

We would like to express our appreciation to the Robert A. Welch Foundation for their financial support (P-074) and to the TCU Research Foundation for the equipment.

### References

- BOLLIGER, G. & TAMM, C. (1972). *Helv. Chim. Acta*, **55**, 3030-3048.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- CHRISTENSEN, C. M., NELSON, G. H. & MIROCHA, C. J. (1965). *Appl. Microbiol.* **13**, 653.
- Fed. Regist.* (1969). **34**, 18243.
- Fed. Regist.* (1970). **35**, 13727.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- JACKSON, R. A., FENTON, S. W., MIROCHA, C. J. & DAVIS, G. (1974). *J. Agric. Food Chem.* **22**, 1015-1019.
- JENSEN, N. P., BROWN, R. D., SCHMITT, S. M., WINDHOLZ, T. B. & PATCHETT, A. A. (1972). *J. Org. Chem.* **37**, 1639-1647.
- JOHNSTON, D. B. R., SAWICKI, C. A., WINDHOLZ, T. B. & PATCHETT, A. A. (1970). *J. Med. Chem.* **13**, 941-944.
- KUO, C. H., TAUB, D., HOFFSOMMER, R. D., WENDLER, N. L., URRY, W. H. & MULLENBACH, G. (1967). *Chem. Commun.* pp. 761-762.
- MAQUEO, M. T. & CALDERON, J. J. M. (1974). The VIIIth World Conference on Fertility and Sterility, Buenos Aires, Argentina.
- MIROCHA, C. J. & CHRISTENSEN, C. M. (1971). *Microb. Toxins*, **7**.
- MIROCHA, C. J., CHRISTENSEN, C. M. & NELSON, G. H. (1968). *Cancer Res.* **28**, 3219-2322.
- SHIPCHANDLER, M. T. (1975). *Heterocycles*. In the press.
- STEMPLE, N. R. (1969). Ph. D. Thesis, Texas Christian Univ.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3183.
- STOB, M., BALDWIN, R. S., TUIE, J., ANDREWS, F. N. & GILLETTE, K. G. (1962). *Nature, Lond.* **196**, 1318.
- TAUB, D., GIROTRA, N. N., HOFFSOMMER, R. D., KUO, C. H., SLATES, H. L., WEBER, S. & WENDLER, N. L. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 2443-2461.
- URRY, W. R., WEHRMEISTER, H. L., HODGE, E. G. & HIDY, D. H. (1966). *Tetrahedron Lett.* pp. 3109-3114.
- UTIAN, W. H. (1973). *Brit. Med. J.* p. 579.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 714

## Structure Cristalline du Complexe de l'Hexakis(benzotriazolyl)-hexakis(allylamine)-trisnickel(II) avec la Triphénylphosphine Oxyde

PAR JACQUELINE MEUNIER-PIRET, PAUL PIRET, JEAN-PAUL PUTZEYS ET MAURICE VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain,  
Bâtiment Lavoisier, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 19 juin 1975, accepté le 7 juillet 1975)

Crystals of the complex  $\text{Ni}_3\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$  are trigonal, space group  $R\bar{3}c$ , with hexagonal cell dimensions  $a = 17.383$  and  $c = 50.461$  Å. The structure was solved by the heavy-atom method from 2480 diffractometer data and refined by full-matrix least-squares calculations. The complex, which belongs to the point group  $\bar{3}$ , can be formulated as:  $\text{Ni}[-(\text{BT})_3-\text{Ni}-(\text{AA})_3]_2 \cdot 2[\text{Ph}_3\text{PO}]$  with AA = allylamine and BT = benzotriazolyl. There is no direct bonding between the phosphine oxide molecules and the metal atoms.

### Introduction

Dans le cadre d'une étude sur les transporteurs d'oxygène, Drapier & Hubert (1973) ont préparé des complexes du nickel et du cobalt susceptibles d'agir comme catalyseurs sélectifs d'oxydation. Nous décrivons ici la structure du complexe  $\text{Ni}_3\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ ; son analogue  $\text{Co}_3\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$  lui est parfaitement isostructural, comme nous l'ont montré les spectres de diffraction. Il serait intéressant d'établir la structure du complexe dans lequel l'oxydation de la molécule de triphénylphosphine n'a pas encore eu lieu, toutefois la mauvaise qualité des cristaux ne l'a pas permis jusqu'à présent.

### Partie expérimentale

Les cristaux sont violets, parfaitement limpides, de forme rhomboédrique. Le cristal choisi mesure 0,25

mm d'arête, il a été monté suivant un de ses axes binaires. Les paramètres cristallins pré-évalués sur chambre de Weissberg ont été affinés à partir de mesures effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles Picker. Quelques 2480 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen du diffractomètre (radiation  $\text{Cu K}\alpha$ ) dans un sixième de la sphère de diffraction (angle  $2\theta$  max =  $129^\circ$ ), parmi celles-ci 1432 sont significatives [ $I_o > 2,5\sigma(I_o)$ ]. Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation, mais il n'a pas été tenu compte de l'absorption.

### Données cristallines

Stoichiométrie  $\text{Ni}_3\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_{24}\text{O}_2\text{P}_2$ . Groupe spatial  $R\bar{3}c$ ;  $a = b = 17,383$  (4);  $c = 50,461$  (7) Å;  $V = 13205,0$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 6$ ;  $M = 1784,03$ ;  $D_c = 1,346$ ,  $D_o = 1,38$  g cm<sup>-3</sup>;  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,5418$  Å;  $F(000) = 5604$ .

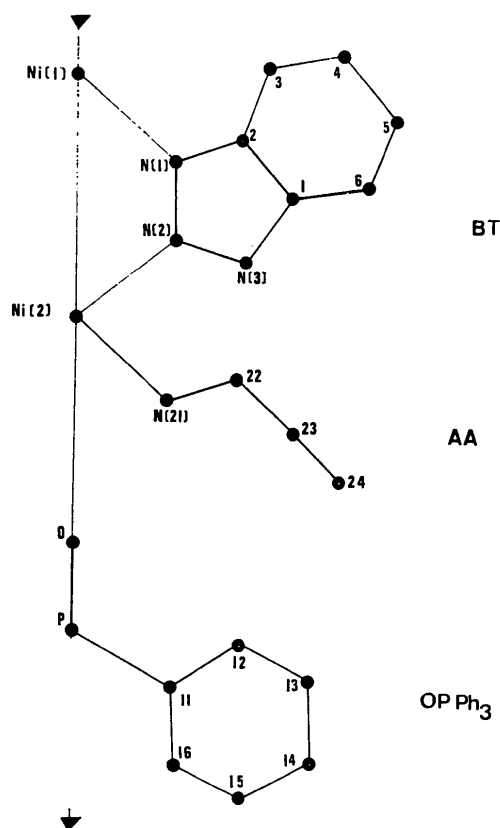


Fig. 1. Représentation de la partie asymétrique de la structure [Ni(1), Ni(2), O et P sont sur l'axe ternaire; Ni(1) sur le centre de symétrie]. BT=groupe benzotriazolyle. AA=allylamine. OPPh<sub>3</sub>=oxyde de la triphénylphosphine.

### Solution et affinement de la structure

D'une fonction de Patterson tridimensionnelle calculée avec les 1432 intensités observées, nous avons déduit la position des cinq atomes de nickel et de phosphore; ces atomes sont situés sur l'axe ternaire avec le nickel central sur le centre de symétrie. Les pics nickel-oxygène auraient permis de situer les atomes d'oxygène (également sur l'axe ternaire), mais nous ignorions initialement que la triphénylphosphine était oxydée. Le groupe benzotriazolyle (BT) est apparu dans une première série de Fourier, l'ensemble de la structure (y compris l'oxygène de l'oxyde de la triphénylphosphine) dans une seconde série de Fourier. L'affinement anisotrope par moindres carrés (matrices complètes par les cinq derniers tours) fournit les paramètres présentés dans le Tableau 1. La numérotation des atomes est représentée à la Fig. 1. La formule de pondération utilisée est la suivante:  $w = (19,26 + |F_o| + 0,0065 F_o^2)^{-1}$  et le coefficient *R* final vaut 0,129.\* Aucun atome d'hydrogène n'est apparu dans une série de Fourier des différences calculées en fin d'affinement. L'ensemble des calculs a été effectué sur l'ordinateur IBM 370/155 du centre de calcul de l'Université; les programmes utilisés sont ceux du système X-RAY (1972).

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31255: 22 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 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

Tous les paramètres sont multipliés par 10<sup>4</sup>. Les écarts types sont entre parenthèses. Le facteur de température est exprimé par la formule  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^*c^*)]$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Ni(1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	369 (5)	369 (5)	216 (13)	184 (5)	0 (0)	0 (0)
Ni(2)	0 (0)	0 (0)	739 (0,3)	417 (4)	417 (4)	209 (10)	209 (4)	0 (0)	0 (0)
N(1)	1113 (3)	822 (4)	-243 (1)	385 (27)	499 (31)	296 (26)	182 (24)	-47 (21)	-95 (23)
N(2)	1102 (4)	744 (4)	-506 (1)	483 (32)	522 (32)	303 (27)	272 (27)	34 (23)	35 (23)
N(3)	1898 (4)	1244 (4)	-614 (1)	445 (30)	513 (32)	284 (26)	160 (26)	5 (22)	-11 (23)
C(1)	2463 (4)	1662 (4)	-415 (1)	388 (34)	333 (31)	530 (39)	119 (26)	48 (28)	93 (27)
C(2)	1993 (4)	1391 (4)	-177 (1)	493 (36)	461 (34)	327 (31)	264 (29)	-62 (26)	-73 (26)
C(3)	677 (5)	2404 (4)	-75 (1)	608 (44)	354 (34)	561 (42)	196 (32)	-7 (32)	94 (30)
C(4)	1000 (6)	3311 (6)	-64 (2)	912 (61)	558 (46)	583 (47)	444 (45)	227 (43)	225 (38)
C(5)	3818 (5)	2580 (5)	-173 (2)	382 (37)	499 (43)	942 (63)	123 (32)	-118 (40)	119 (42)
C(6)	3409 (5)	2243 (5)	-418 (2)	509 (42)	522 (41)	704 (51)	286 (35)	-51 (37)	4 (36)
O	0 (0)	0 (0)	1512 (3)	1047 (30)	1047 (30)	540 (67)	524 (30)	0 (0)	0 (0)
P	0 (0)	0 (0)	1798 (1)	594 (7)	594 (7)	311 (17)	297 (7)	0 (0)	0 (0)
C(11)	1042 (5)	266 (5)	-1942 (1)	558 (42)	571 (42)	447 (38)	240 (36)	-86 (32)	-82 (33)
C(12)	1544 (7)	-69 (7)	-1820 (2)	832 (64)	899 (68)	742 (61)	503 (55)	-23 (50)	66 (51)
C(13)	2349 (8)	101 (9)	-1918 (3)	799 (72)	1146 (95)	1268 (103)	605 (71)	-86 (70)	14 (79)
C(14)	2659 (6)	568 (8)	-2163 (3)	470 (47)	1014 (78)	1144 (86)	330 (51)	20 (51)	-311 (67)
C(15)	2181 (6)	910 (7)	-2285 (2)	484 (46)	888 (65)	681 (57)	188 (46)	39 (42)	52 (49)
C(16)	1377 (6)	773 (7)	-2172 (2)	562 (48)	939 (62)	485 (44)	410 (45)	-55 (38)	-56 (41)
N(21)	-2241 (6)	3704 (9)	-668 (1)	589 (47)	2104 (113)	311 (35)	537 (60)	-27 (33)	17 (49)
C(22)	-1358 (6)	4006 (8)	-737 (2)	597 (50)	1003 (71)	561 (48)	333 (50)	-93 (39)	33 (48)
C(23)	-714 (7)	4167 (15)	-557 (2)	446 (52)	3358 (236)	597 (63)	779 (93)	-153 (48)	-196 (98)
C(24)	-182 (10)	4331 (14)	-407 (3)	890 (90)	2079 (179)	1198 (110)	513 (105)	-150 (86)	-143 (111)

## Description de la structure

La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique (Johnson, 1965) de la structure du complexe, lequel appartient au groupe ponctuel  $\bar{3}$ . La partie centrale du complexe  $\text{Ni}[-(\text{BT})_3-\text{Ni}-(\text{AA})_3]_2$  est plus symétrique encore (groupe ponctuel  $\bar{3}m$ , aux erreurs expérimentales près). Les trois atomes métalliques sont reliés entre eux par six ponts constitués par la liaison N(1)-N(2) des groupements benzotriazolyles. Les atomes de nickel ont un entourage octaédrique: Ni(1) est équidistant de six atomes N(1), tandis que Ni(2) est voisin de trois atomes N(2) et de trois atomes N(21) du groupe allylamine. L'oxyde de la triphénylphosphine se greffe de manière surprenante sur  $\text{Ni}_3(\text{BT})_6(\text{AA})_6$ , sans

liaison entre l'oxygène et les atomes métalliques [O-Ni(2) = 3,896 Å].

Il y aurait des liaisons hydrogène O...H-N (O-N = 3,083 Å) entre l'oxygène et trois groupes  $\text{NH}_2$  symétriques, liaisons probablement très faibles; en effet en solution dans la diméthylformamide les deux molécules de  $\text{OPPh}_3$  sont déplacées du complexe par le solvant (Drapier & Hubert, 1973).

Les longueurs de liaison et les angles sont consignés dans le Tableau 2. Les distances Ni-N sont comparables à celles de la littérature. Par exemple, pour le complexe trinucéaire  $[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3\text{Ni}]_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$  (Reimann & Zocchi, 1971), où trois nickel colinéaires sont reliés par six cycles triazoles, les longueurs Ni-N indépendantes valent 2,10; 2,11; 2,11; 2,05; 2,06

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Entourages octaédriques de Ni(1) et Ni(2)			
Ni(1)-N(1)	2,127 (5)	Ni(2)-N(2)	2,062 (5)
N(1)-Ni(1)-N(1)	180,0 (0)	Ni(2)-N(21)	2,122 (7)
	89,9 (4)	N(2)-Ni(2)-N(2)	90,6 (4)
	90,1 (4)	N(21)-Ni(2)-N(21)	86,1 (6)
		N(2)-Ni(2)-N(21)	176,7 (5)
			91,1 (5)
Ni(1)-Ni(2)	3,731 (2)		92,1 (5)
Groupe benzotriazole			
N(1)-N(2)	1,333 (7)	C(1)-C(6)	1,437 (9)
N(2)-N(3)	1,328 (7)	C(6)-C(5)	1,399 (12)
N(3)-C(1)	1,339 (8)	C(5)-C(4)	1,417 (12)
C(1)-C(2)	1,396 (9)	C(4)-C(3)	1,386 (12)
C(2)-N(1)	1,385 (8)	C(3)-C(2)	1,431 (10)
C(2)-N(1)-N(2)	105,5 (5)	C(3)-C(4)-C(5)	124,6 (8)
N(1)-N(2)-N(3)	112,7 (5)	C(4)-C(5)-C(6)	120,3 (6)
N(2)-N(3)-C(1)	106,7 (5)	C(5)-C(6)-C(1)	116,6 (7)
N(3)-C(1)-C(2)	108,5 (5)	C(6)-C(1)-N(3)	130,2 (7)
C(1)-C(2)-N(1)	106,5 (5)	C(3)-C(2)-N(1)	130,8 (6)
C(6)-C(1)-C(2)	121,1 (6)	Ni(1)-N(1)-C(2)	130,5 (5)
C(1)-C(2)-C(3)	122,5 (5)	Ni(1)-N(1)-N(2)	123,0 (5)
C(2)-C(3)-C(4)	114,5 (7)	Ni(2)-N(2)-N(3)	120,8 (5)
		Ni(2)-N(2)-N(1)	126,4 (5)
Groupe allylamine			
N(21)-C(22)	1,394 (14)	N(21)-C(22)-C(23)	123,5 (9)
C(22)-C(23)	1,358 (16)	C(22)-C(23)-C(24)	177,3( 27)
C(23)-C(24)	1,116 (20)	Ni(2)-N(21)-C(22)	127,7 (8)
N(21)-Ni(2)	2,122 (7)	Ni(2)-N(21)-O	95,1 (8)
N(21)-O	3,083 (13)	O-N(21)-C(22)	137,2 (9)
Groupe oxyde de la triphénylphosphine			
O-P	1,447 (13)	O-P-C(11)	114,0 (3)
P-C(11)	1,784 (7)	P-C(11)-C(12)	118,3 (6)
C(11)-C(12)	1,410 (18)	P-C(11)-C(16)	123,4 (8)
C(12)-C(13)	1,369 (19)	C(16)-C(11)-C(12)	118,3 (9)
C(13)-C(14)	1,430 (19)	C(11)-C(12)-C(13)	122,1 (11)
C(14)-C(15)	1,384 (20)	C(12)-C(13)-C(14)	119,2 (14)
C(15)-C(16)	1,414 (15)	C(13)-C(14)-C(15)	119,4 (12)
C(16)-C(11)	1,397 (12)	C(14)-C(15)-C(16)	120,4 (10)
O-N(21)	3,083 (13)	C(15)-C(16)-C(11)	120,3 (11)
		P-O-N(21)	147,1 (7)
		N(21)-O-N(21)	56,1 (9)
Distances entre atomes non liés			
N(1)-N(1)	3,01	} atomes répétés par l'axe ternaire	
N(2)-N(2)	2,93		
C(11)-C(11)	2,82		
N(2)-N(21)	2,99 et 3,01		
N(3)-C(22)	3,36 et 3,38		

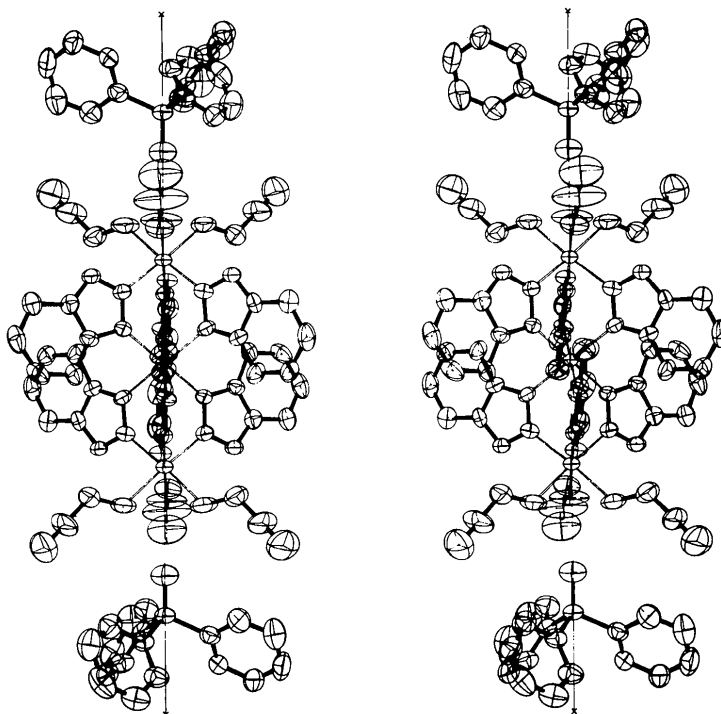


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure; l'axe ternaire est représenté.

et 2,06 Å; dans ce complexe les atomes métalliques sont aussi à 3,73 Å l'un de l'autre. Les molécules de BT sont planes, aux erreurs expérimentales près. Les positions des atomes de la molécule AA sont imprécises [principalement C(23) et C(24)] en raison probablement d'une agitation thermique importante.

L'empilement des molécules du complexe est hexagonal, sans contact intermoléculaire étroit. Les distances intermoléculaires inférieures à 3,70 Å sont les suivantes: C(4)...C(14) 3,46, C(4)...C(13) 3,50, C(4)...C(15) 3,61, C(5)...C(13) 3,66 et C(5)...C(12) 3,67 Å.

Les auteurs remercient les professeurs P. Teyssie et A. J. Hubert qui leur ont confié les cristaux étudiés.

Ils sont très reconnaissants au Professeur G. S. D. King qui les a aidés à adapter certains programmes à la symétrie du complexe.

#### Références

- DRAPIER, J. & HUBERT, A. J. (1973). *J. Organomet. Chem.* **64**, 385-391.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.  
 REIMANN, C. W. & ZOCCHI, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 682-691.  
 X-RAY System (1972). Version of December 1972. Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, Univ. of Maryland.