

The π orbital of the carbonyl group in (I) seems to be able to conjugate with the π system of the Cp ring a little more effectively than in (III) and the electrons of the carbonyl carbon in (I) are more delocalized, providing a higher ¹³C NMR chemical shift than in (III) (Stothers, 1972). Bond distances of the carbonyl carbon atom to the adjacent Cp ring in (I) are 1.486 (7) and 1.482 (5) Å in agreement with that in (III), 1.493 (10) Å, within the experimental error. The C(1)–C(11) bond length of (I) is significantly shorter than C(11)–C(12) and C(6)–C(13), suggesting the smaller atomic radius of C *sp*² rather than C *sp*³. The molecular structure of (I) is distorted by the rigidity of the carbon chain owing to the attached carbonyl group. The distance of C(11) from the plane through the adjacent Cp ring is 0.368 (7) Å, much larger than that of C(13), 0.108 (7) Å. The C(5)–C(1)–C(11) angle is *ca* 5° smaller than C(2)–C(1)–C(11). The Cp rings are skewed to one side. The C(2)···C(7) interatomic distance is shorter than C(5)···C(10) by 0.209, 0.233 (7) Å. The corresponding value for (IV) is 0.066 (6) Å. These distortions were also observed for (III).

The five-membered ring C(3), C(4), C(16), C(15) and C(14) in (II) has an envelope conformation, the C(14), C(15) and C(16) atoms being shifted from the Cp plane by –0.145 (5), 0.259 (6) and –0.115 (5) Å, respectively. The C–C bond lengths next to the Cp ring in this homoannularly bridged carbon chain are significantly shorter than the other C–C bonds in the bridge as was observed in the heteroannular bridge. The geometry of the 1,3-(1,1'-ruthenocenediyl)propane moiety of (II) is essentially the same as that of (IV).

The crystal structures consist of discrete molecules separated by normal van der Waals distances. The shortest intermolecular distances are 3.451 (4) Å for C(9)···C(05) (–1+x, y, z) and 3.591 (4) Å for C(8)···C(14) (–x, –y, 1–z) for (I) and (II), respectively.

The authors wish to thank the Institute for Molecular Science for the use of the HITAC M-180 computer.

References

- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 ITO, T. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 869–870.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 JONES, N. D., MARSH, R. & RICHARDS, J. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 330–336.
 KAMIYAMA, S. & KASAHARA, A. (1984). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 719–724.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 OHBA, S., SAITO, Y., KAMIYAMA, S. & KASAHARA, A. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 53–55.
 SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **55**, 69–77.
 SENDA, Y., KAMIYAMA, S., KASAHARA, A., IZUMI, T. & MURAKAMI, S. (1980). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 3381–3382.
 STOTHERS, J. B. (1972). *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, p. 280. New York: Academic Press.
 VÖGTLE, F. & NEUMANN, P. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 5847–5873.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 712–715

Structure d'un Complexe du Nickel(II) avec l'Aminoacétohydroxamate Monosodique, Na[Ni(C₂H₄N₂O₂)(C₂H₃N₂O₂)].3H₂O

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES ET P. LARUELLE

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris–Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET S. CARVALHO ET E. D. PANIAGO

Instituto de Ciencias Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 30000 Belo Horizonte, MG Le Brésil

(Reçu le 22 mai 1984, accepté le 5 février 1985)

Abstract. $M_r = 312.88$, monoclinic, $P2_1/b$, $a = 1.87$ (1), $D_x = 1.856$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, 7.172 (4), $b = 13.166$ (5), $c = 11.865$ (3) Å, $\gamma = \mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.766$ mm⁻¹, $F(000) = 744$, $T = 92.30$ (4)°, $V = 1119$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m(293 \text{ K}) = 293 \text{ K}$, $R = 0.056$ for 2570 unique reflexions. The

0108-2701/85/050712-04\$01.50

© 1985 International Union of Crystallography

Discussion. Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 1.* La Fig. 1 indique la numérotation des atomes. Les distances interatomiques (Tableau 2) ont été calculées avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

L'atome de nickel est lié à deux atomes d'azote de groupements aminés et à deux atomes d'azote de groupements hydroxamiques, comme dans le cas du complexe formé avec l'acide seul (Brown *et al.*, 1982). Dans ce dernier cas la planéité du quadrilatère était assurée par le fait que le nickel occupait un centre de symétrie. Dans notre cas, le nickel est en position générale et les quatre liaisons Ni—N sont exactement dans le même plan aux erreurs de mesures près [somme des angles N—Ni—N = 359,9 (4)°]. Le quadrilatère N(1)N(2)N(3)N(4) est pratiquement rectangulaire, les longueurs N(1)—N(3) et N(2)—N(4) valent respectivement 2,792 (4) et 2,827 (5) Å, les largeurs N(1)—N(2) et N(3)—N(4), respectivement 2,525 (4) et 2,539 (4) Å. L'atome de nickel présente donc bien ici une hybridation de type plan carré *dsp*². Les liaisons Ni—N sont presque égales deux à deux. Les liaisons les plus courtes [1,852 (3) et 1,866 (3) Å] sont les liaisons atomiques, les deux autres, plus longues [1,919 (3) et 1,927 (3) Å] sont les liaisons de coordinence.

Les distances sont semblables à celles rencontrées dans d'autres complexes du nickel (Tableau 3) comme dans bis(oxamide oximato)nickel(II)—oxamide oxime (Endres, Jannack & Prickner, 1980), le diperchlorate de (tétraméthyl-5,6,12,13 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécadiène-4,11)nickel(II)-*N-rac-C-rac* (Murray-Rust & Murray-Rust, 1979), le chlorure de bis(amino-3 méthyl-3 butanone-2 oximato)nickel(II) monohydraté (Hsu, Schlemper & Fair, 1980), le diperchlorate de {diméthyl-2,12 tétraaza-3,7,11,17 bicyclo[11.3.1]heptadécatriène-1(17),13,15}nickel(II) monohydraté (forme β) (Drew & Hollis, 1980), le bis(oxamide oximato)-nickel(II) dihydraté (Endres, 1979), le diperchlorate de (tétraméthyl-5,6,12,13 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécadiène-4,11)nickel(II)-*N-meso-C-meso* (Ferguson & Restivo, 1979).

Les valeurs moyennes 1,86 et 1,92 Å sont à rapprocher de celles de Brown *et al.* (1982) — 1,846 et 1,906 Å — mais la disposition est différente dans le cas du sel monosodique: ici les liaisons courtes sont toutes deux disposées d'un même côté de l'atome de nickel, tandis que dans l'acide elles sont opposées (Brown *et al.*, 1982). Il faut noter que ce sont les mêmes atomes d'azote, ceux du groupe hydroxamique qui donnent les liaisons courtes et que cette différence provient de la disposition des cycles autour de l'atome de nickel. Dans le cas du sel monosodique ils sont disposés du même côté et liés par une liaison hydrogène O(4)—H(9)···O(2). Les cycles organiques sont très proches d'un plan et disposés de part et d'autre du carré NiN₄, selon une disposition 'chaise' très ouverte; C(1) et C(2) sont légèrement en dessous de ce plan [angle, entre les plans

N(3)N(1)N(4) et NiC(1)C(2), égal à 176,2 (2)°, C(3) et C(4) un peu au-dessus [angle, entre les plans N(1)N(3)N(4) et NiC(3)C(4), égal à 171,7 (2)°]. Dans leurs liaisons internes les deux cycles sont très semblables.

Les différences fonctionnelles des deux atomes d'azote de chaque molécule d'acide aminoacétohydroxamique influent évidemment sur les longueurs des liaisons intracycliques C—N. Les valeurs que l'on relève sur la Fig. 1 sont très proches de celles de Brown *et al.* (1982).

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes*

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum U_{ij}$$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Ni	0,30784 (6)	0,05261 (3)	0,03375 (4)	1,80 (1)
Na	0,9283 (2)	0,3109 (1)	0,0234 (1)	2,53 (4)
C(1)	0,8709 (5)	0,0893	0,1055 (3)	2,08 (7)
C(2)	0,8796 (5)	0,9920 (3)	0,1719 (3)	2,31 (8)
C(3)	0,4578 (5)	0,0889 (3)	0,2443 (3)	2,08 (7)
C(4)	0,4437 (6)	0,1941 (3)	0,1947 (4)	2,78 (9)
N(1)	0,7833 (4)	0,0754 (2)	0,0084 (3)	2,09 (6)
N(2)	0,7652 (4)	0,9101 (2)	0,1165 (3)	2,37 (7)
N(3)	0,3883 (5)	0,0182 (2)	0,1779 (3)	1,94 (6)
N(4)	0,3984 (5)	0,1869 (2)	0,0739 (3)	2,41 (7)
O(1)	0,9403 (4)	0,1728 (2)	0,1425 (2)	2,86 (7)
O(2)	0,2339 (4)	0,8356 (2)	0,0566 (2)	2,59 (6)
O(3)	0,5304 (4)	0,0775 (2)	0,3421 (2)	2,59 (6)
O(4)	0,3946 (4)	0,9183 (2)	0,2167 (2)	2,31 (6)
O(5)	0,6726 (5)	0,4112 (3)	0,0380 (3)	3,87 (9)
O(6)	0,1831 (5)	0,4008 (3)	0,0957 (3)	4,16 (9)
O(7)	0,8739 (5)	0,6917 (2)	0,1331 (3)	3,00 (7)

Tableau 2. *Distances (Å) et angles (°) principaux (écarts-type entre parenthèses)*

Ni—N(1)	1,852 (3)	N(3)—C(3)	1,304 (5)
Ni—N(2)	1,927 (3)	C(3)—C(4)	1,512 (5)
Ni—N(3)	1,866 (3)	C(3)—O(3)	1,283 (4)
Ni—N(4)	1,919 (3)	C(4)—N(4)	1,472 (5)
N(1)—C(1)	1,322 (5)	N(1)—Ni—N(2)	83,8 (1)
C(1)—C(2)	1,508 (5)	N(2)—Ni—N(4)	94,6 (1)
C(1)—O(1)	1,267 (4)	N(4)—Ni—N(3)	84,2 (1)
C(2)—N(2)	1,482 (5)	N(3)—Ni—N(1)	97,3 (1)

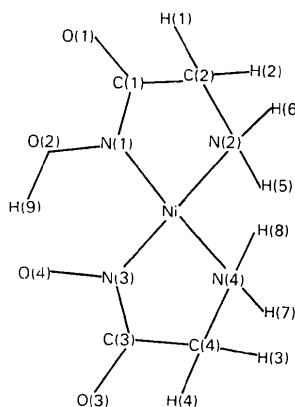


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 3. Distances Ni—N (Å) et angles N—Ni—N (°) dans divers composés

Composés	Ni—N	N—Ni—N	Σ N—Ni—N
(I) Bis(oxamide oximato)nickel(II)—oxamide oxime.	1,854 (5) × 2 1,869 (5) × 2	82,6 (2) × 2 97,4 (2) × 2	360
(II) Diperchlorate de (tétraméthyl-5,6,12,13 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécadiène-4,11)nickel(II)- <i>N-rac-C-rac</i> .	1,93 (1) 1,91 (1) 1,90 (1) 1,90 (1)	86,6 (4) 93,2 (4) 93,7 (4) 86,6 (5)	360,1
(III) Chlorure de bis(amino-3 méthyl-3 butanone-2 oximato)-nickel(II) monohydraté.	1,869 (1) 1,862 (1) 1,907 (1) 1,909 (1)	97,34 (6) 82,93 (6) 83,20 (6) 96,53 (6)	360
(IV) Diperchlorate de {diméthyl-2,12 tétraaza-3,7,11,17 bicyclo-[11.3.1]heptadécatriène-1(17),13,15}nickel(II) monohydraté (forme β).	1,949 (12) 1,822 (14) 1,952 (11) 1,947 (15)	84,5 (6) 97,2 (6) 83,5 (5) 94,4 (5)	359,6
(V) Bis(oxamide oximato)nickel(II) dihydraté.	1,868 (3) × 2 1,851 (3) × 2	97,82 (2) × 2 82,82 (2) × 2	361,28
(VI) Diperchlorate de (tétraméthyl-5,6,12,13 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécadiène-4,11)nickel(II)- <i>N-meso-C-meso</i> .	1,926 (2) × 2 1,926 (2) × 2	85,92 (9) × 2 94,08 (9) × 2	360
(VII) Bis(glycinohydroxamato)nickel(II).	1,906 (2) × 2 1,846 (2) × 2	83,9 (4) × 2	

Les électrons de la double liaison carboxyle du groupe hydroxamique sont délocalisés sur tout le groupement, ce qui fait que O(1)—C(1)—N(1)—O(2) et O(3)—C(3)—N(3)—O(4) sont des groupements plans comme le montre la somme des angles de chaque quadrilatère: 360 (1)° dans les deux cas. De plus, l'ion sodium se trouve aussi dans le plan du premier groupe [la distance de Na⁺ au plan est égale à 0,174 (9) Å]. L'ion sodium est entouré par cinq atomes d'oxygène, deux appartiennent à la molécule organique O(1) et O(2) et les trois autres sont les atomes d'oxygène des trois molécules d'eau d'hydratation. Les cinq liaisons sont presque égales, elles varient entre 2,303 (4) et 2,406 (3) Å. Elles sont disposées suivant les cinq valences d'une bipyramide à base triangulaire où le plan de base commun de la bipyramide est le plan O(6)O(5)O(2), plan dont l'atome de sodium est distant de 0,030 (3) Å.

La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique du contenu de la maille obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Cette figure ne montre pas les atomes d'hydrogène.

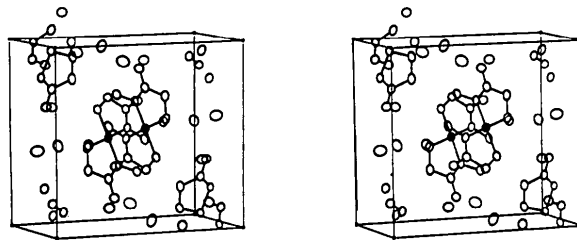


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille cristalline (ORTEP, Johnson, 1965).

Les atomes d'oxygène des molécules d'eau ont en moyenne un coefficient d'agitation thermique plus élevé que celui des autres atomes d'oxygène de la molécule, il n'est donc pas étonnant que les atomes d'hydrogène qui leur sont liés soient observés et affinés avec une grande imprécision. Cela explique la grande dispersion des résultats des distances O—H dans les molécules d'eau.

L'écart à la valeur théorique (1 Å) est encore plus marqué sur la distance de deux des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote N(2) et N(4).

Quant à l'atome d'hydrogène H(9) de la fonction hydroxamique, il crée une liaison hydrogène intramoléculaire avec O(2)—H(9)···O(4) dont les distances sont respectivement 1,06 (6) et 1,42 (6) Å et l'angle α de 165 (5)°.

Les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène qui font participer les molécules d'eau, et sont toutes de type H—O···H.

Références

- AKHTAR, F. (1981). *Acta Cryst.* B37, 84–88.
 BROWN, D. A., ROCHE, A. L., PAKKANEN, T. A., PAKKANEN, T. T. & SMOLANDER, K. (1982). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 676–677.
 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.
 DREW, M. G. B. & HOLLIS, S. (1980). *Acta Cryst.* B36, 718–720.
 ENDRES, H. (1979). *Acta Cryst.* B35, 625–627.
 ENDRES, H., JANNACK, J. & PRICKNER, B. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2230–2233.
 FERGUSON, G. & RESTIVO, R. J. (1979). *Acta Cryst.* B35, 159–162.
 FREIBURG, C., REICHERT, W., MELCHERS, M. & ENGELEN, B. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1209–1211.
 HSU, B., SCHLEMPER, E. O. & FAIR, C. K. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1387–1391.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98, 157–169. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 MURRAY-RUST, P. & MURRAY-RUST, J. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1704–1706.