

Etude du Complexe du Ni^{II} avec le Ligand Macrocyclique Oxa-1 Diaza-7,10 Dithia-4,13 Cyclopentadécane: [Ni(C₁₀H₂₂N₂OS₂)(NO₃)](NO₃)

PAR R. LOUIS, Y. AGNUS ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallogéométrie et de Chimie Structurale (ERA 08 du CNRS), Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg CEDEX, France

(Reçu le 27 juin 1979, accepté le 1 août 1979)

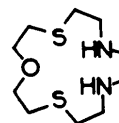
Abstract

The complex of nickel(II) nitrate with the macrocyclic ligand 1-oxa-7,10-diaza-4,13-dithiacyclopentadecane, C₁₀H₂₂N₂OS₂, has been synthesized and studied. The crystal structure of [Ni(C₁₀H₂₂N₂OS₂)(NO₃)](NO₃) has been determined from three-dimensional X-ray data collected by counter methods. The material is orthorhombic, space group *Pca*2₁, with $a = 15.794(2)$, $b = 8.713(1)$, $c = 12.330(2)$ Å, $Z = 4$, $V = 1696.9$ Å³, $d_m = 1.70 \pm 0.02$, $d_x = 1.69$ Mg m⁻³. The structure was refined to a conventional discrepancy index of 0.042 for 1339 independent non-zero reflexions. It consists of [Ni(C₁₀H₂₂N₂OS₂)(NO₃)]⁺ cations and NO₃⁻ anions. In the complex cation the metal is located inside the cavity of the macromonocycle and surrounded by one O atom of the ligand [Ni–O = 2.243(5) Å], two N atoms of the ligand [Ni–N = 2.044(7), 2.075(6) Å], two S atoms of the ligand [Ni–S = 2.403(1), 2.428(2) Å], and one O atom of the nitrate group [Ni–O = 2.060(6) Å]. The environment formed is a distorted octahedron about the metal. The two S atoms are *cis* [S(4)–Ni–S(13) = 105.9(1)°] and the two O atoms are *trans*. This complex is paramagnetic with $\mu_{\text{eff}} = 3.30$ BM. The electronic spectrum (solvent CH₃NO₂) shows bands at 13 200 [$\epsilon = 2.27$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$], 17 990 [$\epsilon = 3.06$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$] and 26 040 cm⁻¹ [$\epsilon = 4.20$ l mol⁻¹ cm⁻¹, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$].

Les ligands organiques macromonocycliques ou macropolycycliques possédant des hétéroatomes forment des complexes avec les métaux de transition par *inclusion* d'un ou de plusieurs ions métalliques à l'intérieur de la cavité du ligand. La géométrie du ligand, c'est-à-dire (i) la dimension de chaque cycle, (ii) la nature des hétéroatomes donneurs, (iii) leur position le long de la chaîne carbonée, est particulièrement importante pour définir *a priori* la structure du site de complexation des cations métalliques (Lehn, 1973, 1978).

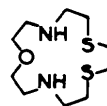
Nous présentons ici les propriétés et la structure cristalline du complexe de l'ion Ni²⁺ avec le ligand

macromonocyclique oxa-1 diaza-7,10 dithia-4,13 cyclopentadécane, noté (B).

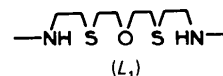


(B)

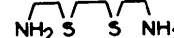
Ce ligand ne diffère du ligand macromonocyclique oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane (A) que par la position relative des hétéroatomes donneurs le long de la chaîne.



(A)



(L₁)



(L₂)

La structure du complexe [Ni(A)(H₂O)](NO₃)₂ a déjà été exposée (Louis, Metz & Weiss, 1974). Les structures des complexes [Ag(A)(SCN)], [Ag(B)(SCN)], [Pd(A)](NO₃)₂ et [Cu(B)](ClO₄)₂ ont également été exposées (respectivement Louis, Pélissard & Weiss, 1976; Louis, Agnus & Weiss, 1977; Louis, Pélissard & Weiss, 1974; Arnaud-Neu, Schwing-Weill, Juillard, Louis & Weiss, 1978). Les constantes de protonation des ligands (A), (L₁), (L₂) et (B), les constantes de stabilité des complexes avec les ions Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Ag^I, Pb^{II}, Cd^{II} ont été déterminées (Arnaud-Neu & Schwing-Weill, 1975a,b, 1977; Louis, Arnaud-Neu, Weiss & Schwing-Weill, 1977), et l'effet macrocyclique a été mesuré dans le cas des ions Cu^{II} et Pb^{II} (Arnaud-Neu *et al.*, 1978).

Partie expérimentale

La synthèse du ligand macrocyclique oxa-1 diaza-7,10 dithia-4,13 cyclopentadécane, C₁₀H₂₂N₂OS₂, (B), a été

rapportée précédemment (Pélissard & Louis, 1972). Le composé $[\text{Ni}(\text{B})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ a été préparé par précipitation à partir de solutions équimolaires de ligand (B) et de nitrate de nickel dans le méthanol. Les monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans un mélange 1 : 1 méthanol-acétonitrile.

Une étude thermomagnétique a été menée entre 100 et 300 K à l'aide d'une balance à translation Foex-Forrer.

La spectroscopie électronique a été effectuée avec un appareil Cary 14 sur des solutions aqueuses ou dans le nitrométhane.

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur un monocristal de dimensions $0,12 \times 0,13 \times 0,17$ mm scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. Le groupe d'espace et les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés à partir de clichés de diffraction effectués sur chambre de précession. Les extinctions observées sont compatibles avec les groupes d'espace $Pca2_1$ et $Pbcm$ (système orthorhombique). Le premier a été choisi puisque *a priori* le coordonné ne peut que difficilement admettre un plan de symétrie. Cette hypothèse a été vérifiée ultérieurement. La densité mesurée d_m a été observée par flottaison dans un mélange $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$.

Les conditions d'enregistrement sur diffractomètre automatique Picker sont identiques à celles déterminées pour l'enregistrement du complexe $[\text{Ni}(\text{A})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (Louis, Metz & Weiss, 1974). 2842

réflexions, correspondant à un angle 2θ compris entre 6 et 60° , ont été mesurées et 1339 indépendantes et non nulles ont été retenues. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le coefficient linéaire d'absorption μ étant égal à $1,42 \text{ mm}^{-1}$ pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène utilisé, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de nickel. La coordonnée z de cet atome a été fixée arbitrairement égale à 0. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées des atomes du cycle et des anions nitrates ont été trouvées par examen de sections de la fonction densité électronique. L'hypothèse de structure a été affinée par une méthode de moindres carrés. L'expression minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ en utilisant une pondération égale à $1/\sigma^2(F_o)$ (Corfield, Doedens & Ibers, 1967). Le facteur de stabilité des mesures intervenant dans la formulation a été choisi égal à 0,05. Le programme de calcul utilisé est celui de Prewitt (1966); les facteurs de diffusion des atomes ont été calculés à partir des valeurs tabulées par Moore (1963). Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de nickel et de soufre; les valeurs des coefficients f' et f''

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents pour les atomes lourds, isotropes pour H

Les atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone C(n) sont notés H(n,1) et H(n,2).

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$		x	y	z	B (Å^2)
Ni	0,07210 (5)	0,19290 (8)	0,0	2,42	H(2,1)	-0,0996	0,2997	-0,1811	4,15
O(1)	-0,0093 (3)	0,3750 (6)	-0,0751 (4)	3,08	H(2,2)	-0,1313	0,4333	-0,1028	4,15
C(2)	-0,0961 (5)	0,3346 (9)	-0,1000 (8)	3,90	H(3,1)	-0,1876	0,1764	-0,0613	3,35
C(3)	-0,1331 (5)	0,2175 (9)	-0,0245 (8)	3,94	H(3,2)	-0,1523	0,2694	0,0403	3,35
S(4)	-0,0610 (1)	0,0595 (2)	0,0049 (2)	3,33	H(5,1)	-0,1045	-0,0386	-0,1704	3,54
C(5)	-0,0497 (5)	-0,0337 (9)	-0,1269 (7)	3,87	H(5,2)	-0,0337	-0,1473	-0,1205	3,54
C(6)	0,0177 (5)	0,0394 (9)	-0,1976 (7)	3,73	H(6,1)	-0,0031	0,1410	-0,2304	3,49
N(7)	0,0955 (4)	0,0628 (7)	-0,1346 (6)	3,01	H(6,2)	0,0310	-0,0295	-0,2676	3,49
C(8)	0,1656 (6)	0,1353 (9)	-0,1994 (8)	4,42	H(7)	0,1162	-0,0396	-0,1105	2,59
C(9)	0,2269 (5)	0,2031 (9)	-0,1148 (9)	4,48	H(8,1)	0,1414	0,2177	-0,2509	4,15
N(10)	0,1809 (4)	0,3106 (7)	-0,0444 (5)	3,25	H(8,2)	0,1960	0,0537	-0,2471	4,15
C(11)	0,2283 (5)	0,3596 (9)	0,0530 (8)	4,61	H(9,1)	0,2727	0,2631	-0,1593	3,91
C(12)	0,1710 (5)	0,4615 (9)	0,1219 (8)	4,78	H(9,2)	0,2533	0,1220	-0,0763	3,91
S(13)	0,0700 (1)	0,3685 (2)	0,1528 (2)	3,88	H(10)	0,1630	0,4041	-0,0907	3,24
C(14)	-0,0036 (6)	0,5066 (9)	0,0991 (8)	4,28	H(11,1)	0,2820	0,4193	0,0278	5,10
C(15)	-0,0007 (5)	0,5206 (9)	-0,0223 (7)	3,61	H(11,2)	0,2454	0,2676	0,0952	5,10
N(16)	0,1346 (5)	-0,0861 (7)	0,1150 (6)	3,63	H(12,1)	0,1603	0,5608	0,0740	4,96
O(17)	0,1455 (4)	0,0568 (6)	0,0992 (5)	4,16	H(12,2)	0,2007	0,4976	0,1847	4,96
O(18)	0,0778 (4)	-0,1548 (6)	0,0667 (6)	5,29	H(14,1)	0,0072	0,6093	0,1301	4,02
O(19)	0,1794 (5)	-0,1501 (7)	0,1830 (6)	6,14	H(14,2)	-0,0625	0,4784	0,1185	4,02
N(20)	0,1594 (4)	0,6637 (9)	-0,1997 (6)	3,88	H(15,1)	0,0570	0,5644	-0,0490	3,08
O(21)	0,1681 (5)	0,5278 (7)	-0,2286 (7)	6,81	H(15,2)	0,0439	0,5935	-0,0534	3,08
O(22)	0,1212 (5)	0,7487 (8)	-0,2596 (7)	6,50					
O(23)	0,1860 (5)	0,7105 (9)	-0,1140 (6)	9,00					

sont celles données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées et localisées sur des sections de la fonction différence; leur contribution a été introduite dans l'affinement avec un facteur d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome de carbone ou d'azote auquel il est lié. En cours d'affinement, des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été assignés à tous les atomes autres que ceux d'hydrogène. Au cours du dernier cycle d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques sont tous inférieurs au centième de l'écart type correspondant. Les résidus sur la fonction différence finale sont tous inférieurs à 0,2 e Å⁻³.

Les valeurs finales des facteurs $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ et $R_w = (\sum w|F|^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2}$ sont toutes les deux égales à 0,042.* La structure absolue du composé a été déterminée selon Hamilton (1965) en comparant les valeurs des facteurs R_w des deux solutions énantiomorphes xyz et xyz .

Résultats expérimentaux

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont données dans le Tableau 1. L'estimation des écarts types sur les paramètres indiquée entre parenthèses a été faite à partir des éléments diagonaux de la matrice de moindres carrés.

L'étude thermomagnétique montre que la variation de la susceptibilité magnétique χ_M^c en fonction de la température suit entre 130 et 293 K la loi de Curie-Weiss $\chi_M^c(T - \theta) = C$ avec $C = 1,19$ et $\theta = -4$ K. Dans ce domaine de température, ce complexe paramagnétique présente un moment magnétique effectif μ_{eff} de 3,30 BM (1 BM $\equiv 9,3 \times 10^{-24}$ J/T), ce que représente une assez forte contribution orbitale.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34714: 10 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.

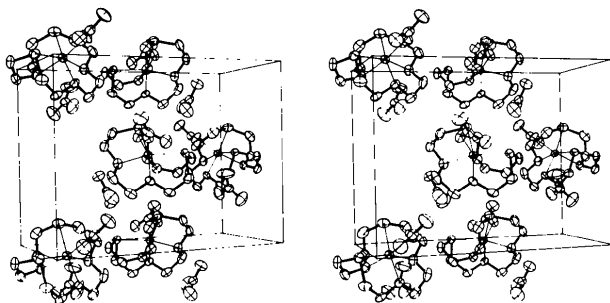


Fig. 1. Empilement des ions dans la maille élémentaire (vue stéréoscopique).

Le spectre électronique du complexe comporte trois bandes d'absorption dans le visible à 13 200, 17 990 et 26 040 cm⁻¹ (solvant: CH₃NO₂) avec des coefficients d'extinction ϵ respectifs de 2,27, 3,06 et 4,20 l mol⁻¹ cm⁻¹ caractéristiques des transitions ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ et ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ d'un ion d^8 dans un entourage octaédrique.

Description de la structure et discussion

La structure du composé [Ni(B)(NO₃)](NO₃) est constituée par des cations complexes [Ni(C₁₀H₂₂N₂OS₂)(NO₃)]⁺ et des anions nitrates dont l'empilement dans

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

Ni—O(1)	2,243 (5)	N(16)—O(17)	1,273 (8)
Ni—S(4)	2,403 (1)	N(16)—O(18)	1,232 (10)
Ni—N(7)	2,044 (7)	N(16)—O(19)	1,230 (11)
Ni—N(10)	2,075 (6)		
Ni—S(13)	2,428 (2)	N(20)—O(21)	1,245 (10)
Ni—O(17)	2,060 (6)	N(20)—O(22)	1,207 (11)
		N(20)—O(23)	1,209 (12)
O(1)—C(2)	1,449 (9)	O(1)···S(4)	3,033 (5)
C(2)—C(3)	1,500 (13)	O(1)···N(7)	3,267 (8)
C(3)—S(4)	1,823 (8)	O(1)···N(10)	3,079 (8)
S(4)—C(5)	1,827 (9)	O(1)···S(13)	3,079 (6)
C(5)—C(6)	1,517 (12)	S(4)···N(7)	3,012 (7)
C(6)—N(7)	1,468 (11)	S(4)···S(13)	3,855 (3)
N(7)—C(8)	1,504 (12)	S(4)···O(17)	3,463 (6)
C(8)—C(9)	1,541 (14)	N(7)···N(10)	2,778 (9)
C(9)—N(10)	1,469 (11)	N(7)···O(17)	2,991 (10)
N(10)—C(11)	1,479 (12)	N(10)···S(13)	3,039 (7)
C(11)—C(12)	1,525 (13)	N(10)···O(17)	2,887 (9)
C(12)—S(13)	1,830 (9)	S(13)···O(17)	3,038 (6)
S(13)—C(14)	1,801 (10)		
C(15)—O(1)	1,432 (10)		

Tableau 3. Angles de valence (°)

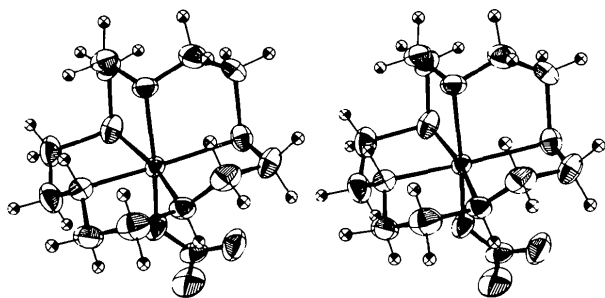
O(1)—Ni—S(4)	81,4 (1)	Ni—N(7)—C(6)	110,8 (4)
O(1)—Ni—N(7)	99,2 (2)	Ni—N(7)—C(8)	109,3 (4)
O(1)—Ni—N(10)	90,9 (2)	Ni—N(10)—C(9)	104,5 (4)
O(1)—Ni—S(13)	82,4 (1)	Ni—N(10)—C(11)	110,3 (4)
O(1)—Ni—O(17)	167,1 (3)	Ni—S(13)—C(12)	96,1 (2)
S(4)—Ni—N(7)	84,8 (2)	Ni—S(13)—C(14)	98,3 (2)
S(4)—Ni—N(10)	166,0 (2)		
S(4)—Ni—S(13)	105,9 (1)	O(1)—C(2)—C(3)	113,7 (6)
S(4)—Ni—O(17)	101,5 (2)	C(2)—C(3)—S(4)	113,2 (5)
N(7)—Ni—N(10)	84,8 (3)	C(3)—S(4)—C(5)	102,7 (4)
N(7)—Ni—S(13)	169,2 (2)	S(4)—C(5)—C(6)	113,1 (5)
N(7)—Ni—O(17)	93,5 (3)	C(5)—C(6)—N(7)	110,0 (7)
N(10)—Ni—S(13)	84,5 (2)	C(6)—N(7)—C(8)	113,2 (7)
N(10)—Ni—O(17)	88,6 (2)	N(7)—C(8)—C(9)	105,4 (7)
		C(8)—C(9)—N(10)	109,4 (7)
S(13)—Ni—O(17)	84,8 (2)	C(9)—N(10)—C(11)	114,4 (7)
		N(10)—C(11)—C(12)	108,7 (7)
Ni—O(1)—C(2)	117,3 (4)	C(11)—C(12)—S(13)	112,0 (5)
Ni—O(1)—C(15)	112,7 (4)	C(12)—S(13)—C(14)	101,0 (5)
Ni—S(4)—C(3)	100,2 (2)	S(13)—C(14)—C(15)	113,6 (5)
Ni—S(4)—C(5)	96,2 (2)	C(14)—C(15)—O(1)	112,2 (7)
		C(15)—O(1)—C(2)	113,6 (6)

Tableau 4. Angles dièdres ($^\circ$)

O(1)–C(2)–C(3)–S(4)	–43,6 (5)	C(6)–N(7)–C(8)–C(9)	160,1 (4)	C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	–123,0 (4)
C(2)–C(3)–S(4)–C(5)	–65,3 (4)	N(7)–C(8)–C(9)–N(10)	–56,8 (5)	C(12)–S(13)–C(14)–C(15)	67,3 (4)
C(3)–S(4)–C(5)–C(6)	84,9 (4)	C(8)–C(9)–N(10)–C(11)	168,5 (4)	S(13)–C(14)–C(15)–O(1)	52,6 (5)
S(4)–C(5)–C(6)–N(7)	47,3 (5)	C(9)–N(10)–C(11)–C(12)	–176,2 (4)	C(14)–C(15)–O(1)–C(2)	90,7 (5)
C(5)–C(6)–N(7)–C(8)	–179,9 (4)	N(10)–C(11)–C(12)–S(13)	53,7 (5)	C(15)–O(1)–C(2)–C(3)	–103,5 (5)

Tableau 5. Plans moyens

Atomes définissant le plan	Equation du plan	Distances au plan (Å)
Ni, O(1), S(4), N(10), O(17)	$0,2101x - 0,4648y - 0,8601z + 0,5367 = 0$	Ni –0,005 (6); O(1) –0,216 (5); S(4) 0,041 (3); N(10) 0,350 (7); O(17) –0,263 (6)
Ni, O(1), N(7), S(13), O(17)	$0,8145x + 0,4857y - 0,3173z - 1,8414 = 0$	Ni –0,097 (4); O(1) –0,079 (5); N(7) 0,180 (6); S(13) 0,021 (3); O(17) –0,116 (6)
Ni, S(4), N(7), N(10), S(13)	$-0,4516x + 0,7060y - 0,5455z - 0,7504 = 0$	Ni –0,077 (6); S(4) 0,018 (3); N(7) –0,138 (7); N(10) 0,168 (7); S(13) –0,011 (2)
Ni, O(1), S(4)	$-0,1840x - 0,3801y - 0,9064z + 0,4294 = 0$	C(2) 0,159 (9); C(3) –0,404 (9); C(5) 1,815 (9); C(15) –1,047 (9)
Ni, S(4), N(7)	$-0,4085x + 0,7092y - 0,5746z - 0,7268 = 0$	C(3) 1,650 (9); C(5) 0,285 (8); C(6) 0,803 (8); C(8) 0,454 (9); H(7) –0,838 (11)
Ni, N(7), N(10)	$-0,5501x + 0,6278y - 0,5507z - 0,4287 = 0$	C(6) 0,975 (9); H(7) –0,904 (12); C(8) 0,226 (9); C(9) –0,509 (9); C(11) –0,805 (9); H(10) 0,981 (12)
Ni, N(10), S(13)	$-0,5526x + 0,6424y - 0,5310z - 0,4505 = 0$	C(9) –0,542 (9); H(10) 0,982 (12); C(11) –0,777 (9); C(12) –0,158 (9); C(14) 1,768 (9)
Ni, S(13), O(1)	$0,8170x + 0,4545y - 0,3550z - 1,6943 = 0$	C(12) 1,807 (9); C(14) –0,169 (9); C(15) 0,455 (9); C(2) –1,171 (8)
Ions nitrates		
N(16), O(17), O(18), O(19)	$0,6531x - 0,2204y - 0,7245z - 0,5093 = 0$	N(16) 0,017 (7); O(17) –0,003 (6); O(18) –0,004 (7); O(19) –0,005 (8)
N(20), O(21), O(22), O(23)	$0,8612x + 0,2426y - 0,4467z - 4,6645 = 0$	N(20) 0,007; O(21) –0,002 (8); O(22) –0,002 (8); O(23) –0,003 (8)

Fig. 2. Cation complexe $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{NO}_3)]^+$ (vue stéréoscopique).

la maille élémentaire est représenté sur la Fig. 1. Les valeurs des longueurs des liaisons et les distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2, les valeurs des angles de valence dans le Tableau 3 et les valeurs des angles dièdres dans le Tableau 4. Les équations des meilleurs plans, calculés suivant Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959), passant par l'atome du nickel et les hétéroatomes et les écarts de ces atomes à ces plans sont indiqués dans le Tableau 5.

Le cation complexe $[\text{Ni}(\text{B})(\text{NO}_3)]^+$ est représenté sur la Fig. 2. Le ligand macrocyclique est enroulé autour du centre métallique. L'ion Ni^{2+} hexacoordiné est lié aux cinq hétéroatomes O(1), S(4), N(7), N(10) et S(13) du ligand macrocyclique (B), et à un atome d'oxygène O(17) d'un ion nitrate. L'entourage octaédrique de l'ion Ni^{2+} est représenté sur la Fig. 3.

Les deux atomes de soufre S(4) et S(13) sont liés à l'ion nickel en position *cis* et les deux atomes d'oxygène O(1) (fonction éther du ligand) et O(17) (ion nitrate) sont en position *trans*. Les deux atomes d'azote N(7) et N(10) des deux fonctions amines du ligand sont nécessairement en position *cis* (Figs. 2 et 3). Cette *conformation* du ligand autour de l'ion Ni^{2+} correspond à la forme (I) décrite dans la Fig. 4. Les *conformations* des cycles chélatés à cinq chaînons sont représentés sur la Fig. 5. Elles sont respectivement λ pour Ni–O(1)–C(2)–C(3)–S(4), δ pour Ni–S(4)–C(5)–C(6)–N(7), λ pour Ni–N(7)–C(8)–C(9)–N(10), δ pour Ni–N(10)–C(11)–C(12)–S(13) et δ pour Ni–S(13)–C(14)–C(15)–O(1); il existe donc dans le cristal les deux conformères $\lambda\delta\lambda\delta\delta$ et $\delta\lambda\delta\lambda\lambda$. Les atomes d'azote N(7) et N(10) et de soufre S(4) et S(13) sont des

centres de chiralité. Dans le cation complexe décrit ici (Fig. 2), ces quatre centres sont respectivement *R* pour N(7), N(10) et S(4) et *S* pour S(13). Nous avons donc dans le cristal les deux conformères (4*R*,7*R*,10*R*,13*S*) et (4*S*,7*S*,10*S*,13*R*).

Les longueurs de liaisons entre l'ion Ni²⁺ et les hétéroatomes, 2,044 (7) et 2,075 (6) Å pour Ni–N(7) et Ni–N(10), 2,060 (6) Å pour Ni–O(17), 2,403 (1) et 2,428 (2) Å pour Ni–S(4) et Ni–S(13), sont similaires à celles trouvées dans le complexe [Ni(A)(H₂O)](NO₃)₂ (Louis, Metz & Weiss, 1974). Seule la distance Ni–O(1) de 2,243 (5) Å s'écarte de la valeur habituelle de 2,05 Å des longueurs de liaisons simples Ni–O. Ceci s'explique par la configuration (I) du ligand (Fig. 4) qui provoque une légère contrainte stérique entre les atomes d'hydrogène H(2,2) et H(15,2) liés aux atomes de carbone C(2) et C(15) en *α* de O(1); la distance H(2,2)···H(15,2) n'est que de 2,05 (1) Å.

Les angles de valence hétéroatome–métal–hétéroatome intrachélatés sont tous nettement inférieurs à 90° (valeur moyenne 83,6°). Les angles extrachélatés varient de 84,8 (2)° pour O(17)–Ni–S(13) à

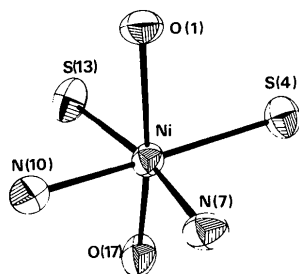


Fig. 3. Entourage de l'ion Ni²⁺ dans le cation complexe [Ni(B)(NO₃)]⁺.

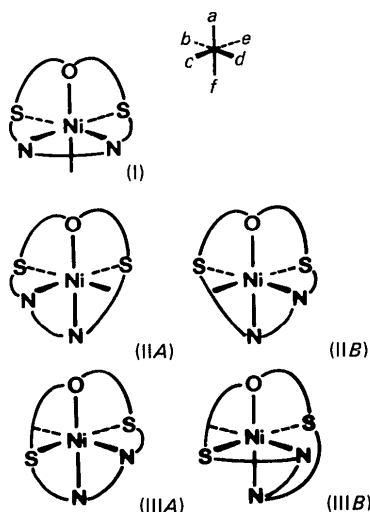


Fig. 4. Configurations possibles du ligand (B) autour d'un centre métallique octaédrique. La ligne de pliage est S...S dans le cas (I), N...O (IIA et IIB) ou N...S (IIIA et IIIB). Les formes (IIA) et (IIB) sont centrosymétriques ainsi que les formes (IIIA) et (IIIB). La configuration (I) est la forme *meso*.

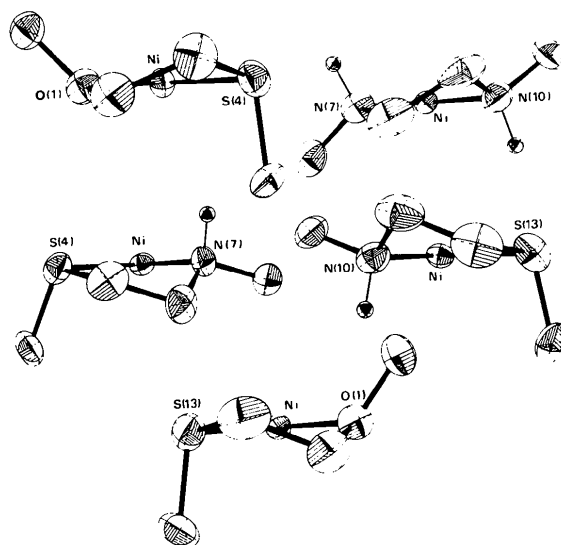


Fig. 5. Cycles chélatés à cinq chaînons. Le plan contenant l'ion Ni²⁺ et les deux hétéroatomes est normal au plan de la figure. L'équation de ce plan et les distances des atomes de carbone à ce plan sont données Tableau 5.

105,9 (1)° pour S(4)–Ni–S(13) (voir Tableau 3). Les distances interatomiques entre hétéroatomes donneurs varient entre 2,887 (9) Å pour N(10)···O(17) et 3,855 (3) Å pour S(4)···S(13). La valeur moyenne de l'arête de l'octaèdre est de 3,127 Å (voir Tableau 2). Il n'y a donc pas de contact fort entre les hétéroatomes.

Les équations des meilleurs plans passant par les quatre atomes de chaque ion nitrate sont indiquées dans le Tableau 5. Les écarts relatifs des atomes à ces plans ne dépassent pas 0,01 Å. La valeur de χ^2 suivant Hamilton (1964) de 6,0 pour l'ion nitrate lié au nickel et de 1,3 pour l'autre montre que ces ions conservent bien ici leur planéité.

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals entre anions et cations, dont toutes les valeurs sont supérieures à 3,2 Å.

Des comparaisons avec des valeurs de distances et d'angles du complexe [Ni(A)(H₂O)](NO₃)₂ et d'autres complexes peuvent être effectuées avec les valeurs et les références citées (Louis, Metz & Weiss, 1974). On peut conclure que les très faibles différences conformationnelles et configurationnelles observées entre les structures des complexes [Ni(A)(H₂O)](NO₃)₂ et [Ni(B)(NO₃)](NO₃) expliquent totalement la quasi identité des constantes de stabilité des ions [Ni(A)]²⁺ et [Ni(B)]²⁺ en solution, respectivement $\log K_1 = 7,98 \pm 0,08$ et $\log K_1 = 8,06 \pm 0,01$.

Références

- ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1975a). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 655–659.

- ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1975*b*). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 131–138.
- ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1977). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 17–20.
- ARNAUD-NEU, F., SCHWING-WEILL, M. J., JUILLARD, J., LOUIS, R. & WEISS, R. (1978). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **14**, 367–373.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
- HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York: Ronald Press.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEHN, J. M. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, **16**, 1–69.
- LEHN, J. M. (1978). *Acc. Chem. Res.* **11**, 49–57.
- LOUIS, R., AGNUS, Y. & WEISS, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1418–1421.
- LOUIS, R., ARNAUD-NEU, F., WEISS, R. & SCHWING-WEILL, M. J. (1977). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 31–35.
- LOUIS, R., METZ, B. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 774–780.
- LOUIS, R., PÉLISSARD, D. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1889–1894.
- LOUIS, R., PÉLISSARD, D. & WEISS, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1480–1485.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- PÉLISSARD, D. & LOUIS, R. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 4589–4592.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2910–2913

The Crystal Structure of Monoaquabis(2,2'-bipyridyl)copper(II) Dithionate

BY W. DAVID HARRISON AND BRIAN J. HATHAWAY*

The Chemistry Department, University College, Cork, Ireland

(Received 1 February 1979; accepted 6 August 1979)

Abstract

Monoaquabis(2,2'-bipyridyl)copper(II) dithionate, $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_7\text{S}_2$, $M_r = 554.06$, monoclinic, $C2/c$, $a = 8.03$ (5), $b = 16.99$ (5), $c = 15.73$ (5) Å, $\beta = 103.5$ (5)°, $Z = 4$. The structure was refined to $R = 0.0659$ and involves $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ions. The former involves a distorted trigonal-bipyramidal CuN_4O chromophore with the Cu—O bond lying along the crystallographic twofold axis, and is only the second reported example of the $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ion in the solid state. The $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ion has a staggered configuration, the twofold axis bisecting the S—S bond.

Introduction

As part of a programme to investigate the stereochemistry of the polythionate anions, $\text{S}_n\text{O}_6^{2-n}$, and their ability to determine the stereochemistry of the $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ion (bpy = 2,2'-bipyridyl) (Harrison, Hathaway & Kennedy, 1979) the crystal structure of $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ has been determined.

Experimental

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ was prepared by dissolving basic copper carbonate in aqueous dithionic acid containing the stoichiometric amount of 2,2'-bipyridyl and the solution boiled to expel carbon dioxide. Dithionic acid was prepared by adding dilute sulphuric acid to barium thionate solution and removing the precipitated BaSO_4 by filtration. Turquoise blue crystals were deposited and recrystallized from water. [Composition: found: C 43.34, H 3.25, N 10.15, Cu 11.20%; calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_7\text{S}_2$: C 43.35, H 3.27, N 10.15, Cu 11.46%.]

Crystal data

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_7\text{S}_2$, monoclinic, $C2/c$, $a = 8.03$ (5), $b = 16.99$ (5), $c = 15.73$ (5) Å, $\beta = 103.5$ (5)°, $M_r = 554.06$, $Z = 4$, $D_m = 1.80$, $D_c = 1.765$ Mg m⁻³, $U = 2085.95$ Å³, $F(000) = 1132$, $\mu = 3.634$ mm⁻¹ (Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418$ Å). The cell parameters were determined from precession photographs and the data collected photographically by the equi-inclination Weissenberg technique. Five-film packs were used for each layer and the intensities estimated by the Science Research Council Microdensitometer

* To whom correspondence should be addressed.