

Structure d'un Complexe de Métal de Transition Smectique: Le Bis{[(octyl-4 phényl)-1 éthylènedithiolato-1,2](2-)-S,S'} nickel, C₃₂H₄₄NiS₄

PAR M. COTRAIT, J. GAULTIER ET C. POLYCARPE

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

A. M. GIROUD

Laboratoire de Chimie, LA 321 au CNRS, Département de Recherche Fondamentale, CENG, 85F, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET U. T. MUELLER-WESTERHOFF

Physical Science Department, IBM Research Laboratory, San José, California 95193, E.-U.

(Reçu le 30 septembre 1982, accepté le 4 janvier 1983)

Abstract. $M_r = 615.67$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 13.330$ (1), $b = 5.380$ (1), $c = 22.159$ (2) Å, $\beta = 90.921$ (5)°, $V = 1584$ Å³, $Z = 2$, D_m (flotation) = 1.30, $D_x = 1.29$ g cm⁻³, $\bar{\mu} = 33.3$ cm⁻¹, $T = 298$ K, $F(000) = 656$, final $R = 0.045$ for 1936 reflections. This is the first description of the crystal structure of a mesogenic transition-metal compound. The planar 1,2-dithiolatonickel and phenyl groups are nearly coplanar; averaged Ni–S and S–C distances are respectively 2.12 (1) and 1.692 (7) Å. Molecules adopt a zigzag form and are arranged in layers, in a very typical fashion, in agreement with the thermally neighbouring smectic C phase.

Introduction. Parmi les nombreux composés organiques présentant une ou plusieurs mésophases, et désignés par le terme mésomorphogène ou encore mésogène, très peu contiennent des métaux (Young, Haller & Green, 1971; Krigbaum, Poirier & Castello, 1973; Malthete & Billard, 1976).

Les composés appartenant à la famille des bis[(*n*-alkyl-4 phényl)-1 éthylènedithiolato-1,2] de nickel et de platine sont les premiers mésogènes à posséder un métal de transition engagé dans des liaisons covalentes (Giroud & Mueller-Westerhoff, 1977). Comme pour la plupart des mésogènes les propriétés mésomorphes dépendent de la longueur de la chaîne alkyle: une phase nématique se manifeste jusqu'au dérivé hexyle, à partir duquel apparaît une phase smectique (Mueller-Westerhoff, Nazzari, Cox & Giroud, 1980).

Il est maintenant bien établi qu'il existe une corrélation étroite entre arrangements moléculaires dans le cristal et dans la mésophase (Bryan, 1978; Cotrait, 1977). L'étude de la structure cristalline de ces molécules d'un type nouveau a donc été envisagée. Parmi la série des composés synthétisés du terme en

C₄H₉ au terme en C₁₀H₂₁, nous avons seulement étudié le dérivé octyle (C₈H₁₇), qui présente une phase smectique C dans l'intervalle 394–464 K. Les transitions cristal → smectique et smectique → liquide correspondent à des enthalpies de 19,04 et 7,70 kJ mol⁻¹ respectivement (Giroud, 1978).

Partie expérimentale. Aiguilles noires à l'éclat métallique (éther méthylique), 0,15 × 0,25 × 0,6 mm, paramètres cristallins obtenus avec 12 réflexions ayant $\theta > 30^\circ$, $\mu R \approx 0,70$, Cu K α , monochromateur en graphite, diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius, balayage $\omega - 2\theta$, $2\theta < 120^\circ$, $h_{\max} = 15$, $k_{\max} = 5$, $l_{\max} = 26$, correction Lp, absorption ignorée, pas de décroissance des intensités, 2780 réflexions mesurées dont 1936 avec $I > 3\sigma(I)$, trois raies de référence toutes les heures (11,0,0, 040, 1,0,16); B_m (Wilson) = 6,8 Å², fonction $N(z)$ de type hypercentré, méthode de l'atome lourd; affinement avec des facteurs d'agitation thermiques isotropes B_i puis des facteurs anisotropes β_{ij} , pour les atomes C, N, O par moindres carrés (blocs diagonaux), CII IRIS 80, $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimisée avec $w = 1$ si $|F_o| < p$ et $\sqrt{w} = p/F_o$ si $|F_o| > p$ avec $p = (F_o^2 \max/10)^{1/2}$; hydrogènes en position théorique; les facteurs de diffusion pour tous les atomes et la correction dispersion anormale des atomes Ni et S sont celles des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), R final = 0,045, $R_w = 0.061$.*

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38427: 19 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.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1, les longueurs et angles de liaison dans le Tableau 2.

Les distances Ni—S, S—C et C—C du cycle dithiolate sont en moyenne de 2,12, 1,69 et 1,37 Å; les angles S—Ni—S, Ni—S—C et S—C—C valent en moyenne 91, 105 et 119°; valeurs très proches du bis(dithiobenzyl)-nickel (Sartain & Truter, 1967). Diverses formules limites ont été proposées pour ce type de noyau organométallique, correspondant respectivement aux degrés d'oxydation 0 (a), IV (b) et II (c):

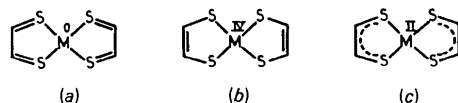


Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) avec leurs écarts-type et les facteurs de température équivalents (atomes d'hydrogène exceptés)

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Ni(1)	0,0000	0,0000	0,0000	5,6 (1)
S(2)	0,1018 (1)	0,0081 (2)	-0,0731 (1)	6,4 (1)
S(3)	-0,0854 (1)	0,2927 (3)	-0,0387 (1)	7,2 (1)
C(4)	0,0595 (3)	0,2394 (8)	-0,1195 (2)	5,3 (2)
C(5)	-0,0259 (3)	0,3658 (9)	-0,1025 (2)	6,6 (2)
C(6)	0,1128 (3)	0,2986 (8)	-0,1757 (2)	5,3 (2)
C(7)	0,1916 (3)	0,1505 (9)	-0,1955 (2)	6,7 (2)
C(8)	0,2419 (3)	0,2081 (9)	-0,2476 (2)	7,0 (2)
C(9)	0,2176 (3)	0,4123 (8)	-0,2821 (2)	5,7 (2)
C(10)	0,1387 (3)	0,5561 (9)	-0,2623 (2)	6,8 (2)
C(11)	0,0877 (3)	0,5009 (9)	-0,2105 (2)	6,8 (2)
C(12)	0,2754 (3)	0,4810 (9)	-0,3379 (2)	6,2 (2)
C(13)	0,2681 (3)	0,2913 (8)	-0,3882 (2)	6,2 (2)
C(14)	0,3306 (3)	0,3564 (8)	-0,4428 (2)	6,0 (2)
C(15)	0,3285 (3)	0,1561 (8)	-0,4906 (2)	6,1 (2)
C(16)	0,3906 (3)	0,2105 (8)	-0,5452 (2)	6,2 (2)
C(17)	0,3878 (3)	0,0017 (8)	-0,5916 (2)	6,3 (2)
C(18)	0,4521 (3)	0,0451 (9)	-0,6460 (2)	7,0 (2)
C(19)	0,4452 (4)	-0,1660 (10)	-0,6909 (2)	8,4 (3)

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons intramoléculaires avec leurs écarts-type

Ni(1)—S(2)	2,130 (1)	C(10)—C(11)	1,377 (6)
Ni(1)—S(3)	2,116 (1)	C(11)—C(6)	1,376 (6)
S(2)—C(4)	1,705 (4)	C(12)—C(9)	1,513 (6)
S(3)—C(5)	1,680 (5)	C(12)—C(13)	1,513 (6)
C(4)—C(5)	1,383 (6)	C(13)—C(14)	1,522 (6)
C(4)—C(6)	1,478 (5)	C(14)—C(15)	1,510 (6)
C(6)—C(7)	1,395 (6)	C(15)—C(16)	1,506 (6)
C(7)—C(8)	1,379 (6)	C(16)—C(17)	1,522 (6)
C(8)—C(9)	1,374 (6)	C(17)—C(18)	1,509 (6)
C(9)—C(10)	1,383 (6)	C(18)—C(19)	1,511 (7)
S(2)—Ni(1)—S(3)	91,3 (1)	C(9)—C(10)—C(11)	122,2 (4)
Ni(1)—S(3)—C(5)	104,9 (2)	C(10)—C(11)—C(6)	121,4 (4)
S(3)—C(5)—C(4)	121,0 (3)	C(11)—C(6)—C(7)	117,1 (4)
C(5)—C(4)—S(2)	117,4 (3)	C(8)—C(9)—C(12)	122,1 (4)
C(4)—S(2)—Ni(1)	105,4 (1)	C(10)—C(9)—C(12)	121,6 (4)
S(2)—C(4)—C(6)	120,5 (3)	C(9)—C(12)—C(13)	114,9 (3)
C(5)—C(4)—C(6)	122,1 (4)	C(12)—C(13)—C(14)	113,7 (3)
C(4)—C(6)—C(7)	121,1 (4)	C(13)—C(14)—C(15)	112,9 (3)
C(4)—C(6)—C(11)	121,8 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	114,8 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	120,9 (4)	C(15)—C(16)—C(17)	113,0 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	122,2 (4)	C(16)—C(17)—C(18)	114,6 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	116,3 (4)	C(17)—C(18)—C(19)	112,3 (5)

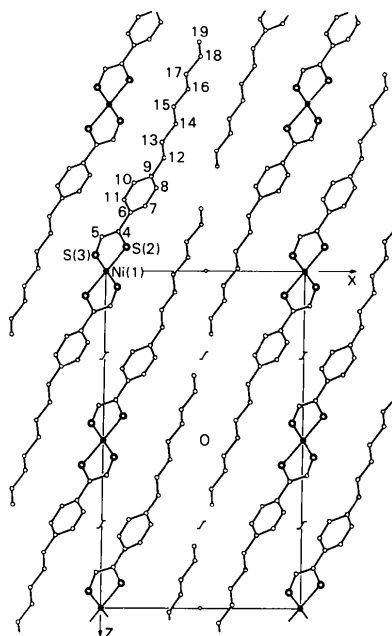


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe Oy .

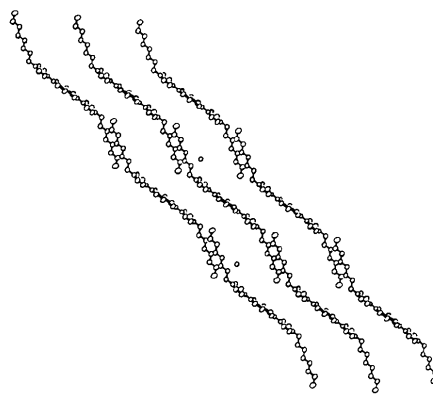


Fig. 2. Ensemble de molécules formant une couche de type smectique C.

Des études par spectroscopies électronique et infrarouge, RPE, polarographie (Getten, 1979), et un calcul théorique (Herman, Kirchner, Loew, Mueller-Westerhoff, Nazzari & Zerner, 1982), indiquent que la forme (c) est la plus probable; le nickel est sous la forme Ni^{2+} (M^{II}), le reste de la molécule devenant un dithiolate complexant, la coordination de l'ion Ni^{2+} est de type plan-carré.

La molécule étudiée (Fig. 1) présente quelques analogies avec le tétrathiafulvalène (TTF) (Cooper, Kenny, Edmonds, Nagel, Wudl & Coppens, 1971) en particulier l'enchaînement S—C—C—S. Mais ici les liaisons S—C sont légèrement plus courtes et la liaison C—C nettement plus longue (respectivement 1,74 et 1,32 Å pour le TTF). Il y a donc un conjugaison dans

la chaîne S—C—C—S du dithiolate, ce qui est en faveur de la structure (c) et corrobore les autres études physicochimiques. La légère dissymétrie du dithiolato—Ni peut être attribuée au branchement du cycle benzyle.

Le noyau central est parfaitement plan; le cycle phényle fait un angle de 7,5 (5)° avec ce dernier. La chaîne aliphatique est pratiquement étendue, son plan moyen faisant un angle de 63° avec le cycle phényle, ce qui confère à la molécule une forme en zigzag (Fig. 2).

Les molécules ont leur axe longitudinal situé dans des plans sensiblement parallèles au plan (302). Si l'on définit l'axe moléculaire par l'atome 12 et son homologue 12', l'angle formé par cet axe et le plan (x0z) est proche de 18°. Chaque ensemble constitué des molécules qui se déduisent les unes des autres par l'intermédiaire de centres de symétrie forme un feuillet parallèle à Oy, pratiquement parallèle au plan (202). Les molécules d'un même feuillet sont en interaction par l'intermédiaire de leurs chaînes aliphatiques antiparallèles (Fig. 2). Bien que ces interactions résultent des forces de van der Waals, l'énergie d'interaction intermoléculaire, responsable de la cohésion cristalline, est certainement appréciable, par suite du nombre important d'atomes en contact.

Soulignons l'interpénétration des chaînes alkyles pouvant conduire à une couche de type smectique d'épaisseur nettement inférieure à la longueur des molécules. Les noyaux dithiolate de nickel sont situés dans des plans parallèles séparés par une distance de 3,57 Å mais ne sont pas superposés.

L'arrangement moléculaire est très proche de celui de l'acide *n*-heptyloxybenzoïque (Bryan & Miller, 1980) et présente quelques points communs avec celui du bromo-17 heptadécanoate de cholestérol (Abrahamsson & Dahlén, 1976) qui possèdent tous deux une phase smectique C.

Dans la plupart des structures cristallines connues de composés mésogènes, la molécule est approximativement linéaire ('rod-like'). La molécule présentement étudiée adopte dans le cristal, une conformation en zigzag, identique à celles du dimère de l'acide *n*-heptyloxybenzoïque, du bis(*n*-butyl)-4 phényl-2,6

tétrathiafulvalène (Polycarpe, 1982) et du bromo-17 heptadécanoate de cholestérol. Par contre, le diheptyloxy-4,4' azoxybenzène, smectique C, s'il adopte une forme allongée dans le cristal (Cotrait, Marsau & Pesquer, 1979), montre dans la mésophase (étude RPE par la méthode des sondes de spin) une conformation de type zigzag (Sansou & Ptak, 1981). On peut donc penser qu'une telle conformation est caractéristique des smectogènes de type C. D'autres études devront confirmer cette hypothèse.

Nous remercions vivement M Giral et Mme Toreilles pour les conseils et l'aide qu'ils nous ont prodigués dans la synthèse du produit étudié.

Références

- ABRAHAMSSON, S. & DAHLÉN, B. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 117–118.
 BRYAN, R. F. (1978). Congrès International sur les Cristaux Liquides, Bordeaux.
 BRYAN, R. F. & MILLER, R. W. (1980). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **62**, 281–310.
 COOPER, W. F., KENNY, N. C., EDMONDS, J. W., NAGEL, A., WUDL, F. & COPPENS, P. (1971). *J. Chem. Soc. D*, p. 889.
 COTRAIT, M. (1977). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **285**, 547–550.
 COTRAIT, M., MARSAU, P. & PESQUER, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1102–1107.
 GETTEN, C. (1979). Thèse, Montpellier, France.
 GIROUD, A. M. (1978). *Ann. Phys. (Paris)*, **3**, 147–150.
 GIROUD, A. M. & MUELLER-WESTERHOFF, U. T. (1977). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **41**, 11–13.
 HERMAN, Z. S., KIRCHNER, R. F., LOEW, G. M., MUELLER-WESTERHOFF, U. T., NAZZAL, A. & ZERNER, M. C. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 46–56.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KRIGBAUM, W. R., POIRIER, J. C. & CASTELLO, M. J. (1973). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 133–163.
 MALTHETE, J. & BILLARD, J. (1976). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **34**, 117–124.
 MUELLER-WESTERHOFF, U. T., NAZZAL, A., COX, R. J. & GIROUD, A. M. (1980). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **62**, 249–255.
 POLYCARPE, C. (1982). Thèse, Bordeaux, France.
 SANSON, A. & PTAK, M. (1981). *J. Phys. (Paris)*, **42**, 331–343.
 SARTAIN, D. & TRUTER, M. R. (1967). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1264–1272.
 YOUNG, W. R., HALLER, I. & GREEN, D. C. (1971). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 305–312.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 835–838

Structure of Bis(tetraethylammonium) Tetrathiomolybdate(VI), $2C_8H_{20}N^+ \cdot MoS_4^{2-}$

BY M. G. KANATZIDIS AND D. COUCOUVANIS*

Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City, Iowa 52242, USA

(Received 26 October 1982; accepted 22 February 1983)

Abstract. $M_r = 484.7$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.079$ (2), $b = 13.617$ (2), $c = 16.111$ (2) Å, $\alpha = 111.30$ (1), $\beta = 112.44$ (1), $\gamma = 90.92$ (1)°, $V = 2430.62$ (58) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.33$, $D_x = 1.32$ g cm⁻³, $Mo K\alpha_1$, $\lambda = 0.70926$ Å, $\mu = 8.6$ cm⁻¹, $F(000) = 512$, $T = 293$ K, $R = 3.4$, $R_w = 4.8\%$ for 4863 unique reflections having

* Author to whom correspondence should be addressed.