

Structure de l'Ethanediylidènetétrathiotétraacétate de Plomb Dihydraté

PAR C. HOUTTEMANE, J. C. BOIVIN ET D. J. THOMAS

Laboratoire de Cristalochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

ET J. CANONNE ET G. NOWOGROCKI

Laboratoire de Physico-Chimie des Solutions, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 19 mars 1980, accepté le 21 octobre 1980)

Abstract. $\text{Pb}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Pb}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orthorhombic, space group $P2_12_12$, $a = 19.407$ (9), $b = 7.562$ (4), $c = 6.286$ (4) Å, $V = 922$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.9$ (by flotation), $D_c = 2.91$ Mg m⁻³, $\mu = 18.6$ mm⁻¹ (Mo $K\alpha$ radiation). The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to a final $R = 0.037$ for 2088 observed reflexions [$I > 3\sigma(I)$]. Each Pb atom is bonded to six O atoms, five belonging to carboxyl groups and the last to a water molecule, to form a strongly distorted octahedron. Two hydrogen bonds occur in the network with an O—O distance of 2.73 Å.

Introduction. Les propriétés chélatantes des acides polythiopolycarboxyliques ont été antérieurement mises en évidence (Nowogrocki, Canonne & Wozniak, 1976). Les études structurales correspondantes ont été également entreprises, l'acide éthanediylidènetétrathio-tétraacétique (ETTA) a notamment fait l'objet d'une détermination récente (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1978). Le sel de plomb de cet acide est le premier dérivé de cette famille obtenue sous forme monocristalline. L'analyse des échantillons et la détermination structurale montrent qu'ils correspondent à la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Pb}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le monocristal retenu a la forme d'un parallélépipède de dimensions 0,25 × 0,075 × 0,045 mm.

L'étude photographique réalisée par la méthode de Weissenberg indique que les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Les extinctions systématiques ($h00: h = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1$) conduisent au groupe d'espace $P2_12_12$. Les paramètres de la maille donnés dans le résumé ont été obtenus lors de la mesure des intensités réalisée à l'aide du diffractomètre Philips PW 1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (Mo $K\alpha$, monochromateur graphite). 3120 réflexions ont été recueillies dans un quart d'espace réciproque limité angulairement à $\theta < 30^\circ$. Après application des corrections de Lorentz et de polarisation, l'effet de l'absorption ($\mu = 18,6$ mm⁻¹), a été pris en compte à

l'aide des facteurs de transmission calculés par la méthode de de Meulenaer & Tompa (1965). Après rejet des réflexions $I \leq 3\sigma(I)$, 2088 plans indépendants sont utilisés pour la détermination structurale.

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes de plomb. Le calcul d'une série différence met alors en évidence les atomes de soufre. L'indice R ($= \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) vaut alors 0,099, les atomes de plomb étant affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope. L'ensemble des atomes non hydrogène est localisé sur une nouvelle synthèse différence. L'affinement de leurs coordonnées abaisse l'indice R à 0,055 avec une agitation anisotrope de l'ensemble des atomes.

L'introduction de corrections de dispersion anormale sur la base des données de Cromer & Liberman (1970) conduit à $R = 0,037$ $\{R_w = [\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,04$ avec $w = 1\}$.*

* 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 35757: 16 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 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$, $\times 10^5$ pour Pb) et coefficients d'agitation thermique (Å²)

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq}
O(1)	-1862 (5)	4800 (10)	4715 (20)	3,4
O(2)	-1914 (5)	1921 (10)	4891 (20)	2,8
O(3)	1392 (6)	2954 (15)	10152 (20)	3,4
O(4)	1575 (6)	1193 (20)	7384 (15)	3,9
S(1)	-689 (2)	1120 (5)	2088 (5)	1,8
S(2)	429 (2)	2718 (5)	4677 (6)	2,3
C(1)	-1638 (7)	3287 (20)	4156 (30)	3
C(2)	-1094 (6)	3238 (20)	2449 (20)	2,3
C(3)	-173 (5)	898 (20)	4538 (20)	1,9
C(4)	544 (7)	3003 (20)	7478 (25)	2,9
C(5)	1232 (7)	2312 (20)	8371 (25)	2,4
O(5)	2315 (6)	-682 (20)	295 (20)	4,8
Pb	19685 (2)	11762 (7)	36305 (8)	2,6

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec écarts types entre parenthèses

Code de symétrie: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iii) $x, y, z - 1$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; (v) $\bar{x}, \bar{y}, z - 1$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$.

C(3)—S(1)	1,84 (1)	C(5)—O(4)	1,24 (2)
C(3)—S(2)	1,81 (1)	S(1)—S(2)	2,969 (6)
C(3)—C(3 ⁱⁱ)	1,52 (2)	S(1)—S(2 ⁱ)	3,165 (6)
C(2)—S(1)	1,80 (1)	Pb—O(3 ⁱⁱⁱ)	2,80 (1)
C(2)—C(1)	1,51 (2)	Pb—O(2 ⁱⁱ)	2,76 (1)
C(1)—O(1)	1,27 (2)	Pb—O(1 ⁱⁱ)	2,60 (1)
C(1)—O(2)	1,25 (2)	Pb—O(5)	2,61 (1)
C(4)—S(2)	1,79 (2)	Pb—O(4)	2,480 (9)
C(4)—C(5)	1,54 (2)	Pb—O(2 ⁱ)	2,475 (9)
C(5)—O(3)	1,26 (2)		

Liaisons hydrogène

O(5)—O(3 ^{vi})	2,73 (2)	O(4 ⁱⁱⁱ)—O(5)—O(3 ^{vi})	128 (1)
O(5)—O(4 ⁱⁱⁱ)	2,73 (2)		

Angles du groupement ETTA

O(1)—C(1)—O(2)	120 (2)	C(3)—S(1)—C(2)	102 (1)
C(2)—C(1)—O(1)	117 (2)	C(3)—S(2)—C(4)	103 (1)
C(2)—C(1)—O(2)	123 (3)	S(2)—C(4)—C(5)	115 (2)
S(1)—C(2)—C(1)	115 (2)	C(4)—C(5)—O(3)	114 (2)
S(1)—C(3)—S(2)	108,8 (8)	C(4)—C(5)—O(4)	121 (3)
S(1)—C(3)—C(3 ⁱ)	109 (1)	O(3)—C(5)—O(4)	125 (3)
S(2)—C(3)—C(3 ⁱ)	113 (2)		

Environnement du plomb

O(1 ⁱⁱ)—Pb—O(2 ⁱ)	69,0 (4)	O(2 ⁱ)—Pb—O(5)	76,0 (5)
O(1 ⁱⁱ)—Pb—O(2 ⁱⁱ)	47,9 (3)	O(2 ⁱⁱ)—Pb—O(3 ⁱⁱⁱ)	109,0 (7)
O(1 ⁱⁱ)—Pb—O(3 ⁱⁱⁱ)	143 (1)	O(2 ⁱⁱ)—Pb—O(4)	85,4 (8)
O(1 ⁱⁱ)—Pb—O(4)	83,7 (5)	O(2 ⁱⁱ)—Pb—O(5)	110,4 (8)
O(1 ⁱⁱ)—Pb—O(5)	86,8 (6)	O(3 ⁱⁱⁱ)—Pb—O(4)	128 (1)
O(2 ⁱ)—Pb—O(2 ⁱⁱ)	114,7 (9)	O(3 ⁱⁱⁱ)—Pb—O(5)	74,6 (5)
O(2 ⁱ)—Pb—O(3 ⁱⁱⁱ)	133 (1)	O(4)—Pb—O(5)	148 (2)
O(2 ⁱ)—Pb—O(4)	71,8 (5)		

Etant donné la présence d'atomes de plomb dans la molécule, le positionnement des atomes d'hydrogène n'a pas été réalisé.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965). Les Tableaux 1 et 2 répertorient les coordonnées atomiques et les distances et angles les plus significatifs.

Discussion. La configuration du groupement éthanediylidénététrathiotétracétate est représentée sur la Fig. 1. Les résultats sont à rapprocher de ceux obtenus lors de l'étude de l'acide correspondant. Un certain nombre de distances et d'angles sont modifiés. Nous constatons notamment une fermeture de l'angle S—C—S qui passe de 115,7 à 108,8° et une distance S(1)—S(2) plus courte, 3,082 Å dans le cas de l'acide et 2,969 Å dans le cas du sel.

La Fig. 2 représente l'environnement de l'atome métallique. L'atome de plomb est relié par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène à une molécule d'eau [O(5)] et à trois motifs ETTA: O(4) et O(2ⁱ) appar-

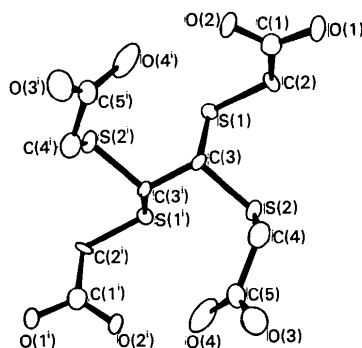


Fig. 1. Représentation du groupement éthanediylidénététrathiotétracétate et numérotation atomique (code de symétrie du Tableau 2).

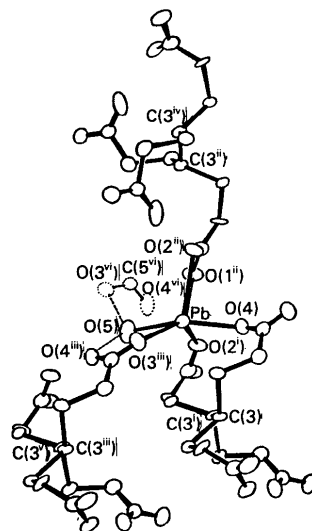


Fig. 2. Environnement de l'atome de plomb (code de symétrie du Tableau 2). Les liaisons hydrogène sont en pointillés.

tenant à deux groupements carboxylates de la même molécule, O(1ⁱⁱ) et O(2ⁱⁱ) d'un même groupement carboxylate et O(3ⁱⁱⁱ). Les contraintes imposées par la géométrie des groupes moléculaires conduisent à un environnement du plomb très déformé. Les distances interatomiques Pb—O s'échelonnent entre 2,475 et 2,800 Å et les angles O—Pb—O entre 69 et 143°. Aux liaisons Pb—O assurant la cohésion de l'édifice cristallin, s'ajoutent deux liaisons hydrogène entre l'oxygène de l'eau O(5) et les atomes O(4ⁱⁱⁱ) (2,728) et O(3^{vi}) (2,725 Å).

La considération de ces résultats montre que, tout au moins, pour le dérivé du plomb, la complexation résulte essentiellement des interactions de l'atome métallique avec les atomes d'oxygène des groupements carboxylates. La valeur des distances interatomiques Pb—S(1), 3,181, et Pb—S(2), 3,274 Å, ne manifeste pas l'existence d'une contribution significative des atomes de soufre dans le processus chélatant.

Références

- CANONNE, J., BOIVIN, J. C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3233–3237.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
- NOWOGROCKI, G., CANONNE, J. & WOZNIAK, M. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 5–14.

Acta Cryst. (1981). B37, 688–690

Chlorotris[tetracarbonyl(triphenylphosphine)manganio]tin(IV)

BY HANS PREUT AND HANS-JÜRGEN HAUPT

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität, Otto-Hahn-Strasse, D-4600 Dortmund 50, Federal Republic of Germany

(Received 30 October 1980; accepted 18 November 1980)

Abstract. $[\text{SnCl}\{\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\}_3]$, $\text{C}_{66}\text{H}_{45}\text{ClMn}_3\text{O}_{12}\text{PSn}$, $M_r = 1442$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 13.413$ (3), $b = 22.768$ (4), $c = 10.916$ (3) Å, $\alpha = 85.91$ (10), $\beta = 89.76$ (10), $\gamma = 107.74$ (10)°, $U = 3166$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1.513$ Mg m⁻³, $F(000) = 1448$, Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 10.7$ mm⁻¹. Final $R = 0.056$ for 7633 unique diffractometer data ($I > 3\sigma$). The three $\text{Mn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}](\text{CO})_4$ groups and the Cl atom form a distorted tetrahedron round the Sn atom with Sn–Mn distances 2.718 (1), 2.715 (1), 2.705 (1) Å and Sn–Cl 2.461 (2) Å.

Introduction. Red crystals were prepared by reaction of SnCl_2 with $[\text{Mn}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2(\text{CO})_8]$ in 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene at 403 K in a Schlenk tube at atmospheric pressure (Haupt & Schwab, 1978).

Data were collected with a crystal $0.23 \times 0.30 \times 0.52$ mm. Cell parameters were determined by least squares from the diffractometer angles of 19 reflexions measured with a Hilger & Watts Y290 automatic four-circle diffractometer, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation and a scintillation counter. The intensities of 8325 reflexions ($I > 3\sigma$) with $2 \leq \theta \leq 24.6^\circ$ were measured by the $\omega/2\theta$ scan technique, with a scan width $\Delta 2\theta = 1.34^\circ + 0.34^\circ \tan \theta$ from background to background and a scan speed of $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ in 2θ . Backgrounds were measured at each end of the scan range for 7 s. Five standards were measured every fifty reflexions, and showed only random deviations from their mean intensities. Lp but no absorption corrections were applied, and after averaging the equivalent reflexions the data set contained 7633 independent reflexions.

The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by blocked full-matrix least squares with anisotropic temperature factors for Sn, Mn, Cl and P, isotropic for C and O, with *SHELX* (Sheldrick, 1976). The phenyl rings were treated as

rigid bodies (C–C = 1.395 Å, C–C–C = 120°). Complex neutral-atom scattering factors were from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) and Cromer & Liberman (1970). Refinement converged to $R = 0.056$ with unit weights.*

The data were processed on an IBM 370/158 computer. Figures were drawn with *PLUTO* (W. D. S. Motherwell & W. Clegg) and *POP1* (B. W. van de Waal).

Discussion. The molecular structure is shown in Fig. 1; a stereoview of the molecule is given in Fig. 2. The

* Lists of structure factors and thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35816 (49 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

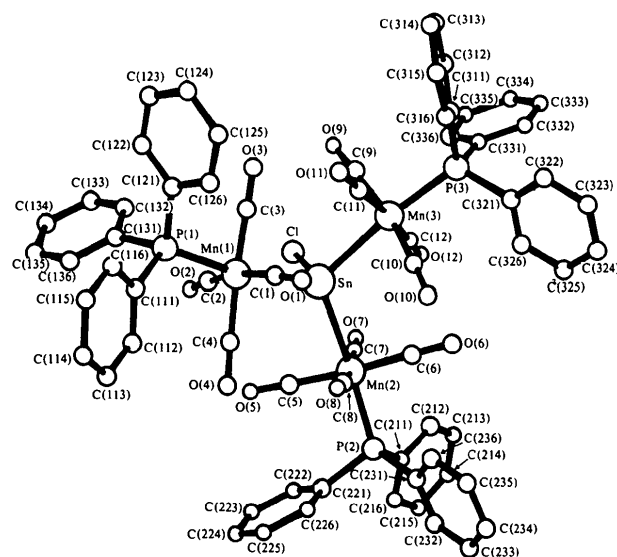


Fig. 1. General view of the molecule.