

## Structure Cristalline du Pyridinecarboxylate-2 d'Argent(I), $\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H}_{1/2})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR JEAN-PIERRE DELOUME, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 7 février 1977, accepté le 21 février 1977)

Crystals of silver(I) 2-pyridinecarboxylate, also known as silver(I) picolinate, are monoclinic, space group  $C2/c$ , with  $a = 13.944$  (3),  $b = 7.949$  (1),  $c = 14.287$  (3) Å,  $\beta = 125.70$  (1)°. Mo  $K\alpha$  intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses, and anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed. The final  $R$  is 0.031 for the 831 observed reflexions. The Ag atoms are situated at 4(e) (binary axes). Each Ag atom is coordinated by two N atoms [Ag–N = 2.207 (3) Å] and two carboxylic O atoms [Ag–O = 2.524 (4) Å] belonging to two picolinate groups. The water molecule is also situated on the binary axes, 3.147 (9) Å from the Ag atom. The H atoms of the COO groups are located on centres of symmetry [4(c)], making symmetrical hydrogen bonds between non-coordinated carboxylate O atoms. Thus the H atoms are equally shared by the COO groups and there is no distinct molecule of silver(I) picolinate.

### Introduction

Les complexes de l'argent(I) sont relativement peu étudiés; cependant, les quelques structures connues présentent pour l'atome d'argent des sphères de coordination très dissymétriques et variées quant au nombre d'atomes  $\gamma$  prenant part, telles que celles rencontrées dans l'oxalate d'argent (Griffith, 1943), le trimétaphosphate d'argent (Bagieu-Beucher, Durif & Guitel, 1975) ou le méthanesulfonate d'argent (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977). La détermination de la structure du pyridinecarboxylate-2 d'argent permet de mettre en évidence pour l'argent(I) une tétra-coordination de symétrie binaire. De plus, les atomes d'hydrogène carboxylique situés sur des centres de symétrie sont chacun répartis entre deux atomes d'oxygène de deux groupements carboxylate formant ainsi des liaisons hydrogène très courtes.

### Résultats expérimentaux

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Deloume & Faure, 1977). Les clichés obtenus au moyen des chambres de Weissenberg et de précession correspondent à la symétrie monoclinique et l'extinction des ordres  $hkl$  pour  $h + k = 2n + 1$  et  $h0l$  pour  $l = 2n + 1$  détermine l'appartenance soit au groupe  $Cc$  soit au groupe  $C2/c$ . Au cours de la détermination de la structure le groupe  $C2/c$  s'est imposé. Les paramètres habituels ont pour valeur:  $a = 13,944$  (3),  $b = 7,949$  (1),  $c = 14,287$  (3) Å,  $\beta = 125,70$  (1)°,  $V = 1285,9$  Å<sup>3</sup>;  $M_r = 371,1$ ;  $D_m = 1,83$ ,

$D_c = 1,90$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ;  $F(000) = 736$ ,  $\mu = 15,4$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ .

L'affinement des paramètres cristallins sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) confirme les valeurs obtenues à partir du cliché de poudre. Les intensités de 3928 réflexions indépendantes, dont 831 répondent aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,05 × 0,10 × 0,15 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées; l'absorption a été négligée.

### Détermination de la structure

La face  $C$  de la maille est centrée, du fait des extinctions systématiques observées. L'examen de la distribution des 3928 intensités  $I_o/Lp$  révèle que les faces  $A$  et  $B$  sont pseudocentrées. En effet la moyenne des intensités pour lesquelles la somme  $k + l$  est paire, est trois fois plus élevée que celle des intensités pour lesquelles  $k + l$  est impaire. Il en est de même suivant la parité de la somme  $h + l$ . Le faible nombre de mesures d'intensité conservées (831) s'explique principalement par la pseudo-extinction des ordres  $hkl$  pour  $h + l = 2n + 1$  et  $k + l = 2n + 1$ . L'interprétation de la fonction de Patterson, compte tenu de cette observation, suggère de prendre pour la coordonnée  $y$  de l'atome d'argent du motif asymétrique une valeur voisine de  $\frac{1}{4}$ .

Nous avons commencé la détermination de la structure en considérant que le groupe était  $Cc$ . Comme il n'existe pas de positions spéciales dans ce groupe, le motif asymétrique est nécessairement constitué par une

formule  $\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  en position générale. L'atome d'argent du motif étant placé sur la position  $(0, \frac{1}{4}, 0)$ , la méthode de l'atome lourd révèle en une synthèse Fourier les positions de tous les autres atomes hormis celles de l'eau et des atomes d'hydrogène. L'affinement de ces positions par minimisation de la quantité  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  aboutit après plusieurs tentatives tant en isotropie qu'en anisotropie à un indice de coïncidence minimal  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  égal à 0,15. Mais les distances de liaison calculées sont aberrantes, en particulier les distances C-C et C-N à l'intérieur des cycles pyridiniques.

Un examen attentif d'un modèle de la structure dans cet état grossier a manifesté cependant la présence possible de centres de symétrie, et d'axes binaires, perpendiculaires au plan (010), passant par les atomes d'argent. Ces éléments de symétrie se trouvant disposés les uns par rapport aux autres comme dans le groupe  $C2/c$ , nous avons abandonné le groupe  $Cc$  pour celui-là. En translatant de  $-c/4$  l'origine choisie précédemment dans l'hypothèse  $Cc$ , les atomes d'argent se trouvent situés sur les positions spéciales  $4(e)$  (axes 2); les huit groupements pyridinecarboxylato-2 occupent les positions générales  $8(f)$  du groupe  $C2/c$ .

Après translation de  $c/4$  des coordonnées  $z$ , nous avons affecté aux neuf atomes du groupement pyridinecarboxylato-2 du motif asymétrique les valeurs moyennes des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus pour les deux groupements indépendants lors de l'affinement dans l'hypothèse du groupe  $Cc$ . Pour l'atome d'argent la coordonnée affinée  $y$  et le facteur d'agitation isotrope ont été conservés. Dans ces conditions pour ces dix atomes du motif asymétrique, l'indice  $R$  a pour valeur 0,23. L'affinement en isotropie conduit en six itérations à un indice de 0,19. La série-différence consécutive a mis en évidence la position de l'atome d'oxygène aqueux situé également sur l'axe binaire  $[4(e)]$ . Un cycle d'affinement dans les mêmes conditions que précédemment mais en incluant l'atome d'oxygène aqueux fait décroître l'indice

Tableau 2. Coordonnées des atomes d'hydrogène ( $\times 10^3$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope attribués ( $\text{Å}^2$ )

	Position de Wyckoff	x	y	z	B
H(1)	8 (f)	187 (7)	463 (10)	260 (8)	5,0
H(2)	8 (f)	388 (7)	500 (10)	340 (7)	5,0
H(3)	8 (f)	520 (8)	313 (10)	471 (8)	5,0
H(4)	8 (f)	451 (8)	88 (11)	512 (8)	5,0
H(5)	4 (c)	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	2,5
H(6)	8 (f)	37 (9)	689 (11)	286 (9)	6,0

$R$  à 0,14 en trois itérations. L'affinement en anisotropie en quatre itérations a permis d'obtenir un indice  $R$  de 0,04. La pondération était du type  $w = (\Delta F)^{-2}$ , calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences  $\Delta F = ||F_o| - |F_c||$  en fonction de la moyenne  $|F_o|$ , calculées pour divers intervalles. La position des atomes d'hydrogène du cycle pyridinique a pu être déterminée par la série différence consécutive. L'affinement (en anisotropie) a été poursuivi en trois itérations sans modifier la position des atomes d'hydrogène ( $R = 0,033$ ). Une dernière série-différence a alors révélé la position de l'atome d'hydrogène carboxylique sur un centre de symétrie du type  $4(c)$  et la position de l'atome d'hydrogène aqueux du motif asymétrique. Les coordonnées de tous les atomes d'hydrogène ont été alors affinées en trois itérations tout en poursuivant l'affinement anisotropique pour les autres atomes. Pour les 831 mesures d'intensité concernées l'indice  $R$  final a pour valeur 0,031\* et l'indice pondéré  $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$  vaut 0,039. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale seules effectuées ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) et déviations standard des atomes d'argent, oxygène, azote et carbone

	Position de Wyckoff	x	y	z
Ag	4 (e)	0	2226 (1)	$\frac{1}{4}$
N	8 (f)	1906 (3)	2557 (5)	3320 (3)
C(1)	8 (f)	2347 (4)	3887 (7)	3104 (5)
C(2)	8 (f)	3527 (5)	4066 (8)	3586 (5)
C(3)	8 (f)	4314 (4)	2904 (8)	4350 (5)
C(4)	8 (f)	3873 (4)	1566 (7)	4613 (5)
C(5)	8 (f)	2681 (3)	1405 (5)	4073 (4)
C(6)	8 (f)	2168 (3)	-118 (6)	4261 (4)
O(1)	8 (f)	1120 (3)	-208 (5)	3843 (4)
O(2)	8 (f)	2930 (3)	-1256 (5)	4869 (4)
O(3)	4 (e)	0	6185 (11)	$\frac{1}{4}$

### Description de la structure

L'atome d'argent (Fig. 1) est chélaté par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène carboxylique appartenant à deux groupements pyridinecarboxylato-2. Cet entourage forme un tétraèdre très déformé de symétrie binaire; les distances Ag-N et Ag-O(1) sont de longueurs très différentes (Tableau 3) et les angles de liaison (Tableau 4) sont très différents entre eux et de celui rencontré dans un tétraèdre régulier. L'angle entre

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32554: 20 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.

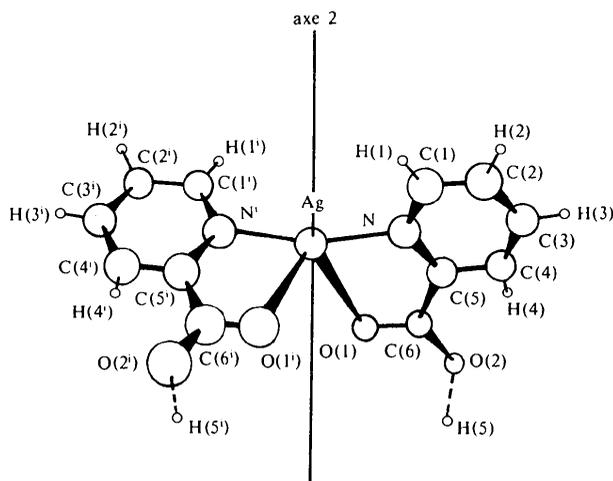


Fig. 1. Chélation de l'atome d'argent par deux groupements hémipyridinecarboxylato-2.

Tableau 3. Principales distances de liaison (Å)

Ag-N	2,207 (3)	C(5)-C(6)	1,508 (7)
Ag-O(1)	2,524 (4)	C(6)-O(1)	1,215 (5)
N-C(1)	1,346 (6)	C(6)-O(2)	1,275 (6)
C(1)-C(2)	1,371 (7)	C(1)-H(1)	0,87 (9)
C(2)-C(3)	1,360 (9)	C(2)-H(2)	1,00 (8)
C(3)-C(4)	1,385 (8)	C(3)-H(3)	1,05 (9)
C(4)-C(5)	1,371 (6)	C(4)-H(4)	0,93 (9)
C(5)-N	1,344 (6)	O(2)-H(5)	1,23 (4)

les plans définis par les deux groupements pyridinecarboxylato-2 chélatant l'atome d'argent vaut 118,3 (8)°.

La molécule d'eau, située sur le même axe binaire que l'atome d'argent, n'est pas coordonnée au métal car la plus courte distance entre un atome d'argent et l'atome d'oxygène aqueux est: Ag-O(3) = 3,147 (9) Å.

Tableau 4. Principaux angles de liaison (°)

O(1)-Ag-N	70,6 (1)	C(5)-C(6)-O(2)	113,4 (4)
N-Ag-N'	166,3 (2)	O(1)-C(6)-O(2)	125,3 (4)
O(1)-Ag-O(1')	79,9 (2)	C(6)-O(1)-Ag	111,2 (3)
O(1)-Ag-N'	121,0 (2)	N-C(1)-H(1)	119 (5)
Ag-N-C(1)	122,8 (3)	H(1)-C(1)-C(2)	118 (5)
Ag-N-C(5)	120,0 (3)	C(1)-C(2)-H(2)	125 (5)
N-C(1)-C(2)	122,8 (5)	H(2)-C(2)-C(3)	115 (5)
C(1)-C(2)-C(3)	120,2 (5)	C(2)-C(3)-H(3)	117 (5)
C(2)-C(3)-C(4)	117,4 (5)	H(3)-C(3)-C(4)	126 (5)
C(3)-C(4)-C(5)	120,2 (5)	C(3)-C(4)-H(4)	107 (5)
C(4)-C(5)-N	122,1 (4)	H(4)-C(4)-C(5)	133 (5)
C(4)-C(5)-C(6)	121,4 (4)	C(6)-O(2)-H(5)	112,9 (3)
C(5)-C(6)-O(1)	121,2 (4)		

Code de symétrie

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

Tableau 5. Distances (Å) par rapport au plan moyen défini par les atomes N, C(1), C(2), C(3), C(4) et C(5)

N	-0,007	C(5)	-0,011	H(1)	-0,019
C(1)	0,017	Ag	-0,034	H(2)	-0,056
C(2)	-0,008	C(6)	-0,106	H(3)	0,001
C(3)	-0,010	O(1)	-0,044	H(4)	-0,019
C(4)	0,019	O(2)	-0,273	H(5)	-0,372

Les principales distances et angles rencontrés dans le motif asymétrique sont donnés dans les Tableaux 3 et 4. Le plan moyen calculé pour le cycle pyridinique (Tableau 5) montre que l'atome d'argent est contenu dans ce plan.

Les atomes d'hydrogène du type H(5) situés sur les centres de symétrie [4(c)] sont chacun partagés par deux groupements carboxylato appartenant à des groupements pyridinecarboxylato-2 différents (Fig. 2).

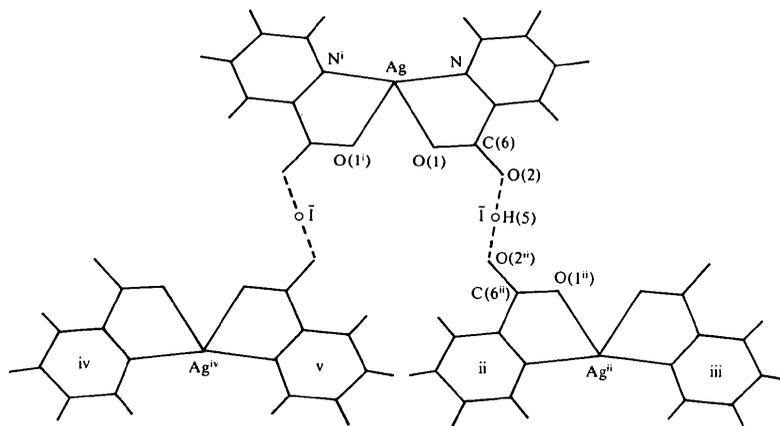


Fig. 2. Enchaînement des coordinats au moyen des liaisons hydrogène centrosymétriques.

Tableau 6. Distances (Å) par rapport au plan moyen défini par les atomes O(1), C(6) et O(2), des atomes concernés par la liaison hydrogène centrosymétrique

O(1)	0,000	C(6)	0,000	O(2)	0,000		
O(1 <sup>ii</sup> )	0,006	C(6 <sup>ii</sup> )	0,006	O(2 <sup>ii</sup> )	0,006	H(5)	0,003

L'inclinaison des plans contenant les groupements pyridinecarboxylato-2 est telle que les deux groupements COO se faisant face et l'atome d'hydrogène sont dans un même plan (Tableau 6). Ce système de liaisons hydrogène centrosymétriques constitue vraisemblablement le facteur essentiel de la cohésion du cristal et en conséquence il n'est pas possible de distinguer de molécule de complexe. Les distances concernant ces liaisons hydrogène: O(2)···H(5)···O(2<sup>ii</sup>) ont pour valeur:  $d[\text{O}(2)\cdots\text{H}(5)] = d[\text{H}(5)\cdots\text{O}(2^{\text{ii}})] = 1,226$  (4) et  $d[\text{O}(2)\cdots\text{O}(2^{\text{ii}})] = 2,452$  (7) Å.

Il semble d'autre part que la molécule d'eau ne donne pas de liaison hydrogène à proprement parler puisque l'atome d'oxygène [O(2<sup>vi</sup>)] le plus proche de l'atome d'oxygène aqueux est distant de 3,130 (5) Å. Ce fait et la non-coordination de l'eau à l'atome d'argent expliquent certainement que la déshydratation du complexe soit observée avant 65°C.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 4.

### Discussion

Il nous paraît intéressant de noter que les distances respectives Ag—N et Ag—O dans ce complexe d'argent(I) sont quasiment égales aux distances Ag—N = 2,21 (2) et Ag—O = 2,53 (1) Å concernant le coordinaat acide pyridinedicarboxylique-2,6 non dissocié, obtenues pour le complexe [(pyridinedicarboxylato-2,6) (acide pyridinedicarboxylique-2,6)Ag<sup>II</sup>] (Drew, Matthews & Walton, 1970).

La situation particulière des atomes d'hydrogène carboxylique sur des centres de symétrie prouve qu'il existe une équipartition entre les groupements COO et donc qu'à chaque groupement COO est associé H<sub>1/2</sub>. Ce type d'équipartition entre groupements carboxyliques cité dans *Hydrogen Bonding in Solids* (Hamilton & Ibers, 1968) est d'ailleurs peu fréquent. Ainsi les atomes

d'hydrogène sont équirépartis sur des centres de symétrie dans l'hydrogène-*p*-chlorobenzoate, de potassium (Mills & Speakman, 1963), l'hydrogène-trifluoroacétate de potassium (Golič & Speakman, 1965), l'hydrogèneaspirinate de potassium (Manojlović & Speakman, 1967), l'hydrogènephénylacétate de potassium (Manojlović & Speakman, 1968) et l'hydrogène-*p*-hydroxybenzoate de potassium (Manojlović, 1968). Pour tous ces composés les distances entre atomes d'oxygène concernés par la liaison hydrogène sont comprises entre 2,437 (7) et 2,458 (7) Å, ce qui correspond parfaitement à la valeur rencontrée ici dans le pyridinecarboxylate-2 d'argent(I): 2,452 (7) Å.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM/370-168 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes organisée au Laboratoire de Chimie Analytique II.

Nous remercions vivement M Francois Charbonnier qui a proposé et synthétisé ce nouveau composé.

### Références

- BAGIEU-BEUCHER, M., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2264–2267.
- CHARBONNIER, F., DELOUME, J. P. & FAURE, R. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* Sous presse.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2824–2826.
- DREW, M. G. B., MATTHEWS, R. W. & WALTON, R. A. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1405–1410.
- GOLIČ, L. & SPEAKMAN, J. C. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 2530.
- GRIFFITH, R. L. (1943). *J. Chem. Phys.* 11 (11), 499–505.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MANOJLOVIĆ, L. (1968). *Acta Cryst.* B24, 326–330.
- MANOJLOVIĆ, L. & SPEAKMAN, J. C. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 971.
- MANOJLOVIĆ, L., & SPEAKMAN, J. C. (1968). *Acta Cryst.* B24, 323–325.
- MILLS, H. H. & SPEAKMAN, J. C. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 4355.