

Data collection: *SMART*. Cell refinement: *TWINDX*. Data reduction: *SHELXTL*. Program(s) used to solve structure: *SHELXTL*. Program(s) used to refine structure: *SHELXTL*. Molecular graphics: *SHELXTL*. Software used to prepare material for publication: *SHELXTL*.

The authors thank the National Science Foundation for their financial support (DMR-9713375).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BR1237). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
- Breliere, C., Carre, F., Corriu, R. J. P. & Royo, G. (1988). *Organometallics*, **7**, 1006–1008.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Cahill, C. L., Ko, Y. & Parise, J. B. (1998). *Chem. Mater.* **10**, 19–21.
- Cascales, C., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, M. A. & Ruiz-Valero, C. (1998). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 129–131.
- Cerveau, G., Chuit, C., Corriu, R. J. P. & Reye, C. (1991). *Organometallics*, **10**, 1510–1515.
- Cheng, J., Xu, R. & Yang, G. (1991). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 1537–1540.
- Chiang, H.-C., Hwang, S.-F. & Ueng, C.-H. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1258–1260.
- Chiang, H.-C., Lin, S.-M. & Ueng, C.-H. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 991–993.
- Chiang, H.-C., Wang, M.-H. & Ueng, C.-H. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 244–246.
- Day, R. O., Holmes, J. M., Sau, A. C. & Holmes, R. R. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 281–286.
- Eujen, R., Brauer, D. J. & Wilke, J. (1986). *J. Organomet. Chem.* **316**, 261–269.
- Gurkova, S. N., Gusev, A. I., Sharapov, V. A., Alexeev, N. V., Gar, T. K. & Chromova, N. J. (1984). *J. Organomet. Chem.* **268**, 119–124.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Johnson, G. M., Tripathi, A. & Parise, J. B. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 10–12.
- Jones, R. H., Chen, J., Thomas, J. M., George, A., Hursthouse, M. B., Xu, R., Li, S., Lu, Y. & Yang, G. (1992). *Chem. Mater.* **4**, 808–812.
- Lazraq, Z. M., Couret, C., Declercq, J.-P., Dubourg, A., Escudie, J. & Riviere-Bandet, M. (1990). *Organometallics*, **9**, 845–848.
- Li, H., Eddaoudi, M., Richardson, D. A. & Yaghi, O. M. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8567–8568.
- Mehrotra, R. C. & Chandra, G. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 2804–2806.
- Mizuta, T., Yoshida, T. & Miyoshi, K. (1989). *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 65–71.
- Roberts, M. A. & Fitch, A. N. (1991). *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1209–1218.
- Roberts, M. A. & Fitch, A. N. (1996). *Z. Kristallogr.* **211**, 378–387.
- Sau, A. C. & Holmes, R. R. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 4129–4135.
- Sau, A. C., Holmes, R. R., Day, R. O. & Holmes, J. M. (1986). *Inorg. Chem.* **26**, 600–606.
- Sheldrick, G. M. (1994). *SHELXTL*. Version 5. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Siemens (1994). *SMART. Area Detector Control Software*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sparks, R. A. (1996). *TWINDX. Sparks Twinning Programs*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Yoder, C. M. S. & Zukerman, J. J. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 163–164.
- Young, V. G. Jr (1997). *UNTWIN*. University of Minnesota, USA.
- Acta Cryst.* (1999). **C55**, 499–501

Complexe de cuivre(II) diamino-1,2-(cyclohexane diacétatodiacétique) trihydrate

FATMA BEN AMOR ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, 1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie. E-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

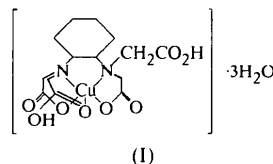
(Reçu le 24 mars 1998, accepté le 7 septembre 1998)

Abstract

The structure of the title compound, [dihydrogen (cyclohexane-1,2-diyldinitrilo)tetraacetato-*N,N',O,O',O''*]copper(II) trihydrate, $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, consists of $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)]$ complex molecules and water molecules joined together by $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. The Cu^{II} ion is square pyramidal, with two N atoms and two O atoms forming the base and one O atom occupying the apical position. All these atoms belong to the same molecule.

Commentaire

Les complexes de cuivre à base d'aminoacides polycarboxyliques font l'objet d'investigations pour leur diverses applications, en particulier, thérapeutiques (Moi *et al.*, 1987). A notre connaissance, seuls deux complexes de cuivre à base d'acide 1,2-diamino-cyclohexane-*N,N',N',N''*-tétraacétique sont reportés en bibliographie: $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Martin-Ramos *et al.*, 1996) et $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Polynova *et al.*, 1988), de groupes d'espace respectifs $P2_1/n$ et $P2_12_12_1$. Dans ce travail, un nouveau complexe, $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (I), a été synthétisé. Sa préparation chimique et son étude structurale sont présentées.



La structure de (I) est constituée de molécules de complexe $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8)]$ et de molécules H_2O libres (Fig. 1). Le ligand est pentadenté, ce qui permet à une seule molécule de chélater l'ion Cu^{II} (Fig. 2). En effet, elle forme autour de ce dernier une pyramide à base carrée dont les sommets lui sont liés. Les positions basales sont occupées par les deux atomes d'oxygène O1, O2 et les deux atomes d'azote N1 et N2. Le sommet de la pyramide est occupé par l'oxygène O3 d'un

carbonyl de la même molécule de ligand. L'ion Cu^{II} s'écarte du plan de la base de 0,329 (2) Å. Les groupements N(CH₂COOH)(CH₂COO⁻) et N(CH₂COO⁻) participent à la sphère de coordination de Cu^{II}, engageant pour le premier l'azote, l'oxygène du carbonyl, l'oxygène de l'hydroxyl déprotoné, pour le second l'azote et l'oxygène de l'hydroxyl déprotoné. Un groupement acétique reste libre. Cette forme de complexe est similaire à celle de [Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈)]·H₂O (Martin-Ramos *et al.*, 1996). En effet, dans ce dernier, le ligand est pentadenté et le polyèdre de coordination autour de l'atome de cuivre est aussi une pyramide à base carrée dont les sommets sont occupés par les mêmes types d'atomes que dans le présent complexe.

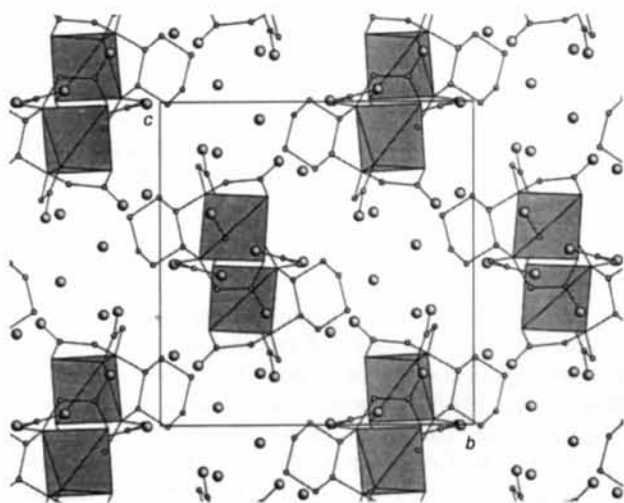


Fig. 1. Projection dans le plan (100) du contenu de la maille de [Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈)]·3H₂O.

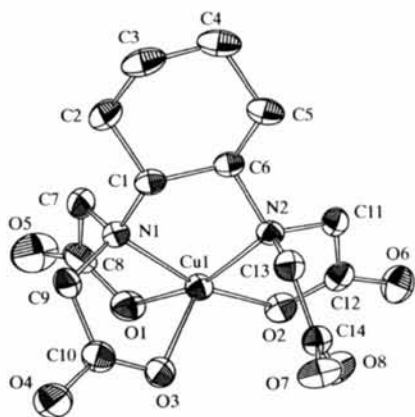


Fig. 2. Représentation ZORTEP (Zsolnai, 1994) d'une molécule de complexe Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈). Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ne sont pas représentés.

Les valeurs des distances moyennes Cu—N et Cu—O [2,027 (4) et 2,049 (4) Å, respectives] de [Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈)]·3H₂O sont en accord avec celles rencontrées dans d'autres complexes de cuivre (Hidalgo *et al.*, 1995; Baggio *et al.*, 1995). Les molécules de complexe sont liées entre elles et aux molécules de H₂O par des liaisons hydrogène de type O—H...O. Les molécules d'eau sont aussi reliées entre elles par des liaisons hydrogène.

Partie expérimentale

Le complexe [Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈)]·3H₂O a été préparé en ajoutant une solution aqueuse de C₁₄H₂₂N₂O₈ à une solution de CuSO₄·5H₂O en milieu méthanol selon le rapport molaire 2:1. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à dissolution, puis transvasé dans une boîte de pétri. Après quelques jours d'évaporation à température ambiante, on obtient des cristaux en forme de plaquettes de couleur bleu foncé.

Données cristallines

[Cu(C₁₄H₂₀N₂O₈)]·3H₂O
M_r = 461,91
 Orthorhombique
*P*2₁2₁
a = 10,494 (4) Å
b = 13,110 (4) Å
c = 13,485 (4) Å
V = 1855,2 (11) Å³
Z = 4
D_x = 1,654 Mg m⁻³
D_m pas mesurée

Mo *K*α radiation
 λ = 0,71069 Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 11,81–13,58°
 μ = 1,241 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Plaquette
 0,58 × 0,29 × 0,25 mm
 Bleue

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4
 Balayage ω/2θ
 Correction d'absorption: empirique par balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
T_{min} = 0,729, *T_{max}* = 0,733
 2591 réflexions mesurées
 2519 réflexions indépendantes

2181 réflexions avec *I* > 2σ(*I*)
R_{int} = 0,042
 θ_{max} = 26,01°
h = -12 → 3
k = 0 → 16
l = 0 → 16
 1 réflexion de référence
 variation d'intensité: 3,3%

Affinement

Affinement à partir des *F*²
R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,037
wR(*F*²) = 0,100
S = 1,093
 2519 réflexions
 333 paramètres
 Tous les paramètres des atomes d'hydrogène affinés, sauf HO4, HO7, H1W1 et H2W1 contraints
w = 1/[σ²(*F*²) + (0,0632*P*)² + 0,9119*P*]
 où *P* = (*F*² + 2*F_c*²)/3

(Δ/σ)_{max} = -0,001
 Δρ_{max} = 0,489 e Å⁻³
 Δρ_{min} = -0,497 e Å⁻³
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for Crystallography* (1992, Tome C)
 Structure absolue: Flack (1983)
 paramètre Flack = -0,02 (2)

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

Cu1—O2	1.930 (3)	N1—C1	1.496 (6)
Cu1—O1	1.937 (3)	N2—C13	1.479 (6)
Cu1—N2	2.027 (3)	N2—C11	1.491 (6)
Cu1—N1	2.028 (4)	N2—C6	1.513 (6)
Cu1—O3	2.279 (4)	C1—C2	1.527 (7)
O1—C8	1.271 (7)	C1—C6	1.542 (7)
O2—C12	1.275 (5)	C2—C3	1.514 (8)
O3—C10	1.220 (6)	C3—C4	1.513 (9)
O4—C10	1.294 (7)	C4—C5	1.539 (9)
O5—C8	1.235 (7)	C5—C6	1.516 (7)
O6—C12	1.229 (5)	C7—C8	1.543 (7)
O7—C14	1.318 (7)	C9—C10	1.511 (9)
O8—C14	1.209 (6)	C11—C12	1.531 (6)
N1—C9	1.462 (7)	C13—C14	1.498 (7)
N1—C7	1.481 (7)		
O2—Cu1—O1	93,0 (1)	N1—C1—C6	110,0 (4)
O2—Cu1—N2	87,7 (1)	C2—C1—C6	111,5 (4)
O1—Cu1—N2	160,0 (2)	C3—C2—C1	111,7 (5)
O2—Cu1—N1	161,3 (2)	C4—C3—C2	110,6 (5)
O1—Cu1—N1	84,3 (2)	C3—C4—C5	109,8 (5)
N2—Cu1—N1	88,6 (1)	C6—C5—C4	110,8 (5)
O2—Cu1—O3	119,0 (2)	N2—C6—C5	114,6 (4)
O1—Cu1—O3	97,5 (2)	N2—C6—C1	108,9 (4)
N2—Cu1—O3	99,6 (1)	C5—C6—C1	111,4 (4)
N1—Cu1—O3	79,7 (1)	N1—C7—C8	109,7 (4)
C8—O1—Cu1	112,0 (3)	O5—C8—O1	124,7 (5)
C12—O2—Cu1	113,3 (3)	O5—C8—C7	119,4 (5)
C10—O3—Cu1	107,3 (3)	O1—C8—C7	115,8 (5)
C9—N1—C7	110,7 (4)	N1—C9—C10	112,9 (4)
C9—N1—C1	111,6 (4)	O3—C10—O4	125,1 (5)
C7—N1—C1	115,2 (4)	O3—C10—C9	123,2 (5)
C9—N1—Cu1	112,0 (3)	O4—C10—C9	111,7 (4)
C7—N1—Cu1	99,9 (3)	N2—C11—C12	112,1 (4)
C1—N1—Cu1	106,7 (3)	O6—C12—O2	122,8 (4)
C13—N2—C11	111,3 (4)	O6—C12—C11	119,0 (4)
C13—N2—C6	111,9 (3)	O2—C12—C11	117,9 (4)
C11—N2—C6	111,4 (4)	N2—C13—C14	113,6 (4)
C13—N2—Cu1	117,2 (3)	O8—C14—O7	123,8 (5)
C11—N2—Cu1	104,1 (3)	O8—C14—C13	124,8 (5)
C6—N2—Cu1	100,3 (3)	O7—C14—C13	111,4 (4)
N1—C1—C2	114,4 (4)		

La collecte a été effectuée avec la largeur de balayage (0,87 + 1,5tg θ)°. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELXS86; Sheldrick, 1990) puis affinée par la méthode des moindres carrés (SHELXL93; Sheldrick, 1993). Un atome d'oxygène de l'eau OW2 a été affiné en isotrope.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Duisenberg, 1992; Macicek & Yordanov, 1992; Enraf-Nonius, 1994). Affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS. Réduction des données: MolEN (Fair, 1990). Graphisme moléculaire: ZORTEP (Zsolnai, 1994). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: SHELXL93.

Les auteurs remercient Dr A. Driss pour la collecte des données.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1006). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Baggio, R. F., Calvo, R., Brondino, C., Garland, M. T., Atria, A. M. & Spodine, E. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 382–385.
Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

- Enraf-Nonius (1994). CAD-4 EXPRESS. Version 5,1/1,2. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
Fair, C. K. (1990). MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
Hidalgo, M. A., Romerosa, A., Suarez-Varela, J., Avila-Roson, J. C. & Martin-Ramos, J. D. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1510–1512.
Macicek, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
Martin-Ramos, J. D., Tercero-Moreno, J. M., Matilla-Hernandez, A., Niclos-Gutierrez, J., Busnot, A. & Ferrer, S. (1996). *Polyhedron*, **15**, 439–446.
Moi, M. K., Yanuck, M., Deshpande, S. V., Hope, H., De Nardo, S. J. & Meares, C. F. (1987). *Inorg. Chem.* **26**, 3458–3463.
North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

- Polynova, T. N., Filippova, T. V., Porai-Koshits, M. A., Bel'skii, V. K., Sobolev, A. N. & Myachina, L. I. (1988). *Koord. Khim.* **14**, 405–415.
Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
Sheldrick, G. M. (1993). SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität de Göttingen, Allemagne.
Zsolnai, L. (1994). ZORTEP. Program for the Presentation of Thermal Ellipsoids. Universität de Heidelberg, Allemagne.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 501–503

Tris(ethylenediamine-*N,N'*)nickel(II) tetra-thiomolybdate

JAN ELLERMEIER, CHRISTIAN NÄTHER AND WOLFGANG BENSCH

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstraße 4, D-24089 Kiel, Germany.
E-mail: wbesch@ac.uni-kiel.de

(Received 28 October 1998; accepted 3 December 1998)

Abstract

The reaction of (NH₄)₂[MoS₄], NiBr₂ and sulfur in 1,2-ethanediamine (en, C₂H₈N₂) under hydrothermal conditions yields red crystals of [Ni(en)₃][MoS₄]. The structure contains tetrahedral [MoS₄]²⁻ anions and octahedral [Ni(en)₃]²⁺ cations.

Comment

The structure determination of the title compound, (I), was undertaken as part of a project on the synthesis of new thiomolybdates under mild solvothermal conditions.

