


Fig. 1. Coordinations possibles autour de l'ion Ni^{2+} .

liser les atomes lourds de la structure (nickel et soufre), ces atomes étant en position particulière: 4(e), (0, 0,2257, 0 pour Ni; 0, 0,1605, 0 pour S). A partir de ces positions, une série d'affinements isotropes suivis de synthèses de Fourier tridimensionnelles nous a permis de localiser progressivement les autres atomes: oxygène, azote, carbone. A ce stade, les facteurs de structure sont corrigés des erreurs dues à l'absorption. Quatre cycles d'affinements tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes et d'un facteur d'échelle individuel par strate convergent vers une valeur de:

$$R=0,09 \left(R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{F_o} \right).$$

A ce stade, un affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes conduit à une valeur de $R=0,079$. Une synthèse de différence de Fourier (avec écarts maxima de 0,84 e Å⁻³) permet alors de localiser approximativement les atomes d'hydrogène du coordinat. Un affinement final tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes de nickel, soufre, oxygène, azote, carbone et des positions des atomes d'hydrogène conduit à une valeur de $R=0,068$.

Le Tableau 2 rassemble les positions atomiques et les facteurs de température isotropes et anisotropes des atomes de nickel, soufre, oxygène, azote et carbone ainsi que les positions atomiques des atomes d'hydrogène.

Les facteurs de structure ont été pondérés par la formule: $w = a + F_o + cF_o^2 + dF_o^3$. Une pondération convenable (Tableau 3) a été obtenue pour $a=50$, $c=0,015$ et $d=0,0$. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968) pour les atomes lourds et ceux donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1965) pour les atomes d'hydrogène.*

Tous les calculs ont été menés sur un ordinateur IBM 360/65.

Discussion

La projection de la structure du sulfate de diaquo bipyridyl-2,2' nickel parallèlement à la direction [001]

* Les facteurs de structure ont été déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30470: 5 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Paramètres atomiques finals pour Ni(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₂SO₄

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:

$$\exp [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^{*}b^{*}U_{12} + hla^{*}c^{*}U_{13} + klb^{*}c^{*}U_{23})].$$

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B (Å ²)
Ni	0,0	0,2257 (2)	0,250	2,66 (7)
S	0,0	0,1605 (2)	0,750	1,28 (8)
O(1)	0,7613 (4)	0,0932 (5)	0,838 (1)	2,2 (2)
O(2)	0,0221 (5)	0,2284 (6)	0,585 (1)	2,5 (2)
O(3)	0,0977 (6)	0,115 (1)	0,251 (2)	1,8 (1)
N	0,4129 (5)	0,1497 (6)	0,726 (1)	1,1 (1)
C(1)	0,4496 (5)	0,0540 (6)	0,736 (1)	1,3 (2)
C(3)	0,3256 (7)	0,1565 (9)	0,701 (2)	2,1 (2)
C(4)	0,2743 (9)	0,070 (1)	0,685 (2)	3,0 (2)
C(5)	0,3113 (7)	-0,028 (1)	0,692 (2)	2,6 (2)
C(6)	0,4016 (7)	-0,0371 (9)	0,721 (1)	2,3 (2)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ni	0,038 (1)	0,028 (1)	0,035 (1)	0,0	0,016 (1)	0,0
S	0,024 (1)	0,010 (2)	0,017 (1)	0,0	0,016 (1)	0,0
O(1)	0,035 (2)	0,022 (3)	0,028 (2)	0,011 (2)	0,023 (3)	-0,016 (2)
O(2)	0,047 (3)	0,029 (3)	0,019 (2)	-0,026 (3)	0,016 (4)	-0,004 (4)
O(3)	0,024 (3)	0,015 (4)	0,032 (6)	0,000 (4)	0,019 (5)	-0,003 (6)
N	0,022 (3)	0,010 (2)	0,016 (4)	-0,010 (2)	0,007 (3)	-0,002 (3)
C(1)	0,025 (5)	0,010 (6)	0,019 (4)	0,006 (3)	0,022 (3)	0,013 (4)
C(3)	0,026 (7)	0,022 (6)	0,032 (5)	0,010 (4)	0,016 (4)	-0,006 (4)
C(4)	0,026 (6)	0,055 (9)	0,038 (6)	-0,030 (5)	0,004 (5)	0,025 (4)
C(5)	0,043 (5)	0,029 (5)	0,028 (4)	-0,027 (7)	0,011 (5)	0,011 (4)
C(6)	0,042 (5)	0,024 (6)	0,027 (7)	-0,012 (5)	0,031 (4)	0,005 (4)

Paramètres finals pour les atomes d'hydrogene

	x	y	z
H(3)	0,24	0,08	0,65
H(4)	0,42	-0,10	0,73
H(5)	0,31	0,21	0,70
H(6)	0,29	0,07	0,67

Tableau 3. Analyse des poids après le dernier cycle d'affinement

Les quantités $W \cdot \Delta^2$ sont des sommes normalisées ($\Delta = |F_o| - |F_c|$) et N est le nombre de réflexions dans chaque intervalle donné.

Intervalle F_o	$W \cdot \Delta^2$	N
0,0-18,2	1,75	62
18,2-21,4	1,07	72
21,4-24,9	0,79	67
24,9-28,7	1,15	73
28,7-33,3	0,69	69
33,3-39,0	0,79	75
39,0-45,4	0,71	71
45,4-52,8	0,80	70
52,8-70,7	1,21	80
70,7-239,7	1,08	76

est représentée sur la Fig. 2. Cette structure est formée de chaînes alternées d'octaèdres de coordination autour du nickel et d'ions sulfate. Un tétraèdre SO_4^{2-} fournit deux atomes d'oxygène à deux octaèdres voisins. Les chaînes se développent selon l'axe c . Les tétraèdres SO_4^{2-} sont très peu déformés puisque les distances $\text{S-O}(1)$ et $\text{S-O}(2)$ sont égales (Tableau 4). Ces distances sont, d'autre part, compatibles avec les distances moyennes connues. En effet, les ions SO_4^{2-} non déformés ont des distances S-O voisines de 1,47-1,48 Å. Les angles O-S-O sont, d'autre part, très voisins de $109^\circ 28'$. Le polyèdre de coordination autour de l'atome de nickel est un octaèdre distordu (Fig. 3).

Le plan équatorial de cet octaèdre est formé par les deux atomes d'azote de la molécule bipyridyl-2,2' et les deux atomes d'oxygène des molécules d'eau. Ces quatre atomes forment un trapèze isocèle. L'angle N-Ni-N a une valeur très faible: $79,8^\circ$, ce qui a pour effet l'ouverture des autres angles autour du nickel à des valeurs supérieures à 90° . Ceci est dû à la rigidité de la molécule organique qui impose à la distance N-N une longueur peu variable et, par suite, une importante déformation du motif de coordination.

Des valeurs angulaires aussi faibles sont toujours rencontrées dans les complexes de phénantroline-1,10 et de bipyridyl-2,2' (Reimann, Block & Perloff, 1966; Reimann, Zocchi, Mighell & Santoro, 1970; Stephens, 1969). Les deux sommets axiaux de l'octaèdre sont occupés par les atomes d'oxygène $\text{O}(2)$ des ions SO_4^{2-} . Les liaisons équatoriales $\text{Ni-O}(3)$ et Ni-N sont égales à la précision des mesures près. Elles sont, d'autre part, voisines des distances rencontrées dans le polyèdre de coordination NiO_4N_2 du dihydrate de nickel glycine ($d_{\text{Ni-O}} = 2,08$) ($d_{\text{Ni-N}} = 2,09$) (Stosick, 1945). Les distances axiales $\text{Ni-O}(2)$ sont plus longues (2,156 au lieu de 2,062 et 2,059 Å) que les distances équatoriales comme dans le complexe de la glycine que nous venons de citer.

La coordination du nickel est donc ici assurée par un octaèdre déformé de symétrie C_2 . Les ions SO_4^{2-} jouent un rôle de 'semicoordinat'.

La molécule de bipyridyl-2,2' est peu déformée. La liaison $\text{C}(1)-\text{C}(1')$ hors du cycle est la plus longue

(1,53 Å). C'est une liaison σ . Elle est cependant légèrement plus longue que dans la molécule de bipyridyl-2,2' libre (1,50 Å) (Merritt & Schroeder, 1956). Cette

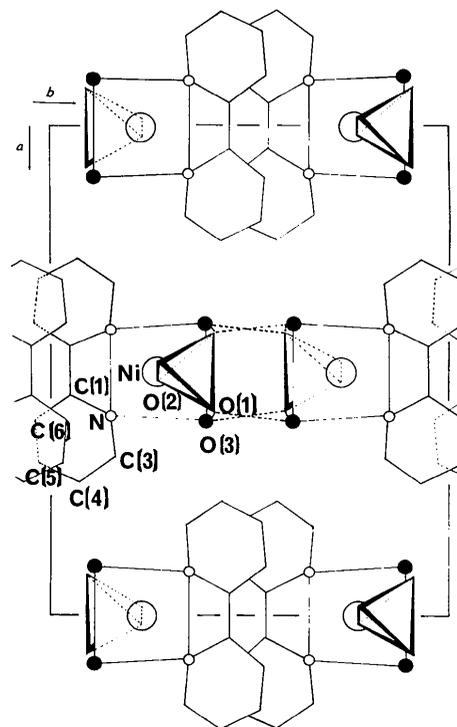
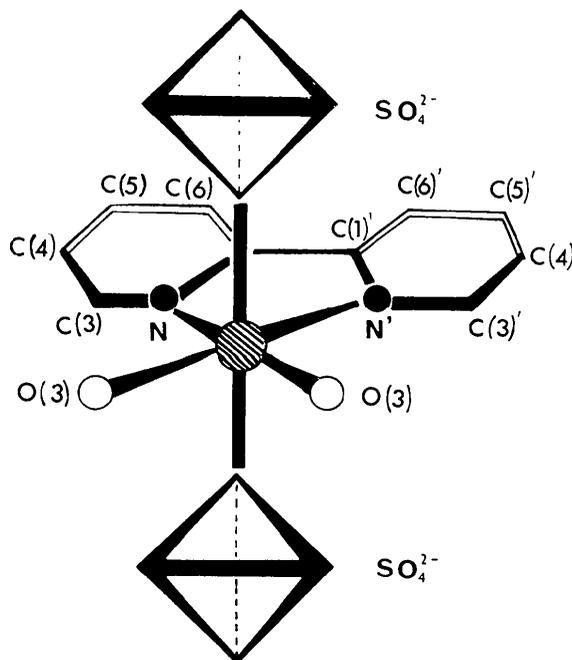
Fig. 2. Projection de la structure de $\text{Ni}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ sur le plan (001).

Fig. 3. Polyèdre de coordination autour du nickel.

augmentation est normale. Elle est due à la tension imposée par la coordination du nickel. Les longueurs des liaisons C-C et C-N dans le cycle sont sensible-

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans Ni(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₂SO₄

Ecart types entre parenthèses			
Ni-2 O(3)	2,06	(1)	
Ni-2 N	2,062	(6)	
Ni-2 O(2)	2,156	(6)	
O(2)-Ni-O(2)'	178,2	(4)	N—Ni-N'
O(2)-Ni-N	86,9	(3)	O(3)-Ni-O(3)'
O(2)-Ni-N'	91,7	(3)	N—Ni-O(3)
O(2)-Ni-O(3)	92,6	(4)	N—Ni-O(3)'
O(2)-Ni-O(3)'	88,6	(4)	
S—20 (1)	1,473	(6)	
S—20 (2)	1,476	(7)	
O(1)-S-O(1)	109,1	(5)	O(1)-S-O(2)'
O(1)-S-O(2)	109,7	(4)	O(2)-S-O(2)'
C(1)-C(1)	1,53	(3)	C(1)-N—C(3)
C(1)-N	1,34	(2)	N—C(3)-C(4)
C(3)-N	1,33	(1)	C(3)-C(4)-C(5)
C(3)-C(4)	1,36	(1)	C(4)-C(5)-C(6)
C(4)-C(5)	1,37	(2)	C(5)-C(6)-C(1)
C(5)-C(6)	1,37	(2)	C(6)-C(1)-N
N—N	2,65	(1)	C(6)-C(1)-C(1)'
C(6)-C(6)	2,99	(2)	N—C(1)-C(1)'
C(1)-C(6)	1,37	(1)	

Tableau 5. Distances (Å) des atomes du cycle au plan moyen de ce cycle

Equation du plan $0,1263x + 0,0130y - 0,99192z = -3,9238$.

C(1)	0,008
N	0,005
C(3)	0,000
C(4)	0,011
C(5)	0,012
C(6)	0,001

ment voisines de celles connues par ailleurs pour ces mêmes liaisons (Merritt & Schroeder, 1956; Stephens, 1969). Les angles de liaison à l'intérieur du cycle sont voisins de 120°. Un calcul du plan moyen du cycle et des distances des différents atomes de carbone et d'azote à ce plan ne montre aucune distorsion notable de ce cycle aux erreurs de mesure près (Tableau 5). En effet, les distances maximum des atomes au plan moyen sont inférieures à 0,012 Å.

Cette structure présente, d'autre part, deux liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de la molécule d'eau et des ions SO₄²⁻: O(1)-O(3)=2,67 (1), O(1')-O(3)=2,73 (1), O(1)-O(3)-O'(1)=97,5 (5).

Ces liaisons hydrogène sont de deux types: l'une d'elles relie les atomes O(3) aux atomes O(1) à l'intérieur d'une chaîne, l'autre relie les chaînes entre elles et assure la cohésion de la structure.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A **24**, 390-397.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- MACWHINNIE, W. R. (1964). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 21-24.
- MERRITT, L. L. & SCHROEDER, E. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 801-804.
- PROCTER, I. M., HATHAWAY, B. J. & HODGSON, P. G. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3689-3697.
- REIMANN, C. W., BLOCK, S. & PERLOFF, A. (1966). *Inorg. Chem.* **5**(7), 1185-1189.
- REIMANN, C. W., ZOCCHI, M., MIGHELL, A. D. & SANTORO, A. (1971). *Acta Cryst.* B **27**, 2211-2218.
- STEPHENS, F. S. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2081-2087.
- STOSICK, A. J. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 365-370.
- THOMAS, P. VON, REHOREK, D. & SPINDLER, H. (1973). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 138-146.