

Hildreth, J. L. (1992). PhD thesis, Loughborough Univ. of Technology, Loughborough, England.  
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. of Cambridge, England.  
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.  
 Sheldrick, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.  
 Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 46–48

**[Bis(5-oxoprolinato)]platinate(II)  
 d'Ammonium Hydrate (3/8),  
 3{[NH<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>)]}.8H<sub>2</sub>O**

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*

(Reçu le 15 février 1993, accepté le 14 juin 1993)

**Abstract**

In tris{ammonium [5-oxoprolinato(1-)-N,O][5-oxoprolinato(2-)-N,O]platinate} octahydrate, the [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sup>-</sup> anion is almost planar and its geometry very similar to those previously described. The Pt atom displays a square planar *cis* coordination. Each amino acid molecule is coordinated through the N amidic atom and one O atom of the carboxylic group. In each ligand, the amide function takes the tautomeric iminoalcohol form. The NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cation is surrounded by six O atoms for which the N...O distances are in the range 2.78 (2)–3.16 (2) Å. The cation seems to be involved in four hydrogen bonds, two of them being bifurcated.

**Commentaires**

Le bis(5-oxoprolinato)platinate(II) d'ammonium hydrate (3/8) a été obtenu en ajoutant PtCl<sub>2</sub> finement pulvérisé à une solution aqueuse contenant un excès d'acide pyroglutamique (5-oxoproline) préalablement neutralisé par l'ammoniaque. A la température ambiante, des cristaux ayant la forme de prismes hexagonaux se forment au bout de quelques jours. Ils sont séparés et lavés avec une solution aqueuse d'éthanol. Leur étude structurale a été entreprise dans le but de préciser l'environnement de l'atome de platine. Elle fait suite à celle d'une série de composés de coordination formés par le platine(II) avec la

5-oxoproline (Viossat, Rodier, Nguyen-Huy & Guillard, 1986; Viossat, Khodadad & Rodier, 1990, 1991a,b, 1993; Viossat, Khodadad, Rodier & Guillard, 1990).

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rapportés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente l'anion [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sup>-</sup> et indique les noms des atomes qu'il contient.

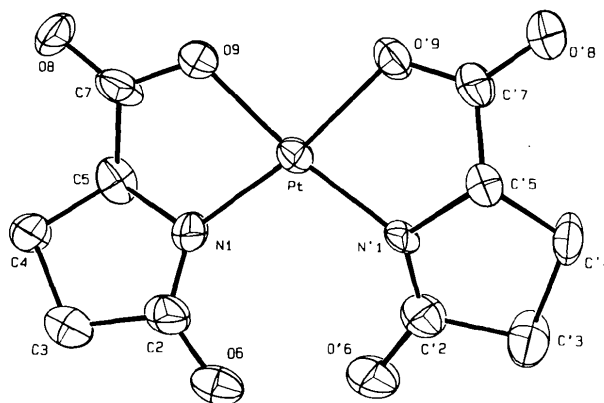


Fig. 1. Dessin de l'anion [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)]<sup>-</sup> et noms des atomes qu'il contient.

L'atome de platine est lié à deux molécules d'acide pyroglutamique. Chacune de celle-ci est coordonnée par l'atome N amidique et par l'un des atomes O du groupement carboxylique. Les deux distances Pt—N sont égales à 1,98 (1) Å et les deux distances Pt—O à 2,01 (1) et à 2,022 (8) Å. Les angles formés par les droites joignant Pt à deux sommets contigus du quadrilatère N(1)N'(1)O'(9)O(9) ont les valeurs suivantes: N(1)—Pt—N'(1) 107,2 (5)°, O(9)—Pt—O'(9) 90,6 (4)°, N(1)—Pt—O(9) 80,8 (4)° et N'(1)—Pt—O'(9) 81,6 (4)°. Dans le tétra[bis(5-oxoprolinato)platinate(II) de potassium] pentahydrate (Viossat *et al.*, 1986), les distances Pt—N sont comprises entre 1,97 (2) et 2,05 (1) Å et les distances Pt—O entre 1,99 (1) et 2,05 (1) Å. Quant aux angles formés par les liaisons issues de Pt, leurs valeurs sont très voisines de celles rapportées ci-dessus pour leurs homologues respectifs.

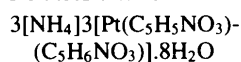
Les distances N(1)—C(2) et N'(1)—C'(2) [1,28 (2) Å] indiquent que les groupements amide sont sous la forme tautomère iminoalcool. Les longueurs des différentes liaisons C—C présentent une dispersion inhabituelle puisqu'elles vont de 1,47 (2) à 1,58 (2) Å. Toutefois, en raison des incertitudes dont elles sont entachées, ces longueurs ne sont pas incompatibles avec les valeurs généralement admises

pour leurs homologues. Des dispersions comparables ont déjà été observées dans des composés voisins (Viossat *et al.*, 1986; Viossat, Khodadad & Rodier, 1990; Khodadad & Rodier, 1992).

L'anion bis(5-oxoprolinato)platinate(II) est grossièrement plan. Les distances des atomes 'lourds' qui le constituent (Pt, O, N et C) au plan moyen calculé avec les mêmes atomes ne dépassent pas 0,50 (2) Å. Les environnements de N(10), O(11) et O(12) sont évoqués dans la *Partie expérimentale*. Ils ont été utilisés pour identifier l'atome N de l'ion ammonium parmi les atomes O des molécules d'eau. O(13) a pour voisins N(10<sup>v</sup>) et N(10<sup>xi</sup>) [code de symétrie: (v)  $y - x, 1 - x, z$  (xi);  $1 - y, 1 - x, \frac{1}{2} - z$ ] qui en sont éloignés de 3,03 (2) Å tandis que O(14) est entouré de six atomes O'(8). Ces derniers en sont distants de 3,02 (1) Å.

## Partie expérimentale

### Données cristallines



$M_r = 1549,1$

Hexagonal

$P6_322$

$a = 21,226$  (3) Å

$c = 14,306$  (2) Å

$V = 5582$  (2) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$D_x = 1,843$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,7107$  Å

Paramètres de la maille  
déterminés à l'aide de 25  
réflexions

$\theta = 7,68 - 17,29^\circ$

$\mu = 7,66$  mm<sup>-1</sup>

$T = 295$  K

Prisme hexagonal irrégulier

$0,25 \times 0,25 \times 0,20$  mm

Incolore

Source du cristal: le cristal  
a été prélevé dans la  
préparation

### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius  
CAD-4

Balayage  $\theta/2\theta$

Corrections d'absorption

empiriques (DIFABS;  
Walker & Stuart, 1983)

Valeurs minimale et  
maximale du coefficient  
de correction: 0.717 et  
1.616

2153 réflexions mesurées

2153 réflexions  
indépendantes

### Affinement

Affinement basé sur les  $F$

$R = 0,038$

$wR = 0,051$

$S = 1,32$

1399 réflexions

206 paramètres

Les coordonnées des atomes  
d'hydrogène ont été cal-  
culées

1399 réflexions observées  
 $[I \geq 3\sigma(I)]$

$\theta_{\max} = 28^\circ$

$h = 0 \rightarrow 22$  ( $h \geq k$ )

$k = 0 \rightarrow 13$

$l = 0 \rightarrow 17$

3 réflexions de référence  
mesurées tout les 120  
minutes  
variation d'intensité:  
négligeables

$w = 1/\sigma^2(F)$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,02$

$\Delta\rho_{\max} = 1,1$  (2) e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min} = -2,1$  (2) e Å<sup>-3</sup>

Facteurs de diffusion des

*International Tables for*

*X-ray Crystallography*  
(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

$$B_{eq} = (4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$
Pt	0,51444 (2)	1,00561 (2)	0,87772 (4)	2,30 (1)
N(1)	0,4799 (6)	0,9004 (6)	0,890 (1)	3,0 (3)
C(2)	0,4226 (8)	0,8417 (8)	0,866 (1)	3,7 (4)
C(3)	0,4353 (9)	0,7761 (9)	0,881 (2)	5,2 (5)
C(4)	0,5177 (7)	0,8126 (7)	0,880 (2)	4,6 (5)
C(5)	0,5371 (8)	0,8862 (8)	0,921 (1)	3,0 (4)
O(6)	0,3593 (6)	0,8310 (6)	0,8452 (8)	3,4 (3)
C(7)	0,6092 (8)	0,9483 (8)	0,897 (1)	3,6 (4)
O(8)	0,6666 (5)	0,9448 (5)	0,897 (1)	4,5 (3)
O(9)	0,6112 (5)	1,0097 (5)	0,8825 (8)	3,8 (3)
N'(1)	0,4273 (5)	1,0161 (5)	0,8622 (8)	2,1 (3)
C'(2)	0,3599 (8)	0,9797 (8)	0,883 (1)	3,6 (4)
C'(3)	0,3204 (8)	1,0244 (8)	0,867 (1)	4,7 (5)
C'(4)	0,3879 (7)	1,1036 (7)	0,859 (1)	3,9 (4)
C'(5)	0,4499 (7)	1,0905 (7)	0,830 (1)	2,3 (3)
O'(6)	0,3209 (6)	0,9127 (6)	0,903 (1)	4,9 (3)
C'(7)	0,5257 (8)	1,1434 (7)	0,856 (1)	4,0 (4)
O'(8)	0,5467 (6)	1,2094 (5)	0,858 (1)	4,6 (3)
O'(9)	0,5650 (5)	1,1154 (4)	0,8726 (9)	3,5 (3)
N(10)	0,6818 (7)	0,7795 (6)	0,397 (1)	5,0 (4)
O(11)	0,7221 (6)	1,1887 (5)	0,8682 (9)	4,5 (3)
O(12)	0,6907 (9)	0,8284 (7)	0,928 (1)	9,1 (5)
O(13)	0,1114 (7)	0,223 (1)	$\frac{1}{4}$	7,8 (9)
O(14)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	7 (1)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Pt—N(1)	1,98 (1)	C'(3)—C'(4)	1,58 (2)
Pt—O(9)	2,01 (1)	C'(4)—C'(5)	1,53 (2)
Pt—N'(1)	1,98 (1)	C'(5)—C'(7)	1,47 (2)
Pt—O'(9)	2,022 (8)	C'(7)—O'(8)	1,24 (2)
N(1)—C(2)	1,28 (2)	C'(7)—O'(9)	1,27 (2)
N(1)—C(5)	1,46 (2)	N(10)···O(8 <sup>b</sup> )	2,92 (2)*
C(2)—C(3)	1,56 (3)	N(10)···O(8 <sup>b</sup> )	3,16 (2)*
C(2)—O(6)	1,28 (2)	N(10)···O(9 <sup>a</sup> )	3,10 (1)*
C(3)—C(4)	1,52 (2)	N(10)···O(11 <sup>a</sup> )	2,78 (2)*
C(4)—C(5)	1,52 (2)	N(10)···O(12 <sup>ii</sup> )	3,02 (3)*
C(5)—C(7)	1,47 (2)	N(10)···O(13 <sup>iii</sup> )	3,03 (2)*
C(7)—O(8)	1,26 (2)	O(11)···O'(8 <sup>iv</sup> )	2,74 (2)*
C(7)—O(9)	1,30 (2)	O(11)···O'(9)	2,89 (1)*
N'(1)—C'(2)	1,28 (2)	O(12)···O(8)	2,80 (2)*
N'(1)—C'(5)	1,48 (2)	O(12)···O'(6 <sup>v</sup> )	2,81 (2)*
C'(2)—C'(3)	1,56 (3)	O(14)···O'(8 <sup>b</sup> )	3,02 (1)*
C'(2)—O'(6)	1,27 (2)		
N(1)—Pt—O(9)	80,8 (4)	C(5)—C(7)—O(8)	123 (2)
N(1)—Pt—N'(1)	107,2 (5)	C(5)—C(7)—O(9)	116 (2)
N(1)—Pt—O'(9)	170,9 (4)	O(8)—C(7)—O(9)	121 (1)
O(9)—Pt—N'(1)	171,1 (4)	C'(2)—N'(1)—C'(5)	113 (1)
O(9)—Pt—O'(9)	90,6 (4)	N'(1)—C'(2)—C'(3)	112 (1)
N'(1)—Pt—O'(9)	81,6 (4)	N'(1)—C'(2)—O'(6)	129 (2)
C(2)—N(1)—C(5)	111 (1)	C'(3)—C'(2)—O'(6)	118 (1)
N(1)—C(2)—C(3)	109 (2)	C'(2)—C'(3)—C'(4)	100 (1)
C(3)—C(2)—O(6)	130 (2)	C'(3)—C'(4)—C'(5)	103 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	102 (1)	N'(1)—C'(5)—C'(4)	105 (1)
C(3)—C(4)—C(5)	100 (1)	N'(1)—C'(5)—C'(7)	113 (1)
N(1)—C(5)—C(4)	106 (1)	C'(4)—C'(5)—C'(7)	120 (1)
N(1)—C(5)—C(7)	110 (1)	C'(5)—C'(7)—O'(8)	120 (2)
C(4)—C(5)—C(7)	117 (2)	C'(5)—C'(7)—O'(9)	114 (1)
		O'(8)—C'(7)—O'(9)	125 (1)

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

\* Liaisons hydrogène.

La structure a été résolue avec le programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982), la Fig. 1 réalisée avec le programme *ORTEPII* (Johnson, 1976) et l'affinement à l'aide d'un programme à matrice complète. Tous les programmes utilisés appartiennent au système *SDP* (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982).

La présence de l'ion ammonium a été mise en évidence qualitativement par la réaction de la solution aqueuse du produit avec le tétraphénylborate de sodium et quantitativement par l'analyse élémentaire. La teneur en azote du composé étudié est de 8,05% selon cette dernière et de 8,14% selon la formule indiquée ci-dessus.

L'ion ammonium a été identifié parmi les molécules d'eau grâce à l'étude des environnements. La maille contient 12 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Les positions occupées par O(13) et O(14) ne peuvent convenir pour l'atome N puisqu'elles introduisent respectivement six et deux atomes par maille. Seule est possible l'une des trois positions N(10), O(11) et O(12). N(10) est entouré de O(8<sup>i</sup>), O(8<sup>ii</sup>), O(9<sup>i</sup>), O(11<sup>i</sup>), O(12<sup>ii</sup>) et O(13<sup>iii</sup>) dont les distances à N(10) appartiennent à l'intervalle 2,78(2)–3,16(2) Å. N(10) paraît réaliser quatre liaisons hydrogène dont deux peuvent être des liaisons bifurquées en raison de la proximité de O(8<sup>i</sup>) et de O(9<sup>i</sup>) d'une part, de O(8<sup>ii</sup>) et de O(12<sup>ii</sup>) d'autre part. O(11) et O(12) ont chacun trois voisins situés à des distances comprises entre 2,74(2) et 3,02(3) Å. Autour de O(11), on trouve O(8<sup>iv</sup>), O'(9) et N(10<sup>vi</sup>) [code de symétrie: (vi) y, 1 – x + y,  $\frac{1}{2}$  + z] et autour de O(12), O(8), O'(6<sup>v</sup>) et N(10<sup>ii</sup>). La somme des angles formés par les droites joignant O(11) ou O(12) à leurs voisins respectifs est de 359,5° dans le cas de O(11) et de 312,3° dans le cas de O(12). On a donc vraisemblablement sur chacune de ces positions l'atome O d'une molécule d'eau. Ainsi, la position la plus probable pour l'atome N de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est N(10).

O(14) est situé sur un axe ternaire en z =  $\frac{1}{2}$ . Il en résulte que chacun des atomes d'hydrogène qui lui sont liés peut occuper, en désordre statistique, jusqu'à six positions.

Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des angles de torsion, des distances des atomes de l'anion aux plans moyens et des distances entre atomes appartenant à des entités chimiques différentes ont été déposées aux archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71396: 16 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: DU1047]

## Références

- B. A. Frenz & Associates, Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Khodadad, P. & Rodier, N. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 2029–2031.
- Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, 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.
- Viostat, B., Khodadad, P. & Rodier, N. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 2062–2065.
- Viostat, B., Khodadad, P. & Rodier, N. (1991a). *Acta Cryst.* **C47**, 179–180.
- Viostat, B., Khodadad, P. & Rodier, N. (1991b). *Acta Cryst.* **C47**, 1714–1716.
- Viostat, B., Khodadad, P. & Rodier, N. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1370–1372.
- Viostat, B., Khodadad, P., Rodier, N. & Guillard, O. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 894–896.
- Viostat, B., Rodier, N., Nguyen-Huy, D. & Guillard, O. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 659–662.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–166.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 48–52

## Structures of *catena*-Poly[(nitrato-*O,O'*)-silver(I)- $\mu$ -(di-2-pyridyl ketone-*N:N'*)] and Di-2-Pyridyl Ketone

SHAUN O. SOMMERER\* AND BARRY L. WESTCOTT

*Division of Science, The Pennsylvania State University at Erie, The Behrend College, Station Road, Erie, Pennsylvania 16563-1200, USA*

KHALIL A. ABOUD

*Department of Chemistry, The University of Florida, Gainesville, Florida 32611-2046, USA*

(Received 21 December 1993; accepted 23 June 1993)

### Abstract

An X-ray structural analysis of *catena*-poly[(nitrato-*O,O'*)-silver(I)- $\mu$ -(di-2-pyridyl ketone-*N:N'*)] (I) and di-2-pyridyl ketone (II) [2-(2-pyridinecarbonyl)pyridinium tetrafluoroborate] revealed the first two examples of di-2-pyridyl ketone (DPK) where hydration of the carbonyl function has not occurred. In compound (I), the crystals were found to consist of Ag(DPK)<sup>+</sup> repeating units, in which Ag<sup>+</sup> attains a distorted tetrahedral coordination environment. By coordinating through the two pyridyl N atoms, DPK is observed to bridge separate Ag<sup>+</sup> cations resulting in a non-cross-linked metal containing an extended structure. Single crystals of compound (II) were found to contain monoprotonated DPK molecules balanced by disordered BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions. Protonation of the pyridine N atom is likely to be influential in establishing the planarity of the molecule, permitting the formation of an additional six-membered ring. The proton bonded to the pyridine N atom is disordered between the two rings with site occupancy factors of 0.70 and 0.30, respectively.

### Comment

There has been extensive study directed towards understanding the chemistry of transition-metal complexes of 2,2'-bipyridine and bipyridine-like molecules because of their potential in photocatalysis and in the formation of metal-containing extended structures. A particularly interesting molecule in this category is the ligand di-2-pyridyl ketone (DPK), which has been shown by X-ray structural studies to undergo hydration to form a diol function, thus replacing the ketone, when in aqueous media and in the presence of a transition-metal cation (Wang, Richardson, Briggs, Jacobson & Jensen, 1986). The