

Structure du Dichloro(terpyridyl-2:2', 6':2'')zinc(II), Forme I, $[\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)\text{Cl}_2]$

PAR MARCUS VLASSE

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

THÉOPHILO ROJO

Departamento de Química Inorganica, Universidad del Pais Vasco, Bilbao, L'Espagne

ET DANIEL BELTRAN-PORTER

Departamento de Química Inorganica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Valencia, C. Dr Moliner s/n, Burjasot (Valencia), L'Espagne

(Reçu le 19 avril 1982, accepté le 25 novembre 1982)

Abstract. $M_r = 369.6$, monoclinic, $C2/c$, $a = 17.07$ (1), $b = 9.106$ (8), $c = 11.41$ (1) Å, $\beta = 125.57$ (9)°, $Z = 4$, $V = 1442.6$ Å³, $D_m = 1.72$ (1), $D_x = 1.70$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.70929$ Å, $F(000) = 744$. Least-squares anisotropic refinement led to $R = 3.2\%$ for 1434 reflections. The crystal lattice consists of discrete monomeric molecules in which the Zn atoms are pentacoordinated. The configuration is close to a trigonal bipyramid. A comparison is made with a number of other pentacoordinated compounds.

Introduction. L'étude d'un certain nombre de composés pentacoordonnés du type métal(ligand unidenté)₂-(ligand tridenté), $[M(E)(D)(ABC)]$, a permis de constater que le polyèdre de coordination du métal était irrégulier et ne correspondait pas à une pyramide à base carrée régulière ou à une bipyramide trigonale idéale. Dans ces composés, comme le métal forme des liaisons fortement covalentes avec les ligands, il donne naissance à des entités moléculaires discrètes.

Récemment, plusieurs études ont été effectuées sur des composés pentacoordonnés de métaux de la première série de transition (Muetterties & Schunn, 1966; Wood, 1972). Nous avons porté notre attention sur les composés pentacoordonnés du terpyridyle de formule générale $M(\text{tpy})X_2$ où $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ (Harris, Lockyer & Stephenson, 1966). Les chlorures $M(\text{tpy})\text{Cl}_2$ cristallisent sous trois formes allotropiques appelées I, II et III.

Seule la structure du $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ (forme II) avait été déterminée par Corbridge & Cox (1956) et corroborée plus tard par Einstein & Penfold (1966). L'atome de zinc est entouré par deux atomes de chlore et trois atomes d'azote. Les cinq ligandes forment une bipyramide trigonale distordue dans laquelle deux chlores et l'azote central du terpyridyle occupent le plan équatorial.

Lors de l'étude du composé $\text{Co}(\text{paphy})\text{Cl}_2$ [paphy = pyridinecaraldéhyde-2 (pyridyl-2)hydrazone], Gerloch (1966) a trouvé l'atome de cobalt pentacoordonné avec une configuration pyramidale carrée.

Une analyse structurale plus récente du composé $\text{Co}(\text{tpy})\text{Cl}_2$, isomorphe de $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ (forme II), a révélé que la coordinence de l'atome de cobalt était du type bipyramide trigonale distordue, intermédiaire entre celle de Zn^{II} dans $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ et celle de Co^{II} dans $\text{Co}(\text{paphy})\text{Cl}_2$ (Goldschmied & Stephenson, 1970).

Récemment, l'étude de $\text{Co}(\text{tpy})(\text{NCO})_2$ a montré que la structure de ce composé différait de celle de $\text{Co}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ (forme II). Elle pouvait être rattachée à celle des chlorures de forme I par analogie de la maille élémentaire (Kepert, Kucharski & White, 1980). Jusqu'à présent, aucune information structurale n'existait pour ces chlorures de forme I.

Nous avons récemment décrit la détermination de la structure de $\text{Cu}(\text{tpy})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui appartient aux chlorures de forme III (Rojo, Vlasse & Beltran-Porter, 1983). L'atome Cu^{II} y adopte une stéréochimie pyramidale carrée déformée, la molécule d'eau jouait un rôle important dans la stabilisation du réseau. Nous avons observé par ailleurs que la liaison apicale $M-\text{Cl}$ était plus longue que la liaison équatoriale et que l'atome de cuivre était déplacé du plan de base $[\text{N}(1)\text{N}(2)\text{N}(3)\text{Cl}]$ de 0,40 Å. Ce phénomène est typique d'une configuration pyramidale carrée.

En général, la différence d'énergie entre les deux configurations, bipyramide trigonale (b.p.t.) et pyramide à base carrée (p.b.c.), est petite et leur géométrie est peu différente. En particulier, quand les ligandes ne sont pas de même nature et adoptent des topologies intermédiaires, il s'avère difficile de préciser si la stéréochimie de ce type de composés est b.p.t. ou p.b.c.

Les théories de Rossi & Hoffmann (1975), ainsi que celles de Kepert (1980), ont établi des critères

stéréochimiques concernant les angles et longueurs de liaisons par rapport aux modèles polyédriques idéalisés, D_{3h} (b.p.t.) et C_{4v} (p.b.c.). Mais le fait que nous ayons observé particulièrement dans le cas du ligand terpyridyle, des polyèdres déformés de symétrie C_{2v} , nous amène à penser qu'une classification topologique empirique serait plus utile dans la définition de la stéréochimie de composés de type $M(\text{tpy})XY$ pentacoordonnés. Dans cette classification, on peut comparer les angles $L-M-L$ ($M = \text{métal}$, $L = \text{ligande}$) observés dans le polyèdre avec les modèles idéaux b.p.t., p.b.c. et p.i.d. (p.i.d. = pyramide idéale déformée, p.i.d. = $\frac{2}{3}$ p.b.c. + $\frac{1}{3}$ b.p.t.). Le modèle p.i.d. semble correspondre à la configuration la plus stable.

C'est afin d'améliorer notre compréhension du rôle que joue le métal de transition dans l'adoption des diverses configurations et d'expliquer les propriétés physiques originales de ces composés que nous avons déterminé la structure cristalline de la phase $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ (forme I).

Partie expérimentale. Le composé $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ a été obtenu en chauffant une solution aqueuse contenant un mélange du chlorure de zinc et de la terpyridine. Les deux formes (I et II) précipitent et sont interconvertibles par cristallisation. La forme I peut être obtenue par recristallisation lente à partir d'une solution saturée aqueuse chaude. La forme II est obtenue par une recristallisation rapide en ajoutant une solution aqueuse tiède du composé à un mélange acétone- CO_2 solide.

Une étude préliminaire menée sur monocristal indique une symétrie monoclinique. Les conditions d'existence déterminées à partir des diagrammes de Weissenberg et de Buerger sont: $hkl: h + k = 2n$ et $h0l: l = 2n$. Ces conditions sont compatibles avec le groupe spatial $C2/c$ ou Cc . Les paramètres ont été calculés à partir de trente réflexions affinées au diffractomètre. Un cristal en forme de bloc irrégulier et de dimensions maximales $0,22 \times 0,21 \times 0,19$ mm a été retenu pour l'enregistrement des données de diffraction X à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3 utilisant la radiation monochromatique $\text{Mo K}\alpha$ jusqu'à $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ (balayage $\theta/2\theta$); au total 1434 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$ ont été mesurées; ces enregistrements corrigés des facteurs de Lorentz-polarisation. La forme très particulière du cristal rendait pratiquement impossible la correction d'absorption ($\mu_{\text{max}} \approx 0,23$).

Les positions du zinc et du chlore ont été déterminées à partir d'un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson; une synthèse de Fourier effectuée à partir de deux atomes a permis de placer les atomes de carbone et d'azote. Après quelques cycles d'affinement isotrope et une nouvelle synthèse de Fourier nous avons pu déterminer les positions des atomes d'hydrogène. Un affinement ultérieur des positions atomiques utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds (hydrogène exclu donc) a conduit à une

valeur finale de R égale à 0,032.* Le groupe spatial utilisé $C2/c$ a été finalement confirmé par l'analyse.

L'affinement a été effectué grâce à un algorithme des moindres carrés à matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962); les facteurs de diffusion atomiques pour Zn^{2+} , Cl^- , C, N et H sont ceux de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969); nous avons minimisé la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec une pondération w égale à 1 pour toutes les réflexions.

Discussion. Les valeurs finales des coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique sont données au Tableau 1. Le Tableau 2 contient les distances et angles interatomiques.

La structure consiste en molécules discrètes $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Cl}_2$ dans lesquels l'atome de zinc est pentacoordonné avec trois atomes d'azote du ligand terpyridyle et deux atomes de chlore (Fig. 1). Les molécules se trouvent sur un axe binaire [passant par $\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{Zn}$] qui fait correspondre les deux cycles extrêmes; elles forment ainsi des couches quasi-parallèles au plan (101). Chaque couche comporte des molécules homologues qui se déduisent les uns des autres grâce à un centre de symétrie. Aucune interaction directe ne semble exister entre les différentes molécules du réseau cristallin, si ce n'est celles des liaisons hydrogène.

L'environnement pentacoordonné du zinc peut être représenté par une bipyramide trigonale (Fig. 2). Cette interprétation est corroborée par un certain nombre de caractères géométriques qui découlent de cette étude. (1) Les deux liaisons $\text{Zn}-\text{N}(2)$ sont de longueur

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38268: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (écarts types entre parenthèses)

	x	y	z	B_{eq} ou $B(\text{Å}^2)^\dagger$
Zn	0	0,24807 (7)	$\frac{1}{2}$	1,68 (2)
Cl	0,11224	0,37838 (11)	0,44887 (10)	2,56 (3)
N(1)	0	0,0161 (4)	$\frac{1}{2}$	1,59 (10)
N(2)	0,0901 (2)	0,1838 (3)	0,1788 (3)	1,90 (8)
C(1)	0,4512 (2)	0,4436 (4)	0,2909 (4)	1,71 (8)
C(2)	0,4512 (3)	0,2916 (4)	0,2950 (4)	2,06 (10)
C(3)	$\frac{1}{2}$	0,2152 (6)	$\frac{1}{2}$	2,25 (14)
C(4)	0,1005 (3)	0,0394 (4)	0,1693 (4)	1,78 (12)
C(5)	0,1341 (3)	0,2787 (4)	0,1451 (4)	2,42 (12)
C(6)	0,3439 (3)	0,4847 (5)	0,3739 (4)	2,29 (10)
C(7)	0,1925 (3)	0,2313 (5)	0,1034 (4)	2,73 (12)
C(8)	0,2035 (3)	0,0837 (5)	0,0946 (5)	2,80 (12)
H(2)	0,417 (3)	0,241 (6)	0,327 (5)	2,2 (0,7)
H(3)	$\frac{1}{2}$	0,119 (9)	$\frac{1}{2}$	3,61 (1,2)
H(5)	0,132 (3)	0,383 (6)	0,165 (5)	2,7 (0,9)
H(6)	0,342 (4)	0,386 (6)	0,390 (5)	3,9 (1,4)
H(7)	0,235 (4)	0,311 (6)	0,096 (5)	3,6 (1,2)
H(8)	0,246 (4)	0,049 (6)	0,069 (6)	4,2 (1,5)

† Pour atomes autres que ceux d'hydrogène: $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons

Le symbole (') indique un atome qui dérive de son homologue par l'opération d'un axe binaire.

2 × Zn—Cl	2,274 (1)	C(3)—H(3)	0,88 (3)
Zn—N(1)	2,112 (1)	C(4)—C(6)	1,391 (7)
2 × Zn—N(2)	2,196 (3)	C(5)—C(7)	1,399 (7)
2 × N(1)—C(1)	1,342 (4)	C(5)—H(5)	0,98 (5)
N(2)—C(4)	1,340 (5)	C(6)—C(8)	1,391 (7)
N(2)—C(5)	1,340 (5)	C(6)—H(6)	0,92 (6)
C(1)—C(2)	1,385 (6)	C(7)—C(8)	1,369 (7)
C(1)—C(4)	1,487 (6)	C(7)—H(7)	1,06 (6)
C(2)—C(3)	1,393 (5)	C(8)—H(8)	0,98 (7)
C(2)—H(2)	0,97 (5)		
Cl—Zn—Cl	117,08 (4)	C(4)—C(1)—C(2)	124,35 (32)
Cl—Zn—N(2)	98,24 (10)	N(1)—C(1)—C(2)	121,05 (30)
Cl—Zn—N(2')	97,75 (10)	C(1)—C(2)—C(3)	118,37 (26)
Cl—Zn—N(1)	121,46 (5)	C(2)—C(3)—C(2')	120,05 (34)
N(1)—Zn—N(2)	74,54 (9)	C(1)—C(4)—N(2)	114,89 (28)
N(2)—Zn—N(2')	149,09 (13)	C(1)—C(4)—C(6)	123,12 (34)
Zn—N(1)—C(1)	119,48 (22)	N(2)—C(4)—C(6)	121,99 (34)
Zn—N(2)—C(4)	116,48 (27)	C(4)—C(6)—C(8)	118,60 (37)
Zn—N(2)—C(5)	124,37 (28)	C(6)—C(8)—C(7)	119,48 (37)
C(1)—N(1)—C(1)'	121,04 (25)	C(8)—C(7)—C(5)	118,88 (34)
C(4)—N(2)—C(5)	119,15 (32)	C(7)—C(5)—N(2)	121,86 (34)
N(1)—C(1)—C(4)	114,60 (28)	N(2)—N(1)—N(2')	83,02 (12)

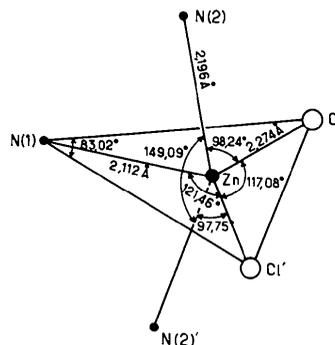


Fig. 2. Polyèdre de coordination de l'atome de zinc.

Dans le Tableau 3 est représenté l'ensemble des angles d'un polyèdre $NNNMXY$ pour neuf composés et pour trois modèles idéaux. Ces trois modèles sont: la bipyramide trigonale, la pyramide à base carrée et la pyramide idéale déformée. Ce dernier polyèdre est, comme on l'a dit ci-dessus, un mélange idéal des modèles b.p.t. et p.b.c. ($\frac{1}{3}$ b.p.t. + $\frac{2}{3}$ p.b.c.). Les déviations angulaires à partir du modèle idéal ($\sum \Delta\alpha$) et le pourcentage de caractère p.i.d. ($|1 - \frac{1}{120} \sum \Delta\alpha|$) entre les structures réelles et les modèles idéaux par rapport à la déviation maximale $\sum \Delta\alpha = 120$ montrent clairement la nature bipyramide du composé $Zn(tpy)Cl_2$ (I) [composé (2), Tableau 3]. Par contre, $Cu(tpy)Cl_2 \cdot H_2O$ [composé (8), Tableau 3] possède une configuration du type p.i.d.

La comparaison des composés pentacoordinés du zinc avec ceux du cobalt(II) ou du cuivre(II) (Tableau 3) montre que le zinc adopte une configuration qui ressemble davantage à une bipyramide trigonale, le cobalt prend une configuration intermédiaire, tandis que la stéréochimie du cuivre est incontestablement du type p.i.d. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le Cu^{II} est un ion du type Jahn-Teller et pourrait favoriser ainsi un environnement comportant quatre liaisons fortes dans un plan équatorial et une liaison apicale plus longue caractéristique d'une distorsion de Jahn-Teller pour un environnement octaédrique. La structure de la forme I possède de grandes similitudes avec celle de la forme II de $Zn(tpy)Cl_2$, non seulement en ce qui concerne les distances et les angles métal-ligande, mais également pour ce qui est de la configuration du métal. Les distances Zn—Cl sont peu différentes dans les deux phases et les trois distances Zn—N (deux longues et une courte) dans la forme I sont très voisines des distances correspondantes de la forme II. La comparaison des angles $L-M-L$ du polyèdre de coordination pour $Zn(tpy)Cl_2$ (I) et $Zn(tpy)Cl_2$ (II) [composés (2) et (4), Tableau 3] montre que la différence essentielle provient des angles $C(11)-M-N(2)$ et $C(12)-M-N(2)$. Ce sont ces deux angles qui par ailleurs déterminent la stéréochimie du métal (121 et 121° pour la forme I, 145 et 105° pour la forme II). Les valeurs idéales pour ces angles sont: 120 et 120° pour b.p.t., 180 et 90° pour

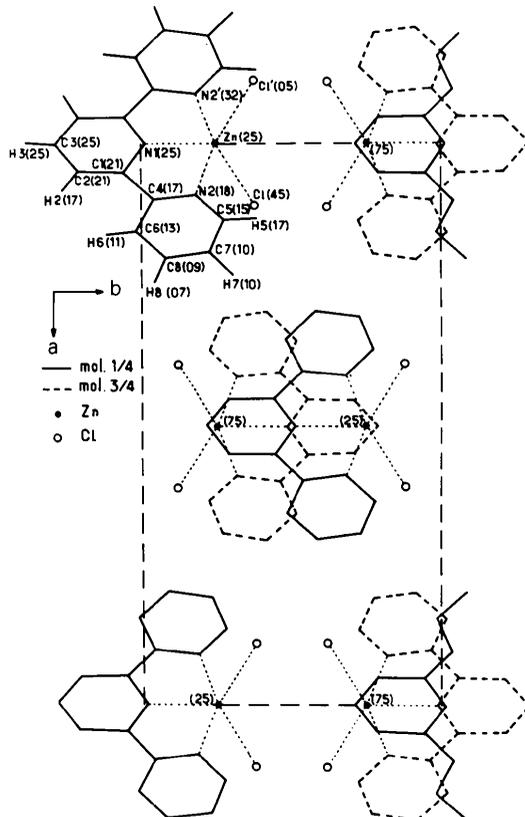


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

identique et l'axe $N(2)-N(2')$ est perpendiculaire au plan $N(1)-Cl-Cl'$. (2) L'atome de zinc se trouve exactement dans le plan équatorial formé par les atomes $N(1)$, Cl et Cl' (par raison de symétrie). (3) Bien que ce polyèdre soit déformé par rapport à une bipyramide trigonale idéale, il ressemble plus à celle-ci qu'à une pyramide à base carrée (Tableau 3).

Tableau 3. Comparaison de quelques polyèdres, NNNMXY, avec les trois modèles idéalisés

Angles (°)	Composé									p.b.c	p.i.d.	b.p.t.
	(1)*	(2)	(3)*	(4)	(5)	(6)	(7)*	(8)	(9)			
Cl(1)MN(2)	115,5	121,5	125	143	150	157	160	162	178	180	160	120
N(1)MN(3)	132,9	149,1	152	145	147	146	157	157	162	180	160	180
Cl(2)MN(1)	97,6	98,2	98	102	102	99	96	96	91,5	90	100	90
Cl(2)MN(3)	99,2	97,8	98	93	96	100	93	95	97,6	90	100	90
Cl(2)MN(2)	112,1	121,5	125	105	99	94	101	97	93,8	90	100	120
Cl(2)MCl(1)	132	117,1	111	112	111	110	99	101	90,1	90	100	120
N(1)MN(2)	66,2	75,5	76	74	74	74	78	80	79,1	90	90	90
N(2)MN(3)	66,7	74,5	76	73	76	75	80	80	82,3	90	88	90
N(1)MCl(1)	100,3	98,2	98	97	97	100	98	98	100,0	90	88	90
N(3)MCl(1)	99,9	97,8	98	101	102	102	100	99	97,3	90	88	90
$\sum \Delta\alpha$ (p.b.c.)	128,4	117,1	111	74	60	47	40	36	5,9			
$\sum \Delta\alpha$ (p.i.d.)	88,6	80,1	71	34	22	19	2	6	34,1			
$\sum \Delta\alpha$ (b.p.t.)	14,6	5,9	19	46	60	73	80	84	114,1			
% p.i.d.	26	33	41	72	82	84	99,8	99,5	72			

Composés: (1) Cd(tpy)[Mn(CO)₅]; (2) Zn(tpy)Cl₂ (I); (3) Co(tpy)(CNO)₂; (4) Zn(tpy)Cl₂ (II); (5) Co(tpy)Cl₂; (6) Co(paphy)Cl₂; (7) [Cu(tpy)CN]NO₃·H₂O; (8) Cu(tpy)Cl₂·H₂O; (9) [Cu(tpy)Cl]PF₆.

* Cl est remplacé par CNO, CN, NO₃.

p.b.c. C'est donc la forme I qui se rapproche le plus d'une bipyramide trigonale. La forme II peut être comparée à une pyramide idéale déformée. Dans les deux cas l'atome de zinc se trouve dans un plan formé par les atomes Cl, Cl', N(1) (forme I) ou C(11), C(12)N(2) (forme II). Ces grandes similitudes expliquent que l'on obtienne soit l'une soit l'autre des deux variétés selon les conditions de recristallisation.

En conclusion, il semble que les facteurs principaux qui déterminent la stéréochimie d'un cation soient: la répulsion électrostatique entre les ligandes, la nature des liaisons métal-ligande, la forme de la molécule, l'encombrement stérique et l'énergie de stabilisation du champ cristallin.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H.A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CORBRIDGE, D. E. C. & COX, E. G. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 594-603.
- EINSTEIN, F. W. B. & PENFOLD, B. R. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 924-926.
- GERLOCH, M. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1318-1325.
- GOLDSCHMIED, E. & STEPHENSON, N. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1867-1875.
- HARRIS, C. M., LOCKYER, T. N. & STEPHENSON, N. C. (1966). *Aust. J. Chem.* **19**, 1741-1743.
- KEPERT, D. L. (1980). *Prog. Inorg. Chem.* **27**, 325-463.
- KEPERT, D. L., KUCHARSKI, E. S. & WHITE, A. H. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1932-1938.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174, Sect. II, Rev. 1. Washington: National Bureau of Standards.
- MUETTERTIES, E. L. & SCHUNN, R. A. (1966). *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**, 245-299.
- ROJO, T., VLASSE, M. & BELTRAN-PORTER, D. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 194-198.
- ROSSI, A. R. & HOFFMANN, R. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 365-374.
- WOOD, J. S. (1972). *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 227-486.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 563-567

[Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine]iodonickel(II) Tetraphenylborate, C₃₄H₃₃INiP₃⁺·C₂₄H₂₀B⁻, and [Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine]chloronickel(II) Tetraphenylborate, C₃₄H₃₃ClNiP₃⁺·C₂₄H₂₀B^{-*}

BY GERT-INGE BERTINSSON

Inorganic Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund, PO Box 740, S-220 07 Lund 7, Sweden

(Received 11 October 1982; accepted 5 January 1983)

Abstract. [Ni(C₃₄H₃₃P₃)I][B(C₆H₅)₄]: *M_r* = 1039·41, triclinic, *P*1, *a* = 11·670 (1), *b* = 14·821 (2), *c* =

* Structures of Complexes between Metal Halides and Phosphinothioethers or Related Ligands. XIV.

17·191 (3) Å, α = 70·859 (7), β = 75·290 (8), γ = 65·21 (1)°, *V* = 2527 Å³, *Z* = 2, *D_m* = 1·35, *D_x* = 1·366 Mg m⁻³, *F*(000) = 1064, Mo Kα, λ = 0·70926 Å, μ = 1·14 mm⁻¹, *T* = 295 K, *R* = 0·039, 2131 unique

0108-2701/83/050563-05\$01.50

© 1983 International Union of Crystallography