

Table 4. *Conformation of the seven-membered coordination ring*

The authors thank Professor Mario Nardelli for helpful discussion.

Equation of least-squares plane through O(21)C(71)C(81)O(31) (see Table 3)

$$0.2095X + 0.6097Y - 0.7644Z = 1.2489$$

Displacements (Å) of relevant atoms from this plane

O(21) -0.032 (7), C(71) 0.066 (10), C(81) -0.075 (11), O(31) 0.041 (7), Cu -1.109 (1), C(11) -0.891 (9), C(21) -0.968 (10)

Torsion angles (°)

Cu-O(21)-C(71)-C(11)	12.0
O(21)-C(71)-C(11)-C(21)	-61.2
C(71)-C(11)-C(21)-C(81)	-2.0
C(11)-C(21)-C(81)-O(31)	51.2
C(21)-C(81)-O(31)-Cu	7.1
C(81)-O(31)-Cu-O(21)	-75.6
O(31)-Cu-O(21)-C(71)	61.7

References

- CINGI, M. B., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NARDELLI, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1836-1843.
- CINGI, M. B., LANFREDI, A. M. M., TIRIPICCHIO, A. & CAMELLINI, M. T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 659-664.
- CINGI, M. B., LANFREDI, A. M. M., TIRIPICCHIO, A. & CAMELLINI, M. T. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 134-137.
- CINGI, M. B., LANFREDI, A. M. M., TIRIPICCHIO, A. & CAMELLINI, M. T. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 412-416.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- IMMIRZI, A. (1967). *Ric. Sci.* **37**, 743-749.
- PROUT, C. K., CARRUTHERS, J. R. & ROSSOTTI, F. J. C. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3350-3354.
- RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1919-1924.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 778-781

Structure Cristalline du Complexe Dinitrato Bis(méthylthio-2 méthyl-3 imidazole) Nickel(II)

PAR A. LAÏDOUDI ET N. KHEDDAR

Laboratoire de Chimie des Solides, Département de Chimie, Université d'Alger, 2 rue Didouche Mourad, Alger, Algérie

ET M. C. BRIANSO

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris, France

(Reçu le 17 juin 1977, accepté le 14 septembre 1977)

Dinitratobis(2-méthylthio-3-méthylimidazole)nickel(II) crystallizes in space group $P\bar{1}$, with $a = 12.614$ (5), $b = 9.145$ (5), $c = 8.533$ (5) Å, $\alpha = 114.5$ (1), $\beta = 86.7$ (1), $\gamma = 102.8$ (1)°. The cell contains two formula units. The structure determination, carried out with an automatic program producing multiple solutions (*MULTAN*), gave a final R factor of 0.07 and confirms the bidentate bonding of the NO_3 groups, as deduced from earlier infrared studies, and also shows their symmetric character, C_{2v} , (the metal atom being in a 'quasi-tetrahedral' environment). Furthermore, it shows the particular character of the Ni^{II} complex. Thus, depending on the nature of the ligand (particularly when replacing NO_3 groups by halogens, and the heterocycles by their imidazole isomers), Ni^{II} complexes show different symmetries involving four or six bonds, while homologous complexes of both Co^{II} and Zn^{II} keep the same tetrahedral symmetry.

Introduction

L'étude des complexes du nickel est intéressante par suite des nombreuses possibilités de leur stéréochimie. Ainsi, avec les dérivés imidazoliques ils peuvent

présenter une symétrie tétraédrique, octaédrique ou plan carré (Ellbeck, Holmes, Taylor & Underhill, 1968a,b; Taylor & Underhill, 1968; Petillon & Guerschais, 1971). La complexation par un halogénure, du méthylthio-2 méthyl-3 imidazole (*L*) et de la

diméthyl-1,3 thione-2 imidazoline (L') conduit à des composés pseudo-tétraédriques (Kheddar, Protas, Le Bacon, Guglielmetti & Guerschais, 1976).

Deux centres donneurs ont été ainsi différenciés: l'azote non substitué dans (L), le soufre dans (L').

Le remplacement de l'halogénure, par un ion potentiellement multidenté tel l'ion nitrate, entraîne généralement des modifications dans la stéréochimie résultante. Mais le caractère versatile de l'ion nitrate rend délicate l'identification de son mode de liaison. Certes la spectroscopie visible et infra-rouge nous permet de proposer le type de géométrie, mais la détermination structurale par la radiocristallographie apporte une conclusion incontestable.

Etude structurale

Détermination de la structure

Les paramètres de la maille, déterminés sur film, ont été affinés à l'aide du diffractomètre automatique, qui a servi à la mesure des intensités. Le complexe est de symétrie triclinique; les tests statistiques portant sur les valeurs des facteurs de structure normalisés ont permis de retenir le groupe centrosymétrique. La maille contient deux unités formulaires.

Données cristallographiques

Groupe spatial $P\bar{1}$; $Z = 2$; $a = 12,614 \pm 0,005$, $b = 9,145 \pm 0,005$, $c = 8,533 \pm 0,005$ Å; $\alpha = 114,5 \pm 0,1$,

$\beta = 86,7 \pm 0,1$, $\gamma = 102,8 \pm 0,1^\circ$; $d_m = 1,82$, $d_c = 1,84$ g cm $^{-3}$; $V = 792,5$ Å 3 .

6311 réflexions ont été mesurées avec la longueur d'onde du molybdène; seulement 2076 d'entre elles sont telles que la valeur mesurée du facteur de structure est supérieure ou au moins égale à deux fois la mesure du fond continu. La structure a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'ensemble des phases donnant la meilleure probabilité de bonne solution a permis d'identifier 20 atomes sur 25, dont l'atome de nickel et les deux atomes de soufre.

L'affinement de ces positions initiales, effectué avec les 450 facteurs de structure les plus intenses, a donné un facteur R des cristallographes de 0,22.

Une série de Fourier et deux séries de Fourier-différence ont permis de mieux localiser les atomes précédemment déterminés et de placer les cinq atomes manquants. Les calculs d'affinement ont été effectués sur tous les atomes, avec l'ensemble des facteurs de structure (tel que $F \geq 2$ fois la valeur du fond continu), en introduisant un facteur d'agitation thermique isotrope puis anisotrope pour chaque atome. Dans ce dernier cas, le facteur R final était égal à 0,07.*

Le Tableau 1 rassemble les paramètres des atomes.

Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent la structure dans les plans (001) et (100). En accord avec les résultats spectroscopiques, l'atome de nickel est hexacoordiné:

* 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 33117: 22 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$)

	x	y	z
Ni	2467	503	2519
N(11)	2215	2930	2109
O(12)	2007	4095	2029
O(11)	1514	1588	1662
O(13)	3120	2929	2610
N(22)	6900	8312	4394
O(21)	6557	7731	2915
O(22)	7772	8158	4827
O(23)	3633	862	4356
C(6)	971	7786	3257
C(7)	-515	5537	3306
C(8)	-313	6849	1201
C(9)	413	8083	1036
N(3)	17	6683	2599
N(4)	1229	8648	2316
S(1)	1737	7922	4952
C(10)	8996	874	3227
S(2)	2949	6414	184
N(1)	6809	572	-270
C(1)	5981	839	2268
C(2)	6400	-213	767
C(3)	6667	2082	538
N(2)	6173	2263	2070
C(4)	5874	3740	3386
C(5)	4135	6701	1424

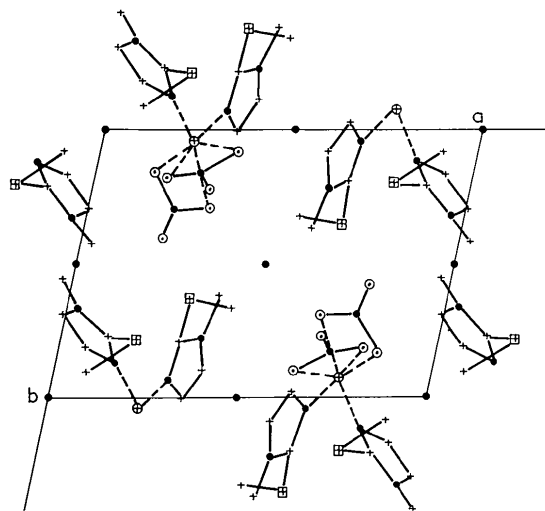


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001). \oplus Ni, \boxplus S, \bullet N, \circ O.

– chacune des deux molécules de méthylthio-2 méthyl-3 imidazole échange avec le métal une liaison par l'intermédiaire de l'atome d'azote donneur.

– chacun des deux groupements nitrate échange deux liaisons avec le métal dans un engagement bidentate.

Comme le montre le Tableau 2, les groupements nitrate sont bidentates symétriques (C_{2v}). La planéité n'est pas altérée par l'échange de liaisons avec l'atome métallique (0,4 et 0,2° d'écart). Les longueurs des liaisons Ni–O sont comparables pour chaque groupement nitrate. Les différences constatées sont négligeables (0,04 et 0,1 Å) et ne peuvent entraîner la symétrie (C_s). D'après Addison, Logan, Wallwork & Garner (1971), celle-ci existe lorsque les différences sont comprises entre 0,2 et 0,7 Å. Les angles $M-O-N$ (O étant l'oxygène lié au métal M) doivent être compris, toujours selon les mêmes auteurs, entre 109,5 et 120°. Or ce n'est pas le cas ici, où ces angles sont tous très proches de 90° (Tableau 2). Nous avons relevé la même particularité dans le composé $Co[(CH_3)_3PO]_2(NO_3)_2$ étudié par Cotton & Soderberg (1963), où tous les angles $Co-O-N$ sont également voisins de 90°. En ce qui concerne le site ménagé autour de l'atome métallique, l'environnement trouvé, traduit par les calculs angulaires du Tableau 2 est très déformé. Pour en décrire la stéréochimie résultante, on ne peut se référer à aucune symétrie régulière ni même à une pseudo-symétrie déformée.

En effet, si certains angles peuvent permettre de penser à une géométrie octaédrique (91,2; 91,8; 92,2°...) d'autres présentent un écart voisin de 30°. Ces sont précisément les atomes d'oxygène engagés dans des liaisons avec le nickel et provenant du même groupement nitrate qui donnent ces angles très déformés. Ceux-ci sont par ailleurs identiques pour chaque couple d'oxygènes engagés (60,7 et 60,3°). Cette remarque fait également rejoindre cette structure à celle

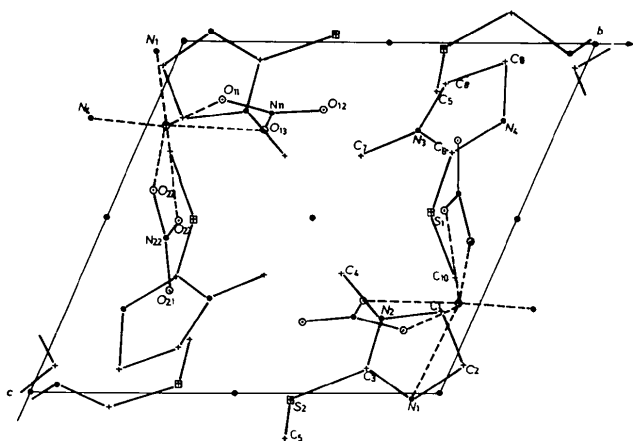


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (100). \oplus Ni, \boxplus S, + C, \bullet N, \odot O.

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

Groupements nitrate			
N(11)–O(11)	1,26	O(11)–N(11)–O(13)	116,0
N(11)–O(12)	1,18	O(12)–N(11)–O(13)	122,9
N(11)–O(13)	1,24	O(12)–N(11)–O(11)	120,9
N(22)–O(21)	1,21	O(21)–N(22)–O(23)	121,6
N(22)–O(22)	1,23	O(22)–N(22)–O(23)	114,6
N(22)–O(23)	1,28	O(22)–N(22)–O(21)	123,8
Cycles imidazole			
S(2)–C(5)	1,79	C(5)–S(2)–C(3)	101,6
S(2)–C(3)	1,70	S(2)–C(3)–N(2)	125,4
C(3)–N(1)	1,31	S(2)–C(3)–N(1)	125,1
N(1)–C(2)	1,36	C(3)–N(2)–C(4)	128,2
C(2)–C(1)	1,40	C(4)–N(2)–C(1)	121,1
C(1)–N(2)	1,34	C(3)–N(1)–C(2)	105,8
N(2)–C(3)	1,37	N(1)–C(2)–C(1)	111,5
N(2)–C(4)	1,46	C(2)–C(1)–N(2)	102,4
		C(1)–N(2)–C(3)	110,7
		N(2)–C(3)–N(1)	109,6
S(1)–C(10)	1,83	C(10)–S(1)–C(6)	100,0
S(1)–C(6)	1,73	S(1)–C(6)–N(4)	126,8
C(6)–N(3)	1,36	S(1)–C(6)–N(3)	124,9
N(3)–C(7)	1,44	C(6)–N(3)–C(7)	123,6
N(3)–C(8)	1,36	C(7)–N(3)–C(8)	127,6
C(8)–C(9)	1,33	N(3)–C(8)–C(9)	107,2
C(9)–N(4)	1,39	C(8)–C(9)–N(4)	108,0
N(4)–C(6)	1,32	C(9)–N(4)–C(6)	107,8
		N(4)–C(6)–N(3)	108,1
		C(4)–C(6)–N(3)	108,8
Site du nickel			
Ni–O(11)	2,05	Ni–O(22)	2,12
Ni–O(13)	2,16	Ni–N(4)	2,00
Ni–O(23)	2,08	Ni–N(1)	2,03
O(11)–Ni–O(13)	60,7	N(1)–Ni–O(13)	91,8
O(11)–Ni–O(22)	95,2	N(4)–Ni–O(13)	151,8
N(4)–Ni–O(23)	110,9	O(13)–Ni–O(22)	83,1
N(1)–Ni–O(11)	97,6	N(4)–Ni–O(11)	92,2
O(11)–Ni–O(23)	145,9	N(4)–Ni–N(1)	99,7
O(13)–Ni–O(23)	91,2	N(1)–Ni–O(23)	102,5
O(23)–Ni–O(22)	60,3	N(1)–Ni–O(22)	161,8
N(4)–Ni–O(22)	92,8		
Environnement 'quasi-tétraédrique'			
N(4)–Ni–N(1)	99,7	N(1)–Ni–O(11–13)	123,0
O(11–13)–Ni–O(22–23)	105,2	N(4)–Ni–O(22–23)	103,5
N(1)–Ni–O(22–23)	132,7	N(4)–Ni–O(11–13)	95,3
Angles Ni–O _{lié} –N			
Ni–O(11)–N(11)	93,5	Ni–O(22)–N(22)	92,3
Ni–O(13)–N(11)	89,1	Ni–O(23)–N(22)	92,7
		Ni–O(11–13)–N(11)	170,8
		Ni–O(22–23)–N(22)	178,5
Angles Ni–N–O _{non-lié}			
Ni–N(11)–O(12)	173,0		
Ni–N(22)–O(21)	177,6		

de $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2(\text{NO}_3)_2$ qui présente une géométrie déformée autour de l'atome de cobalt. De la même façon, celle-ci ne peut être ramenée à une symétrie octaédrique. Les déformations angulaires sont du même ordre de grandeur, notamment au niveau des oxygènes échangeant des liaisons dans l'engagement bidentate ($57,2^\circ$). Les angles $\text{Co}-\text{N}-\text{O}$ (O étant l'oxygène non lié au métal) sont voisins de 180° . Il en est de même des angles $\text{Ni}-\text{N}-\text{O}$ qui sont, tels que rapportés dans le Tableau 2, voisins de 180° . A la lumière de ces remarques, nous avons étudié l'hypothèse d'une structure 'quasi-tétraédrique' avec intervention d'une liaison π . Selon Addison, Logan, Wallwork & Garner (1971), une liaison $p_\pi-d_\pi$ par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, entraîne des angles $M-\text{O}-\text{N}$ égaux à 180° . En outre ce type de liaison ne peut pas exister dans les complexes nitrato. En fait, dans ce cas de structure, il faut envisager un phénomène d'interaction de la liaison π du groupement nitrato, avec l'atome métallique. Outre les considérations d'énergie, ceci est possible à condition que le nickel présente des orbitales d vacantes de même symétrie que les orbitales p vacantes du ligand. Conformément aux résultats attendus et comme le montre le Tableau 3, les angles calculés, en prenant pour chaque groupement, la position intermédiaire entre les deux atomes d'oxygène liés [celle-ci est notée O(11)-(13) et O(22)-(23)] permettent de se référer à une symétrie tétraédrique. Par ailleurs, les plans des nitrates forment un angle de 105° , ceux des deux hétérocycles, un angle de 104° . Les plans se correspondent donc deux à deux par la même symétrie C_{2v} . Celle-ci n'est qu'approximative, parce que résultant d'une symétrie tétraédrique déformée. En effet, les plans qui, dans le tétraèdre idéal sont orthogonaux, donnent des angles dièdres égaux à $87,9$ et $109,6^\circ$. Toujours en considérant la position intermédiaire entre les deux atomes d'oxygène engagés avec le métal, les angles $\text{Ni}-\text{O}-\text{N}$ calculés, voisins de 180° , étayent l'hypothèse de l'intervention de liaisons π . En outre, l'atome de nickel se trouve dans les plans des groupements nitrato et ceci est en accord avec les résultats de Cotton & Wilkinson (1968): Les complexes qui forment des liaisons π par l'intermédiaire de leurs orbitales vacantes ont leur métal dans le plan moléculaire du ligand.

Le calcul des angles dièdres et de la planéité des cycles a montré que les groupements méthyl-3 sont dans les plans des hétérocycles. Ce n'est pas le cas des groupements méthyl-2. Les angles calculés entre les plans des cycles et les plans contenant les groupements méthylthio et l'atome C(2) sont proches de 90° pour les deux ligands. La résolution de cette structure vient

préciser les informations apportées par les études magnétiques et spectroscopiques, qui prévoient une structure intermédiaire entre la symétrie octaédrique et la symétrie tétraédrique. Nous pensons avec Cameron, Taylor & Nuttall (1971) qu'à côté des 'structures tétraédriques vraies' telle par exemple $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ où le groupement nitrato est monodentate il existe des structures 'quasi-tétraédriques'. $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$ illustre cette symétrie particulière et rejoint à cet égard le composé $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2(\text{NO}_3)_2$. Il faut cependant préciser que ce dernier, contrairement à $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$, présentait des comportements magnétiques et spectroscopiques laissant prévoir une symétrie tétraédrique. $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$, bien qu'hexacoordiné, présente une structure 'quasi-tétraédrique' où les groupements nitrato sont bidentate symétriques. Entre les deux cas extrêmes, structure tétraédrique avec groupement nitrato monodentate et structure 'quasi-tétraédrique' avec groupement nitrato bidentate symétrique, il existe des cas de structure intermédiaire, tels que rapportés par Cameron, Forrest & Nuttall (1970) et Cameron, Nuttall & Taylor (1971). Dans ce type de structure, le groupement nitrato est bidentate asymétrique. Les complexes dinitrato du cuivre(II) étudiés par les auteurs précités en sont les meilleurs exemples.

Références

- ADDISON, C. C., LOGAN, N., WALLWORK, S. C. & GARNER, C. D. (1971). *Q. Rev. Chem. Soc.* **25**, 289-322.
- CAMERON, A. F., FORREST, K. P. & NUTTALL, R. H. (1970). *Chem. Commun.* pp. 210-211.
- CAMERON, A. F., NUTTALL, R. H. & TAYLOR, D. W. (1971). *Chem. Commun.* pp. 253-254.
- CAMERON, A. F., TAYLOR, D. W. & NUTTALL, R. H. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3402-3405.
- COTTON, F. A. & SODERBEG, R. H. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2402-2406.
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1968). *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Interscience.
- ELLBECK, W. J., HOLMES, F., TAYLOR, C. E. & UNDERHILL, A. E. (1968a). *J. Chem. Soc. A*, pp. 128-132.
- ELLBECK, W. J., HOLMES, F., TAYLOR, C. E. & UNDERHILL, A. E. (1968b). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1189-1194.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368-376.
- KHEDDAR, N., PROTAS, J., LE BACON, M., GUGLIEMMETTI, R. & GUERCHAI, J. E. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 803-811.
- PETILLON, F. & GUERCHAI, J. E. (1971). *Can. J. Chem.* **49**, 2598-2604.
- TAYLOR, C. E. & UNDERHILL, A. E. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 368-372.