

## Structure du Perrhenate de Triphényl-2,3,5 Tétrazolium

PAR M. PŘEDOTA

Département de Chimie Inorganique, École Supérieure de la Technologie Chimique, Leninovo nám. 565,  
532 10 Pardubice, Tchécoslovaquie

V. PETŘÍČEK

Institute de Physique, Tchécoslovaquie Académie des Sciences, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8,  
Tchécoslovaquie

Z. ŽÁK\*

Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Université J. E. Purkyně, Kotlářská 2,  
611 37 Brno, Tchécoslovaquie

T. GŁOWIAK

Département de Chimie, Université de Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Pologne

ET J. NOVOTNÝ

Département de Chimie de l'État Solide, École Supérieure de la Technologie Chimique, Suchbátarova 5,  
166 28 Praha 6, Tchécoslovaquie

(Reçu le 21 août 1989, accepté le 3 octobre 1990)

**Abstract.** 2,3,5-Triphenyltetrazolium perrhenate,  $C_{19}H_{15}N_4^+ \cdot ReO_4^-$ ,  $M_r = 549.56$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.282$  (1),  $b = 14.886$  (2),  $c = 14.441$  (2) Å,  $\beta = 96.721$  (5)°,  $V = 1982$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.84$ ,  $D_x = 1.84$  Mg m<sup>-3</sup>, graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.7107$  Å,  $\mu = 6.3$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1056$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.020$  for 2007 independent reflections. The structure is formed by triphenyltetrazolium cations and  $ReO_4^-$  anions. The tetrazolium ring  $N_4C$  is planar due to a  $6\pi$  system of delocalized  $\pi$  bonds. The small differences in the N—N bond lengths can be attributed to a different type of hybridization of the N atoms. The bond lengths in  $N_4C$  are: N—N 1.314 (6) and 1.327 (5), C—N 1.342 (6) Å. The average Re—O distance is 1.694 (5) Å.

**Introduction.** Le chlorure de triphényl-2,3,5 tétrazolium est utilisé en chimie organique, en biochimie et en biologie pour la détermination des substances réductrices. Il a aussi été prouvé que ce composé peut servir comme un extractant de métaux dans la méthode d'extraction liquide-liquide (Navrátil & Toul, 1963; Hála & Navrátil, 1965; Alexandrov & Dimitrov, 1982). Des cristaux du perrhenate de triphényltétrazolium ont été obtenus au cours de ces

études. A notre connaissance, aucune structure n'a été établie pour un sel du cation triphényltétrazolium. C'est pourquoi nous avons entrepris la détermination de la structure du perrhenate de triphényltétrazolium et les résultats de cette détermination font l'objet de la présente communication.

**Partie expérimentale.** Des monocristaux convenables pour une étude structurale ont été obtenus par recristallisation du composé dans alcool éthylique. La formule a été déterminée par analyse chimique. La densité expérimentale a été déterminée par la méthode de flottation dans une solution aqueuse de  $K_2HgI_4$ . Les cristaux sont jaunes et se présentent sous la forme de prismes bien formés. Des études préliminaires en chambres de Weissenberg et de précession ont permis de déterminer la symétrie, le groupe spatial et les valeurs approchées des paramètres cristallins. Les valeurs finales des paramètres de la maille ont été affinées à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions telles que  $33 < 2\theta < 36^\circ$  prise parmi celles enregistrées sur le diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Les données cristallographiques sont reprises dans l'Abstract.

Le cristal choisi pour recueillir les données de diffraction était taillé sous la forme d'une sphère de diamètre 0,245 mm. Une moitié de la sphère d'Ewald a été examinée et l'intensité de chaque réflexion entre

\* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Tableau 1. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents
$$B_{\text{eq}} = 1/3[B_{22} + (\sin^2\beta)^{-1}(B_{11} + B_{33} + 2B_{13}\cos\beta)].$$

Re	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
O(1)	3825 (02)	844 (01)	1298 (01)	3,5 (05)
O(2)	5108 (5)	1109 (3)	595 (3)	7,7 (1)
O(3)	2446 (6)	320 (4)	631 (3)	9,2 (1)
O(4)	3194 (5)	1791 (3)	1787 (3)	6,8 (1)
N(1)	4459 (5)	125 (3)	2165 (3)	7,7 (1)
N(2)	4707 (4)	3199 (3)	3298 (3)	3,1 (1)
N(3)	3847 (4)	3540 (3)	2588 (3)	2,9 (1)
N(4)	4503 (4)	3543 (3)	1809 (3)	2,8 (1)
C(1)	5802 (4)	3187 (3)	1980 (3)	3,2 (1)
C(2)	5906 (5)	2988 (3)	2903 (3)	3,2 (1)
C(3)	7223 (5)	2606 (4)	3439 (4)	3,5 (1)
C(4)	8052 (6)	1982 (4)	3003 (4)	4,7 (1)
C(5)	9317 (6)	1669 (5)	3489 (5)	6,1 (2)
C(6)	9757 (7)	1982 (5)	4395 (5)	6,4 (2)
C(7)	8913 (6)	2587 (5)	4823 (4)	5,5 (1)
C(8)	7626 (6)	2892 (4)	4347 (4)	4,4 (1)
C(9)	2386 (5)	3833 (3)	2677 (3)	3,0 (1)
C(10)	2198 (6)	4397 (4)	3409 (4)	4,0 (1)
C(11)	795 (6)	4655 (4)	3513 (4)	4,9 (1)
C(12)	-339 (6)	4351 (4)	2890 (4)	4,9 (1)
C(13)	-107 (6)	3784 (4)	2164 (4)	4,6 (1)
C(14)	1260 (5)	3510 (4)	2051 (4)	3,7 (1)
C(15)	3933 (5)	3909 (3)	898 (3)	2,8 (1)
C(16)	3383 (5)	4769 (3)	865 (3)	3,4 (1)
C(17)	2891 (6)	5114 (4)	-14 (4)	4,4 (1)
C(18)	2961 (6)	4611 (4)	-820 (4)	4,4 (1)
C(19)	3530 (6)	3758 (4)	-759 (4)	4,0 (1)
C(20)	4012 (5)	3390 (3)	108 (4)	3,4 (1)

2 et  $52^\circ$  ( $2\theta$ ) a été mesurée deux fois en balayage  $\omega-2\theta$ . Les deux réflexions de référence 100 et 130, mesurées toutes les deux heures, n'ont subi aucune variation d'intensité durant la collecte des données. L'ensemble de 8010 réflexions enregistrées,  $-11 < h < 11$ ,  $-18 < k < 18$ ,  $0 < l < 17$ , a été corrigé du facteur de Lorentz-polarisation et d'absorption et réduit à 2561 réflexions indépendantes ( $R_{\text{int}} = 0,11$ ). Seuls 2007 avec  $I > 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure. Les valeurs minimales et maximales de facteur d'absorption sont 31,75 et 32,79.

La position de l'atome de rhénium a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Le reste de la structure a été résolu par plusieurs cycles de l'affinement par la méthode de moindres carrés suivis de calcul de la densité électronique. L'affinement par moindres carrés basé sur les  $|F|$  a été effectué en utilisant l'approximation des blocs diagonaux et a été arrêté lorsque la maximum des variations des paramètres affinés était inférieure à  $0,1\sigma$ . Le schéma de pondération utilisé était de la forme  $w = 4|F_o|^2 / [\sigma(F_o)^2]^2$ . Les atomes d'hydrogène ont été trouvés dans la carte de densité électronique différence. Les paramètres des atomes non-hydrogène ont été soumis à l'affinement anisotrope, ceux des atomes d'hydrogène ont été affinés en utilisant une agitation thermique isotrope. Au cours de l'affinement, seul l'atome d'hydrogène porté par le carbon C(36) con-

verge vers un facteur d'agitation thermique manifestement erroné  $B = 0,4 \text{\AA}^2$ . Au dernier cycle d'affinement l'écart-type sur une observation de poids unitaire  $S$  s'établit à 0,831,  $R = 0,020$  et  $wR = 0,025$ . Les valeurs maximales et minimales de la densité électronique dans la série de Fourier différence final ont été 0,64 et  $-0,51 \text{ e \AA}^{-3}$ .

Tous les programmes employés au cours de la résolution et de l'affinement, ainsi que les facteurs de diffusion atomique des atomes C, N, Re, O et H donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV), sont une partie du système *SDP* des programmes d'Enraf-Nonius (1987). Les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11/73. Pour l'atome de rhénium une dispersion anormale a été prise en compte. Les coordonnées atomiques et les facteurs équivalents d'agitation thermique isotrope affinés sont présentés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** La structure est composée de cations triphényltétrazolium et d'anions  $\text{ReO}_4^-$  situés dans les couches. La vue en perspective du cation avec la numérotation atomique est donnée dans la Fig. 1. Le cycle de tétrazolium  $\text{N}_4\text{C}$  est plan. Ce fait peut être expliqué par la existence de liaisons doubles délocalisées dans le noyau  $\text{N}_4\text{C}$  formant un système de  $6\pi$  électrons et, par voie de conséquence, on s'attend à l'égalité des liaisons N—N et C—N. L'inspection du Tableau 2 confirme plus ou moins cette supposition; les différences entre des distances N(1)—N(2), N(3)—N(4) et C(1)—N(1), C(1)—N(4) sont inférieures à  $0,5\sigma$ . La distance N(2)—N(3) [ $1,327(5) \text{\AA}$ ]

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53618: 17 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.

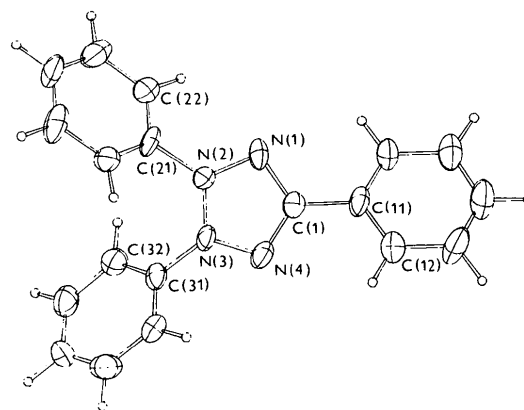


Fig. 1. Vue en perspective du cation de triphényltétrazolium.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Re—O(1)	1,690 (5)	N(2)—N(3)	1,327 (5)
Re—O(2)	1,691 (5)	N(3)—N(4)	1,313 (5)
Re—O(3)	1,707 (4)	N(4)—C(1)	1,340 (6)
Re—O(4)	1,687 (4)	C(1)—C(11)	1,477 (6)
C(1)—N(1)	1,342 (6)	N(2)—C(21)	1,444 (6)
N(1)—N(2)	1,315 (5)	N(3)—C(31)	1,429 (6)
O(1)—Re—O(2)	108,3 (2)	N(4)—C(1)—C(11)	123,6 (4)
O(1)—Re—O(3)	110,4 (2)	C(1)—N(1)—N(2)	103,1 (4)
O(1)—Re—O(4)	111,8 (2)	N(1)—N(2)—N(3)	110,4 (4)
O(2)—Re—O(3)	109,7 (2)	N(1)—N(2)—C(21)	122,7 (4)
O(2)—Re—O(4)	107,2 (2)	N(3)—N(2)—C(21)	126,9 (3)
O(3)—Re—O(4)	109,4 (2)	N(2)—N(3)—N(4)	110,2 (3)
N(4)—C(1)—N(1)	113,1 (4)	N(2)—N(3)—C(31)	126,5 (4)
N(1)—C(1)—C(11)	123,3 (4)	N(4)—N(3)—C(31)	123,3 (4)
		N(3)—N(4)—C(1)	103,4 (4)
Le cycle benzénique 1			
Moyenne C—C	1,382 (8)	C—H	0,96 (5)
Le cycle benzénique 2			
Moyenne C—C	1,372 (7)	C—H	0,91 (5)
Le cycle benzénique 3			
Moyenne C—C	1,377 (7)	C—H	0,94 (5)

est légèrement plus longue que celles de N(1)—N(2) et N(3)—N(4) dont la moyenne est de 1,314 (6) Å. Cette différence s'explique bien par les états d'hybridation différents des atomes N(1), N(4) et N(2), N(3). Les trois cycles aromatiques sont plans avec des

écarts des atomes au plan moyen inférieurs à 0,02 (1) Å. La moyenne des distances C—C des cycles benzéniques est de 1,377 (8) Å; celle des distances C—H est de 0,94 (5) Å. Ces deux valeurs ainsi que la moyenne 120,2 (5)° des angles intracycliques indiquent des cycles aromatiques tout à fait normaux.

Les liaisons de l'atome de rhénium avec les atomes d'oxygène possèdent une symétrie tétraédrique et leur valeurs observées sont en accord avec celles habituellement rencontrées. On remarque que les atomes d'oxygène ont une agitation thermique plus importante que celle des autres atomes. Ceci est attribuable à une grande différence des valeurs de diffusion atomique de l'atome de rhénium et de l'oxygène. Les longueurs et angles de liaison calculés dans le coordiat sont donnés dans le Tableau 2.

#### Références

- ALEXANDROV, A. & DIMITROV, A. (1982). *J. Radioanal. Chem.* **74**(1), 7–13.  
 Enraf-Nonius (1987). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.  
 HÁLA, J. & NAVRÁTIL, O. (1965). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1813–1823.  
 NAVRÁTIL, O. & TOUL, J. (1963). *Collect. Czech. Chem. Commun.* **28**, 1848–1857.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 740–743

## Synthesis and Structure of Ammonium Isoorotate Monohydrate and Bis(isoorotato)manganese(II) Dihydrate

BY G. MAISTRALIS AND N. KATSAROS

*Institute of Physical Chemistry, National Center for Scientific Research "Demokritos", 153 10 Ag. Paraskevi, Attiki, PO Box 60228, Greece*

AND D. MENTZAFOS AND A. TERZIS\*

*Institute of Materials Science, National Center for Scientific Research "Demokritos", 153 10 Ag. Paraskevi, Attiki, PO Box 60228, Greece*

(Received 28 March 1990; accepted 2 October 1990)

**Abstract.** Compound (I): ammonium (1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxo-5-pyrimidinecarboxylate) monohydrate, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 191.14, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 6.866 (1), *b* = 12.284 (2), *c* = 18.594 (3) Å, *V* = 1568.4 (5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D<sub>m</sub>* = 1.63, *D<sub>x</sub>* = 1.618 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Mo *Kα*) = 0.71069 Å, μ = 0.086 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 720, *T* = 295 (2) K, final *R* =

0.0432, *wR* = 0.0416 for 1071 observed reflections with *F<sub>o</sub>* ≥ 3.0σ(*F<sub>o</sub>*). Compound (II): bis(1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxo-5-pyrimidinecarboxylato)manganese(II) dihydrate, [Mn(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 401.15, monoclinic, *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 5.0615 (9), *b* = 10.118 (1), *c* = 13.812 (2) Å, β = 95.67 (1)°, *V* = 703.8 (2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>m</sub>* = 1.85, *D<sub>x</sub>* = 1.892 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Mo *Kα*) = 0.71069 Å, μ = 0.913 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 366, *T* = 295 (2) K, final *R* = 0.0331, *wR* = 0.0338 for

\* Author to whom correspondence should be addressed.