

C24	0.3053 (7)	0.1540 (7)	0.2308 (5)	0.082 (3)
C25	0.2478 (7)	0.2145 (6)	0.1803 (3)	0.066 (3)
C26	0.1458 (6)	0.2915 (5)	0.1887 (3)	0.052 (2)
N31	-0.1329 (5)	-0.0909 (5)	0.3566 (2)	0.053 (2)
C31	-0.0492 (5)	-0.0093 (6)	0.3924 (2)	0.047 (2)
C32	0.0733 (7)	-0.0448 (7)	0.4075 (3)	0.068 (3)
C33	0.1547 (8)	0.0364 (9)	0.4416 (4)	0.087 (4)
C34	0.1134 (9)	0.1528 (8)	0.4600 (3)	0.079 (3)
C35	-0.0070 (9)	0.1871 (7)	0.4437 (3)	0.081 (3)
C36	-0.0892 (6)	0.1093 (6)	0.4102 (3)	0.058 (2)

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

Cd—N1	2.325 (3)	C4—N4	1.142 (5)
Cd—N3	2.334 (3)	N11—C11	1.483 (5)
Cd—N11	2.446 (3)	N11—C13	1.483 (5)
Ni1—C1	1.868 (4)	N11—C15	1.486 (5)
Ni1—C2	1.868 (5)	N12—C12	1.495 (6)
Ni2—C3	1.871 (4)	N12—C14	1.497 (6)
Ni2—C4	1.879 (5)	N12—C16	1.485 (6)
C1—N1	1.141 (5)	C11—C12	1.528 (7)
C2—N2	1.145 (6)	C13—C14	1.531 (7)
C3—N3	1.142 (4)	C15—C16	1.532 (7)
N2...N21	3.146 (8)	N4...N31 ⁱⁱⁱ	3.308 (7)
N2...N31 ⁱ	3.254 (7)	N12...N31	2.779 (7)
N4...N21 ⁱⁱ	3.442 (8)		
N1—Cd—N3	90.1 (2)	Cd—N11—C15	110.7 (2)
N1—Cd—N11	91.4 (1)	C11—N11—C13	107.7 (4)
N3—Cd—N11	94.6 (1)	C13—N11—C15	107.2 (4)
C1—Ni1—C2	90.6 (2)	C15—N11—C11	108.7 (4)
C3—Ni2—C4	90.8 (2)	N11—C11—C12	111.1 (4)
Cd—N1—C1	169.8 (4)	N11—C15—C16	111.0 (4)
Cd—N3—C3	161.8 (3)	N11—C13—C14	111.2 (4)
Ni1—C1—N1	177.9 (5)	C11—C12—N12	108.0 (4)
Ni1—C2—N2	178.8 (4)	C13—C14—N12	107.8 (4)
Ni2—C3—N3	177.6 (3)	C15—C16—N12	108.4 (4)
Ni2—C4—N4	177.9 (4)	C12—N12—C14	109.6 (4)
Cd—N11—C11	108.3 (3)	C14—N12—C16	109.6 (4)
Cd—N11—C13	114.1 (3)	C16—N12—C12	108.9 (4)

Symmetry codes: (i) $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

All non-H atoms were refined anisotropically. All H atoms were found from the $\Delta\rho$ maps and refined isotropically to clarify the hydrogen-bond network.

Data collection: *MSC/AFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1988). Cell refinement: *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. Data reduction: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Program(s) used to solve structure: *SHELX76*. Program(s) used to refine structure: *SHELX76*. Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). All calculations were carried out on a HITAC M-680H computer at the Institute for Molecular Science, Okazaki.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: AB1195). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Černák, J., Chomič, J., Baloghová, D. & Dunaj-Jurčo, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1902–1905.
 Černák, J., Potočňák, I., Chomič, J. & Dunaj-Jurčo, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1098–1100.
 Iwamoto, T. (1984). *Inclusion Compounds*, Vol. 1, pp. 29–57, edited by J. L. Atwood, J. E. D. Davies & D. D. MacNicol. London: Academic Press.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

- Lokaj, J., Gyerová, A., Sopková, A., Sivý, J., Kettmann, V. & Vrabel, V. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2447–2448.
 Molecular Structure Corporation (1988). *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
 Rüegg, M. & Ludi, A. (1971). *Theor. Chim. Acta*, **20**, 193–202.
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
 Yuge, H. & Iwamoto, T. (1994). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1237–1242.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 377–380

Complexe entre un Carboxylate de Rhodium(II) et un Dérivé de la [1,4]Thiazépine: Synthèse et Structure Cristalline de Tétrakis(μ -acétato)bis-[[11-aminodibenzo[*b,f*]][1,4]thiazépine]-rhodium(II)}(*Rh—Rh*)

PASCALE LEMOINE ET ALAIN TOMAS

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes BP199, 86005 Poitiers CEDEX, France

YVETTE METTEY ET JEAN-MARIE VIERFOND

Laboratoire de Chimie Organique, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes BP199, 86005 Poitiers CEDEX, France

(Received 20 March 1994; accepted 31 May 1994)

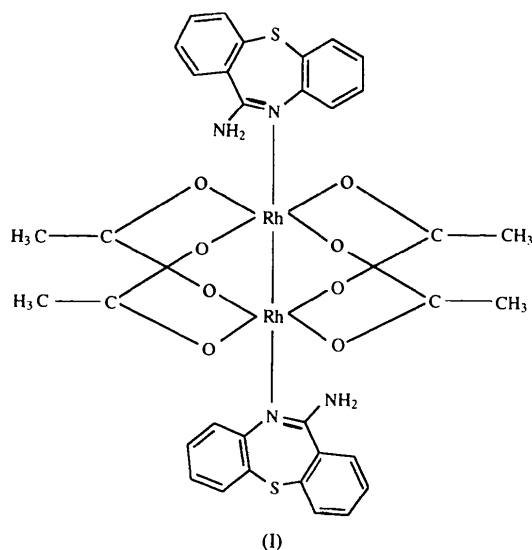
Abstract

The unit cell of the title compound, tetrakis(μ -acétato-*O:O'*)bis[[11-aminodibenzo[*b,f*]][1,4]thiazépine-*N*¹⁰]rhodium(II)}(*Rh—Rh*), $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2)]_2$, contains four discrete dimer molecules which have an inversion centre. The Rh—Rh distance [2.402 (2) Å] and other parameters for the rhodium acetate cage show no major deviations from those reported in the literature. The thiazépine is in a boat conformation. The dihedral angle between the two aromatic rings is 96.7 (5)°. There are no hydrogen bonds.

Commentaire

Les carboxylates de rhodium(II) suscitent depuis quelques années un intérêt croissant pour leur action comme agents inhibiteurs de la synthèse de l'ADN (Howard, Kimball & Bear, 1979; Erck *et al.*, 1974). Par ailleurs, certains complexes du type [Rh₂(acétate)₄].2*L*, où *L* représente un dérivé du nitroimidazole, présentent des propriétés radiosensibilisatrices; elles permettent de diminuer la résistance aux radiations ionisantes lors du traitement anticancéreux, rendant ainsi la radiothérapie plus efficace (Chibber *et al.*, 1984; Goodgame, Lawrence, Slawin, Williams & Stratford, 1986). Dans ce contexte, nous avons effectué la synthèse et l'étude radiocristallographique du tétraacétate de dirhodium(II) avec le ténonitroazole, un dérivé du thiazole, utilisé pour ses propriétés trichomonocides (Viossat, Nguyen-Huy Dung, Robert, Lancelot & Robba, 1991). Nous avons également décrit la structure du tétrakis(μ-acétato)bis[2-(1-pyrrolyle)pyrazine]dirhodium(II) (Viossat, Nguyen-Huy Dung, Daran & Lancelot, 1993).

Poursuivant notre étude sur les composés du rhodium(II), nous avons effectué la synthèse et décrivons la structure cristalline du tétrakis(μ-acétato)-bis{[11-aminodibenzo[*b,f*][1,4]thiazépine-N¹⁰]dirhodium(II)}(Rh—Rh), (I). Le ligand (11-aminodibenzo[*b,f*][1,4]thiazépine) a été décrit antérieurement (Schmutz, Kuenzle, Hunziker & Gauch, 1967). Certains dérivés de la dibenzothiazépine sont très étudiés pour leurs propriétés pharmacologiques portant sur le système nerveux central, comme récepteurs dopaminergiques (Buerki *et al.*, 1978) ou même comme antiHIV (Nicol, Slater & Hodgson, 1992). La complexation par le rhodium(II) est susceptible de modifier ces propriétés.



La Fig. 1 représente la vue en perspective de la molécule dimère et indique la numérotation utilisée dans l'unité asymétrique. L'atome de rhodium(II) est situé au centre d'un octaèdre déformé dont les quatre positions équatoriales sont occupées par un atome d'oxygène de chaque groupement acétate tandis que les positions axiales sont occupées par l'atome d'azote N10 du groupement thiazépine et par l'atome de rhodium homologue. La distance Rh—Rhⁱ [2,402 (2) Å; code de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$] est voisine de celles observées dans les systèmes 'rhodium-carboxylate' en pont (Goodgame *et al.*, 1986; Noinville, Viossat & Nguyen-Huy Dung, 1993). La liaison Rh—N10 a une longueur comparable à celle observée par Farrell, Vargas, Mascarenhas & Gambardella (1987) dans le complexe formé par l'acétate de rhodium(II) et le diphenyltriazené, avec des valeurs respectivement égales à 2,287 (8) et 2,301 (8) Å. Les autres distances et angles de liaisons de la 'cage' formée par le tétraacétate de dirhodium(II) sont conformes à celles rencontrées dans ce type de complexe. Les valeurs des angles des liaisons entre le rhodium et deux atomes en position cis sont comprises entre 87,5 (2) et 95,3 (3)°, contribuant ainsi à la déformation de l'octaèdre. Les distances et angles dans le ligand ne diffèrent pas des valeurs habituellement observées pour ces types de liaisons. Les deux cycles benzéniques sont plans; la valeur du déplacement maximum des atomes aux plans moyens *P*(1) [C1, C2, C3, C4, C12, C13] et *P*(3) [C6, C7, C8, C9, C14, C15] correspondants est égale à 0,03 (2) Å. L'angle dièdre *P*(1)∧*P*(3) vaut 96,7 (5)°. L'anneau thiazépine a une conformation bateau comme la clothiapine {2-chloro-11-(4-méthylpipérazin-1-yl)-dibenzo[*b,f*][1,4]thiazépine} (Sbit, Dupont, Dideberg, Liégeois & Delarge, 1987), ou la 8-chloro-11-(4-méthylpipérazin-1-yl)dibenzo[*b,f*][1,4]thiazépine (Dupont, Dideberg, Liégeois & Delarge, 1992), composés apparentés et très étudiés en tant que récepteurs dopaminergiques. Les distances et angles des liaisons dans l'anneau, ainsi que les angles dièdres internes ont des valeurs comparables à celles décrites dans la structure de la clothiapine. Les atomes C12,

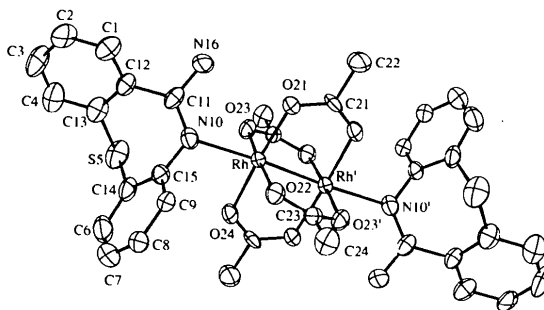


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule dimère et numérotation des atomes.

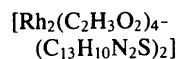
C13, C14 et C15 définissant le plan moyen $P(2)$ sont situés à des distances très proches de $P(2)$ [déviations maximale inférieure à 0,003 (8) Å]. N10 et C11 dévient de ce plan de façon à peu près symétrique [respectivement 0,83 (2) et 0,81 (2) Å], alors que S5 en est distant de 0,95 (2) Å. Il n'y a pas de liaison hydrogène. La cohésion cristalline est assurée par de nombreux contacts de van der Waals dont le plus court vaut 3,02 (2) Å.

Les éventuelles modifications des propriétés pharmacologiques de la dibenzothiazépine et du rhodium(II) dues à la formation du composé cité en titre sont en cours d'étude.

Partie expérimentale

Le composé cité en titre a été obtenu par addition de 0,3 mmol de ligand (dissous dans 5 ml de méthanol) à une solution méthanolique saturée en acétate de rhodium (0,1 mmol). Après plusieurs heures d'agitation, la solution est mise à évaporer très lentement sous azote. Les cristaux de couleur brun rouge sont recueillis au bout de quelques jours.

Données cristallines



$M_r = 894,58$

Monoclinique

$C2/c$

$a = 17,670$ (5) Å

$b = 16,554$ (6) Å

$c = 14,753$ (3) Å

$\beta = 126,29$ (2)°

$V = 3478$ (2) Å³

$Z = 4$

$D_x = 1,71$ Mg m⁻³

$D_m = 1,68$ (2) Mg m⁻³

Collection des données

Diffractomètre Syntex $P2_1$

Balayage θ - 2θ

Pas de correction

d'absorption

5442 réflexions mesurées

5288 réflexions

indépendantes

2041 réflexions observées

$[I > 5\sigma(I)]$

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,0476$

$wR = 0,0476$

$S = 5,70$

2041 réflexions

228 paramètres

Les paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

$w = 1$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,7107$ Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 29 réflexions

$\theta = 1,9$ – $8,9$ °

$\mu = 1,02$ mm⁻¹

$T = 293$ (1) K

Parallélépipédique

$0,34 \times 0,28 \times 0,22$ mm

Rouge

$\theta_{\max} = 30$ °

$h = -24 \rightarrow 18$

$k = 0 \rightarrow 23$

$l = 0 \rightarrow 18$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité: <1%

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,008$

$\Delta\rho_{\max} = 0,54$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0,60$ e Å⁻³

Correction d'extinction:

aucune

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

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

	x	y	z	U_{eq}
Rh	0,2180 (1)	0,1873 (1)	0,5043 (1)	0,030 (1)
O21	0,0949 (4)	0,2461 (4)	0,4401 (6)	0,040 (9)
O22	0,2588 (4)	0,2208 (4)	0,6589 (5)	0,042 (9)
O23	0,1778 (5)	0,1632 (4)	0,3449 (5)	0,042 (9)
O24	0,3445 (4)	0,1368 (4)	0,5675 (6)	0,045 (10)
C1	-0,0206 (8)	-0,0820 (7)	0,3949 (9)	0,055 (16)
C2	-0,0447 (8)	-0,1615 (7)	0,3798 (9)	0,058 (16)
C3	0,0155 (11)	-0,2151 (7)	0,3839 (12)	0,09 (3)
C4	0,0981 (9)	-0,1921 (8)	0,4005 (10)	0,08 (2)
S5	0,2306 (2)	-0,0791 (2)	0,4460 (3)	0,078 (5)
C6	0,3596 (8)	-0,0876 (7)	0,6801 (13)	0,08 (2)
C7	0,3900 (9)	-0,0663 (8)	0,7851 (13)	0,08 (2)
C8	0,3455 (7)	-0,0095 (6)	0,8036 (10)	0,058 (16)
C9	0,2718 (7)	0,0330 (5)	0,7128 (9)	0,043 (13)
N10	0,1657 (5)	0,0641 (5)	0,5158 (7)	0,043 (12)
C11	0,0859 (7)	0,0331 (6)	0,4331 (9)	0,044 (14)
C12	0,0607 (7)	-0,0543 (6)	0,4133 (8)	0,044 (14)
C13	0,1227 (8)	-0,1104 (7)	0,4181 (9)	0,056 (17)
C14	0,2818 (7)	-0,0475 (6)	0,5871 (10)	0,052 (16)
C15	0,2377 (6)	0,0153 (5)	0,6018 (8)	0,038 (12)
N16	0,0149 (6)	0,0832 (5)	0,3619 (7)	0,049 (12)
C21	0,0907 (6)	0,3218 (6)	0,4211 (8)	0,041 (12)
C22	0,0001 (8)	0,3645 (7)	0,3768 (11)	0,064 (18)
C23	0,2996 (6)	0,2876 (5)	0,7006 (8)	0,038 (12)
C24	0,3240 (7)	0,3095 (7)	0,8126 (8)	0,0057 (15)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Rh—O21	2,035 (7)	S5—C13	1,774 (16)
Rh—O22	2,021 (8)	S5—C14	1,788 (12)
Rh—O23	2,053 (8)	C6—C7	1,35 (2)
Rh—O24	2,024 (7)	C6—C14	1,407 (19)
Rh—N10	2,287 (8)	C7—C8	1,35 (2)
Rh—Rh ¹	2,402 (2)	C8—C9	1,386 (16)
O21—C21	1,276 (11)	C9—C15	1,401 (14)
O22—C23	1,263 (11)	N10—C11	1,306 (15)
O23—C23 ¹	1,26 (1)	N10—C15	1,403 (13)
O24—C21 ¹	1,26 (1)	C11—C12	1,491 (14)
C1—C2	1,360 (16)	C11—N16	1,343 (15)
C1—C12	1,37 (2)	C12—C13	1,405 (19)
C2—C3	1,36 (2)	C14—C15	1,390 (16)
C3—C4	1,38 (3)	C21—C22	1,501 (19)
C4—C13	1,396 (17)	C23—C24	1,485 (15)
Rh ¹ —Rh—O21	88,2 (2)	C7—C6—C14	119,4 (14)
Rh ¹ —Rh—O22	87,6 (2)	C6—C7—C8	121,9 (14)
Rh ¹ —Rh—O23	87,9 (2)	C7—C8—C9	118,9 (12)
Rh ¹ —Rh—O24	87,5 (2)	Rh—N10—C11	122,8 (7)
Rh ¹ —Rh—N10	176,4 (2)	Rh—N10—C15	113,0 (6)
O21—Rh—O22	87,9 (3)	C11—N10—C15	121,3 (9)
O21—Rh—O23	90,6 (3)	C8—C9—C15	122,2 (11)
O21—Rh—O24	175,7 (3)	N10—C11—C12	126,6 (11)
O21—Rh—N10	95,3 (3)	N10—C11—N16	118,7 (11)
O22—Rh—O23	175,2 (3)	C12—C11—N16	114,5 (10)
O22—Rh—O24	92,0 (3)	C1—C12—C11	121,2 (11)
O22—Rh—N10	92,9 (3)	C1—C12—C13	118,8 (11)
O23—Rh—O24	89,3 (3)	C11—C12—C13	119,9 (10)
O23—Rh—N10	91,8 (3)	C4—C13—S5	120,0 (10)
O24—Rh—N10	89,0 (3)	C4—C13—C12	118,9 (12)
Rh—O21—C21	118,6 (7)	S5—C13—C12	121,1 (9)
Rh—O22—C23	120,6 (8)	S5—C14—C6	121,7 (10)
Rh—O23—C23 ¹	118,6 (6)	S5—C14—C15	117,1 (9)
Rh—O24—C21 ¹	120,4 (6)	C6—C14—C15	121,0 (12)
C1—C2—C3	117,6 (13)	C9—C15—N10	118,0 (9)
C2—C1—C12	123,0 (12)	C9—C15—C14	116,4 (10)
C2—C3—C4	123,0 (15)	N10—C15—C14	125,5 (10)
C3—C4—C13	118,7 (14)	O21—C21—C22	117,7 (10)
C13—S5—C14	95,1 (6)	O22—C23—C24	117,6 (10)

N10—C15—C14—S5	-10 (2)	C13—C12—C11—N10	-48 (2)
C15—C14—S5—C13	-62 (1)	C12—C11—N10—C15	-3 (2)
C14—S5—C13—C12	67 (1)	C11—N10—C15—C14	60 (2)
S5—C13—C12—C11	-1 (2)		

Code de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été déterminée par méthodes directes avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). L'affinement des paramètres x, y, z, β_{ij} pour les atomes non-H, basé sur les F , a été effectué à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les H ont été placés suivant une géométrie standard. Facteur de température U_{iso} global affiné pour les H des méthyls où U_{iso} global = 0,15 Å². Le dessin de la structure a été obtenu à l'aide du programme *MACORTEP* (Michalowicz & André, 1991). Les angles dièdres ont été calculés à l'aide du programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983).

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 ont été déposées au dépôt d'archives de l'IUCr (Référence: PA1130). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Buerki, H. R., Fischer, R., Hunziker, F., Kuenzle, F., Petcher, T. J., Schmutz, J., Weber, H. P. & White, T. G. (1978). *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* **13**, 479–485.
- Chibber, R., Stratford, I. J., Ahmed, I., Robins, A. B., Goodgame, D. & Lee, B. (1984). *Int. J. Radiat. Biol. Phys.* **10**, 1213–1215.
- Dupont, L., Dideberg, O., Liégeois, J. F. & Delarge, J. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1851–1853.
- Erck, A., Rainen, L., Whiteyman, J., Chang, I. M., Kimball, A. P. & Bear, J. (1974). *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **145**, 1278–1283.
- Farrell, N., Vargas, M. D., Mascarenhas, Y. A. & Gambardella, M. T. (1987). *Inorg. Chem.* **26**, 1426–1429.
- Goodgame, D. M. L., Lawrence, A. S., Slawin, A. M. Z., Williams, D. J. & Stratford, I. J. (1986). *Inorg. Chim. Acta*, **125**, 143–149.
- Howard, R. A., Kimball, A. P. & Bear, J. L. (1979). *Cancer Res.* **39**, 2568–2573.
- Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). BP7C. Institut de Recherches en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- Michalowicz, A. & André, D. (1991). *MACORTEP*. Dans *Logiciels pour la Chimie*, pp. 148–149. Paris: Société Française de Chimie.
- Nicol, R. H., Slater, M. J. & Hodgson, S. T. (1992). *Int. Appl. WO* **92**, **19**, 277.
- Noiville, V., Viossat, B. & Nguyen-Huy Dung (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1297–1298.
- Sbit, L., Dupont, L., Dideberg, O., Liégeois, J. F. & Delarge, J. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 720–722.
- Schmutz, J., Kuenzle, G., Hunziker, F. & Gauch, R. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 245–254.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Programme pour la Détermination des Structures Cristallines*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Programme pour la Résolution des Structures Cristallines*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- Viossat, B., Nguyen-Huy Dung, Daran, J. C. & Lancelot, J. C. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 2084–2086.
- Viossat, B., Nguyen-Huy Dung, Robert, F., Lancelot, J. C. & Robba, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2550–2553.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 380–382

Metal-Hydroxy Ribbons in Pb(OH)(NCS)

VICTOR ADOVASIO AND MARIO NARDELLI*

Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università degli Studi di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR, Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma, Italy

(Received 15 June 1994; accepted 4 August 1994)

Abstract

The crystal structure of hydroxy(isothiocyanato)lead is orthorhombic *Pbnm*, with the asymmetric unit lying in a mirror plane. The Pb atom is surrounded by an N atom at 2.63 (1) Å and three O atoms, one at 2.372 (9) Å and two at 2.453 (5) Å, in a pyramidal arrangement. The interactions of Pb with O produce ribbons of double —O—Pb—O—Pb— chains running along the z axis.

Comment

During research concerning the interactions of lead(II) with sulfur-containing ligands, basic lead thiocyanate was obtained as crystals suitable for X-ray single-crystal structure analysis.

The NCS group of the title compound, (I), is coordinated through the N atom to Pb. Each Pb atom has one N atom, at 2.63 (1) Å, and three O atoms, one at 2.372 (9) Å and two at 2.453 (5) Å, in a pyramidal arrangement leaving room for the metal 'inert pair' (Fig. 2). The IR spectrum shows $\nu(\text{CS})$ and $\delta(\text{NCS})$ absorptions at 2071 and 448 cm⁻¹, respectively, in agreement with the terminal position of the group (Nakamoto, 1970), which is in the isothiocyanate form and collinear with the Pb—N bond. Each O atom has a tetrahedral environment involving one Pb atom at a distance of 2.372 (9) Å, two Pb atoms at 2.453 (5) Å and an H atom. The second coordination sphere of Pb involves two S atoms at 3.305 (4) Å and two at 3.490 (4) Å. Two O—H...N hydrogen-bonding interactions to N atoms at $-x, -y, z - \frac{1}{2}$ and $-x, -y, z + \frac{1}{2}$ have O...N distances of 2.97 (1) Å.

