

- Sheldrick, G. M. (1987). *SHELXTL-Plus*. Release 3.4 for Nicolet R3m/V crystallographic system. Nicolet Instrument Corporation, Madison, Wisconsin, USA.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Srivastava, D. K., Gupta, V. D., Nöth, H. & Rattay, W. (1988). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1533–1541.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 209–211

Synthèse et Structure du Tétrachloro-platinat(II) de Pyrido[2,3-*h*]pyrrolo[1,2-*a*]-quinoxalinium Monohydrate, $[C_{14}H_{11}N_3][PtCl_4].H_2O$

B. VIOSSAT

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

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique, Minérale et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie, Université Paris Sud, Rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Chatenay-Malabry CEDEX, France

J. C. DARAN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition (URA 419), Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

J. C. LANCELOT

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, UFR des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 4 janvier 1993, accepté le 18 juin 1993)

Abstract

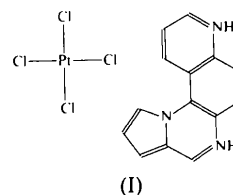
The structure of the title compound, $5H^+, 8H^+$ -pyrido[2,3-*h*]pyrrolo[1,2-*a*]quinoxalinium tetra-chloroplatinate monohydrate, consists of a square planar $(PtCl_4)^{2-}$ anion and a $PPQH_2^{2+}$ cation, where $PPQH_2^+$ is the protonated organic ligand. The protonation on the N(5) and N(8) atoms gives rise to an opening of the angles C(4)—N(5)—C(14) and C(9)—N(8)—C(15) when compared with the homologous values in the neutral PPQ form. Although each ring of the $PPQH_2^+$ ion is almost planar to within experimental error, the ion as a whole is not, as shown by

the value of the dihedral angle $[18.8(2)^\circ]$ between the mean planes of the pyrrole (*P1*) and the pyridine (*P4*). A hydrogen bond between the water O atom and a $PPQH_2^+$ N atom exists.

Commentaire

La découverte par Abrams *et al.* (1986) de propriétés antitumorales de sels d'anions complexes du platine(II) avec la rhodamine 123 nous a incités à synthétiser des sels d'anions complexes de tétrachloroplatinate(II) avec des molécules polyhétérocycliques à activité antitumorale potentielle, en particulier le pyrido[2,3-*h*]pyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline ou PPQ.

La réaction du tétrachloroplatinate(II) de potassium (10^{-4} mol) avec une solution chlorhydrique ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$) de PPQ dans un rapport $K_2PtCl_4/PPQ = 1/4$ conduit à la formation d'un sel d'anion complexe: le tétrachloroplatinate(II) de pyrido[2,3-*h*]pyrrolo[1,2-*a*]quinoxalinium ($PPQH_2^{2+}$), (I). L'analyse centésimale a révélé la présence d'une molécule d'eau. La cristallisation a été obtenue par évaporation lente de la solution chlorhydrique. Les cristaux obtenus sont de couleur jaune pâle.



Les atomes de chlore liés au platine forment un quadrilatère qui, compte-tenu des incertitudes, est assimilable à un carré. En effet, les distances Pt—Cl sont comprises entre 2,288 (1) et 2,312 (1) Å et l'angle varie de 89,11 (6) à 91,07 (5)°. On peut noter que ces valeurs sont comparables à celles observées dans le tétrachloroplatinate(II) de *trans*-dichlorobis(propanediamine-1,3)-platinate(IV) (Delafontaine, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1988).

Dans l'ion $PPQH_2^{2+}$, les conformations respectives des cycles pyrrolique (*A*, plan moyen *P1*), pyrazinique (*B*, plan *P2*), benzénique (*C*, plan *P3*) et pyridinique (*D*, plan *P4*) ne diffèrent pas de façon significative de celles décrites dans le complexe neutre PPQ-TCNQ (TCNQ désigne le 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane) (Viossat, Nguyen-Huy Dung, Daran, Lancelot & Robba, 1988). La protonation au niveau des atomes d'azote N(5) et N(8) induit une ouverture plus grande des angles C(4)—N(5)—C(14) et C(9)—N(8)—C(15) (environ 7°, Tableau 2) par rapport aux valeurs homologues dans le complexe PPQ-TCNQ $[115,8(3)$ et $117,4(3)^\circ$, respectivement]. Les valeurs des autres angles et distances sont très comparables à l'exception d'un raccourcissement

(jusqu'à 0,04 Å) des distances C(1)—N(12) et C(4)—N(13) par rapport aux valeurs homologues dans le complexe TCNQ [1,381 (4) et 1,395 (5) Å, respectivement].

Les quatre cycles sont pratiquement plans. La déviation maximale s'observe au niveau de l'atome C(17) qui s'écarte de 0,059 (4) Å du plan moyen *P*₂ du cycle pyrazinique (*B*), les angles dièdres entre les plans moyens *P*₁ et *P*₂, *P*₂ et *P*₃, *P*₃ et *P*₄ valent respectivement 5,9 (2), 7,0 (2) et 6,3 (2)°. Ils diffèrent de moins de 2° des valeurs homologues observées dans le complexe formé avec le TCNQ. Cependant, l'ion tétracyclique $PPQH_2^{2+}$ n'est pas plan comme le

montre la valeur de l'angle dièdre 18,8 (2)° entre les plans moyens des deux cycles extrêmes pyrrole (*P*₁) et pyridine (*P*₄) du tétracycle.

La cohésion cristalline est assurée d'une part, par la liaison hydrogène N(8)—H(N8)⋯OW [2,69 (1); 174 (7)°] et d'autre part, par des contacts de van der Waals dont le plus court Cl(1)—OWⁱ vaut 3,189 (8) Å [code de symétrie: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z].

Partie expérimentale

Données cristallines

$(C_{14}H_{11}N_3)[PtCl_4] \cdot H_2O$

$M_r = 576,18$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 7,977 (2) \text{ \AA}$

$b = 8,475 (1) \text{ \AA}$

$c = 13,103 (3) \text{ \AA}$

$\alpha = 79,95 (1)^\circ$

$\beta = 80,15 (2)^\circ$

$\gamma = 72,27 (1)^\circ$

$V = 824 (4) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 2,32 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 2,30 \text{ Mg m}^{-3}$

(flotement dans solution

de $C_2H_4Br_2/C_2H_2Br_4$)

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 14,6\text{--}15^\circ$

$\mu = 9,26 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (1) \text{ K}$

Parallélépipédique

$0,36 \times 0,22 \times 0,18 \text{ mm}$

Jaune pâle

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage $\theta/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

2899 réflexions mesurées

(uniques)

2899 réflexions

indépendantes

2617 réflexions observées

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

$\theta_{\max} = 25^\circ$

$h = -9 \rightarrow 9$

$k = -9 \rightarrow 10$

$l = 0 \rightarrow 15$

2 réflexions de référence

($3\bar{4}1$ et $3\bar{2}6$)

mesurées toutes les 100

réflexions

variation d'intensité: <1%

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,021$

$wR = 0,023$

$S = 1,8$

2617 réflexions

281 paramètres

$w = 1$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,18$

Aucun résidu significatif

sur la série de Fourier

des différences

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV, Tableau

2,2B)

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température isotropes équivalents (\AA^2)

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Pt	0,04068 (3)	0,22138 (3)	0,27934 (2)	0,0317
Cl(1)	-0,0101 (2)	0,4145 (2)	0,3915 (1)	0,0535
Cl(2)	0,1013 (2)	0,0372 (2)	0,1579 (1)	0,0464
Cl(3)	0,3383 (2)	0,1507 (2)	0,2940 (1)	0,0501
Cl(4)	-0,2592 (2)	0,2846 (2)	0,2718 (1)	0,0534
N(5)	0,5882 (7)	0,8015 (6)	-0,0206 (4)	0,0449
N(8)	0,6465 (7)	0,7808 (7)	0,3927 (4)	0,0519
N(12)	0,3704 (6)	0,6564 (5)	0,1237 (3)	0,0372

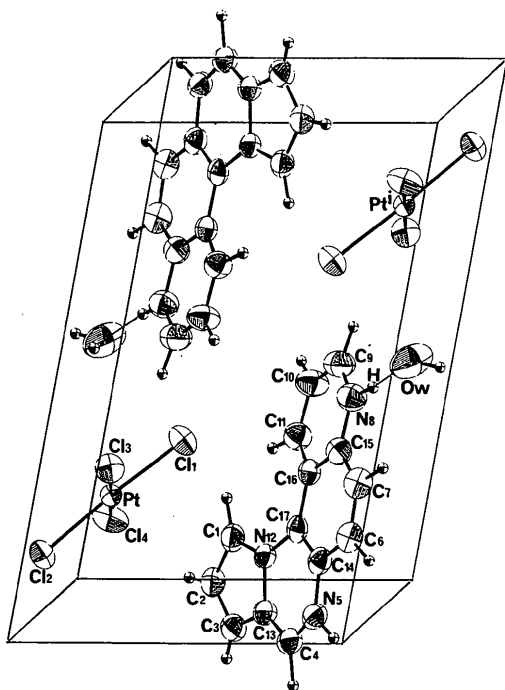


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes.

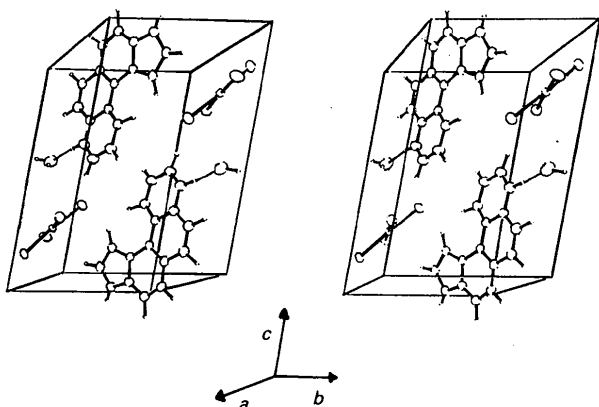


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

C(1)	0,2563 (8)	0,5699 (7)	0,1725 (5)	0,0441
C(2)	0,1568 (8)	0,5527 (7)	0,0996 (5)	0,0486
C(3)	0,2115 (9)	0,6298 (8)	0,0039 (5)	0,0487
C(4)	0,4583 (8)	0,7630 (7)	-0,0532 (5)	0,0462
C(6)	0,7442 (8)	0,8330 (7)	0,1132 (5)	0,0462
C(7)	0,7610 (8)	0,8260 (8)	0,2145 (5)	0,0502
C(9)	0,531 (1)	0,7464 (9)	0,4707 (5)	0,0587
C(10)	0,389 (1)	0,699 (1)	0,4514 (5)	0,0576
C(11)	0,3720 (8)	0,6881 (8)	0,3520 (5)	0,0488
C(13)	0,3458 (8)	0,6927 (7)	0,0164 (4)	0,0429
C(14)	0,6075 (7)	0,7820 (7)	0,0849 (4)	0,0417
C(15)	0,6365 (7)	0,7735 (7)	0,2910 (5)	0,0422
C(16)	0,4991 (7)	0,7203 (6)	0,2680 (4)	0,0381
C(17)	0,4918 (7)	0,7169 (6)	0,1601 (4)	0,0359
OW	0,9096 (9)	0,893 (1)	0,4295 (6)	0,0875

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

Pt—Cl(1)	2,288 (1)	C(6)—C(14)	1,41 (1)
Pt—Cl(2)	2,312 (1)	C(7)—C(15)	1,401 (8)
Pt—Cl(3)	2,298 (2)	N(8)—C(9)	1,312 (9)
Pt—Cl(4)	2,302 (2)	N(8)—C(15)	1,361 (9)
C(1)—C(2)	1,39 (1)	C(9)—C(10)	1,38 (1)
C(1)—N(12)	1,349 (8)	C(10)—C(11)	1,36 (1)
C(2)—C(3)	1,374 (9)	C(11)—C(16)	1,413 (8)
C(3)—C(13)	1,38 (1)	N(12)—C(13)	1,420 (7)
C(4)—N(5)	1,33 (1)	N(12)—C(17)	1,405 (8)
C(4)—C(13)	1,359 (9)	C(14)—C(17)	1,391 (8)
N(5)—C(14)	1,393 (8)	C(15)—C(16)	1,399 (9)
C(6)—C(7)	1,35 (1)	C(16)—C(17)	1,430 (8)
Cl(1)—Pt—Cl(2)	176,19 (8)	C(1)—N(12)—C(17)	132,7 (5)
Cl(1)—Pt—Cl(3)	89,11 (6)	C(13)—N(12)—C(17)	119,8 (5)
Cl(1)—Pt—Cl(4)	90,45 (6)	C(3)—C(13)—C(4)	132,2 (6)
Cl(2)—Pt—Cl(3)	177,4 (1)	C(3)—C(13)—N(12)	107,6 (5)
Cl(2)—Pt—Cl(4)	91,07 (5)	C(4)—C(13)—N(12)	119,8 (6)
Cl(3)—Pt—Cl(4)	177,39 (6)	N(5)—C(14)—C(6)	118,4 (5)
C(2)—C(1)—N(12)	108,7 (5)	N(5)—C(14)—C(17)	120,3 (6)
C(1)—C(2)—C(3)	108,3 (6)	C(6)—C(14)—C(17)	121,3 (5)
C(2)—C(3)—C(13)	107,8 (6)	C(7)—C(15)—N(8)	118,0 (6)
N(5)—C(4)—C(13)	120,1 (6)	C(7)—C(15)—C(16)	123,4 (6)
C(4)—N(5)—C(14)	122,0 (6)	N(8)—C(15)—C(16)	118,6 (5)
C(7)—C(6)—C(14)	120,4 (6)	C(11)—C(16)—C(15)	117,3 (6)
C(6)—C(7)—C(15)	118,8 (7)	C(11)—C(16)—C(17)	125,7 (6)
C(9)—N(8)—C(15)	123,7 (7)	C(15)—C(16)—C(17)	116,8 (5)
N(8)—C(9)—C(10)	119,8 (7)	N(12)—C(17)—C(14)	116,9 (5)
C(9)—C(10)—C(11)	119,4 (7)	N(12)—C(17)—C(16)	124,2 (5)
C(10)—C(11)—C(16)	121,1 (7)	C(14)—C(17)—C(16)	118,8 (6)
C(1)—N(12)—C(13)	107,5 (5)		

Correction des facteurs de Lorentz-polarisation. Localisation des atomes non-H par les méthodes directes; affinement par la méthode des moindres carrés avec *CRYSTALS* (Carruthers & Watkin, 1986); paramètres affinés: coordonnées x, y, z de tous les atomes, paramètres thermiques anisotropes des atomes non-H, facteur d'agitation thermique général U affecté aux atomes d'H. Calcul des angles dièdres avec le programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983). Dessins de la structure à l'aide du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène des distances et angles des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71416: 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: DU1041]

Références

- Abrams, M. J., Picker, D. H., Fackler, P. H., Lock, C. I. L., Howard-Lock, H. E., Faggiani, R., Teicher, B. A. & Richmond, R. C. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 3980–3983.

- Carruthers, B. & Watkin, D. J. (1986). *CRYSTALS*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.
 Delafontaine, J. M., Toffoli, P., Khodadad, P. & Rodier, N. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1376–1378.
 Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BEST-PLANES Program*. 3ième version. Institut de Recherche en Physique et Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Viossat, B., Nguyen-Huy Dung, Daran, J. C., Lancelot, J. C. & Robba, M. (1988). *Aust. J. Chem.* **41**, 971–977.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 211–214

Dichloro(2,5-diphényl-3,4-di-2-pyridyl-1H-pyrrole- N, N')cobalt(II)

B. VIOSSAT

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

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique, Minérale et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie, Université Paris Sud, Rue Jean-Baptiste Clément, 92296 Chatenay-Malabry CEDEX, France

J. LEHUEDE ET J. M. VIERFOND

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

(Reçu le 26 février 1993, accepté le 9 juillet 1993)

Abstract

The title complex dichloro[2,2'-(2,5-diphenyl-3,4-pyrrolediyl)dipyridine- N, N']cobalt(II), $[\text{CoCl}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3)]$, has been prepared in ethanol solution. The metal centre is coordinated in a distorted tetrahedral configuration to two Cl ions and to the N(13) and N(7) donor atoms of the $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3$ ligand (PPP) which acts bidentately. The coordination angles lie between 95.1 (3) and 115.7 (3)°, the smallest being N(13)—Co—N(7). Although each ring of the PPP ligand is almost planar within experimental error, the whole ligand is not, as shown by the value of the dihedral angle [83.5 (4)°] between the two pyridine mean planes $P2$ and $P3$.