

Références

- BONNEL, R. & JONES, W. J. (1926). *J. Chem. Soc.* **129**, 318–325.
- BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1970). *C. R. Acad. Sci.* **271**, 579–580.
- GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1971). *C. R. Acad. Sci.* **273**, 949–951.
- HALUT-DESSPORTES, S. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1976). *C. R. Acad. Sci.* **283**, 393–395.
- HALUT-DESSPORTES, S. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 432–435.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1466–1472

Les Complexes Cétoïmes du Ruthénium.

I. Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide Tris(dihydrogénoviourato)ruthénique Hydraté

PAR F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI ET S. SUEUR

Laboratoire de Cristalochimie, ENSCL, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

ET C. BRÉMARD

Laboratoire de Chimie Minérale I, Université de Lille I, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 28 octobre 1977, accepté le 16 novembre 1977)

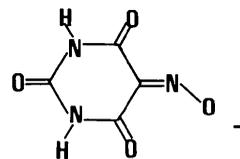
$\text{H}_3\text{O}^+[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{H}_2^-)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 8.53$ (1), $b = 18.22$ (2), $c = 14.05$ (2) Å, $\beta = 103.09$ (5)° and $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix and block-diagonal least-squares procedures to a residual $R = 0.035$ ($R_w = 0.046$) using single-crystal data collected on a four-circle automated diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. The divalent Ru is hexacoordinated by three chelate violurate anions; each chelation involves one oxime N and one ketonic O (means: Ru–N = 1.963 Å, Ru–O = 2.107 Å). The centrosymmetric cell contains the racemic mixture of *cis* configuration. An extensive network of hydrogen bonding is present between the anions. The violurate ligands are also linked together by hydrogen bonding *via* water molecules.

Introduction

Les complexes formés entre le ruthénium(II) et les cétoïmes sont réputés pour leur stabilité. Une voie de synthèse originale nous a permis d'accéder à de nombreux composés, dont la plupart peuvent être isolés à l'état cristallisé, entre l'acide violurique ou ses dérivés substitués et le ruthénium (Sueur & Brémard, 1975; Sueur, Brémard & Nowogrocki, 1975, 1976). Les études spectroscopiques RMN et IR permettent de conclure à l'existence sélective des isomères *cis* en solution (Brémard, Müller, Nowogrocki & Sueur, 1977).

L'étude structurale des composés cristallisés a été entreprise afin de déterminer les différents isomères présents à l'état solide et d'étudier l'influence de la substitution sur la configuration des hétérocycles. L'acide tris(dihydrogénoviourato)ruthénique tétrahydraté constitue le premier terme de cette série.

L'anion dihydrogénoviourate, noté $(\text{H}_2\text{vi})^-$, peut être représenté par la formule développée suivante:



Etude expérimentale

L'action de l'acide barbiturique sur $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ conduit à la formation de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$, isolé à l'état de sel de baryum (Sueur *et al.*, 1975). Ce dernier est échangé sur résine Dowex W50 sous forme H^+ puis abandonné en fiole bouchée à température ambiante. La solution laisse déposer, après plusieurs mois, de gros cristaux rouge mordoré que l'on recueille sur filtre et lave à l'eau glacée.

Le ruthénium est dosé suivant une méthode mise au point au laboratoire (Nowogrocki & Tridot, 1965);

l'analyse des éléments C, N, H a été réalisée par le service de microanalyse du CNRS:

	Ru	C	N	H
Expérimental (%)	15,5 (2)	22,7 (4)	19,8 (4)	2,6 (5)
Calculé (%)	15,7	22,4	19,6	2,3.

L'analyse thermogravimétrique du composé révèle vers 120°C une perte de masse correspondant à la présence de quatre molécules d'eau par mole.

L'examen des clichés de Laue et de Weissenberg indique que le composé cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques du spectre de diffraction des rayons X ($h0l, l \neq 2n$, et $0k0, k \neq 2n$) impliquent le groupe spatial $P2_1/c$.

Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques; les paramètres de la maille sont affinés par moindres carrés à partir des angles de Bragg de 17 réflexions relevés sur un spectre de poudre réalisé à

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule	$H_3O^+[Ru(C_4N_3O_4H_2)_3] \cdot 3H_2O$
M_r	642
a	8,53 (1) Å
b	18,22 (2)
c	14,05 (2)
β	103,09 (5)°
ρ_m	1,98 g cm ⁻³
ρ_c	2,00
Groupe spatial	$P2_1/c$

Tableau 2. *Positions atomiques ($\times 10^5$), coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents et amplitudes de vibration (r.m.s.) ($\times 10^3$)*

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	Amplitudes r.m.s. (Å)		
Ru	10357 (7)	23310 (3)	9289 (5)	1,6	134	142	150
Anion A							
O(1)	-8973 (54)	30388 (27)	3688 (35)	2,2	145	169	181
C(1)	-4250 (82)	35408 (40)	-1092 (51)	1,7	97	161	172
N(1)	-14327 (67)	41175 (33)	-4130 (46)	2,2	205	168	123
C(2)	-11176 (90)	46746 (43)	-10138 (58)	2,6	120	189	219
O(2)	-20341 (65)	51686 (30)	-12715 (45)	3,6	155	216	259
N(2)	3494 (74)	46214 (36)	-12653 (47)	2,8	165	192	202
C(3)	15336 (84)	40928 (42)	-9626 (58)	2,3	201	166	138
O(3)	28007 (62)	41485 (31)	-12113 (43)	3,3	240	203	158
C(4)	10851 (80)	35297 (40)	-3491 (53)	1,8	113	159	177
N(3)	20357 (67)	29672 (33)	1001 (43)	2,0	186	157	126
O(4)	34525 (61)	29095 (30)	14 (43)	3,3	262	190	143
Anion B							
O(1)	18778 (56)	30450 (27)	21161 (36)	2,3	200	162	149
C(1)	31856 (80)	28082 (39)	26266 (53)	1,8	125	154	169
N(1)	39501 (70)	31947 (34)	34251 (43)	2,2	117	168	200
C(2)	53419 (87)	29679 (42)	40403 (56)	2,3	139	171	196
O(2)	59603 (64)	33054 (31)	47705 (41)	3,5	263	201	149
N(2)	60099 (69)	23260 (36)	37912 (46)	2,4	206	159	156
C(3)	53823 (83)	18776 (41)	29815 (53)	2,0	126	158	184
O(3)	61162 (61)	13245 (29)	28559 (38)	2,9	233	190	137
C(4)	38648 (82)	21371 (38)	23924 (56)	1,8	177	147	125
N(3)	30094 (70)	17995 (32)	15643 (44)	2,0	139	161	174
O(4)	34828 (64)	12028 (29)	13047 (39)	3,1	249	191	135
Anion C							
O(1)	-4066 (59)	17150 (28)	16752 (35)	2,4	213	156	145
C(1)	-10537 (80)	11942 (40)	11226 (52)	1,8	106	165	175
N(1)	-21145 (70)	7438 (33)	14736 (44)	2,1	139	167	180
C(2)	-28371 (91)	1481 (40)	9559 (59)	2,4	115	192	201
O(2)	-37383 (66)	-2470 (30)	12726 (40)	3,3	260	196	133
N(2)	-24944 (73)	188 (34)	523 (43)	2,2	107	171	206
C(3)	-15675 (91)	4791 (42)	-4017 (54)	2,3	189	166	149
O(3)	-15420 (67)	3425 (32)	-12453 (37)	3,2	270	166	150
C(4)	-7406 (82)	10600 (38)	2171 (52)	1,7	124	149	161
N(3)	2674 (68)	15753 (34)	-485 (43)	2,1	178	159	147
O(4)	6362 (67)	15211 (31)	-8558 (40)	3,3	267	168	159
W							
W(1)	55157 (78)	1156 (41)	72218 (52)	5,4	327	229	212
W(2)	57167 (74)	8338 (39)	52344 (54)	5,5	341	235	189
W(3)	93088 (66)	9490 (31)	72076 (41)	3,3	250	184	175
W(4)	65131 (99)	19474 (64)	66732 (69)	9,8	501	276	213

l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier; la densité expérimentale, déterminée par la méthode de poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone, implique la présence de quatre unités formulaires par maille.

Le cristal choisi se présente sous la forme d'une plaquette, limitée par les faces (100), (010) et (001), de dimensions $0,0055 \times 0,0220 \times 0,0224$ cm. Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la radiation $\text{Mo } K\alpha$ (monochromateur en graphite). Un demi-espace réciproque a été exploré pour $\theta < 21^\circ$. Seules sont considérées comme significatives les réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'écart-type sur l'intensité]. Après application des corrections de Lorentz-polarisation, il a été jugé utile, étant donné la forme du monocristal, de tenir compte des effets de l'absorption. Ceci a été réalisé à l'aide d'une version Algol (Abraham & Nowogrocki, 1975) du programme écrit par Alcock (1969) suivant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Malgré la faible valeur du coefficient μ ($8,34 \text{ cm}^{-1}$), le facteur de transmission calculé sur les intensités varie de 0,84 à 0,96. Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, il subsiste 1631 plans indépendants.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de Cromer & Waber (1965); pour Ru^{2+} , ils sont obtenus par interpolation linéaire entre les coefficients de Ru^0 et de Ru^{3+} . Ils sont corrigés, dans le cas du ruthénium, de la dispersion anormale d'après les données de Cromer & Liberman (1970).

Les atomes de ruthénium sont localisés à partir d'une fonction de Patterson. L'affinement des paramètres de position et du facteur de température isotrope de ces atomes conduit à une valeur $R = 0,405$ ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$). Le calcul est réalisé à l'aide d'une version locale utilisant la matrice complète (Tréhoux & Nowogrocki, 1972), du programme d'affinement par moindres carrés *SFLS-5* de Prewitt (1966). Tous les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur CII 10070.

Une synthèse-différence permet alors de localiser les atomes de carbone, azote et oxygène des trois cycles violuriques. Après affinement, une nouvelle synthèse de Fourier révèle la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau et de l'ion H_3O^+ . L'affinement de l'ensemble des paramètres de position et des coefficients d'agitation thermique isotrope converge jusqu'à la valeur $R = 0,06$. L'hypothèse d'une anisotropie de l'agitation thermique provoque une faible diminution de R (0,044); pour cette étape, le programme est modifié de façon à travailler avec l'approximation bloc-

diagonale, le processus d'affinement par la matrice complète n'étant plus compatible avec la capacité de l'ordinateur. Enfin, l'introduction d'une pondération des intensités $\{w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ avec $\sigma(F_o) = \sigma(I)/2\sqrt{I}$ apporte peu de variation ($R = 0,043$; $R_w = 0,052$). Devant la difficulté de trouver les positions des atomes d'hydrogène, une sélection plus rigoureuse des intensités [$I > 3\sigma(I)$] a été effectuée, conduisant à retenir 1419 plans indépendants; les résultats sont cependant peu modifiés ($R = 0,035$; $R_w = 0,046$). Le Tableau 2 rassemble les valeurs des paramètres atomiques obtenus, le coefficient d'agitation thermique équivalent et les amplitudes de vibration (r.m.s.) le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration.*

Si une nouvelle série différence permet aisément de localiser les pics dus aux atomes d'hydrogène des fonctions imines conduisant à des distances N—H plausibles (Tableau 3), il est beaucoup plus difficile de préciser la position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau et de l'ion H_3O^+ ; cette difficulté est probablement liée aux facteurs de température élevés des atomes d'oxygène correspondants et au désordre possible de ces derniers, notamment de l'atome $W(4)$. (La notation W sera utilisée indifféremment pour les trois molécules d'eau et l'ion H_3O^+ .) Néanmoins un certain nombre de pics relevés sur la série-différence finale peuvent être attribués à des atomes d'hydrogène.

De nombreuses tentatives d'affinement de leur position n'ont pas obtenu de résultats satisfaisants: l'introduction de nouveaux paramètres affinaibles diminue la valeur de R mais le processus ne converge pas vers des valeurs physiquement raisonnables. La présence d'un atome lourd, le nombre élevé de paramètres déterminés, le nombre assez faible de réflexions significatives et le désordre possible des molécules d'eau peuvent expliquer ces difficultés.

* 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 33263; 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.

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène des fonctions imines et distances N—H (l'écart-type sur les coordonnées est estimé à 0,008; 0,004 et 0,004 respectivement)

	x	y	z	d(Å)
$\text{HN}_a(1)$	-0,248	0,414	-0,012	1,07 (7)
$\text{HN}_a(2)$	0,062	0,508	-0,164	1,04 (7)
$\text{HN}_b(1)$	0,344	0,363	0,359	0,96 (7)
$\text{HN}_b(2)$	0,703	0,223	0,433	1,03 (6)
$\text{HN}_c(1)$	-0,242	0,088	0,211	1,02 (6)
$\text{HN}_c(2)$	-0,312	-0,043	-0,035	1,07 (7)

Description et discussion de la structure moléculaire

La Fig. 1 représente l'anion $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{H}_2)_3]^-$ correspondant aux paramètres du Tableau 2 dessiné à l'aide d'une adaptation (Nowogrocki, 1976), pour calculateur Hewlett-Packard HP 9825, du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Environnement du ruthénium

Le ruthénium est en coordination octaédrique et le seul isomère géométrique présent est l'isomère *cis*; il est entouré de trois anions violurates que nous désignerons par *A*, *B* et *C* (le cas échéant les atomes de ces différents cycles seront distingués par les indices *a,b,c*). Chaque anion violurate joue le rôle de bidentate par l'intermédiaire de l'atome d'azote de la fonction oxime et de l'oxygène de l'une des fonctions cétone en α . Les différentes longueurs de liaison Ru—N et Ru—O et les angles de valence sont reportés sur la Fig. 2; ils sont, aux erreurs près, identiques pour les trois anions *A*, *B* et *C* (valeurs moyennes: Ru—N = 1,963, Ru—O = 2,107 Å). La Fig. 2 montre, d'autre part, la configuration Δ de

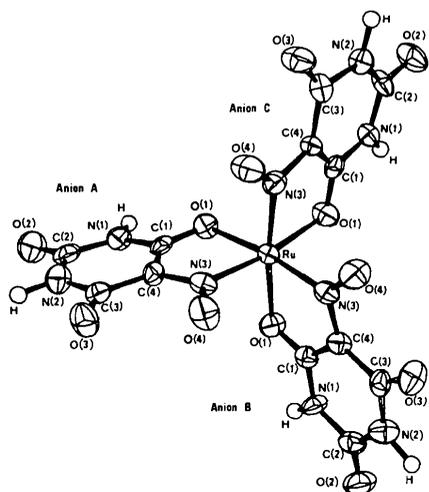


Fig. 1. Structure moléculaire de l'anion $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$.

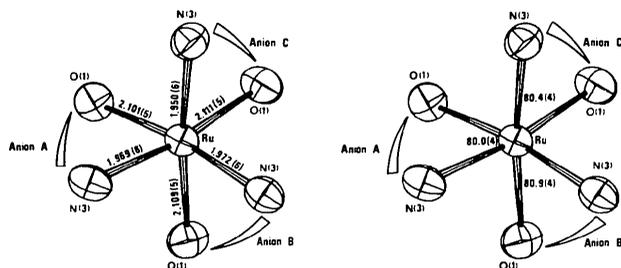


Fig. 2. Environnement de l'atome de ruthénium de paramètres atomiques $x = 0,10357$, $y = 0,23310$, $z = 0,09289$.

l'ion $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$ représenté; le pseudo axe 3 ne correspond à aucune direction cristallographique simple; les deux plans $\text{O}_a(1)\text{O}_b(1)\text{O}_c(1)$ et $\text{N}_a(3)\text{N}_b(3)\text{N}_c(3)$ sont pratiquement parallèles (angle = $1,56^\circ$).

Pour les anions *B* et *C*, les chaînes $\text{O}(1)\text{C}(1)\text{C}(4)\text{N}(3)$ sont pratiquement planes (Tableaux 4 et 5) et l'atome de ruthénium est dans le plan; par contre, pour l'anion *A*, la chaîne est beaucoup plus déformée et l'atome de ruthénium situé hors du plan moyen; les écarts sont suffisamment significatifs et la conformation du cycle $\text{RuO}(1)\text{C}(1)\text{C}(4)\text{N}(3)$ est λ . Pour les deux autres noyaux, les écarts observés, quoique faibles, correspondraient aussi à une conformation λ .

Dans le cas du violurate de cuivre (Hamelin, 1972), les distances $\text{Cu}-\text{N}$ sont pratiquement identiques aux distances $\text{Ru}-\text{N}$ du présent travail alors que la distance $\text{Cu}-\text{O}$ est sensiblement plus élevée ($\text{Cu}-\text{O} = 2,21$ Å) que $\text{Ru}-\text{O}$; toutefois, il est difficile d'interpréter ces variations en raison de la différence de coordination des atomes métalliques. Il est plus intéressant de comparer cet environnement avec celui du fer(II) décrit récemment par Raston & White (1976) dans le sel d'ammonium du tris(violurato)ferrate(II) hydraté; les longueurs de liaison trouvées pour le ruthénium sont plus importantes, résultat en bon accord avec l'augmentation du rayon de covalence du fer au ruthénium; cela se traduit, en particulier, par un angle $\text{O}-\text{M}-\text{N}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) nettement plus fermé ($80,4^\circ$ de moyenne contre $83,8^\circ$ pour $\text{M} = \text{Fe}$).

D'autre part, la faible valeur de ces angles entraîne vraisemblablement des tensions importantes dans la molécule et, par suite, une réactivité assez élevée par ouverture de l'une des liaisons. Ceci a pu être vérifié expérimentalement: dans des conditions relativement douces (milieu nitrite, $\text{pH} = 3$), il est possible de former $\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_2(-\text{H}_2\text{vi})\text{NO}$, où $(-\text{H}_2\text{vi})$ représente un anion violurate monodenté (Sueur, 1977).

Tableau 4. Equations des plans moyens des chaînes $\text{O}(1)\text{C}(1)\text{C}(4)\text{N}(3)$

L'équation est sous la forme $PX + QY + RZ + S = 0$, où X, Y, Z sont en Å et P, Q, R sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés (x le long de \mathbf{a} , y dans le plan ab , z le long de \mathbf{c}^*).

	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
Anion <i>A</i>	-0,1576	-0,5518	-0,8189	3,351
Anion <i>B</i>	-0,6547	-0,5106	0,5573	1,832
Anion <i>C</i>	0,7075	-0,5785	0,4061	1,508

Tableau 5. Distances aux plans moyens (Å)

	O(1)	C(1)	C(4)	N(3)	Ru
Anion <i>A</i>	0,021 (5)	-0,036 (7)	0,029 (7)	-0,014 (6)	-0,127 (1)
Anion <i>B</i>	0,005 (5)	-0,009 (7)	0,008 (7)	-0,004 (6)	-0,013 (1)
Anion <i>C</i>	0,008 (5)	-0,016 (7)	0,015 (7)	-0,007 (6)	-0,017 (1)

Distances et angles dans les hétérocycles (H_2vi^-)

Les angles de valence (Fig. 3) sont identiques pour les trois anions. Aux déviations standard près (de l'ordre de 0,01 Å), les longueurs de liaison (Fig. 4) pour les trois hétérocycles ne présentent pas de variations significatives, à l'exception de la distance C(1)–N(1) plus longue dans le cycle C. Il faut également remarquer la faible valeur de la distance O(3)–O(4) dans le cycle B, alors que, pour A et C, elle correspond à une interaction de type van der Waals.

Cependant, les distances s'écartent peu des valeurs généralement observées pour d'autres dérivés de l'ion violurate, si ce n'est le raccourcissement important de la distance C(1)–C(4) par rapport à celle observée dans les composés de cuivre et de strontium (Hamelin, 1972, 1976). D'autre part, les différences entre le tris-(violurato)ferrate et l'acide violurique perdeutééré monohydraté, observées par Raston & White (1976), se trouvent ici confirmées.

Planéité des hétérocycles

L'équation du plan moyen (Tableau 6) est déterminée pour chaque anion à l'aide de la position des atomes du cycle, soient C(1)N(1)C(2)N(2)C(3)C(4).

Le Tableau 7 rassemble l'écart au plan moyen pour l'ensemble des atomes des anions (H_2vi^-). Les hétérocycles ne sont pas rigoureusement plans, cependant les écarts restent faibles.

L'atome de ruthénium est situé dans le plan des hétérocycles B et C et assez nettement hors du plan de l'hétérocycle A. Ces résultats traduisent l'inclinaison de la chaîne O(1)C(1)C(4)N(3) par rapport à l'hétérocycle

Tableau 6. Equations des plans moyens des cycles violurates (même convention que pour le Tableau 4)

	P	Q	R	S
Anion A	-0,2313	-0,5360	-0,8119	3,2888
Anion B	-0,6546	-0,5124	0,5558	1,8540
Anion C	0,7000	-58524	0,40922	1,5316

Tableau 7. Ecarts des atomes aux plans moyens des hétérocycles (Å)

	Cycle A	Cycle B	Cycle C
C(1)	0,028 (7)	-0,002 (7)	0,008 (7)
N(1)	-0,021 (6)	-0,016 (6)	-0,027 (6)
C(2)	-0,004 (8)	0,015 (8)	0,002 (8)
N(2)	0,020 (7)	0,000 (6)	0,040 (6)
C(3)	-0,012 (8)	-0,016 (7)	-0,051 (8)
C(4)	-0,010 (7)	0,019 (7)	0,032 (7)
O(1)	0,116 (5)	0,013 (5)	0,025 (5)
O(2)	-0,038 (6)	0,062 (6)	-0,008 (6)
O(3)	-0,058 (6)	-0,031 (5)	-0,174 (6)
N(3)	-0,114 (6)	0,009 (6)	-0,005 (6)
O(4)	-0,235 (6)	0,050 (5)	0,001 (6)
HN(1)	-0,140 (61)	0,023 (66)	-0,140 (68)
HN(2)	-0,093 (61)	0,042 (66)	0,009 (68)
Ru	-0,156 (1)	0,000 (6)	-0,022 (1)

(4,4° pour l'anion A), alors qu'elle est nulle pour les anions B et C (0,6 et 0,2°).

L'angle entre les plans moyens des hétérocycles A et B d'une part et B et C d'autre part est proche de 90° (91,4 et 86,0° respectivement), par contre l'angle entre C et A est plus important (100,4°).

Description et discussion de la structure cristalline

Etant donné sa symétrie, l'ion *cis*-tris(dihydrogéné-violurato)ruthénate doit être optiquement actif, cependant le complexe étudié cristallise dans un groupe spatial centrosymétrique et nous sommes en présence du mélange racémique des configurations $\Delta \lambda\lambda\lambda$ et $\Lambda \delta\delta\delta$.

La Fig. 5 représente une vue en perspective de la structure suivant l'axe a^* .

Liaisons intermoléculaires directes

Le Tableau 8 représente les distances intermoléculaires inférieures à 3,2 Å; les trois premières correspondent à des ponts hydrogène établis entre un atome d'azote d'une fonction imine et un oxygène cétonique ou oxime, c'est à dire des liaisons du type N–H...O=C ou N–H...O–N. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 9; la quatrième bien que longue peut encore correspondre à une liaison du type N–H...O–N. La distance $N_a(1)–O_b(3)$, par contre, ne correspond pas à une liaison hydrogène, l'atome $HN_a(1)$ étant utilisé pour

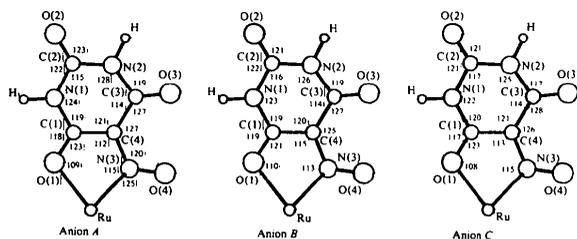


Fig. 3. Angles de valence (°) dans les anions violurates (les déviations standard sont de l'ordre de 1°).

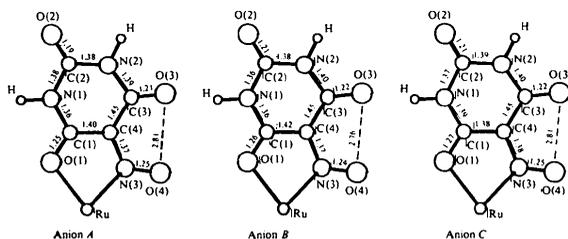
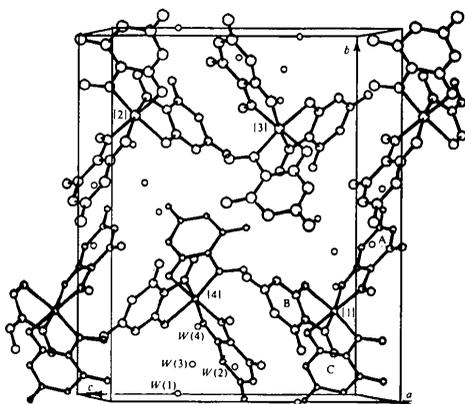


Fig. 4. Longueurs de liaison (Å) dans les anions violurates.

Fig. 5. Structure cristalline de $\text{H}_3\text{O}^+[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

former une liaison avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau $W(2)$, mais est en bon accord avec une interaction du type van der Waals. Enfin, les trois dernières ne semblent correspondre à aucune liaison.

Cet ensemble de liaison hydrogène aboutit donc à la création d'un réseau tridimensionnel d'anions $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{vi})_3]^-$. La faible intervention du cycle *A* dans ces liaisons intermoléculaires explique, vraisemblablement, ses déformations plus importantes.

Tableau 8. Distances intermoléculaires (Å) entre les atomes de la molécule de l'unité asymétrique [1] de la maille origine et ceux des molécules voisines

	Maille et unité asymétrique	
$N_c(1)-O_b(3)$	$\bar{1} 0 0 [1]$	2,915 (8)
$O_b(3)-N_c(1)$	$1 0 0 [1]$	
$N_c(2)-O_b(4)$	$0 0 0 [2]$	2,928 (8)
$O_b(4)-N_c(2)$	$0 0 0 [2]$	
$N_b(1)-O_c(2)$	$0 0 0 [3]$	2,883 (8)
$O_c(2)-N_b(1)$	$0 \bar{1} 0 [3]$	
$N_b(2)-O_a(1)$	$1 0 0 [4]$	3,109 (7)
$O_a(1)-N_b(2)$	$\bar{1} 0 \bar{1} [4]$	
$N_a(1)-O_b(3)$	$\bar{1} 0 \bar{1} [4]$	2,938 (7)
$O_b(3)-N_a(1)$	$1 0 0 [4]$	
$N_c(1)-O_b(2)$	$1 0 \bar{1} [4]$	3,105 (8)
$O_b(2)-N_c(1)$	$\bar{1} 0 \bar{1} [4]$	
$N_b(1)-O_a(4)$	$0 0 0 [4]$	3,092 (9)
$O_a(4)-N_b(1)$	$0 0 \bar{1} [4]$	
$N_b(2)-O_a(4)$	$0 0 0 [4]$	3,085 (9)
$O_a(4)-N_b(2)$	$0 0 \bar{1} [4]$	

Convention: [1] pour l'unité asymétrique x, y, z ; [2] pour $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; [3] pour $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; [4] pour $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Tableau 9. Caractéristiques des liaisons hydrogène intermoléculaires

	N—H	H...O	N—H—O
$N_c(1)-O_b(3)$	1,02 (6) Å	1,98 (7) Å	152,2 (2)°
$N_c(2)-O_c(4)$	1,07 (7)	1,92 (7)	156,2 (2)
$N_b(1)-O_c(2)$	0,96 (7)	2,07 (7)	142,2 (2)
$N_b(2)-O_a(1)$	1,03 (6)	2,08 (6)	175,7 (2)

Liaisons par l'intermédiaire des molécules d'eau

Le Tableau 10 répertorie toutes les distances inférieures à 3,2 Å de la sphère de coordination des atomes d'oxygène W . Bien que nous n'ayons pu préciser par affinement la position des atomes d'hydrogène, la comparaison des données de ce tableau et des coordonnées des maximums de densité électronique de la série-différence permet d'émettre un certain nombre d'hypothèses vraisemblables.

(1) Autour de l'atome $W(1)$, deux pics de coordonnées (0,594; -0,031; 0,766) et (0,625; 0,023; 0,684) pourraient correspondre à des atomes d'hydrogène [les distances $W(1)$ valent respectivement 1,01 et 0,94 Å, l'angle $\text{H}-W(1)-\text{H}$ valant 109,1°]. Le premier pourrait établir un pont hydrogène avec l'atome d'oxygène $O_b(4)$ [$O_b(4) \cdots \text{H} = 2,16$ Å; $W(1)-\text{H}-O_b(4) = 170,9^\circ$]; le second, situé à 2,38 Å de $O_a(3)$ et 2,46 Å de $W(2)$, est en contact de type van der Waals avec ces atomes. A proximité des autres distances courtes du Tableau 10, aucun pic n'est compatible avec la géométrie d'une molécule d'eau ou d'un ion H_3O^+ .

(2) Toutes les distances inférieures à 2,90 Å peuvent être expliquées par la présence de liaisons hydrogène dans le cas de l'atome $W(2)$: $W(2)-N_a(1)$ (2,784 Å) correspond à une liaison par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène de $N_a(1)$, la distance $\text{H} \cdots W(2)$ vaut 1,72 Å et l'angle $W(2)-\text{H}-N_a(1)$ proche de 180° (174,2°); sur la série-différence apparaissent autour de $W(2)$ deux pics de coordonnées (0,484; 0,094; 0,465) et (0,625; 0,129; 0,555) donnant des distances $W-\text{H}$ toutes deux égales à 1,00 Å, l'angle $\text{H}-W-\text{H}$ vaut alors 112,6°; le premier, proche de la droite $W(2)-O_a(3)$ [l'angle $W(2)-\text{H}-O_a(3)$ vaut 157,3°], correspond à une distance $\text{H} \cdots O_a(3)$ de 1,89 Å; il est

Tableau 10. Distances inférieures à 3,2 Å autour des atomes d'oxygène des molécules d'eau ou de l'ion H_2O^+

$W(1)-O_a(2)$	$0 \bar{1} 0 [3]$	2,969 (8)
$W(1)-O_a(3)$	$1 \bar{1} 0 [3]$	2,847 (10)
$W(1)-O_c(2)$	$0 0 1 [2]$	2,878 (10)
$W(1)-O_c(3)$	$1 0 1 [1]$	2,943 (8)
$W(1)-O_b(3)$	$1 0 1 [2]$	2,961 (9)
$W(1)-O_b(4)$	$1 0 1 [2]$	3,160 (9)
$W(1)-W(2)$	$0 0 0 [1]$	3,123 (11)
$W(2)-N_a(1)$	$1 0 0 [4]$	2,784 (10)
$W(2)-O_a(3)$	$0 0 0 [4]$	2,833 (8)
$W(2)-O_a(4)$	$0 0 0 [4]$	2,965 (9)
$W(2)-W(4)$	$0 0 0 [1]$	2,836 (13)
$W(2)-W(1)$	$0 0 0 [1]$	3,123 (11)
$W(3)-N_a(2)$	$1 \bar{1} 0 [3]$	2,804 (9)
$W(3)-O_c(3)$	$1 0 1 [1]$	2,681 (8)
$W(3)-O_c(4)$	$1 0 1 [1]$	2,894 (8)
$W(3)-O_b(1)$	$1 0 0 [4]$	2,882 (8)
$W(3)-W(4)$	$0 0 0 [1]$	2,958 (11)
$W(3)-O_a(1)$	$1 0 0 [4]$	3,147 (8)
$W(4)-W(2)$	$0 0 0 [1]$	2,836 (13)
$W(4)-W(3)$	$0 0 0 [1]$	2,958 (11)
$W(4)-O_a(1)$	$1 0 0 [4]$	3,174 (11)
$W(4)-O_a(4)$	$0 0 0 [4]$	3,102 (9)

cependant légèrement déplacé vers $O_a(4)$ [l'angle $W(2)-H-O_a(4)$ vaut $107,4^\circ$ et la distance $H \cdots O_a(4)$ $2,51 \text{ \AA}$], et il pourrait donc correspondre à un hydrogène bifide quoique beaucoup plus proche de la liaison $W(2)-O_a(3)$ qui est plus forte; le second pic est proche de la droite $W(2)-W(4)$ [angle $W(2)-H-W(4) = 145,5^\circ$, distance $H \cdots W(4) = 1,95 \text{ \AA}$] et peut donc expliquer un pont hydrogène $W(2)-W(4)$.

(3) L'environnement de l'atome $W(3)$ est encore plus explicite: $W(3)$ est relié à $N_a(2)$ par une liaison hydrogène par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène de la fonction imine [$W(3)-H-N_a(2) = 167,0^\circ$; $W(3) \cdots H = 1,78 \text{ \AA}$]; deux pics de coordonnées (0,937; 0,094; 0,797) et (1,016; 0,121; 0,715) sont proches de $W(3)$ et peuvent être dus à des atomes d'hydrogène, ils donnent des distances $W(3)-H$ égales respectivement à 1,06 et 0,89 \AA , l'angle $H-W(3)-H$ vaut $104,3^\circ$; le premier atome assurerait une liaison bifide entre $W(3)$ et $O_c(3)$ d'une part et $O_c(4)$ d'autre part [$H \cdots O_c(3) = 1,84 \text{ \AA}$; $W(3)-H-O_c(3) = 133,0^\circ$; $W(3)-H-O_c(4) = 134,5^\circ$]; le second assurerait une liaison hydrogène entre $W(3)$ et $O_b(1)$ [$O_b(1) \cdots H = 2,00 \text{ \AA}$; $W(3)-H-O_b(1) = 169,3 \text{ \AA}$].

(4) Etant donné les coefficients d'agitation thermique anisotropes très élevés de l'atome $W(4)$, il n'est pas surprenant que la localisation des atomes d'hydrogène soit délicate: un seul pic de coordonnées (0,742; 0,168; 0,664) est compatible avec une distance $W(4)-H$ raisonnable (0,92 \AA); il est proche de la droite $W(4)-W(3)$ [$W(4)-H-W(3) = 153,2^\circ$] et peut correspondre à un pont hydrogène [$W(3) \cdots H = 2,10 \text{ \AA}$].

Bien que nous n'ayons pu placer 'tous les atomes d'hydrogène' et *a fortiori* préciser la position de l'ion H_3O^+ , les différentes hypothèses montrent que le réseau tridimensionnel formé par les ponts hydrogène directs est renforcé par la présence de ponts par l'intermédiaire des molécules d'eau et aussi par un certain nombre de contacts de type van der Waals. Seule une étude par diffraction des neutrons permettrait de donner précisément la position de tous les atomes d'hydrogène.

Conclusion

L'étude structurale de l'acide tris(dihydrogénéoviolurato)ruthénique hydraté a donc permis de con-

firmer les résultats obtenus par les méthodes spectroscopiques: présence exclusive de l'isomère *cis* aussi bien à l'état solide qu'en solution, liaison violurate-métal par l'intermédiaire de l'azote de la fonction oxime et de l'oxygène de l'une des fonctions cétone en α . Les distances et les angles de liaison déterminés dans l'ion violurate coordonné sont en bon accord avec ceux trouvés dans d'autres complexes et sels de l'acide violurique. Des travaux similaires, en parallèle avec des études en solution, sont en cours, d'une part sur des complexes de l'ion diméthylviolurate et, d'autre part, sur des composés du type $Ru(H_2vi)_2(NO)X$ ($X = Cl, Br$ ou l'ion violurate monodenté).

Références

- ABRAHAM, F. & NOWOGROCKI, G. (1975). Programme non publié.
- ALCOCK, N. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 518-520.
- BRÉMARD, C., MÜLLER, M., NOWOGROCKI, G. & SUEUR, S. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* Sous presse.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- HAMELIN, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 228-235.
- HAMELIN, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 364-370.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
- NOWOGROCKI, G. (1976). Programme non publié.
- NOWOGROCKI, G. & TRIDOT, G. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 684-687.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A modification of *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1915-1919.
- SUEUR, S. (1977). Thèse, Univ. de Lille.
- SUEUR, S. & BRÉMARD, C. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 961-966.
- SUEUR, S., BRÉMARD, C. & NOWOGROCKI, G. (1975). *C. R. Acad. Sci.* **281**, 401-403.
- SUEUR, S., BRÉMARD, C. & NOWOGROCKI, G. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 2037-2042.
- TRÉHOUS, J. & NOWOGROCKI, G. (1972). Programme non publié.