

- BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
- BUSS, B. & KREBS, B. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2795–2800.
- CLARK, J. R., APPELMAN, D. E. & PAPIKE, J. J. (1969). *Miner. Soc. Amer. Spec. Papers*, **2**, 31–50.
- DE VRIES, R. & MIJLHOFF, F. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1696–1699.
- DURAND, J., COT, L. & GALIGNÉ, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1565–1569.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Quart. Rev.* **11**, 339–380.
- KJÄLLMAN, T. & OLOVSSON, I. (1972). *B28*, 1692–1697.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1470–1476.
- KROGH-MOE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 578–582.
- MACKAY, A. L. & FINNEY, J. L. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 284–289.
- PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
- SYOYAMA, S., OSAKI, K. & KUSANAGI, S. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 181–184.
- WEBSTER, M. & COLLINS, P. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 588–594.
- WU, K. K. & BROWN, I. D. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 593–598.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1310–1316

Structures Cristallines et Moléculaires du Complexe de l'Iodure de Zinc et du Complexe de l'Iodure de Cadmium avec le Bis(méthylamino)-1,3 Diméthyl-2,2 Propane

PAR PIERRE RICHARD, ALAIN BOULANGER ET JEAN-FRANCOIS GUEDON

Département de Physique, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Montréal, PQ, Canada H3C 3P8

ET WALTER J. KASOWSKI ET CLAUDE BORDELEAU

Laboratoire de la Chimie Inorganique, Université de Sherbrooke, Chemin Ste-Catherine, Sherbrooke, PQ, Canada

(Reçu le 19 mai 1976, accepté le 22 juin 1976)

The crystal structures of 1,3-bis(methylamino)-2,2-dimethylpropanezinc iodide, $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3]_2\text{ZnI}_2$ (BSNZnI₂), and 1,3-bis(methylamino)-2,2-dimethylpropanecadmium iodide, $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3]_2\text{CdI}_2$ (BSNCdI₂), are isomorphous, and were solved by the symbolic addition method with data collected on a single-crystal diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). They crystallize in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with eight molecules in a unit cell (two molecules per asymmetric unit). The lattice constants are $a = 16.935$ (6), $b = 12.831$ (5), $c = 13.372$ (5) Å, $\beta = 102.86$ (3)° for BSNZnI₂, and $a = 17.055$ (5), $b = 13.016$ (4), $c = 13.563$ (4) Å, $\beta = 102.54$ (2)° for BSNCdI₂. The refinement was carried out by least-squares calculations with anisotropic temperature factors included for all atoms except H. A correction was made for absorption but not for extinction, and the final R was 0.042 for BSNZnI₂ and 0.039 for BSNCdI₂. The structure consists of BSNXI₂ molecules, which group themselves, *via* hydrogen bonds, in two series of alternate planes parallel to the bc plane; each series consists of symmetrically related molecules. The six-membered chelate ring system of each molecule in the 'dimeric' unit adopts a pseudocyclohexane conformation in which the N -methyl substituents occupy the equatorial positions. However, the $N\text{---}Cd\text{---}N$ bond angle is significantly smaller than the corresponding $N\text{---}Zn\text{---}N$ bond angle, *i.e.* 90.7 versus 98°.

Introduction

La détermination des structures cristallines et moléculaires du complexe de l'iodure de zinc et du complexe de l'iodure de cadmium avec le bis(méthylamino)-1,3 diméthyl-2,2 propane, fut entreprise dans le but de vérifier la nature pseudocyclohexane de ces hétérocycles à six chaînons chélatés. De façon plus

spécifique, nous avons cherché à expliquer pourquoi en solution à la température ambiante, le système BSNZnI₂ est 'rigide', c'est-à-dire que l'inversion chaise-chaise se fait à une fréquence assez faible pour nous permettre d'observer deux raies d'absorption en RMN, alors que le système BSNCdI₂, dans les mêmes conditions, demande un abaissement de température avant de présenter un comportement semblable. Nous

avons donc voulu déterminer exactement leurs conformations et leurs caractéristiques structurales à l'état solide.

Partie expérimentale

Préparation

Les cristaux de BSNZnI₂ et de BSNCdI₂ furent préparés par deux des auteurs de la présente publication (WJK et CB), et une description de la synthèse est donnée dans une autre publication (Kasowski, Bordeleau, Richard, Boulanger & Guedon, 1977).

Données cristallographiques du BSNZnI₂

Formule chimique: (CH₃)₂C[CH₂N(H)CH₃]₂ZnI₂, groupe spatial: *P*2₁/*c*; *a* = 16,935 (6), *b* = 12,831 (5), *c* = 13,372 (5) Å, β = 102,86 (3)°, *V* = 2832,8 (1,7) Å³, *Z* = 8, *F*(000) = 1680; ρ_o = 2,08 (par flottation), ρ_c = 2,11 g cm⁻³. Nombre de réflexions observées dans ¼ de la sphère d'Ewald: 1828. Coefficient d'absorption linéaire pour Mo *K*α: 61,6 cm⁻¹. Couleur des cristaux: blanc. Forme du cristal étudié: prisme ≈ 0,25 × 0,12 × 0,8 mm.

Données cristallographiques du BSNCdI₂

Formule chimique: (CH₃)₂C[CH₂N(H)CH₃]₂CdI₂, groupe spatial: *P*2₁/*c*; *a* = 17,055 (5), *b* = 13,016 (4), *c* = 13,563 (4) Å, β = 102,54 (2)°, *V* = 2939,0 (1,4) Å³, *Z* = 8, *F*(000) = 1824. 2,08 < ρ_o < 2,28 (par flottation), ρ_c = 2,24 g cm⁻³. Nombre de réflexions observées dans ¼ de la sphère d'Ewald: 2023. Coefficient d'absorption linéaire pour Mo *K*α: 56,8 cm⁻¹. Couleur des cristaux: blanc. Forme du cristal étudié: prisme ≈ 0,30 × 0,25 × 0,10 mm.

Mesure cristallographique

Les cristaux choisis pour l'étude cristallographique sont des prismes d'environ 0,25 × 0,12 × 0,08 mm pour le BSNZnI₂ et d'environ 0,30 × 0,25 × 0,10 mm pour le BSNCdI₂. L'extinction systématique des réflexions *0k0* pour *k* ≠ 2*n* et des réflexions *h0l* pour *l* ≠ 2*n* observée sur les photographies de précession et les photographies de Weissenberg a permis d'établir que les deux composés appartiennent au groupe spatial *P*2₁/*c*.

Les paramètres de la maille élémentaire des deux composés furent déterminés avec précision en affinant par la méthode des moindres carrés *a*, *b*, *c* et β, avec 2θ, ω et χ pour 15 réflexions bien centrées sur le diffractomètre automatique Syntex P1 de l'UQAM. Nous avons ensuite mesuré 2809 réflexions pour le BSNZnI₂ et 2886 réflexions pour le BSNCdI₂ par la méthode

θ/2θ avec la radiation *K*α du molybdène, filtrée par un monochromateur au graphite avec un angle de 11,81°. Nous avons utilisé une vitesse de balayage variant entre ½(2θ)° min⁻¹ et 24(2θ)° min⁻¹, et le fond continu (*B*₁ et *B*₂), de part et d'autre de chaque réflexion, fut mesuré durant un temps égal à la moitié du temps total pour la mesure de la réflexion. L'intensité nette *I* est donc obtenue en faisant *I* = *P* - (*B*₁ + *B*₂) où *P* est le compte total pour le balayage d'une réflexion. Un balayage de 2,6° en 2θ fut choisi avec un accroissement en fonction de 2θ pour tenir compte du dédoublement de α₁ et α₂. Dans les deux cas, les deux réflexions standards que nous avons choisies sont demeurées constantes à 2σ près tout au long de l'expérience. Nous avons retenu 1828 réflexions considérées comme observables (*I* > 2σ) pour la détermination de la structure et pour l'affinement dans le cas du BSNZnI₂, et 2023 réflexions dans le cas du BSNCdI₂. La correction pour l'absorption et la correction Lorentz-polarisation ont été effectuées au moyen des programmes *ABSORB* et *DATRDN* de la programméthèque 'X-RAY system' (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Résolution et affinement des structures

Les deux structures étant isotypes, nous décrivons la résolution de la structure du BSNZnI₂ et nous ne donnerons que le résultat final pour le BSNCdI₂. Les calculs se rapportant à la résolution et à l'affinement des structures ont été effectués sur l'ordinateur CDC CYBER de l'Université du Québec, au moyen de la programméthèque X-RAY (Stewart *et al.*, 1972). L'affinement fut effectué par la méthode des moindres carrés, avec une matrice complète.

Les moyennes et distributions statistiques sur les facteurs de structure normalisés du BSNZnI₂ sont donnés par le Tableau 1 (programme *NORMSF* de X-RAY).

Nous avons déterminé les signes de 447 facteurs de structure avec |*E*| > 1,4 par la méthode directe (programmes *SINGEN* et *PHASE* de X-RAY). Ensuite nous avons fait des sections de densité électronique perpendiculaire à l'axe *b* à l'échelle (2,54 cm ≡ 1 Å). Ceci nous a permis de localiser les atomes de zinc et d'iode. Nous avons affiné les positions et les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes, et après

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution de *E*

	Théoriques		Expérimentales
	Centro-symétrique	Non centro-symétrique	
⟨ <i>E</i> ⟩	0,798	0,866	0,767
⟨ <i>E</i> ² - 1 ⟩	0,969	0,736	1,008
⟨ <i>E</i> ² - 1 ² ⟩	2,000	1,000	2,875
<i>E</i> > 3	0,27%	0,01%	0,12%
<i>E</i> > 2	4,55	1,83	4,37
<i>E</i> > 1	31,73	36,79	30,97

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) et *coefficients d'agitation thermique* ($\times 10^4$)

Le facteur de température de chaque atome est de la forme
 $\exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2b^*c^*klU_{23})]$.
 Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

(a) BSNZnI₂

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Zn(1)	2913 (1)	5742 (2)	1660 (2)	518 (14)	519 (14)	603 (14)	-20 (11)	117 (11)	54 (11)
I(11)	1540 (1)	6044 (1)	463 (1)	677 (10)	850 (11)	688 (9)	-9 (8)	-20 (8)	112 (8)
I(12)	3404 (1)	3864 (1)	2035 (1)	743 (11)	492 (9)	1337 (14)	62 (8)	200 (10)	132 (9)
N(11)	3843 (10)	6533 (11)	1254 (12)	873 (122)	471 (94)	658 (104)	-82 (84)	293 (101)	-63 (81)
N(12)	2953 (13)	6463 (11)	3027 (16)	790 (136)	507 (115)	665 (105)	-8 (107)	69 (102)	37 (107)
C(11)	4502 (16)	6672 (23)	2163 (21)	579 (184)	896 (184)	1000 (232)	-108 (143)	152 (146)	-3 (166)
C(12)	4347 (12)	7303 (18)	3058 (13)	688 (150)	1119 (185)	272 (105)	-319 (134)	-16 (108)	-21 (121)
C(13)	3794 (15)	6654 (19)	3607 (17)	967 (195)	920 (180)	533 (139)	-157 (149)	50 (147)	-78 (134)
C(14)	4128 (15)	6055 (17)	384 (17)	1267 (201)	914 (168)	906 (160)	-300 (152)	708 (154)	-319 (141)
C(15)	2463 (12)	5925 (16)	3676 (16)	713 (145)	874 (156)	913 (151)	-88 (122)	363 (126)	354 (131)
C(16)	5178 (14)	7393 (24)	3855 (16)	780 (179)	2079 (299)	567 (142)	-539 (182)	-275 (135)	75 (166)
C(17)	3988 (17)	8371 (17)	2686 (19)	1672 (252)	541 (151)	1204 (203)	71 (155)	585 (184)	69 (142)
Zn(2)	7154 (1)	2986 (2)	2689 (2)	552 (14)	536 (13)	480 (12)	-60 (11)	144 (11)	44 (11)
I(21)	8558 (1)	3182 (1)	3853 (1)	609 (9)	797 (10)	621 (8)	-55 (8)	92 (7)	120 (8)
I(22)	6683 (1)	4396 (1)	1333 (1)	954 (11)	662 (9)	622 (9)	-95 (8)	85 (8)	209 (8)
N(21)	6282 (9)	2868 (11)	3509 (10)	619 (108)	466 (92)	395 (82)	-215 (81)	223 (81)	-92 (75)
N(22)	6999 (10)	1555 (13)	2007 (12)	555 (140)	630 (106)	635 (114)	65 (92)	26 (99)	13 (94)
C(21)	5541 (14)	2386 (16)	2900 (17)	864 (178)	533 (137)	763 (162)	186 (123)	523 (144)	150 (121)
C(21)	5636 (12)	1292 (14)	2466 (14)	839 (154)	569 (129)	630 (126)	-126 (110)	458 (121)	-99 (110)
C(23)	6137 (14)	1323 (17)	1646 (15)	834 (188)	588 (146)	464 (126)	4 (122)	-30 (123)	-119 (107)
C(24)	6094 (14)	3899 (14)	3915 (16)	1420 (210)	428 (124)	874 (152)	37 (126)	613 (148)	-176 (114)
C(25)	7465 (13)	1454 (17)	1172 (16)	1118 (178)	948 (163)	911 (152)	-3 (140)	826 (145)	-244 (136)
C(26)	4743 (13)	972 (19)	1868 (19)	706 (165)	1075 (190)	1291 (202)	-425 (142)	124 (150)	-236 (160)
C(27)	5944 (12)	512 (14)	3295 (13)	883 (152)	567 (122)	534 (118)	107 (113)	256 (109)	232 (106)
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
H(11)	3745 (88)	7236 (115)	1070 (109)			H(21)	6361 (98)	2369 (128)	4131 (127)
H(12)	2862 (142)	6954 (157)	3056 (179)			H(22)	7346 (123)	1443 (153)	2554 (139)
H(13)	4841 (95)	5803 (128)	2448 (116)			H(23)	5395 (102)	2844 (134)	2338 (130)
H(14)	4791 (137)	6779 (197)	2001 (178)			H(24)	5267 (106)	2350 (138)	3376 (133)
H(15)	3880 (95)	5717 (136)	3757 (119)			H(25)	5918 (105)	1834 (138)	1171 (131)
H(16)	3880 (101)	6957 (132)	4282 (134)			H(26)	6158 (96)	622 (138)	1294 (125)

(b) BSNCdI₂

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Cd(1)	2818 (1)	5733 (1)	1676 (1)	599 (9)	595 (9)	720 (9)	-50 (7)	82 (7)	34 (7)
I(11)	1394 (1)	6069 (1)	425 (1)	747 (10)	976 (11)	731 (9)	8 (8)	-49 (8)	84 (8)
I(12)	3385 (1)	3809 (1)	2186 (1)	825 (10)	551 (9)	1523 (14)	21 (8)	88 (10)	126 (9)
N(11)	3898 (10)	6530 (12)	1322 (11)	722 (108)	825 (127)	548 (108)	-333 (101)	61 (99)	-30 (84)
N(12)	3000 (11)	6555 (15)	3186 (14)	794 (177)	869 (154)	706 (119)	198 (101)	227 (125)	77 (98)
C(11)	4539 (13)	6599 (18)	2214 (20)	640 (157)	766 (160)	1253 (212)	2 (121)	345 (159)	89 (153)
C(12)	4406 (11)	7268 (16)	3102 (13)	720 (142)	1036 (171)	603 (119)	-336 (124)	163 (115)	-210 (119)
C(13)	3876 (14)	6678 (19)	3692 (15)	843 (171)	1167 (182)	673 (134)	-76 (146)	44 (127)	-92 (137)
C(14)	4173 (13)	6010 (17)	462 (17)	1220 (185)	1134 (180)	1166 (173)	-383 (149)	815 (154)	-542 (148)
C(15)	2518 (13)	6058 (15)	3878 (15)	1156 (173)	853 (146)	988 (152)	-63 (131)	610 (140)	134 (124)
C(16)	5243 (14)	7345 (23)	3864 (17)	937 (185)	2070 (295)	950 (171)	-543 (188)	-14 (152)	-169 (181)
C(17)	4039 (14)	8348 (15)	2730 (17)	1297 (195)	556 (135)	1278 (186)	-156 (133)	424 (160)	-107 (128)
Cd(2)	7237 (1)	3023 (1)	2703 (1)	634 (9)	616 (8)	568 (8)	-67 (7)	158 (7)	49 (7)
I(21)	8697 (1)	3213 (1)	3926 (1)	653 (8)	816 (9)	626 (8)	-10 (7)	85 (7)	120 (7)
I(22)	6693 (1)	4483 (1)	1292 (1)	988 (11)	791 (9)	687 (8)	-99 (8)	66 (8)	253 (7)
N(21)	6198 (10)	2841 (11)	3479 (11)	886 (116)	489 (97)	567 (98)	-93 (88)	313 (95)	-15 (74)
N(22)	6970 (9)	1459 (11)	1968 (10)	421 (92)	807 (103)	506 (88)	176 (79)	103 (80)	-10 (75)
C(21)	5487 (13)	2351 (17)	2835 (18)	678 (160)	743 (150)	989 (182)	-49 (127)	422 (132)	-15 (131)
C(22)	5609 (9)	1304 (13)	2419 (13)	514 (114)	635 (124)	760 (123)	-32 (94)	240 (103)	-226 (106)
C(23)	6127 (15)	1325 (17)	1616 (14)	1047 (226)	608 (146)	513 (135)	78 (131)	114 (150)	-182 (102)
C(24)	6004 (14)	3852 (15)	3896 (15)	1530 (207)	663 (135)	948 (149)	57 (132)	723 (149)	-253 (117)
C(25)	7430 (14)	1326 (16)	1131 (16)	1665 (223)	865 (152)	1134 (168)	-121 (153)	1046 (171)	-265 (138)
C(26)	4732 (11)	978 (17)	1814 (17)	514 (133)	1170 (186)	1421 (193)	-340 (124)	118 (133)	-305 (153)
C(27)	5943 (11)	529 (12)	3264 (13)	992 (151)	429 (105)	780 (125)	-37 (101)	369 (115)	90 (99)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z		x	y	z
H(11)	3871 (112)	7005 (133)	991 (134)	H(21)	6167 (110)	2511 (133)	3886 (125)
H(12)	2725 (137)	6873 (166)	3117 (170)	H(22)	7511 (98)	1215 (112)	2549 (114)
H(13)	4815 (94)	5890 (124)	2362 (114)	H(23)	5317 (95)	2848 (122)	2282 (114)
H(14)	4854 (98)	7075 (125)	2079 (118)	H(24)	5169 (105)	2383 (144)	3141 (130)
H(15)	3759 (101)	5957 (123)	3562 (121)	H(25)	5868 (121)	1651 (141)	1249 (135)
H(16)	3838 (80)	7054 (104)	4295 (97)	H(26)	5992 (97)	805 (124)	1198 (122)

trois cycles (programme *CRYLSQ* de X-RAY), le facteur résiduel $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ est tombé à 0,182.

Une série différence de Fourier (programme *FOURR* de X-RAY) nous a permise de localiser tous les atomes de carbone et d'azote. Nous avons refait quatre cycles d'affinement en incluant les atomes de carbone et d'azote avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, et la valeur de R est alors passée à 0,120. Nous avons ensuite introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, et après trois cycles d'affinement la valeur de R s'est stabilisée à 0,043.

Nous avons refait alors une série différence de Fourier dans l'espoir de voir apparaître les atomes d'hydrogène, mais cette tentative s'est avérée infructueuse, les pics où auraient dû se trouver les atomes d'hydrogène étant du même ordre de grandeur que le fond continu sur les sections de densité électronique. A ce stade, puisque la coordination tétraédrique des atomes de carbone C(11), C(13), C(21) et C(23) et les atomes d'azote est connue, nous avons calculé (programme *BONDAT* de X-RAY) et introduit leurs atomes d'hydrogène dans l'affinement en bloquant leurs facteurs d'agitation thermique à $U = 0,03 \text{ \AA}^2$. Après quatre cycles d'affinement supplémentaires, tous les atomes ayant des facteurs d'agitation thermique anisotrope, sauf les atomes d'hydrogène, le facteur résiduel R s'est stabilisé à sa valeur finale 0,042. Dans les mêmes conditions, le facteur résiduel pondéré avec $w = 1/\sigma F^2$, $R_w = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2) / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ est tombé à la valeur 0,067.

Après dix cycles d'affinement menés de façon analogue le facteur résiduel R pour le BSNCdI_2 s'est stabilisé à sa valeur finale 0,042, et R_w à 0,067.*

Pour l'affinement nous avons utilisé les facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour les atomes de Zn, Cd, I, N et C, et les facteurs de diffusion donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) pour l'hydrogène. Le Tableau 2 contient les coordonnées atomiques fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32016: 21 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description et discussion de la structure

Le Tableau 3 contient les distances et les angles des liaisons intramoléculaires, alors que le Tableau 4 contient les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène intermoléculaires.

La Fig. 1 représente un stéréogramme des deux molécules composant l'élément asymétrique du BSNZnI_2 et la Fig. 2 représente un stéréogramme de la maille élémentaire et de l'empilement des molécules dans la structure. Nous ne présentons pas les stéréogrammes de l'élément asymétrique et de la maille élémentaire du BSNCdI_2 puisqu'ils sont pratiquement identiques à ceux du BSNZnI_2 . Dans le but de donner dans la Fig. 2, un stéréogramme le plus représentatif possible de la maille élémentaire et de l'empilement nous avons cru préférable de déplacer l'origine de la maille élémentaire, qui se trouve conventionnellement sur un centre de symétrie, de $\frac{1}{2}$ en x et de $\frac{1}{4}$ en y . Conséquemment, les positions équivalentes s'en trouvent modifiées et deviennent: $x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$.

L'assemblage cristallin est constitué par deux séries de plans alternés, parallèles au plan bc , chaque série ne comportant que des molécules reliées par symétrie. Chaque plan de la première série est formé par le

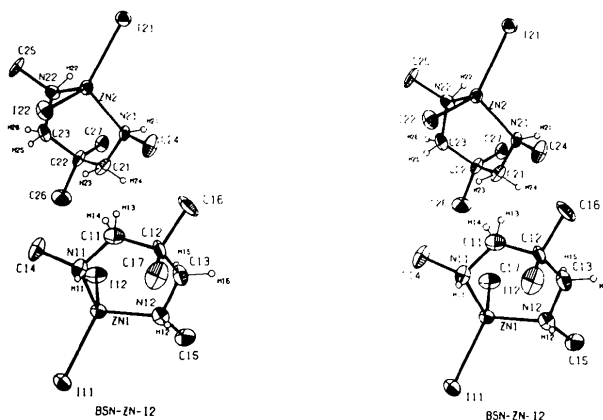


Fig. 1. Stéréogramme des deux molécules composant l'élément asymétrique du BSNZnI_2 , dessiné par *ORTEP* (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 20%, et les atomes d'hydrogène sont dessinés avec un rayon correspondant à 0,1 Å.

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons intramolécules

Les écarts types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

(a) BSNZnI₂: première molécule de l'unité asymétrique				C(21)—H(23)	0,94 (17)	H(23)—C(21)—N(21)	103, (10)
Zn(1)—I(11)	2,543 (3)	I(11)—Zn(1)—I(12)	118,55 (9)	H(23)—C(21)—C(22)		107, (11)	
Zn(1)—I(12)	2,562 (3)	I(11)—Zn(1)—N(11)	114,03 (40)	H(23)—C(21)—H(24)		122, (16)	
Zn(1)—N(11)	2,045 (17)	I(11)—Zn(1)—N(12)	109,84 (57)	C(21)—H(24)	0,87 (20)	H(24)—C(21)—N(21)	98, (11)
Zn(1)—N(12)	2,035 (20)	I(12)—Zn(1)—N(11)	106,44 (42)	C(23)—H(25)	0,93 (17)	H(24)—C(21)—C(22)	110, (12)
		I(12)—Zn(1)—N(12)	107,90 (46)			H(25)—C(23)—N(22)	107, (11)
		N(11)—Zn(1)—N(12)	97,99 (72)			H(25)—C(23)—C(22)	108, (12)
N(11)—C(11)	1,467 (28)	Zn(1)—N(11)—C(11)	109,2 (15)	C(23)—H(26)	1,02 (18)	H(25)—C(23)—H(26)	111, (14)
N(11)—C(14)	1,488 (29)	Zn(1)—N(11)—C(14)	114,0 (12)			H(26)—C(23)—N(22)	101, (9)
		C(11)—N(11)—C(14)	112,2 (18)			H(26)—C(23)—C(22)	113, (10)
		N(11)—C(11)—C(12)	119,1 (21)	(c) BSNCdI₂: première molécule de l'unité asymétrique			
C(11)—C(12)	1,515 (36)	C(11)—C(12)—C(13)	108,4 (20)	Cd(1)—I(11)	2,679 (2)	I(11)—Cd(1)—I(12)	122,37 (7)
C(12)—C(13)	1,553 (34)	C(11)—C(12)—C(16)	106,8 (18)	Cd(1)—I(12)	2,719 (2)	I(11)—Cd(1)—N(11)	117,37 (38)
C(12)—C(16)	1,569 (27)	C(11)—C(12)—C(17)	110,2 (18)	Cd(1)—N(11)	2,255 (18)	I(11)—Cd(1)—N(12)	114,95 (48)
C(12)—C(17)	1,537 (31)	C(13)—C(12)—C(16)	105,3 (16)	Cd(1)—N(12)	2,272 (20)	I(12)—Cd(1)—N(11)	102,47 (42)
		C(13)—C(12)—C(17)	113,3 (19)			I(12)—Cd(1)—N(12)	103,49 (48)
		C(16)—C(12)—C(17)	112,6 (19)			N(11)—Cd(1)—N(12)	90,96 (65)
		C(12)—C(13)—N(12)	116,8 (17)	N(11)—C(11)	1,447 (27)	Cd(1)—N(11)—C(11)	110,7 (14)
N(12)—C(13)	1,483 (30)	C(13)—N(12)—C(15)	111,4 (17)	N(11)—C(14)	1,509 (30)	Cd(1)—N(11)—C(14)	111,3 (12)
N(12)—C(15)	1,497 (32)	C(13)—N(12)—Zn(1)	112,4 (16)			C(11)—N(11)—C(14)	111,7 (17)
		C(15)—N(12)—Zn(1)	113,5 (12)	C(11)—C(12)	1,541 (33)	N(11)—C(11)—C(12)	118,4 (18)
N(11)—H(11)	0,94 (15)	H(11)—N(11)—Zn(1)	116, (10)	C(12)—C(13)	1,537 (33)	C(11)—C(12)—C(13)	109,1 (18)
		H(11)—N(11)—C(11)	99, (8)	C(12)—C(16)	1,574 (27)	C(11)—C(12)—C(16)	106,5 (17)
		H(11)—N(11)—C(14)	105, (10)	C(12)—C(17)	1,576 (29)	C(11)—C(12)—C(17)	111,7 (16)
N(12)—H(12)	0,65 (21)	H(12)—N(12)—Zn(1)	122, (21)			C(13)—C(12)—C(16)	104,0 (16)
		H(12)—N(12)—C(13)	91, (19)			C(13)—C(12)—C(17)	112,0 (18)
		H(12)—N(12)—C(15)	104, (23)			C(16)—C(12)—C(17)	113,2 (18)
C(11)—H(13)	1,27 (16)	H(13)—C(11)—N(11)	110, (7)			C(12)—C(13)—N(12)	116,8 (16)
		H(13)—C(11)—C(12)	112, (7)	N(12)—C(13)	1,512 (29)	C(13)—N(12)—C(15)	112,2 (16)
		H(13)—C(11)—H(14)	87, (25)	N(12)—C(15)	1,520 (31)	C(13)—N(12)—Cd(1)	112,8 (14)
C(11)—H(14)	0,59 (26)	H(14)—C(11)—N(11)	105, (21)			C(15)—N(12)—Cd(1)	111,7 (12)
		H(14)—C(11)—C(12)	118, (23)	N(11)—H(11)	0,76 (18)	H(11)—N(11)—Cd(1)	124, (14)
C(13)—H(15)	1,22 (18)	H(15)—C(13)—N(12)	89, (7)			H(11)—N(11)—C(11)	112, (13)
		H(15)—C(13)—C(12)	123, (8)			H(11)—N(11)—C(14)	84, (15)
		H(15)—C(13)—H(16)	105, (13)	N(12)—H(12)	0,62 (22)	H(12)—N(12)—Cd(1)	103, (20)
C(13)—H(16)	0,96 (18)	H(16)—C(13)—N(12)	119, (11)			H(12)—N(12)—C(13)	130, (20)
		H(16)—C(13)—C(12)	104, (11)			H(12)—N(12)—C(15)	83, (23)
				C(11)—H(13)	1,04 (16)	H(13)—C(11)—N(11)	110, (8)
						H(13)—C(11)—C(12)	119, (9)
(b) BSNZnI₂: deuxième molécule de l'unité asymétrique				C(11)—H(14)	0,86 (17)	H(13)—C(11)—H(14)	114, (14)
Zn(2)—I(21)	2,548 (2)	I(21)—Zn(2)—I(22)	117,67 (10)			H(14)—C(11)—N(11)	105, (10)
Zn(2)—I(22)	2,560 (3)	I(21)—Zn(2)—N(21)	111,65 (37)			H(14)—C(11)—C(12)	88, (11)
Zn(2)—N(21)	2,033 (16)	I(21)—Zn(2)—N(22)	111,86 (45)	C(13)—H(15)	0,97 (16)	H(15)—C(13)—N(12)	71, (10)
Zn(2)—N(22)	2,041 (16)	I(22)—Zn(2)—N(21)	106,61 (38)			H(15)—C(13)—C(12)	121, (11)
		I(22)—Zn(2)—N(22)	109,27 (44)			H(15)—C(13)—H(16)	127, (14)
		N(21)—Zn(2)—N(22)	97,87 (65)	C(13)—H(16)	0,97 (14)	H(16)—C(13)—N(12)	101, (8)
N(21)—C(21)	1,471 (25)	Zn(2)—N(21)—C(21)	111,4 (13)			H(16)—C(13)—C(12)	110, (9)
N(21)—C(24)	1,492 (24)	Zn(2)—N(21)—C(24)	111,7 (12)	(d) BSNCdI₂: deuxième molécule de l'unité asymétrique			
		C(21)—N(21)—C(24)	110,5 (15)	Cd(2)—I(21)	2,687 (2)	I(21)—Cd(2)—I(22)	120,01 (7)
		N(21)—C(21)—C(22)	116,4 (17)	Cd(2)—I(22)	2,714 (2)	I(21)—Cd(2)—N(21)	115,89 (35)
C(21)—C(22)	1,541 (28)	C(21)—C(22)—C(23)	111,5 (17)	Cd(2)—N(21)	2,262 (18)	I(21)—Cd(2)—N(22)	115,10 (35)
C(22)—C(23)	1,529 (32)	C(21)—C(22)—C(26)	104,9 (16)	Cd(2)—N(22)	2,269 (14)	I(22)—Cd(2)—N(21)	102,67 (35)
C(22)—C(26)	1,598 (28)	C(21)—C(22)—C(27)	112,2 (16)			I(22)—Cd(2)—N(22)	108,27 (32)
C(22)—C(27)	1,498 (25)	C(23)—C(22)—C(26)	105,2 (16)			N(21)—Cd(2)—N(22)	90,46 (53)
		C(23)—C(22)—C(27)	113,0 (17)			Cd(2)—N(21)—C(21)	113,3 (13)
		C(26)—C(22)—C(27)	109,5 (16)	N(21)—C(21)	1,478 (26)	Cd(2)—N(21)—C(24)	110,1 (12)
		C(22)—C(23)—N(22)	116,2 (15)	N(21)—C(24)	1,498 (25)	C(21)—N(21)—C(24)	112,4 (16)
		C(23)—N(22)—C(25)	112,7 (15)			N(21)—C(21)—C(22)	116,7 (17)
N(22)—C(23)	1,463 (28)	C(23)—N(22)—Zn(2)	110,5 (13)	C(21)—C(22)	1,506 (29)	C(21)—C(22)—C(23)	113,3 (17)
N(22)—C(25)	1,510 (30)	C(25)—N(22)—Zn(2)	111,8 (12)	C(22)—C(23)	1,545 (31)	C(21)—C(22)—C(26)	104,0 (15)
		H(21)—N(21)—Zn(2)	120, (10)	C(22)—C(26)	1,599 (23)	C(21)—C(22)—C(27)	111,9 (15)
N(21)—H(21)	1,03 (17)	H(21)—N(21)—C(21)	97, (9)	C(22)—C(27)	1,539 (23)	C(23)—C(22)—C(26)	104,9 (15)
		H(21)—N(21)—C(24)	105, (10)			C(23)—C(22)—C(27)	111,1 (15)
		H(22)—N(22)—Zn(2)	77, (14)			C(26)—C(22)—C(27)	111,2 (15)
N(22)—H(22)	0,83 (17)	H(22)—N(22)—C(23)	135, (15)			C(22)—C(23)—N(22)	117,2 (14)
		H(22)—N(22)—C(25)	104, (15)				

Tableau 3 (suite)

N(22)—C(23)	1,424 (28)	C(23)—N(22)—C(25)	112,5 (14)
N(22)—C(25)	1,523 (29)	C(23)—N(22)—Cd(2)	110,4 (12)
		C(25)—N(22)—Cd(2)	110,1 (11)
N(21)—H(21)	0,71 (18)	H(21)—N(21)—Cd(2)	129, (15)
		H(21)—N(21)—C(21)	90, (13)
		H(21)—N(21)—C(24)	100, (15)
N(22)—H(22)	1,12 (14)	H(22)—N(22)—Cd(2)	84, (8)
		H(22)—N(22)—C(23)	145, (9)
		H(22)—N(22)—C(25)	91, (9)
C(21)—H(23)	0,99 (15)	H(23)—C(21)—N(21)	104, (9)
		H(23)—C(21)—C(22)	111, (10)
		H(23)—C(21)—H(24)	105, (17)
C(21)—H(24)	0,75 (20)	H(24)—C(21)—N(21)	104, (13)
		H(24)—C(21)—C(22)	116, (14)
C(23)—H(25)	0,73 (18)	H(25)—C(23)—N(22)	125, (16)
		H(25)—C(23)—C(22)	98, (17)
		H(25)—C(23)—H(26)	88, (17)
C(23)—H(26)	0,88 (16)	H(26)—C(23)—N(22)	114, (11)
		H(26)—C(23)—C(22)	109, (12)

développement des symétries de la première molécule de l'élément asymétrique dont les atomes sont du type 'atome(1*j*)' et chaque plan de la deuxième série est formé par le développement des symétries de la deuxième molécule de l'élément asymétrique dont les atomes sont de type 'atome(2*j*)'. Les molécules de chaque plan sont reliées entre elles par des centres de symétrie et par des axes de symétrie hélicoïdale 2_1 . La liaison entre deux molécules reliées par un centre de symétrie est assurée par des ponts hydrogène du type: N(*i*1)—H(*i*1)···I(*i*1), faisant ainsi le raccordement dans la direction *z*, alors que la liaison entre deux molécules reliées par un axe de rotation hélicoïdale 2_1 est assurée par des ponts hydrogène du type N(*i*2)—H(*i*2)···I(*i*2), faisant ainsi le raccordement

Tableau 4. Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène intermoléculaires

Les écarts types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

(a) BSNZnI₂

	N—H	H···I	N—I	∠N—H···I
N(11)—H(11)···I(11)	0,76 (18)	3,13 (17)	3,887 (16)	175, (17)
N(12)—H(12)···I(12)	0,62 (22)	3,13 (22)	3,731 (19)	168, (25)
N(21)—H(21)···I(21)	0,71 (18)	3,07 (17)	3,745 (15)	159, (16)
N(22)—H(22)···I(22)	1,12 (14)	2,91 (14)	3,879 (13)	145, (10)

(b) BSNCdI₂

	N—H	H···I	N—I	∠N—H···I
N(11)—H(11)···I(11)	0,94 (15)	2,98 (15)	3,834 (14)	152, (12)
N(12)—H(12)···I(12)	0,65 (21)	3,24 (22)	3,833 (18)	153, (24)
N(21)—H(21)···I(21)	1,03 (17)	2,76 (17)	3,728 (14)	156, (13)
N(22)—H(22)···I(22)	0,83 (17)	3,28 (19)	3,923 (16)	136, (16)

dans la direction *y*. Les ponts hydrogène forment donc un réseau bidimensionnel parallèle au plan *bc*. Les seules forces qui semblent exister dans la direction *x* entre deux plans adjacents sont les forces de van der Waals.

Comme nous pouvons le constater à la Fig. 2, qui représente un stéréogramme de la maille élémentaire vue dans la direction [010], les plans ont une épaisseur de deux molécules (≈ 8 Å) dans la direction [100]. La seule différence qui existe entre les plans de la première série (partie inférieure à la Fig. 2) et les plans de la deuxième série (partie supérieure de la Fig. 2) est leur orientation dans l'espace.

Nous savions, d'après des résultats obtenus antérieurement (Kasowski *et al.*, 1977), que le

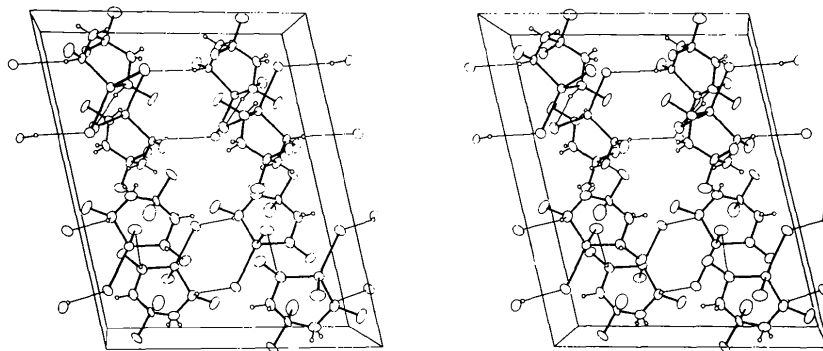


Fig. 2. Stéréogramme représentant une vue, dans la direction *b*, de la maille élémentaire et de l'empilement des molécules du BSNZnI₂, dessiné par ORTEP (Johnson, 1965). Les ponts hydrogène intermoléculaires, formant un réseau bidimensionnel parallèle au plan *bc*, sont représentés par des traits fins. Tel que nous l'avons choisie, la maille élémentaire est composée d'une tranche d'un plan de la série 1 pour la partie inférieure et d'une tranche d'un plan de la série 2 pour la partie supérieure. Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 20%, et les atomes d'hydrogène sont dessinés avec un rayon correspondant à 0,1 Å.

BSNZnI₂ forme en solution à la température ambiante un système 'rigide' alors que le BSNCdI₂ forme dans les mêmes conditions un système non rigide, et que les *N*-méthyles oscillent de la position axiale à la position équatoriale. Un des buts du présent travail était de connaître la position des *N*-méthyles à l'état solide. Les résultats ont démontré que ces méthyles sont en position équatoriale. Un second but était d'expliquer pourquoi en solution à la température ambiante, le système BSNZnI₂ est 'rigide', alors que le système BSNCdI₂ demande un abaissement de température avant de présenter un comportement semblable. Une étude comparative des deux composés basée principalement sur le Tableau 3, nous permet de constater que la seule différence importante qui existe entre les deux structures, est l'environnement de Zn d'une part et du Cd d'autre part. En particulier nous observons que pour le cas du BSNZnI₂, l'angle N—Zn—N est de l'ordre de 98° avec des distances interatomiques Zn—N de l'ordre de 2,04 Å, alors que pour le BSNCdI₂, l'angle N—Cd—N est de l'ordre de 90,7° avec des distances interatomiques de l'ordre de 2,26 Å. Puisque l'environnement tétraédrique du Zn est plus près du tétraèdre idéal (dont les angles sont de 109°) que l'environnement tétraédrique du Cd, il est raisonnable de croire que la molécule de BSNZnI₂ sera plus stable en solution que la molécule de BSNCdI₂. Ceci expliquerait à notre avis que la fréquence de l'inversion chaise—chaise est plus élevée à la température ambiante pour le système BSNCdI₂ que pour le système BSNZnI₂. Une description plus détaillée de ce phénomène est donnée dans une autre publication (Kasowski *et al.*, 1977).

Les ponts hydrogène N...I, bien que pas très fréquents, furent déjà observés par le passé, et Davis & Wood (1970) en particulier ont observé une distance moyenne N...I de 3,685 et une distance moyenne H...I de 2,82 Å. Dans le présent travail nous observons une distance moyenne N...I de 3,820 (16) et une distance moyenne H...I de 3,06 (18) Å. Ces distances, bien qu'un peu plus grandes que celles trouvées par Davis & Wood (1970), sont quand même inférieures à la somme des rayons de van der Waals (Pauling, 1960). De plus, Bordeleau (1975) a observé que le point de fusion des complexes du BSN est toujours plus élevé que

celui des complexes de BTN correspondant (les BTN ne peuvent pas former des ponts hydrogène avec l'azote), et qu'ils sont insolubles dans le chloroforme contrairement aux complexes du BTN. Ces observations, ajouté au fait que les atomes d'hydrogène trouvent leur point d'équilibre dans l'affinement et réduisent quelque peu le facteur résiduel *R*, nous amène à conclure que les ponts hydrogène existent effectivement dans le BSNZnI₂. Ce modèle a l'avantage de donner une explication élégante de la structure. La distance moyenne N—H est de 0,83 (18) Å, ce qui est plus court que des distances analogues mesurées par diffraction neutronique [I. D. Brown & P. Weiss (1969–1974). *Bond Index to the Determination of Inorganic Crystal Structure*, McMaster Univ., Ontario]; ce phénomène est fréquent dans le cas d'atomes d'hydrogène trouvés par diffraction des rayons X. Il en est de même pour la distance moyenne C—H de 0,94 (15) Å.

Nous remercions le Conseil National de la Recherche du Canada, l'Université du Québec à Montréal et l'Université de Sherbrooke, pour avoir subventionné cette recherche.

Références

- BORDELEAU, C. (1975). Mémoire de maîtrise, Univ. de Sherbrooke.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DAVIS, P. H. & WOOD, J. S. (1970). *Inorg. Chem.* **9** (5), 1111–1116.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 KASOWSKI, W., BORDELEAU, C., RICHARD, P., BOULANGER, A. & GUEDON, J. F. (1977). *Canad. J. Chem.* A paraître.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème édition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.