

X-ray data up to $\sin \theta/\lambda = 0.70 \text{ \AA}^{-1}$ cannot be expected to show bonding features in much detail, the map clearly shows bond populations in the benzene ring and the C-S and S-O(2) bond.

The present work is being continued to study the chemical bonding in Na sulfanilate dihydrate and sulfamic acid at 78 K by a combination of X-ray and neutron diffraction.

References

- BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488-492.
 CHIPMAN, D. R. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 209-213.
 COX, G. W., SABINE, T. M., PADMANABHAN, V. M., TU BAN, N., CHUNG, M. K. & SURJADI, A. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 578-581.

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
 DEWAR, M. J. S. (1969). *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, p. 406. New York: McGraw-Hill.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LUM, R. P. K. & MASLEN, E. N. (1970). Private communication.
 MAIN, P., GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1970). *MULTAN*. Program for the automatic solution of crystal structures.
 RAE, A. I. M. & MASLEN, E. N. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1285-1291.
 SASS, R. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 320-324.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 169-182.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1472

Affinement de la Structure du Bis(pyridyl-2 acétato)cuivre(II) Dihydraté: $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

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

(Reçu le 23 juillet 1974, accepté le 20 janvier 1975)

Crystals of bis-(2-pyridineacetato)copper(II) dihydrate, also known as copper(II) 2-pyridyl acetate, are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 12.196$, $b = 7.259$, $c = 18.045 \text{ \AA}$, $\beta = 114.05^\circ$ and $Z = 4$. The structure was determined by Faure & Loiseleur [*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2733-2740], from Weissenberg photographs using space group Pc . New intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation and anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed considering each molecule as centrosymmetric with respect to the copper atom. The space group is $P2_1/c$; the final R is 0.036 for the 2358 observed reflexions. Each copper atom is surrounded by an octahedral arrangement. The base of the octahedron is constituted by the chelating nitrogen atoms ($\text{Cu}-\text{N} = 2.00 \text{ \AA}$) and the chelating carboxylic oxygen atoms ($\text{Cu}-\text{O} = 1.94 \text{ \AA}$) of two symmetrical 2-pyridineacetato groups. The apices of the octahedron are occupied by two carboxylic oxygen atoms belonging to the neighbouring molecules situated at $\pm b/2$ ($\text{Cu}-\text{O} = 2.67 \text{ \AA}$). The results are compared with those of 1972.

Introduction

Au cours d'un travail de synthèse sur les relations entre la stabilité et la structure des chélates d'acides pyridine-carboxyliques (Faure, 1973), il est apparu que la technique photographique et le choix du groupe Pc utilisés pour la détermination de la structure cristalline du bis(pyridyl-2 acétato)cuivre(II) (Faure & Loiseleur, 1972) ne permettaient pas d'obtenir des résultats suffisamment cohérents pour les longueurs des liaisons métal-coordinat.

De meilleures mesures ont pu être obtenues d'une part grâce à l'utilisation d'un diffractomètre automatique qui nous a permis d'acquérir des intensités plus nom-

breuses et plus précises en particulier pour les ordres pseudo-éteints (hkl , $k = 2n + 1$ et/ou $l = 2n + 1$), d'autre part grâce à l'hypothèse justifiée par les résultats, de la centro-symétrie autour de son propre atome de cuivre de chaque molécule du motif asymétrique, et, partant, du choix du groupe d'espace $P2_1/c$.

Données expérimentales

Le chélate $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (noté $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) présente les caractéristiques cristallo-graphiques suivantes: $a = 12,196$, $b = 7,259$, $c = 18,045 \text{ \AA}$; $\beta = 114,05^\circ$; groupe $P2_1/c$; $V = 1459 \text{ \AA}^3$; $M = 371,6$; $D_m = 1,69$, $D_c = 1,693 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$; $F(000) = 764$; $\mu =$

27,3 cm⁻¹ [$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$]. Les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre à quatre cercles Siemens A.E.D. (Institut Laue Langevin à Grenoble). Les intensités de 2358 réflexions indépen-

dantes, répondant aux critères habituels de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal monté suivant l'axe d'allongement [010]. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption négligée.

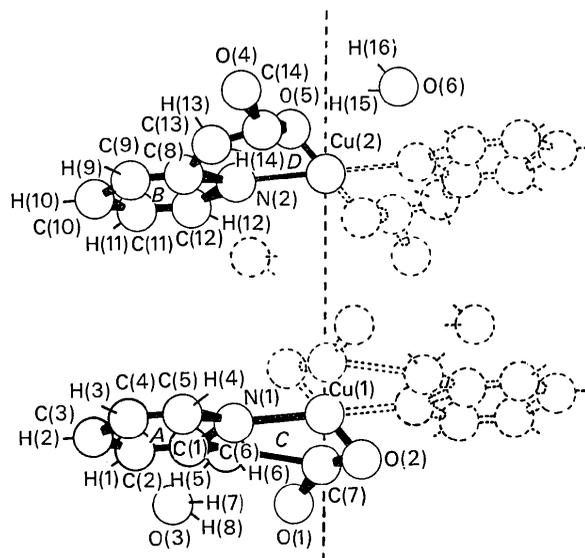


Fig. 1. En trait plein: représentation schématique du motif asymétrique. En trait pointillé: atomes qui appartenaient au groupement asymétrique lors de la précédente détermination. [La demi-molécule correspondant à Cu(1) est décrite par la position équivalente ii; celle correspondant à Cu(2) est décrite par la position équivalente i.]

Affinement de la structure

Le groupe d'espace étant Pc et le nombre de molécules par maille $Z=4$ nous avons dû considérer, lors de notre précédent travail, que le motif asymétrique était en toute rigueur constitué par deux molécules de bis-(pyridyl-2 acétato)cuivre(II) et de quatre molécules d'eau. Cependant l'analyse de la structure montre que chaque molécule de chélate CuL_2 est pratiquement centrosymétrique autour de l'atome de cuivre lui appartenant. Il en est de même pour les molécules d'eau.

D'autre part les positions des atomes de cuivre affinées dans le groupe Pc , $(-0,003; 0,253; -0,020)$, $(-0,004; 0,754; -0,020)$, $(-0,003; -0,253; 0,430)$, $(-0,004; -0,754; 0,430)$ proches des positions $(0, \frac{1}{4}, 0)$, $(0, \frac{3}{4}, 0)$, $(0, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(0, -\frac{3}{4}, \frac{1}{2})$ correspondent à des positions spéciales du groupe $P2_1/c$ si l'on décale de $\frac{1}{4}$ la coordonnée y .

Dans ces conditions on peut admettre pour groupe d'espace le groupe $P2_1/c$, bien que l'extinction des ordres $0k0$, $k=2n+1$ soit mise en doute à cause des pseudo-extinctions observées. Les quatre atomes de cuivre se répartissent sur les positions $2(a)$ et $2(c)$, et les atomes de deux groupements pyridyl-2 acétato L

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

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:

$$\frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 - 2\beta_{12}ab - 2\beta_{13}ac - 2\beta_{23}bc).$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Cu(1)	0	0	0	27 (1)	136 (2)	18 (1)	10 (1)	9 (1)	14 (1)	1,0
N(1)	1473 (2)	-79 (3)	-231 (1)	36 (2)	124 (6)	18 (1)	2 (2)	11 (1)	1 (2)	1,7
C(1)	2545 (2)	-509 (4)	363 (2)	36 (2)	105 (6)	21 (1)	2 (3)	9 (1)	3 (2)	1,6
C(2)	3519 (2)	-939 (4)	187 (2)	38 (2)	147 (7)	31 (1)	2 (3)	16 (1)	6 (2)	1,9
C(3)	3400 (3)	-909 (4)	-607 (2)	56 (3)	164 (7)	36 (1)	-3 (4)	29 (2)	-7 (3)	2,5
C(4)	2302 (3)	-430 (4)	-1212 (2)	67 (3)	156 (7)	26 (1)	-8 (4)	25 (2)	-2 (2)	2,3
C(5)	1373 (3)	-7 (4)	-1000 (2)	51 (3)	147 (8)	20 (1)	-3 (3)	13 (2)	8 (2)	1,9
C(6)	2637 (2)	-481 (4)	1217 (2)	40 (2)	140 (7)	17 (1)	-10 (3)	6 (1)	-3 (2)	2,5
C(7)	1791 (2)	-1813 (4)	1371 (1)	37 (2)	140 (6)	18 (1)	12 (3)	7 (1)	7 (2)	1,5
O(1)	2165 (2)	-2804 (4)	1973 (1)	50 (2)	292 (7)	31 (1)	-12 (3)	4 (1)	51 (2)	2,7
O(2)	698 (1)	-1850 (3)	847 (1)	30 (2)	156 (5)	22 (1)	-1 (2)	7 (1)	14 (2)	1,8
O(3)	4523 (2)	-3493 (4)	2969 (1)	56 (2)	273 (8)	37 (1)	12 (3)	10 (1)	31 (2)	2,7
Cu(2)	0	5000	0	32 (1)	128 (1)	17 (1)	10 (1)	10 (1)	12 (1)	1,1
N(2)	1474 (2)	4782 (3)	-213 (1)	37 (2)	108 (5)	21 (1)	-5 (2)	10 (1)	3 (2)	1,8
C(8)	1426 (2)	4941 (3)	-968 (2)	46 (3)	99 (6)	24 (1)	-1 (3)	15 (1)	-3 (2)	1,8
C(9)	2435 (3)	4627 (4)	-1120 (2)	56 (3)	154 (6)	31 (1)	-7 (4)	23 (2)	-14 (2)	2,8
C(10)	3498 (3)	4150 (5)	-497 (2)	48 (3)	161 (7)	43 (2)	1 (4)	24 (2)	-12 (3)	2,9
C(11)	3560 (3)	4043 (4)	281 (2)	41 (3)	155 (7)	37 (1)	6 (4)	12 (2)	9 (3)	2,4
C(12)	2534 (2)	4374 (4)	401 (2)	40 (3)	126 (7)	26 (1)	6 (3)	9 (1)	9 (2)	1,8
C(13)	244 (3)	5332 (4)	-1663 (2)	48 (3)	164 (7)	19 (1)	-4 (3)	10 (1)	-6 (2)	2,6
C(14)	-601 (2)	6710 (4)	-1543 (1)	39 (2)	126 (6)	17 (1)	-8 (3)	8 (1)	3 (2)	2,0
O(4)	-1267 (2)	7603 (3)	-2131 (1)	70 (2)	206 (6)	20 (1)	28 (3)	11 (1)	21 (2)	1,7
O(5)	-613 (2)	6865 (3)	-835 (1)	46 (2)	136 (5)	19 (1)	17 (2)	13 (1)	12 (2)	1,1
O(6)	-3942 (3)	7250 (4)	-2766 (2)	84 (3)	250 (8)	66 (2)	-1 (4)	38 (2)	-22 (3)	4,9

(n'appartenant pas à la même molécule) ainsi que ceux de deux molécules d'eau occupent les positions x, y, z des positions générales $4(e)$.

Au départ en plaçant les atomes de cuivre comme indiqué précédemment et en prenant pour coordonnées des atomes du motif asymétrique, celles correspondant aux groupements pyridyl-2 acétato A et C de la publication précédente mais décalées de $-\frac{1}{4}$ sur la coordonnée y , le facteur de coïncidence $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ vaut 0,13. Nous avons pratiqué un affinement en isotropie en minimisant la quantité $\sum w(F_o - F_c)^2$ avec pour pondération: $w = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2|F_o|_{\max})^{-1}$. Deux itérations concernant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes ont conduit à un facteur R de 0,10. La pondération précédente a alors été remplacée par une du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$. Un affinement en deux itérations concernant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope fait décroître l'indice R jusqu'à 0,042. Un affinement définitif portant uniquement sur les coordonnées de tous les atomes y compris ceux d'hydrogène, conduit en deux itérations à un indice R final de 0,036.* 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.

	x	y	z	B (\AA^2)
H(1)	429 (3)	-139 (5)	64 (2)	1,9
H(2)	396 (4)	-116 (6)	-76 (6)	2,5
H(3)	211 (4)	-36 (5)	-183 (2)	2,3
H(4)	66 (3)	31 (5)	-139 (2)	1,9
H(5)	341 (4)	-86 (6)	157 (2)	2,5
H(6)	241 (4)	64 (4)	136 (2)	2,5
H(7)	388 (4)	-297 (6)	266 (3)	2,7
H(8)	503 (4)	-307 (6)	267 (2)	2,7
H(9)	228 (4)	489 (5)	-173 (3)	2,8
H(10)	410 (4)	394 (6)	-62 (2)	2,9
H(11)	427 (3)	366 (6)	72 (2)	2,4
H(12)	253 (3)	433 (5)	93 (2)	1,8
H(13)	-21 (4)	427 (6)	-184 (2)	2,6
H(14)	33 (4)	560 (6)	-214 (3)	2,6
H(15)	-309 (5)	741 (7)	-255 (3)	4,9
H(16)	-406 (5)	610 (8)	-281 (3)	4,9

Description de la structure

La description reste identique à celle de la précédente détermination. La Fig. 1 indique la nouvelle numérotation des atomes constituant le motif asymétrique. Les distances et les angles intramoléculaires sont groupés dans les Tableaux 3 et 4. Les valeurs obtenues pour les

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30890: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

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

Cu(1)—N(1)	2,004 (2)	Cu(2)—N(2)	1,992 (2)
N(1)—C(1)	1,346 (3)	N(2)—C(8)	1,345 (4)
C(1)—C(2)	1,383 (4)	C(8)—C(9)	1,383 (4)
C(2)—C(3)	1,381 (4)	C(9)—C(10)	1,370 (4)
C(3)—C(4)	1,383 (5)	C(10)—C(11)	1,377 (5)
C(4)—C(5)	1,371 (4)	C(11)—C(12)	1,375 (4)
C(5)—N(1)	1,343 (4)	C(12)—N(2)	1,349 (4)
C(1)—C(6)	1,500 (3)	C(12)—C(13)	1,502 (4)
C(6)—C(7)	1,521 (4)	C(13)—C(14)	1,513 (4)
C(7)—O(1)	1,225 (3)	C(14)—O(4)	1,227 (3)
C(7)—O(2)	1,283 (3)	C(14)—O(5)	1,290 (3)
O(2)—Cu(1)	1,950 (2)	O(5)—Cu(2)	1,935 (2)
C(2)—H(1)	1,02 (4)	C(9)—H(9)	1,05 (4)
C(3)—H(2)	0,86 (4)	C(10)—H(10)	0,86 (4)
C(4)—H(3)	1,04 (4)	C(11)—H(11)	0,95 (4)
C(5)—H(4)	0,90 (4)	C(12)—H(12)	0,95 (3)
C(6)—H(5)	0,94 (4)	C(13)—H(13)	0,93 (4)
C(6)—H(6)	0,93 (4)	C(13)—H(14)	0,93 (4)

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

Cu(1)—N(1)—C(1)	1202 (2)	Cu(2)—N(2)—C(8)	1213 (2)
N(1)—C(1)—C(2)	1210 (2)	N(2)—C(8)—C(9)	1207 (3)
N(1)—C(1)—C(6)	1172 (2)	N(2)—C(8)—C(13)	1195 (2)
C(6)—C(1)—C(2)	1218 (2)	C(13)—C(8)—C(9)	1197 (3)
C(1)—C(2)—C(6)	1198 (3)	C(8)—C(9)—C(10)	1200 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	1188 (3)	C(9)—C(10)—C(11)	1195 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	1187 (3)	C(10)—C(11)—C(12)	1183 (3)
C(4)—C(5)—N(1)	1228 (3)	C(11)—C(12)—N(2)	1226 (3)
C(5)—N(1)—C(1)	1188 (2)	C(12)—N(2)—C(8)	1188 (2)
C(5)—N(1)—Cu(1)	1201 (2)	C(12)—N(2)—Cu(2)	1198 (2)
C(1)—C(6)—C(7)	1140 (2)	C(8)—C(13)—C(14)	1190 (2)
C(6)—C(7)—O(1)	1200 (2)	C(13)—C(14)—O(4)	1184 (2)
C(6)—C(7)—O(2)	1172 (2)	C(13)—C(14)—O(5)	1188 (2)
O(1)—C(7)—O(2)	1228 (3)	O(4)—C(14)—O(5)	1227 (3)
C(7)—O(2)—Cu(1)	1237 (2)	C(14)—O(5)—Cu(2)	1236 (2)
O(2)—Cu(1)—N(1)	901 (1)	O(5)—Cu(2)—N(2)	899 (1)

Tableau 5. Distances aux plans moyens définis par les atomes des noyaux pyridiniques (\AA)

Plan défini par le noyau A

[N(1)—C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)]

N(1)	-0,014	C(4)	-0,001	H(1)	-0,077
C(1)	0,007	C(5)	0,011	H(2)	-0,008
C(2)	0,003	C(6)	0,048	H(3)	-0,009
C(3)	-0,007	Cu(1)	-0,408	H(4)	0,021

Plan défini par le noyau B

[N(2)—C(8)—C(9)—C(10)—C(11)—C(12)]

N(2)	-0,016	C(11)	0,006	H(9)	0,095
C(8)	0,007	C(12)	0,009	H(10)	-0,033
C(9)	0,008	C(13)	-0,067	H(11)	-0,053
C(10)	-0,014	Cu(2)	-0,187	H(12)	0,030

Tableau 6. Distances aux plans définis par les groupements carboxyliques (\AA)

Plan défini par le groupement C [C(6)—C(7)—O(1)—O(2)]

C(6)	-0,001	O(2)	-0,001
C(7)	0,003	Cu(1)	0,339
O(1)	-0,001		

Plan défini par le groupement D [C(13)—C(14)—O(4)—O(5)]

C(13)	-0,002	O(5)	-0,003
C(14)	0,009	Cu(2)	-0,565
O(4)	-0,003		

Tableau 7. *Liaisons hydrogène*

Notation pour la transformation des coordonnées

	i	\bar{x}	$\bar{y}+1$	\bar{z}
	ii	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
	iii	x	y-1	z

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13}	$\angle 123$
O(3)-H(7)····O(1)			0,84 (4) Å	1,95 (4) Å	2,746 (4) Å	155,8 (3,9)°
O(3)-H(8)····O(6 ^{III})			1,02 (4)	1,83 (4)	2,845 (4)	174,5 (3,3)
O(6)-H(15)····O(4)			0,96 (6)	2,04 (6)	2,995 (4)	176,3 (4,4)
O(6)-H(16)····O(3 ^{II})			0,85 (6)	1,96 (6)	2,804 (4)	173,8 (5,0)

distances de liaison sont beaucoup plus cohérentes tant à l'intérieur d'une même molécule que comparative-ment d'une molécule à l'autre. Le calcul des plans moyens (Tableaux 5 et 6) montre que les atomes de cuivre n'appartiennent ni aux plans pyridiniques ni aux plans carboxyliques.

Ce travail nous a permis de mieux déterminer les distances de liaison de l'entourage octaédrique des atomes de cuivre. La base de l'octaèdre est constituée de deux atomes d'azote [distance Cu-N moyenne 1,998 (2) Å] et de deux atomes d'oxygène [distance Cu-O moyenne 1,943 (2) Å]. Les sommets de l'octaèdre sont occupés par des atomes d'oxygène carboxylique déjà liés d'une manière plus courte à un atome de cuivre appartenant à des molécules voisines situées à $\pm b/2$ [Cu(1)-O(5^I) = 2,662 (2); Cu(2)-O(2^{II}) = 2,689 (2) Å; distance moyenne 2,676 (2) Å].

Nous avons pu aussi préciser les liaisons hydrogène du type oxygène aqueux-oxygène carboxylique non lié au métal, et oxygène aqueux-oxygène aqueux (Tableau 7).

Discussion des résultats

Le fait d'avoir mesuré au moyen d'un diffractomètre les intensités des nombreux ordres de diffraction pseudo-éteints et de considérer que le groupe d'espace est $P2_1/c$ améliorent nettement les résultats de 1972. Si l'on compare les valeurs extrêmes obtenues pour un type de liaison donné (Tableau 8) on constate en effet qu'elles sont très proches pour les liaisons de même

nature justifiant ainsi, à notre avis, l'hypothèse faite sur la symétrie du cristal sans toutefois en apporter une preuve absolue.

Tableau 8. *Examen comparatif des distances de liaison (Å) avec celles obtenues en 1972*

Pour chaque type de liaison sont données successivement la plus petite et la plus grande valeur.

	1972	Ce travail
Cu-N	1,946-2,080	1,992-2,004
Cu-O	1,934-1,968	1,935-1,950
C-N	1,283-1,416	1,343-1,349
C _{pyr} -C _{pyr}	1,321-1,493	1,370-1,383
C _{pyr} -CH ₂	1,405-1,609	1,500-1,502
CH ₂ -C _{carboxylique}	1,447-1,555	1,513-1,521
C=O	1,233-1,260	1,225-1,227
C-O	1,247-1,369	1,283-1,290

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 (Quagliéri, Loiseleur & Thomas 1972).

Références

- FAURE, R. (1973). Thèse, Lyon.
 FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2733-2740.
 QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2583-2590.