

Tétra[bis(oxo-5 proline)platinate(II) de Potassium] Pentahydrate

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 Rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Physique, associé au CNRS N° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

ET O. GUILLARD

Laboratoire de Biochimie, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 Rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 18 juin 1985, accepté le 17 décembre 1985)

Abstract. $4\{K[Pt(C_{10}H_{11}N_2O_6)]\} \cdot 5H_2O$, $M_r = 2047.7$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 31.47$ (3), $b = 15.93$ (6), $c = 11.47$ (9) Å, $V = 5752$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.20$ (3), $D_x = 2.36$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 10.2$ mm⁻¹, $F(000) = 3880$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.037$ for 3943 independent reflections. The Pt atom exhibits square-planar *cis* coordination. It is linked to two cyclic glutamic acid molecules [Pt–O = 2.023 (6), Pt–N = 1.993 (6) Å]. The complex anion [PtL₂H]⁻ (LH₂ = 5-oxoproline) is almost planar. In each ligand, the amide function takes the tautomeric iminoalcohol form. K⁺ cations are surrounded by eight or six O atoms which constitute distorted polyhedra (cube, dicationic prism, octahedron and prism). Mean K–O distances are respectively 2.82 (2), 2.84 (4), 2.78 (4) and 2.86 (5) Å. All the water molecules are involved in hydrogen bonds.

Introduction. La découverte par Rosenberg, van Camp, Trosco & Mansour (1969) des propriétés antitumorales du *cis*-diamminedichloroplatine(II), couramment appelé 'cisplatine', a conduit à préparer de nombreux composés de coordination du platine(II). L'objectif généralement poursuivi est l'obtention de produits antitumoraux moins toxiques et plus solubles dans l'eau que le cisplatine. C'est dans cette perspective qu'ont été entreprises la préparation et l'étude du tétra[bis(oxo-5 proline)platinate(II) de potassium] pentahydrate. Le composé a été préparé en chauffant au bain-marie pendant deux heures à 353 K, K₂[PtCl₄] (1 mmol) et l'oxo-5 proline (5 mmol), puis en ajoutant lentement KOH (5 mmol) de façon que le pH reste

voisin de 4. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique: 0,16 × 0,18 × 0,42 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $4,39 \leq \theta \leq 14,31^\circ$. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. $0,020 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,700$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 37$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 13$. Réflexions de contrôle: 16,0,0, 00 $\bar{4}$ et 322, $\sigma(I)/I$ moyen = 0,0035. 5604 réflexions indépendantes mesurées, 1661 inobservées [$I < 2\sigma(I)$]. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission: 0,344 et 0,226. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et série de Fourier des ΔF . H liés à C: positions calculées, autres H: non localisés. Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et de f'' . Paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} de Pt, O, N et C. $R = 0,037$, $wR = 0,035$;* $w =$

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des angles valencielles, des équations des plans moyens et des distances des atomes à ces plans, des distances entre le potassium et ses proches voisins, des angles de torsion, des distances intermoléculaires inférieures à 3,6 Å et des liaisons hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42729: 41 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.

$1/\sigma^2(F)$; $S = 1,17$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,44$. $|\Delta\rho|_{\max} = 1,1$ (2) e Å⁻³. Programmes de calcul du système *SDP* de Enraf-Nonius (1979). Figs. 1 et 2: programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. L'unité asymétrique contient quatre anions [PtL₂H]⁻, (LH₂ = acide pyroglutamique ou oxo-5 proline C₄H₅ONHCO₂H), quatre cations K⁺ et cinq molécules d'eau. Les atomes de platine sont numérotés de 1 à 4, les atomes de potassium de 21 à 24 et les atomes d'oxygène des molécules d'eau de 25 à 29. La Fig. 1 représente l'un des anions [PtL₂H]⁻ et précise les numéros attribués aux atomes de carbone, d'azote et d'oxygène qu'il contient. Pour distinguer les atomes équivalents des différents groupements [PtL₂H]⁻, on a ajouté, aux numéros indiqués sur la Fig. 1, les nombres 100, 200, 300 ou 400 selon que les atomes appartiennent au groupement formé autour de Pt(1), de Pt(2), de Pt(3) ou de Pt(4).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts types

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Pt(1)	0,09739 (2)	0,28094 (5)	0,18781 (6)	2,51 (1)
Pt(2)	0,16202 (2)	0,78264 (5)	0,82358 (6)	2,53 (1)
Pt(3)	0,03333 (2)	0,78398 (5)	0,12376 (6)	2,79 (1)
Pt(4)	0,21624 (2)	0,25748 (4)	0,06631 (6)	2,19 (1)
K(21)	0,1704 (1)	0,4617 (3)	0,1542 (4)	3,4 (1)
K(22)	0,2253 (1)	0,5849 (3)	0,8879 (4)	3,5 (1)
K(23)	0,1420 (1)	0,4730 (3)	0,6883 (4)	3,9 (1)
K(24)	0,0831 (2)	0,5980 (3)	0,4161 (4)	5,7 (1)
O(25)	0,2281 (5)	0,5840 (9)	0,119 (1)	6,0 (4)
O(26)	0,1952 (4)	0,4996 (8)	0,389 (1)	4,4 (3)
O(27)	0,1212 (4)	0,6079 (8)	0,202 (1)	4,0 (3)
O(28)	0,1411 (4)	0,5235 (8)	0,930 (1)	4,1 (3)
O(29)	0,0658 (4)	0,5564 (9)	0,651 (1)	4,5 (3)
N(101)	0,0855 (4)	0,2190 (9)	0,336 (1)	2,9 (3)
C(102)	0,0809 (6)	0,140 (1)	0,363 (1)	3,6 (5)
C(103)	0,0864 (7)	0,137 (1)	0,501 (2)	5,6 (6)
C(104)	0,1051 (6)	0,221 (2)	0,529 (2)	4,9 (5)
C(105)	0,0885 (5)	0,278 (1)	0,433 (1)	3,6 (4)
O(106)	0,0741 (5)	0,0812 (8)	0,301 (1)	5,0 (4)
C(107)	0,1117 (5)	0,355 (1)	0,409 (1)	2,6 (4)
O(108)	0,1189 (3)	0,3672 (8)	0,298 (1)	3,2 (3)
O(109)	0,1245 (4)	0,403 (1)	0,484 (1)	4,7 (4)
N(111)	0,0780 (4)	0,2036 (8)	0,065 (1)	2,6 (3)
C(112)	0,0500 (6)	0,148 (1)	0,048 (1)	2,9 (4)
C(113)	0,0381 (6)	0,129 (1)	-0,078 (2)	3,7 (4)
C(114)	0,0653 (8)	0,197 (1)	-0,141 (2)	6,8 (7)
C(115)	0,0964 (6)	0,227 (1)	-0,049 (1)	3,1 (4)
O(116)	0,0305 (4)	0,1110 (8)	0,132 (1)	4,9 (3)
C(117)	0,1090 (5)	0,316 (1)	-0,053 (2)	3,2 (4)
O(118)	0,1110 (4)	0,3554 (8)	0,047 (1)	3,5 (3)
O(119)	0,1134 (4)	0,3569 (8)	-0,145 (1)	4,4 (3)
N(201)	0,1512 (4)	0,8270 (9)	0,664 (1)	3,0 (3)
C(202)	0,1511 (6)	0,902 (1)	0,618 (2)	3,2 (4)
C(203)	0,1546 (6)	0,893 (1)	0,484 (2)	4,0 (5)
C(204)	0,1659 (6)	0,800 (1)	0,468 (1)	3,1 (4)
C(205)	0,1461 (5)	0,766 (1)	0,579 (2)	3,5 (4)
O(206)	0,1496 (5)	0,9715 (7)	0,668 (1)	4,9 (4)
C(207)	0,1628 (6)	0,682 (1)	0,619 (2)	3,6 (4)
O(208)	0,1730 (4)	0,6762 (8)	0,730 (1)	3,8 (3)
O(209)	0,1645 (4)	0,6197 (8)	0,557 (1)	4,7 (3)
N(211)	0,1509 (4)	0,8771 (8)	0,933 (1)	2,4 (3)
C(212)	0,1264 (5)	0,939 (1)	0,932 (2)	2,8 (4)
C(213)	0,1191 (6)	0,970 (1)	1,056 (2)	4,3 (5)
C(214)	0,1372 (6)	0,905 (1)	1,132 (2)	4,0 (5)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(215)	0,1674 (6)	0,861 (1)	1,048 (1)	2,8 (4)
O(216)	0,1087 (4)	0,9732 (8)	0,845 (1)	4,8 (4)
C(217)	0,1761 (5)	0,769 (1)	1,069 (1)	2,7 (4)
O(218)	0,1763 (4)	0,7225 (8)	0,9745 (9)	4,0 (3)
O(219)	0,1823 (4)	0,7420 (9)	1,167 (1)	4,8 (3)
N(301)	0,0197 (4)	0,8135 (9)	-0,042 (1)	3,0 (4)
C(302)	0,0118 (6)	0,883 (1)	-0,101 (2)	3,1 (4)
C(303)	0,0168 (7)	0,870 (1)	-0,230 (2)	4,8 (6)
C(304)	0,0399 (6)	0,785 (1)	-0,237 (2)	4,6 (5)
C(305)	0,0250 (5)	0,745 (1)	-0,122 (1)	2,8 (4)
O(306)	0,0003 (5)	0,9509 (8)	-0,058 (1)	4,3 (3)
C(307)	0,0537 (6)	0,677 (1)	-0,067 (2)	5,1 (6)
O(308)	0,0581 (4)	0,6818 (8)	0,044 (1)	3,8 (3)
O(309)	0,0690 (4)	0,6195 (9)	-0,127 (1)	6,0 (4)
N(311)	0,0130 (5)	0,8776 (9)	0,223 (1)	3,2 (4)
C(312)	-0,0144 (6)	0,934 (1)	0,220 (2)	3,7 (5)
C(313)	-0,0247 (6)	0,975 (1)	0,333 (2)	4,3 (5)
C(314)	-0,0022 (7)	0,917 (2)	0,415 (2)	6,1 (6)
C(315)	0,0317 (6)	0,869 (2)	0,340 (1)	5,0 (5)
O(316)	-0,0361 (4)	0,9581 (8)	0,127 (1)	3,8 (3)
C(317)	0,0441 (5)	0,784 (1)	0,373 (1)	3,8 (4)
O(318)	0,0500 (4)	0,7392 (8)	0,282 (1)	4,2 (3)
O(319)	0,0489 (4)	0,7608 (9)	0,472 (1)	4,9 (3)
N(401)	0,2144 (4)	0,1551 (8)	0,171 (1)	2,8 (3)
C(402)	0,2299 (6)	0,082 (1)	0,162 (2)	4,2 (5)
C(403)	0,2322 (7)	0,040 (1)	0,282 (2)	4,6 (5)
C(404)	0,2249 (7)	0,111 (1)	0,362 (2)	4,8 (5)
C(405)	0,2016 (5)	0,177 (1)	0,289 (1)	3,2 (4)
O(406)	0,2414 (4)	0,0424 (7)	0,071 (1)	4,3 (3)
C(407)	0,2103 (5)	0,2653 (9)	0,314 (1)	2,6 (4)
O(408)	0,2165 (4)	0,3157 (6)	0,2225 (9)	2,8 (3)
O(409)	0,2108 (4)	0,2940 (8)	0,4141 (9)	3,9 (3)
N(411)	0,2155 (4)	0,2137 (7)	-0,095 (1)	2,3 (3)
C(412)	0,2036 (5)	0,146 (1)	-0,147 (2)	3,7 (5)
C(413)	0,1997 (7)	0,157 (1)	-0,278 (2)	4,2 (5)
C(414)	0,2029 (7)	0,250 (1)	-0,290 (1)	4,0 (5)
C(415)	0,2258 (5)	0,278 (1)	-0,181 (1)	2,6 (3)
O(416)	0,1950 (4)	0,0759 (7)	-0,095 (1)	3,8 (3)
C(417)	0,2174 (5)	0,3639 (9)	-0,132 (1)	1,9 (3)
O(418)	0,2140 (4)	0,3682 (7)	-0,0195 (9)	3,2 (3)
O(419)	0,2134 (4)	0,4246 (6)	-0,199 (1)	2,9 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans les anions [PtL₂H]⁻ (LH₂ = oxo-5 proline)

Les colonnes I, II, III et IV correspondent respectivement aux anions formés autour de Pt(1), Pt(2), Pt(3) et Pt(4).

	I	II	III	IV
Pt-N(1)	2,00 (1)	1,99 (1)	2,01 (1)	2,03 (1)
Pt-O(8)	1,99 (1)	2,04 (1)	2,02 (1)	2,02 (1)
Pt-N(11)	1,97 (1)	1,99 (1)	1,98 (1)	1,98 (1)
Pt-O(18)	2,05 (1)	2,03 (1)	2,02 (1)	2,02 (1)
N(1)-C(2)	1,30 (2)	1,31 (2)	1,32 (2)	1,27 (2)
N(1)-C(5)	1,46 (2)	1,39 (2)	1,43 (2)	1,45 (2)
C(2)-C(3)	1,58 (3)	1,55 (3)	1,51 (3)	1,53 (3)
C(2)-O(6)	1,20 (2)	1,25 (2)	1,24 (2)	1,27 (2)
C(3)-C(4)	1,51 (3)	1,52 (3)	1,54 (3)	1,47 (3)
C(4)-C(5)	1,52 (3)	1,52 (2)	1,53 (2)	1,54 (3)
C(5)-C(7)	1,45 (3)	1,52 (2)	1,55 (3)	1,46 (2)
C(7)-O(8)	1,31 (2)	1,32 (2)	1,28 (2)	1,34 (2)
C(7)-O(9)	1,22 (2)	1,22 (2)	1,24 (3)	1,24 (2)
N(11)-C(12)	1,26 (2)	1,25 (2)	1,24 (2)	1,30 (2)
N(11)-C(15)	1,48 (2)	1,44 (2)	1,47 (2)	1,46 (2)
C(12)-C(13)	1,53 (3)	1,52 (3)	1,49 (3)	1,52 (2)
C(12)-O(16)	1,29 (2)	1,27 (2)	1,33 (2)	1,29 (2)
C(13)-C(14)	1,55 (3)	1,48 (3)	1,50 (3)	1,50 (2)
C(14)-C(15)	1,51 (3)	1,53 (3)	1,57 (3)	1,50 (2)
C(15)-C(17)	1,48 (3)	1,51 (2)	1,46 (3)	1,51 (2)
C(17)-O(18)	1,31 (2)	1,31 (2)	1,27 (2)	1,29 (2)
C(17)-O(19)	1,25 (2)	1,23 (2)	1,20 (2)	1,24 (2)
N(1)-Pt-O(8)	82,2 (6)	80,8 (5)	80,8 (5)	80,9 (5)
N(11)-Pt-N(11)	104,1 (6)	106,3 (6)	107,5 (6)	105,8 (5)
N(11)-Pt-O(18)	173,9 (5)	171,8 (5)	172,1 (6)	171,9 (5)
O(8)-Pt-N(11)	173,7 (5)	172,6 (5)	171,6 (5)	173,2 (5)
O(8)-Pt-O(18)	91,8 (5)	91,1 (5)	91,4 (5)	91,8 (4)
N(11)-Pt-O(18)	82,0 (5)	81,8 (5)	80,3 (5)	81,4 (5)

Chaque atome de platine est lié à deux molécules d'acide pyroglutamique. Celles-ci sont bicoordinées au métal par l'atome d'azote amidique et par l'un des atomes d'oxygène du groupement carboxylique. Les distances Pt—O sont comprises entre 1,99 (1) et 2,05 (1) Å [moyenne: 2,023 (6) Å] et les distances Pt—N entre 1,97 (2) et 2,05 (1) Å [moyenne: 1,993 (6) Å]. Leurs homologues dans un composé du *cis*-bis(glycinato)platine(II) acide oxalique dihydraté de formule $2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de Carrondo, Goodgame, Hadjioannou & Skapski, 1980) valent respectivement 2,013 et 2,015 Å. Chaque atome de platine a un environnement de type plan carré. Quel que soit l'anion $[\text{PtL}_2\text{H}]^-$, il est dans le plan moyen défini par N(1), O(8), N(11) et O(18) [plan $P(j)$, j = numéro de l'atome de platine présent dans l'anion]. Les angles N—Pt—O, formés par les atomes d'azote et d'oxygène en positions *cis*, sont compris entre 80,3 (6) et 82,6 (6)° [moyenne: 81,3 (2)°], les angles N—Pt—N entre 104,1 (6) et 107,5 (7)° [moyenne: 105,92 (7)°] et les angles O—Pt—O entre 91,1 (6) et 91,8 (5)° [moyenne: 91,5 (2)°]. Dans le mémoire de Carrondo *et al.* (1980), seule est indiquée la valeur moyenne des angles N—Pt—O; elle est de 83,0°. Les distances C(7)—O(8) et C(17)—O(18), relatives aux atomes d'oxygène coordonnés à l'atome métallique, vont de 1,27 (2) à 1,34 (2) Å, tandis que C(7)—O(9) et C(17)—O(19) sont comprises entre 1,20 (2) et 1,25 (2) Å. Leurs valeurs moyennes respectives, 1,304 (7) et 1,229 (5) Å, sont très voisines des valeurs trouvées pour les distances C—O de la glycine dans $2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,295 et 1,215 Å).

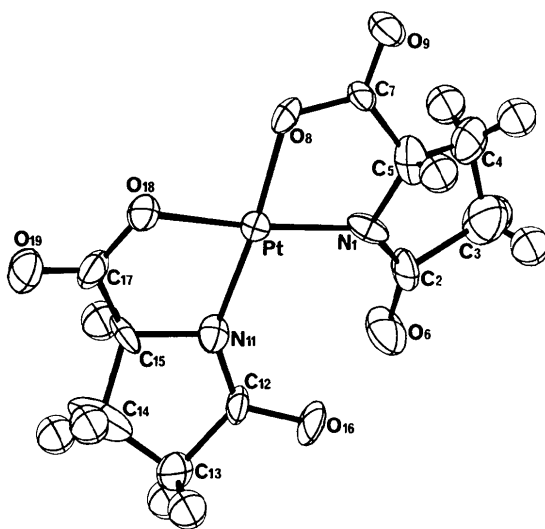


Fig. 1. Vue en perspective de l'un des anions $[\text{PtL}_2\text{H}]^-$ (LH_2 = oxo-5 proline) et numérotation des atomes.

N(1), C(2), C(7), N(11), C(12) et C(17) sont tous hybridés sp^2 , car la somme des angles valencielles ayant l'un d'eux pour sommet est égale à 360° aux incertitudes près. La fonction amide de l'acide pyroglutamique intervient sous la forme tautomère iminoalcool. Les distances N(1)—C(2) et N(11)—C(12) vont de 1,24 (2) à 1,32 (2) Å. Leur valeur moyenne [1,28 (1) Å] est du même ordre de grandeur que la distance N—C du groupement *N*-formylamine de la *N*-formyl-L-méthionine [1,322 (6) Å] (Chen & Parthasarathy, 1977).

Dans un même anion, C(2)—O(6) et C(12)—O(16) ont toujours des longueurs inégales. Les numéros 1 à 9 ont été attribués aux atomes du coordinaat dans lequel cette distance est la plus petite, même si, dans deux cas sur quatre, la différence n'a pas, compte tenu des écarts types, de signification physique. On obtient ainsi des valeurs comprises entre 1,20 (2) et 1,27 (2) Å [moyenne: 1,24 (1) Å] pour C(2)—O(6) et entre 1,27 (2) et 1,33 (2) Å [moyenne: 1,29 (1) Å] pour C(12)—O(16). La différence est due au fait que, lors de la formation de l'anion $[\text{PtL}_2\text{H}]^-$, O(6) perd son proton et O(16) conserve le sien. La valeur moyenne des quatre liaisons C(12)—O(16) est en bon accord avec la valeur trouvée par Faggiani, Lippert, Lock & Speranzini (1982) pour la distance C—O du groupement iminoalcool [1,28 (1) Å] dans un composé de coordination du platine(II) avec la méthylcytosine et l'éthylguanine. On peut admettre l'existence sur N(1)—C(2)—O(6) et sur N(11)—C(12)—O(16) d'orbitales délocalisées auxquelles participent les doublets non partagés de N(1) ou de N(11).

Les différents ensembles de liaisons C—C admettent les longueurs moyennes suivantes: C(2)—C(3) et C(12)—C(13) 1,53 (1) Å, C(3)—C(4) et C(13)—C(14) 1,51 (1) Å, C(4)—C(5) et C(14)—C(15) 1,528 (7) Å, C(5)—C(7) et C(15)—C(17) 1,49 (1) Å. Dans l'acide pyroglutamique (Pattabhi & Venkatesan, 1974), les valeurs trouvées pour les mêmes liaisons sont, à l'exception de la première, sensiblement plus grandes car elles valent respectivement 1,532, 1,554, 1,569 et 1,545 Å. La longueur moyenne des liaisons N(1)—C(5) et N(11)—C(15) [1,45 (1) Å] est comparable aux longueurs généralement citées pour les 'liaisons simples' C—N.

Comme le montre la Fig. 2, les anions $[\text{PtL}_2\text{H}]^-$ ne sont pas plans. Toutefois, les distances des atomes constituant l'un d'eux au plan $P(j)$ correspondant ne dépasse jamais 0,83 (1) Å. Quelle que soit la valeur de j ($j = 1$ à 4), C(2), C(3), C(4), O(6), C(15) et C(17) se trouvent toujours du même côté de $P(j)$ et C(5), C(7), C(12), C(13), C(14) et O(16) toujours de l'autre côté de ce plan. Les seuls atomes dont la position relative par rapport à $P(j)$ varie sont O(9) et O(19).

Les angles de torsion homologues ont toujours des valeurs voisines ou relativement voisines. Par exemple, Pt—N(1)—C(5)—C(7) et Pt—N(11)—C(15)—C(17) sont

compris entre -25 (2) et -17 (2)°, C(2)—N(1)—C(5)—C(4) et C(12)—N(11)—C(15)—C(14) entre 17 (2) et 31 (2)°. Les angles de torsion endocycliques, autour de la liaison N(1)—C(5) ou de la liaison N(11)—C(15) commune aux deux cycles formés par une molécule d'acide pyroglutamique et l'atome de platine, sont donc de signes contraires: la jonction entre les deux cycles est de type *trans*.

Les ions K⁺ sont entourés d'atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'acide pyroglutamique ou à des molécules d'eau. K(21) a pour voisins O(25), O(26), O(27), O(28ⁱⁱ), O(108), O(118), O(408) et O(418) [(i): $x, y, -1 + z$]. Ces huit atomes sont situés à des distances comprises entre 2,69 (2) et 2,90 (1) Å [moyenne: 2,82 (2) Å] et réalisent un polyèdre que l'on peut faire dériver du cube par déformation.

Autour de K(22), on trouve aussi huit atomes d'oxygène: O(25ⁱⁱⁱ), O(26ⁱⁱⁱ), O(28), O(208), O(218), O(408), O(409ⁱⁱⁱ) et O(419ⁱⁱⁱ) [(ii): $x, y, 1 + z$; (iii): $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$]. La longueur moyenne des distances K—O correspondantes est de 2,84 (4) Å. A l'exception de K(22)—O(408) [3,08 (1) Å], celles-ci appartiennent à l'intervalle 2,66 (1)—2,87 (1) Å. Six des huit atomes d'oxygène entourant K(22) constituent un prisme déformé à bases triangulaires devant les faces latérales duquel se trouvent les deux autres atomes d'oxygène O(25) et O(419ⁱⁱ).

K(23) et K(24) ont chacun six proches voisins. Ceux de K(23) sont O(28), O(29), O(109), O(119ⁱⁱ), O(209) et O(419ⁱⁱ); ils forment un octaèdre irrégulier. Les longueurs extrêmes des distances K—O sont de 2,66 (1) et de 2,89 (1) Å [moyenne: 2,78 (4) Å]. Le polyèdre de

coordination de K(24) est un prisme à bases triangulaires très déformé dont les sommets sont occupés par O(27), O(29), O(209), O(316^{iv}), O(318) et O(319) [(iv): $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$]. La longueur moyenne des distances K—O est de 2,86 (5) Å. Cinq d'entre elles vont de 2,72 (1) à 2,92 (1) Å; la sixième, K(24)—O(209), est égale à 3,05 (1) Å.

Des environnements de l'ion potassium contenant huit ou six atomes d'oxygène ont été souvent rencontrés. Ainsi, on trouve huit atomes d'oxygène autour de K⁺ dans K(B₅O₈).4H₂O où les distances K—O sont comprises entre 2,771 et 3,073 Å (Wyckoff, 1965, pp. 872–878). Dans les aluns (Wyckoff, 1965, pp. 669–672), l'ion potassium est entouré de six molécules d'eau. Les distances K—O sont égales à 2,94 Å dans K[Al(SO₄)₂].12H₂O et à 2,97 Å dans K[Cr(SO₄)₂].12H₂O.

Bien que les atomes d'hydrogène dont les positions ne sont pas calculables n'aient pas été localisés, les distances entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et certains atomes d'oxygène des coordinats permettent de considérer comme très vraisemblable l'existence de plusieurs liaisons hydrogène. Ainsi, O(25) paraît lié à O(219ⁱ) et à O(419ⁱⁱⁱ), O(26) à O(109) et à O(209), O(27) à O(219ⁱ) et à O(308), O(28) à O(119ⁱⁱ) et à O(309ⁱⁱ) et O(29) à O(306^{iv}) et à O(309ⁱⁱ). Les distances O—O correspondantes sont comprises entre 2,73 (2) et 2,95 (2) Å.

Références

- CARRONDO, C. T. DE, GOODGAME, D. M. L., HADJIOANNOU, C. R. & SKAPSKI, A. C. (1980). *Inorg. Chim. Acta*, **46**, L32.
- CHEN, C. & PARTHASARATHY, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3332–3336.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- FAGGIANI, R., LIPPERT, B., LOCK, C. J. L. & SPERANZINI, R. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3216–3225.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PATTABHI, V. & VENKATESAN, K. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, pp. 1085–1089.
- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSCO, J. E. & MANSOUR, V. H. (1969). *Nature (London)*, **222**, 385–386.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*. Tome 3. *Inorganic Compounds*, 2ème éd. New York: Wiley.

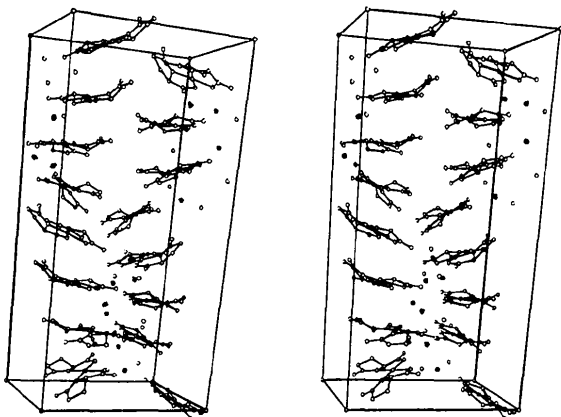


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille. Les ions K⁺ sont représentés par des cercles noirs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau par des cercles clairs.