

- CRADWICK, P. D. & HALL, D. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1384–1385.
- CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1354–1358.
- GRANT, D. F. & GABE, E. J. (1978). *J. Appl. Cryst.* 11, 114–120.
- HALL, D. & WOULFE, M. D. (1958). *Proc. Chem. Soc. London*, p. 346.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* A30, 580–584.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO*. A program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* 7, 95–98.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
- RASMUSSEN, S. E. (1958). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 441–442.
- RASMUSSEN, S. E. (1959). *Acta Chem. Scand.* 13, 2009–2022.
- SANNI, S. B., LENSTRA, A. T. H. & PATEL, V. C. (1985). *Acta Cryst.* C41, 199–200.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.

*Acta Cryst.* (1987). C43, 829–831

## Structure du Di- $\mu$ -chloro-bis[triaquachloronickel(II)]–Dichlorure de Pipérazine

PAR ÉRIC FANCHON

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France*

FOUED HALOUANI ET ABDELAZIZ DAOUD

*Laboratoire du Solide, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie*

ET DUC TRAN QUI ET JEAN VICAT

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France*

(Reçu le 28 août 1986, accepté le 29 octobre 1986)

**Abstract.**  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ ,  $M_r = 526.38$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.606$  (3),  $b = 8.821$  (2),  $c = 8.933$  (2) Å,  $\alpha = 110.11$  (2),  $\beta = 98.50$  (3),  $\gamma = 105.35$  (3)°,  $V = 454.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.922$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 29.9$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 268$ ,  $T = 295$  K. This crystal structure has been investigated by X-ray diffraction and refined to an  $R$  factor of 1.7% for 2250 independent reflections. The structure consists of groups of two edge-sharing  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6]$  octahedra, piperazinium  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$  cations and isolated  $\text{Cl}^-$  ions: the packing structure is partly ensured by (O or N)–H...Cl hydrogen bonds. The centrosymmetric piperazine molecule adopts the chair form. The Ni...Ni distance in the dimer is 3.480 (1) Å.

**Introduction.** L'étude de la structure du complexe de pipérazine  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$  (Daoud, Ben Salah, Chappert, Renard, Cheikhrouhou, Tran Qui & Verdager, 1986) a montré que l'ion magnétique  $\text{Cu}^{2+}$  se trouve dans des sites bipyramidaux formant des chaînes infinies d'ions  $\text{CuCl}_3$ . La variation de la susceptibilité de ce composé en fonction de la température montre que son comportement s'explique parfaitement en terme d'un ordre de type antiferromagnétique unidimen-

sionnel de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  avec  $S = \frac{1}{2}$ . Ce type de matériaux est actuellement très recherché pour leurs propriétés magnétiques (composés unidimensionnels, verres de spin, etc...). La pipérazine constitue également un ligand d'une grande importance dans les halogénures doubles de métaux de transition.

Dans le cadre d'une étude générale des interactions d'ions magnétiques dans les complexes organo-métalliques (Cu, Ni, Co etc...), nous avons fait la synthèse de cristaux d'un nouveau complexe de pipérazine avec le nickel  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ . Nous rapportons ici l'étude structurale de ce composé.

**Partie expérimentale. Préparation du dichlorure de pipérazine.** Le mélange stœchiométrique d'une mole de pipérazine dissoute dans l'éthanol avec deux moles d'acide chlorhydrique conduit aisément au dichlorure de pipérazine  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ . Ce sel doit être lavé plusieurs fois avec l'éther anhydre et conservé à l'abri de l'humidité.

**Préparation du complexe du nickel.** Le chlorure de nickel hydraté  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et le dichlorure de pipérazine  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ , pris dans le rapport

stœchiométrique 2:1, sont dissous séparément dans un mélange équimolaire eau-éthanol, puis mélangés et portés à 323 K dans une étuve. Le complexe se forme au bout de plusieurs semaines et conduit à des monocristaux sous forme d'aiguilles à base de parallélogramme. Leur couleur vert jaunâtre est une indication de la coordination octaédrique du nickel. Ce complexe n'est pas hygroscopique et se conserve naturellement.

Les spectres infrarouge dans de domaine 2000–4000 cm<sup>-1</sup> révèlent l'existence de bandes attribuées à la présence de molécules d'eau. L'analyse élémentaire effectuée sur les éléments C, H et N confirme la formule chimique attribuée à ce composé:

	%C	%H	%N
exp.	9,26	4,56	5,58
calc.	9,13	4,60	5,32.

Un cristal assimilé à une sphère de rayon 0,1 mm a été sélectionné pour l'étude expérimentale.  $D_m$  n'a pas été mesuré. Les données ont été recueillies sur un diffractomètre quatre cercles Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur en lame graphite. Les paramètres de maille indiqués plus haut ont été affinés à partir des valeurs de  $\theta$  de 25 réflexions centrées par le diffractomètre. 5336 réflexions mesurées dans les conditions suivantes: exploration de toute la sphère de réflexion pour  $1 < \theta < 30^\circ$  ( $|h_{\max}| = 10$ ,  $|k_{\max}| = 13$ ,  $|l_{\max}| = 13$ ); radiation Mo  $K\alpha$ ; mode de balayage  $\omega$ ; vitesse de balayage calculée de façon à donner  $\sigma(I)/I = 2\%$  avec un temps maximum de 200 s; ouverture du détecteur donnée par  $(2,5 + 5 \text{tg}\theta)$  mm;  $\Delta\omega = a^\circ + b^\circ \text{tg}\theta$  avec  $a = 1,9^\circ$  et  $b = 0,5^\circ$  pour  $\theta < 20^\circ$ ,  $2,5^\circ$  et  $0,5^\circ$  pour  $20 < \theta < 25^\circ$ ,  $2,5^\circ$  et  $0,8^\circ$  pour  $\theta > 25^\circ$ ; contrôle d'intensité de trois réflexions de référence toutes les deux heures; contrôle d'orientation toutes les 200 mesures. Correction du facteur de Lorentz-polarisation, réflexions de type  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  moyennées; 2250 réflexions indépendantes avec  $|F|^2 > 3\sigma(F^2)$  conservées pour la détermination de la structure.

L'interprétation de la fonction de Patterson a permis de placer les atomes lourds (Ni et Cl). Les séries de différence de Fourier ont fait ensuite apparaître les atomes restants et les paramètres atomiques  $x, y, z$  et  $U_{ij}$  ont été affinés jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels:  $R = 1,7\%$  et  $wR = 2,3\%$ ;  $w = 4F_{\text{obs}}^2 / (\sigma_{\text{stat}}^2 + p^2 F_{\text{obs}}^2)$  où  $\sigma_{\text{stat}}$  est dû à la statistique de comptage et  $p = 0,02$ .\* Les facteurs de diffusion (tous les atomes sont considérés neutres) ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Pas de corrections d'absorption ni d'extinction.

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43555: 20 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.

Calculs effectués à l'aide du système de programmes *SDP-Plus* (Enraf-Nonius, 1979) installé sur VAX 780. Affinement sur  $F$ .  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,03$ .  $|\Delta\rho| < 0,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .  $S = 1,61$ .

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents [ $B_{\text{éq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij}(\mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*)(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ ] ou isotropes (H) (les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{éq}}/B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Ni	0,07314 (2)	0,22143 (2)	0,06348 (2)	1,347 (3)
Cl(1)	0,92381 (4)	0,01271 (3)	0,17163 (3)	1,552 (5)
Cl(2)	0,28097 (5)	0,78404 (3)	0,05567 (3)	2,116 (5)
Cl(3)	0,75475 (5)	0,60602 (4)	0,38584 (4)	2,296 (6)
O(1)	0,3867 (1)	0,2443 (1)	0,1796 (1)	1,92 (2)
O(2)	0,7739 (2)	0,6049 (1)	0,0238 (1)	2,78 (2)
O(3)	0,1009 (1)	0,4244 (1)	0,2754 (1)	2,02 (2)
N	0,3857 (2)	0,0741 (1)	0,4126 (1)	1,83 (2)
C(1)	0,7240 (2)	0,0260 (2)	0,5006 (2)	2,27 (2)
C(2)	0,3772 (2)	0,8417 (1)	0,5074 (2)	2,08 (2)
H(1)	0,710 (2)	0,944 (2)	0,394 (2)	2,2 (3)
H(2)	0,872 (2)	0,085 (2)	0,564 (2)	2,7 (3)
H(3)	0,638 (2)	0,241 (2)	0,601 (2)	2,5 (3)
H(4)	0,677 (3)	0,203 (2)	0,429 (2)	3,3 (4)
H(5)	0,366 (2)	0,012 (2)	0,314 (2)	1,7 (3)
H(6)	0,327 (3)	0,144 (2)	0,417 (2)	3,3 (4)
H(7)	0,467 (3)	0,336 (2)	0,225 (2)	4,3 (4)
H(8)	0,560 (2)	0,797 (2)	0,892 (2)	2,9 (3)
H(9)	0,231 (3)	0,373 (2)	0,882 (2)	4,3 (4)
H(10)	0,232 (3)	0,487 (2)	0,011 (2)	3,8 (4)
H(11)	0,004 (3)	0,541 (2)	0,718 (2)	3,0 (4)
H(12)	0,864 (3)	0,590 (2)	0,638 (2)	3,5 (4)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles entre liaisons ( $^\circ$ ) (les écarts types sont donnés entre parenthèses)

Ni-Cl(1)	2,417 (1)	Ni-O(1)	2,099 (1)
Ni-Cl(1)	2,393 (1)	Ni-O(2)	2,052 (1)
Ni-Cl(2)	2,403 (1)	Ni-O(3)	2,053 (1)
C(1)-N	1,485 (1) $\times 2$	C(1)-C(2)	1,507 (1)
C(2)-N	1,484 (1) $\times 2$		
C(1)-H(1)	0,95 (1)	C(1)-H(2)	0,95 (2)
C(2)-H(3)	0,96 (1)	C(2)-H(4)	0,86 (2)
N-H(5)	0,83 (1)	N-H(6)	0,80 (2)
O(1)-H(7)	0,76 (2)		
O(1)-H(8)	0,80 (2)	H(7)-O(1)-H(8)	103 (2)
O(2)-H(9)	0,80 (2)		
O(2)-H(10)	0,75 (2)	H(9)-O(2)-H(10)	103 (1)
O(3)-H(11)	0,83 (2)		
O(3)-H(12)	0,83 (2)	H(11)-O(3)-H(12)	107 (1)
Cl(1)...H(1)	2,74 (2)		
Cl(1)...C(1)	3,375 (2)	Cl(1)...H(1)-C(1)	124 (1)
Cl(2)...H(5)	2,35 (1)		
Cl(2)...N	3,161 (1)	Cl(2)...H(5)-N	167 (1)
Cl(2)...H(8)	2,52 (2)		
Cl(2)...O(1)	3,254 (1)	Cl(2)...H(8)-O(1)	153 (1)
Cl(2)...H(10)	2,43 (2)		
Cl(2)...O(2)	3,161 (1)	Cl(2)...H(10)-O(2)	164 (2)
Cl(3)...H(6)	2,55 (2)		
Cl(3)...N	3,232 (1)	Cl(3)...H(6)-N	143 (1)
Cl(3)...H(7)	2,41 (2)		
Cl(3)...O(1)	3,164 (1)	Cl(3)...H(7)-O(1)	171 (2)
Cl(3)...H(9)	2,48 (2)		
Cl(3)...O(2)	3,252 (1)	Cl(3)...H(9)-O(2)	163 (2)
Cl(3)...H(11)	2,41 (2)		
Cl(3)...O(3)	3,208 (1)	Cl(3)...H(11)-O(3)	163 (2)
Cl(3)...H(12)	2,33 (2)		
Cl(3)...O(3)	3,159 (1)	Cl(3)...H(12)-O(3)	176 (3)

**Discussion.** Tous les atomes, y compris les atomes d'hydrogène ont pu être localisés. Dans le Tableau 1 sont indiqués les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques équivalents (ou isotopes pour les atomes d'hydrogène). Le composé  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$  est formé de chlorure de nickel hydraté  $\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ , de cations pipérazine  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+}$  (dont les distances sont résumées dans le Tableau 2) et de chlorures isolés  $\text{Cl}(3)^-$ , provenant du dichlorure de pipérazine. La cohésion de la structure est assurée d'une part par les liaisons ioniques entre les cycles de pipérazine et  $\text{Cl}(3)^-$ , d'autre part par les liaisons hydrogène allant des molécules d'eau et de la pipérazine aux différents atomes de chlore: le Tableau 2 donne les caractéristiques de ces liaisons hydrogène.

Comme dans  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$  (Daoud *et al.*, 1986) la molécule de pipérazine, qui est centrosymétrique, adopte la forme chaise (Fig. 1). Les distances C–N sont légèrement plus courtes dans le complexe de nickel, alors que les distances C–C sont identiques. La coordination du nickel est un octaèdre déformé (Fig. 1), constitué de trois atomes de chlore [trois distances longues de 2,393 à 2,417 (1) Å] et de trois molécules d'eau [trois distances courtes Ni–O de 2,025 à 2,099 (1) Å]. Deux octaèdres mettent en commun une arête Cl(1)–Cl(1) pour donner le dimère  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Ceci conduit à une courte distance Ni–Ni de 3,480 (1) Å dans le dimère comparable à la distance Cu–Cu de 3,423 (1) Å dans  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ . Par contre la plus courte distance Ni–Ni entre deux dimères est beaucoup plus grande [5,692 (1) Å] que la distance Cu–Cu correspondante [3,446 (1) Å]: il n'y aura probablement pas d'ordre magnétique entre les nickel analogue à celui observé dans le composé de cuivre (Daoud *et al.*, 1986), même à très basse température. Les atomes de chlore Cl(1) et Cl(2) ne sont accepteurs respectivement que de une et

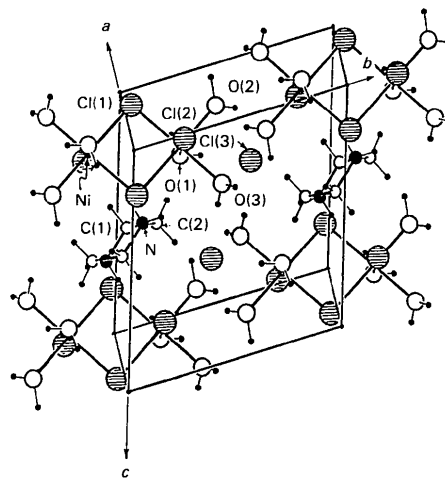


Fig. 1. Projection de la structure de  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$  obtenue avec le programme ORTEPII (Johnson, 1976).

trois liaisons hydrogène, alors que le chlore isolé Cl(3) est accepteur de cinq liaisons fortes (Tableau 2). Cet atome joue un rôle important dans la cohésion de la structure: il est lié à quatre dimères différents et à une molécule de pipérazine.

#### Références

- DAOUD, A., BEN SALAH, A., CHAPPERT, C., RENARD, J. P., CHEIKHROUHO, A., TRAN QUI, D. & VERDAGUER, M. (1986). *Phys. Rev. B*, **33**, 6253–6260.
- Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72, 73, 75, 79. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138, 3<sup>e</sup> revision. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 831–834

## Structure of Bis(ethylenediamine)copper(II) Dichlorocuprate(I)

BY OLE SIMONSEN AND HANS TOFTLUND

*Department of Chemistry, University of Odense, DK-5230 Odense M, Denmark*

(Received 12 May 1986; accepted 17 November 1986)

**Abstract.**  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{CuCl}_2]_2$ ,  $M_r = 452.65$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.995$  (2),  $b = 14.147$  (2),  $c = 6.2331$  (6) Å,  $\beta = 108.82$  (1)°,  $V = 667.3$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.2$  (1),  $D_x = 2.253$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 5.54$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 446$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.064$  for 1337 unique observed reflections.

The  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions are placed on centres of symmetry and coordinated to four N atoms and two  $\text{Cl}^-$  ions arranged in a distorted octahedral configuration with the N atoms in a plane. Some of the atoms in the ethylenediamine ligand have disordered positions. The  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ions are tetrahedrally coordinated to four  $\text{Cl}^-$  ions. The  $\text{Cu}^{\text{I}}$