

imposed short contacts always occur between donor atoms of approximately coplanar adjacent ligands where the possibility exists for overlap of lone pairs of electrons on each donor atom, and interaction with empty  $d$  orbitals on the metal. The lower values of  $\varphi_A$  and  $\varphi_B$  have been attributed to lengthening of  $M-(A$  donor atom) bonds relative to  $M-(B$  donor atom) bonds as a result of the more highly repulsive bonds exerted on each  $A$  donor atom. The ratio of  $M-A/M-B$  for the tetrakis-tropolonates is 1.01, but it is not clear why the  $M-A$  bonds should increase in length to relieve repulsive forces only to then adjust to give close contacts (and subsequent high repulsive energy). This would be explained, however, by invoking the attractive force resulting from lone-pair interaction which would 'cushion' the high repulsive forces caused by close contact.

#### *Tropolonate ligands and chloroform molecules*

Bond lengths and angles within the tropolonate ligands are given in Table 5 and include values for both positions of ligand 3. The dimensions do not differ significantly from those obtained in previous structural studies on metal tropolonates (Guggenberger & Muetterties, 1972; Davis & Einstein, 1974, 1975). The seven-membered rings are very nearly planar in each ligand, with slight twisting of the C skeleton relative to the plane formed by the metal and O donor atoms, the angle of twist ranging from  $1.05^\circ$  (ligand 3) to  $9.33^\circ$  (ligand 1).

C—Cl bond lengths within the chloroform molecules of crystallization average  $1.71 \text{ \AA}$ , and the Cl—C—Cl angles average  $111^\circ$ .

We would like to thank the National Research Council of Canada for support, and for a postgraduate scholarship (to ARD). We would also like to thank Professor D. L. Kepert (University of Western Australia, Nedlands) for a preprint of a forthcoming review.

#### References

- BLIGHT, D. G. & KEPERT, D. L. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1556–1561.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 DAVIS, A. R. & EINSTEIN, F. W. B. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1880–1884.  
 DAVIS, A. R. & EINSTEIN, F. W. B. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 3030–3036.  
 EINSTEIN, F. W. B. & JONES, R. D. G. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 395–400.  
 GUGGENBERGER, L. J. & MUETTERTIES, E. L. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8046–8055.  
 HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 235–243.  
 KEPERT, D. L. (1978). *Prog. Inorg. Chem.* In the press.  
 MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Q. Rev. Chem. Soc.* **21**, 109–194.  
 PORAI-KOSHITS, M. A. & ASLANOV, L. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 266–277.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 2115–2118

### Structure Cristalline du Bis(malonato)béryllate de Potassium Hémihydraté: $K_2[Be(CO_2CH_2CO_2)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$

PAR GÉRARD DUC, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,  
 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 6 janvier 1978, accepté le 8 février 1978)

Crystals of potassium bis(malonato)beryllate hemihydrate,  $K_2[Be(CO_2CH_2CO_2)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , are monoclinic, space group  $C2/c$ , with  $a = 22.082$  (3),  $b = 9.486$  (2),  $c = 15.183$  (4)  $\text{\AA}$ ,  $\beta = 140.41$  (3) $^\circ$  and  $Z = 8$ . Mo  $K\alpha$  intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final  $R$  of 0.035 for the 1958 actually measured reflexions. The Be atom and two malonato groups make up the complex  $[Be(CO_2CH_2CO_2)_2]^{2-}$  anion in which each ligand contributes, by means of two chelating O atoms, to a tetrahedral coordination of the Be atom with Be—O bond lengths between 1.609 (3) and 1.623 (3)  $\text{\AA}$ . Dihedral angles between the COO and CCC planes in some malonic acid compounds are compared.

### Introduction

L'étude potentiométrique, en solution aqueuse, des complexes du béryllium avec l'acide malonique met en évidence la formation de trois malonates complexes (Duc, Bertin & Thomas-David, 1977) dont l'espèce  $[\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$  déjà identifiée par plusieurs auteurs (De Bruin, Kairitis & Temple, 1962; Athavale, Mahadevan, Mathur & Sathe, 1967; Couturier & Faucherre, 1968; Tedesco & Gonzales Quintana, 1974); elle est prépondérante de pH 3,5 à 7. Seul le composé  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  a pu être isolé sous forme de monocristaux.

### Résultats expérimentaux

Les monocristaux de  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente à l'air de solutions contenant de l'acide malonique 0,2M et du chlorure de béryllium 0,1M, amenées à pH 5 par addition de KOH.

Les clichés obtenus au moyen de chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie monoclinique; l'extinction systématique des ordres  $hkl$  pour  $h + k = 2n + 1$  et  $h0l$  pour  $l = 2n + 1$  détermine l'appartenance soit au groupe  $Cc$ , soit au groupe  $C2/c$ . Au cours de la détermination de la structure le groupe  $C2/c$  s'est imposé.

Les paramètres ont pour valeur:  $a = 22,082$  (3),  $b = 9,486$  (2),  $c = 15,183$  (4) Å,  $\beta = 140,41$  (3)°,  $V = 2026,8$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 303,3$ ,  $D_m = 1,98$ ,  $D_c = 1,969$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ,  $F(000) = 1208$ ,  $\mu = 9,6$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ .

Les intensités de 4462 réflexions indépendantes ont été mesurées en balayage  $\omega - 2\theta$  et pour  $1 < \theta < 35^\circ$ , sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,20 × 0,25 × 0,30 mm) et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Parmi ces réflexions, 1958 émergeant de plus de 30% du fond continu ont été utilisées pour la détermination de la structure.

### Détermination de la structure

La face  $C$  de la maille est centrée, du fait des extinctions systématiques observées. L'examen de la distribution des 4462 intensités  $I_o/L_p$  révèle que les faces  $A$  et  $B$  sont pseudocentrées et que la maille est pseudocentrée  $I$ . En effet la moyenne des intensités pour lesquelles la somme  $k + l$  est paire est 4,5 fois plus élevée que celle des intensités pour lesquelles la somme  $k + l$  est impaire. Il en est de même suivant la parité de la somme  $h + l$ ; la moyenne des intensités pour lesquelles la somme  $h + k + l$  est paire est 3,3 fois plus

élevée que celle des intensités pour lesquelles la somme  $h + k + l$  est impaire.

Les essais de détermination de la structure en considérant le groupe  $Cc$  n'ont pas permis d'en obtenir une image, même partielle. Compte tenu des pseudo-extinctions l'interprétation de la fonction de Patterson suggère, dans le groupe  $C2/c$ , d'attribuer aux deux atomes de potassium du motif asymétrique à l'un une position  $8(f)$  voisine de (0,1; 0; 0,5) et donc pour l'autre une position  $8(f)$  voisine de (0,1; 0,5; 0,5). L'indice de coïncidence  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$  vaut alors 0,92, les atomes étant affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope de 1 Å<sup>2</sup>. Malgré cette valeur importante les synthèses Fourier successives ont néanmoins permis de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène ( $R = 0,45$ ), à savoir les atomes des deux groupements malonato du motif asymétrique en position générale  $8(f)$  et l'atome d'oxygène aqueux en position spéciale  $4(e)$  (axe binaire).

L'affinement en isotropie conduit en huit itérations à un indice égal à 0,09. L'affinement en anisotropie en trois itérations a permis d'obtenir la valeur 0,06. La pondération était du type  $w = (\Delta F)^{-2}$ , calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences  $\Delta F = |F_o - F_c|$  en fonction de la moyenne  $|F_o|$ , calculées pour divers intervalles. La position des cinq atomes d'hydrogène a été déterminée sur la série-différence consécutive. Les coordonnées de ces atomes ont été alors affinées en six itérations tout en poursuivant l'affinement anisotropique pour les autres atomes. Pour les 1958 mesures d'intensité concernées, l'indice  $R$  final a pour valeur 0,035 et l'indice pondéré  $[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o]^2$  vaut 0,040. Les facteurs de diffusion

Tableau 1. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ) et déviations standard des atomes de potassium, oxygène, carbone et béryllium

	Position de Wyckoff	x	y	z
K(1)	8(f)	972,0 (4)	43,0 (5)	5059,2 (6)
K(2)	8(f)	990,5 (4)	4876,6 (6)	5020,7 (6)
O(1)	8(f)	1173 (1)	4221 (2)	3356 (2)
O(2)	8(f)	1053 (1)	2397 (2)	4118 (2)
C(1)	8(f)	1193 (2)	2889 (2)	3535 (2)
C(2)	8(f)	1379 (2)	1900 (2)	2989 (3)
C(3)	8(f)	1877 (1)	2411 (2)	2725 (2)
O(3)	8(f)	1907 (1)	3741 (2)	2611 (2)
O(4)	8(f)	2215 (1)	1520 (2)	2600 (2)
O(5)	8(f)	817 (1)	5988 (2)	1635 (2)
O(6)	8(f)	328 (1)	8043 (2)	567 (2)
C(4)	8(f)	920 (1)	7328 (2)	1629 (2)
C(5)	8(f)	1793 (2)	8054 (2)	2966 (2)
C(6)	8(f)	2647 (2)	7173 (2)	4160 (2)
O(7)	8(f)	2531 (1)	5866 (2)	4226 (2)
O(8)	8(f)	3432 (1)	7744 (2)	5077 (2)
Be	8(f)	1595 (2)	4954 (3)	2959 (3)
O(9)	4(e)	0	8696 (3)	2500

Tableau 2. *Coordonnées relatives ( $\times 10^3$ ) des atomes d'hydrogène et facteur d'agitation thermique isotrope attribué (facteur équivalent de l'atome porteur)*

	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
H(1)	82 (3)	162 (4)	217 (4)	1,9
H(2)	166 (3)	110 (4)	350 (4)	1,9
H(3)	156 (2)	852 (4)	326 (3)	1,2
H(4)	199 (2)	877 (4)	279 (4)	1,2
H(5)	47 (3)	810 (4)	314 (4)	2,3

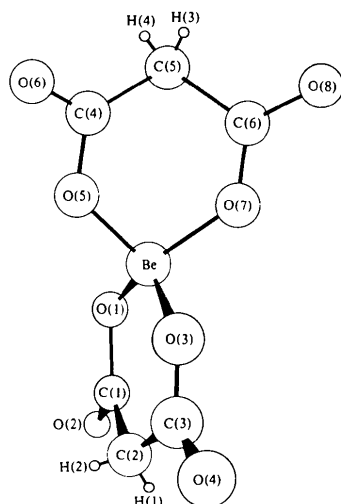


Fig. 1. Anion bis(malonato)béryllate.

atomique ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les paramètres atomiques affinés figurent dans les Tableaux 1 et 2.\*

### Description de la structure

Deux groupements malonato et l'atome de béryllium forment l'anion complexe bis(malonato)béryllate  $[\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]^{2-}$  (Fig. 1), dans lequel chaque groupement malonato agit comme chélatant. L'atome de béryllium est ainsi entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène.

Les principaux angles et distances de liaison rencontrés dans la structure sont donnés dans les Tableaux 3 et 4. Le tétraèdre de coordination du béryllium est presque régulier, les angles de liaison O—Be—O s'écartant peu de l'angle idéal.

\* 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 33442: 22 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 3. *Principales distances de liaison ( $\text{\AA}$ )*

C(1)—O(1)	1,286 (3)	C(4)—O(5)	1,292 (2)
C(1)—O(2)	1,233 (3)	C(4)—O(6)	1,233 (3)
C(1)—C(2)	1,504 (3)	C(4)—C(5)	1,510 (3)
C(2)—C(3)	1,512 (3)	C(5)—C(6)	1,507 (3)
C(3)—O(3)	1,282 (3)	C(6)—O(7)	1,285 (2)
C(3)—O(4)	1,235 (3)	C(6)—O(8)	1,232 (3)
Be—O(1)	1,609 (3)	Be—O(5)	1,623 (3)
Be—O(3)	1,623 (3)	Be—O(7)	1,610 (3)
C(2)—H(1)	0,88 (4)	C(5)—H(3)	0,99 (4)
C(2)—H(2)	0,90 (4)	C(5)—H(4)	0,94 (4)

Tableau 4. *Principaux angles de liaison ( $^\circ$ )*

O(1)—Be—O(3)	109,3 (2)	O(3)—Be—O(5)	109,6 (2)
O(1)—Be—O(5)	111,0 (2)	O(1)—Be—O(7)	111,4 (2)
O(3)—Be—O(7)	107,1 (2)	O(5)—Be—O(7)	108,3 (2)
C(1)—O(1)—Be	124,6 (2)	C(4)—O(5)—Be	125,4 (2)
C(3)—O(3)—Be	125,1 (2)	C(6)—O(7)—Be	125,1 (2)
O(1)—C(1)—O(2)	122,4 (2)	O(5)—C(4)—O(6)	122,3 (2)
O(1)—C(1)—C(2)	118,5 (2)	O(5)—C(4)—C(5)	119,3 (2)
O(2)—C(1)—C(2)	119,1 (2)	O(6)—C(4)—C(5)	118,4 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	120,7 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	118,8 (2)
C(1)—C(2)—H(1)	106 (3)	C(4)—C(5)—H(3)	104 (2)
C(1)—C(2)—H(2)	110 (2)	C(4)—C(5)—H(4)	110 (2)
C(3)—C(2)—H(1)	104 (3)	C(6)—C(5)—H(3)	108 (2)
C(3)—C(2)—H(2)	110 (2)	C(6)—C(5)—H(4)	109 (2)
H(1)—C(2)—H(2)	104 (3)	H(3)—C(5)—H(4)	107 (3)
C(2)—C(3)—O(3)	118,4 (2)	C(5)—C(6)—O(7)	119,3 (2)
C(2)—C(3)—O(4)	118,0 (2)	C(5)—C(6)—O(8)	118,8 (2)
O(3)—C(3)—O(4)	123,6 (2)	O(7)—C(6)—O(8)	121,8 (2)
H(5)—O(9)—H(5')	101 (5)		

Tableau 5. *Distances ( $\text{\AA}$ ) par rapport aux plans moyens définis par les groupements carboxylato*

Plan défini par les atomes O(1), O(2), C(1)	
C(2)	0,024
Plan défini par les atomes O(3), O(4), C(3)	
C(2)	0,037
Plan défini par les atomes O(5), O(6), C(4)	
C(5)	0,002
Plan défini par les atomes O(7), O(8), C(6)	
C(5)	0,071

Les deux groupements malonato distincts cristallographiquement ne sont pas plans. On constate aussi que pour le premier groupement malonato (Tableau 5) l'atome C(2) est dans le plan défini par les atomes O(1), O(2), C(1) et également dans le plan défini par les atomes O(3), O(4), C(3); de même pour le second groupement malonato l'atome C(5) est contenu dans le plan défini par les atomes O(5), O(6), C(4) et également dans le plan défini par les atomes O(7), O(8), C(6). Ainsi les rotations des groupements COO autour des liaisons C—C peuvent être mesurées avec une bonne

Tableau 6. Angles dièdres ( $^{\circ}$ ) entre les plans COO et CCC

1er groupement malonato	
[O(1),O(2),C(1)]/[C(1),C(2),C(3)]	21,8 (3)
[O(3),O(4),C(3)]/[C(1),C(2),C(3)]	17,8 (3)
2ème groupement malonato	
[O(5),O(6),C(4)]/[C(4),C(5),C(6)]	18,4 (2)
[O(7),O(8),C(6)]/[C(4),C(5),C(6)]	23,2 (2)

Tableau 7. Principales distances K...O (Å)

K(1)...O(7 <sup>II</sup> )	2,706 (2)	K(2)...O(8 <sup>IV</sup> )	2,652 (2)
K(1)...O(2)	2,730 (2)	K(2)...O(2)	2,779 (2)
K(1)...O(6 <sup>III</sup> )	2,758 (2)	K(2)...O(5 <sup>V</sup> )	2,810 (2)

Tableau 8. Code de symétrie

(i)	$\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$	(iv)	$\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, 1-z$
(ii)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$	(v)	$\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$
(iii)	$x, 1-y, \frac{1}{2}+z$		

approximation par les angles dièdres entre les plans COO et CCC, chaque liaison C—C étant considérée comme l'intersection d'un plan COO et d'un plan CCC. Les angles dièdres ainsi calculés (angles entre normales aux plans, rapportés dans le premier quadrant) sont donnés dans le Tableau 6.

Concernant l'entourage des atomes de potassium, les plus courtes distances entre atomes de potassium et d'oxygène rencontrées dans la structure sont données dans le Tableau 7.

Les seules liaisons hydrogène existant dans la structure sont dues à la molécule d'eau. Comme l'atome d'oxygène aqueux est situé sur un axe binaire, chaque atome d'hydrogène donne lieu à une liaison hydrogène du même type concernant un atome d'oxygène non coordonné d'un groupement malonato voisin. Rapportées au motif asymétrique les caractéristiques de cette liaison sont les suivantes:  $d[\text{O}(9)-\text{H}(5)] = 0,89$  (4);  $d[\text{O}(8^{\text{IV}})\cdots\text{H}(5)] = 1,93$  (4);  $d[\text{O}(9)\cdots\text{O}(8^{\text{IV}})] = 2,785$  (2) Å; et  $\text{O}(9)-\text{H}(5)\cdots\text{O}(8^{\text{IV}}) = 161$  (4) $^{\circ}$ .

Le code de symétrie est explicité par le Tableau 8.

### Discussion

La coordination de l'atome de béryllium se fait d'une manière très semblable dans les ions bis(malonato)-béryllate et bis(oxalato)béryllate,  $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , décrit récemment (Jaber, Faure & Loiseleur, 1978). Les

Tableau 9. Angles dièdres (COO,CCC) ( $^{\circ}$ ) pour différents composés de l'acide malonique montrant la possibilité de rotation des groupements COO autour des liaisons C—C

Composé	(1) (COO,CCC)	(2) (COO,CCC)
Hydrogénomalonate de potassium <sup>(a)</sup>	5,0	5,0
Malonate de cadmium <sup>(b)</sup>	65,6	70,1
Ion bis(malonato)béryllate <sup>(c)</sup>	21,8	17,8
	23,2	18,4
Acide malonique <sup>(d)</sup>	85,8	14,7

Références: (a) Sime & Speakman (1970). (b) Post & Trotter (1974). (c) Cette étude. (d) Goedkoop & MacGillavry (1957).

tétraèdres de coordination de l'atome de béryllium sont comparables avec des distances de liaison Be—O quasi égales dans chaque structure et de l'une à l'autre; le tétraèdre du malonate est cependant plus régulier. Dans les deux structures la chélation formant l'ion complexe se fait au moyen d'un seul atome d'oxygène par groupement carboxylato du coordinat.

Il est également intéressant de comparer la conformation du groupement malonato dans différents composés car l'angle de rotation de la fonction COO précédemment signalé lors de la description peut afficher des valeurs relativement différentes. Les groupements COO peuvent aussi bien être situés dans le plan des trois atomes de carbone (oxalate de potassium) ou perpendiculaire à ce plan (acide malonique) ou prendre diverses valeurs intermédiaires (Tableau 9).

### Références

- ATHAVALA, V. T., MAHADEVAN, N., MATHUR, P. K. & SATHE, R. M. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**(8), 1947–1951.
- COUTURIER, V. & FAUCHERRE, J. (1968). *Ann. Univ. Assoc. Rég. Etud. Rech. Sci.* **6**, 107–111.
- DE BRUIN, H. J., KAIRITIS, D. & TEMPLE, R. R. (1962). *Aust. J. Chem.* **15**, 457–466.
- DUC, G., BERTIN, F. & THOMAS-DAVID, G. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 645–648.
- GOEDKOOP, J. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 125–127.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JABER, M., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 429–431.
- POST, M. L. & TROTTER, J. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1922–1925.
- SIME, J. G. & SPEAKMAN, J. C. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1919–1923.
- TEDESCO, P. H. & GONZALES QUINTANA, J. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**(2), 2628–2630.