

Structure du Complexe Racémique (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃. Etude des Liaisons Hydrogène

PAR C. BROUTY, P. SPINAT, A. WHULER ET P. HERPIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Tour 16, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 24 novembre 1975, accepté le 21 janvier 1976)

The crystal structure of (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. It is orthorhombic with space group *Pbca*. The lattice constants are $a = 14.534$ (4), $b = 14.178$ (6), $c = 17.37$ (1) Å, with eight formula units in the unit cell. The structure has been resolved by direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a final $R = 0.06$ based on 4290 reflexions. [Co(en)₃]³⁺ and (SCN)⁻ ions are linked by hydrogen bonds, which give a strong intermolecular cohesion to the structure. Two of the three independent (SCN)⁻ groups have two hydrogen bonds to their S atom, and to their N atom – they bridge three complex ions [Co(en)₃]³⁺ – the third (SCN)⁻ being linked to only one complex ion because its S atom is free. As a consequence of this strong cohesion, the covalent N–H and S–C–N bonds are perturbed (average N–H = 1.04 Å longer than N–H observed in (\pm)-Co(en)₃Cl₃, and \angle S–C–N = 177.5°).

Introduction

Dans les complexes actifs ou racémiques M(en)₃X₃ (en = éthylènediamine; M = Co^{III}, Cr^{III}; X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, etc.) la cohésion intermoléculaire à l'état cristallin est assurée par des liaisons hydrogène. Celles-ci dépendent évidemment de la nature de l'ion extérieur mais aussi de la répartition des ions complexes dans la structure. Ainsi, les liaisons N–H...Cl sont beaucoup plus fortes dans le (+)-Co(en)₃Cl₃·H₂O de symétrie quadratique (Iwata, Nakatsu & Saito, 1969), que dans le (\pm)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O de symétrie trigonale (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975). Par ailleurs, les liaisons hydrogène, peuvent avoir une influence sur la conformation des cycles chélatés éthylènediamine, de l'ion complexe (Raymond, Corfield & Ibers, 1968).

La détermination structurale de (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃ va permettre d'étendre à un nouvel ion extérieur, les connaissances sur les modes d'interaction par liaisons hydrogène (N–H...N et N–H...S) et de les confronter aux hypothèses de Raymond *et al.* (1968).

Etude expérimentale

(\pm)-Co(en)₃(SCN)₃ a été préparé par précipitation à partir du (\pm)-Co(en)₃Cl₃, puis recristallisé dans l'eau. Les cristaux obtenus sont anhydres (Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1975).

La maille cristalline de symétrie orthorhombique (Jaeger, 1915) possède les paramètres affinés suivants (Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1975): $a = 14,534 \pm 0,004$, $b = 14,178 \pm 0,006$, $c = 17,37 \pm 0,01$ Å; $V = 3580$ Å³, $Z = 8$, $M = 413,20$, $D_c = 1,534$ g cm⁻³.

Le groupe de symétrie est *Pbca* (D_{2h}^{15} , n° 61) conformément aux règles d'extinction observées, $hk0$, $h = 2n$; $0kl$, $k = 2n$; $h0l$, $l = 2n$, et à la présence d'un centre de symétrie, révélé par les tests de calculs statistiques basés sur les intensités de diffraction.

Ces mesures ont été recueillies avec la radiation Mo $K\alpha$ (monochromateur) à partir d'un cristal de taille approximative 0,5 × 0,5 × 0,3 mm, monté sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100. Les réflexions hkl sont mesurées par intégration en ω pour $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$. La détermination des fonds continus a été réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage $F \cdot C = f(\theta)$. La mesure des intensités de trois raies de référence toutes les 96 réflexions, permet de contrôler la stabilité des comptages. 7520 réflexions ont été ainsi collectées, puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires, compte-tenu de la taille du cristal et de la valeur de son coefficient d'absorption linéaire $\mu_{\lambda Mo} = 13,5$ cm⁻¹.

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion introduits ont été calculés à partir de tables de coefficients (Moore, 1963); les composantes de la dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraites des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La résolution de la structure a été menée par méthodes directes, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Le calcul des $|E|_{hkl}$ a été réalisé en tenant compte des positions atomiques d'un groupe d'atomes lourds, constitué d'un cobalt et de trois soufre, dont les coordonnées respectent les vecteurs apparaissant en sections de Harker. La solution (ABSFOM = 0,888, COMBINEDFOM = 2,087), obtenue avec trois phases de départ et $499|E| > 1$, a donné les positions de 16 des 22 atomes indépendants (atomes d'hydrogène exclus), définissant entre autres l'ion complexe [Co(en)₃]³⁺ par deux de ses trois ligands. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle réalisée à partir de cette solution a permis de localiser les six atomes restants.

Les calculs d'affinement sont effectués à l'aide du programme *AFFINE*, basé sur la méthode des moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Un premier affinement sur les coordonnées et les facteurs de température isotropes des 22 atomes précédents, conduit à $R=0,10$ pour 2693 réflexions ($F_{\text{obs}} \geq 0,030 F_{\text{obs}} \text{ max}$). En augmentant le nombre de réflexions utilisées ($F_{\text{obs}} \geq 0,015 F_{\text{obs}} \text{ max}$), pour tenir compte du nombre de paramètres variables, une section de série-différence est réalisée après affinement des facteurs de température anisotropes des atomes 'lourds' (Co, S, N, C) permettant ainsi de localiser les 24 atomes d'hydrogène. La solution définitive ($R=0,06$ pour 4290 réflexions) est obtenue

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) de (\pm) -Co(en)₃(SCN)₃ et coefficients d'agitation thermique

Les atomes de carbone et d'azote des groupements thiocyanates sont notés CS et NS.

	x	y	z	B
Co	5716 (0)	2495 (0)	1154 (0)	2,0
N(1)	4512 (2)	2350 (3)	1682 (2)	3,2
N(2)	6816 (3)	2688 (3)	532 (2)	2,7
N(3)	6209 (3)	1307 (3)	1542 (2)	3,3
N(4)	5312 (3)	3734 (2)	745 (2)	2,6
N(5)	5125 (3)	1824 (3)	299 (2)	3,4
N(6)	6267 (3)	3088 (3)	2056 (2)	3,5
C(1)	3827 (3)	1964 (4)	1143 (3)	3,7
C(2)	6625 (4)	3391 (3)	-73 (3)	1,9
C(3)	6935 (4)	1514 (4)	2124 (3)	4,5
C(4)	6093 (4)	4175 (3)	310 (3)	2,4
C(5)	4297 (3)	1315 (3)	604 (3)	4,4
C(6)	6562 (4)	2307 (4)	2607 (3)	5,3
S(1)	4466 (1)	4374 (1)	-1964 (1)	4,6
CS(1)	4296 (4)	3737 (3)	-1191 (3)	4,3
NS(1)	4155 (4)	3307 (4)	-636 (3)	5,5
S(2)	4996 (1)	953 (1)	-1545 (1)	2,5
CS(2)	3902 (4)	1174 (4)	-1562 (3)	3,7
NS(2)	3119 (4)	1303 (5)	-1555 (4)	9,8
S(3)	7943 (1)	553 (1)	-1433 (1)	5,8
CS(3)	7348 (3)	663 (3)	-644 (3)	4,0
NS(3)	6927 (3)	730 (3)	-83 (3)	5,1
H(N1)1	4479 (33)	1849 (34)	2148 (28)	6,3 (1,5)
H(N1)2	4256 (29)	2949 (30)	1862(24)	6,7 (1,5)
H(N2)1	7355 (32)	2915 (32)	901 (25)	5,4 (1,7)
H(N2)2	7018 (33)	2133 (34)	347 (27)	7,7 (1,7)
H(N3)1	5570 (32)	880 (32)	1746 (26)	7,1 (1,6)
H(N3)2	6498 (34)	944 (36)	1090 (30)	7,2 (1,6)
H(N4)1	4715 (33)	3568 (33)	449 (27)	4,7 (1,5)
H(N4)2	5114 (30)	4187 (31)	1185 (26)	3,1 (1,5)
H(N5)1	4934 (31)	2305 (32)	-106 (28)	5,1 (1,5)
H(N5)2	5635 (30)	1383 (31)	31 (25)	4,8 (1,6)
H(N6)1	6707 (30)	3584 (30)	1706 (25)	3,6 (1,6)
H(N6)2	5818 (32)	3478 (32)	2351 (27)	6,1 (1,6)
H(C1)1	3339 (30)	1706 (31)	1371 (26)	4,4 (1,7)
H(C1)2	3552 (29)	2448 (34)	932 (25)	2,0 (1,6)
H(C2)1	7067 (31)	3619 (31)	-294 (25)	4,3 (1,7)
H(C2)2	6182 (30)	3003 (32)	-496 (26)	5,6 (1,7)
H(C3)1	7097 (32)	1018 (31)	2339 (26)	2,5 (1,9)
H(C3)2	7445 (34)	1672 (32)	1818 (25)	6,0 (1,8)
H(C4)1	5897 (30)	4618 (31)	-40 (26)	2,0 (1,8)
H(C4)2	6628 (30)	4318 (30)	730 (25)	2,0 (1,8)
H(C5)1	3914 (31)	1144 (31)	247 (26)	4,1 (1,7)
H(C5)2	4596 (30)	823 (32)	881 (25)	1,7 (1,7)
H(C6)1	6994 (30)	2495 (35)	2863 (26)	4,4 (1,6)
H(C6)2	5944 (31)	2252 (31)	2838 (26)	2,0 (1,8)

après différents cycles d'affinement sur les coordonnées et les facteurs de température anisotropes des Co, S, N, C, puis sur les positions atomiques et les facteurs de température isotropes des hydrogène. Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques obtenues; le Tableau 2 regroupe les facteurs de température anisotropes et les amplitudes de vibration (r.m.s.) le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration, des atomes autres que les hydrogène.*

Description de la structure

L'ion complexe indépendant défini par les coordonnées atomiques du Tableau 1 et dessiné par *ORTEP* (Johnson, 1965) (Fig. 1) est le $(-)$ -[Co(en)₃]³⁺. Ses atomes sont tous en positions générales, ce qui entraîne pour l'octaèdre de légères déformations; celui-ci demeure cependant très proche d'un octaèdre régulier. Les Tableaux 3 et 4 explicitent les distances et angles de liaisons de l'ion complexe. Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons Co-N, N-C et C-C sont en accord avec celles décrites dans la structure du (\pm) -[Co(en)₃]₂(HPO₄)₃.9H₂O (Duesler & Raymond, 1971) dans laquelle l'ion complexe est également en position générale. Les valeurs des angles de liaisons N-Co-N, dans chaque ligand sont toujours notablement inférieures à 90°, ce qui est caractéristique des complexes chélatés de ce type. Les plans des triangles de base de l'octaèdre, [N(1)N(4)N(6)] et [N(2)N(3)N(5)], sont parallèles (précision $\pm 1^\circ$). Le pseudo-axe *A*3 de l'ion complexe sensiblement perpendiculaire à ces plans, ne correspond à aucune direction cristallographique simple. Un calcul de distances des atomes de carbone par rapport au plan

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31623: 21 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.

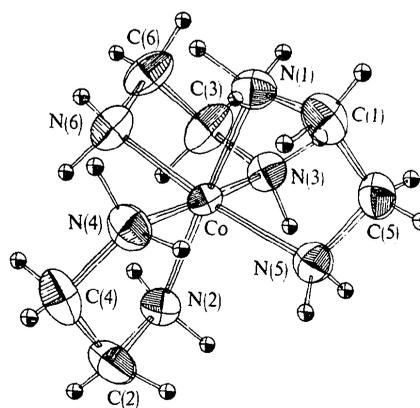


Fig. 1. $(-)$ -[Co(en)₃]³⁺ de configuration $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$.

[N(1)N(4)N(6)] (Tableau 5) montre que les liaisons C-C sont quasiment parallèles à cet axe 'A3'. Chaque ligand présente donc la conformation (*lel*), ce qui entraîne pour l'ion (-)-[Co(en)₃]³⁺ la configuration $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ (IUPAC, 1970). La distorsion des cycles chélatés éthylènediamine est exprimée par les valeurs des distances des atomes de carbone au plan moyen du ligand (Tableau 5).

Les quatre ions complexes $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ et leur quatre stéréo-isomères $\Delta(\delta\delta\delta)$ se répartissent dans la maille selon la Fig. 2, représentant une projection de la structure perpendiculairement à [010]. Les 24 groupements (SCN)⁻ sont insérés entre les ions [Co(en)₃]³⁺. Les longueurs de liaisons S-C et C-N (Tableau 6) sont en bon accord avec les résultats IR trouvés pour KSCN (Wells, 1962). Les angles de liaisons S-C-N (Tableau 6) présentent un écart appréciable à la linéarité, pour deux des trois groupements indépendants.

Cohésion intermoléculaire

La cohésion de la structure est assurée par une très grande densité de liaisons hydrogène. Celles-ci se manifestent entre les groupements NH₂ de l'ion complexe et les atomes de soufre ou d'azote des thiocyanates (Tableau 7).

Un ion complexe est porteur de 11 liaisons hydrogène (Fig. 3). Il apparaît donc que les hydrogène de chaque azote sont tous engagés, à l'exception d'un seul H(N1)2. La répartition de ces liaisons se fait de trois manières différentes :

- quatre liaisons H relient chacune, un azote de l'octaèdre à un soufre d'un groupement thiocyanate;
- deux liaisons H partent de deux azote appartenant à des ligands différents pour converger sur l'azote d'un même groupement (SCN); il existe, par octaèdre,

deux groupes de ce type, convergent respectivement sur NS(1) et NS(2);

- trois liaisons H convergent vers le même azote NS(3). Elles proviennent des trois azotes N(2), N(3), N(5) sommets d'un des triangles de base de l'octaèdre. L'atome NS(3) est alors sensiblement situé sur l'axe 'A3', comme l'est le tétraèdre (HPO₄)²⁻ relié par deux ponts hydrogène à un ion complexe du (±)-[Co(en)₃]₂(HPO₄)₃·9H₂O (Duesler *et al.*, 1971). Cependant le groupement SCN(3) n'est pas parallèle à cet axe. Pour un ion complexe, il n'existe qu'un groupe de liaisons H de ce type.

Les caractéristiques de ces liaisons sont en bon accord avec celles publiées par Hamilton & Ibers (1968) (Tableau 8). L'interaction N-H...N est probablement forte puisque les longueurs de liaison H...N sont plus courtes que celle citée en référence dans le tableau. Il faut noter cependant que la convergence vers NS(3) de trois liaisons H a pour effet d'allonger sensiblement la liaison H...N (2,13 Å), puisque celle-ci n'est plus que de 2,03 Å lorsqu'il y a convergence de deux liaisons H sur un même atome.

D'après Raymond *et al.* (1968) une telle densité de liaisons H, sur un seul ion complexe ne devrait pas être compatible avec la conformation (*lel,lel,lel*) observée: selon cet auteur, les 6 hydrogène axiaux ne peuvent être, dans cette conformation simultanément engagés dans des liaisons H, ceci pour des raisons d'encombrement stérique. Mais il faut noter qu'ici (Fig. 3) le seul hydrogène non engagé, est effectivement axial, et que sur les cinq autres hydrogène axiaux restants, trois convergent vers le même atome, éliminant ainsi les problèmes stériques tandis que les deux autres participent respectivement à une liaison présentant un écart notable à la linéarité (angle moyen N-H...B: 152°). Dans ces conditions, la conforma-

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$) et amplitudes de vibration (r.m.s.) de (±)-Co(en)₃(SCN)₃

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Amplitudes r.m.s. (Å)		
Co	27 (0)	22 (0)	16 (0)	-2 (0)	3 (0)	0 (0)	0,146	0,151	0,179
N(1)	35 (2)	44 (2)	24 (1)	-3 (1)	1 (1)	1 (1)	0,186	0,196	0,214
N(2)	41 (2)	34 (3)	31 (1)	0 (1)	11 (1)	-2 (1)	0,176	0,189	0,244
N(3)	44 (2)	33 (2)	30 (1)	4 (1)	-6 (1)	4 (1)	0,171	0,205	0,232
N(4)	40 (2)	30 (2)	25 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)	0,172	0,191	0,212
N(5)	45 (2)	31 (2)	25 (1)	0 (1)	1 (1)	-4 (1)	0,170	0,201	0,219
N(6)	39 (2)	45 (2)	23 (1)	1 (2)	-2 (1)	-3 (1)	0,183	0,203	0,218
C(1)	29 (2)	63 (3)	30 (2)	-3 (2)	1 (1)	4 (2)	0,174	0,212	0,255
C(2)	60 (3)	37 (2)	33 (2)	1 (2)	24 (2)	8 (2)	0,147	0,202	0,297
C(3)	41 (2)	57 (3)	43 (2)	4 (2)	-14 (2)	10 (2)	0,172	0,241	0,281
C(4)	59 (3)	31 (2)	41 (2)	-4 (2)	22 (2)	7 (2)	0,154	0,205	0,301
C(5)	41 (2)	38 (2)	33 (2)	-12 (2)	-6 (2)	3 (1)	0,167	0,209	0,247
C(6)	50 (3)	73 (4)	26 (2)	-1 (3)	-13 (2)	2 (2)	0,172	0,253	0,273
S(1)	74 (1)	43 (1)	30 (0)	1 (1)	8 (0)	-10 (0)	0,177	0,234	0,287
CS(1)	58 (3)	38 (2)	30 (2)	17 (2)	-10 (2)	-11 (2)	0,164	0,199	0,284
NS(1)	112 (4)	52 (3)	34 (2)	24 (3)	-14 (2)	1 (2)	0,199	0,232	0,362
S(2)	43 (1)	50 (1)	42 (0)	8 (1)	11 (0)	8 (0)	0,194	0,213	0,277
CS(2)	51 (3)	49 (3)	26 (2)	14 (2)	-3 (2)	-8 (2)	0,180	0,205	0,263
NS(2)	57 (3)	125 (5)	76 (3)	40 (3)	-19 (3)	-41 (4)	0,201	0,269	0,436
S(3)	101 (1)	61 (1)	33 (0)	-2 (1)	9 (1)	-7 (1)	0,209	0,257	0,332
CS(3)	45 (2)	29 (2)	36 (2)	8 (2)	-7 (2)	-7 (1)	0,158	0,205	0,257
NS(3)	54 (3)	47 (2)	45 (2)	6 (2)	3 (2)	-16 (2)	0,185	0,243	0,283

Tableau 3. Longueurs de liaisons (Å) dans [Co(en)₃]³⁺

		Valeurs moyennes
Co-N(1)	1,986 (4)	1,963
Co-N(2)	1,948 (4)	
Co-N(3)	1,950 (4)	
Co-N(4)	1,985 (4)	
Co-N(5)	1,961 (4)	
Co-N(6)	1,950 (4)	
N(1)-C(1)	1,472 (6)	1,494
N(2)-C(2)	1,476 (6)	
N(3)-C(3)	1,490 (6)	
N(4)-C(4)	1,499 (6)	
N(5)-C(5)	1,499 (6)	
N(6)-C(6)	1,526 (6)	
C(1)-C(5)	1,480 (7)	1,498
C(2)-C(4)	1,509 (7)	
C(3)-C(6)	1,506 (7)	
N(1)-H(N1)1	1,08 (5)	1,04
N(1)-H(N1)2	0,98 (5)	
N(2)-H(N2)1	1,06 (5)	
N(2)-H(N2)2	0,90 (5)	
N(3)-H(N3)1	1,16 (5)	
N(3)-H(N3)2	1,03 (5)	
N(4)-H(N4)1	1,04 (5)	
N(4)-H(N4)2	1,04 (5)	
N(5)-H(N5)1	1,02 (5)	
N(5)-H(N5)2	1,08 (5)	
N(6)-H(N6)1	1,13 (5)	
N(6)-H(N6)2	1,00 (5)	
C(1)-H(C1)1	0,89 (5)	0,92
C(1)-H(C1)2	0,87 (5)	
C(2)-H(C2)1	0,82 (5)	
C(2)-H(C2)2	1,12 (5)	
C(3)-H(C3)1	0,83 (5)	
C(3)-H(C3)2	0,94 (5)	
C(4)-H(C4)1	0,92 (5)	
C(4)-H(C4)2	1,08 (5)	
C(5)-H(C5)1	0,87 (5)	
C(5)-H(C5)2	0,95 (5)	
C(6)-H(C6)1	0,81 (5)	
C(6)-H(C6)2	0,99 (5)	

tion (*lel, lel, lel*) peut exister malgré le grand nombre de liaisons H.

Dans l'ensemble de la structure, les thiocyanates SCN(1) et SCN(2) servent de ponts entre les octaèdres. Etant porteurs de deux liaisons H sur leur atome d'azote et deux liaisons H sur leur atome de soufre, ils relient respectivement trois ions complexes (Fig. 3). Cet ensemble de ponts SCN permet de relier chaque [Co(en)₃]³⁺ à neuf autres. Les thiocyanates SCN(3) jouent un rôle particulier: ils ne participent pas à ces interactions, puisqu'ils ne sont reliés qu'à un seul octaèdre, leur atome de soufre restant libre.

Un tel réseau de liaisons H confère à la structure une très grande cohésion intermoléculaire et en conséquence, plusieurs caractères spécifiques. Tout d'abord, il n'existe plus de canaux susceptibles d'accueillir des molécules d'eau, comme dans le complexe

Tableau 4. Angles de liaisons (°) dans [Co(en)₃]³⁺

N(1)-Co-N(5)	85,0 (2)	Co-N(1)-H(N1)1	117 (8)
N(2)-Co-N(4)	85,4 (2)	Co-N(1)-H(N1)2	113 (6)
N(3)-Co-N(6)	86,8 (2)	C(1)-N(1)-H(N1)1	102 (6)
N(1)-Co-N(4)	89,8 (2)	C(1)-N(1)-H(N1)2	106 (6)
N(1)-Co-N(6)	92,0 (2)	H(N1)1-N(1)-H(N1)2	108 (6)
N(4)-Co-N(6)	91,5 (2)	Co-N(2)-H(N2)1	108 (6)
N(2)-Co-N(3)	90,6 (2)	Co-N(2)-H(N2)2	110 (6)
N(2)-Co-N(5)	90,5 (2)	C(2)-N(2)-H(N2)1	111 (6)
N(3)-Co-N(5)	90,2 (2)	C(2)-N(2)-H(N2)2	113 (6)
Co-N(1)-C(1)	110,0 (5)	H(N2)1-N(2)-H(N2)2	104 (6)
Co-N(2)-C(2)	109,6 (5)	Co-N(3)-H(N3)1	105 (6)
Co-N(3)-C(3)	109,0 (5)	Co-N(3)-H(N3)2	109 (6)
Co-N(4)-C(4)	109,0 (5)	C(3)-N(3)-H(N3)1	117 (8)
Co-N(5)-C(5)	108,5 (5)	C(3)-N(3)-H(N3)2	109 (6)
Co-N(6)-C(6)	107,8 (5)	H(N3)1-N(3)-H(N3)2	107 (6)
N(1)-C(1)-C(5)	108,7 (5)	Co-N(4)-H(N4)1	103 (6)
N(2)-C(2)-C(4)	106,3 (5)	Co-N(4)-H(N4)2	111 (6)
N(3)-C(3)-C(6)	105,6 (5)	C(4)-N(4)-H(N4)1	118 (8)
N(4)-C(4)-C(2)	107,6 (5)	C(4)-N(4)-H(N4)2	109 (6)
N(5)-C(5)-C(1)	107,1 (5)	H(N4)1-N(4)-H(N4)2	106 (6)
N(6)-C(6)-C(3)	107,1 (5)		

Tableau 4 (suite)

Co-N(5)-H(N5)1	108 (6)	N(3)-C(3)-H(C3)1	110 (6)
Co-N(5)-H(N5)2	108 (6)	N(3)-C(3)-H(C3)2	103 (6)
C(5)-N(5)-H(N5)1	110 (6)	C(6)-C(3)-H(C3)1	119 (8)
C(5)-N(5)-H(N5)2	115 (8)	C(6)-C(3)-H(C3)2	115 (8)
H(N5)1-N(5)-H(N5)2	106 (6)	H(C3)1-C(3)-H(C3)2	104 (6)
Co-N(6)-H(N6)1	94 (8)	N(4)-C(4)-H(C4)1	112 (6)
Co-N(6)-H(N6)2	112 (5)	N(4)-C(4)-H(C4)2	106 (6)
C(6)-N(6)-H(N6)1	129	C(2)-C(4)-H(C4)1	112 (6)
C(6)-N(6)-H(N6)2	105 (6)	C(2)-C(4)-H(C4)2	94 (8)
H(N6)1-N(6)-H(N6)2	108 (6)	H(C4)1-C(4)-H(C4)2	122 (8)
N(1)-C(1)-H(C1)1	114 (6)	N(5)-C(5)-H(C5)1	113 (6)
N(1)-C(1)-H(C1)2	107 (6)	N(5)-C(5)-H(C5)2	100 (6)
C(5)-C(1)-H(C1)1	113 (6)	C(1)-C(5)-H(C5)1	109 (6)
C(5)-C(1)-H(C1)2	115 (8)	C(1)-C(5)-H(C5)2	110 (6)
H(C1)1-C(1)-H(C1)2	98 (8)	H(C5)1-C(5)-H(C5)2	116 (8)
N(2)-C(2)-H(C2)1	117 (8)	N(6)-C(6)-H(C6)1	109 (6)
N(2)-C(2)-H(C2)2	104 (6)	N(6)-C(6)-H(C6)2	94 (8)
C(4)-C(2)-H(C2)1	109 (6)	C(3)-C(6)-H(C6)1	106 (6)
C(4)-C(2)-H(C2)2	111 (6)	C(3)-C(6)-H(C6)2	119 (8)
H(C2)1-C(2)-H(C2)2	110 (6)	H(C6)1-C(6)-H(C6)2	120 (8)

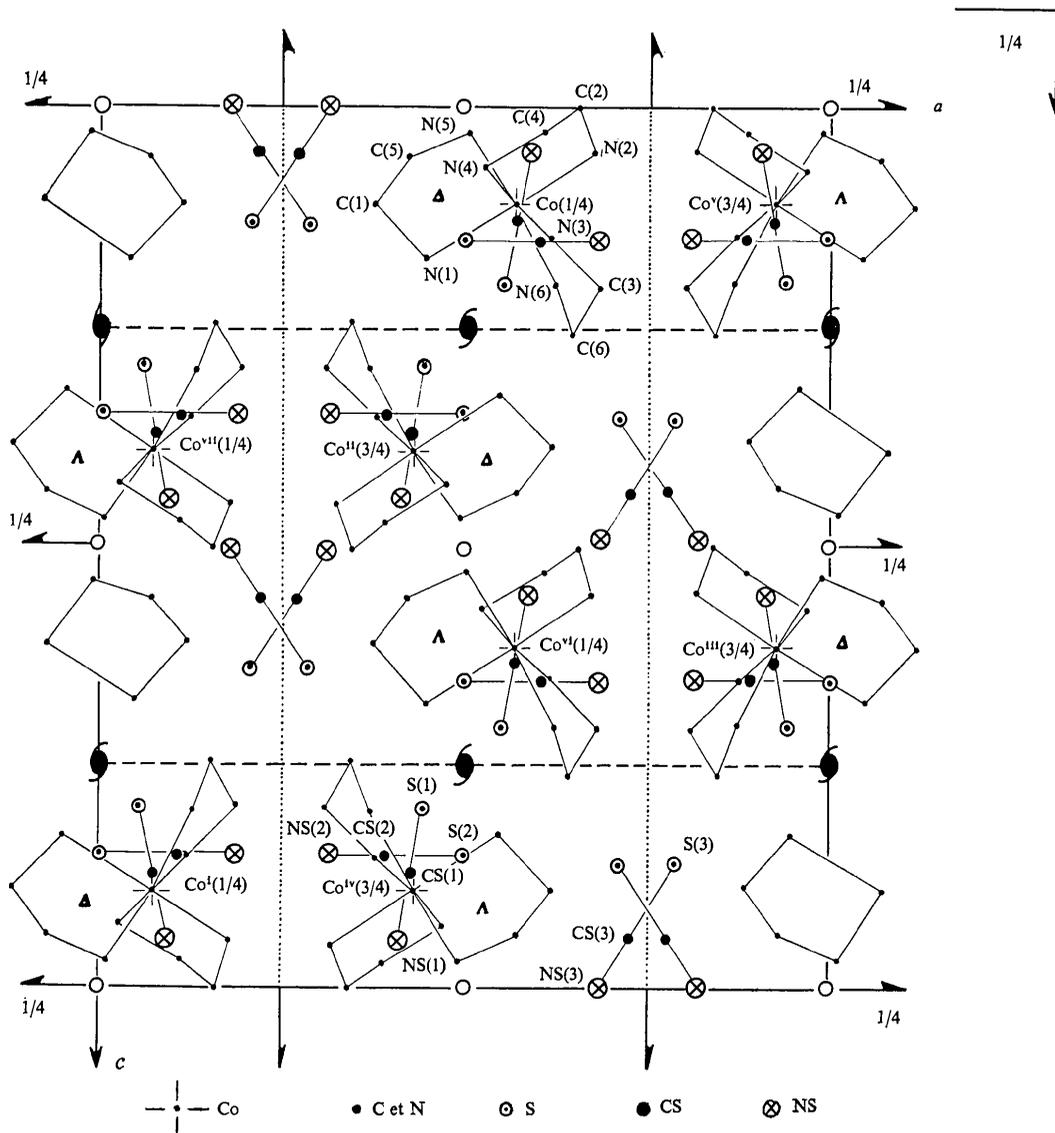
Tableau 5. Détermination de la conformation (l_{el}, l_{el}, l_{el}) pour l'ion complexe [Co(en)₃]³⁺

	Distance (Å) au plan [N(1)N(4)N(6)]	Longueur de liaison (Å) C-C	Distance (Å) des carbones au plan moyen du ligand
C(1)	0,473		+0,184
C(5)	1,942		-0,467
Δ [C(1)-C(5)]	1,469	1,480 (7)	
C(4)	0,461		+0,206
C(2)	1,956		-0,476
Δ [C(4)-C(2)]	1,495	1,509 (7)	
C(6)	0,448		+0,300
C(3)	1,949		-0,417
Δ [C(6)-C(3)]	1,501	1,506 (7)	

(±)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O, ce qui justifie le caractère anhydre des cristaux. Par ailleurs, il existe des tensions

Tableau 6. Distances (Å) et angles S-C-N

	Distance (Å)	Angle de liaison (°) S-C-N
S(1)—CS(1)	1,638 (6)	177,8 (6)
CS(1)—NS(1)	1,158 (7)	
S(1)···NS(1)	2,796 (6)	
S(2)—CS(2)	1,621 (5)	177,3 (6)
CS(2)—NS(2)	1,153 (7)	
S(2)···NS(2)	2,773 (6)	
S(3)—CS(3)	1,627 (5)	179,2 (6)
CS(3)—NS(3)	1,154 (7)	
S(3)···NS(3)	2,781 (5)	

Fig. 2. Δ et Λ configuration de [Co(en)₃]³⁺. Projection de la structure \perp [010].

suffisantes pour influencer sensiblement sur les liaisons covalentes N-H et S-C-N. En effet, alors que la liaison C-H, qui ne participe à aucune liaison hydrogène garde une longueur moyenne (0,92 Å) en plein accord avec les résultats publiés par Churchill (1973), la liai-

son N-H, par contre, est ici plus longue (moyenne: 1,04 Å) que la valeur citée couramment (0,87 Å). Ce phénomène n'apparaît pas dans le (\pm)-Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O, dont la cohésion intermoléculaire est moins grande, mais semble déjà se dégager dans le (+)-Co(en)₃Cl₃·H₂O (Iwata *et al.*, 1969): dans celui-ci la valeur de la longueur N-H est en moyenne égale à 1,05 Å lorsque la liaison N-H...Cl est forte (moyenne 2,26 Å), tandis qu'on retrouve N-H_{moy}=0,88 Å pour des liaisons plus faibles N-H...Cl_{moy}=2,70 Å. En ce qui concerne

Tableau 7. *Liaisons hydrogène de (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃*

A-H...B	A...B (Å)	H...B (Å)	\angle A-H...B (°)
N(1)-H(N1)1-S(1) ^{vi}	3,392 (4)	2,32 (5)	172 (4)
N(2)-H(N2)1-NS(2) ⁱ	2,980 (8)	1,94 (4)	162 (4)
N(2)-H(N2)2-NS(3)	3,001 (6)	2,13 (5)	157 (4)
N(3)-H(N3)1-S(2) ^{iv}	3,653 (5)	2,75 (5)	134 (4)
N(3)-H(N3)2-NS(3)	3,117 (7)	2,15 (5)	156 (4)
N(4)-H(N4)1-NS(1)	2,989 (7)	2,08 (5)	145 (4)
N(4)-H(N4)2-S(1) ^{iv}	3,434 (5)	2,52 (5)	146 (3)
N(5)-H(N5)1-NS(1)	3,007 (7)	2,04 (5)	158 (4)
N(5)-H(N5)2-NS(3)	3,116 (6)	2,10 (5)	156 (4)
N(6)-H(N6)1-NS(2) ⁱ	2,958 (7)	2,07 (4)	133 (3)
N(6)-H(N6)2-S(2) ^{vi}	3,341 (4)	2,40 (5)	157 (4)

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants:

i	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	z	v	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	z
ii	\bar{x}	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	vi	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
iii	$\frac{1}{2}-x$	\bar{y}	$\frac{1}{2}+z$	vii	$\frac{1}{2}+x$	y	$\frac{1}{2}-z$
iv	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}				

Tableau 8. *Valeurs moyennes des liaisons hydrogène de (\pm)-Co(en)₃(SCN)₃*

Liaison	Valeur moyenne dans (\pm)-Co(en) ₃ (SCN) ₃	Hamilton & Ibers (1968)	
		Calc. van der Waals	Obs.
H...S	2,50	3,1	2,4
H...NS	2,07	2,7	2,2
N...S	3,455	3,4	3,4
N...NS	3,024	3,0	3,1
\angle N-H...B	152°		

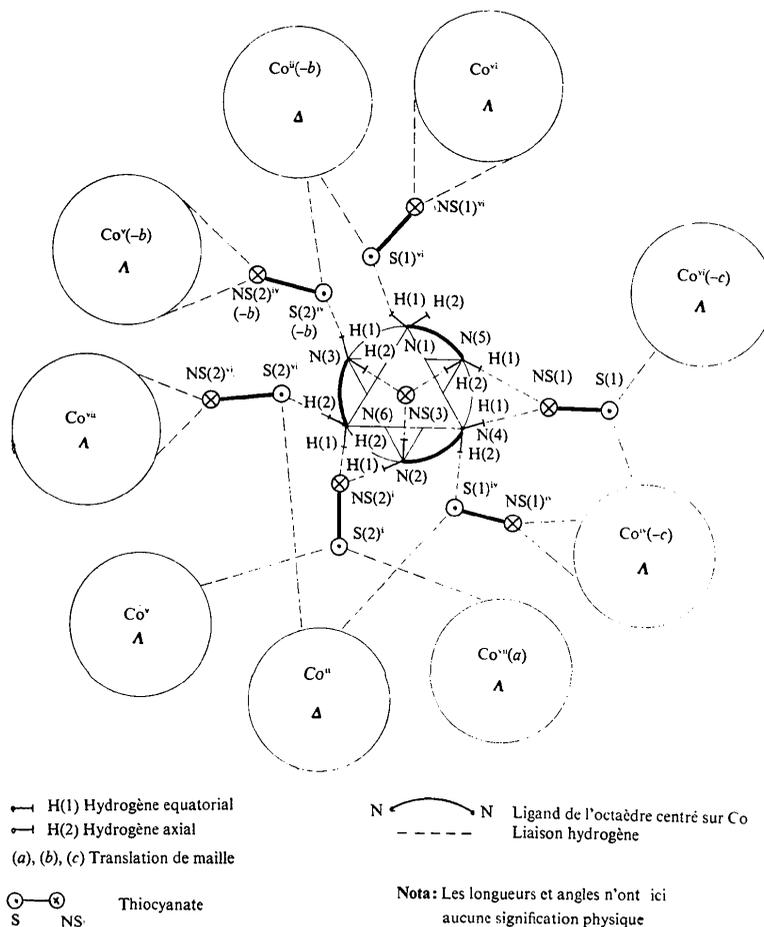


Fig. 3. Représentation schématique de la cohésion intermoléculaire par liaisons hydrogène, autour d'un ion complexe. (Les ions complexes autres que l'ion central sont figurés par des cercles.)

SCN, dont le rôle est déterminant dans ces liaisons H, il existe une distorsion directement liée à celles-ci: l'angle de liaison S-C-N n'est plus que de $177,5^\circ$ en moyenne, lorsque le groupement fait pont, dans la structure, alors qu'il demeure très voisin de 180° lorsque son atome de soufre reste libre.

Nous remercions Monsieur B. Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques.

Références

- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218-222.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CHURCHILL, M. R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1213-1214.

- DUESLER, E. N. & RAYMOND, K. N. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1486-1492.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 16. New York: Benjamin.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1-5.
 IWATA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562-2571.
 JAEGER, F. M. (1915). *Z. Kristallogr.* **55**, 209-248.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
 RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362-1373.
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, p. 723. Oxford: Clarendon Press.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069-2076.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2159

The Crystal and Molecular Structure of 4-Methyl-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyacridine

BY N. N. DHANESHWAR, S. S. TAVALE AND L. M. PANT
National Chemical Laboratory,* Poona-411 008, India

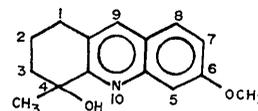
(Received 22 December 1975; accepted 18 January 1976)

Crystals of 4-methyl-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyacridine, $C_{15}H_{17}NO_2$, are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=9.28$ (3), $b=15.36$ (1), $c=9.23$ 2(Å); $\beta=105.0$ (5) $^\circ$; $\rho_o=1.274$, $\rho_c=1.271$ g cm $^{-3}$ for $Z=4$. The structure was solved by direct methods using visually estimated data, and refined by the full-matrix least-squares method to an R value of 0.101 for 1698 observed reflexions. The e.s.d.'s in bond lengths not involving H and disordered C atoms are 0.005-0.007 Å and in bond angles, 0.3-0.5 $^\circ$. The dimensions of the two aromatic rings of the molecule show small but significant and expected changes from the corresponding dimensions in acridine. There is disorder in the cyclohexene ring with the two terminal C atoms out of the aromatic plane, in opposite directions, in two ways; the two configurations are not symmetrical with respect to the aromatic plane. Pairs of molecules are held together mainly by two centrosymmetrically related OH...N hydrogen bonds of length 2.91 Å; the H-O-N angle is 9.6 $^\circ$.

Introduction

During studies on the cyclo-dehydration of 2-arylaminomethylene cycloalkanones under acidic conditions in this laboratory (Vankar, Gogte & Tilak, 1976), the reaction of *m*-anisidine hydrochloride with 2-*m*-anisidinomethylene-6-methylcyclohexanone gave a white crystalline solid of formula $C_{15}H_{17}NO_2$ as one of the main products; the NMR and IR spectra of this compound indicated the presence of an OH group, a methyl group centred on a tertiary centre and four aromatic H atoms. The present study has shown that the compound is 4-methyl-4-hydroxy-

1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxyacridine; its structural formula is given below.



The present study is likely to be of some biological interest since it is known that acridines often show mutagenic and anti-tumour properties (Albert, 1966).

Experimental

Colourless crystals, grown from methanol, are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=9.28$ (3), $b=15.36$ (1),

* Communication No. 1979.