

mational flexibility is a result of the carboxyl groups rotating about the C(2)–C(3) and C(5)–C(6) bonds; the amount of rotation depending upon the packing requirements of its nearest neighbors. Similarly, if L-cystine was present in a polypeptide or protein, we would expect its specific conformation to be dependent upon the polypeptide's or protein's backbone conformation.

The authors wish to acknowledge support from the National Science Foundation (Grant GB3807). They are also indebted to Indiana University Medical Center for making computer facilities available, and to the Heart Research Center (Grant HE06308) and U. S. Public Health Service for their support.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHANEY, M. O. (1969). Ph. D. Thesis, Indiana Univ., 122.
- CHANEY, M. O. & STEINRAUF, L. K. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1564–1567.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L., DRAGONETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* 19, 713–716.
- LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2497–2504.
- OUGHTON, B. M. & HARRISON, P. M. (1959). *Acta Cryst.* 12, 396–404.
- PETERSON, J., STEINRAUF, L. K. & JENSEN, L. H. (1960). *Acta Cryst.* 13, 104–109.
- PINKERTON, J. M. H. & STEINRAUF, L. K. (1967). *J. Org. Chem.* 32, 1828–1832.
- STEINRAUF, L. K., PETERSON, J. & JENSEN, L. H. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 3835–3838.
- World List of Crystallographic Computer Programs* (1966). 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.
- YAKEL, H. L. & HUGHES, E. W. (1954). *Acta Cryst.* 7, 291–297.

Acta Cryst. (1974). B30, 716

Structure Cristalline du Complexe Cobalt (Imidazole)₆ (Acétate)₂ Monohydraté

PAR ALAIN GADET ET ODETTE LEFEBVRE SOUBEYRAN

Laboratoire de Cristallogénie, Tour 44, 11 quai Saint Bernard, 75005 Paris, France

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 5 novembre 1973)

The Co(Im)₆(Ac)₂·H₂O complex crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with one 'molecule' in the unit cell. The unit-cell constants are: $a = 8.48$, $b = 10.05$, $c = 8.81$ Å, $\alpha = 90.0$, $\beta = 82.3$, $\gamma = 94.0^\circ$. 1600 reflexions have been collected by photographic methods on a Weissenberg goniometer and the structure has been solved by the heavy-atom method ($R = 0.095$). One water molecule is present in the unit cell and is able to occupy statistically two centrosymmetric positions. The ligands are imidazole groups. The coordination polyhedron is octahedral and does not show significant deformation with respect to a regular octahedron. The ligands do not all have the same orientation. A three-dimensional hydrogen-bond network exists between ligands and the water molecule or acetate groups.

Introduction

L'étude structurale du complexe hydraté Co(Im)₆(Ac)₂·H₂O a été abordée à la suite du complexe Co(Im)₂(Ac)₂ (Gadet, 1974). Ce dernier ne conserve sa structure tétraédrique que dans les solvants organiques purs ou additionnés de peu d'eau. Un grand pourcentage d'eau le transforme en complexe octaédrique par addition de molécule d'eau (Dobry-Duclaux & May, 1970).

Le complexe Co(Im)₆(Ac)₂ obtenu à partir d'une solution aqueuse est un complexe octaédrique qui fait intervenir les mêmes groupements chimiques que le complexe Co(Im)₂(Ac)₂. Le travail présenté ici concerne la description de sa structure cristalline, les premiers

Tableau 1. Données cristallographiques et physiques

Formule brute: C₂₂H₃₀O₄N₁₂Co·H₂O
Système cristallin: triclinique
Groupe spatial: $P\bar{1}$, mais $P1$ est plausible.

$a = 8,48$ (5) Å
 $b = 10,05$ (7)
 $c = 8,81$ (5)
 $\alpha = 90,0$ (5)°
 $\beta = 82,3$ (5)
 $\gamma = 94,0$ (5)
 $V = 742$ Å³
 $Z = 1$

$D_c = 1,35$ g cm⁻³ avec une molécule d'eau
1,39 g cm⁻³ avec deux molécules d'eau
 $D_m = 1,37$ g cm⁻³
Radiation utilisée: Co $K\alpha$ ($\lambda = 1,7902$ Å)

résultats ayant déjà fait l'objet d'une communication (Gadet, 1972).

Données expérimentales

Les cristaux qui adoptent une forme prismatique appartiennent au système triclinique. Les données cristallographiques et physiques sont indiquées dans le Tableau 1. Un cristal de dimensions $0,2 \times 0,2 \times 0,6$ mm a été prélevé et monté sur un goniomètre de Weissenberg; sept strates perpendiculaires à l'axe [100] ont été enregistrées par la méthode photographique en utili-

sant la radiation $K\alpha$ du cobalt. Sur 1600 réflexions observées, 1450 ont pu être mesurées avec un microdensitomètre manuel. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, de Phillips ainsi que du dédoublement $K\alpha_1-K\alpha_2$, mais aucune correction d'absorption n'a été effectuée $\mu = 20,7 \text{ cm}^{-1}$. La méthode statistique de Wilson a été utilisée pour la mise à l'échelle des strates et l'évaluation du facteur de température général ($2,5 \text{ \AA}^2$).

Détermination et affinement de la structure

Une seule 'molécule' ($Z=1$) étant présente dans la maille, les deux groupes spatiaux $P\bar{1}$ et $P1$ pouvaient être envisagés. La structure a été résolue dans le groupe centré $P\bar{1}$, l'atome de cobalt ayant été placé à l'origine de la maille.

Après avoir localisé tous les atomes de la 'molécule' sur les sections de densité électronique, nous avons observé un résidu important que nous avons attribué à l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Au site A (Fig. 1) occupé par cet atome d'oxygène O(21) correspond dans l'hypothèse du groupe spatial centré un site B centrosymétrique du premier. Or, la distance entre les sites A et B ($2,6 \text{ \AA}$) est trop courte pour que chimiquement l'on puisse concevoir la présence de deux molécules d'eau, l'une en A et l'autre en B . Après trois cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés le facteur de multiplicité de l'atome O(21) a convergé vers une valeur voisine de 0,5.

Si l'on retenait l'hypothèse du groupe centré, il fallait admettre qu'une seule molécule d'eau se trouvait présente dans la maille, occupant statistiquement le site A ou le site B . On pouvait alors se demander si le groupe non centré $P1$ ne rendait pas mieux compte de la structure cristalline.

Nous avons essayé de contrôler par diverses méthodes la centrosymétrie du motif élémentaire. En premier lieu, nous avons vérifié que les cristaux n'étaient pas piézoélectriques, ce qui n'apporte aucune information supplémentaire sur la centrosymétrie du groupe spatial. Nous avons également étudié la répartition statistique des intensités dans l'espace réciproque: test de Howells, Phillips & Rogers (1950) (Fig. 2), moyennes des facteurs de structure normalisés (Karle & Hauptman, 1953) et rapport de Wilson (1949) (Tableau 2). Comparés aux valeurs théoriques correspondant aux groupes centrés et non centrés, les résultats obtenus ne sont pas concluants. Dans tous les cas, ils donnent des valeurs intermédiaires.

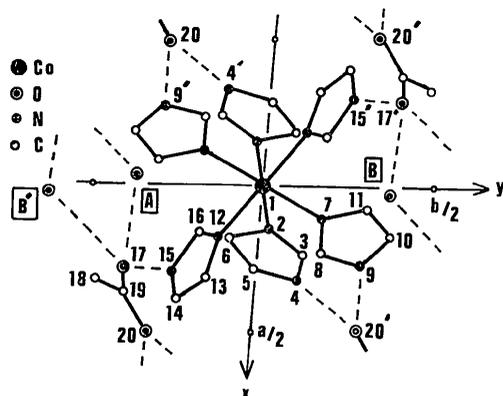


Fig. 1. Projection de la structure cristalline du complexe $\text{Co(Im)}_6(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suivant l'axe c dans le plan ab .

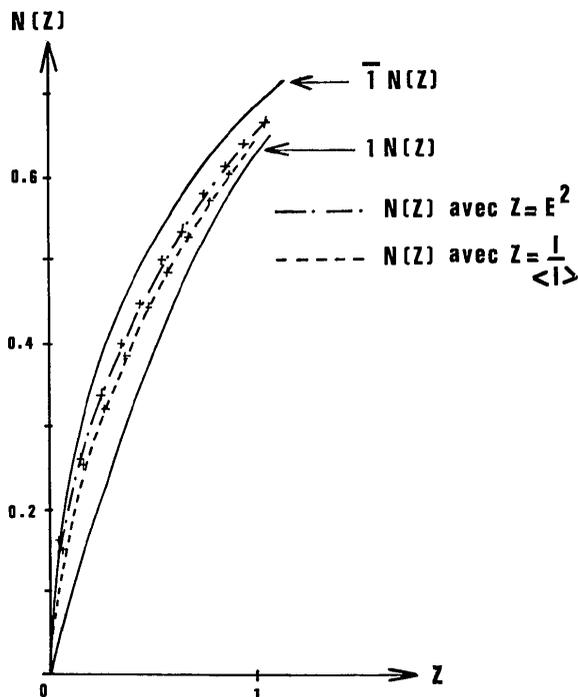


Fig. 2. $\bar{T}N(Z)$ et $N(Z)$ sont les deux courbes de distribution théoriques correspondant respectivement aux structures centrée et non centrée. Les courbes expérimentales $N(Z)$ ont été obtenues en considérant toutes les réflexions observées et ont été calculées l'une avec $Z=1/\langle I \rangle$, $\langle I \rangle$ étant la moyenne des intensités observées dans un domaine de $\sin \theta$, l'autre avec $Z=E^2$.

Tableau 2. Moyennes statistiques des E et rapport de Wilson

	Centré	Non centré	$\text{Co(Im)}_6(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\langle E ^2 \rangle$	1,0	1,0	1,007
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736	0,840
$\langle E \rangle$	0,798	0,886	0,848
Rapport de Wilson	0,637	0,785	0,721

L'affinement des paramètres structuraux, effectué par la méthode des moindres carrés pour les groupes $P\bar{I}$ et $P1$, porte le facteur R aux valeurs respectives: 0,095 et 0,088. Le test de Hamilton (1965) indique que la diminution du facteur R pondéré (0,128 pour $P\bar{I}$ et 0,125 pour $P1$) n'est pas significative.*

A partir de chacune des deux familles de coordonnées, un calcul de distances interatomiques a été effectué (Tableau 4). Dans le groupe centré, les cycles imidazole présentent des longueurs de liaison comparables à celles obtenues par Martínez-Carrera (1966) pour le cycle imidazole étudié à basse température (-150°C), tandis que dans le groupe non centré, des écarts parfois supérieurs à 0,1 Å sont observés. En ce qui concerne les groupes acétate, la longueur d'une liaison dans le cas centré est égale à la moyenne des deux liaisons correspondantes dans le cas non centré; il en est de même pour les liaisons de coordination.

On peut observer que, si les tests cristallographiques de centrosymétrie n'ont pas donné de résultats significatifs, ils n'ont pas rencontré dans ce type de structure avec atome lourd un domaine d'application favorable. La géométrie moléculaire nous a conduit à retenir finalement le groupe centré $P\bar{I}$ et à admettre que le motif $\text{Co}(\text{Im})_6(\text{Ac})_2$ est centrosymétrique autour de l'atome de cobalt; la molécule d'eau occupe avec une même probabilité de présence le site A ou le site B . Les paramètres atomiques obtenus à partir du groupe centré ont été reportés sur le Tableau 3.

* Les facteurs de structure sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30286, 13 pp., 1 microfiche). 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. Valeurs des distances interatomiques (en Å) obtenues en considérant successivement: le groupe centré $P\bar{I}$, le groupe non centré $P1$ (deux valeurs et la moyenne des deux)

La colonne notée MC indique la valeur des distances interatomiques du cycle imidazole étudié par Martínez-Carrera à basse température.

	Centré $P\bar{I}$		Non centré $P1$		
(a) Liaisons de coordination					Moyenne
Co-N(2)	2,151 (6)	2,13	2,15	2,14	
Co-N(7)	2,188 (6)	2,18	2,20	2,19	
Co-N(12)	2,166 (7)	2,17	2,15	2,16	
(b) Groupes acétate					
O(17)-C(19)	1,261 (11)	1,28	1,25	1,26	
C(18)-C(19)	1,535 (11)	1,52	1,54	1,53	
C(19)-O(20)	1,234 (11)	1,24	1,24	1,24	
(c) Cycles imidazole					MC
N(4)-C(3)	1,350 (10)	1,39	1,33	1,36	1,326
C(3)-N(2)	1,315 (10)	1,34	1,30	1,32	1,349
N(2)-C(6)	1,407 (10)	1,35	1,49	1,42	1,369
C(6)-C(5)	1,369 (12)	1,40	1,38	1,39	1,358
C(5)-N(4)	1,378 (11)	1,38	1,42	1,40	1,378
N(7)-C(8)	1,336 (11)	1,35	1,33	1,34	1,326
C(8)-N(9)	1,372 (11)	1,36	1,41	1,38	1,349
N(9)-C(10)	1,355 (14)	1,32	1,38	1,35	1,369
C(10)-C(11)	1,409 (15)	1,48	1,38	1,43	1,358
C(11)-N(7)	1,371 (10)	1,40	1,36	1,38	1,378
N(12)-C(16)	1,324 (10)	1,34	1,33	1,33	1,326
C(16)-N(15)	1,367 (12)	1,44	1,29	1,37	1,349
N(15)-C(14)	1,383 (12)	1,23	1,52	1,38	1,369
C(14)-C(13)	1,367 (15)	1,45	1,29	1,37	1,358
C(13)-N(12)	1,373 (12)	1,38	1,36	1,37	1,378

Un affinement par groupe rigide effectué à l'aide du programme *ORION* (André, Fourme & Renaud, 1971), en considérant les cycles imidazole comme des 'blocs' rigides, conduit à une très faible variation des paramètres atomiques par rapport à ceux obtenus par

Tableau 3. Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^4$), coefficients β_{ij} du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Co	0	0	0	78 (3)	42 (2)	60 (2)	-10 (2)	-11 (2)	11 (1)
N(2)	1489 (8)	278 (6)	7381 (6)	102 (13)	65 (6)	80 (8)	0 (7)	18 (8)	3 (6)
C(3)	2386 (10)	1370 (10)	7404 (8)	125 (18)	77 (9)	84 (10)	-21 (9)	6 (10)	18 (7)
N(4)	3238 (9)	1245 (7)	6008 (7)	98 (14)	118 (9)	93 (9)	-19 (8)	0 (8)	9 (7)
C(5)	2846 (12)	-22 (8)	5517 (9)	152 (20)	108 (11)	108 (11)	-23 (11)	13 (11)	-15 (8)
C(6)	1753 (12)	9365 (8)	6628 (9)	169 (20)	90 (9)	102 (11)	1 (10)	-15 (11)	0 (8)
N(7)	1164 (8)	1794 (5)	882 (6)	114 (14)	62 (7)	78 (8)	-12 (7)	-20 (8)	8 (5)
C(8)	2320 (11)	1815 (8)	1776 (9)	139 (20)	92 (10)	102 (11)	-36 (10)	-19 (11)	-3 (8)
N(9)	2723 (10)	3074 (7)	2267 (8)	152 (17)	109 (9)	125 (10)	-42 (10)	-34 (10)	3 (7)
C(10)	1742 (16)	3894 (9)	1693 (12)	286 (29)	77 (10)	226 (18)	-18 (13)	-118 (19)	-45 (11)
C(11)	793 (14)	3096 (8)	803 (11)	254 (25)	57 (9)	182 (15)	-7 (11)	-41 (15)	-16 (9)
N(12)	1753 (9)	8796 (6)	793 (7)	112 (15)	65 (6)	100 (8)	0 (8)	-22 (9)	11 (6)
C(13)	3197 (12)	8476 (10)	36 (10)	113 (21)	150 (12)	148 (13)	38 (12)	-31 (13)	15 (10)
C(14)	3965 (14)	7696 (11)	932 (11)	166 (23)	170 (14)	153 (15)	46 (14)	-41 (15)	9 (11)
N(15)	2925 (9)	7508 (6)	2276 (8)	142 (16)	68 (7)	151 (11)	6 (8)	-77 (10)	-1 (7)
C(16)	1617 (11)	8201 (7)	2150 (8)	128 (19)	70 (8)	119 (11)	13 (10)	-44 (11)	9 (7)
O(17)	2876 (8)	6068 (6)	4790 (7)	145 (8)	141 (8)	170 (10)	-13 (8)	-82 (10)	49 (7)
C(18)	3250 (13)	5244 (9)	7238 (10)	209 (23)	130 (11)	122 (12)	-39 (12)	15 (15)	69 (10)
C(19)	3771 (12)	6141 (7)	5824 (8)	134 (20)	56 (8)	94 (11)	7 (10)	15 (11)	18 (7)
O(20)	5021 (8)	6853 (6)	5792 (6)	114 (13)	111 (7)	128 (8)	-43 (8)	-5 (7)	22 (6)
O(21, A)	-332 (19)	6191 (15)	4520 (19)	142 (31)	167 (20)	288 (30)	-11 (19)	-35 (23)	59 (19)

l'affinement en matrice complète, n'entraînant pas de modification significative de la géométrie de l'environnement du métal.

Les affinements ont été effectués en effectant à chaque réflexion un poids:

$$w(hkl) = 1/[a + b(F_o) + c(F_o)^2]\sigma^2.$$

Avec $a=0,83$, $b=c=0$ pour $|F_o| < 2,8$ et $a=0,9$, $b=-0,045$ et $c=0,008$ pour $|F_o| \geq 2,8$, σ étant l'écart-type de $|F_o|$ évalué initialement à partir des erreurs sur les mesures des intensités.

Nous avons tenu compte de la diffusion anormale de l'atome de cobalt et de son état d'ionisation '+ +'. En même temps, nous avons attribué à l'atome O(17) du groupe acétate un état d'ionisation '-'

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans les calculs sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les séries différence n'ont pas permis de localiser les atomes d'hydrogène. Les calculs nécessaires à cette étude ont été effectués en utilisant les mêmes programmes que pour l'étude du complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$.

Résultats et discussion

L'entourage octaédrique de l'atome de cobalt (Fig. 3) présente une déformation très peu significative par rapport à un octaèdre régulier. Tout au plus, peut-on observer un allongement très faible de celui-ci suivant la liaison Co-N(7). Les angles de valence ont leurs valeurs indiquées dans le Tableau 5. Un calcul de plans moyens (Tableau 6) montre que les six cycles imidazole sont pratiquement plans et les angles θ_i existant entre leur plan moyen P_i (voir notation dans le Tableau 6) et leur liaison de coordination ont été calculés. Les liaisons de coordination Co-N(7) et Co-N(12) sont presque contenues dans le plan moyen de leurs coordinats respectifs ($\theta_2=5.8$ et $\theta_3=0.3^\circ$); par contre, nous observons un angle important $\theta_1=40^\circ$ entre la liaison Co-N(2) et le plan moyen P_1 .

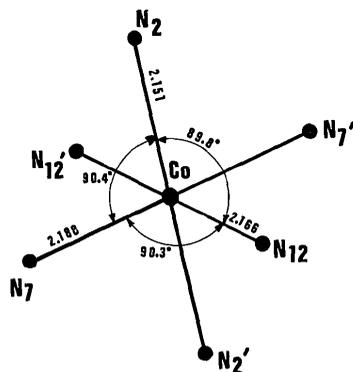


Fig. 3. Environnement octaédrique de l'atome de cobalt. Longueurs de liaisons en Å et angles en°.

Tableau 5. Angles de valence (°) (les écarts-type entre parenthèses)

La colonne notée MC indique la valeur des angles de valence du cycle imidazole étudié par Martínez-Carrera à basse température. Pour les cycles imidazole l'écart-type est égal en moyenne à $0,7^\circ$.

(a) Environnement octaédrique de l'atome de cobalt

N(2)—Co—N(7)	90,4 (3)
N(2)—Co—N(12)	89,8 (2)
N(7)—Co—N(12)	90,3 (3)

(b) Groupe acétate

O(17)—C(19)—O(20)	126,0 (8)
C(18)—C(19)—O(20)	117,8 (7)
O(17)—C(19)—C(18)	116,2 (7)

(c) Cycles imidazole

		MC
N(2)—C(3)—N(4)	112,0	111,3
C(3)—N(4)—C(5)	106,4	105,4
N(4)—C(5)—C(6)	108,0	109,8
C(5)—C(6)—N(2)	107,1	106,3
C(6)—N(2)—C(3)	106,5	107,2
N(7)—C(8)—N(9)	112,7	111,3
C(11)—N(7)—C(8)	104,8	105,4
C(10)—C(11)—N(7)	109,5	109,8
N(9)—C(10)—C(11)	106,6	106,3
C(8)—N(9)—C(10)	106,3	107,2
N(12)—C(16)—N(15)	110,6	111,3
C(13)—N(12)—C(16)	105,7	105,4
C(14)—C(13)—N(12)	111,1	109,8
N(15)—C(14)—C(13)	104,7	106,3
C(16)—N(15)—C(14)	107,9	107,2

Tableau 6. Plans moyens des cycles imidazole

L'équation des plans moyens est de la forme $Ax + By + Cz - D = 0$, où x est parallèle à a , y est dans le plan ab et z est perpendiculaire à x et y .

Coefficients de l'équation du plan

Distances des atomes au plan (Å) et écarts-type entre parenthèses

Plan moyen du cycle imidazole [N(2), C(3), N(4), C(5), C(6)] noté P_1

$A = -0,8367$	N(2) $-0,0023$ (65)
$B = 0,3442$	C(3) $0,0023$ (84)
$C = -0,4260$	N(4) $0,0003$ (71)
$D = -0,5678$	C(5) $-0,0038$ (95)
	C(6) $0,0051$ (96)

Plan moyen du cycle imidazole [N(7), C(8), N(9), C(10), C(11)] noté P_2

$A = 0,5711$	N(7) $0,0002$ (60)
$B = 0,1444$	C(8) $-0,0066$ (83)
$C = -0,8081$	N(9) $0,0077$ (73)
$D = -0,1894$	C(10) $-0,0167$ (117)
	C(11) $0,0078$ (103)

Plan moyen du cycle imidazole [N(12), C(13), C(14), N(15), C(16)] noté P_3

$A = -0,4395$	N(12) $0,0001$ (60)
$B = -0,8162$	C(13) $0,0062$ (98)
$C = -0,3751$	C(14) $-0,0119$ (109)
$D = -7,8863$	N(15) $0,0052$ (67)
	C(16) $-0,0045$ (78)

Les angles dièdres des plans moyens P_1 , P_2 et P_3 prennent les valeurs:

$$P_1-P_2=85.2^\circ; \quad P_1-P_3=104.3^\circ; \quad P_2-P_3=86^\circ.$$

Les coordinats sont orientés différemment les uns par

Tableau 7. Géométrie de l'environnement de l'atome de cobalt de quelques complexes octaédriques

	Distances (Å)			Angles (°)			Principales particularités
(a) Co(Im) ₆ (Ac) ₂ ·H ₂ O	2,151	2,166	2,188	89,8	90,3	90,4	La 'molécule' Co(Im) ₆ est centrosymétrique. Liaisons hydrogène entre coordinats et acétate.
(b) Co(Im) ₆ CO ₃ (H ₂ O) ₅	2,161	2,182		89,2	89,4	89,7	La 'molécule' Co(Im) ₆ n'est pas centrosymétrique (axe 6 ₃).
(c) Co(CO ₃)(H ₂ O) ₂ (Im) ₂	2,112	2,143	2,166	61,2	87,7	90,1	Le groupe carbonate est un coordinat chélatant bidenté.
(d) Co(C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄	2,109	2,145		90,4	90,4	92,3	
(e) Co(C ₆ H ₈ N ₃ O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	2,067	2,077	2,116	89,0	91,0		L'atome de cobalt est coordiné à deux chélates tridentés. Liaisons hydrogène.
	2,139	2,141	2,152	de 76,2 à 100,3			

Références

(a) Présente étude. (b) Hexaimidazolecobalt(II) carbonate pentahydrate: Strandberg & Lundberg (1971). (c) Carbonatodiaquo bisimidazolecobalt(II): Baraniak, Freeman, James & Nockolds (1970). (d) Cobalt(II) nicotinate tétrahydrate: Anagnostopoulos, Drew & Walton (1969). (e) D-Histidino-L-histino-cobalt(II) dihydrate: Candlin & Harding (1970).

rappoit aux autres, contrairement à ce qui a été observé par Strandberg & Lundberg (1971) à propos de l'étude du complexe Co(Im)₆CO₃·(H₂O)₅, qui cristallise dans le groupe P6₃.

Du Tableau 7, où sont portés les caractères géométriques de l'environnement du métal de quelques autres complexes déjà étudiés, il apparaît qu'une déformation essentiellement angulaire (parfois importante) de l'entourage du métal se produit principalement pour les complexes dont les coordinats sont des chélates.

Le groupe acétate est pratiquement plan, sa conformation est comparable à celle observée dans de nombreuses études, comme dans le cas du complexe Co(Im)₂(Ac)₂ (Gadet, 1974).

Le schéma des liaisons hydrogène proposé pour cette structure (Fig. 3), nous indique que la cohésion cristalline est essentiellement assurée par des liaisons hydrogène N-H...O dans les directions a et c du réseau, et par des liaisons O-H...O faisant intervenir la molécule d'eau suivant la direction b. Les distances interatomiques correspondantes sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8. Schéma de liaisons hydrogène proposé

Donneur	Distance (Å)	Accepteur
N(4)	2,71	O(20')
N(9)	2,73	O(20')
N(15)	2,64	O(17)

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau occupe le site A

O(21, A)	2,77	O(17)
O(21, A)	3,02	O(17')

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau occupe le site B

O(21', B)	3,02	O(17)
O(21', B)	2,77	O(17')

L'étude structurale du complexe Co(Im)₆(Ac)₂·H₂O a montré que l'environnement de l'atome de cobalt est très peu déformé par rapport à un octaèdre régulier, malgré la présence d'un réseau important de liaisons hydrogène. De nombreuses études ont été faites sur les

complexes octaédriques, certaines distortions de l'environnement métallique ont déjà été observées et prévues (Orgel, 1964). L'influence que pourrait avoir la symétrie de l'entourage du métal sur le spectre d'absorption du composé a déjà été étudiée (Cotton, 1968), principalement dans le cas où cette symétrie est élevée.

Nous remercions Mme Dobry-Duclaux, qui après avoir préparé les cristaux, nous a confié le sujet de cette étude; Mlle Stora pour l'intérêt témoigné à ce travail; M Rimsky d'avoir effectué et interprété les tests de piézoélectricité.

Références

- ANAGNOSTOPOULOS, A., DREW, M. G. B. & WALTON, R. A. (1969). *Chem. Commun.* pp. 1241-1242.
- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 2371-2380.
- BARANIAK, E., FREEMAN, H. C., JAMES, J. M. & NOCKOLDS, C. E. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2558-2566.
- CANDLIN, R. & HARDING, M. M. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 384-393.
- COTTON, F. A. (1968). *Applications de la Théorie des Groupes à la Chimie*, pp. 50-56. Paris: Dunod.
- DOBRY-DUCLAUX, A. & MAY, A. (1970). *Bull. Soc. Chim. Biol.* **52**, 1447-1465.
- GADET, A. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 263-265.
- GADET, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 349-353.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 131-141.
- MARTÍNEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783-789.
- ORDEL, L. E. (1964). *Chimie des Métaux de Transition, Théorie du Champ des Ligandes*, pp. 57, 194. Paris: Dunod.
- STRANDBERG, R. & LUNDBERG, B. K. S. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 1767-1774.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-325.