

KIMURA, E., YATSUNAMI, A., WATANABE, A., MACHIDA, R., KOIKE, T., FUJIOKA, H., KURAMOTO, Y., SUMOMOGI, M., KUNIMITSU, K. & YAMASHITA, A. (1983). *Biochim. Biophys. Acta*, **745**, 37–43.

MCAULEY, A., SUBRAMANIAN, S. & WHITCOMBE, T. W. (1987). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 539–541.

WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1992). **C48**, 1929–1931

## Etude Structurale du Dihydrate de l'Hexafluorostannate de Triméthylammonium

PAR A. TAHA, B. LIAUTARD ET W. GRANIER

Laboratoire de physicochimie des matériaux solides, URA 407, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

(Reçu 15 juillet 1990, accepté le 25 juin 1992)

**Abstract.** Bis(triméthylammonium) hexafluorostannate dihydrate,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{SnF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 388.7$ , monoclinic,  $C2/m$ ,  $a = 14.763$  (2),  $b = 7.316$  (1),  $c = 8.177$  (3) Å,  $\beta = 119.7$  (3)°,  $V = 767.2$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.72$  (6),  $D_x = 1.69$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.70906$  Å,  $\mu = 1.726$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 388$ ,  $T = 295$  K, final  $R = 0.038$  for 1034 reflections. The structure consists of a linear linkage of  $(-\text{SnF}_6-\text{H}_2\text{O}-\text{SnF}_6-\text{H}_2\text{O}-)$  rings with branches of organic radicals bonded to the O atoms. The water molecules maintain the stability of the crystal packing by hydrogen bonding. The O atom has a pyramidal environment composed of three H atoms at short distances and N and F heteroatoms as second neighbours.

**Introduction.** Dans le cadre de l'étude des composés fluorés de l'étain avec des cations organiques asymétriques, nous nous sommes d'abord intéressés à l'hydrazine (Vilminot, Granier & Wahabi, 1987), puis aux mono-, di- et triméthylamines. Si, dans le premier cas, le caractère réducteur de l'hydrazine conduit toujours à des sels de l'étain(II), il n'en est pas de même avec les méthylamines pour lesquelles une oxydation plus ou moins totale de l'étain(II) en étain(IV) est observée. Ceci a été vérifié par des études infra-rouges et Mössbauer. La cristallisation de ces sels est par ailleurs très délicate (grande solubilité, oxydation facile et rapide...) et c'est seulement avec la triméthylamine que nous avons pu isoler un sel de l'étain(IV) dont nous présentons ici la structure.

**Partie expérimentale.** La synthèse a été réalisée par évaporation lente d'une solution de difluorure d'étain(II) ( $\text{SnF}_2$ ), acidifiée par l'acide fluorhydrique (HF) et additionnée de triéthylamine. La densité a été mesurée par pycnométrie dans le benzène. Les mesures des intensités de diffraction ont été effec-

tuées à l'aide d'un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,70906$  Å), sur un cristal de dimensions  $0,1 \times 0,2 \times 0,7$  mm. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes ( $2 < \theta < 15^\circ$ ). 1554 réflexions ont été mesurées ( $\theta < 30^\circ$ ) dans l'hémisphère ( $h, k, \pm l$ ) ( $h$ : 0 à 20,  $k$ : 0 à 6,  $l$ : -11 à 11) dont 1034 sont considérées comme observées [ $\sigma(I)/I < 0,5$ ]. Trois réflexions standards (006, 60 $\bar{1}$ , 420) ont été utilisées pour contrôler l'intensité toutes les 50 mesures (variation  $< 6\%$ ). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées mais les effets d'absorption négligés. La structure a été résolue par la méthode des atomes lourds et les affinements effectués sur les  $F$  par LINUS (Coppens & Hamilton, 1970). Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de sections différences. Les calculs ont été effectués sur un micro-ordinateur Olivetti M28.  $R = 0,038$ ,  $wR = 0,049$ ,  $S = 14,5$ ,  $w = 1$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,66$  e Å<sup>-3</sup>,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,13$ . Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour Sn, F, O, N, C et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

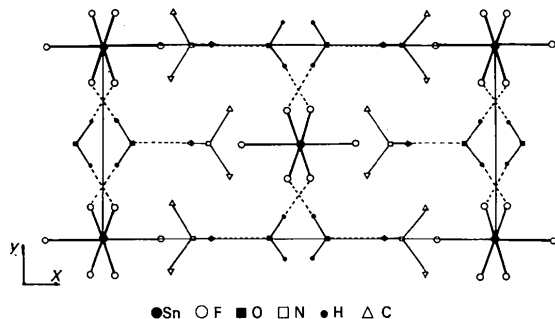
**Discussion.** Le Tableau 1 rassemble les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes.\* Une projection de la structure est représentée sur la Fig. 1.

La structure est bâtie avec pour éléments de base, des chaînes  $[\text{SnF}_6-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{SnF}_6]_n$  qui se développent

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55247: 20 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. [Référence de CIF: DU0247]

Tableau 1. Paramètres de position ( $\times 10^4$ ) et d'agitation thermique isotrope ( $\text{\AA}^2$ ) des atomes

	$B_{\text{eq}} = (4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			$B_{\text{eq}}$
	x	y	z	
Sn	0	0	0	1,22 (2)
F(1)	300 (3)	1891 (2)	8628 (3)	2,31 (5)
F(2)	1453 (3)	0	1926 (2)	2,29 (5)
N	2332 (1)	0	7162 (2)	1,49 (9)
C(1)	1730 (3)	1699 (2)	6335 (3)	2,32 (9)
C(2)	2765 (3)	0	9279 (2)	2,16 (9)
O	4225 (1)	0	7178 (2)	2,07 (6)
H(N)	2925 (10)	0	6930 (20)	3,00 (0)
H(O)	4632 (20)	1112 (30)	7775 (20)	3,00 (0)

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $xy$ , suivant l'axe  $Oz$ .

le long de l'axe  $b$  du cristal. Ces chaînes sont formées par les octaèdres  $\text{SnF}_6$  reliés entre eux par deux molécules d'eau. Des liaisons de type hydrogène  $\text{F}\cdots\text{H}$  assurent la cohésion de l'ensemble.

Deux groupements triméthylammonium viennent 'coiffer' ces chaînes auxquelles ils sont liés par des liaisons hydrogènes  $\text{O}\cdots\text{H}(\text{N})-\text{N}$ . Les contacts entre les chaînes sont assurés par les groupements méthyls des ions triméthylammonium.

Cette description d'ensemble de la structure mérite cependant d'être complétée par quelques analyses plus ponctuelles.

(a) Les ions  $\text{SnF}_6^{2-}$  présentent une très grande régularité géométrique et forment des octaèdres quasi parfaits (Tableau 2). Les valeurs des distances et angles interatomiques sont en très bon accord avec ce que l'on peut trouver par ailleurs dans la littérature pour  $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Marseglia & Brown, 1973),  $\text{Na}_2\text{SnF}_6$  (Hebecxer, Von Schnering & Hope, 1966) ou  $\text{CsSnF}_6$  (Durand, Galigné & Lari-Lavassani, 1976) par exemple.

(b) Les ions triméthylammonium présentent quand à eux une géométrie à caractère tétraédrique avec des distances  $\text{C}-\text{N}$  de 1,482 et 1,520  $\text{\AA}$  et une liaison  $\text{N}-\text{H}$  de 0,983  $\text{\AA}$ . Cette géométrie, précisée dans le Tableau 2, correspond bien à celle attendue. Ces ions, quasiment posés sur les chaînes (Fig. 1), garantissent la cohésion de la structure en assurant d'une part la neutralité électrique et d'autre part

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques des diverses entités composant la structure

Ion hexafluorostannate			
Sn—F(1)	1,965 (1)	F(1)—Sn—F(1')	90,5 (3)
Sn—F(2)	1,933 (1)	F(1)—Sn—F(2)	89,5 (4)
Ion triméthylammonium			
N—C(1)	1,487 (3)	C(1)—N—C(1)	114,0 (4)
N—C(2)	1,520 (4)	C(1)—N—C(2)	109,8 (3)
N—H(N)	0,983 (4)	C(1)—N—H(N)	107,6 (4)
		C(2)—N—H(N)	107,9 (3)
Molécule d'eau			
O—H(O)	0,985 (3)	H(O)—O—H(O')	111,3 (2)
Liaisons hydrogènes			
H(O) $\cdots$ F(1)	1,707 (2)		
H(N) $\cdots$ O	1,827 (4)		

les contacts entre les chaînes voisines, ceci par l'intermédiaire de leurs groupements méthyls.

(c) L'étude de l'environnement de l'atome d'oxygène et plus encore de la molécule d'eau présente un intérêt certain:

(i) la géométrie propre de cette molécule est sans surprise; les distances  $\text{O}-\text{H}$  valent 0,985 (3)  $\text{\AA}$  et l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  111,3 (2) $^\circ$ ; il ne doit sa valeur élevée qu'à la présence de la liaison de type hydrogène  $\text{O}\cdots\text{H}(\text{N})$ ;

(ii) l'étude de l'environnement à plus longue distance de l'atome d'hydrogène montre qu'il se trouve au sommet d'une pyramide formée de trois atomes d'hydrogène (les deux de la molécule d'eau et celui porté par l'atome d'azote) et même d'une pyramide encore plus grande formée par les atomes O, F(1) et N et qui présente les caractéristiques suivantes:  $\text{O}-\text{F}(1) = 2,690$  (3),  $\text{O}-\text{N} = 2,788$  (2)  $\text{\AA}$ , et  $\text{F}(1)-\text{O}-\text{F}(1') = 115,5$  (2),  $\text{F}(1)-\text{O}-\text{N} = 111,9$  (1) $^\circ$ .

Au sein de cet édifice, les contacts entre atomes se font au travers des liaisons hydrogènes  $\text{H}(\text{O})\cdots\text{F}(1)$  et  $\text{O}\cdots\text{H}(\text{N})$  dont les longueurs de 1,707 (2) et 1,827 (8)  $\text{\AA}$  sont tout à fait conformes aux données les plus généralement rencontrées pour ce type de liaisons dans des composés comparables (Vilminot, 1975).

En fait, ces deux pyramides n'en font qu'une; celle constituée par les atomes d'hydrogènes s'inscrivant dans l'autre; les atomes O, H(O,N) et X(F,N) étant relativement bien alignées, l'écart angulaire est toujours inférieur à 15 $^\circ$  (Fig. 2).

Une étude plus approfondie de la géométrie des chaînes permet de se rendre compte du rôle capital joué par les molécules d'eau dans la cohésion structurale. Ce sont elles qui assurent, par le biais de liaisons hydrogènes, la totalité des articulations de la structure, entre les anions  $\text{SnF}_6^{2-}$  et entre anions et cations. L'importance de leur rôle est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus en analyse thermique où l'on voit le sel se décomposer à partir de 353 K et donner du dioxyde d'étain(IV) à 723 K; aucune forme anhydre n'est observée, ce qui montre bien

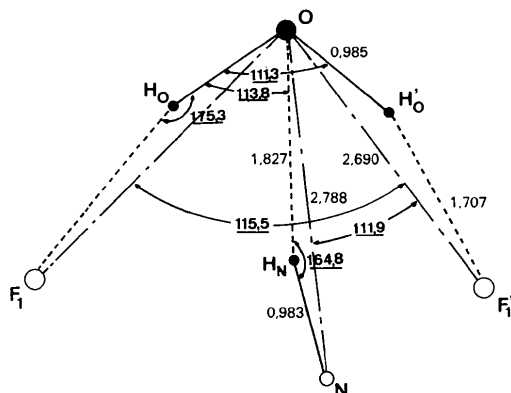


Fig. 2. Environnement de l'atome d'oxygène (premiers et second voisins). Les valeurs des angles interatomiques sont soulignées.

que sans molécules d'eau, l'édifice cristallin ne peut exister.

Si l'on essaie par ailleurs de comparer nos résultats à ceux obtenus sur les fluorostannates alcalins, l'originalité du composé étudié apparaît clairement. Deux d'entre eux seulement cristallisent sous forme hydratée: le sel de potassium  $K_2SnF_6 \cdot H_2O$  et celui de lithium  $Li_2SnF_6 \cdot 2H_2O$  dont la formule est identique à celle du sel qui nous occupe, avec une structure basée sur l'ion  $SnF_6^-$  et sur l'octaèdre  $LiF_4(OH_2)_2$

(Marseglia & Brown, 1973); tous les autres sels (Na, Cs...) cristallisent sous forme anhydre.

Les points de similitude sont en fait très rares. Hormis l'ion  $SnF_6^{2-}$ , très comparable dans tous les sels, l'absence de molécules d'eau d'hydratation et le fait évident que l'ion triméthylammonium n'est pas un ion alcalin rend toute comparaison impossible.

Retenons simplement l'identité de formule:  $M_2SnF_6 \cdot xH_2O$  pour placer ce composé dans la série et notons son originalité: réseau maintenu stable grâce à la présence des molécules d'eau créant des liaisons hydrogènes avec les fluors des ions  $SnF_6^{2-}$  ou avec l'azote du triméthylammonium.

#### Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.  
 DURAND, J., GALIGNÉ, J. L. & LARI-LAVASSANI, A. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 157–163.  
 HEBECXER, CH., VON SCHNERING, H. G. & HOPE, R. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 154–157.  
 MARSEGLIA, E. A. & BROWN, I. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1352–1354.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 VILMINOT, S. (1975). Thèse de doctorat. Montpellier, France.  
 VILMINOT, S., GRANIER, W. & WAHABI, H. (1987). *Rev. Chim. Minér.* **24**, 362–369.

*Acta Cryst.* (1992). **C48**, 1931–1933

## Structure of *trans*-Diiodobis(methyl phenyl telluride)platinum(II)

BY WILLIAM LEVASON, MICHAEL WEBSTER\* AND CATHERINE J. MITCHELL

*Department of Chemistry, University of Southampton, Southampton SO9 5NH, England*

(Received 22 November 1991; accepted 18 March 1992)

**Abstract.**  $[PtI_2(C_7H_8Te)_2]$ ,  $M_r = 888.37$ , monoclinic,  $I2/a$ ,  $a = 23.807$  (6),  $b = 9.548$  (1),  $c = 24.192$  (6) Å,  $\beta = 136.48$  (2)°,  $V = 3786.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_m = 3.04$  (2),  $D_x = 3.116$  g cm<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 137.2$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3104$ , ambient temperature,  $R = 0.041$  for 2653 observed reflections [ $F > 2\sigma(F)$ ]. The structure consists of discrete *trans* square-planar molecules [Pt—I 2.604 (1), 2.607 (1); Pt—Te 2.578 (1), 2.586 (1) Å].

**Introduction.** The coordination chemistry of Te donor ligands has only recently attracted serious study (Gysling, 1982, 1986). In a detailed study

(Kemmitt & Levason, 1990) of the <sup>125</sup>Te NMR properties of complexes of two ditelluroether ligands,  $PhTe(CH_2)_3TePh$  and  $o-C_6H_4(TeMe)_2$ , the complexes of the analogous monodentate  $PhMeTe$  were prepared. Although many Pt and Pd complexes of type  $M(R_2Te)_2X_2$  ( $M = Pd$  or  $Pt$ ,  $X =$  halogen) exist in both *cis* and *trans* forms in solution (Gysling, 1982), for  $Pt(PhMeTe)_2I_2$  only a single geometric isomer was evident from the NMR spectrum, and hence a structural study was undertaken to establish the isomer present in the solid.

**Experimental.** A dark brown air-stable crystal (0.5 × 0.25 × 0.2 mm), obtained from  $CH_2Cl_2$ – $Et_2O$  by vapour diffusion, was mounted in a thin-walled glass

\* Author to whom correspondence should be addressed.