

Fig. 4. Stereoscopic view of the molecular packing. Origin left top front corner, **a** into paper, **b** vertically downwards, **c** horizontally to the right.

The molecular packing is shown in Fig. 4.

One of us (JMA) is grateful for financial assistance provided by the ME (Ministerio de Educación).

References

- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M. & PRICK, P. A. J. (1980). *DIRDIF*. Tech. Rep. 1980/1. Crystallography Laboratory, Toernooiveld, Nijmegen, The Netherlands.
- GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P., CASTRESANA, J. M., ELIZALDE, M. P. & ARRIETA, J. M. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 230–232.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KORDOSKY, G. A. (1976). Spring Meeting, Hydrometallurgical Division of Arizona, AIME Section, Tucson, Arizona.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. A program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 765–767

Bis(succinimido-*N,N'*)argentate(I) de Sodium Pentahydraté, Na[Ag(C₄H₄NO₂)₂].5H₂O

PAR W. KHAYATA, D. BAYLOCQ ET F. PELLERIN

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 17 juin 1983, accepté le 3 janvier 1984)

Abstract. $M_r = 417.1$, orthorhombic, $Cmc2_1$, $a = 6.856$ (5), $b = 21.74$ (1), $c = 20.589$ (6) Å, $V = 3068$ Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.80$ (3), $D_x = 1.81$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 1.37$ mm⁻¹, $F(000) = 1792$, 294 (1) K, $R = 0.030$ for 1704 independent reflections. The structure consists of [Ag(C₄H₄NO₂)₂]⁻ and Na⁺ ions and water molecules. It is mainly made up of plane sheets at $x = 0$ and $x = \frac{1}{2}$. The Ag atom is twofold coordinated and the Ag–N bonds seem strongly covalent. Interatomic distances indicate there is an unlocated orbital in which the O–C–N–C–O chain is involved. The coordination polyhedron of the Na⁺ ions is either a slightly distorted octahedron or a bipyramid with a trigonal base constituted of O atoms.

Introduction. Le point de départ de ce travail est la recherche d'une méthode de dosage des bases puriques. Ces composés sont amphotères et présentent, dans les solvants non aqueux courants, des propriétés acido-basiques très faibles. Aussi, a-t-on envisagé de les titrer en formant leurs dérivés argentiques (Leroux, 1969). L'étude de ces dérivés par diffraction X a été entreprise

dans le but de déterminer leur structure moléculaire que les spectrométries IR et de RMN ¹H n'ont pas permis de connaître avec certitude. Toutefois, il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir des monocristaux des composés de la théophylline ou de la théobromine de taille suffisante pour réaliser une étude structurale. C'est la raison pour laquelle nous avons préparé un dérivé du succinimide. Celui-ci contient, comme les bases puriques, le groupement O–C–N–C–O et donne un dérivé d'argent(I) qui cristallise facilement.

Partie expérimentale. 0,5 mmol dm⁻³ de succinimide en solution 0,01 mol dm⁻³ + 1 mmol dm⁻³ NaOH + 0,25 mmol dm⁻³ AgNO₃. Evaporation sous vide à 333 K de la solution ramenée à pH = 9. Aiguilles incolores. D_m par méthode du flacon. Cristal choisi: prisme à bases parallélogrammes, 0,22 × 0,25 × 0,30 mm. Diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4. Dimensions de la maille calculées avec 15 réflexions telles que $8,90 \leq \theta \leq 20,15^\circ$. Max. $(\sin \theta)/\lambda$ 0,661 Å⁻¹, $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 28$, $0 \leq l \leq 27$. Réflexions standards: 117, 2,10,4 et 0,0,12. Diminution d'environ

23% des intensités au cours des mesures presque linéaire en fonction du temps. Correction de décroissance. 2057 réflexions indépendantes mesurées, 353 réflexions inobservées [$I \leq 2 \sigma(I)$]. Méthodes directes, programme *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement sur *F*, programme de Busing (1971). Atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone: coordonnées calculées, atomes d'hydrogène des molécules d'eau localisés avec la série de Fourier des ΔF . Paramètres affinés: coordonnées et β_{ij} de Ag, Na, O, N et C. $R = 0,030$, $R_w = 0,038$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,3$, Δ/σ max. = 0,096. Valeurs max. et min. de la densité électronique dans la différence Fourier finale: 0,030 et $-0,026 \text{ e \AA}^{-3}$. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour Ag, Na⁺, O, N, C et H corrigés des f' et des f'' . Calcul des distances et des angles: programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).*

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques dans le Tableau 2. La numérotation atomique utilisée est indiquée sur la Fig. 1.

La structure comprend essentiellement deux feuillets d'équations $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$. Ces feuillets sont constitués d'ions $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2]^-$ et Na^+ et de molécules d'eau. Ils se déduisent l'un de l'autre par la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Entre deux feuillets consécutifs s'intercalent des molécules d'eau dont les atomes d'oxygène sont les seuls 'atomes lourds' non situés en positions 4(a).

Chaque atome d'argent est dicoordiné; il est lié aux atomes d'azote de deux groupements succinimido. Les longueurs des liaisons Ag—N sont comprises entre 2,06 (1) et 2,08 (1) Å; elles sont donc légèrement inférieures à la somme des valeurs citées par Wells (1962) pour les rayons covalents de l'atome d'azote (0,74 Å) et de l'atome d'argent (1,39 Å). La distance Ag—O la plus courte mesure 3,272 (8) Å. Dans $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$ (Greschonig, Nachbaur & Krischner, 1977), les atomes d'argent sont aussi liés à deux atomes d'azote et relativement proches de deux atomes d'oxygène. Les distances Ag—N ont pour valeurs extrêmes 2,12 et 2,20 Å et les distances Ag—O 2,77 et 3,33 Å. Des liaisons Ag—N comparables aux précédentes existent aussi dans $\text{Ag}_4\text{SO}_2\text{N}_2$ (Kratky & Popitsch, 1980).

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, les paramètres thermiques anisotropes, les coordonnées des atomes d'hydrogène non affinées, les valeurs des angles valentiels et les distances et angles relatifs aux polyèdres de coordination des atomes de sodium ainsi que les valeurs des distances et angles impliquant des liaisons 'hydrogène' ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication SUP 39161: 18 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 relatives, facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents et écarts-types*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA})^2$
Ag(1)	0	0,59374 (3)	0,785*	3,03 (3)
Ag(2)	0	0,08788 (3)	0,79272 (3)	3,11 (2)
Na(1)	0	0,3406 (2)	0,8392 (2)	3,5 (2)
Na(2)	0	0,3402 (2)	0,6723 (2)	3,6 (2)
O(1)†	0	-0,0549 (4)	0,8839 (7)	4,9 (6)
O(2)†	0	0,2342 (4)	0,7013 (6)	5,5 (6)
O(3)	0	0,4479 (4)	0,6924 (6)	5,3 (6)
O(4)†	0	0,7395 (4)	0,8747 (6)	4,4 (5)
O(5)†	0	0,3196 (4)	0,5659 (4)	5,6 (5)
O(6)†	0	0,1996 (4)	0,5322 (5)	8,2 (7)
O(7)†	0,2427 (7)	0,3404 (2)	0,7513 (3)	3,9 (3)
O(8)†	0,267 (1)	0,3413 (3)	0,9128 (4)	5,6 (4)
O(16)	0	0,1220 (5)	0,6355 (6)	4,8 (5)
O(17)	0	-0,0572 (3)	0,7472 (6)	4,1 (4)
O(26)	0	0,2319 (3)	0,8389 (5)	4,0 (4)
O(27)	0	0,0526 (5)	0,9500 (6)	5,5 (6)
O(36)	0	0,4499 (3)	0,8338 (5)	4,4 (4)
O(37)	0	0,6301 (5)	0,9413 (6)	5,0 (5)
O(46)	0	0,5591 (4)	0,6262 (6)	5,3 (6)
O(47)	0	0,7380 (3)	0,7386 (6)	4,0 (4)
N(11)	0	0,0400 (4)	0,7055 (5)	3,0 (4)
N(21)	0	0,1350 (4)	0,8809 (5)	2,7 (4)
N(31)	0	0,5479 (4)	0,8728 (5)	2,6 (3)
N(41)	0	0,6409 (4)	0,6975 (5)	3,2 (5)
C(12)	0	-0,0221 (5)	0,7013 (6)	3,3 (6)
C(13)	0	-0,0422 (6)	0,6304 (8)	4,8 (7)
C(14)	0	0,0182 (5)	0,5929 (6)	4,4 (6)
C(15)	0	0,0655 (6)	0,6442 (7)	3,4 (6)
C(22)	0	0,1082 (6)	0,9392 (7)	3,2 (5)
C(23)	0	0,1567 (5)	0,9930 (6)	3,7 (6)
C(24)	0	0,2162 (5)	0,9571 (7)	4,4 (6)
C(25)	0	0,1969 (5)	0,8854 (6)	3,1 (5)
C(32)	0	0,5755 (6)	0,9312 (6)	3,0 (4)
C(33)	0	0,5284 (5)	0,9857 (6)	3,7 (6)
C(34)	0	0,4674 (5)	0,9516 (6)	4,1 (6)
C(35)	0	0,4855 (5)	0,8802 (7)	3,0 (5)
C(42)	0	0,7023 (5)	0,6911 (7)	3,2 (5)
C(43)	0	0,7231 (5)	0,6230 (7)	4,4 (6)
C(44)	0	0,6623 (6)	0,5849 (6)	4,8 (6)
C(45)	0	0,6156 (7)	0,6358 (8)	4,0 (7)

* Coordonnée arbitraire fixant l'origine.

† Atome d'oxygène appartenant à une molécule d'eau.

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts-types*

Ag(1)—N(31)	2,06 (1)	N(41)—C(45)	1,38 (2)	Na(2)—O(5)	2,236 (9)
Ag(1)—N(41)	2,07 (1)	C(12)—C(13)	1,52 (2)	Na(2)—O(7)	2,327 (6)
Ag(2)—N(11)	2,07 (1)	C(13)—C(14)	1,52 (2)	O(1)—O(8 ^m)	2,83 (1)
Ag(2)—N(21)	2,08 (1)	C(14)—C(15)	1,47 (2)	O(1)—O(17)	2,81 (2)
C(12)—O(17)	1,22 (2)	C(22)—C(23)	1,53 (2)	O(1)—O(27)	2,70 (2)
C(15)—O(16)	1,24 (2)	C(23)—C(24)	1,49 (2)	O(2)—O(16)	2,79 (1)
C(22)—O(27)	1,23 (2)	C(24)—C(25)	1,54 (2)	O(2)—O(26)	2,83 (2)
C(25)—O(26)	1,22 (1)	C(32)—C(33)	1,52 (2)	O(3)—O(36)	2,91 (2)
C(32)—O(37)	1,21 (2)	C(33)—C(34)	1,50 (2)	O(3)—O(46)	2,77 (1)
C(35)—O(36)	1,23 (2)	C(34)—C(35)	1,52 (2)	O(4)—O(8 ^m)	2,84 (1)
C(42)—O(47)	1,25 (2)	C(42)—C(43)	1,47 (2)	O(4)—O(37)	2,74 (2)
C(45)—O(46)	1,24 (2)	C(43)—C(44)	1,54 (2)	O(4)—O(47)	2,80 (2)
N(11)—C(12)	1,35 (1)	C(44)—C(45)	1,46 (2)	O(5)—O(16)	2,70 (1)
N(11)—C(15)	1,38 (2)	Na(1)—O(7)	2,457 (6)	O(5)—O(37 ^m)	2,79 (1)
N(21)—C(22)	1,33 (2)	Na(1)—O(8)	2,375 (8)	O(6)—O(8)	3,06 (1)
N(21)—C(25)	1,35 (1)	Na(1)—O(26)	2,362 (8)	O(6)—O(16)	2,72 (1)
N(31)—C(32)	1,34 (2)	Na(1)—O(36)	2,379 (8)	O(7)—O(17)	2,84 (1)
N(31)—C(35)	1,37 (1)	Na(2)—O(2)	2,38 (1)	O(7)—O(47 ^m)	2,854 (7)
N(41)—C(42)	1,34 (1)	Na(2)—O(3)	2,38 (1)		

Code de symétrie (i) \bar{x}, y, z ; (ii) $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (iv) $\bar{x}, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; (v) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; (vi) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; (vii) $\bar{x}, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.

Dans les groupements succinimido, les longueurs des liaisons C—N [moyenne: 1,35 (2) Å] sont du même ordre de grandeur que leurs homologues dans HCONH₂ (1,322 Å) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) ou dans la pyridine (1,3402 Å) (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). Compte tenu des incertitudes, la moyenne des distances C—O [1,23 (2) Å] n'est pas significativement différente des valeurs couramment observées dans les groupements carbonyle. La comparaison des spectres IR du succinimide et du composé étudié est en accord avec ces faits; elle montre, dans le deuxième cas, une légère diminution de la fréquence de vibration des liaisons C—O et une augmentation plus sensible de celle des liaisons C—N. On peut donc admettre l'existence d'une orbitale délocalisée s'étendant à l'ensemble de la chaîne O—C—N—C—O.

L'ion Na⁺(1) est entouré de six atomes d'oxygène qui réalisent un octaèdre peu déformé. Quatre atomes d'oxygène appartiennent à des molécules d'eau et les deux autres à des groupements argent-bis(succinimido).

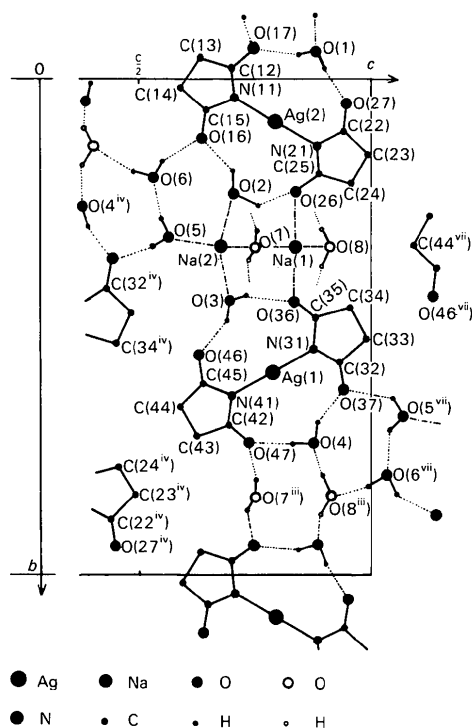


Fig. 1. Représentation d'une partie des atomes du plan $x=0$ (cercles noirs) et des molécules d'eau situées entre les plans $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$ (cercles clairs). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone n'ont pas été représentés. : liaison hydrogène; — · — · — · — · : interaction Na⁺—O.

Les distances Na—O correspondantes sont comprises entre 2,362 (8) et 2,457 (6) Å. Les angles O—Na—O formés par les atomes d'oxygène en positions *cis* sur les sommets de l'octaèdre ont pour valeurs extrêmes 85,2 (3) et 100,7 (4)°. Le polyèdre de coordination de Na⁺(2) est une bipyramide à base trigonale réalisée par les atomes d'oxygène de cinq molécules d'eau. Les distances Na—O vont de 2,24 à 2,38 Å. Octaèdre et bipyramide ont en commun l'arête O(7)O(7'). Ces deux types d'environnement de l'ion Na⁺ ont déjà été rencontrés dans de nombreuses structures. C'est le cas, par exemple, dans 2Na⁺.C₉H₁₂N₃O₇P²⁻.7H₂O (Pandit, Seshadri & Viswamitra, 1983). Dans ce composé, la moyenne des distances Na—O est de 2,474 ou de 2,428 Å selon que le cation est hexa- ou pentacoordiné, alors que dans Na[Ag(C₄H₄NO₂)₂].5H₂O elle est égale à 2,40 ou à 2,33 Å.

Les interactions Na⁺—O et les liaisons hydrogène O—H...O ont été représentées sur la Fig. 1. Les distances correspondantes sont indiquées dans le Tableau 2. La distance entre deux feuilletts voisins [$a/2 = 3,428$ (3) Å] est du même ordre que celle qui sépare deux couches d'atomes de carbone consécutives dans le graphite. Les atomes d'oxygène O(7) et O(8), placés pratiquement à égales distances de deux feuilletts contigus, jouent un rôle essentiel dans la cohésion de la structure. En effet, ils appartiennent à des molécules d'eau qui réalisent des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de l'un des feuilletts et des interactions ion-dipole avec les ions Na⁺ de l'autre feuillet.

Références

- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GRESCHONIG, H., NACHBAUR, E. & KRISCHNER, H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3595–3597.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, p. 276. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- KRATKY, C. & POPITSCH, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1044–1048.
- LEROUX, G. (1969). Thèse de Doctorat ès Sciences Pharmaceutiques, Paris.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. d'York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PANDIT, J., SESHADRI, T. P. & VISWAMITRA, M. A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 342–345.
- WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, 3^{ème} éd. pp. 52, 54. Oxford: Clarendon Press.