

Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters (\AA^2)

$U_{eq} = 1/3(\text{trace of the orthogonalized } U_{ij} \text{ matrix}).$

	x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	0.0	0.3664 (1)	0.7500	0.0443 (2)
N(1)	0.0849 (3)	0.3444 (7)	0.6626 (3)	0.0531 (19)
N(2)	-0.1144 (3)	0.3728 (7)	0.6902 (3)	0.0536 (19)
C(1)	0.1588 (4)	0.2704 (11)	0.6960 (4)	0.0687 (29)
C(2)	0.0499 (4)	0.2631 (9)	0.6014 (3)	0.0533 (23)
C(3)	-0.0363 (5)	0.3252 (9)	0.5813 (4)	0.0608 (25)
C(4)	-0.1141 (4)	0.2783 (8)	0.6238 (4)	0.0534 (23)
C(5)	-0.1844 (5)	0.3510 (10)	0.7399 (3)	0.0670 (29)
C(6)	0.1101 (5)	0.2780 (14)	0.5402 (4)	0.0940 (40)
C(7)	-0.1918 (4)	0.3242 (12)	0.5811 (4)	0.0849 (34)
C(8)	-0.1173 (6)	0.1125 (9)	0.6424 (5)	0.0828 (35)
Cl(1)	0.1055 (2)	-0.1977 (3)	0.6310 (2)	0.0860 (9)
O(1)	0.0336 (8)	-0.2028 (18)	0.5952 (5)	0.1994 (63)
O(2)	0.0955 (7)	-0.1189 (10)	0.6910 (5)	0.1640 (52)
O(3)	0.1398 (7)	-0.3317 (10)	0.6359 (10)	0.2390 (85)
O(4)	0.1597 (11)	-0.1004 (13)	0.5909 (7)	0.2267 (74)
O(5)	-0.1150 (5)	-0.2907 (8)	0.6769 (4)	0.1160 (32)

Table 2. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Ag(1)—N(1)	2.164 (5)	Ag(1)—N(2)	2.160 (5)
N(1)—C(1)	1.492 (9)	N(1)—C(2)	1.478 (9)
N(2)—C(4)	1.513 (9)	N(2)—C(5)	1.482 (9)
C(1)—C(5a)*	1.472 (11)	C(2)—C(3)	1.532 (10)
C(3)—C(4)	1.544 (10)		
N(1)—Ag(1)—N(2)	97.2 (2)	N(1)—Ag(1)—N(1a)	169.8 (3)
N(2)—Ag(1)—N(1a)	83.0 (2)	N(2)—Ag(1)—N(2a)	177.0 (3)
Ag(1)—N(1)—C(1)	101.8 (4)	Ag(1)—N(1)—C(2)	114.6 (4)
C(1)—N(1)—C(2)	115.6 (6)	Ag(1)—N(2)—C(4)	115.3 (4)
Ag(1)—N(2)—C(5)	107.4 (4)	C(4)—N(2)—C(5)	118.0 (5)
N(1)—C(1)—C(5a)	111.9 (7)	N(1)—C(2)—C(3)	111.8 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	120.1 (6)	N(2)—C(4)—C(3)	107.5 (5)
N(2)—C(5)—C(1a)	112.6 (6)		

* Atoms related to those in the crystallographic asymmetric unit by the molecular twofold axis ($-x, y, \frac{1}{2} - z$) are designated by the letter a following the atom number.

Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71293 (17 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: HH1059]

References

- Broach, R. W. (1978). *CARESS*. Argonne National Laboratory, Illinois, USA.
- Clark, I. J. & Harrowfield, J. M. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3740–3745.
- Ito, T., Ito, H. & Toriumi, K. (1981). *Chem. Lett.* pp. 1101–1104.
- Mertes, K. B. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 49–52.
- Po, H. N., Brinkman, E. & Doedens, R. J. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2310–2312.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Trismitro, R. & Po, H. N. (1988). *J. Coord. Chem.* **17**, 1–14.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1916–1918

Structure d'un Produit de Mercuration de la 2,4-Pentanedione, $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Cl}$

PAUL TOLEDANO, CHRISTIAN BONHOMME,*
MARC HENRY ET JACQUES LIVAGE

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée,
Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, Tour 54,
75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 12 janvier 1993, accepté le 4 mai 1993)

Abstract

The structure of chloro(diacetylmethyl)mercury(II), $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Cl}]$, contains discrete molecules. Each molecule is related to another one by a centre of symmetry, leading to two groups of two molecules in the cell. Each Hg atom is coordinated to a Cl atom and to the γ -C atom, C(4), of a 2,4-pentanedione moiety [$\text{Hg}-\text{Cl} = 2.329$ (3), $\text{Hg}-\text{C} = 2.11$ (1) \AA] with the angle $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{C}(4) = 161.1$ (3) $^\circ$. Each Hg atom is also connected to the O atoms of the centrosymmetrically related molecule [$\text{Hg}-\text{O}(1^i) = 2.57$ (1) and $\text{Hg}-\text{O}(2^i) = 2.69$ (1) \AA ; (i) $1 - x, -y, 1 - z$].

Commentaire

Les dérivés mono- et polymérués de la 2,4-pentanedione ont été largement étudiés, essentiellement par des techniques spectroscopiques locales (IR, Raman, RMN ^1H et ^{13}C en solution) (Allmann, Flatau & Musso, 1972; Macklin, 1976). Certaines structures faisant intervenir la 2,4-pentanedione ou d'autres β -dicétones ont pu être résolues par diffraction des rayons X (Allmann, Flatau & Musso, 1972; Allmann & Musso, 1973; McCandlish & Macklin, 1975). Toutes font état d'une mercuration *via* l'atome de carbone en γ des molécules de 2,4-pentanedione. Plus rarement, la mercuration peut avoir lieu *via* les atomes de carbone des groupements méthyles, à condition d'imposer un encombrement stérique de la position en γ des molécules considérées (Depmeier, Dietrich, König, Musso & Weiss, 1986). L'étude de sols et de gels à base de dérivés organomérués nous a conduit à la synthèse et à la caractérisation de références dont certaines ont pu être obtenues sous forme de monocristaux.

Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées des atomes autres que le atome d'hydrogène, avec leurs écarts types et leurs facteurs de température isotropes équivalents U_{eq} . Quelques distances et angles interatomiques sont reportés dans le Tableau 2. La structure est formée d'ensembles

centrosymétriques contenant deux molécules de formule $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Cl}]$ reliées par des contacts Hg—O. Les deux distances Hg—C(4) [2,11 (1) Å] et Hg—Cl [2,329 (3) Å] observées sont en accord avec les données de la littérature concernant des composés de même type (McCandlish & Macklin, 1975; Grdenić, Korpar-Čolig, Sikirica & Bruvo, 1982; Matković-Čalogović, 1987).

L'angle C(4)—Hg—Cl [161,1 (3)°] caractérise une déviation significative par rapport à la linéarité. Cet écart peut être attribué à des interactions secondaires faisant intervenir l'atome de mercure et des atomes électro-négatifs voisins. En effet, chaque atome de mercure est en interaction avec les deux atomes O des groupements carbonyles de la molécule adjacente [Hg—O(1') = 2,57 (1) et Hg—O(2') = 2,69 (1) Å]. Ces distances sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals ($\approx 2,94$ Å) des deux atomes (Matković-Čalogović, 1987). De tels contacts Hg—O peuvent expliquer les faibles valeurs des fréquences de vibration d'élongation des groupements C=O observées en spectroscopies IR et Raman (IR = 1680, 1650 cm^{-1}).

Il est à noter que l'atome C(4) est au centre d'un tétraèdre extrêmement distordu puisque l'angle C(2)—C(4)—C(1) vaut 119,3 (10)°. Une telle valeur n'est pas observée dans le cas du composé $[\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)\text{Cl}_2]$ (McCandlish & Macklin, 1975), pour lequel une conformation décalée des deux groupements carbonyles est observée. Dans le cas présent, les deux atomes O(1) et O(2) sont très proches du plan formé par les atomes C(1), C(4) et C(2): en effet, les déviations de O(1) et O(2) par rapport à ce plan sont 0,415 et 0,649 Å, respectivement. La Fig. 1 rend compte de ces observations.

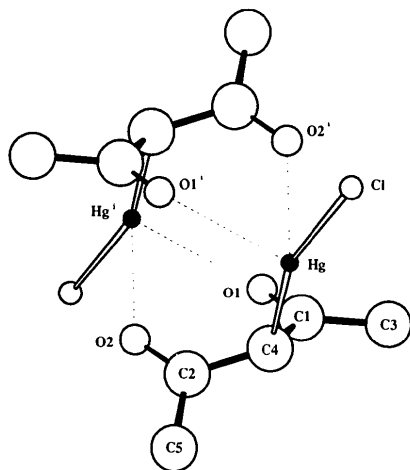


Fig. 1. Vue de deux molécules $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Cl}$ centrosymétriques, mettant en évidence les contacts Hg—O. Pour plus de clarté, les atomes H ont été omis. Code de symétrie: (i) $1 - x, -y, 1 - z$.

Partie expérimentale

Données cristallines

$[\text{HgCl}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]$

$M_r = 335,15$

Monoclinique

$P2_1/n$

$a = 7,584 (2) \text{ \AA}$

$b = 12,171 (4) \text{ \AA}$

$c = 8,293 (2) \text{ \AA}$

$\beta = 106,06 (2)^\circ$

$V = 735 (5) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 3,03 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 14-15,3^\circ$

$\mu = 21,21 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Parallélépipédiques

$0,3 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}$

Incolore

Collection des données

Diffractionnètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage $\omega/2\theta$

Correction d'absorption:

empirique

$T_{\min} = 0,47, T_{\max} = 2,44$

3539 réflexions mesurées

3241 réflexions

indépendantes

2125 réflexions observées

$[I \geq 3\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,0785$

$\theta_{\max} = 35^\circ$

$h = -12 \rightarrow 11$

$k = 0 \rightarrow 19$

$l = 0 \rightarrow 13$

2 réflexions de référence

mesurées toutes les 100

réflexions

variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,0510$

$wR = 0,0601$

$S = 3,75$

2125 réflexions

84 paramètres

Seulement les valeurs U des

atomes H affinées

$w = 1$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00086$

$\Delta\rho_{\max} = 2,3 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -3,4 \text{ e \AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

Larson (1970)

Coefficient d'extinction:

108 (primaire)

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Hg	0,59828 (7)	-0,00827 (4)	0,78821 (6)	0,0305
Cl	0,6577 (6)	0,1171 (3)	1,0088 (4)	0,0406
O(1)	0,699 (1)	-0,078 (1)	0,394 (1)	0,0372
O(2)	0,342 (1)	-0,1493 (9)	0,419 (1)	0,0394
C(1)	0,750 (2)	-0,1080 (9)	0,537 (2)	0,0279
C(2)	0,437 (2)	-0,188 (1)	0,548 (2)	0,0296
C(3)	0,954 (2)	-0,110 (1)	0,631 (2)	0,0382
C(4)	0,625 (2)	-0,144 (1)	0,638 (1)	0,0264
C(5)	0,381 (2)	-0,288 (1)	0,624 (2)	0,0449

Tableau 2. Paramètres géométriques ($\text{Å}, ^\circ$)

Hg—Cl	2,329 (3)	C(4)—C(2)	1,51 (2)
Hg—C(4)	2,11 (1)	C(2)—C(5)	1,48 (2)
C(1)—O(1)	1,20 (2)	C(1)—C(3)	1,53 (2)
C(2)—O(2)	1,21 (2)	Hg—O(1')	2,57 (1)
C(4)—C(1)	1,49 (2)	Hg—O(2')	2,69 (1)
C(4)—Hg—Cl	161,1 (3)	Hg—C(4)—C(1)	106,1 (8)
Hg—C(4)—C(2)	109,6 (8)	C(2)—C(4)—C(1)	119,3 (10)

Code de symétrie: (i) $1 - x, -y, 1 - z$.

Le mode opératoire mis au point par Bonati & Minghetti (1970) permettant la synthèse de composés mercurés de la 2,4-pentanedione a été répété. L'ajout lent (goutte à goutte) de 2,4-pentanedione (1 ml) à une solution aqueuse saturée de chlorure de mercure (20 ml, $\text{Hg}^{2+} = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$) conduit à un précipité blanc qui est par la suite filtré et lavé avec de l'eau glacée. Les données spectroscopiques (IR) du précipité ainsi obtenu ne correspondent pas à celles publiées par Bonati & Minghetti mais se rapprochent de celles obtenues par d'autres auteurs (Allmann, Flatau & Musso, 1972) lors d'une synthèse analogue. Par analyse chimique élémentaire, ces derniers proposent pour le précipité décrit ci-dessus la formule suivante $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{Cl}$. Nos propres résultats, obtenus par analyse chimique élémentaire, concordent avec cette formule. Cependant, aucune structure cristallographique n'a été proposée.

Le précipité décrit ci-dessus est moyennement soluble dans l'acétonitrile. Dans une solution à saturation, il se forme à température ambiante des cristaux faisant l'objet de notre étude structurale. Les diffractogrammes de poudre du précipité et des cristaux n'étant pas équivalents, on peut supposer qu'ils correspondent à des structures cristallographiques différentes, bien que les formules chimiques des deux composés soient analogues.

Les atomes Hg et Cl ont été localisés par la méthode de Patterson en utilisant le programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). La structure a été résolue par des synthèses de Fourier différence successives et affinements par moindres carrés en matrice totale en utilisant le programme *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1988), adapté sur un micro-ordinateur Dell 333D (processeur 80386, 33 MHz). Une correction d'absorption a été appliquée en utilisant le programme *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983) après l'affinement isotrope de tous les atomes. En ce qui concerne les atomes H [H(1) à H(7)], leurs coordonnées ont été calculées (avec $\text{C}-\text{H} = 1,08 \text{ \AA}$) et leurs positions ont été introduites dans l'affinement et un facteur d'agitation thermique commun a été affiné.

La Fig. 1 a été tracée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71317: 12 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: DU1042]

Références

- Allmann, R., Flatau, K. & Musso, H. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 3067–3077.
- Allmann, R. & Musso, H. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3001–3009.
- Bonati, F. & Minghetti, G. (1970). *J. Organomet. Chem.* **22**, 5–10.
- Depmeier, W., Dietrich, K., König, K., Musso, H. & Weiss, W. (1986). *J. Organomet. Chem.* **314**, C1–C4.
- Grdenić, D., Korpar-Čolig, B., Sikirica, M. & Bruvo, M. (1982). *J. Organomet. Chem.* **238**, 327–334.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Larson, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, édité par F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- McCandlish, L. E. & Macklin, J. W. (1975). *J. Organomet. Chem.* **99**, 31–40.
- Macklin, J. W. (1976). *Spectrochim. Acta Part A*, **32**, 1459–1470.
- Matković-Čalogović, D. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1473–1475.
- Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- Watkin, D. J., Carruthers, J. R. & Betteridge, P. W. (1988). *CRYSTALS. An Advanced Crystallographic Program System*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1918–1920

Aqua[1,8-di(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane-*N,N',S,S'*](nitrate-*O*)nickel(II) Nitrate

ELENA BERMEJO, ALFONSO CASTIÑEIRAS*
AND RICARDO DOMÍNGUEZ

*Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Santiago de Compostela,
E-15706 Santiago de Compostela, Spain*

JOACHIM STRÄHLE AND WOLFGANG HILLER†

*Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen, Germany*

(Received 24 November 1992; accepted 7 April 1993)

Abstract

The Ni^{2+} ion is octahedrally coordinated by the 1,8-di(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (bpdto) ligand, one O atom of a nitrate group and one O atom of the water molecule; the two N atoms of bpdto are mutually *trans* and the two S atoms are *cis*. The Ni—S distances are 2.453 (1) and 2.411 (1) Å, and the Ni—N distances are 2.139 (4) and 2.119 (4) Å. The Ni—O distances involving the coordinated nitrate ion and the water molecule are 2.099 (4) and 2.035 (3) Å, respectively. The water ligand is connected to both nitrate ions by interionic hydrogen bonds.

Comment

A view of the title compound with atom labelling is shown in Fig. 1. The Ni centre has an $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ distorted octahedral environment. Similar coordination

† Permanent address: Anorganisch-chemisches Insitute der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching, Germany.