

Structure Cristallographique du Biradical Tétraméthyl-2,2,5,5-aza-1-cyclopentanone-3-azine-3-oxyle

PAR B. CHION, A. CAPIOMONT ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique associé au CNRS, Université de Grenoble, Cedex 53, 38-Grenoble-Gare, France

(Reçu le 29 avril 1971)

Biradical tétraméthyl-2,2,5,5-aza-1-cyclopentanone-3-azine-3-oxyl is a nitroxide radical which crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. There are two molecules in the unit cell, each at a centre of symmetry. The molecule is nearly planar.

Le biradical tétraméthyl-2,2,5,5-aza-1-cyclopentanone-3-azine-3-oxyle fait partie des radicaux nitroxydes synthétisés au laboratoire de Chimie Organique Physique du C.E.N.G. (Dupeyre, Lemaire & Rassat, 1965). Ces radicaux présentent un grand intérêt du fait de leur stabilité et font l'objet de nombreuses études: propriétés chimiques, susceptibilité magnétique, chaleur spécifique, résonance paramagnétique électronique (r.p.e.) et résonance magnétique nucléaire (r.m.n.).

Données cristallographiques

Formule brute $C_{16}N_4O_2H_{28}$

$a = 5,865 \pm 0,007$, $b = 15,72 \pm 0,03$, $c = 10,953 \pm 0,015$ Å
 $\beta = 116,358 \pm 0,002^\circ$

Groupe d'espace $P2_1/c$.

$Z = 2$. Les molécules sont en position spéciale ($\bar{1}$).

Mesure des intensités

Nous avons, dans une première étape, déterminé les intensités par méthode photographique.

Nous avons ensuite repris cette mesure d'intensités avec le diffractomètre automatique Hilger et Watt du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal (Grenoble). Nous avons utilisé un mode de mesure optimisant le temps d'intégration des taches (Bassi, Guitel & Genêt, à paraître). 1100 taches ont été mesurées (Mo $K\alpha$).

Détermination de la structure

Nous avons employé une méthode essais et erreurs très simplifiée par l'utilisation de divers renseignements:

Les données cristallochimiques nous permettaient d'avoir un modèle approché de la molécule. (Nous avons pris au départ un modèle plane.)

Des projections de Patterson nous ont renseignés sur la direction approximative du plan de la molécule.

Des mesures de r.p.e. faites au laboratoire de Chimie Organique du C.E.N.G. par Monsieur Lemaire, nous ont donné des indications sur l'orientation du tenseur g par rapport aux axes du cristal, c'est-à-dire sur l'orientation de la liaison NO et du plan $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C > N \end{matrix}$.

Resultats

En fin d'affinement de structure (facteurs de température anisotropes) le facteur de véracité vaut 0,11.

Les déviations standard sont de l'ordre de 0,01 Å sur les distances et de 0,7° sur les angles. Nous n'avons pas pu positionner les hydrogènes.

Des mesures d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique ont montré l'existence d'une transition à -85°C . L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température présente également une discontinuité de l'ordre de 1% pour cette température. Il est probable qu'à température ambiante, la structure présente un certain désordre ce qui expliquerait que nous n'ayons pu la déterminer avec une très bonne précision.

Description de la structure

La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan (b, c) et la Fig. 2 les distances et les angles du modèle moléculaire obtenu.

Les coordonnées des atomes et les facteurs de température anisotropes sont donnés dans le Tableau 1.

(1) Conformation du pont azine

Le groupement $C=N-N=C$ est plan et la valeur des

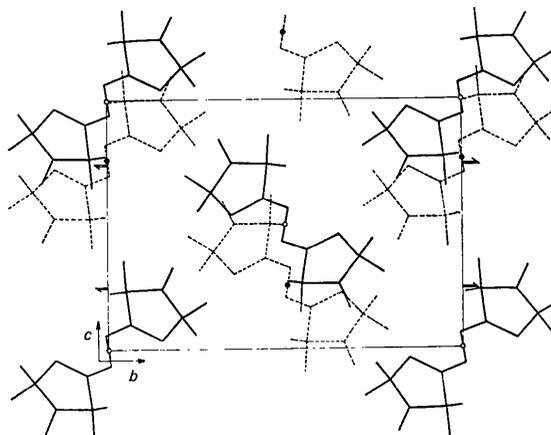


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (b,c):
○ = centre de symétrie à la cote 0,
⊙ = centre de symétrie à la cote 1.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température anisotropes ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	-102 (15)	-59 (4)	612 (6)	693 (40)	56 (4)	94 (7)	50 (10)	154 (14)	0 (5)
C(1)	-558 (14)	-635 (5)	1044 (7)	425 (41)	47 (4)	101 (9)	-25 (11)	118 (16)	-14 (5)
C(2)	-897 (16)	640 (5)	2344 (7)	610 (50)	44 (4)	111 (10)	10 (12)	171 (20)	-7 (5)
N(2)	-1516 (16)	1548 (4)	2388 (7)	1025 (55)	46 (4)	126 (8)	20 (11)	266 (19)	-9 (5)
O	-1990 (17)	1834 (4)	3333 (7)	1656 (66)	65 (4)	201 (10)	87 (13)	478 (23)	8 (5)
C(3)	-1546 (20)	2108 (5)	1288 (8)	792 (58)	45 (4)	123 (10)	-10 (14)	201 (21)	-1 (6)
C(4)	-973 (30)	1504 (6)	391 (11)	2118 (124)	33 (5)	251 (18)	-0 (19)	610 (42)	-7 (7)
C(5)	-3050 (18)	84 (6)	2263 (9)	570 (49)	63 (5)	167 (12)	-39 (13)	197 (21)	2 (6)
C(6)	1636 (19)	431 (6)	3608 (8)	636 (50)	79 (6)	83 (9)	45 (14)	71 (18)	-2 (6)
C(7)	-4170 (23)	2520 (11)	542 (12)	654 (66)	220 (14)	268 (22)	141 (26)	224 (31)	138 (15)
C(8)	459 (24)	2789 (6)	1871 (10)	1250 (84)	71 (7)	193 (16)	-155 (19)	263 (31)	-35 (8)

distances C=N (1,26 Å) et N-N (1,41 Å) prouve que la double liaison est bien localisée entre N et C.

La plupart des ponts azine dont la structure a été étudiée jusqu'à présent sont plans (Galigné & Falgouettes, 1968; Arcovito, Bonamico, Domenicano & Vaciago, 1969) sauf la benzylidène cetazine (Berthou, Elguero, Jacquier, Marzin & Rerat, 1967).

(2) Conformation du cycle

Le cycle que nous obtenons est plan. Son plan moyen fait un angle d'environ 3° avec celui du pont azine et 14° avec le plan (b, c). Pour un hétérocycle contenant un atome d'oxygène, Samuel (1970) a

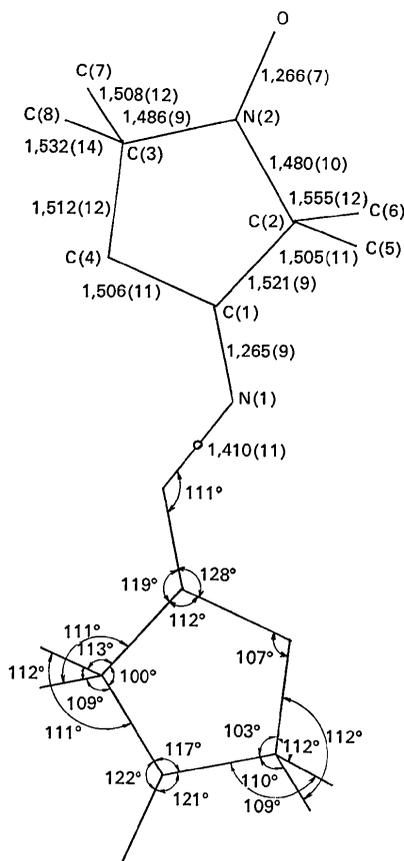


Fig. 2. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$). Les déviations standard sont notées entre parenthèses.

trouvé une conformation en enveloppe. Mais dans le cas du biradical azine, deux des cinq atomes du cycle ont des liaisons trigonales. Pour un cycle à 5 atomes, Goaman & Grant (1963) ont trouvé une conformation plane.

(3) Conformation de la molécule au niveau du groupement NO

La longueur de la liaison NO est de 1,27 Å analogue aux longueurs trouvées dans les nitroxydes déjà étudiés.

Par contre le groupement $\text{C} \curvearrowright \text{N}-\text{O}$ n'a pas la conformation pyramidale trouvée dans le tanol (Lajzerowicz-Bonnetau, 1968; Berliner, 1968) mais au contraire, est plan comme le groupement trouvé par Boyens & Kruger (1970) dans le potassium-2,2,5,5-tétraméthyl-3-carboxypyroline-1-oxyle.

Conclusion

Deux problèmes restent à résoudre:

La nature de la transition qui se produit à -85°C n'est pas encore élucidée.

La susceptibilité magnétique du biradical azine présente une anomalie vers 5°K conforme à un couplage par paire. Il est possible qu'il s'agisse de couplage entre les deux groupements NO d'une même molécule bien que les plus proches voisins d'un groupement NO soient ceux déduits par la translation a (5,86 Å).

Références

- ARCOVITO, G., BONAMICO, M., DOMENICANO, A. & VACIAGO, A. (1969). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 733.
 BERLINER, L. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1198.
 BERTHOU, J., ELGUERO, J., JACQUIER, R., MARZIN, C. & RERAT, C. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 265, C, 213.
 BOYENS, J. C. A. & KRUGER, C. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 668.
 DUPEYRE, R. M., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3771.
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. F. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1523.
 GOAMAN, L. C. G. & GRANT, D. F. (1963). *Tetrahedron*, 19, 1531.
 LAJZEROWICZ-BONNETEAU, J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 196.
 SAMUEL, G. (1970). Thèse de Doctorat, Univ. de Strasbourg, France.