

Fig. 2. Unit-cell diagram showing the chains of $(C_6H_{12}O_2)Se(O)$ units lying along the a axis. For reasons of clarity only half the unit-cell contents are shown.

Discussion. The Se atom is bonded to O(1), via a double bond, and also to O(2) and O(3). The coordination geometry around Se is approximately tetrahedral, with the lone pair presumably occupying the fourth position. Se also weakly interacts with one O atom from each of two adjacent molecules, $Se \cdots O(1^i)$: 2.932 (3) Å [where (i) refers to $-x, -y, -z$], and

$Se \cdots O(2^{ii})$: 2.885 (3) Å [where (ii) refers to $1-x, -y, -z$]. Both these distances are significantly less than the sum of the van der Waals radii of 3.42 Å (Bondi, 1964). In both interactions the Se atom is functioning as a Lewis acid, with the lone electron pair on the Se apparently remaining inert. This results in a distorted octahedral geometry about each Se atom, with the Se lone electron pair occupying the sixth position. These two intermolecular $Se \cdots O$ interactions give rise to a linear polymer which lies along the a axis (Fig. 2), with the repeat unit being two centrosymmetrically related monomer units.

References

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 DENNEY, D. B., DENNEY, D. Z., HAMMOND, P. J. & HSU, Y. F. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2340–2347.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1974). Editors. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1971). ORTEPII. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 SHELDRICK, G. M. (1976). SHELX76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 208–210

Bis(méthanesulfonate) de Tétramineplatine(II)

PAR P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 9 juin 1987, accepté le 4 août 1988)

Abstract. $[Pt(NH_3)_4][CH_3O_3S]_2$, $M_r = 453.4$, monoclinic, $C2/m$, $a = 7.822$ (2), $b = 7.626$ (1), $c = 10.331$ (3) Å, $\beta = 106.27$ (2)°, $V = 591.5$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.545$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 12.34$ mm⁻¹, $F(000) = 432$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.024$ for 1089 independent reflections. Four N atoms occupy 8(f) positions. The Pt atom exhibits a square-planar coordination. The $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ cations and the $[CH_3SO_3]^-$ anions have symmetries $\bar{1}$ and m , respectively. The structure is constituted of layers of cations separated by double layers of anions parallel to the (001) face.

Introduction. Le bis(méthanesulfonate) de tétraammineplatine(II) a d'abord été rencontré fortuitement dans une préparation réalisée dans le but de coordonner l'anion méthanesulfonate à l'atome de platine(II). Il a ensuite

été préparé à la température ambiante en ajoutant l'acide méthanesulfonique, pris en léger excès par rapport à la stoechiométrie, à une solution aqueuse saturée de chlorure de tétraammineplatine(II). Un précipité formé de microcristaux incolores apparaît immédiatement; il est séparé par filtration et lavé à l'éthanol. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation d'une solution aqueuse additionnée de 10% d'acide méthanesulfonique.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: 0,10 × 0,13 × 0,20 mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Dimensions de la maille déterminées avec 25 réflexions telles que $8,23 \leq \theta \leq 18,18^\circ$, $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,746$ Å⁻¹. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude s (°) = $0,70 + 0,35tg\theta$. Réflexions de contrôle des intensités et des orientations 403, $\bar{3}\bar{1}\bar{2}$ et $\bar{2}\bar{2}\bar{3}$. $\sigma(I)/I$ moyen

(contrôle): 0,0040. 1089 réflexions indépendantes mesurées; toutes vérifient l'inégalité $I > 3\sigma(I)$. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission: 0,356 et 0,197. Méthode de l'atome lourd et calcul de la densité électronique. Affinement sur F , programme à matrice entière. H non localisés avec certitude. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} de Pt, S, O, N et C. Correction d'extinction secondaire: $g = 1,5 (1) \times 10^{-6}$. $wR = 0,029$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,32$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$, $|\Delta\rho|_{\max} = 1,9 (2) e \text{ \AA}^{-3}$. Programmes de calcul du système *SDP* (Frenz, 1982). Ordinateur PDP 11/44.

La composition chimique du produit étudié et les valeurs obtenues pour les facteurs de température isotropes conduisent à attribuer à l'atome d'azote N(2) [positions 8(f)] un taux d'occupation de 50%. D'autre part, l'environnement de type plan-carré, classiquement observé pour l'atome de platine(II), paraît incompatible, compte tenu des coordonnées de N(2), avec les symétries Cm ou $C2$. Il ne peut être réalisé que si la droite joignant les deux atomes N(2) contenus dans le même cation passe par l'atome de platine. En outre, certaines des positions possibles pour N(2) ne peuvent être toutes occupées car elles sont distantes seulement de 1,427 (9) Å. Il en résulte que les droites N(2)–Pt–N(2) (Fig. 2), présentes dans les cations situés aux sommets de la maille d'un même plan (001), ont toutes la même direction. Dans les cations qui se déduisent des précédents par la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, leurs homologues ont toutes l'autre direction.

Le test de l'optique non linéaire (Jerphagnon, 1972), réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université de Clermont-Ferrand (II), n'a pas mis en évidence d'écart à la centrosymétrie. Si ce résultat n'est pas dû à une sensibilité insuffisante de la méthode, il tend à montrer que l'orientation des droites N(2)–Pt–N(2) est la même dans tous les cations qui se correspondent par la translation c .

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1,* les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 indique les noms des atomes de l'unité asymétrique.

L'anion méthanesulfonate $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ admet pour plan de symétrie le plan S–C–O(2) (plan $y = \frac{1}{2}$ ou $y = 0$). Les longueurs des liaisons S–O [1,447 (4) et 1,442 (6) Å] sont pratiquement identiques à celles de

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51319: 7 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 de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Pt	0	0	0	1,463 (3)
S	0,0592 (2)	$\frac{1}{2}$	0,2852 (1)	2,10 (2)
O(1)	–0,0435 (5)	0,3441 (5)	0,2919 (4)	3,76 (7)
O(2)	0,1279 (8)	$\frac{1}{2}$	0,1695 (5)	5,1 (1)
N(1)	0,0650 (6)	0	0,2061 (4)	2,40 (7)
N(2)	–0,1756 (8)	0,2014 (9)	–0,0079 (6)	2,4 (1)
C	0,2435 (9)	$\frac{1}{2}$	0,4286 (7)	3,5 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

Pt–N(1)	2,046 (4)	S–C	1,755 (6)
Pt–N(2)	2,047 (7)	N(1)–O(1)	2,969 (5)*
S–O(1)	1,447 (4)	N(2)–O(2)	2,908 (8)*
S–O(2)	1,442 (6)		
N(1)–Pt–N(2)	90,6 (2)	O(1)–S–C	107,2 (2)
O(1)–S–O(1 ^b)	110,4 (2)	O(2)–S–C	106,9 (3)
O(1)–S–O(2)	112,4 (2)		

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

* Liaison hydrogène.

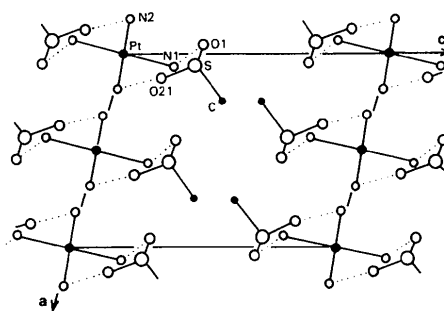


Fig. 1. Vue de la structure selon [010] et noms des atomes de l'unité asymétrique. (. . . : Liaison hydrogène.)

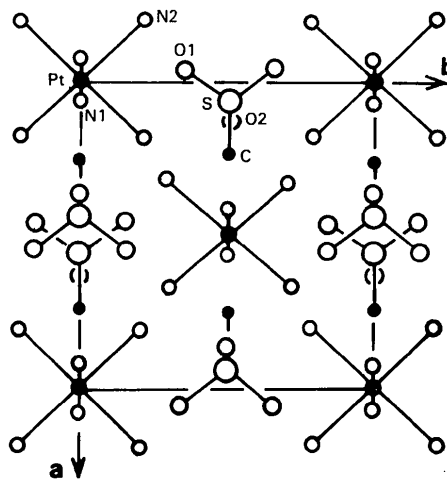


Fig. 2. Vue de la structure selon [001].

leurs homologues dans le méthanesulfonate d'ammonium [1,440 (2) et 1,443 (2) Å] (Wei, 1986). La distance S—C [1,755 (6) Å] est aussi très voisine des distances S—C rencontrées dans le méthanesulfonate d'ammonium [1,750 (3) Å] ou dans le triméthylhydroxylamine (CH₃SO₂)₂NOSO₂CH₃ [de 1,737 (3) à 1,746 (2) Å] (Brink & Mattes, 1986).

Dans le cation [Pt(NH₃)₄]²⁺, l'atome de platine est centre de symétrie. Le quadrilatère formé par les quatre atomes d'azote qui lui sont liés est donc plan. Il est, de plus, très proche d'un carré. Les liaisons Pt—N(1) et Pt—N(2) mesurent respectivement 2,046 (4) et 2,047 (7) Å et font entre elles un angle de 90,6 (2)°. Les liaisons Pt—N ont pour longueurs 2,06 (1) Å dans le *cis*-dichloro(diméthyl sulfoxyde)(picoline-2)platine(II) (Melanson & Rochon, 1977) et 2,05 (1) Å dans le bis[trichloro(diméthyl sulfoxyde)platinate(II)] de tétraammineplatine(II) (Khodadad & Rodier, 1987).

La Fig. 1 montre que les cations forment des couches qui s'étendent le long des plans (001). Deux couches d'anions parallèles à la face (001) sont disposées de part et d'autre de chacune des couches de cations.

Les distances N—O permettent d'envisager l'existence de plusieurs liaisons hydrogène. Ainsi, N(1) paraît lié à O(1) [N(1)—O(1) = 2,969 (5) Å] et N(2) à O(2) [N(2)—O(2) = 2,908 (8) Å]. Plusieurs autres distances N—O sont aussi susceptibles de correspondre

à des liaisons hydrogène plus faibles ou à de fortes interactions de van der Waals. C'est le cas de N(1)—O(1ⁱⁱⁱ) [3,171 (6) Å], de N(2)—O(1) [3,171 (6) Å], de N(2)—O(1^{iv}) [3,153 (7) Å] et de N(2)—O(2^v) [3,108 (9) Å]. Ces dernières n'ont pas été représentées sur la Fig. 1. Le code de symétrie est donné dans le Tableau 2.

Nous remercions M. Massaux et ses collaborateurs pour la réalisation du test de l'optique non linéaire.

Références

- BRINK, K. & MATTES, R. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1625–1627.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.
 FRENZ, B. A. (1982). *SDP. Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B, p. 99, et 2.3.1, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 95, 262–267.
 KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1690–1692.
 MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3571–3573.
 WEI, C. H. (1986). *Acta Cryst.* C42, 1839–1842.

Acta Cryst. (1989). C45, 210–212

The Structure of HCo(CO)₃{P(cyclohexyl)₃}

By J. SCOTT LEIGH AND KENTON H. WHITMIRE*

Department of Chemistry, Rice University, PO Box 1892, Houston, TX 77251, USA

(Received 20 June 1988; accepted 19 September 1988)

Abstract. Hydridotricarbonyltricyclohexylphosphinecobalt(I), [CoH(CO)₃{(C₆H₁₁)₃P}], *M_r* = 424.40, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 9.481 (2), *b* = 13.975 (2), *c* = 9.306 (3) Å, α = 98.54 (2), β = 112.89 (2), γ = 96.78 (1)°, *V* = 1102.2 (4) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.28 g cm⁻³, λ (Mo *K* α) = 0.71069 Å, μ = 8.63 cm⁻¹, *F*(000) = 452, *T* = 296 K, *R* = 0.030, *wR* = 0.041 for 3817 independent reflections. HCo(CO)₃{P(cyclohexyl)₃} is approximately trigonal bipyramidal about the cobalt atom. The H and PCy₃ (Cy = cyclohexyl) ligands occupy axial positions with the three equatorial carbonyls leaning toward the hydride ligand.

Introduction. Chemical species of the type HCo(CO)₃*L* (*L* = CO or tertiary phosphine) are known to

be important catalytic intermediates in hydroformylation reactions. Results of mechanistic studies (Heck & Breslow, 1961; Goetz & Orchin, 1962; Markó, 1962) all suggested that aldehyde reduction occurs *via* addition to HCo(CO)₃*L*, generating an alkoxy intermediate which then undergoes hydrogenolysis to alcoholic products. Very few structural studies have been performed on these HCo(CO)₃*L* species, probably since most of the commonly encountered HCo(CO)₃-PR₃ (PR₃ = tertiary phosphine) compounds have low thermal stability [PR₃ (m.p. K): PBu₃ (253), PPh₃ (*d* > 293), P(OPh)₃ (*d* > 273), PF₃ (liq.); P(OCH₂)₃CET (*d* > 273)]. The structure of these species is assumed to be approximately trigonal bipyramidal about the Co atom, with the three carbonyl ligands occupying equatorial positions and the H and PR₃ ligands occupying axial sites. This belief is supported through

* To whom all correspondence should be addressed.