

Acta Cryst. (1996). C52, 1430–1436

Les Composés de la Metformine avec les Ions Co^{II}, Cu^{II} et Ni^{II}PASCALE LEMOINE,^a MOHAMED CHIADMI,^a VÉRONIQUE BISSERY,^a ALAIN TOMAS^a ET BERNARD VIOSSAT^b^aLaboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France, et ^bLaboratoire de Chimie Générale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, BP199, 86005 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 24 mars 1995, accepté le 21 juin 1995)

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

Sn—O(1)	2.139 (3)	O(2)—C(1)	1.241 (4)
Sn—O(2')	2.497 (3)	O(3)—C(13)	1.340 (6)
Sn—C(21)	2.115 (4)	N(1)—N(2)	1.255 (5)
Sn—C(31)	2.131 (4)	N(1)—C(5)	1.430 (5)
Sn—C(41)	2.119 (4)	N(2)—C(8)	1.405 (5)
O(1)—C(1)	1.283 (5)	C(1)—C(2)	1.497 (5)
O(1)—Sn—O(2')	174.3 (1)	C(31)—Sn—C(41)	124.2 (2)
O(1)—Sn—C(21)	88.3 (1)	Sn—O(1)—C(1)	123.2 (2)
O(1)—Sn—C(31)	98.7 (1)	Sn—O(2)—C(1)	155.6 (3)
O(1)—Sn—C(41)	96.5 (1)	N(2)—N(1)—C(5)	114.8 (3)
O(2)—Sn—C(21)	86.3 (1)	N(1)—N(2)—C(8)	115.1 (4)
O(2)—Sn—C(31)	82.0 (1)	O(1)—C(1)—O(2)	122.8 (4)
O(2)—Sn—C(41)	87.7 (1)	O(1)—C(1)—C(2)	115.6 (3)
C(21)—Sn—C(31)	117.9 (2)	O(2)—C(1)—C(2)	121.6 (4)
C(21)—Sn—C(41)	115.9 (2)		

Symmetry code: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Data collection: *MSCIAFC Diffractometer Control Software* (Molecular Structure Corporation, 1988). Cell refinement: *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. Data reduction: *TEXSAN* (Molecular Structure Corporation, 1992). Program(s) used to refine structure: *TEXSAN* (all reflection data used). Software used to prepare material for publication: *TEXSAN*.

The authors thank the Department of Science and Technology (India) for a BOYSCAST fellowship and the North-Eastern Hill University, Shillong, for support (TSBB). The Australian Research Council is thanked for support of the crystallographic facility.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: TA1087). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- De Meulenaer, J. & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Molecular Structure Corporation (1988). *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
 Molecular Structure Corporation (1992). *TEXSAN. Single Crystal Structure Analysis Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
 Tiekink, E. R. T. (1994). *Trends Organomet. Chem.* **1**, 71–116.

Abstract

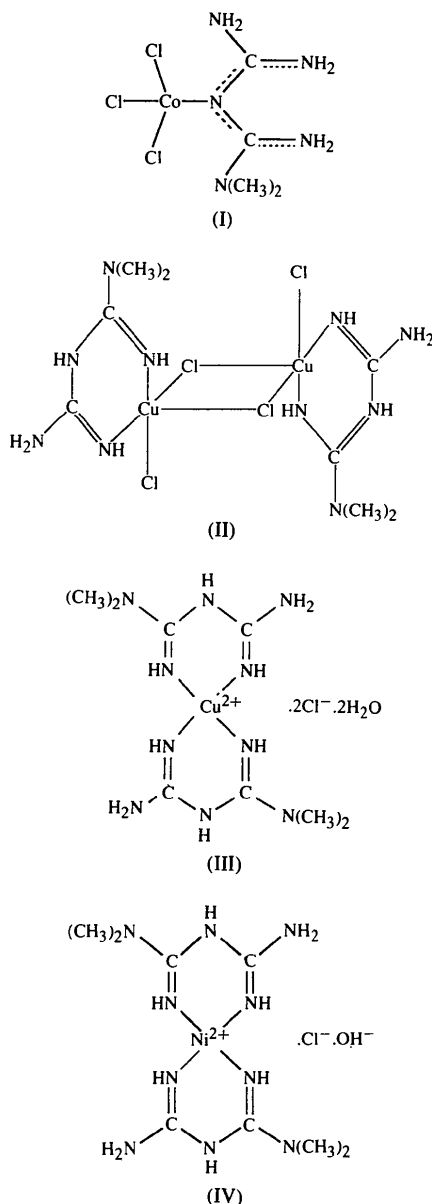
The structures of trichloro(*N,N*-dimethylbiguanidium)-cobalt(II), [Co(C₄H₁₂N₅)Cl₃], (I), and di- μ -chlorobis[chloro-(*N,N*-dimethylbiguanide)copper(II)], [CuCl₂(C₄H₁₁N₅)₂], (II), consist of the metal atom bound to three Cl atoms and to one or two N atoms, respectively, belonging to one metformine ligand. The structures of bis(*N,N*-dimethylbiguanide)copper(II) dichloride dihydrate [Cu(C₄H₁₁N₅)₂]Cl₂·2H₂O, (III), and bis(*N,N*-dimethylbiguanide)nickel(II) monohydroxide chloride, [Ni(C₄H₁₁N₅)₂](Cl)(OH), (IV), are formed of [M(metformine)₂]²⁺ (M = Cu or Ni) and anions (Cl⁻ or OH⁻). In these compounds, the metal is on a centre of symmetry and forms a square-planar structure comprising four N atoms of two *N,N*-dimethylbiguanidine ligands. The metformine ligand is planar in (II), (III) and (IV), allowing delocalization of the π -electron system in the metal–ligand ring, but not in (I), where the dihedral angle between the two guanidine groups is 68.4(2)°. The four structures are stabilized by hydrogen bonding and van der Waals interactions.

Commentaire

La metformine (*N,N*-diméthylbiguanide) présente comme plusieurs dérivés de la biguanide, une importante activité biologique. Elle est utilisée comme antidiabétique, analgésique et dans la lutte contre la malaria (Pignard, 1962). Par ailleurs, elle se comporte comme un antimétabolite spécifique pour les microorganismes qui inhibent le métabolisme de l'acide folique (Siest, Roos & Gabou, 1963).

Comme la biguanide et ses dérivés N-substitués, la metformine est un ligand susceptible de constituer des composés de coordination avec des ions de transition (Ray, 1961). Suivant le mode de préparation, en particulier selon l'acidité du milieu, différents complexes peuvent être synthétisés. Nous avons précédemment décrit le tétrachlorocuprate de metformine (Lemoine, Tomas, Viossat & Nguyen-Huy Dung, 1994) obtenu

en milieu acide et l'hydrogénocarbonate de bis(*N,N*-diméthylbiguanide)cuivre(II) (Viostat, Tomas & Nguyen-Huy Dung, 1995) obtenu en milieu alcalin. Poursuivant notre étude, nous décrivons ici les préparations et les structures des complexes suivants: $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_5)\text{Cl}_3]$ [(I), milieu neutre], $[\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2]$ [(II), milieu neutre], $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [(III), milieu basique] et $\{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2\}^{2+} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{OH}^-$ [(IV), milieu basique].



Le composé (I) est constitué d'entités monomères discrètes. L'atome de Co est lié à trois atomes de Cl et au ligand metformine par l'intermédiaire de l'atome d'azote N(3) (type monodenté) (Fig. 1); il présente une coordination tétraédrique légèrement déformée, avec des angles de liaison autour de Co^{II} variant de $105,4(1)$

à $115,6(1)^\circ$. Les distances $\text{Co}-\text{Cl}$ sont du même ordre de grandeur et admettent pour valeur moyenne $2,257(2)$ Å. La liaison covalente $\text{Co}-\text{N}(3)$ qui relie Co^{II} à la metformine est comparable à la liaison $\text{Co}-\text{N}$ décrite par Tran Qui & Bagieu (1990) dans le dichlorocytosinecobalt(II).

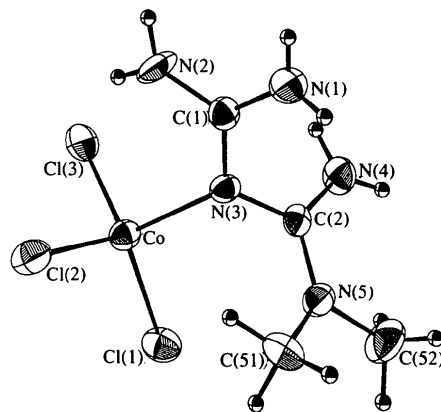


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule (I) et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration thermique représentent 50% de probabilité.

Le composé (II) est formé de molécules dimères $[\text{CuCl}_2(\text{metformine})_2]$. Les deux moitiés d'une même molécule se déduisent l'une de l'autre par un centre de symétrie. A leurs jonctions, se trouvent Cl(2) et Cl(2ⁱ) [code de symétrie: (i) $-x, 1-y, 1-z$] qui réalisent un double pont entre Cu et Cuⁱ (Fig. 2). L'atome métallique est pentacoordiné; son polyèdre est une pyramide à base carrée légèrement déformée (type 4 + 1) dont le sommet est occupé par Cl(2ⁱ). Les atomes Cl(1), Cl(2), N(1) et N(4) en position équatoriale réalisent un quadrilatère gauche, les angles de liaison étant compris entre $87,2(2)$ et $92,9(1)^\circ$. Les liaisons $\text{Cu}-\text{N}$ reliant le cuivre(II) à la metformine ont des longueurs très voisines [moyenne: $1,931(4)$ Å]. De même, les distances $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$ et $\text{Cu}-\text{Cl}(2)$ sont très proches [moyenne:

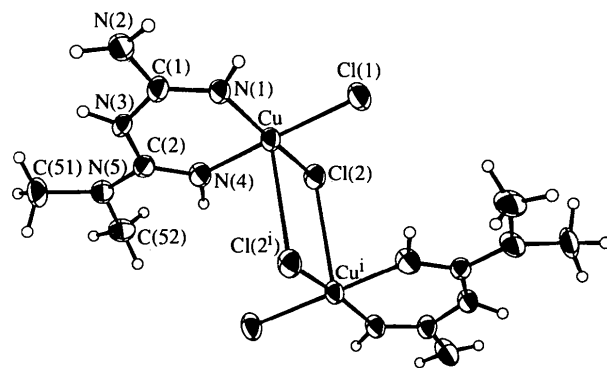


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule (II) et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration thermique représentent 50% de probabilité.

2,301 (2) Å] et légèrement supérieures à celles obtenues dans le tétrachlorocuprate(II) de metformine [moyenne: 2,248 (2) Å]. En revanche, la liaison axiale Cu—Cl(2ⁱ) [2,973 (2) Å] est beaucoup plus longue que celles formées entre Cu et les deux atomes de Cl équatoriaux. Ce type de liaison a été décrit par Brown *et al.* (1967) comme une 'liaison de semi-coordination'. Ainsi, Norman, Rose & Stenkamp (1990) ont décrit deux composés, le chloro(glycinato)(méthanol)cuivre(II) et le chloro(glycinato)(1-méthylimidazole)cuivre(II) dans lesquels les longueurs de liaisons Cu—Cl avec Cl en pont axial sont respectivement égales à 3,218 (2) et 2,883 (5) Å. Par ailleurs, si on considère le plan *P*(3) formé par Cu, N(1) et N(4), les atomes Cl(1) et Cl(2) sont situés de part et d'autre de celui-ci; mais seul Cl(2) s'en écarte de façon significative [0,539 (4) Å] du fait de sa liaison avec Cu^I.

Les composés (III) et (IV) sont constitués d'un cation complexe [M(C₄H₁₁N₅)₂]²⁺ avec *M* = Cu ou Ni, et respectivement, de deux anions Cl⁻ et de deux molécules d'eau (III) ou de deux anions: Cl⁻ et OH⁻ (IV). L'atome métallique *M*, situé sur un centre de symétrie, est lié à chacune des deux metformines par l'intermédiaire des atomes N(1) et N(4) constituant un carré à peine déformé (Figs. 3 et 4). Les composés (II), (III) et (IV) sont donc de type bidenté.

Les liaisons *M*—N reliant l'atome métallique à la metformine ont des valeurs comparables à celles rencontrées dans l'hydrogénocarbonate de bis-*N,N*-diméthylbiguanidecuivre(II) (valeur moyenne: 1,926 Å) pour le composé (III) [Cu—N compris entre 1,932 (7) et 1,948 (7) Å] et dans le [*N,N'*-propylènebis(2-pyrrolylméthylèneaminato)]nickel(II) (Sakon, Reiter,

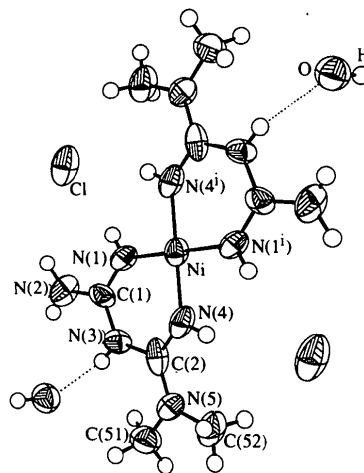


Fig. 4. Vue en perspective de la molécule (IV) et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration thermique représentent 50% de probabilité.

Mertes & Takusagawa, 1989) (Ni—N compris entre 1,883 et 1,902 Å) pour le composé (IV) [valeur moyenne: 1,864 (5) Å].

Dans les composés (II), (III) et (IV), on retrouve la même géométrie pour le ligand, avec une délocalisation des électrons π le long du contour N(1)—C(1)—N(3)—C(2)—N(4). Les plans moyens *P*(1) [C(1), N(1), N(2), N(3)] et *P*(2) [C(2), N(3), N(4), N(5)] sont quasi-coplanaires. Cu^{II} ou Ni^{II} ferme ce contour pseudo-aromatique pour former un cycle quasi-plan modifiant ainsi de façon importante la géométrie du ligand décrite par Hariharan, Rajan & Srinivasan (1989) dans le chlorhydrate de metformine. Sen (1969) puis Saha, Sen & Guha (1975) avaient déjà observé la planéité du cycle métal-ligand à la suite de la chélation d'un ion métallique par la biguanide et ses dérivés.

Par ailleurs, les structures des composés obtenus par complexation du Ni^{II} ont fait l'objet de nombreuses controverses quant à la localisation des atomes d'H autour de N(1) et de N(4) (Ray, 1961). Avec un seul hydrogène lié à chacun de ces atomes, le cation complexe du composé (IV) présente une structure voisine du cation bis(*N*-alkylbiguanidino)nickel(II), isolé par Saha, Hota & Holder (1986).

Dans le composé (I), la géométrie du ligand est voisine de celle rencontrée dans le tétrachlorocuprate(II) de metformine avec des atomes d'azote N(1) et N(4) doublement protonés. L'atome de Co lié à N(3) est responsable des différences significatives qui se situent autour de cet atome, avec des écarts maximums de 0,04 Å sur les longueurs des liaisons N—C et un écart de 8,6° sur l'angle C(1)—N(3)—C(2). Les angles de torsion autour des liaisons N(3)—C(1) et N(3)—C(2) ont des valeurs comprises entre 7 et 71°, ce qui implique une très forte non planéité des chaînes correspondantes. Les plans moyens *P*(1) et *P*(2) correspon-

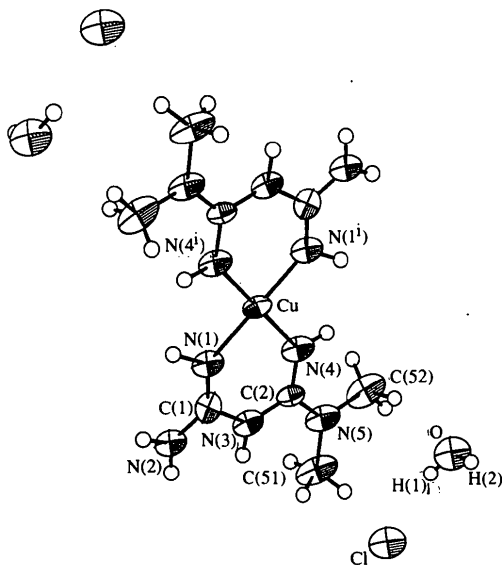


Fig. 3. Vue en perspective de la molécule (III) et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration thermique représentent 50% de probabilité.

dant aux deux groupements guanides forment un angle de 68,4(2)° nettement plus grand que celui rencontré dans le tétrachlorocuprate(II) de metformine [47,3(5)°]. Le contour N(1), C(1), N(3), C(2) et N(4) n'est pas plan contrairement à celui des trois autres composés étudiés, la distance des atomes du contour au plan moyen correspondant variant de 0,110(4) à 0,395(5) Å. Cette différence est due à l'absence de chélation par la metformine.

La cohésion cristalline dans l'ensemble de ces composés est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène et par des contacts de van der Waals.

Partie expérimentale

Pour le composé (I), les solutions éthanoliques de chlorhydrate de metformine (2×10^{-4} mol) et de chlorure de cobalt(II) hexahydrate (10^{-4} mol) sont chauffées vers 333 K et mélangées. Après agitation pendant 30 min, la solution obtenue est refroidie et mise à évaporer à l'abri de l'air, dans un dessiccateur à pastilles de potasse. Pour les composés (II) et (III), une quantité de 2×10^{-4} mol de chlorhydrate de metformine est dissoute dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre dihydrate (10^{-4} mol). Par évaporation lente à l'air de la solution bleue obtenue, on recueille des cristaux [composé (II)]. On peut, par ailleurs alcaliniser cette solution par lente addition de soude [2×10^{-4} mol pour 10^{-4} mol de Cu^{II}]. L'ensemble est mis à évaporer à sec puis redissous dans CH_3OH ; la cristallisation [composé (III)] est obtenue par évaporation lente à l'air. Pour le composé (IV), une quantité de 4×10^{-4} mol de chlorhydrate de metformine est dissoute dans une solution aqueuse de chlorure de nickel hexahydrate (2×10^{-4} mol) à laquelle on additionne $1,33 \times 10^{-3}$ mole de NaOH. Le précipité obtenu est isolé, lavé à l'eau et mis en suspension dans CH_3OH . On ajoute alors la quantité minimale de HCl nécessaire pour solubiliser le précipité; une solution orangée est obtenue et mise à évaporer à l'air.

Composé (I)

Données cristallines

[Co(C₄H₁₂N₅)Cl₃]

$M_r = 295,47$

Monoclinique

$P2_1/c$

$a = 12,502(5) \text{ \AA}$

$b = 7,533(2) \text{ \AA}$

$c = 13,040(4) \text{ \AA}$

$\beta = 112,97(3)^\circ$

$V = 1130,7 \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,74 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 1,71(2) \text{ Mg m}^{-3}$

D_m mesurée par flottaison

Collection des données

Diffraction Siemens P3

Balayage θ - 2θ

Pas de correction

d'absorption

Mo $K\alpha$ radiation

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

Paramètres de la maille à

l'aide de 29 réflexions

$\theta = 3,15$ – $11,55^\circ$

$\mu = 2,09 \text{ mm}^{-1}$

Température ambiante

Baguette parallélépipédique

$0,4 \times 0,1 \times 0,08 \text{ mm}$

Bleue

$\theta_{\text{max}} = 27,53^\circ$

$h = -16 \rightarrow 14$

$k = 0 \rightarrow 9$

$l = 0 \rightarrow 16$

2810 réflexions mesurées

2608 réflexions

indépendantes

1478 réflexions observées

$[I \geq 4\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,038$

Affinement

Affinement à partir des F

$R = 0,031$

$wR = 0,031$

$S = 1,28$

1478 réflexions

119 paramètres

Poids unitaire

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,003$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 60

réflexions

variation d'intensité:

$\pm 2,5\%$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,37 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,29 \text{ e \AA}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2) pour (I)

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

	x	y	z	U_{eq}
Co	0,7176(1)	0,1389(1)	0,6989(1)	0,0290(1)
Cl(1)	0,8633(1)	0,1537(2)	0,8697(1)	0,0400(1)
Cl(2)	0,5385(1)	0,0992(2)	0,6972(1)	0,0400(1)
Cl(3)	0,7574(1)	-0,0750(2)	0,5979(1)	0,0500(1)
N(1)	0,5884(4)	0,2582(5)	0,4510(3)	0,0430(4)
N(2)	0,6316(4)	0,5524(5)	0,4608(3)	0,0400(4)
N(3)	0,7170(3)	0,3711(5)	0,6174(3)	0,0270(3)
N(4)	0,8843(3)	0,5032(6)	0,6174(3)	0,0390(4)
N(5)	0,8268(3)	0,5571(5)	0,7609(3)	0,0320(3)
C(1)	0,6476(4)	0,3949(6)	0,5090(4)	0,0300(4)
C(2)	0,8094(4)	0,4838(6)	0,6646(3)	0,0260(4)
C(51)	0,7358(5)	0,5726(8)	0,8026(4)	0,0550(6)
C(52)	0,9365(5)	0,6437(8)	0,8263(4)	0,0520(6)

Tableau 2. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$) pour (I)

Co—Cl(1)	2,264(1)	N(3)—C(1)	1,351(5)
Co—Cl(2)	2,250(1)	N(3)—C(2)	1,370(6)
Co—Cl(3)	2,256(2)	N(4)—C(2)	1,315(6)
Co—N(3)	2,045(4)	N(5)—C(2)	1,310(6)
N(1)—C(1)	1,320(6)	N(5)—C(51)	1,444(8)
N(2)—C(1)	1,321(6)	N(5)—C(52)	1,457(7)
N(3)—Co—Cl(1)	107,9(1)	C(2)—N(5)—C(51)	122,3(4)
N(3)—Co—Cl(2)	107,9(1)	C(2)—N(5)—C(52)	121,0(4)
N(3)—Co—Cl(3)	105,4(1)	C(51)—N(5)—C(52)	116,4(4)
Cl(1)—Co—Cl(2)	115,6(1)	N(1)—C(1)—N(2)	118,8(4)
Cl(1)—Co—Cl(3)	109,5(1)	N(1)—C(1)—N(3)	118,9(4)
Cl(2)—Co—Cl(3)	110,2(1)	N(2)—C(1)—N(3)	122,2(4)
Co—N(3)—C(1)	121,8(3)	N(3)—C(2)—N(4)	119,2(4)
Co—N(3)—C(2)	117,7(3)	N(3)—C(2)—N(5)	119,1(4)
C(1)—N(3)—C(2)	118,2(4)	N(4)—C(2)—N(5)	121,4(4)

Tableau 3. Distances et liaisons hydrogène (\AA , $^\circ$) pour (I)

D—H...A	D...A	D—H...A
N(1)—H(12)...Cl(2')	3,300(4)	133
N(1)—H(11)...Cl(3)	3,357(4)	140
N(2)—H(21)...Cl(3 ⁱⁱ)	3,369(4)	160
N(2)—H(22)...Cl(2')	3,370(4)	143
N(4)—H(41)...Cl(1 ⁱⁱⁱ)	3,294(4)	150
N(4)—H(42)...Cl(1')	3,352(5)	157

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

Composé (II)

Données cristallines

[CuCl₂(C₄H₁₁N₅)]

$M_r = 263,6$

Mo $K\alpha$ radiation

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

Monoclinique

 $P2_1/n$ $a = 7,727 (1) \text{ \AA}$ $b = 16,675 (5) \text{ \AA}$ $c = 8,023 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 115,25 (2)^\circ$ $V = 935,0 (4) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $D_x = 1,873 \text{ Mg m}^{-3}$ $D_m = 1,85 (2) \text{ Mg m}^{-3}$ D_m mesurée par flottaison

Collection des données

Diffractomètre Siemens P3

Balayage $\theta/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

3007 réflexions mesurées

2833 réflexions

indépendantes

1798 réflexions observées

 $[I \geq 4\sigma(I)]$

Paramètres de la maille à

l'aide de 20 réflexions

 $\theta = 0-30^\circ$ $\mu = 2,87 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 \text{ K}$

Parallélépipède

 $0,25 \times 0,125 \times 0,06 \text{ mm}$

Bleue

Cl(1)—Cu—Cl(2')

93,5 (1)

N(1)—Cu—Cl(2')

102,9 (2)

Cl(2)—Cu—Cl(2')

88,8 (1)

N(4)—Cu—Cl(2')

85,7 (2)

C(2)—N(5)—C(51)

125,0 (5)

Code de symétrie: (i) $-x, 1-y, 1-z$.Tableau 6. Distances et liaisons hydrogène (\AA , $^\circ$) pour (II)

D—H...A	D...A	D—H...A
N(2)—H(21)...Cl(1')	3,295 (6)	168
N(2)—H(22)...Cl(2'')	3,309 (5)	155

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

Composé (III)

Données cristallines

[Cu(C₄H₁₁N₅)₂]Cl₂·2H₂O $M_r = 428,84$

Monoclinique

 $P2_1/n$ $a = 15,059 (9) \text{ \AA}$ $b = 5,153 (5) \text{ \AA}$ $c = 11,570(9) \text{ (axe unique)}$ $\gamma = 95,82 (6)^\circ$ $V = 893 (1) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_x = 1,59 \text{ Mg m}^{-3}$ $D_m = 1,57 (2) \text{ Mg m}^{-3}$ D_m mesurée par flottaisonMo $K\alpha$ radiation $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 15 réflexions

 $\theta = 2,2-8,2^\circ$ $\mu = 4,754 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 (1) \text{ K}$

Parallélépipédique

 $0,15 \times 0,15 \times 0,08 \text{ mm}$

Orangée

Affinement

Affinement à partir des F $R = 0,045$ $wR = 0,049$ $S = 1,55$

1798 réflexions

143 paramètres

Poids unitaire

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,00239$ $R_{\text{int}} = 0,036$ $\theta_{\max} = 30^\circ$ $h = -10 \rightarrow 9$ $k = 0 \rightarrow 23$ $l = 0 \rightarrow 11$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 60

réflexions

variation d'intensité: $<2\%$ Tableau 4. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2) pour (II)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	U_{eq}
Cu	0,0363 (1)	0,4340 (1)	0,7057 (1)	0,0270 (1)
Cl(1)	-0,0428 (2)	0,3175 (1)	0,5385 (2)	0,0410 (1)
Cl(2)	-0,2387 (2)	0,4986 (1)	0,5053 (2)	0,0340 (1)
N(1)	0,2393 (6)	0,3811 (3)	0,9109 (6)	0,0300 (4)
N(2)	0,4847 (8)	0,3653 (3)	1,2040 (7)	0,0440 (5)
N(3)	0,3472 (7)	0,4882 (3)	1,1169 (6)	0,0320 (4)
N(4)	0,1053 (7)	0,5324 (3)	0,8446 (6)	0,0340 (4)
N(5)	0,2520 (7)	0,6206 (3)	1,0891 (6)	0,0350 (4)
C(1)	0,3535 (7)	0,4093 (3)	1,0697 (7)	0,0280 (4)
C(2)	0,2288 (7)	0,5480 (3)	1,0096 (7)	0,0270 (4)
C(51)	0,412 (1)	0,6436 (4)	1,2593 (8)	0,0410 (6)
C(52)	0,133 (1)	0,6870 (4)	0,9820 (9)	0,0440 (6)

Tableau 5. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$) pour (II)

Cu—Cl(1)	2,290 (1)	N(3)—C(1)	1,375 (7)
Cu—Cl(2)	2,313 (2)	N(3)—C(2)	1,379 (7)
Cu—Cl(2')	2,973 (2)	N(4)—C(2)	1,286 (7)
Cu—N(1)	1,935 (5)	N(5)—C(2)	1,344 (6)
Cu—N(4)	1,927 (5)	N(5)—C(51)	1,449 (8)
N(1)—C(1)	1,290 (7)	N(5)—C(52)	1,461 (8)
N(2)—C(1)	1,341 (7)		
Cl(1)—Cu—Cl(2)	92,9 (1)	C(2)—N(5)—C(52)	118,8 (5)
Cl(1)—Cu—N(1)	91,7 (1)	C(51)—N(5)—C(52)	115,0 (5)
Cl(1)—Cu—N(4)	179,1 (2)	N(1)—C(1)—N(3)	122,1 (5)
Cl(2)—Cu—N(4)	87,2 (2)	N(2)—C(1)—N(1)	123,9 (5)
N(1)—Cu—N(4)	88,4 (2)	N(2)—C(1)—N(3)	114,0 (5)
Cu—N(1)—C(1)	129,7 (4)	N(3)—C(2)—N(4)	120,0 (5)
C(1)—N(3)—C(2)	127,7 (5)	N(3)—C(2)—N(5)	115,9 (5)
Cu—N(4)—C(2)	131,9 (4)	N(4)—C(2)—N(5)	124,1 (5)

Collection des données

Diffractomètre Siemens P3

Balayage $\theta-2\theta$

Pas de correction

d'absorption

1664 réflexions mesurées

1573 réflexions

indépendantes

773 réflexions observées

 $[I \geq 4\sigma(I)]$ $R_{\text{int}} = 0,032$ $\theta_{\max} = 27,5^\circ$ $h = -17 \rightarrow 17$ $k = 0 \rightarrow 6$ $l = 0 \rightarrow 13$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 60

réflexions

variation d'intensité: $<1\%$

Affinement

Affinement à partir des F $R = 0,047$ $wR = 0,047$ $S = 1,55$

773 réflexions

107 paramètres

Poids unitaire

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,003$ $\Delta\rho_{\max} = 0,42 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,31 \text{ e \AA}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 7. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2) pour (III)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	U_{eq}
Cu	1/2	0	0	0,0400 (1)
Cl	0,2846 (2)	0,6794 (5)	-0,6583 (2)	0,0700 (3)
O	0,3997 (5)	0,2222 (14)	-0,6883 (6)	0,0700 (9)
N(1)	0,4208 (5)	0,2444 (13)	0,0558 (6)	0,0440 (7)
N(2)	0,3248 (6)	0,5696 (16)	0,0488 (7)	0,0690 (9)
N(3)	0,3707 (5)	0,4043 (14)	-0,1191 (6)	0,0460 (7)
N(4)	0,4717 (5)	0,0998 (14)	-0,1571 (6)	0,0460 (7)
N(5)	0,4029 (5)	0,3010 (17)	-0,3077 (7)	0,0550 (9)
C(1)	0,3745 (5)	0,3971 (14)	-0,0001 (10)	0,0430 (7)
C(2)	0,4159 (6)	0,2589 (17)	-0,1948 (8)	0,0410 (9)
C(51)	0,3365 (7)	0,463 (2)	-0,3485 (9)	0,0760 (12)
C(52)	0,4538 (7)	0,174 (2)	-0,3941 (8)	0,0740 (13)

Tableau 8. Paramètres géométriques (Å, °) pour (III)

Cu—N(1)	1,932 (7)	N(3)—C(2)	1,376 (11)
Cu—N(4)	1,948 (7)	N(4)—C(2)	1,308 (11)
N(1)—C(1)	1,278 (11)	N(5)—C(2)	1,342 (12)
N(2)—C(1)	1,343 (12)	N(5)—C(51)	1,446 (13)
N(3)—C(1)	1,379 (13)	N(5)—C(52)	1,455 (13)
N(1)—Cu—N(4)	88,5 (3)	N(1)—C(1)—N(2)	124,7 (8)
Cu—N(1)—C(1)	130,0 (6)	N(1)—C(1)—N(3)	123,3 (8)
C(1)—N(3)—C(2)	126,6 (7)	N(2)—C(1)—N(3)	112,0 (8)
Cu—N(4)—C(2)	130,4 (6)	N(3)—C(2)—N(4)	120,9 (8)
C(2)—N(5)—C(51)	122,2 (8)	N(3)—C(2)—N(5)	116,3 (8)
C(2)—N(5)—C(52)	120,3 (8)	N(4)—C(2)—N(5)	122,7 (8)
C(51)—N(5)—C(52)	117,5 (8)		

Tableau 9. Distances et liaisons hydrogène (Å, °) pour (III)

D—H...A	D...A	D—H...A
N(1)—H(10)...O ⁱ	2,98 (1)	146
N(2)—H(20)...Cl ⁱⁱ	3,249 (9)	155
N(3)—H(30)...Cl ⁱⁱ	3,360 (8)	155
N(4)—H(40)...O ⁱⁱⁱ	3,22 (1)	159
O—H(1)...Cl	3,083 (8)	159
O—H(2)...Cl ^{iv}	3,157 (7)	170

Codes de symétrie: (i) $x, y, 1+z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iii) $1-x, -y, -1-z$; (iv) $x, y-1, z$.

Composé (IV)*Données cristallines*[Ni(C₄H₁₁N₅)₂](Cl)(OH) $M_r = 369,52$

Monoclinique

C2/c

 $a = 13,449 (4) \text{ \AA}$ $b = 7,440 (5) \text{ \AA}$ $c = 15,811 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 104,8 (1)^\circ$ $V = 1530 (2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $D_x = 1,60 \text{ Mg m}^{-3}$ $D_m = 1,61 (2) \text{ Mg m}^{-3}$ D_m mesurée par flottaison*Collection des données*

Diffractomètre Siemens P3

Balayage $\theta-2\theta$

Pas de correction

d'absorption

948 réflexions mesurées

948 réflexions indépendantes

537 réflexions observées

 $[I \geq 4\sigma(I)]$ *Affinement*Affinement à partir des F $R = 0,038$ $wR = 0,038$ $S = 1,91$

537 réflexions

96 paramètres

Poids unitaire

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$ Mo $K\alpha$ radiation $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à l'aide de 15 réflexions

 $\theta = 2,0-9,1^\circ$ $\mu = 3,4 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 (1) \text{ K}$

Parallélépipédique

 $0,35 \times 0,31 \times 0,29 \text{ mm}$

Orangé

 $\theta_{\max} = 27,5^\circ$ $h = -13 \rightarrow 14$ $k = 0 \rightarrow 8$ $l = 0 \rightarrow 14$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 60

réflexions

variation d'intensité: $< 1\%$ $\Delta\rho_{\max} = 0,21 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,20 \text{ e \AA}^{-3}$

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

*International Tables for**X-ray Crystallography*

(1974, Tome IV)

Tableau 10. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²) pour (IV)
$$U_{\text{éq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{éq}}$
Ni	1/4	1/4	1/2	0,049 (1)
Cl	0	0,0779 (4)	1/4	0,085 (3)
O	1/2	-0,0043 (9)	1/4	0,074 (7)
N(1)	0,2331 (4)	0,1778 (7)	0,3844 (3)	0,057 (6)
N(2)	0,2737 (4)	0,0661 (8)	0,2610 (3)	0,069 (7)
N(3)	0,4049 (4)	0,1600 (7)	0,3769 (3)	0,051 (6)
N(4)	0,3921 (4)	0,2546 (7)	0,5142 (3)	0,058 (6)
N(5)	0,5520 (1)	0,2582 (1)	0,4780 (1)	0,063 (7)
C(1)	0,3030 (6)	0,1351 (8)	0,3437 (4)	0,052 (8)
C(2)	0,4492 (6)	0,2250 (8)	0,4590 (4)	0,056 (8)
C(51)	0,6106 (5)	0,2353 (10)	0,4160 (4)	0,073 (8)
C(52)	0,6036 (5)	0,3032 (9)	0,5679 (4)	0,073 (9)

Tableau 11. Paramètres géométriques (Å, °) pour (IV)

Ni—N(1)	1,863 (5)	N(3)—C(2)	1,370 (8)
Ni—N(4)	1,866 (5)	N(4)—C(2)	1,320 (10)
N(1)—C(1)	1,307 (10)	N(5)—C(2)	1,361 (7)
N(2)—C(1)	1,366 (8)	N(5)—C(51)	1,415 (7)
N(3)—C(1)	1,349 (9)	N(5)—C(52)	1,453 (6)
N(1)—Ni—N(4)	89,3 (2)	N(1)—C(1)—N(2)	119,6 (6)
Ni—N(1)—C(1)	129,1 (5)	N(1)—C(1)—N(3)	124,2 (6)
C(1)—N(3)—C(2)	124,7 (6)	N(2)—C(1)—N(3)	116,1 (6)
Ni—N(4)—C(2)	131,9 (5)	N(3)—C(2)—N(4)	119,9 (6)
C(2)—N(5)—C(51)	122,7 (4)	N(3)—C(2)—N(5)	116,4 (5)
C(2)—N(5)—C(52)	117,5 (4)	N(4)—C(2)—N(5)	123,7 (6)
C(51)—N(5)—C(52)	119,6 (4)		

Tableau 12. Distances et liaisons hydrogène (Å, °) pour (IV)

D—H...A	D...A	D—H...A
O—H...Cl ⁱ	3,108 (7)	180
N(3)—H(3)...O	2,910 (6)	164

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

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, U_{ij} pour les atomes non hydrogène, basé sur les F , a été effectué à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les H ont été trouvés par l'examen de séries-différence de Fourier. Facteur de température U_{iso} global affiné pour tous les H où U_{iso} global = 0,065 (I), 0,064 (II) 0,075 (III) et 0,097 (IV) 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).

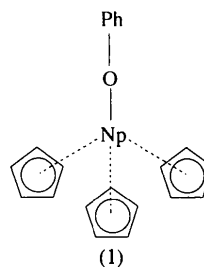
Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1186). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Brown, D. S., Lee, J. D., Melsom, B. G. A., Hathaway, B. J., Procter, I. M. & Tomlinson, A. A. G. (1967). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 369-371.
- Hariharan, M., Rajan, S. S. & Srinivasan, R. (1989). *Acta Cryst. C45*, 911-913.

- Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *Best Plane Program (BP7C)*. Institut de Recherche en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- Lemoine, P., Tomas, A., Viossat, B. & Nguyen-Huy Dung (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1437–1439.
- Michalowicz, A. & André, D. (1991). *MACORTEP. Logiciels pour la Chimie*, pp. 148–149. Paris: Société Française de Chimie.
- Norman, R. E., Rose, N. J. & Stenkamp, R. E. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1–6.
- Pignard, P. (1962). *Ann. Biol. Clin.* **20**, 325–333.
- Ray, P. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 313–359.
- Saha, C. R., Hota, S. K. & Halder, T. K. (1986). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **16**, 887–903.
- Saha, C. R., Sen, D. & Guha, S. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **16**, 1701–1706.
- Sakon, J., Reiter, A., Mertes, K. B. & Takusagawa, F. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1311–1314.
- Sen, D. (1969). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2900–2903.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- Siest, G., Roos, F. & Gabou, J. J. (1963). *Bull. Soc. Pharm. Nancy*, **58**, 29–38.
- Tran Qui, D. & Bagieu, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1645–1647.
- Viossat, B., Tomas, A. & Nguyen-Huy Dung (1994). *Acta Cryst.* **C51**, 213–215.

sterically less bulky *Y* ligand, increasing the Cp—*M*—Cp angles and decreasing the *Y*—*M*—Cp (centroid) angles. Within this class, organometallic uranium(IV) complexes have been widely investigated in recent years but little has been reported on the mixed-ligand complexes Cp₃U(*XR*), where *R* = alkyl or aryl substituent, *X* = Group 16 donor atom (*e.g.* O or S). A complex of the latter class, in which *XR* = OC₆H₅, has been described previously (Spirlet, Rebizant, Apostolidis, Van den Bossche & Kanellakopoulos, 1990) and is now compared with the isostructural neptunium complex (1).



The molecular structure consists of one Np atom coordinated by the O atom of the phenoxide and by three η^5 -coordinated cyclopentadienyl rings. If the coordination polyhedron is considered to be formed by the O atom and the centres of the cyclopentadienyl rings, the coordination about the Np atom displays approximate C_{3v} symmetry, with the O atom at the apex and the cyclopentadienyl rings at the base of a flattened tetrahedron (Fig. 1). Thus the Cp₃MY geometry is maintained in this complex; the Cp—Np—Cp angles are nearly identical and significantly greater than 109° while the O—Np—Cp angles are significantly smaller than 109°. The deviation of the structure from a regular tetrahedron is also shown by the distance of the Np atom from the plane defined by the centres of the three cyclopentadienyl rings. If one assumes tetrahedral geometry about the Np atom and an average neptunium to ring-centre distance of 2.47 (1) Å, then the Np atom should be located 0.823 Å above the plane. The distance in (1) is 0.452 (4) Å and is a measure for the trigonal distortion from tetrahedral geometry.

The phenyl and the three cyclopentadienyl rings are planar within the limits of accuracy; the maximum deviation of a ring atom from the corresponding least-squares plane is 0.017 (8) Å (C15). The O atom lies 0.038 (14) Å from the phenyl plane. The phenyl and cyclopentadienyl C—C distances are in the ranges 1.36 (2)–1.40 (2) and 1.29 (2)–1.44 (3) Å, respectively, and the internal ring angles are 118.8 (12)–122.2 (11) and 105.1 (16)–111.9 (18)°, respectively.

The position of the phenyl ring divides the cyclopentadienyl rings into two classes. CpI is nearly parallel to the phenyl ring [the angle is 11.5 (4)°] while the corresponding angles for CpII and CpIII are 61.0 (6) and 72.9 (4)°. In addition, the O—Np...CpI(centroid)

Acta Cryst. (1996). **C52**, 1436–1438

Tris(η^5 -cyclopentadienyl)phenolato-neptunium(IV)

DIRK J. A. DE RIDDER,^a CHRISTOS APOSTOLIDIS,^a JEAN REBIZANT,^a BASIL KANELAKOPOULOS^b AND RALPH MAIER^c

^aEuropean Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany, ^bInstitut für Technische Chemie, CPV, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, and ^cBundesanstalt für Strahlenschutz, Postfach 100149, D-38201 Salzgitter, Germany. E-mail: deridder@itu158112.fzk.de

(Received 27 June 1995; accepted 23 October 1995)

Abstract

The geometry of [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Np}^{\text{IV}}(\text{OC}_6\text{H}_5)$] is compared with that of the isostructural uranium analogue.

Comment

The metal coordination polyhedron in the large class of complexes of the type Cp₃MY, where Cp is a cyclopentadienyl ring, *M* is an actinide or a lanthanide, *Y* a monodentate Lewis base, anion or η^1 -bonded Cp ring, is best described as a flattened tetrahedron (Lippard, 1979) in which the Cp rings are shifted towards the