

Table 5. *Rigid-body tensors T, L and S (ESA program, Trueblood & Gantzel, 1966)*

The tensors are referred to a Cartesian coordinate system defined by unit vectors \mathbf{a} , $\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}$, \mathbf{c}^* . The values have been multiplied by 10^4 for \mathbf{T} and \mathbf{L} and by 10^5 for \mathbf{S} ; e.s.d.'s are in parentheses.

| | | | |
|--------------------------------------|-----------|----------|------------|
| $\mathbf{T}(\text{\AA}^2)$ | 416 (34) | -26 (23) | -16 (28) |
| | | 483 (24) | -15 (23) |
| | | | 359 (30) |
| $\mathbf{L}(\text{rad}^2)$ | 27 (3) | 17 (2) | 7 (2) |
| | | 47 (6) | 5 (3) |
| | | | 13 (3) |
| $\mathbf{S}(\text{\AA} \text{ rad})$ | -122 (76) | 143 (49) | 102 (40) |
| | -271 (65) | 6 (110) | 262 (71) |
| | -139 (41) | 9 (56) | 116 (1057) |
| | | | |

Centro di Calcolo Elettronico dell'Università di Modena and the Centro di Calcolo Elettronico per l'Italia Nord-Orientale. The authors thank Professor A. Immirzi of the Istituto Chimica Macromolecole CNR (Milano) for recording the counter data.

References

- BONAMICO, M., DESSY, G., FARES, V. & SCARAMUZZA, L. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 876–878.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- CORRADI BONAMARTINI, A., MANGIA, A. & PELLIZZI, G. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 73–76.
- DEVORE, E. C. & HOLT, S. L. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2303–2310.
- DOMIANO, P. & TIRIPICCHIO, A. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 107–110.
- GILMORE, C. J. & WOODWARD, P. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3453–3458.
- HALL, D. D. & HORROCKS, W. D. JR (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1809–1810.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HOLT, E. M., HOLT, S. L. & WATSON, K. J. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2721–2724.
- IMMIRZI, A. (1967a). *Ric. Sci.* **37**, 846–854.
- IMMIRZI, A. (1967b). *Ric. Sci.* **37**, 743–749.
- IMMIRZI, A. (1976). *Acta Cryst.* **A33**, 216–218.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 213–216. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 249. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 247–248.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 8s. London: The Chemical Society.
- TRUEBLOOD, K. N. & GANTZEL, P. (1966). Department of Chemistry, Univ. of California, USA.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1482–1486

Structure Cristalline du Bis-thioacétate de Nickel γ Picoline (1 : 2) Forme α

PAR M. M. BOREL ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Laboratoire de Chimie Minérale B, et Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 24 octobre 1977, accepté le 14 décembre 1977)

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2(\gamma\text{-picoline})$ (α phase) is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with eight molecules in a unit cell of dimensions $a = 14.590$ (8), $b = 19.053$ (6), $c = 13.655$ (4) Å. The structure was solved by the direct method from 2578 intensities collected with an automatic diffractometer. The final R is 0.048. The coordination of the Ni^{2+} ion is six. The O and N atoms are *cis*. The S atoms are *trans*. The *cis* arrangement of the N atoms occurs in five nickel thioacetate solvates.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude structurale systématique des thioacétates de nickel solvatés par la pyridine et les picolines β et γ . Il concerne la forme α du bis-thioacétate de nickel γ picoline (1 : 2) $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Ni}(\gamma\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$

Partie expérimentale

Les paramètres de la forme α ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

| | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| $a = 14,590$ (8) Å | $d_m = 1,36$ (2) g cm ⁻³ |
| $b = 19,053$ (6) | $d_c = 1,38$ |
| $c = 13,655$ (4) | $Z = 8$ |
| $V = 3796$ Å ³ | Groupe spatial $P2_12_12_1$ |

Les cristaux sont allongés suivant l'axe c . Le pinacoïde {010} est prédominant. Il est accompagné du prisme {110} et des tétraèdres rhombiques {111} et $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. On observe parfois des facettes appartenant aux formes {201} et {001}.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) fourni

Tableau 2. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$)

| | x | y | z |
|-------|--------------|-------------|--------------|
| Ni(1) | -3060,7 (10) | 3258,4 (9) | 4741,6 (11) |
| Ni(2) | 4707,1 (10) | 3312,1 (8) | 139,2 (10) |
| S(1) | -3906,4 (26) | 4105,9 (19) | 3736,8 (29) |
| S(2) | -2670,6 (28) | 2626,2 (23) | 6230,7 (32) |
| S(3) | 4958,5 (24) | 2652,3 (19) | -1376,3 (25) |
| S(4) | 3895,1 (24) | 4158,9 (18) | 1184,3 (27) |
| O(1) | -4529 (5) | 3174 (4) | 4914 (6) |
| O(2) | -3036 (6) | 3919 (5) | 6066 (7) |
| O(3) | 4581 (6) | 3950 (4) | -1147 (6) |
| O(4) | 3225 (5) | 3167 (4) | 124 (6) |
| C(1) | -4750 (10) | 3675 (6) | 4375 (9) |
| C(2) | -5747 (9) | 3899 (9) | 4307 (12) |
| C(3) | -2848 (7) | 3480 (9) | 6605 (10) |
| C(4) | -2768 (9) | 3648 (10) | 7691 (10) |
| C(17) | 4712 (8) | 3480 (7) | -1751 (9) |
| C(18) | 4661 (10) | 3673 (8) | -2839 (9) |
| C(19) | 3050 (9) | 3658 (7) | 716 (10) |
| C(20) | 2014 (10) | 3809 (10) | 955 (13) |
| N(1) | -3012 (7) | 2419 (6) | 3793 (8) |
| C(5) | -3135 (8) | 1758 (7) | 4116 (10) |
| C(6) | -3066 (9) | 1170 (7) | 3540 (11) |
| C(7) | -2845 (8) | 1242 (7) | 2538 (11) |
| C(8) | -2730 (8) | 1923 (7) | 2192 (10) |
| C(9) | -2812 (9) | 2509 (8) | 2805 (10) |
| C(10) | -2783 (10) | 608 (7) | 1871 (11) |
| N(2) | -1747 (7) | 3575 (5) | 4378 (7) |
| C(11) | -1053 (9) | 3115 (7) | 4328 (9) |
| C(12) | -160 (8) | 3313 (7) | 4041 (9) |
| C(13) | 10 (9) | 4013 (7) | 3846 (9) |
| C(14) | -706 (9) | 4490 (7) | 3921 (10) |
| C(15) | -1569 (9) | 4249 (6) | 4195 (10) |
| C(16) | 969 (9) | 4268 (9) | 3552 (11) |
| N(3) | 4802 (7) | 2504 (5) | 1149 (6) |
| C(21) | 4830 (9) | 2628 (7) | 2126 (9) |
| C(22) | 4783 (9) | 2106 (7) | 2811 (10) |
| C(23) | 4706 (8) | 1400 (6) | 2528 (10) |
| C(24) | 4717 (9) | 1267 (6) | 1493 (10) |
| C(25) | 4759 (9) | 1830 (6) | 861 (9) |
| C(26) | 4594 (10) | 803 (8) | 3236 (11) |
| N(4) | 6046 (7) | 3635 (5) | 396 (7) |
| C(27) | 6764 (8) | 3196 (6) | 268 (10) |
| C(28) | 7658 (8) | 3373 (8) | 528 (10) |
| C(29) | 7813 (9) | 4057 (7) | 887 (9) |
| C(30) | 7100 (10) | 4495 (7) | 992 (12) |
| C(31) | 6199 (9) | 4261 (7) | 735 (12) |
| C(32) | 8803 (9) | 4300 (8) | 1147 (11) |

par un monochromateur à lame de graphite. Aucune variation significative des intensités des trois réflexions de référence n'a été observée aux cours des mesures qui ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à $\theta = 30^\circ$. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; nous n'avons pas fait de correction d'absorption ($\mu r = 0,3$). 2578 réflexions satisfaisant au test $I > 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

La structure a été résolue par les méthodes directes. La détermination des phases correspondant aux facteurs de structure normalisés les plus forts ($E > 1,35$) a été réalisée en utilisant le programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971).

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotropes ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec matrice complète ($R = 0,064$). Quatre itérations sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont conduit aux facteurs R suivants: $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,048$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,059$. Les facteurs de diffusion atomique pour Ni²⁺, S, O, N et C sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour le nickel et pour le soufre (Cromer, 1965). Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 2.*

Description de la structure et discussion

Une projection de la structure suivant [001] est donnée sur la Fig. 1. La maille contient deux unités mononucléaires cristallographiquement indépendantes. Les distances interatomiques et les angles sont rassemblés dans le Tableau 3. Les équations des plans moyens figurent dans le Tableau 4.

Rappelons que la picoline α ne donne pas, contrairement aux picolines β et γ , de solvate stable dans les conditions normales avec le thioacétate de nickel. En revanche, les picolines β et γ peuvent donner chacune

* 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 33296: 18 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.

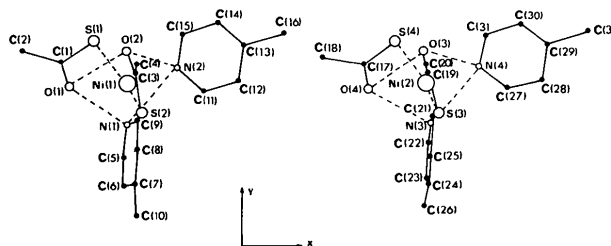


Fig. 1. Projection de la structure suivant [001].

deux formes cristallines différentes *a* et *b*, obtenues séparément suivant les conditions expérimentales. Nous n'avons obtenu qu'une seule forme avec la pyridine, soit au total cinq composés.

Tous ces composés sont mononucléaires, avec un environnement octaédrique déformé du nickel, la coordination six étant obtenue grâce aux deux ligands (pyridine ou picoline) unicoordinés par l'azote et aux deux ligands thioacétate dicoordinés par O et S.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Coordination du nickel

| | | | |
|------------|-----------|------------|-----------|
| Ni(1)—O(1) | 2,161 (8) | Ni(2)—O(3) | 2,144 (8) |
| Ni(1)—O(2) | 2,204 (8) | Ni(2)—O(4) | 2,180 (8) |
| Ni(1)—S(1) | 2,453 (4) | Ni(2)—S(3) | 2,449 (4) |
| Ni(1)—S(2) | 2,431 (4) | Ni(2)—S(4) | 2,458 (4) |
| Ni(1)—N(1) | 2,060 (9) | Ni(2)—N(3) | 2,072 (9) |
| Ni(1)—N(2) | 2,070 (9) | Ni(2)—N(4) | 2,077 (9) |

Groupements thioacétates

| | | | |
|-------------|----------|------------------|---------|
| C(1)—S(1) | 1,72 (1) | O(1)—C(1)—S(1) | 119 (1) |
| C(1)—O(1) | 1,25 (1) | O(1)—C(1)—C(2) | 120 (1) |
| C(1)—C(2) | 1,52 (2) | S(1)—C(1)—C(2) | 121 (1) |
| C(3)—S(2) | 1,72 (1) | O(2)—C(3)—S(2) | 122 (1) |
| C(3)—O(2) | 1,15 (1) | O(2)—C(3)—C(4) | 119 (1) |
| C(3)—C(4) | 1,52 (2) | S(2)—C(3)—C(4) | 118 (1) |
| C(17)—S(3) | 1,70 (1) | O(3)—C(17)—S(3) | 120 (1) |
| C(17)—O(3) | 1,23 (1) | O(3)—C(17)—C(18) | 118 (1) |
| C(17)—C(18) | 1,53 (2) | S(3)—C(17)—C(18) | 122 (1) |
| C(19)—S(4) | 1,68 (1) | O(4)—C(19)—S(4) | 121 (1) |
| C(19)—O(4) | 1,26 (1) | O(4)—C(19)—C(20) | 118 (1) |
| C(19)—C(20) | 1,57 (2) | S(4)—C(19)—C(20) | 121 (1) |

Molécules de γ picoline

| | | | |
|-------------|----------|-------------------|---------|
| N(1)—C(5) | 1,34 (1) | C(9)—N(1)—C(5) | 117 (1) |
| C(5)—C(6) | 1,39 (2) | N(1)—C(5)—C(6) | 124 (1) |
| C(6)—C(7) | 1,41 (2) | C(5)—C(6)—C(7) | 119 (1) |
| C(7)—C(8) | 1,39 (2) | C(6)—C(7)—C(8) | 117 (1) |
| C(9)—N(1) | 1,39 (1) | C(7)—C(8)—C(9) | 122 (1) |
| C(7)—C(10) | 1,52 (2) | C(8)—C(9)—N(1) | 120 (1) |
| N(2)—C(11) | 1,34 (1) | C(6)—C(7)—C(10) | 121 (1) |
| C(11)—C(12) | 1,35 (2) | C(8)—C(7)—C(10) | 122 (1) |
| C(12)—C(13) | 1,41 (2) | C(15)—N(2)—C(11) | 118 (1) |
| C(13)—C(14) | 1,38 (2) | C(12)—C(13)—C(14) | 119 (1) |
| C(14)—C(15) | 1,39 (2) | C(13)—C(14)—C(15) | 119 (1) |
| C(15)—N(2) | 1,33 (1) | C(12)—C(13)—C(15) | 123 (1) |
| C(13)—C(14) | 1,53 (2) | C(14)—C(15)—N(2) | 123 (1) |
| N(3)—C(21) | 1,36 (1) | C(12)—C(13)—C(16) | 121 (1) |
| C(21)—C(22) | 1,34 (2) | C(14)—C(13)—C(16) | 120 (1) |
| C(22)—C(23) | 1,37 (2) | C(21)—N(3)—C(25) | 117 (1) |
| C(23)—C(24) | 1,40 (2) | N(3)—C(21)—C(22) | 123 (1) |
| C(24)—C(25) | 1,38 (2) | C(21)—C(22)—C(23) | 121 (1) |
| C(25)—N(3) | 1,34 (1) | C(22)—C(23)—C(24) | 116 (1) |
| C(23)—C(26) | 1,50 (2) | C(23)—C(24)—C(25) | 119 (1) |
| N(4)—C(27) | 1,35 (1) | C(24)—C(25)—N(3) | 124 (1) |
| C(27)—C(28) | 1,39 (2) | C(22)—C(23)—C(26) | 124 (1) |
| C(28)—C(29) | 1,41 (2) | C(24)—C(23)—C(26) | 120 (1) |
| C(29)—C(30) | 1,34 (2) | C(27)—N(4)—C(31) | 119 (1) |
| C(30)—C(31) | 1,43 (2) | N(4)—C(27)—C(28) | 123 (1) |
| C(31)—N(4) | 1,30 (1) | C(27)—C(28)—C(29) | 118 (1) |
| C(29)—C(32) | 1,56 (2) | C(28)—C(29)—C(30) | 119 (1) |
| | | C(29)—C(30)—C(31) | 119 (1) |
| | | C(28)—C(29)—C(32) | 120 (1) |
| | | C(30)—C(29)—C(32) | 121 (1) |

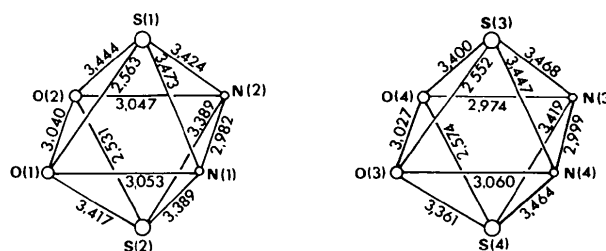
Tableau 4. Equations des plans moyens calculés par la méthode des moindres carrés dans un système orthonormé défini par $\mathbf{X} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{Y} \parallel \mathbf{b}$ et $\mathbf{Z} \parallel \mathbf{c}$

Ions thioacétates

| | |
|----------------------------------|--|
| Plan 1: S(1), O(1), C(1), C(2) | $0,1296X + 0,6273Y + 0,7680Z - 8,0880 = 0$ |
| Plan 2: S(2), O(2), C(3), C(4) | $0,9722X + 0,1978Y - 0,1250Z + 3,8617 = 0$ |
| Plan 3: S(3), O(3), C(17), C(18) | $0,9759X + 0,2181Y - 0,0008Z - 8,1637 = 0$ |
| Plan 4: S(4), O(4), C(19), C(20) | $0,0653X - 0,6257Y + 0,7773Z + 3,3291 = 0$ |

Molécules de γ picoline

| | |
|--|---|
| Plan 5: N(1), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) | $0,9758X - 0,0618Y + 0,2099Z + 3,4867 = 0$ |
| Plan 6: N(2), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16) | $0,2257X + 0,1547Y + 0,9618Z - 6,2392 = 0$ |
| Plan 7: N(3), C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26) | $0,9967X - 0,0797Y + 0,0138Z - 6,6583 = 0$ |
| Plan 8: N(4), C(27), C(28), C(29), C(30), C(31), C(32) | $-0,1347X - 0,3373Y + 0,9317Z + 3,0219 = 0$ |



| | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| S(1)—Ni(1)—S(2) | 155,8(1) | S(3)—Ni(2)—S(4) | 154,1(1) |
| S(1)—Ni(1)—O(2) | 95,2(2) | S(3)—Ni(2)—O(4) | 94,3(2) |
| S(1)—Ni(1)—O(1) | 67,1(2) | S(3)—Ni(2)—O(3) | 67,1(2) |
| S(1)—Ni(1)—N(1) | 100,2(3) | S(3)—Ni(2)—N(4) | 98,9(3) |
| S(1)—Ni(1)—N(2) | 98,0(3) | S(3)—Ni(2)—N(3) | 99,8(3) |
| S(2)—Ni(1)—O(2) | 66,0(2) | S(4)—Ni(2)—O(4) | 67,1(2) |
| S(2)—Ni(1)—O(1) | 96,0(2) | S(4)—Ni(2)—O(3) | 93,6(2) |
| S(2)—Ni(1)—N(1) | 97,6(3) | S(4)—Ni(2)—N(4) | 99,2(3) |
| S(2)—Ni(1)—N(2) | 97,4(3) | S(4)—Ni(2)—N(3) | 97,7(3) |
| O(1)—Ni(1)—O(2) | 88,3(3) | O(3)—Ni(2)—O(4) | 88,8(3) |
| O(1)—Ni(1)—N(1) | 92,6(3) | O(3)—Ni(2)—N(4) | 92,9(3) |
| O(1)—Ni(1)—N(2) | 165,0(3) | O(3)—Ni(2)—N(3) | 166,5(3) |
| O(2)—Ni(1)—N(1) | 163,6(3) | O(4)—Ni(2)—N(4) | 166,3(3) |
| O(2)—Ni(1)—N(2) | 90,9(3) | O(4)—Ni(2)—N(3) | 88,7(3) |
| N(1)—Ni(1)—N(2) | 92,5(4) | N(3)—Ni(2)—N(4) | 92,6(4) |

Fig. 2. Octaédres de coordination autour du nickel dans $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2(\gamma \text{ picoline})$, forme *a*.

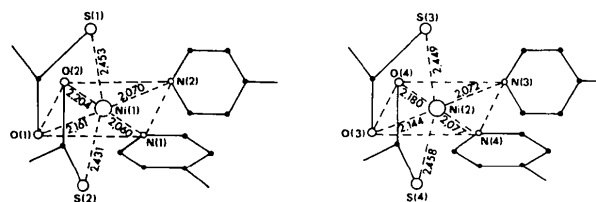


Fig. 3. Disposition relative des ions thioacétates et des molécules de γ picoline autour du nickel.

Dans la limite des erreurs expérimentales, on peut considérer que dans tous ces composés, les groupes thioacétate et les molécules d'hétérocycles azotés sont plans.

Par ailleurs, le Tableau 5 montre que les distances interatomiques dans ces divers composés sont voisines. Les caractéristiques moyennes de l'ion thioacétate sont: $\langle C(1)-S \rangle = 1,705$, $\langle C(1)-O \rangle = 1,24$ et $\langle C(1)-C(2) \rangle = 1,52$ Å, $\langle O-C(1)-S \rangle = 119,7$, $\langle O-C(1)-C(2) \rangle = 119,1$ et $\langle S-C(1)-C(2) \rangle = 121^\circ$.

Les caractéristiques moyennes pour l'entourage du nickel sont: $\langle Ni-S \rangle = 2,45$, $\langle Ni-O \rangle = 2,14$ et $\langle Ni-N \rangle = 2,06$ Å.

L'intérêt des structures de ces composés réside dans la disposition des atomes de fixation des ligands O, S et N sur l'octaèdre de coordination autour du nickel. Cinq arrangements sont *a priori* géométriquement possibles (compte tenu des contraintes dues aux ligands bicoordinants):

| | | |
|--------------|--------------|--------------|
| N | S | O |
| <i>trans</i> | <i>trans</i> | <i>trans</i> |
| <i>trans</i> | <i>cis</i> | <i>cis</i> |
| <i>cis</i> | <i>cis</i> | <i>trans</i> |
| <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
| <i>cis</i> | <i>cis</i> | <i>cis</i> |

En fait, les deux derniers arrangements ont seuls été observés, le dernier (*cis cis cis*) avec la forme *b* du solvate β picoliné, l'arrangement *cis* (N) *trans* (S) *cis* (O) avec les quatre autres formes.

Les Figs. 2 et 3 schématisent à titre d'exemple l'environnement du nickel pour la forme *a* du composé solvate par la γ picoline.

Ainsi, les deux atomes d'azote se trouvent donc toujours en position *cis* l'un par rapport à l'autre, alors que de nombreux complexes octaédriques du nickel obtenus à partir de complexes carrés ont les deux hétérocycles azotés en *trans*.

Tableau 5. Ions thioacétates et environnement du nickel

| | Ni(CH ₃ COS) ₂ · 2(pyridine) ¹ | Ni(CH ₃ COS) ₂ ·2(β picoline) forme <i>a</i> ² | Ni(CH ₃ COS) ₂ ·2(β picoline) forme <i>b</i> ³ | Ni(CH ₃ COS) ₂ ·2(γ picoline) forme <i>a</i> ⁴ | Ni(CH ₃ COS) ₂ ·2(γ picoline) forme <i>b</i> ⁵ |
|---|--|---|---|--|--|
| C(1)-S $\langle 1,705 \rangle$ | 1,704 (9) Å 1,699 (9) | 1,699 (1) Å 1,707 (1) | 1,713 (5) Å 1,705 (5) | 1,72 (1) Å 1,72 (1) 1,70 (1) 1,68 (1) | 1,71 (1) Å |
| C(1)-O $\langle 1,24 \rangle$ | 1,24 (1) 1,23 (1) | 1,248 (3) 1,247 (3) | 1,245 (8) 1,249 (8) | 1,25 (1) 1,15 (1) 1,23 (1) 1,26 (1) | 1,26 (1) |
| C(1)-C(2) $\langle 1,52 \rangle$ | 1,53 (1) 1,53 (1) | 1,509 (4) 1,490 (4) | 1,509 (11) 1,527 (11) | 1,52 (2) 1,52 (2) 1,53 (2) 1,57 (2) | 1,51 (2) |
| O(1)-C(1)-S(1) $\langle 119,7 \rangle$ | 120,1 (7)° 120,0 (7) | 119,4 (2)° 118,9 (2) | 118,8 (4)° 119,2 (4) | 119 (1)° 122 (1) 120 (1) 121 (1) | 118,2 (9)° |
| O(1)-C(1)-C(2) $\langle 119,1 \rangle$ | 119,8 (8) 118,2 (8) | 119,4 (2) 120,3 (2) | 118,8 (5) 118,8 (5) | 120 (1) 119 (1) 118 (1) 118 (1) | 120,4 (10) |
| S(1)-C(1)-C(2) $\langle 121 \rangle$ | 120,1 (7) 121,7 (6) | 121,2 (2) 120,8 (2) | 122,4 (5) 122,0 (5) | 121 (1) 118 (1) 122 (1) 121 (1) | 121,4 (10) |
| Ni-S $\langle 2,45 \rangle$ | 2,454 (2) Å 2,442 (2) | 2,4457 (8) Å 2,4527 (7) | 2,435 (2) Å 2,476 (2) | 2,453 (4) Å 2,431 (4) 2,449 (4) 2,458 (4) | 2,446 (3) Å |
| Ni-O $\langle 2,14 \rangle$ | 2,140 (6) 2,128 (6) | 2,127 (2) 2,113 (2) | 2,127 (5) 2,097 (5) | 2,161 (8) 2,204 (8) 2,144 (8) 2,180 (8) | 2,149 (8) |
| Ni-N $\langle 2,06 \rangle$ | 2,080 (6) 2,069 (6) | 2,056 (2) 2,065 (2) | 2,045 (4) 2,068 (4) | 2,060 (9) 2,070 (9) 2,072 (9) 2,077 (9) | 2,053 (8) |

Références: (1) Borel, Geffrouais & Ledésert (1976). (2) Borel & Ledésert (1977). (3) Borel, Geffrouais & Ledésert (1977b). (4) Cette étude. (5) Borel, Geffrouais & Ledésert (1977a).

De fait, il est possible que la disposition *cis* soit liée à la structure du composé que nous avons utilisé pour la préparation des thioacétates pyridiné ou picolinés.

Le composé, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a vraisemblablement, eu égard à ses propriétés magnétiques, la même structure que le thiobenzoate de nickel $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COS})_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Melson, Greene & Bryan, 1970), soit un assemblage binucléaire où les deux atomes de nickel sont pontés par les ligands thioacétate bicoordinants. Chaque 'molécule' $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COS})_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ peut donc fixer une molécule d'ammine sur le site libre d'un nickel ou par substitution de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Mais la deuxième molécule ne peut, en raison de la structure cage, que se fixer en *cis* de la première par rupture d'une liaison Ni—O ou Ni—S, et non de façon symétrique en *trans*. Il est intéressant de noter que ce résultat, que l'on peut rapprocher des classiques effets de guidage (template effect), a été observé également par Bonamico, Dessy, Fares, Flamini & Scaramuzza (1976) pour $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ préparé à partir du composé de structure binucléaire $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CS}_2)_4\text{Ni}_2$ (Bonamico, Dessy & Fares, 1969).

En ce qui concerne enfin la disposition des atomes de soufre sur l'octaèdre de coordination, on peut remarquer que les deux formes *a* et *b* du thioacétate de nickel 2(β picoline), ne diffèrent que par la disposition *cis* ou *trans* des deux atomes de soufre, ce qui laisse penser que le changement structural correspondant correspond à une faible variation d'énergie. Toutefois, quatre thioacétates de nickel solvatés sur cinq ayant les deux atomes de S en *trans*, il est possible que cette disposi-

tion soit légèrement favorisée par un recouvrement compétitif d'une orbitale *d* du nickel par deux orbitales *d* des atomes de soufre. On peut noter dans ce sens que les distances Ni—S dans le thioacétate de nickel 2(β picoline) forme *b*, où les deux S sont en position *cis*, sont légèrement différentes l'une de l'autre (2,476 et 2,435 Å) contrairement aux autres composés. Il n'est toutefois pas exclu, bien entendu, qu'en plus des facteurs suggérés ci-dessus, des facteurs d'empilement cristallin ne jouent également un rôle pour l'obtention de ces différentes formes.

Références

- BONAMICO, M., DESSY, G. & FARES, V. (1969). *Chem. Commun.* pp. 1106–1107.
 BONAMICO, M., DESSY, G., FARES, Y., FLAMINI, A. & SCARAMUZZA, L. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1743–1746.
 BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2385–2387.
 BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 571–574.
 BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 568–571.
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2993–2996.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 MELSON, G. A., GREENE, P. T. & BRYAN, R. F. (1970). *Inorg. Chem.* 9, 1116–1123.

Acta Cryst. (1978). B34, 1486–1490

The Crystal Structure of [1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)-3,3,4,4-tetrafluorocyclobut-1-ene-*P,P'*]tricarboxyliron

BY F. W. B. EINSTEIN* AND CHUNG-HSI HUANG

Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, British Columbia V5A 1S6, Canada

(Received 19 September 1977; accepted 10 December 1977)

$\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}=\text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]\text{CF}_2\text{CF}_2\}\text{Fe}(\text{CO})_3$, $M_r = 658.48$, space group *Pc*, $a = 9.473$ (4), $b = 11.026$ (4), $c = 15.561$ (9) Å, $\beta = 97.50$ (3)°, $V = 1611.4$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.357$, $D_o = 1.34$ g cm⁻³, $R = 0.043$ for 1240 counter reflections. The Fe atom is five-coordinate with approximately trigonal-bipyramidal geometry. The Fe—P lengths are 2.281 (3) and 2.300 (3) Å (corrected for thermal motion). The molecule has approximate non-crystallographic mirror symmetry.

Experimental

The chunky crystals were ruby red. Weissenberg (*0kl*)

and precession (*h0l*, *hk0*) photographs taken with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) showed the crystal to be monoclinic, and systematically absent reflections *h0l* for $l = 2n + 1$ indicated the space group to be *P2/c* or *Pc*.

* Author to whom correspondence should be addressed.