

Structure du Bis[μ -(oxo-5 prolinato- N^1, O^5)]-bis[chloro(diméthylsulfoxyde)platine(II)] Trihydrate*

PAR B. VIOSSAT

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

P. KHODADAD ET N. RODIER

*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément,
92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France*

ET O. GUILLARD

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

(Reçu 25 septembre 1989, accepté le 17 novembre 1989)

Abstract. [PtCl(C₅H₆NO₃)(C₂H₆OS)]₂.3H₂O, $M_r = 927.6$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.966(2)$, $b = 15.699(2)$, $c = 16.607(3)$ Å, $V = 2598(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.30(3)$, $D_x = 2.37$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 11.3$ mm⁻¹, $F(000) = 1752$, $T = 294(1)$ K, $R = 0.029$ for 2611 independent reflections. The coordination about each Pt atom is square planar involving Cl, S, N and O atoms. These two square-planar arrays are bridged in *cis* positions by two 5-oxoproline molecules which are arranged head to tail. Each amino acid ligand is coordinated through N and O atoms of the amide function which takes the tautomeric imino-alcohol form. The two 5-oxopyrrolidine groups are almost planar. Their least-squares planes make a dihedral angle of 85.0(6)°. The Pt atoms almost belong to these planes. The Pt—Pt distance is 3.075(1) Å. The lengths of the homologous bonds belonging to the two halves of the dimeric molecule are not significantly different. All the water molecules are involved in hydrogen bonds. This structure was solved in order to establish the relationship between the 5-oxoproline ligand and the Pt atoms.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal parallélépipédique: 0,35 × 0,19 × 0,08 mm. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $6,38 \leq \theta \leq 13,51^\circ$. $0,040 \leq (\sin \theta) / \lambda \leq 0,660$ Å⁻¹. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(\circ) = 0,80 + 0,35 \text{ tg } \theta$. $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l$

* Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat DR 89-05 de la Direction de la Recherche du Centre d'Etudes pharmaceutiques de Châtenay-Malabry (Université de Paris XI).

≤ 21 . Réflexions de contrôle de l'intensité: 313, 085 et 180. Diminution de I au cours des mesures: 6,1%. Correction de décroissance. 3517 réflexions indépendantes mesurées, 906 inobservées [$I < 3\sigma(I)$]. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et série de Fourier des ΔF . H non localisés. Affinement basé sur les F , programme à matrice entière. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Paramètres affinés: x, y, z et β_{ij} de Pt, Cl, S, O, N et C. Corrections d'absorption: programme DIFABS (Walker & Stuart, 1983). Valeurs maximale et minimale du coefficient de correction: 1,201 et 0,833. $R = 0,029$, $wR =$

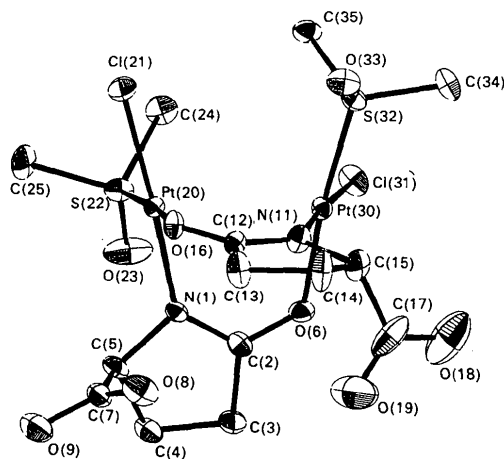


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule du composé dimère et numéros attribués à ses atomes.

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

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha).$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
N(1)	0,563 (1)	0,5089 (6)	-0,0552 (6)	3,1 (2)
C(2)	0,661 (1)	0,4985 (9)	-0,0021 (8)	3,7 (3)
C(3)	0,792 (1)	0,478 (1)	-0,0390 (9)	4,4 (3)
C(4)	0,765 (2)	0,492 (1)	-0,1306 (9)	4,8 (3)
C(5)	0,611 (1)	0,4850 (8)	-0,1378 (8)	3,9 (3)
O(6)	0,6498 (9)	0,5121 (6)	0,0739 (6)	4,3 (2)
C(7)	0,574 (2)	0,395 (1)	-0,1565 (9)	4,4 (3)
O(8)	0,544 (1)	0,3417 (7)	-0,1071 (8)	6,8 (3)
O(9)	0,577 (1)	0,3735 (8)	-0,2324 (7)	6,5 (3)
N(11)	0,414 (1)	0,4148 (7)	0,1105 (7)	4,1 (3)
C(12)	0,352 (1)	0,3851 (7)	0,0463 (8)	3,1 (2)
C(13)	0,323 (2)	0,2911 (8)	0,049 (1)	5,1 (4)
C(14)	0,359 (2)	0,267 (1)	0,137 (1)	6,2 (4)
C(15)	0,441 (2)	0,3437 (9)	0,1677 (9)	4,9 (4)
O(16)	0,314 (1)	0,4288 (6)	-0,0143 (5)	3,7 (2)
C(17)	0,593 (2)	0,328 (1)	0,174 (1)	8,6 (6)
O(18)	0,653 (2)	0,348 (1)	0,231 (1)	14,3 (6)
O(19)	0,649 (2)	0,293 (1)	0,118 (1)	13,9 (7)
Pt(20)	0,37429 (5)	0,54943 (3)	-0,03968 (3)	2,718 (7)
Cl(21)	0,1525 (4)	0,5889 (3)	-0,0283 (3)	4,60 (8)
S(22)	0,4306 (4)	0,6760 (2)	-0,0818 (3)	4,14 (8)
O(23)	0,571 (1)	0,6900 (7)	-0,099 (1)	8,1 (4)
C(24)	0,374 (2)	0,7576 (8)	-0,014 (1)	5,2 (4)
C(25)	0,331 (2)	0,6983 (9)	-0,171 (1)	6,0 (4)
Pt(30)	0,47515 (5)	0,53292 (3)	0,13461 (3)	3,055 (8)
Cl(31)	0,5606 (4)	0,6649 (3)	0,1652 (3)	5,16 (9)
S(32)	0,2996 (4)	0,5560 (2)	0,2097 (2)	3,75 (7)
O(33)	0,199 (1)	0,4891 (7)	0,2130 (7)	5,3 (3)
C(34)	0,352 (2)	0,576 (1)	0,3108 (9)	5,6 (4)
C(35)	0,221 (2)	0,6535 (9)	0,179 (1)	4,8 (3)
O(41)	0,439 (2)	0,576 (2)	0,588 (1)	16,0 (9)
O(42)	0,625 (2)	0,488 (1)	-0,3357 (8)	10,1 (5)
O(43)	0,418 (2)	0,196 (1)	-0,164 (1)	11,0 (6)

Tableau 2. Longueurs (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type

Les distances signalées par un astérisque sont susceptibles de correspondre à des liaisons hydrogène.

N(1)—C(2)	1,32 (2)	O(16)—Pt(20)	2,031 (9)
N(1)—C(5)	1,50 (2)	C(17)—O(18)	1,16 (3)
N(1)—Pt(20)	2,00 (1)	C(17)—O(19)	1,22 (3)
C(2)—C(3)	1,48 (2)	O(19)—O(43 ^{iv})	2,79 (3)*
C(2)—O(6)	1,28 (2)	Pt(20)—Cl(21)	2,303 (4)
C(3)—C(4)	1,56 (2)	Pt(20)—S(22)	2,180 (4)
C(4)—C(5)	1,54 (2)	S(22)—O(23)	1,44 (1)
C(5)—C(7)	1,49 (2)	S(22)—C(24)	1,79 (2)
O(6)—Pt(30)	2,038 (9)	S(22)—C(25)	1,81 (2)
C(7)—O(8)	1,21 (2)	Pt(30)—Cl(31)	2,297 (4)
C(7)—O(9)	1,31 (2)	Pt(30)—S(32)	2,179 (4)
O(9)—O(42)	2,53 (2)*	S(32)—O(33)	1,45 (1)
N(11)—C(12)	1,32 (2)	S(32)—C(34)	1,79 (2)
N(11)—C(15)	1,49 (2)	S(32)—C(35)	1,79 (2)
N(11)—Pt(30)	1,99 (1)	O(41)—O(33 ^v)	2,70 (3)*
C(12)—C(13)	1,51 (2)	O(41)—O(42 ⁱⁱⁱ)	2,64 (3)*
C(12)—O(16)	1,28 (2)	O(41)—O(43 ^{iv})	2,68 (3)*
C(13)—C(14)	1,55 (2)	O(42)—O(6 ⁱⁱ)	2,70 (2)*
C(14)—C(15)	1,54 (2)	O(43)—O(8)	2,78 (2)*
C(15)—C(17)	1,54 (3)	O(43)—O(18 ^v)	2,94 (3)*
C(2)—N(1)—C(5)	110 (1)	C(15)—C(17)—O(18)	121 (2)
C(2)—N(1)—Pt(20)	130,1 (9)	C(15)—C(17)—O(19)	118 (2)
C(5)—N(1)—Pt(20)	119,8 (9)	O(18)—C(17)—O(19)	121 (2)
N(1)—C(2)—C(3)	114 (1)	N(1)—Pt(20)—O(16)	90,5 (4)
N(1)—C(2)—O(6)	125 (1)	N(1)—Pt(20)—Cl(21)	176,0 (3)
C(3)—C(2)—O(6)	121 (1)	N(1)—Pt(20)—S(22)	90,4 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	103 (1)	O(16)—Pt(20)—Cl(21)	87,1 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	104 (1)	O(16)—Pt(20)—S(22)	173,0 (3)
N(1)—C(5)—C(4)	103 (1)	Cl(21)—Pt(20)—S(22)	91,6 (1)
N(1)—C(5)—C(7)	110 (1)	Pt(20)—S(22)—O(23)	116,9 (5)
C(4)—C(5)—C(7)	109 (1)	Pt(20)—S(22)—C(24)	111,7 (6)
C(2)—O(6)—Pt(30)	125,9 (9)	Pt(20)—S(22)—C(25)	107,2 (6)
C(5)—C(7)—O(8)	125 (1)	O(23)—S(22)—C(24)	108,7 (9)
C(5)—C(7)—O(9)	116 (1)	O(23)—S(22)—C(25)	109,6 (9)
O(8)—C(7)—O(9)	119 (1)	C(24)—S(22)—C(25)	101,6 (8)
C(12)—N(11)—C(15)	110 (1)	O(6)—Pt(30)—N(11)	90,7 (5)
C(12)—C(11)—Pt(30)	129,5 (9)	O(6)—Pt(30)—Cl(31)	86,4 (3)
C(15)—N(11)—Pt(30)	121,0 (9)	O(6)—Pt(30)—S(32)	174,7 (3)
N(11)—C(12)—C(13)	114 (1)	N(11)—Pt(30)—Cl(31)	175,8 (4)
N(11)—C(12)—O(16)	126 (1)	N(11)—Pt(30)—S(32)	91,4 (2)
C(13)—C(12)—O(16)	119 (1)	Cl(31)—Pt(30)—S(32)	91,2 (1)
C(12)—C(13)—C(14)	103 (1)	Pt(30)—S(32)—O(33)	117,0 (5)
C(13)—C(14)—C(15)	104 (1)	Pt(30)—S(32)—C(34)	109,3 (7)
N(11)—C(15)—C(14)	106 (1)	Pt(30)—S(32)—C(35)	109,4 (6)
N(11)—C(15)—C(17)	110 (1)	O(33)—S(32)—C(34)	107,3 (8)
C(14)—C(15)—C(17)	115 (1)	O(33)—S(32)—C(35)	109,1 (7)
C(12)—O(16)—Pt(20)	125,1 (8)	C(34)—S(32)—C(35)	103,8 (8)

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

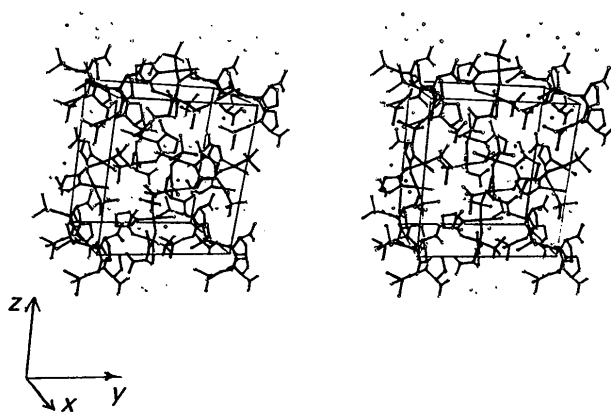


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure.

0,032, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,97$, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,03$, $|\Delta\rho|_{max} = 1,4 (2) e \text{ \AA}^{-3}$. Programmes de calcul du système SDP (Frenz, 1982). Fig. 1 et 2: programme ORTEP (Johnson, 1965). Angles entre les plans moyens: programme BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Ordinateur DEC PDP11/44.

Il a été vérifié que la configuration représentée par la Fig. 1 conduit à une valeur du facteur R significativement plus faible que celle obtenue en remplaçant les coordonnées x, y, z, de chacun des atomes respectivement par 1 - x, 1 - y, et 1 - z. Les atomes

de carbone asymétriques C(5) et C(15) possèdent la configuration S.

Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1,* les longueurs et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la molécule du dimère et indique les numéros utilisés pour désigner les atomes qu'elle contient. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont numérotées de 41 à 43. La Fig. 2 montre une vue stéréoscopique de la structure.

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des distances des atomes aux plans moyens et des distances interatomiques intermoléculaires ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52497: 21 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Littérature associée. Structure du diméthylsulfoxyde (Thomas, Shoemaker & Ericks, 1966). Structure du trichloro(diméthylsulfoxyde)platinate(II) de potassium (Melanson, Hubert & Rochon, 1976). Structure du *cis*-dichloro(diméthylsulfoxyde)(picoline-2)-platinate(II) (Melanson & Rochon, 1977). Structure du bis[trichloro(diméthylsulfoxyde)platinate(II)] de tétraammineplatinate(II) (Khodadad & Rodier, 1987). Structure cristalline et moléculaire de l'acide pyroglutamique (oxo-5 proline) (Pattabhi & Venkatesan, 1974). Cette étude concerne le racémique. Structure de l'acide L-pyroglutamique (van Zoeren, Oonk & Kroon, 1978). Structure du tétra[bis(oxo-5 proline)platinate(II) de potassium] pentahydrate (Viossat, Rodier, Nguyen Huy Dung & Guillard, 1986).

Références

FRENZ, B.A. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BP7C*. Institut de Recherches en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1690–1692.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 MELANSON, R., HUBERT, J. & ROCHON, F. D. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1914–1916.
 MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3571–3573.
 PATTABHI, V. & VENKATESAN, K. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp 1085–1089.
 THOMAS, R., SHOEMAKER, C. B. & ERICKS, K. (1966). *Acta Cryst.* 21, 12–20.
 VIOSSAT, B., RODIER, N., NGUYEN HUY DUNG & GUILLARD, O. (1986). *Acta Cryst.* C42, 659–662.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 159–166.
 ZOEREN, E. VAN, OONK, H. A. J. & KROON, J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1898–1900.

Acta Cryst. (1990). C46, 896–898

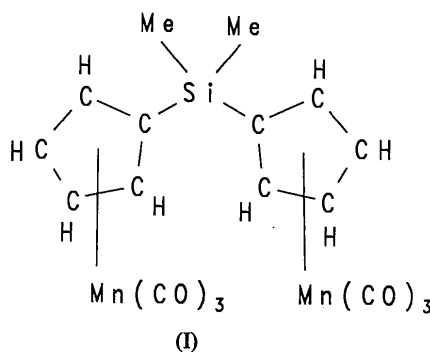
Structure of Mn(CO)₃[C₅H₄SiMe₂C₅H₄]Mn(CO)₃

BY A. W. CORDES, B. DURHAM AND E. ASKEW

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA

(Received 21 September 1989; accepted 14 December 1989)

Abstract. Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanebis(tricarbonylmanganese), C₁₈H₁₄Mn₂O₆Si, $M_r = 464.3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.649$ (1), $b = 11.119$ (2), $c = 12.203$ (3) Å, $\alpha = 98.39$ (3), $\beta = 104.68$ (2), $\gamma = 96.29$ (2)°, $V = 981.5$ (8) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.57$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 13.7$ cm⁻¹, $F(000) = 468$, $T = 293$ K, $R = 0.039$ for 2276 reflections with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$. The two (cp) rings form dihedral angles of 89.5 and 144.0° with the central C(cp)–Si–C(cp) plane and one Mn(CO)₃ unit is pentahapto bonded to each (cp) ring on the outside of the ligand molecule.



Experimental. The title complex (I) was obtained by the reaction of cpMn(CO)₃ with *n*-BuLi in THF, followed by the addition of Me₂SiCl₂. Yellow crystals obtained by slow cooling of a 1/20 benzene/pentane solution. Data crystal 0.14 × 0.34 × 0.34 mm mounted with epoxy on a glass fiber. Intensities measured with an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer using ω - 2θ scans of 4–16° min⁻¹ in θ .

0108-2701/90/050896-03\$03.00

Unit cell determined from least-squares analysis of angle data for 25 reflections with $16 < 2\theta < 20^\circ$. Analytical absorption correction varied from 0.72 to 1.00. Data collected to $(\sin\theta)/\lambda = 0.59$ Å⁻¹, $-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 0$, $-11 \leq l \leq 11$. Three standard reflections ($3\bar{2}2$; $1\bar{1}4$; $1\bar{3}3$) indicated crystal decomposition of less than 0.9% over 31.7 h of data collection. 3628 reflections measured, 3435 unique

© 1990 International Union of Crystallography