

**Structure Cristalline des Complexes Dinitrato Bis(méthylthio-2 méthyl-3 imidazole) des Métaux Divalents Zn et Co,  $M^{II}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2$ .  
Comparaison avec la Structure du Complexe Dinitrato Bis(méthylthio-2 méthyl-3 imidazole) Nickel(II)**

PAR ACHOURA LAÏDOUDI ET NADIA KHEDDAR

*Laboratoire de Chimie des Solides, Département de Chimie, Université d'Alger, 2 rue Didouche Mourad, Alger, Algérie*

ET MARIE-CLAIRE BRIANSO

*Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris, France*

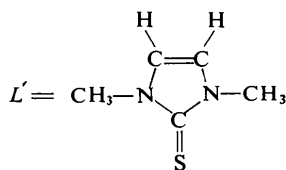
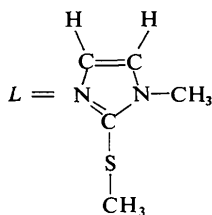
(Reçu le 26 septembre 1977, accepté le 21 octobre 1977)

The structural determinations, carried out with direct methods by use of an automatic program which produces multiple solutions (*MULTAN*), gave an  $R$  value of 0.06 for the  $\text{Zn}^{II}$  and  $\text{Co}^{II}$  complexes. The two compounds are isostructural. They belong to space group  $Pna2_1$  with  $Z = 4$ . A comparison between this structure and that of the  $\text{Ni}^{II}$  complex shows that they have identical quasi-tetrahedral symmetry. In the  $\text{Co}^{II}$  and  $\text{Zn}^{II}$  complexes this symmetry is conferred by asymmetric bidentate bonding of the  $\text{NO}_3$  groups. In the  $\text{Ni}^{II}$  complex, despite the symmetric character of the  $\text{NO}_3$  groups, the same quasi-tetrahedral environment is imposed on the metal atom. A comparison with the complexes  $\text{MX}_2\text{L}_2$  and  $\text{MX}_2\text{L}'_2$  ( $X = \text{halogen}$ ;  $L$  and  $L' = \text{hetero-ring of imidazole isomer}$ ) shows that, as well as the true tetrahedral structure, such as that found for  $\text{CoBr}_2\text{L}'_2$ , there exists a quasi-tetrahedral structure, as found for the three complexes here reported.

### Introduction

L'intérêt que présente l'ion nitrate dans la chimie de coordination réside principalement dans sa faculté d'intervenir sous les diverses formes monodentée, bidentée, tridentée et pontée (Addison, Logan, Wallwork & Garner, 1971; Whitlow, 1974; Cooper, Nyholm, Carreck & McPartlin, 1974). Il était donc intéressant, lors de la complexation des molécules hétérocycliques isomères précédemment étudiées (Kheddar, Protas, Le Bacon, Guglielmetti & Guerchais, 1976), de remplacer les halogénures de  $\text{Co}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$  et  $\text{Ni}^{II}$  par leurs nitrates.

Avec ces nouvelles conditions de synthèse et, en dépit du fort pouvoir complexant de cet ion, aucun composé n'a pu être obtenu avec la diméthyl-1,3 thione-2 imidazoline ( $L'$ ). Par contre, l'addition d'une solution  $0,4 \times 10^{-2} M$  de  $M(\text{NO}_3)_2$  à une solution alcoolique  $0,2 \times 10^{-2} M$  de méthylthio-2 méthyl-3 imidazole ( $L$ )



a conduit à des complexes de type:  $M(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2$ .

Une étude physico-chimique a été entreprise afin de caractériser la nature des liaisons échangées entre le métal et le ligand ( $L$ ) d'une part, le métal et le nitrate d'autre part.

Afin d'étayer les propositions issues de ce travail, et relatives notamment à l'entourage de l'atome métallique, nous avons déterminé les structures cristallines. Nous avons pu également les comparer à celle du complexe de  $\text{Ni}^{II}$  dont la description structurale complète fait l'objet de l'étude précédente (Laïdoudi, Kheddar & Brianso, 1978).

### I. Détermination des structures

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur des monocristaux obtenus par recristallisation dans l'acétone.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés de cristal tournant et Weissenberg. Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique à quatre cercles avec la radiation  $\text{Mo K}\alpha$ .

Les densités ont été mesurées par flottation dans des mélanges de cyclohexane et iodométhane.

(a) *Résultats cristallographiques*

Les complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Zn}^{\text{II}}$  se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires biréfringentes légèrement hygroscopiques. Le complexe de  $\text{Co}^{\text{II}}$  est plus stable à l'air que le complexe de  $\text{Zn}^{\text{II}}$ . La comparaison des clichés de poudre et de Weissenberg a permis de constater que ces deux composés sont isostructuraux. Ils appartiennent à la symétrie orthorhombique et ont quatre unités formulaires par maille.

Contrairement aux complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , le complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  donne des cristaux mal développés et déliquescents donc de moindre qualité pour l'étude radiocristallographique.

Les enregistrements ont dû être effectués sur des cristaux montés dans des tubes de Lindemann scellés et ont permis de mettre en évidence la symétrie triclinique. Des tests statistiques portant sur les facteurs de structures normalisés ont conduit à retenir le groupe centrosymétrique. La maille contient deux unités formulaires. Le Tableau 1 rassemble l'ensemble des données cristallographiques.

(b) *Obtention des structures des complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$  et de  $\text{Zn}^{\text{II}}$* 

Pour chaque cas de structure, on a appliqué les méthodes directes et utilisé le programme de multi-solution automatisé *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).

Sur l'ensemble des réflexions mesurées, un tiers approximativement est tel que la valeur mesurée du facteur de structure est supérieure ou au moins égale à deux fois la mesure du fond continu.

En ce qui concerne les complexes isostructuraux, la résolution a été menée sur l'un des deux composés seulement, en l'occurrence le complexe de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , parce qu'il présentait le plus grand nombre de réflexions mesurées. Les facteurs de structures correspondants, ainsi que les phases obtenues dans le meilleur ensemble

Tableau 1. *Données cristallographiques comparées des complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$* 

Complexe de $\text{Zn}^{\text{II}}$	Complexe de $\text{Co}^{\text{II}}$
$a = 16,259 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a = 16,485 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$b = 9,333 \pm 0,005$	$b = 9,373 \pm 0,005$
$c = 12,019 \pm 0,005$	$c = 12,042 \pm 0,005$
$V = 1854,1 \text{ \AA}^3$	$V = 1860,6 \text{ \AA}^3$
$d_c = 1,59; d_m = 1,57 \text{ g cm}^{-3}$	$d_c = 1,57; d_m = 1,54 \text{ g cm}^{-3}$
$Pna2_1$	$Pna2_1$
Complexe de $\text{Ni}^{\text{II}}$ *	
$a = 12,614 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$\alpha = 114,5 \pm 0,1^\circ$
$b = 9,145 \pm 0,005$	$\beta = 86,7 \pm 0,1$
$c = 8,533 \pm 0,005$	$\gamma = 102,8 \pm 0,1$
$V = 792,5 \text{ \AA}^3$	$d_c = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$
$P\bar{1}$	$d_m = 1,82$

\* Laïdoudi, Kheddar &amp; Brianso (1978).

probable, ont permis, après calcul des sections de densité électronique, d'identifier 13 atomes sur les 25 atomes indépendants. Ces premières localisations comptaient l'atome métallique et un atome de soufre. Une série de Fourier, suivie d'une série de Fourier-différence ont fait apparaître les 12 atomes manquants et ont permis de mieux localiser les atomes précédemment identifiés. L'affinement de ces 25 positions, mené avec l'ensemble des facteurs de structure tels que  $F \geq$  deux fois la valeur mesurée du fond continu a abaissé le facteur  $R$  à 12%. A l'issue de cette étape, les calculs d'affinement ont été effectués séparément pour chacun des deux complexes, sur l'ensemble des atomes et avec les facteurs de structure les plus intenses ( $F \geq 2\sigma$ ).

Avec l'introduction d'un facteur d'agitation thermique atomique isotrope, la valeur du facteur  $R$  a diminué jusqu'à 0,09, puis a pris la valeur 0,06 dans les deux cas lorsqu'on a attribué un facteur individuel d'agitation thermique atomique anisotrope.

Tableau 2. *Caractéristiques de mesures et de détermination* $F$  = facteur de structure;  $\sigma$  = fond continu.

Complexe	Nombre total de réflexions	Nombre de réflexions telles que $F > 2\sigma$	$R$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2L_2$	2187	887	0,063
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2L_2$	2151	699	0,062
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2L_2$	6311	2076	0,070

Tableau 3. *Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) du complexe de cobalt*

	$x$	$y$	$z$
Co	1858 (1)	8729 (1)	1564 (0)
S(2)	3132 (2)	5771 (4)	1173 (3)
S(1)	3300 (2)	1474 (3)	2049 (3)
N(11)	5990 (4)	4124 (10)	2222 (7)
O(11)	5665 (6)	3083 (10)	2593 (10)
O(12)	6366 (4)	4960 (8)	2792 (6)
O(13)	5901 (4)	4399 (8)	1215 (6)
N(22)	5837 (5)	8286 (9)	970 (7)
O(22)	5802 (5)	7915 (9)	1961 (7)
O(23)	6284 (4)	7464 (8)	385 (6)
O(21)	5448 (6)	9183 (9)	532 (9)
N(1)	2618 (4)	7728 (8)	2657 (5)
N(2)	3562 (4)	6367 (8)	3343 (6)
C(1)	3129 (4)	6657 (10)	2405 (7)
C(2)	2751 (5)	8094 (12)	3753 (8)
C(3)	3355 (5)	7304 (11)	4145 (8)
C(4)	4193 (5)	5185 (12)	3402 (10)
N(4)	3733 (4)	878 (9)	-119 (6)
C(7)	6500 (5)	10028 (13)	4031 (8)
C(8)	7168 (5)	852 (12)	4434 (7)
C(10)	4195 (6)	621 (14)	2628 (9)
C(9)	4363 (6)	1921 (12)	-188 (10)
C(5)	4082 (8)	6376 (13)	566 (10)
N(3)	2692 (4)	9582 (8)	531 (6)
C(6)	3237 (5)	564 (11)	767 (9)

Les atomes d'hydrogène n'ont été intégrés dans aucun calcul. Les caractéristiques de mesure et de détermination sont consignées dans le Tableau 2.

Les Tableaux 3 et 4 regroupent les paramètres atomiques pour chacun des deux complexes.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33133: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 4. Paramètres atomiques du complexe de zinc

	x	y	z
Zn	1991 (1)	8603 (2)	1564 (0)
S(2)	3229 (2)	5735 (4)	1401 (5)
S(1)	3303 (2)	1423 (5)	1892 (4)
N(11)	6041 (6)	4301 (13)	2442 (12)
O(11)	5673 (7)	3221 (13)	2577 (14)
O(12)	6314 (7)	4940 (13)	3221 (11)
O(13)	6197 (6)	4744 (12)	1496 (10)
N(22)	5928 (7)	8412 (15)	866 (11)
O(22)	5951 (9)	8079 (14)	1839 (9)
O(23)	6397 (7)	7717 (13)	241 (12)
O(21)	5508 (9)	9322 (14)	499 (12)
N(1)	2646 (6)	7784 (11)	2783 (9)
N(2)	3579 (7)	6398 (13)	3568 (10)
C(1)	3181 (7)	6704 (15)	2641 (12)
C(2)	2748 (9)	8179 (19)	3915 (16)
C(3)	3349 (7)	7423 (17)	4395 (14)
C(4)	4196 (7)	5247 (17)	3723 (13)
N(4)	3739 (6)	732 (13)	-277 (10)
C(7)	6459 (10)	10246 (18)	3948 (15)
C(8)	7079 (10)	1159 (15)	4340 (12)
C(10)	4197 (7)	624 (18)	2548 (13)
C(9)	4299 (8)	1865 (19)	-331 (15)
C(5)	4173 (8)	6319 (22)	885 (16)
N(3)	2778 (6)	9353 (12)	434 (10)
C(6)	3282 (7)	423 (15)	642 (13)

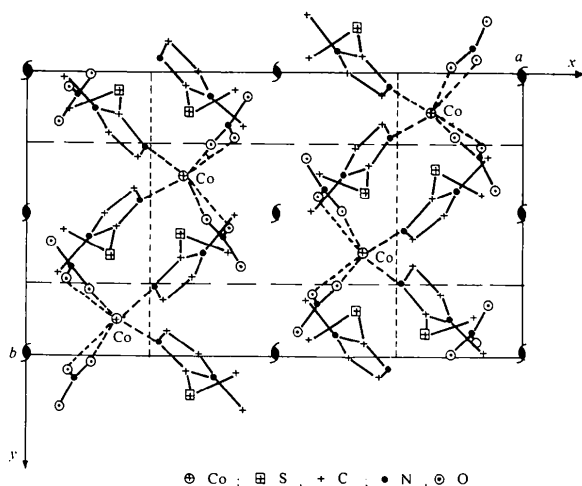


Fig. 1. Structure du dinitrato bis(méthylthio-2 méthyl-3 imidazole) cobalt(II).

## II. Etude structurale comparée

### (a) Complexes de $\text{Co}^{II}$ et $\text{Zn}^{II}$

La Fig. 1 représente la structure dans le plan (001). L'atome métallique est hexacoordiné. Chacune des deux molécules de méthylthio-2 méthyl-3 imidazole échange avec le métal une liaison par l'intermédiaire de l'atome d'azote donneur. Chacun des deux groupements nitrate échange deux liaisons avec le métal dans un engagement bidentate.

Les Tableaux 5 et 6, donnant l'ensemble des distances atomiques et des angles valentiels pour le complexe de  $\text{Co}^{II}$  et le complexe de  $\text{Zn}^{II}$ , appellent les remarques suivantes.

**Groupement nitrate.** Les nitrates échangent deux liaisons avec le métal. Les distances N—O calculées sont équivalentes aux distances théoriques (1,24 Å). On note que les plus longues distances correspondent au cas où l'atome d'oxygène est lié au métal. C'est également dans ce cas que les angles valentiels s'écartent sensiblement (112,8 et 126,6°) de l'angle régulier de la symétrie  $D_{3h}$ . Les déformations restent cependant faibles, l'écart à la planéité étant de 0,5°.

D'après Addison *et al.* (1971), les différences entre les longueurs des liaisons M—O permettent de confirmer, non seulement le nombre de liaisons échangées (une différence comprise entre 0,8 et 1,1 Å excluerait l'engagement bidentate), mais aussi de préciser la symétrie du groupement. Ainsi, des différences comprises entre 0,2 et 0,8 Å entraînent la symétrie  $C_s$ . C'est le cas ici, où celles-ci comptent, entre autres, la valeur 0,33 Å pour le complexe de  $\text{Co}^{II}$  et 0,63 Å pour le complexe de  $\text{Zn}^{II}$ .

En conséquence, de par l'échange de liaisons avec l'atome métallique, les groupements nitrate sont bidentate asymétriques. Pour une même molécule, les plans des deux nitrates ne sont pas parallèles entre eux.

**Hétérocycle.** En ce qui concerne les cycles imidazole, les distances et angles sont comparables aux valeurs attendues. De petites différences apparaissent entre les deux hétérocycles, au niveau de l'atome d'azote donneur. Dans un hétérocycle, la liaison qu'il échange avec le carbone du méthyle est plus longue (1,49 Å dans le complexe de  $\text{Zn}^{II}$  et 1,59 Å dans le complexe de  $\text{Co}^{II}$ ) que celle qui est échangée par l'atome d'azote non substitué. Ce n'est pas le cas pour l'autre hétérocycle. Par ailleurs, les distances C—S sont comparables aux distances théoriques. On note qu'elles sont plus longues lorsqu'elles sont échangées avec l'atome de carbone du groupement méthyle (1,82 et 1,83 Å). Le calcul des angles dièdres et de la planéité des cycles a montré que les groupements méthyl-3 sont dans les plans des hétérocycles. Ce n'est pas le cas des groupements méthyl-2. Les angles calculés entre les plans des cycles et les plans contenant les groupements méthylthio et l'atome de carbone du cycle sont proches de 109°. En

outré, pour une même molécule, les plans des deux hétérocycles ne sont pas parallèle entre eux.

*Environnement du métal.* L'atome métallique est dans un environnement très déformé, comme le montrent les calculs angulaires des Tableaux 5 et 6. Pour en décrire la stéréochimie résultante, on ne peut se référer à aucune symétrie régulière. Le métal, bien qu'hexacoordiné, ne présente pas la symétrie octaédri-

que. En effet, si certains angles peuvent permettre de penser à une géométrie octaédrique (91,2; 91,6; 87,4°;...), d'autres présentent un écart voisin de 30°. Ce sont précisément les atomes d'oxygène engagés dans des liaisons avec le métal central et provenant du même groupement nitrate qui donnent ces angles très déformés. Ceux-ci sont par ailleurs identiques, pour chaque couple d'oxygène engagé (55,7 et 56,2° dans le

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles (°) du site du cobalt

Site du cobalt			
Co-N(1)	2,04	Co-O(23)	2,04
Co-N(3)	2,02	Co-O(13)	2,40
Co-O(12)	2,09	Co-O(22)	2,37
Angles à considérer dans la recherche d'une structure tétraédrique vraie			
N(3)-Co-O(23)	96,0	N(1)-Co-N(3)	99,3
N(3)-Co-O(12)	117,9	N(1)-Co-O(23)	118,8
O(12)-Co-O(23)	129,5	N(1)-Co-O(12)	93,0
O(12)-Co-O(22)	87,4	O(22)-Co-N(3)	151,7
O(13)-Co-O(23)	88,5	O(13)-Co-O(12)	55,7
O(13)-Co-N(3)	91,6	O(23)-Co-O(22)	56,2
N(1)-Co-O(13)	148,4	N(1)-Co-O(22)	91,2
O(13)-Co-O(22)	91,6		
Groupements nitrate			
<i>(a)</i>			
O(11)-N(11)	1,20	O(11)-N(11)-O(12)	122,9
O(12)-N(11)	1,21	O(11)-N(11)-O(13)	118,5
O(13)-N(11)	1,25	O(12)-N(11)-O(13)	118,5
<i>(b)</i>			
O(22)-N(22)	1,24	O(22)-N(22)-O(21)	127,0
O(21)-N(22)	1,18	O(21)-N(22)-O(23)	119,7
O(23)-N(22)	1,28	O(23)-N(22)-O(22)	112,8
Hétérocycles			
<i>(a)</i>			
C(2)-N(1)	1,38	N(1)-C(2)-C(3)	108,7
C(2)-C(3)	1,33	C(2)-C(3)-N(2)	107,3
C(3)-N(2)	1,35	C(3)-N(2)-C(4)	127,8
N(2)-C(4)	1,52	C(3)-N(2)-C(1)	109,3
N(2)-C(1)	1,36	N(2)-C(1)-S(2)	128,6
N(1)-C(1)	1,34	N(2)-C(1)-N(1)	106,8
C(1)-S(2)	1,70	C(1)-N(1)-C(2)	107,5
S(2)-C(5)	1,82	C(1)-S(2)-C(5)	101,6
		C(1)-N(2)-C(4)	122,8
		S(2)-C(1)-N(1)	124,3
<i>(b)</i>			
N(4)-C(9)	1,43	C(9)-N(4)-C(6)	128,6
N(4)-C(6)	1,38	C(9)-N(4)-C(7)	125,6
N(4)-C(7)	1,38	C(7)-N(4)-C(6)	106,1
C(7)-C(8)	1,43	C(10)-S(1)-C(6)	100,0
C(8)-N(3)	1,40	S(1)-C(6)-N(3)	124,5
N(3)-C(6)	1,32	S(1)-C(6)-N(4)	122,6
C(6)-S(1)	1,77	N(4)-C(6)-N(3)	106,4
S(1)-C(10)	1,82	C(6)-N(3)-C(8)	104,5
		N(3)-C(8)-C(7)	106,8
		C(8)-C(7)-N(4)	107,1

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles (°) du site du zinc

Site du zinc			
Zn-N(1)	1,98	Zn-O(13)	2,03
Zn-N(3)	2,01	Zn-O(23)	2,24
		Zn-O(22)	2,35
		Zn-O(12)	2,66
Angles à considérer dans la recherche d'une structure tétraédrique vraie			
N(3)-Zn-O(23)	89,8	N(1)-Zn-N(3)	106,6
N(3)-Zn-O(13)	97,3	N(1)-Zn-O(23)	123,7
O(12)-Zn-O(23)	128,9	N(1)-Zn-O(13)	132,7
O(12)-Zn-O(22)	85,9	O(22)-Zn-N(3)	143,3
O(13)-Zn-O(23)	96,1	O(13)-Zn-O(12)	50,8
O(12)-Zn-N(3)	127,0	O(23)-Zn-O(22)	53,9
N(1)-Zn-O(12)	82,7	N(1)-Zn-O(22)	92,2
O(13)-Zn-O(22)	92,3		
Groupements nitrate			
<i>(a)</i>			
O(11)-N(11)	1,19	O(11)-N(11)-O(12)	120,5
O(12)-N(11)	1,20	O(13)-N(11)-O(12)	118,1
O(13)-N(11)	1,24	O(13)-N(11)-O(11)	121,2
<i>(b)</i>			
O(23)-N(22)	1,21	O(22)-N(22)-O(23)	115,2
O(22)-N(22)	1,26	O(22)-N(22)-O(21)	124,2
O(21)-N(22)	1,18	O(23)-N(22)-O(21)	126,6
Hétérocycles			
<i>(a)</i>			
N(1)-C(1)	1,35	N(1)-C(1)-N(2)	112,1
C(1)-S(2)	1,75	N(1)-C(1)-S(2)	121,7
S(2)-C(5)	1,76	N(2)-C(1)-S(2)	125,8
C(1)-N(2)	1,32	C(1)-S(2)-C(5)	100,4
N(2)-C(3)	1,43	C(1)-N(2)-C(4)	126,6
C(3)-C(2)	1,34	C(4)-N(2)-C(3)	125,2
C(2)-N(1)	1,42	C(1)-N(2)-C(3)	108,1
N(2)-C(4)	1,49	N(2)-C(3)-C(2)	104,4
		C(3)-C(2)-N(1)	111,2
		C(2)-N(1)-C(1)	103,8
<i>(b)</i>			
N(4)-C(6)	1,37	N(3)-C(6)-N(4)	110,7
C(6)-S(1)	1,78	N(3)-C(6)-S(1)	124,9
S(1)-C(10)	1,83	N(4)-C(6)-S(1)	124,2
C(6)-N(3)	1,33	C(10)-S(1)-C(6)	99,4
N(3)-C(8)	1,42	C(6)-N(4)-C(9)	124,0
C(8)-C(7)	1,42	C(9)-N(4)-C(7)	129,6
C(7)-N(4)	1,35	C(6)-N(4)-C(7)	106,4
N(4)-C(9)	1,41	N(4)-C(7)-C(8)	110,6
		C(7)-C(8)-N(3)	103,0
		C(8)-N(3)-C(6)	109,1

Tableau 7. Complexe du  $\text{Co}^{II}$ : angles ( $^\circ$ )  $M\text{—O—N}$ 

Environnement quasi-tétraédrique			
N(1)—Co—N(3)	99,3	N(3)—Co—O(22—23)	126,2
O(12—13)—Co—O(22—23)	99,4	N(3)—Co—O(12—13)	106,1
N(1)—Co—O(22—23)	105,4	N(1)—Co—O(12—13)	122,8
Angles Co—O(lié)—N			
Co—O(23)—N(22)	102,4	Co—O(12)—N(11)	100,3
Co—O(22)—N(22)	87,4	Co—O(13)—N(11)	84,5
Co—O(12—13)—N(11)	163,8		
Co—O(22—23)—N(22)	165,1		
Angles Co—N—O(non lié)			
Co—N(11)—O(11)	172,5		
Co—N(22)—O(21)	168,5		

complexe de  $\text{Co}^{II}$ , 50,8 et 53,9° dans le complexe de  $\text{Zn}^{II}$ ). La symétrie pseudo-octaédrique est donc à exclure.

Dans la liste des distances calculées, on note deux liaisons qui s'écartent sensiblement des distances théoriques: 2,37 et 2,40 Å sont les liaisons Co—O les plus longues; 2,35 et 2,66 Å correspondent aux liaisons Zn—O pour lesquelles cette remarque est également valable. Ceci nous conduit à préciser les limites de l'hypothèse d'une structure tétraédrique vraie où les groupements nitrate interviendraient sous forme monodentate.

Les calculs angulaires autour de l'atome central (Tableaux 5 et 6) montrent que si certains angles sont proches de 109°, il en est qui s'en écartent grossièrement (129,5 et 132,7°). De même, les angles dièdres, qui dans une symétrie tétraédrique régulière sont orthogonaux, sont ici nettement différents de 90°. En fait, outre les calculs angulaires, les calculs de distances ne nous permettent pas d'exclure les liaisons les plus longues, qui sont comprises dans la marge (0,2–0,8 Å) retenue pour un engagement bidentate par Addison *et al.* (1971). La symétrie tétraédrique vraie est donc également à exclure.

Le calcul des angles  $M\text{—O—N}$  (O étant l'oxygène lié au métal  $M$ ) montre que ceux-ci ne sont pas tous compris entre 109,5° et 120° comme le précisent les auteurs précédemment cités. A cet égard, ces deux complexes rejoignent le composé  $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2(\text{NO}_3)_2$  étudié par Cotton & Soderberg (1963). Les Tableaux 7 et 8, traduisant ces calculs, comprennent un seul angle se situant entre ces deux valeurs (Zn—O—N). La comparaison avec  $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2(\text{NO}_3)_2$ , peut être étendue aux angles  $M\text{—N—O}$  (O étant l'oxygène non lié au métal), ceux-ci étant proches de 180°.

En conséquence, la symétrie résultante est quasi-tétraédrique et ferait intervenir une liaison  $\pi$ : l'atome métallique subirait un phénomène d'interaction de la liaison  $\pi$  du groupement nitrate. Pour tenir compte de ce phénomène, des calculs angulaires ont été effectués

en prenant, pour chaque groupement nitrate, la position intermédiaire entre les deux atomes d'oxygène liés [notée O(12—13) et O(22—23)]. Les six angles correspondant, rapportés dans les Tableaux 7 et 8, permettent de se référer à une symétrie tétraédrique. Celle-ci est peu déformée: les angles dièdres des plans, idéalement orthogonaux, sont égaux à 88,2; 95,2 et 93,2°. Par ailleurs, les angles  $M\text{—O—N}$  ainsi calculés, proches de 180°, étayent l'hypothèse de l'intervention de la liaison  $\pi$  (Addison *et al.*, 1971). Bien que l'on se réfère à ces auteurs, il faut préciser qu'il ne s'agit pas du même type de liaison ici. Ce n'est pas une liaison  $p_\pi\text{—}d_\pi$  par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, mais une interaction globale entre le groupement nitrate et le métal.

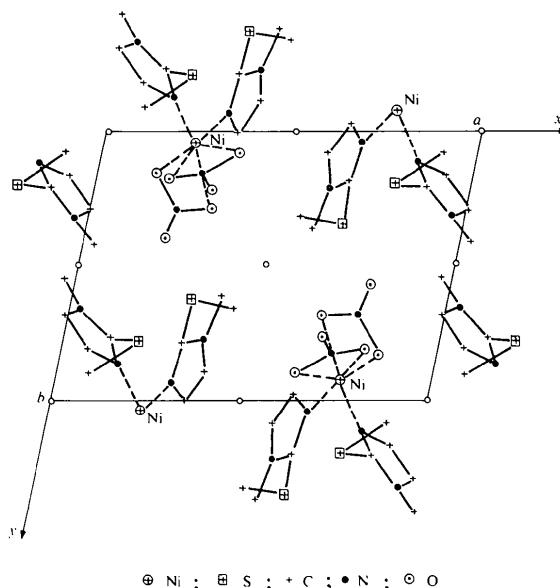


Fig. 2. Structure du dinitrato bis(méthylthio-2-méthyl-3-imidazole)nickel(II).

Tableau 8. Complexe du  $\text{Zn}^{II}$ : angles ( $^\circ$ )  $M\text{—O—N}$ 

Environnement quasi-tétraédrique			
N(1)—Zn—N(3)	106,6	N(3)—Zn—O(22—23)	117,3
O(12—13)—Zn—O(22—23)	103,2	N(3)—Zn—O(12—13)	115,9
N(1)—Zn—O(22—23)	94,7	N(1)—Zn—O(12—13)	104,2
Angles Zn—O(lié)—N			
Zn—O(23)—N(22)	97,5	Zn—O(12)—N(11)	80,1
Zn—O(22)—N(22)	93,3	Zn—O(13)—N(11)	110,7
Zn—O(22—23)—N(22)	176,6		
Zn—O(12—13)—N(11)	161,8		
Angles Zn—N—O(non lié)			
Zn—N(11)—O(21)	174,8		
Zn—N(22)—O(11)	163,4		

(b) *Comparaison des trois structures*

La Fig. 2 représente la structure du complexe de Ni<sup>II</sup> dans le plan (001). Il se distingue des précédents en certains points et notamment les suivants.

(i) *Les caractéristiques cristallographiques.* Le système est moins symétrique, et le groupe spatial est centrosymétrique.

(ii) *La symétrie des groupements nitrate.* Les nitrates échangent deux liaisons avec le métal central, mais ici les longueurs Ni–O sont comparables pour chaque groupement. Les différences constatées étant inférieures à 0,2 Å, il s'ensuit la symétrie C<sub>2v</sub>. Les groupements nitrate sont donc ici symétriquement bidentate (Tableau 9).

(iii) *La position des groupements méthylthio.* Ceux-ci ne sont pas dans le plan du cycle. Cependant, le plan contenant le méthyle, le soufre et le carbone substitué forme, avec le plan du cycle, un angle différent suivant le cas de structure (Tableau 10).

(iv) *La position relative des ligands.* Dans le complexe de Ni<sup>II</sup> les plans des deux hétérocycles d'une part, les plans des deux nitrates d'autre part, forment des angles proches de l'angle du tétraèdre. La même symétrie approximative C<sub>2v</sub> fait correspondre ces plans

deux à deux. Ce n'est pas le cas pour les complexes de Zn<sup>II</sup> et Co<sup>II</sup> où seuls les nitrates se correspondent par cette même symétrie (Tableau 11).

Cependant, ces trois structures ont des caractéristiques communes, notamment le fait que le métal central bien qu'hexacoordiné, se trouve dans un environnement quasi-tétraédrique. En ce qui concerne les ligands organiques, on note que pour une même molécule, un hétérocycle sur deux présente des différences au niveau de l'atome d'azote donneur (les longueurs des liaisons). Les angles et les distances dans le ligand libre ne sont pas connus, on ne peut donc pas déduire l'effet de la complexation.

Cependant, dans ces trois composés, les distances interatomiques et les angles valentiels étant comparables, il semble que celui-ci n'est pas significatif. Il agit faiblement au niveau de la position du groupement méthylthio par rapport au plan du cycle. On peut alors prévoir, pour le méthylthio-2 méthyl-3 imidazole, les distances et les angles valentiels, ainsi que l'angle dièdre approximatif des plans formés par le cycle et par le groupement méthylthio-2: il est proche de l'angle du tétraèdre. Par contre, le groupement méthyl-3 est dans le plan du cycle.

**Conclusion**

Dans cette série de métaux divalents, il apparaît la même symétrie quasi-tétraédrique autour de l'atome central. Cet aspect est mis en évidence par les résultats cristallographiques. En effet, les études spectroscopiques avaient conclu à une différence de symétrie entre le complexe de Ni<sup>II</sup> (pseudo-octaédrique) d'une part et les complexes de Co<sup>II</sup> et Zn<sup>II</sup> (tétraédrique vraie).

La résolution des structures, en rétablissant le mode de coordination et la stéréochimie résultante, montre que la différence ne se situe pas au niveau de la symétrie ménagée autour du métal mais au niveau de la symétrie des groupements nitrate. En conséquence elle reste mineure. En effet, dans les trois cas, ce groupement échange deux liaisons dans un engagement bidentate. De part cet échange, le nitrate n'est plus en symétrie D<sub>3h</sub>. Cependant, dans le complexe de Ni<sup>II</sup>, il a la symétrie C<sub>2v</sub> et dans les deux autres complexes, il n'a plus que la symétrie C<sub>s</sub>.

Comme les complexes des mêmes métaux divalents du type MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub> et MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>' qui pour les mêmes halogénures et les mêmes ligands hétérocycliques présentent la même symétrie, les complexes M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> sont tous quasi-tétraédriques. Cependant, à la différence des précédents, ils ne sont pas tous isostructuraux: le complexe de Ni<sup>II</sup> n'est pas isotype des complexes de Co<sup>II</sup> et Zn<sup>II</sup>.

Tableau 9. *Symétrie des groupements nitrates*

Complexe	Distances M–O (Å)		Symétrie et description
	Ni–O(11) 2,05	Ni–O(22) 2,12	
Ni <sup>II</sup>	Ni–O(13) 2,16	Ni–O(23) 2,08	Bidentate symétrique C <sub>2v</sub>
	Co–O(12) 2,08	Co–O(23) 2,04	
Co <sup>III</sup>	Co–O(13) 2,40	Co–O(22) 2,37	Bidentate asymétrique C <sub>s</sub>
	Zn–O(13) 2,03	Zn–O(23) 2,34	
Zn <sup>II</sup>	Zn–O(12) 2,66	Zn–O(22) 2,35	

Tableau 10. *Position des groupements méthylthio*

Complexe	Angles dièdres (°)	
	Hétérocycle I	Hétérocycle II
Ni <sup>II</sup>	90	94
Zn <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup>	101	109

Tableau 11. *Position relative des ligands*

Complexe	Angles dièdres (°)	
	Plans des nitrates	Plans des hétérocycles
Ni <sup>II</sup>	105	104
Co <sup>II</sup>	106	140
Zn <sup>II</sup>	104	143

**Références**

- ADDISON, C. C., LOGAN, N., WALLWORK, S. C. & GARNER, C. D. (1971). *Q. Rev. Chem. Soc.* **25**, 289–322.

- COOPER, M. K., NYHOLM, R. S., CARRECK, P. W. & MCPARTLIN, M. (1974). *Chem. Commun.* pp. 343–344.
- COTTON, F. A. & SODERBERG, R. H. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2402–2406.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- KHEDDAR, N., PROTAS, J., LE BACON, M., GUGLIEMETTI, R. & GUERCHAIS, J. E. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 803–811.
- LAÏDOUDI, A., KHEDDAR, N. & BRIANSO, M. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 778–781.
- WHITLOW, S. H. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 198–202.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 788–792

## Structure Cristalline du Complexe du Potassium avec le Tétracyano-7,7,8,8 Quinodiméthane

PAR PIERRE RICHARD, JEAN-CLAUDE ZANGHI ET JEAN-FRANCOIS GUÉDON

*Département de Physique, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succursale 'A', Montréal, PQ H3C 3P8, Canada*

ET NALINI HOTA

*Département de Chimie, Collège Militaire Saint-Jean, PQ, Canada*

(Reçu le 12 septembre 1977, accepté le 6 octobre 1977)

The structure of K–TCNQ was solved by the symbolic addition method with data collected on a single-crystal diffractometer (Cu  $K\alpha$  radiation). The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , and there are four (two crystallographically independent) molecules of TCNQ in a unit cell of dimensions  $a = 3.543$  (1),  $b = 17.784$  (5),  $c = 17.868$  (3) Å and  $\beta = 94.96$  (2)°. All the crystals that have been studied were twinned and had the  $ab$  plane in common. The refinement was carried out by least-squares calculations with isotropic temperature factors included for all atoms except H. A correction was made for absorption but not for extinction. The final  $R_w$  value on  $F$  is 0.079 for 314 independent reflections with  $I > 1\sigma$  (2590 measured reflections). The TCNQ radical ions form rows along the  $a$  axis with an interplanar spacing of 3.43 Å for the first TCNQ molecule which is oriented in the  $c$  direction, and an interplanar spacing of 3.44 Å for the second TCNQ molecule which is oriented in the  $b$  direction. The center of the first molecule lies on a center of symmetry at 0.5, 0.25, 0.25 (and 0.5, 0.75, 0.75) and the center of the second molecule also lies on a center of symmetry at 0.5, 0.75, 0.25 (and 0.5, 0.25, 0.75). The K is octahedrally surrounded by eight TCNQ nitrogen atoms at distances of 2.87<sub>3</sub>, 2.97<sub>3</sub>, 2.86<sub>6</sub>, 2.97<sub>6</sub>, 2.91<sub>9</sub>, 2.95<sub>2</sub>, 2.87<sub>7</sub>, and 2.97<sub>6</sub> Å.

### Introduction

Depuis quelques années, les sels composés de métaux alcalins avec le TCNQ (tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane) ont retenu l'attention de chercheurs qui d'une part ont fait des mesures, en particulier de susceptibilité paramagnétique, et d'autre part ont tenté d'expliquer le comportement particulier de ces structures cristallines quasi unidimensionnelles qui ont des transitions de phases entre 200 et 400 K, accompagnées d'un changement brusque dans la courbe de susceptibilité paramagnétique (Vegter & Kommandeur, 1975). Dans une publication récente Hibma & Kommandeur (1975) font mention qu'Anderson & Fritchie (1963) ont rapporté que les cristaux de K–TCNQ sont monocliniques, groupe spatial  $P2_1/n$ , avec des paramètres  $a = 7,10$ ,  $b = 17,80$ ,  $c = 17,88$  Å et  $\beta = 94,9^\circ$ . De plus, ils précisent que la structure exacte n'est pas connue, mais que la structure approximative

est très semblable à celle du Rb–TCNQ sauf que la maille est double. Ils concluent, entre autre, que leurs résultats expérimentaux confirment la structure proposée par Anderson & Fritchie (1963), en particulier qu'il y a deux rangées de TCNQ différentes et parallèles à l'axe  $a$ , et que les axes des deux types de molécules sont perpendiculaires entre eux. Dans une publication un peu moins récente, Hoekstra, Spoelder & Vos (1972) ont présenté la structure du Rb–TCNQ à  $-160^\circ\text{C}$  et font mention également des résultats présentés par Anderson & Fritchie (1963). Ils rapportent cependant avoir observé la formation de quadruplés autour de l'axe  $a$  due à la géométrie pseudo quadratique du plan  $bc$  donnant lieu à des mâcles.

Ayant obtenu des cristaux du GRSD (Groupe de Recherche sur les Semi-conducteurs et les Diélectriques) qui s'intéresse aux sels du type  $M$ –TCNQ, et en particulier au K–TCNQ, nous avons entrepris la détermination de la structure du K–TCNQ après avoir tenté