

Structure Cristallographique du Tétraméthyl-2,2,5,5 Aza-1 Cyclopentanone-3 Oxime-3 Oxyle-1

PAR B. CHION

Laboratoire de Spectrométrie Physique (Associé au CNRS), B.P. n° 53, 38041 Grenoble Cedex, France

ET M. THOMAS

Institut Laue Langevin, B.P. n° 156, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 17 juillet 1974, accepté le 18 septembre 1974)

2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-3-cyclopentanone-3-oxime-1-oxyl is a nitroxide radical which crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with $a = 7.975$ (2), $b = 15.220$ (4), $c = 12.014$ (3) Å, $\beta = 137.94$ (1)°, $Z = 4$. E.p.r. measurements have been made on the monocrystal. Principal values of tensor g are: $g_{xx} = 2.0094$, $g_{yy} = 2.0062$, $g_{zz} = 2.0020$.

Introduction

Le composé étudié fait partie des radicaux nitroxydes synthétisés au Laboratoire de Chimie Organique Physique du CENG (Dupeyre, 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.).

Etude en r.p.e. d'un monocrystal

Dans le cas de monocristaux de nitroxydes, nous avons pu vérifier que les spectres de résonance ne comportent qu'une seule raie. L'étude de la position de cette raie selon la direction du champ magnétique appliqué, nous permet en général d'obtenir des renseignements sur l'orientation des groupements $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-O}$ dans la maille (Capiomont, Chion, Lajzërowicz & Lemaire, 1974). Dans le cas du composé ici étudié, nous avons complètement déterminé cette orientation avec une bonne précision, ce qui nous a grandement aidé par la suite dans la recherche de la structure.

Détermination de la structure

Les intensités ont été mesurées avec le diffractomètre automatique Siemens de l'Institut Laue Langevin. 1250 raies ont été mesurées ($\text{Mo K}\alpha$). Nous avons recherché la structure en utilisant les méthodes directes et le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Ceci ne nous conduisit à aucun résultat.

La pseudo-planéité de la molécule a pour conséquence de donner des valeurs élevées aux facteurs de structure normalisés de certaines catégories de taches, ce qui empêche les méthodes statistiques de donner un bon résultat, bien que le groupe ($P2_1/c$) soit en lui-même très favorable. En reprenant cette recherche à l'aide de la nouvelle version du programme *MULTAN* qui permet d'introduire dans la normalisation la forme

du modèle moléculaire, nous avons finalement obtenu une section de Fourier qui, sur une douzaine de pics, permettait d'en obtenir quatre pouvant correspondre à des atomes.

Cette identification nous fut facilitée par la connaissance de l'orientation de la molécule dans la maille, donnée par l'étude r.p.e. Nous avons affiné la structure d'abord à l'aide du programme *ORION* d'affinement par bloc moléculaire (André, Fourme & Renaud, 1971), puis en affinant les atomes individuellement avec le programme *XFLS 3* (Busing & Levy, 1971).

Résultats

L'affinement avec des facteurs de température anisotropes donne un facteur $R = 0,10$; $R_w = 0,11$ portant sur 1250 intensités non nulles* sans pondération [l'étude de la courbe $\omega(F_o - F_c)^2$ en fonction de F_o a montré qu'une pondération égale à l'unité était satisfaisante]. Il ne nous a pas été possible de localiser les hydrogènes.

Les coordonnées des atomes et les longueurs des axes de leurs ellipsoïdes de vibration thermique sont données dans le Tableau 1. La Fig. 1 montre les valeurs des longueurs et des angles de liaisons. La Fig. 2 est une projection sur le plan ac de deux molécules déduites par une translation \mathbf{a} . Le cycle \mathbf{a} en première approximation, une forme en enveloppe au niveau du C(2) bien que l'atome C(4) sorte également du plan défini par N(1)C(1)C(3) (voir Tableau 2). Nous trouvons pour la liaison N-O, la valeur classique de 1,27 Å trouvée dans la plupart des autres nitroxydes. Cette molécule présente une grande analogie avec le biradical tétraméthyl-2,2,5,5 aza-1 cyclopentanone-3 azine-3 oxyle dont nous avons précédemment étudié la structure cristalline (Chion, Capiomont & Lajzërowicz, 1972).

* La liste des facteurs de structure est déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30682: 24 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.

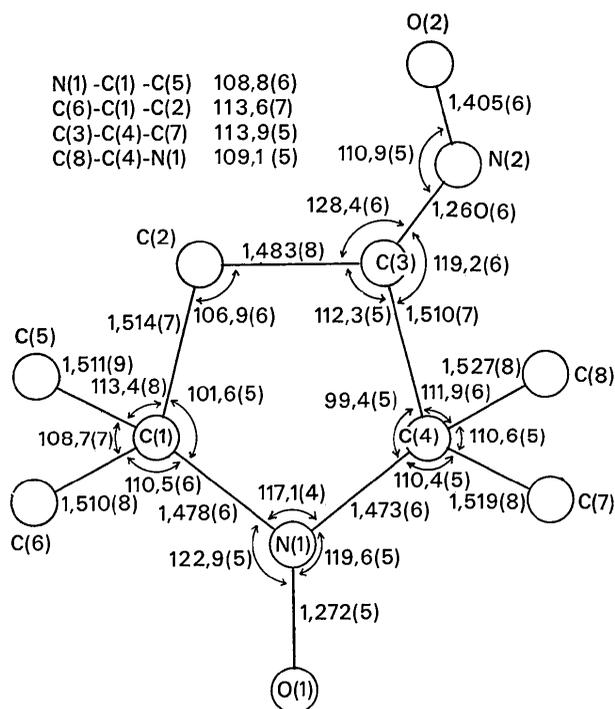


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles (°). Les déviations standards sont notées entre parenthèses.

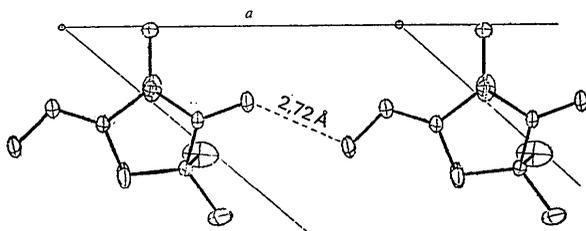


Fig. 2. Projection sur le plan ac de deux molécules déduites par la translation a .

Pour le biradical azine, nous avons trouvé une conformation plane pour le cycle pyrrolidinique, compte tenu des écarts standards qui étaient importants. Comme pour le biradical azine, l'affinement de la tanoxime n'a pas donné une valeur finale de R satisfaisante. Nous constatons pour les deux composés, une forte agitation thermique au niveau du méthylène [C(2)] et des méthyles C(5) et C(6) qui lui sont voisins. Les sections de Fourier-différence ne permettent pas du tout de localiser leurs hydrogènes. Cette partie de la molécule correspond également aux atomes absents de la section de Fourier obtenue avec les résultats de *MULTAN*.

La structure cristallographique de ce composé comporte un réseau de fortes liaisons hydrogène reliant des molécules déduites par la translation a (Fig. 2).

Tableau 1. Coordonnées des atomes ($\times 10^4$) et longueurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique (Å) ($\times 10^4$)

	x	y	z	L_1	L_2	L_3
N(1)	9224 (8)	1062 (4)	2846 (6)	1553	2166	2573
O(1)	7135 (8)	942 (4)	2301 (6)	1532	2576	3914
C(1)	11234 (11)	1624 (5)	4308 (8)	1824	2103	2614
C(2)	13344 (15)	1473 (8)	4528 (12)	1685	2300	5456
C(3)	12217 (11)	1066 (5)	2971 (7)	1653	2100	2741
C(4)	9607 (11)	721 (4)	1900 (7)	1617	2122	2551
N(2)	13204 (9)	949 (4)	2515 (7)	1711	2436	2826
C(2)	15622 (9)	1309 (4)	3661 (7)	1606	2635	4064
C(5)	10327 (22)	2565 (6)	3888 (14)	2068	3482	4782
C(6)	11853 (17)	1341 (8)	5782 (10)	2095	3097	4202
C(7)	7640 (12)	1089 (7)	148 (8)	2036	2155	3948
C(8)	9534 (17)	282 (5)	1893 (12)	2330	2409	3608

Tableau 2. Distances des atomes au plan N(1)C(1)C(3) en Å

Equation du plan $0,0240X + 0,8057Y - 0,5918Z - 0,0624 = 0$ dans un système cartésien.

C(2)	-0,255 (12)	C(6)	-1,069 (10)
C(4)	0,059 (6)	C(7)	1,345 (9)
N(2)	0,101 (6)	C(8)	-1,168 (9)
O(2)	0,017 (6)	O(1)	0,05 (7)
C(5)	1,346 (10)		

Ces liaisons hydrogène ont pour effet en particulier, de diminuer les valeurs $g_{xx}g_{yy}g_{zz}$ (2,0094, 2,0062, 2,0020) du tenseur g du groupement NO qui présente une anisotropie analogue à celle trouvée dans le biradical azine (2,0101, 2,0068, 2,0028), mais avec des valeurs plus faibles. Il est à noter que les valeurs des angles déduites de cette étude de structure et définissant l'orientation du groupement $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{O} \end{matrix}$ dans la maille, concordent avec les valeurs déduites de l'étude r.p.e. avec une précision meilleure que 1°.

Nous tenons à remercier Mme J. Lajzėrowicz qui nous a constamment aidé dans ce travail et Mlle Dupeyre du Laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble qui a synthétisé le composé étudié.

Références

- ANDRÉ, A., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371-2380.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 59-4-37.
- CAPIOMONT, A., CHION, B., LAJZÉROWICZ, J. & LEMAIRE, H. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 2530-2535.
- CHION, B., CAPIOMONT, A. & LAJZÉROWICZ, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 618-619.
- DUPEYRE, R. M. (1965). Thèse de troisième cycle à l'Université de Grenoble.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.