

Complexes Métalliques avec des Ligands Macrocycliques Pentadentates. Structure Cristalline et Moléculaire du Complexe $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$

PAR R. LOUIS, B. METZ ET R. WEISS

Institut de Chimie,* Université Louis Pasteur, BP 296/R8, 67008-Strasbourg Cédex, France

(Reçu le 31 octobre 1973, accepté le 9 novembre 1973)

The crystal structure of the complex of nickel(II) nitrate with 1-oxa-7,10-dithia-4,13-diazacyclopentadecane has been determined from three-dimensional X-ray data collected by counter methods. The material is monoclinic, $P2_1/c$, with $Z=4$, $a=6.824$ (2), $b=15.242$ (7), $c=18.414$ (12) Å and $\beta=112.10$ (4)°. The structure was refined to a conventional discrepancy index of 0.052 for 3956 independent reflexions. It consists of $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and NO_3^- ions. In the complex cation the metal is surrounded by one water molecule [$\text{Ni}-\text{OH}_2=2.090$ (3) Å], two nitrogen atoms [$\text{Ni}-\text{N}=2.064$ Å, mean], two sulphur atoms [$\text{Ni}-\text{S}=2.416$ Å, mean], and one oxygen atom [$\text{Ni}-\text{O}=2.069$ (2) Å]. The environment formed is a distorted octahedron about the metal. The two nitrogen atoms are *trans* [$\text{N}(4)-\text{Ni}-\text{N}(13)=163.8$ (1)°].

Les macrocycles contenant des hétéroatomes possèdent d'intéressantes propriétés chimiques et forment en particulier des composés de coordination avec les cations métalliques. Péliissard & Louis (1972) ont préparé une série de macrocycles pentadentates dans lesquels les atomes donneurs de diverse nature (N, O et S) permettent la formation de nombreux complexes avec des cations de métaux de transition.

Nous avons étudié la structure de certains composés afin de déterminer la configuration et la conformation du ligand autour du centre métallique.

Nous exposons ici la structure du complexe formé par l'oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$ avec le nitrate de nickel: c'est un composé de couleur bleue, paramagnétique ($\mu=3,09$ M.B.)

Les configurations possibles autour d'un centre octaédrique avec ce ligand sont indiquées dans la Fig. 1. Les atomes d'azote γ sont soit en *cis* par rapport au nickel (I_a , I_b et I_c), soit en *trans* (II_a et II_b) (Fig. 1); ce sont, dans tous les cas, des centres d'asymétrie et l'arrangement autour de ces atomes peut être *R* ou *S*. La configuration I_a correspond à la forme *méso*, le polyèdre de coordination autour de l'atome de nickel a la symétrie C_s . Toutes les autres configurations sont des formes chirales.

Partie expérimentale

Le composé $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ a été préparé en dissolvant, en quantités équimoléculaires, du nitrate de nickel et du coordinat dans un mélange méthanol-butanol. Il a été obtenu sous forme cristalline par évaporation lente d'une solution alcoolique (méthanol-butanol). Les cristaux se présentent sous forme de prismes bleu foncé, stables à l'air.

Le groupe d'espace et les paramètres cristallins ont

été déterminés à partir de clichés de diffraction des rayons X effectués sur chambre de précession. Les extinctions observées conduisent sans ambiguïté au groupe $P2_1/c$. La densité a été mesurée expérimentalement par flottaison dans un mélange bromoforme-tétrachlorure de carbone à la température ambiante. La valeur observée D_m est égale à $1,68 \pm 0,02$. Les données cristallographiques sont les suivantes.

$$\begin{array}{ll} a = 6,824 (2) \text{ \AA} & V = 1774,4 \text{ \AA}^3 \\ b = 15,242 (7) & M = 451,1 \\ c = 18,414 (12) & Z = 4 \\ \beta = 112,10 (4)^\circ & D_c = 1,69 \text{ g cm}^{-3}. \end{array}$$

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Picker, à la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ du molybdène [$\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha})=0,7107$ Å] en utilisant la technique de balayage $\theta/2\theta$ avec un angle de balayage en 2θ de $0,8^\circ$ de part et d'autre du pic de diffraction dû à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. La matrice d'orientation et les valeurs des paramètres de la maille avec leurs écarts-type ont été calculées à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles 2θ , ω et χ de 12 réflexions indépendantes centrées par le diffractomètre. Le cristal utilisé, de forme cylindrique de 0,25 mm de diamètre et de 0,33 mm de long était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. 7435 réflexions, correspondant à un angle 2θ compris entre 6 et 60° , ont été mesurées avec une vitesse de 2° par min. Le fond continu a été mesuré pendant 20 s de part et d'autre de chaque réflexion. Le faisceau primaire était filtré par un monochromateur au graphite ayant un rendement de l'ordre de 75%.

Une gamme d'atténuateurs limitait le nombre d'impulsions reçues par le compteur à scintillations à 10^4 s^{-1} . Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\bar{\alpha}$ du molybdène, laissait passer 95% du faisceau transmis. Trois taches de référence ont été mesurées toutes

* Laboratoire de cristallographie associé au CNRS (ERA n° 8).

les 75 réflexions. Aucune variation appréciable n'a été observée au cours de l'enregistrement. 3956 réflexions indépendantes, non nulles, répondant au critère $|I_M + \tau^2(F_1 + F_2)|^{1/2}/I_M - \tau(F_1 + F_2) < 0,4$ ont été retenues (τ est le rapport du temps de comptage de l'intensité I_M sur celui des fonds F_1 et F_2). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les effets de l'absorption, qui ont été vérifiés expérimentalement, sont négligeables. Le coefficient linéaire d'absorption μ est égal à $13,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène.

Détermination de la structure

La structure a été résolue en utilisant les techniques habituelles de la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser l'atome de nickel et un atome de soufre. Les positions des autres atomes du coordinat et des anions ont été trouvées sur des sections de la densité électronique calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution des deux premiers atomes placés. (Le facteur R correspondant était égal à 0,50.)

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des valeurs des facteurs de diffusion atomique données par Moore (1963)*. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de nickel et de soufre. Les valeurs de coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). La pondération w utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(\Delta F)^2$ est égale à $1/\sigma(F_o)^2$.

Après un autre calcul de la fonction densité électronique un pic dû à un atome non placé a été attribué à la présence d'une molécule d'eau de solvatation. Les coordonnées atomiques et thermiques isotropes de ces 25 atomes ont été affinées par moindres carrés. La valeur du facteur $R = \sum ||F_o| - |F_c||/|F_o|$ est passée de 0,169 à 0,095. Aucun pic dû à la présence d'atomes

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30284, 15 pp., 1 microfiche). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes

Les coordonnées atomiques relatives sont multipliées par 10^5 , par 10^4 pour les atomes d'hydrogène. Les facteurs β_{ij} sont multipliés par 10^5 .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	17861 (5)	25253 (1)	13214 (1)	1311 (7)	221 (1)	175 (0)	0 (3)	161 (2)	10 (1)
O(1)	48384 (32)	30149 (15)	17620 (11)	1543 (49)	400 (11)	211 (7)	-107 (20)	119 (15)	-21 (7)
C(2)	60418 (50)	24788 (28)	24283 (19)	1634 (70)	624 (21)	205 (9)	46 (35)	93 (21)	30 (13)
C(3)	56683 (52)	15469 (26)	21487 (20)	1707 (84)	524 (19)	229 (11)	305 (32)	110 (24)	69 (11)
N(4)	33562 (42)	13571 (17)	17496 (14)	1858 (69)	341 (12)	224 (8)	194 (23)	325 (20)	89 (8)
C(5)	29061 (52)	6783 (21)	11306 (21)	2080 (92)	260 (13)	344 (13)	87 (27)	367 (29)	30 (10)
C(6)	32789 (54)	10223 (21)	4259 (19)	2086 (88)	323 (14)	268 (11)	16 (28)	362 (26)	-49 (10)
S(7)	22801 (11)	21161 (5)	1121 (3)	1759 (18)	313 (3)	194 (2)	-86 (6)	250 (5)	5 (2)
C(8)	-3887 (52)	19287 (25)	-5768 (17)	1952 (86)	481 (18)	183 (10)	-50 (31)	108 (24)	-37 (10)
C(9)	-19663 (54)	16435 (25)	-2202 (20)	1872 (89)	443 (18)	278 (12)	-253 (32)	144 (26)	-58 (11)
S(10)	-18799 (11)	22523 (5)	6297 (5)	1381 (17)	318 (3)	258 (2)	-70 (6)	221 (5)	31 (2)
C(11)	-25525 (52)	33659 (23)	2667 (21)	1665 (82)	386 (17)	378 (14)	232 (30)	255 (28)	101 (12)
C(12)	-6747 (54)	39296 (21)	3128 (21)	2138 (90)	296 (14)	336 (13)	195 (29)	349 (28)	117 (11)
N(13)	10494 (43)	38281 (16)	10861 (15)	1977 (70)	234 (10)	286 (9)	-43 (22)	372 (21)	-3 (8)
C(14)	30197 (59)	43059 (22)	11802 (21)	2704 (109)	297 (14)	372 (14)	-314 (32)	475 (32)	-20 (11)
C(15)	47974 (61)	39443 (26)	18865 (21)	2472 (104)	448 (18)	323 (13)	-460 (35)	310 (30)	-116 (13)
H ₂ O	12714 (42)	26921 (15)	23620 (14)	2790 (74)	382 (12)	260 (8)	41 (22)	448 (20)	-11 (7)
N(16)	22753 (52)	10010 (21)	36741 (17)	2539 (91)	489 (17)	310 (11)	101 (32)	364 (26)	32 (11)
O(17)	29143 (76)	4204 (28)	41533 (25)	7287 (197)	989 (29)	667 (20)	72 (63)	945 (52)	504 (20)
O(18)	5464 (63)	13316 (34)	35102 (28)	3311 (120)	1396 (39)	999 (27)	1037 (55)	30 (45)	-523 (26)
O(19)	34648 (56)	12828 (27)	33811 (17)	4759 (131)	1032 (27)	351 (12)	-730 (46)	675 (33)	80 (14)
N(20)	14574 (48)	46640 (20)	32536 (19)	2389 (85)	393 (14)	359 (12)	-308 (28)	475 (26)	-54 (10)
O(21)	-318 (78)	45441 (37)	26695 (28)	5306 (132)	1297 (37)	872 (28)	-95 (65)	-815 (53)	-299 (25)
O(22)	16207 (50)	52635 (21)	37096 (20)	4351 (115)	498 (16)	621 (16)	-288 (34)	1067 (36)	-213 (12)
O(23)	29022 (59)	41228 (25)	34017 (23)	3959 (118)	791 (21)	791 (20)	273 (41)	797 (41)	-148 (17)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	
H(2A)	7531 (59)	2642 (22)	2581 (22)	1,69 (81)	H(9A)	-3296 (59)	1689 (25)	-607 (21)	2,01 (83)
H(2B)	5650 (60)	2615 (23)	2855 (22)	1,71 (80)	H(9B)	-1747 (57)	1020 (23)	2 (21)	1,57 (77)
H(3A)	6376 (50)	1437 (21)	1726 (18)	0,72 (66)	H(11A)	-3713 (64)	3350 (28)	-272 (23)	2,82 (94)
H(3B)	6246 (59)	1152 (24)	2531 (21)	1,98 (83)	H(11B)	-3130 (65)	3608 (27)	617 (24)	3,04 (99)
H(N4)	2951 (55)	1173 (22)	2049 (20)	1,27 (74)	H(12A)	-58 (48)	3725 (19)	-91 (17)	0,12 (59)
H(5A)	3818 (60)	151 (27)	1333 (22)	2,21 (87)	H(12B)	-1138 (54)	4512 (23)	222 (20)	1,19 (73)
H(5B)	1478 (55)	533 (22)	938 (20)	1,32 (74)	H(N13)	560 (56)	3992 (23)	1439 (20)	1,39 (75)
H(6A)	4766 (53)	1033 (23)	529 (19)	1,23 (73)	H(14A)	3288 (56)	4184 (23)	746 (21)	1,51 (76)
H(6B)	2684 (59)	642 (25)	102 (22)	2,36 (90)	H(14B)	2834 (58)	4943 (26)	1213 (21)	2,16 (86)
H(8A)	-822 (65)	2465 (24)	-846 (24)	2,36 (90)	H(15A)	6108 (66)	4198 (27)	1969 (24)	2,97 (96)
H(8B)	-362 (49)	1494 (21)	-954 (18)	0,56 (65)	H(15B)	4593 (53)	4027 (22)	2327 (19)	1,07 (71)

autres que des atomes d'hydrogène n'a été relevé sur des sections de la fonction différence calculées à ce stade. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et d'azote ont été localisés sur les sections de la fonction différence mentionnées précédemment. La contribution des atomes d'hydrogène a été introduite dans un nouveau cycle d'affinement. A chaque atome d'hydrogène a été attribué un facteur d'agitation thermique isotrope $B(\text{H})$ déduit de celui de l'atome de carbone auquel il est lié $B(\text{C})$ par la relation $B(\text{H}) = B(\text{C}) + 1$. En introduisant ceux-ci, le facteur $R_w = |\sum w|\Delta F|^2 / \sum wF_o^2|^{1/2}$ passe de 0,114 à 0,102. En cours d'affinement, des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été assignés aux atomes autres que les atomes d'hydrogène. Les valeurs des facteurs R et R_w sont alors égales à 0,052 et 0,056 respectivement.

Tableau 2. Longueurs des liaisons et distances interatomiques (Å)

Ni—O(1)	2,069 (2)	N(16)—O(17)	1,209 (6)
Ni—N(4)	2,075 (3)	N(16)—O(18)	1,212 (6)
Ni—S(7)	2,455 (1)	N(16)—O(19)	1,210 (6)
Ni—S(10)	2,378 (1)	N(20)—O(21)	1,183 (6)
Ni—N(13)	2,054 (3)	N(20)—O(22)	1,217 (5)
Ni—OH ₂	2,090 (3)	N(20)—O(23)	1,235 (5)
O(1)—C(2)	1,446 (4)	O(1)—N(4)	2,719 (4)
C(2)—C(3)	1,500 (6)	O(1)—S(7)	3,188 (3)
C(3)—N(4)	1,497 (5)	O(1)—S(10)	3,772 (3)
N(4)—C(5)	1,484 (5)	O(1)—N(13)	2,711 (4)
C(5)—C(6)	1,507 (6)	O(1)—OH ₂	3,068 (5)
C(6)—S(7)	1,812 (4)	N(4)—S(7)	3,051 (3)
S(7)—C(8)	1,808 (4)	N(4)—S(10)	3,652 (3)
C(8)—C(9)	1,520 (6)	N(4)—N(13)	4,087 (4)
C(9)—S(10)	1,801 (5)	N(4)—OH ₂	2,940 (5)
S(10)—C(11)	1,819 (4)	S(7)—S(10)	3,324 (2)
C(11)—C(12)	1,518 (6)	S(7)—N(13)	3,445 (4)
C(12)—N(13)	1,475 (4)	S(7)—OH ₂	4,534 (3)
N(13)—C(14)	1,481 (5)	S(10)—N(13)	3,034 (3)
C(14)—C(15)	1,510 (5)	S(10)—OH ₂	3,176 (3)
C(15)—O(1)	1,437 (5)	N(13)—OH ₂	2,876 (4)

Tableau 3. Angles de valence (°)

O(1)—Ni—N(4)	82,0 (1)	O(1)—C(2)—C(3)	106,0 (3)
O(1)—Ni—S(7)	89,2 (1)	C(2)—C(3)—N(4)	111,3 (3)
O(1)—Ni—S(10)	166,9 (1)	C(3)—N(4)—C(5)	112,8 (3)
O(1)—Ni—N(13)	82,2 (1)	N(4)—C(5)—C(6)	111,4 (3)
O(1)—Ni—OH ₂	95,0 (1)	C(5)—C(6)—S(7)	115,4 (2)
N(4)—Ni—S(7)	84,2 (1)	C(6)—S(7)—C(8)	103,7 (3)
N(4)—Ni—S(10)	110,0 (1)	S(7)—C(8)—C(9)	115,6 (2)
N(4)—Ni—N(13)	163,8 (1)	C(8)—C(9)—S(10)	115,5 (2)
N(4)—Ni—OH ₂	89,8 (1)	C(9)—S(10)—C(11)	103,9 (3)
S(7)—Ni—S(10)	86,9 (1)	S(10)—C(11)—C(12)	114,6 (2)
S(7)—Ni—N(13)	99,2 (1)	C(11)—C(12)—N(13)	110,1 (3)
S(7)—Ni—OH ₂	172,1 (1)	C(12)—N(13)—C(14)	114,9 (3)
S(10)—Ni—N(13)	86,1 (1)	N(13)—C(14)—C(15)	108,7 (3)
S(10)—Ni—OH ₂	90,4 (1)	C(14)—C(15)—O(1)	106,3 (3)
N(13)—Ni—OH ₂	87,9 (1)	C(15)—O(1)—C(2)	117,4 (3)
Ni—O(1)—C(2)	107,2 (2)	Ni—N(13)—C(12)	110,4 (2)
Ni—O(1)—C(15)	109,9 (2)	Ni—N(13)—C(14)	108,1 (2)
Ni—N(4)—C(3)	108,6 (2)	O(17)—N(16)—O(18)	122,4 (4)
Ni—N(4)—C(5)	112,2 (2)	O(17)—N(16)—O(19)	117,8 (4)
Ni—S(7)—C(6)	96,2 (1)	O(18)—N(16)—O(19)	119,6 (4)
Ni—S(7)—C(8)	103,3 (1)	O(21)—N(20)—O(22)	124,5 (4)
Ni—S(10)—C(9)	103,8 (1)	O(21)—N(20)—O(23)	116,0 (4)
Ni—S(10)—C(11)	95,9 (1)	O(22)—N(20)—O(23)	119,4 (3)

Tableau 4. Angles dièdres (°)

O(1)—C(2)—C(3)—N(4)	-50,9 (2)
C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	149,9 (2)
C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	-71,3 (2)
N(4)—C(5)—C(6)—S(7)	-43,5 (2)
C(5)—C(6)—S(7)—C(8)	-89,7 (1)
C(6)—S(7)—C(8)—C(9)	72,7 (2)
S(7)—C(8)—C(9)—S(10)	45,3 (2)
C(8)—C(9)—S(10)—C(11)	62,3 (2)
C(9)—S(10)—C(11)—C(12)	-89,4 (2)
S(10)—C(11)—C(12)—N(13)	-45,7 (2)
C(11)—C(12)—N(13)—C(14)	176,3 (2)
C(12)—N(13)—C(14)—C(15)	-163,9 (2)
N(13)—C(14)—C(15)—O(1)	54,9 (2)
C(14)—C(15)—O(1)—C(2)	-165,3 (2)
C(15)—O(1)—C(2)—C(3)	175,6 (2)

Les déplacements sur les paramètres atomiques au cours du dernier cycle d'affinement sont tous inférieurs au trentième de l'écart-type correspondant. Les résidus sur la dernière fonction différence sont tous inférieurs à 0,6 e Å⁻³ sauf près de l'atome de nickel où un pic à 0,74 e Å⁻³ subsiste. Les valeurs finales de coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1. L'estimation des écarts-types sur les différents paramètres indiquée entre parenthèses a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés. Les longueurs des liaisons observées sont indiquées dans le Tableau 2, les valeurs des angles de valence et des angles dièdres dans les Tableaux 3 et 4 respectivement.

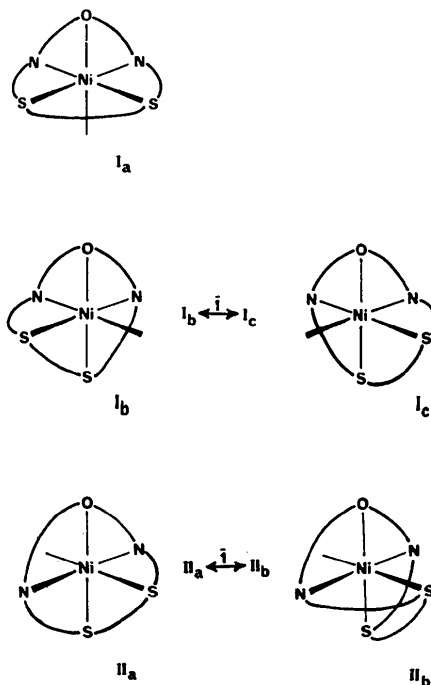


Fig. 1. Configurations possibles du ligand autour d'un centre métallique octaédrique.

Description de la structure et discussion

La structure cristalline du composé est constituée par l'empilement de cations complexes $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et d'anions nitrates. L'empilement dans la maille élémentaire est représenté sur la Fig. 2. Il n'y a aucune interaction entre l'atome de nickel et les anions, la plus courte distance entre l'atome métallique et les atomes des anions étant supérieure à 4 Å.

Cation complexe

Le cation complexe est représenté sur la Fig. 3. L'atome de nickel est *hexacoordiné* et possède un entourage *octaédrique* représenté sur la Fig. 4; il est lié à chacun des cinq hétéroatomes du macrocycle et à l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Les deux atomes d'azote N(4) et N(13) des deux fonctions amines secondaires du macrocycle sont liés à l'atome de nickel en position *trans*, alors que O(1) et OH₂ sont en *cis*, les deux atomes de soufre S(7) et S(10) étant *nécessairement* en *cis*. Cette configuration correspond à la forme II_b décrite précédemment. Les centres d'asymétrie N(4) et N(13) sont respectivement *R* et *S*.

Les équations des meilleurs plans, calculées suivant Schomaker, Waser, Marsh & Bergmann (1959), passant par l'atome de nickel et les hétéroatomes et les écarts des atomes à ces plans sont indiqués dans le Tableau 5.

Les longueurs des liaisons entre l'atome de nickel et les hétéroatomes du ligand macrocyclique concordent parfaitement avec les valeurs théoriques données pour les liaisons simples σ , 2,09 Å pour Ni-N, 2,05 Å pour Ni-O et 2,43 Å pour Ni-S, en considérant le rayon de covalence de 1,39 Å du nickel(II) hexacoordiné et octaédrique, et les rayons de covalence dans l'état sp^3 de l'azote 0,70 Å, de l'oxygène 0,66 Å et du soufre 1,04 Å (Pauling, 1960). Les deux liaisons Ni-N(4) de 2,075 (3) Å et Ni-N(13) de 2,054 (3) Å sont pratiquement identiques, de même que les liaisons Ni-O(1) de 2,069 (2) Å et Ni-OH₂ de 2,090 (3) Å; on note cependant une légère différence entre Ni-S(7) de 2,455 (1) Å et Ni-S(10) de 2,378 (1) Å. Toutes ces valeurs sont en concordance avec les valeurs trouvées dans d'autres complexes hexacoordinés du nickel(II) avec des ligands mono- ou polydentates cycliques ou non cycliques indiquées dans le Tableau 6.

Autour de l'atome de nickel, les angles de valence hétéroatome-métal-hétéroatome *cis* sont nettement

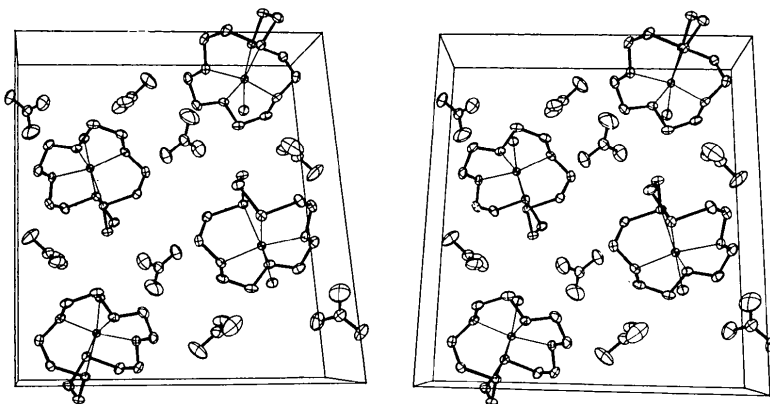


Fig. 2. Empilement des ions dans la maille élémentaire (vue stéréoscopique).

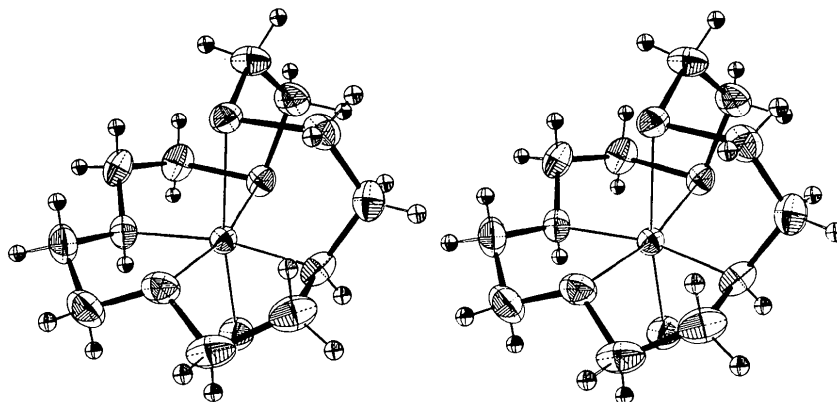


Fig. 3. Cation complexe $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (vue stéréoscopique).

inférieurs à 90° (valeur moyenne $84,3^\circ$) lorsqu'ils correspondent à un cycle chélaté à 5 chaînons. Dans le cas contraire, ils sont supérieurs à 90° , le plus élevé étant l'angle $\text{S}(10)\text{-Ni-N}(4)$ de $110,0 (1)^\circ$. Ceci se rencontre normalement dans tous les complexes avec des ligands polydentates formant des cycles chélatés à 5 chaînons avec le métal (Curtis, Swann & Waters, 1973; Haque, Caughlan & Emerson, 1970; Riley & Seff, 1972; Biagini & Cannas, 1970).

En utilisant la convention IUPAC (1971), la conformation des cycles chélatés à cinq chaînons, représentés sur la Fig. 5, est λ pour $\text{Ni-O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-N}(4)$, λ pour $\text{Ni-N}(4)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-S}(7)$, δ pour $\text{Ni-S}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)\text{-S}(10)$, λ pour $\text{Ni-S}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)\text{-N}(13)$, et δ pour $\text{Ni-N}(13)\text{-C}(14)\text{-C}(15)\text{-O}(1)$; il existe donc dans le cristal les deux conformères $\lambda\lambda\delta\lambda\delta$ et $\delta\delta\lambda\delta\lambda$. Dans

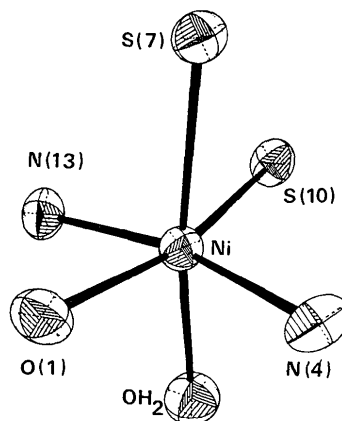


Fig. 4. Entourage de l'atome de nickel.

Tableau 5. *Plans moyens*

Atomes définissant le plan	Equation du plan	Distances au plan (Å)
Ni, O(1), S(7), S(10), OH ₂	$-0,0438x + 0,9510y - 0,3061z - 2,9662 = 0$	Ni 0,0086 (3); O(1) 0,393 (2); S(7) -0,0218 (8); S(10) 0,0455 (8); OH ₂ -0,263 (2)
Ni, O(1), N(4), S(10), N(13)	$0,5095x - 0,1194y - 0,8521z + 2,2204 = 0$	Ni -0,0062 (4); O(1) 0,169 (2); N(4) -0,021 (2); S(10) 0,0188 (9); N(13) -0,074 (2)
Ni, N(4), S(7), N(13), OH ₂	$-0,8515x - 0,3633y - 0,3780z + 2,5134 = 0$	Ni 0,0042 (4); N(4) -0,284' (2); S(7) 0,0103 (8); N(13) -0,276 (3); OH ₂ 0,153 (2)
Ni, O(1), N(4)	$0,4431x - 0,1685y - 0,8805z + 2,4995 = 0$	C(2) -0,704 (3); C(3) -0,071 (3); C(5) 1,158 (3); H(4) -0,617 (9); C(15) -0,476 (3)
Ni, O(1), N(13)	$0,4256x - 0,1089y - 0,8983z + 2,3154 = 0$	C(12) 0,895 (3); H(13) -0,816 (8); C(14) 0,320 (3); C(15) -0,393 (3)
Ni, N(4), S(7)	$-0,8149x - 0,4849y - 0,3175z + 2,8293 = 0$	C(2) -0,779 (3); C(3) -1,416 (3); H(4) 0,368 (9); C(5) 0,737 (4); C(6) 0,260 (4); C(8) 1,606 (3)
Ni, N(13), S(10)	$0,5151x - 0,0844y - 0,8530z + 2,0917 = 0$	C(9) 1,588 (3); C(11) 0,278 (4); C(12) 0,782 (3); C(14) 0,460 (4); H(13) -0,834 (9)
Ni, S(7), S(10)	$-0,0210x + 0,9536y - 0,3002z - 2,9874 = 0$	C(6) -1,760 (4); C(8) 0,108 (3); C(9) -0,460 (3); C(11) 1,809 (4)
N(16), O(17), O(18), O(19)	$-0,098x - 0,6676y - 0,7378z + 5,5584 = 0$	N(16) 0,013; O(17) -0,009 (4); O(18) -0,010 (5); O(19) -0,005 (3)
N(20), O(21), O(22), O(23)	$0,6596x + 0,5632y - 0,4978z - 0,4046 = 0$	N(20) 0,005 (3); O(21) -0,005 (5); O(22) -0,002 (3); O(23) -0,002 (4)

Tableau 6. *Comparaisons d'angles ($^\circ$) et de distances (Å)*

Ni-N	Ni-O et Ni-OH ₂	Ni-S	Composé et référence
2,108 (6); 2,092 (6) 2,089 (6); 2,089 (6) 2,10 (1); 2,13 (1) 2,12 (1); 2,09 (1) 2,124 (6)	2,042 (6); 2,012 (6); 2,007 (6) 2,035 (6); 2,097 (6) 2,093 (5); 2,097 (4) 2,05 (1); 2,05 (1)		[Ni(T) ₂ (H ₂ O)] ₂ Irving, Post & Povey (1973) [Ni(en) ₂](C ₂ O ₄) ²⁺ Curtis, McCormick & Waters (1973) [Ni(Acac)(tetob)] ²⁺ Curtis, Swann & Waters (1973) [Ni(en) ₃] ²⁺ Haque, Caughlan & Emerson (1970)
2,099 (17); 2,167 (14) 2,081 (15); 2,076 (12)		2,472 (5)	[Ni(C ₁₆ H ₂₂ N ₄ S ₂ Cl)]ClO ₄ Riley & Seff (1972)
1,902 (7); 1,926 (7)		2,15; 2,16; 2,22; 2,18 2,212 (5); 2,154 (5) 2,212 (5); 2,156 (3)	[Ni(S ₃ C ₄ H ₈)] Barclay, McPartlin & Stephenson (1969) [Ni{Ni(C ₂ H ₆ NS) ₂ }] ²⁺ Wei & Dahl (1970)

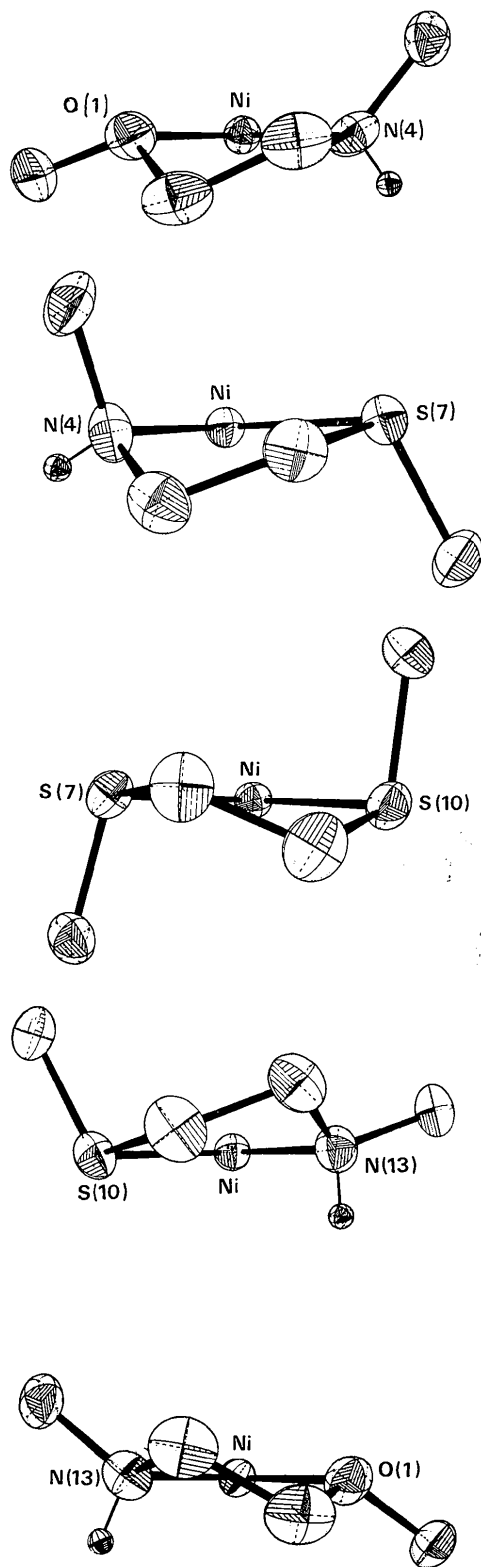


Fig. 5. Cycles chélatés à 5 chaînons. Le plan contenant l'atome de nickel et les deux hétéroatomes est normal au plan de la figure.

trois de ces cycles chélatés, les deux atomes de carbone sont en *cis* par rapport au plan formé par l'atome de nickel et les deux hétéroatomes comme le montrent les distances à ces plans indiquées dans le Tableau 5 et la Fig. 5.

L'examen de tous les angles de valence (Tableau 3) et des angles dièdres (Tableau 4) montre que le macrocycle ne subit pas de contrainte forte pour adopter cette conformation. Notons que les configurations des complexes entre l'argent(I), le palladium(II) avec le même macrocycle sont différentes (Louis, Pélissard & Weiss, 1974).

Anions nitrates

Les équations des meilleurs plans des ions nitrates et les écarts relatifs à ces plans sont indiqués dans le Tableau 5; ces deux plans font un angle de $94,28^\circ$. Les deux ions nitrates sont liés par les atomes O(23) et O(19) à la molécule d'eau liée au nickel par deux liaisons hydrogène de 2,84 et 2,87 Å.

Cohésion cristalline

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène et des contacts de van der Waals entre anions et cations complexes. Les valeurs caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Liaisons hydrogène, de van der Waals, et contacts inférieurs à 3,7 Å

S(10)–C(6)	1/100	3,69 Å
O(17)–C(12)	3/010	3,10
O(17)–C(11)	3/010	3,35
O(17)–C(14)	3/110	3,50
O(17)–C(11)	4/100	3,52
O(17)–N(13)	3/010	3,53
O(18)–OH ₂	1/000	3,13
O(18)–C(8)	4/000	3,33
O(18)–C(3)	1/100	3,34
O(18)–C(2)	1/100	3,44
O(19)–OH ₂	1/000	2,87
O(19)–N(4)	1/000	2,98
O(19)–C(3)	1/000	3,18
O(19)–C(2)	1/000	3,44
O(19)–C(11)	4/100	3,55
O(21)–OH ₂	1/000	3,07
O(21)–C(15)	1/100	3,39
O(21)–N(13)	1/000	3,44
O(22)–S(10)	3/000	3,24
O(22)–C(5)	3/000	3,27
O(22)–C(9)	3/000	3,42
O(22)–C(6)	3/100	3,44
O(22)–C(3)	3/100	3,45
O(22)–C(6)	4/000	3,52
O(22)–N(4)	3/000	3,59
O(23)–H ₂ O	1/000	2,84
O(23)–C(15)	1/000	3,50

Références

BARCLAY, G. A., MCPARTLIN, E. M. & STEPHENSON, N. C. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1262–1273.

- BIAGINI, S. & CANNAS, M. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2398–2408.
- CURTIS, N. F., MCCORMICK, I. R. N. & WATERS, T. N. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1537–1548.
- CURTIS, N. F., SWANN, D. A. & WATERS, T. N. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1408–1413.
- HAQUE, M., CAUGHLAN, C. N. & EMERSON, K. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2421–2424.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IRVING, R. J., POST, M. L. & POVEY, D. C. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 697–701.
- IUPAC (1971). *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Coordination Compounds*, pp. 39–83. London: Butterworths.
- LOUIS, R., PÉLISSARD, D. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst. A* *paraître*.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PÉLISSARD, D. & LOUIS, R. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 4589–4592.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5, ORNL-TM-306*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- RILEY, P. E. & SEFF, K. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 2993–2999.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMANN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
- WEI, C. H. & DAHL, L. F. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1878–1887.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 780

The Crystal and Molecular Structure of Iminodiacetic Acid Hydroiodide, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{HI}$

BY Å. OSKARSSON

Inorganic Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund, P.O.B. 740, S-220 07 Lund 7, Sweden

(Received 19 November 1973; accepted 21 November 1973)

In a study of the geometry of the iminodiacetic acid group in the solid state, the crystal and molecular structure of $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{HI}$ has been determined from X-ray intensities collected with a four-circle diffractometer. The orthorhombic unit cell has $a=9.610$ (2), $b=14.499$ (2) and $c=11.309$ (2) Å. The space group is *Pbca*, with $Z=8$. The structure has been refined to $R=0.050$. Positively charged iminodiacetic acid ions, $[\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4]^+$, are connected by hydrogen bonds of the type $\text{OH} \cdots \text{I}$, $\text{NH} \cdots \text{I}$, and $\text{NH} \cdots \text{O}$ forming layers that are stacked in the *b* direction. The forces between the layers are of van der Waals type.

Introduction

In a systematic study of the geometry of the iminodiacetic acid group in different crystallographic surroundings, the structures of the isotypic iminodiacetic acid hydrochloride and hydrobromide (denoted IDAC and IDAB) have been described previously (Oskarsson, 1973). In these structures positively charged iminodiacetic acid ions, $[\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4]^+$, with symmetry *mm*, are cross-linked by hydrogen bonds $\text{OH} \cdots \text{X}$ and $\text{NH} \cdots \text{X}$. Because of the size of the iodide ion, one would expect differences in packing and hydrogen bonding in a related iodide compound, and these factors might affect the conformation of the organic ion.

This communication reports the crystal structure of iminodiacetic acid hydroiodide, denoted IDAI below.

Crystal data

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{HI}$. F.W. 261.03. Orthorhombic, *Pbca*, $a=9.610$ (2),* $b=14.499$ (2), $c=11.309$ (2) Å, $V=$

1575.8 \AA^3 , $Z=8$, $\mu(\text{Cu } K\alpha)=324.8 \text{ cm}^{-1}$, $D_m=2.2$, $D_x=2.21 \text{ g cm}^{-3}$.

Experimental

Short prismatic colourless crystals of IDAI were obtained by evaporation of a solution of iminodiacetic acid in strong hydroiodic acid. The composition was checked by elemental analyses. The density was determined from the loss of weight in benzene.

Weissenberg photographs showed that IDAI has the diffraction symmetry *mmm*. The systematic absences $0kl: k \neq 2n$; $h0l: l \neq 2n$ and $hk0: h \neq 2n$ are consistent with the space group *Pbca*. The cell dimensions were improved by a least-squares refinement of a powder pattern obtained with $\text{Cu } K\alpha_1$ radiation ($\lambda=1.54051 \text{ \AA}$) in a Guinier–Hägg focusing camera. Aluminum ($a=4.0496 \text{ \AA}$) was used as an internal standard.

A single crystal with dimensions $0.15 \times 0.13 \times 0.13 \text{ mm}$ was used for collecting intensities on a computer controlled four-circle diffractometer of type CAD-4. Experimental conditions and data reduction are described by Oskarsson (1973). Of the 1500 reflexions in the range $5^\circ < \theta < 70^\circ$, 318 with $I \leq 3\sigma_c(I)$ were considered not significantly different from the background

* Numbers in parentheses represent e.s.d.'s in the last significant digits.