

Acta Cryst. (1977). B33, 11–21

Structure du Composé $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et Classification de Composés d'Addition de Métaux Divalents

PAR ITKA BKOUCHE-WAKSMAN

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 8 rue Cuvier, Paris 5ème, France

ET PAUL L'HARIDON

Laboratoire de Chimie Minérale C, UER 'Structure et Propriétés de la Matière', avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 7 mai 1976, accepté le 15 juin 1976)

The crystal structure of $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ was determined from diffractometer measurements and refined to 5.8% for 3163 reflexions. The unit-cell characteristics are: triclinic, $P1$, $a = 9.038$ (8), $b = 9.102$ (6), $c = 14.90$ (1) Å, $\alpha = 75.70$ (9), $\beta = 94.89$ (11), $\gamma = 100.38$ (11)°, $Z = 4$, $D_c = 1.40$ g cm⁻³. The structure is described as formed by two large ions: one mononuclear $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+}$ with Co octahedrally coordinated, and one trinuclear chain $[\text{Cl}_3\text{CoCl}-\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4-\text{ClCoCl}_3]^{2-}$ where the two end Co atoms are tetrahedrally coordinated and the central Co atom is octahedrally coordinated. These ions are linked together by hydrogen bonds and form layers parallel to the ac plane. A structure classification of divalent metal addition compounds is given.

Introduction

L'étude de $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se rattache à une étude plus large effectuée à la fois par des méthodes physico-chimiques (mise en évidence et identification des composés, thermolyse, mesure des pressions de décomposition) et radiocristallographiques sur l'association avec les alcools, des halogénures du type MX_2 ; M appartenant à la série de métaux bivalents Mn, Fe, Co, Ni, Cd, X étant Cl, Br ou I. Certains de ces composés, en particulier $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont utilisés comme catalyseurs dans la chimie des élastomères (Diaconescu & Medvedev, 1965). Ces composés sont extrêmement instables ce qui rend leur étude très délicate: ils sont hygroscopiques et passent facilement à l'état d'hydrates; ils sont déliquescents dans une atmosphère humide d'alcool, et ils perdent facilement l'alcool sous forme de vapeur, dans une atmosphère dont la pression partielle en alcool est inférieure à la pression de décomposition du composé. La perte facile d'alcool donne naissance à des familles de composés, comme la famille mise en évidence dans le système CoCl_2 -éthanol (Bkouche-Waksman & Maclin, 1976): $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Pour les solvates $\text{MX}_2-n(\text{alcool})$, tels que n soit inférieur à trois, ces composés présentent généralement des structures en chaînes polymères infinies.

Etude expérimentale

La technique utilisée est la diffraction des rayons X par un monocristal. Le composé $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est cristallisé par évaporation lente, à 22 °C, à partir d'une solution de chlorure cobalteux pur dans de l'éthanol absolu. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles bleu-foncé de 2 à 3 mm de long sur 0,12 mm² de section. Du fait de leur instabilité, les échantillons sont enrobés d'huile de vaseline et introduits dans des tubes capillaires en verre de Lindemann que l'on scelle. Malgré ces précautions les cristaux se décomposent lentement.

Les 3350 réflexions telles que $I > \sigma(I)$ ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, jusqu'à un angle $\theta = 25^\circ$ (radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur graphite). L'amplitude S du balayage de type $\omega/2\theta$ est donnée par l'équation: $S = 1,0 + 0,50 \times \text{tg } \theta$. Le fond continu ($F_1 + F_2$), est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction, pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, à l'exclusion de toute autre correction. La mise à l'échelle absolue a été effectuée par la méthode statistique de Wilson (1949). Le coefficient moyen d'agitation thermique isotrope initial était égal à 4,7 Å².

L'absence de symétrie et de loi d'extinction ont conduit à une maille triclinique, les groupes spaciaux

possibles étant $P1$ ou $P\bar{1}$: $a = 9,038 \pm 0,008$, $b = 9,102 \pm 0,006$, $c = 14,90 \pm 0,01$ Å; $\alpha = 75,70 \pm 0,09$, $\beta = 94,89 \pm 0,11$, $\gamma = 100,38 \pm 0,11$ °; $V = 1170$ Å³; $Z = 4$, $d_m = 1,40 \pm 0,01$, $d_c = 1,40$ g cm⁻³.

Le choix arbitraire des paramètres de la maille, obtenus au diffractomètre automatique rend bien compte de la symétrie, du volume et des paramètres de maille, tels qu'ils ont été déterminés par les techniques photographiques sur chambres de Weissenberg et de précession (Bkouche-Waksman & Maclin, 1976).

Etude structurale

Le test de centrosymétrie, effectué par les calculs statistiques sur les modules des facteurs de structure normalisés, donne les résultats non concluants du Tableau 1. Le groupe $P\bar{1}$ a été confirmé par l'étude structurale.

Les atomes lourds (Co, Cl) ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle. L'incertitude quant à la formule exacte du composé (Bkouche-Waksman & Maclin, 1976), l'ambiguïté sur le groupe spatial et les nombreuses superpositions des vecteurs interatomiques de la carte de Patterson, ont rendu cette résolution difficile.

Deux atomes de cobalt sont aux positions (a) et (f)

du groupe $P\bar{1}$, le troisième atome de cobalt et les autres atomes de l'unité asymétrique sont en position générale. Un premier affinement sur les coordonnées des atomes de cobalt et de chlore a baissé le facteur de reliabilité de 0,38 à 0,28. Des calculs successifs des séries de Fourier et de Fourier-différences, ont fourni des positions pour les atomes d'oxygène et de carbone de l'unité asymétrique. Des affinements sur les coordonnées, les facteurs d'agitation thermique isotrope, effectués successivement pour les atomes Co, Cl, O et C ont conduit à $R = 0,14$. L'affinement, en considérant l'agitation thermique anisotrope pour les atomes Co, Cl et O, a baissé le facteur de reliabilité aux valeurs 0,070 et 0,058 respectivement pour les 3350 réflexions non nulles et pour 3163 réflexions telles que $F_o - F_c < 4\sigma$. Au stade final de l'affinement, il a été difficile de localiser avec précision deux atomes de carbone appartenant au groupement CH_3 ; les séries des Fourier-différences montraient des pics diffus à l'emplacement probable de ces atomes. L'affinement des facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes, conduit à des valeurs anormalement élevées.

Un essai de détermination des coordonnées des atomes d'hydrogène appartenant au groupement OH de l'éthanol, a été effectué en attribuant aux liaisons O—H la longueur 0,97 Å et aux atomes d'oxygène

Tableau 1. Test de centrosymétrie: moyennes statistiques et distribution des E

	$\langle E \rangle$	$\langle E^2 \rangle$	$\langle E^2 - 1 \rangle$	$ E > 3$	$ E > 2$	$ E > 1$
Théorique centré	0,798	1	0,968	0,3 %	5 %	32 %
Théorique non centré	0,886	1	0,736	0,01	1,8	36,8
Composé étudié	0,897	1,131	0,946	0,550	4,958	34,71

Tableau 2. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope (Å² × 10⁴) des atomes

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Co(1)	0,0	0,0	0,0	3,7	127 (1)	138 (1)	37 (0, 5)	16 (1)	-6 (0, 5)	-27 (1)
Co(2)	-0,5	0,0	-0,5	5,0	199 (2)	174 (2)	47 (0, 5)	48 (1)	-27 (1)	-39 (1)
Co(3)	-0,30186 (8)	-0,17447 (8)	-0,25098 (5)	4,7	162 (1)	175 (1)	45 (0, 5)	40 (1)	-16 (0, 5)	-32 (0, 5)
Cl(1)	-0,0845 (2)	-0,0164 (2)	-0,3067 (1)	5,8	165 (2)	264 (3)	50 (1)	23 (2)	0,0 (1)	-38 (1)
Cl(2)	-0,2418 (2)	-0,3761 (2)	-0,1404 (1)	6,5	236 (3)	163 (2)	79 (1)	29 (2)	-38 (1)	-18 (1)
Cl(3)	-0,4326 (2)	-0,0362 (2)	-0,1884 (1)	5,9	191 (2)	272 (3)	54 (1)	90 (2)	-9 (1)	-48 (1)
Cl(4)	-0,4463 (2)	-0,2312 (2)	-0,3756 (1)	6,5	279 (3)	180 (2)	62 (1)	44 (2)	-54 (1)	-42 (1)
O(1)	-0,2277 (4)	-0,1019 (4)	0,0033 (2)	5,3	146 (5)	214 (7)	51 (2)	-22 (5)	11 (3)	-25 (3)
O(2)	-0,0447 (4)	0,1351 (4)	-0,1327 (2)	5,4	238 (7)	159 (6)	44 (2)	45 (5)	-21 (3)	-20 (3)
O(3)	0,0411 (4)	-0,1667 (4)	-0,0643 (2)	5,0	154 (5)	202 (6)	60 (2)	50 (5)	-13 (3)	57 (3)
O(4)	-0,2759 (5)	0,0980 (5)	-0,4923 (3)	6,6	201 (7)	259 (8)	58 (2)	15 (6)	-13 (3)	-18 (4)
O(5)	-0,5444 (5)	0,0964 (5)	-0,3953 (3)	6,9	306 (9)	227 (8)	63 (2)	124 (7)	-28 (4)	-44 (4)
	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$		
C(1)	-0,2972 (12)	-0,2299 (12)	0,0748 (7)	10,7	C(3')	0,1916 (11)	-0,3246 (11)	-0,1178 (7)	10,1	
C(1')	-0,4531 (13)	-0,2680 (14)	0,0662 (8)	12,0	C(4)	-0,1796 (13)	0,1662 (14)	-0,5652 (8)	11,1	
C(2)	-0,1076 (8)	0,2792 (8)	-0,1571 (5)	7,1	C(4')	-0,0471 (20)	0,2942 (21)	-0,5471 (12)	18,1	
C(2')	-0,0766 (12)	0,3701 (13)	-0,2535 (8)	11,1	C(5)	-0,5376 (76)	0,2620 (18)	-0,4035 (10)	14,8	
C(3)	0,1797 (8)	-0,1728 (8)	-0,1042 (5)	7,1	*C(5')	-0,6149 (22)	0,3138 (22)	-0,3693 (13)	19,8	

* Cet atome correspond à des distances et angles peu satisfaisants dans une molécule d'éthanol.

l'hybridation sp^2 justifiée par les valeurs des angles $\text{Co}-\text{O}-\text{H}$ voisins de 120°C . L'affinement sur les coordonnées des atomes d'hydrogène conduit à des valeurs peu satisfaisantes pour les longueurs des liaisons $\text{O}-\text{H}$.

Le Tableau 2 donne les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique des atomes. Les atomes de carbone portent le numéro de l'atome d'oxygène de la même molécule d'éthanol avec $\text{C}(n)$ et $\text{C}(n')$ respectivement pour les groupes CH_2 et CH_3 .*

Description de la structure

Coordination du cobalt

La Fig. 1 montre le motif élémentaire de la structure constituée par deux espèces complexes distinctes: (1) Une espèce complexe octaédrique mononucléaire O discrète, portant la charge $(+2)$, constituée par l'atome $\text{Co}(1)$ de l'origine, entouré par six atomes d'oxygène de molécules d'éthanol. (2) Une espèce complexe trinuécléaire $T-O'-T$ portant la charge (-2) , constituée par:

– Un octaèdre O' centré sur l'atome $\text{Co}(2)$, entouré par deux atomes de chlore en position *trans* et quatre atomes d'oxygène de molécules d'éthanol.

– Un tétraèdre T , centré sur l'atome $\text{Co}(3)$, entouré par des atomes de chlore.

– Un deuxième tétraèdre T , se déduisant du premier par centrosymétrie. Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 3.

Dans l'octaèdre O , les distances $\text{Co}-\text{O}$ sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées pour la co-

ordination (Co , 6O) dans l'hexahydrate $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 4). Les distances $\text{O}-\text{O}$ voisines entre elles et les angles $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ relatifs à des atomes d'oxygène indépendants géométriquement tous proches de 90° , montrent que l'octaèdre O présente approximativement la symétrie O_h . Les positions des molécules d'éthanol sont telles que les espèces complexes occupent le volume minimal.

Dans l'octaèdre O' , les distances et les angles sont comparables aux grandeurs trouvées pour la coordination octaédrique (Co , 2Cl , 4O) du cobalt dans les composés $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 4). Les angles et distances montrent que l'octaèdre O' présente approximativement la symétrie D_{4h} .

Les distances $\text{Co}-\text{O}$ sont voisines pour les deux coordinations différentes du cobalt.

Dans le tétraèdre T , les angles $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ sont voisins de 109° à l'exception de l'angle $\text{Cl}(2)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(4)$ voisin de 116° , qui met en jeu l'atome $\text{Cl}(4)$ commun au tétraèdre T et à l'octaèdre O' . Les distances $\text{Cl}-\text{Cl}$, légèrement supérieures au diamètre de van der Waals de l'atome de chlore, soit $3,60 \text{ \AA}$, ne permettent pas d'expliquer cette déformation angulaire par l'encombrement des atomes de chlore. Les distances $\text{Co}-\text{Cl}$ sont compatibles avec les distances trouvées pour l'environnement tétraédrique de Co^{II} dans d'autres composés (Tableau 4).

L'atome $\text{Cl}(4)$ commun au tétraèdre T et à l'octaèdre O' participe de ce fait à deux liaisons de longueurs différentes avec les atomes de cobalt, l'angle $\text{Co}(2)-\text{Cl}(4)-\text{Co}(3)$ étant égal à $114,8^\circ$. La distance entre atomes de cobalt consécutifs dans l'espèce trinuécléaire est égale à $4,06 \text{ \AA}$.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32012: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chesters CH1 1NZ, Angleterre.

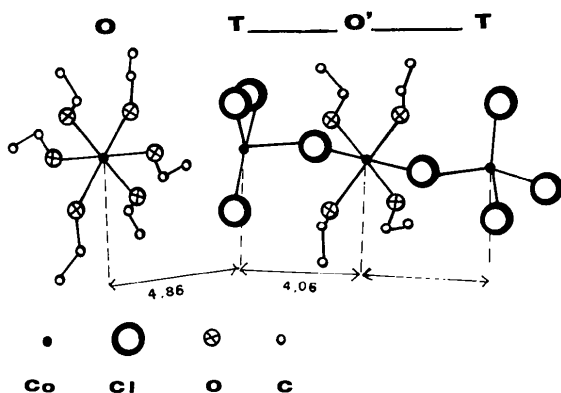


Fig. 1. Motif élémentaire de la structure: espèce trinuécléaire tétraèdre-octaèdre-tétraèdre et espèce mononucléaire discrète.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$) relatifs à l'unité asymétrique

Octaèdre O , centré sur $\text{Co}(1)$		Octaèdre O' , centré sur $\text{Co}(2)$	
$\text{Co}(1)-\text{O}(1)$	2,099 (3)	$\text{Co}(2)-\text{O}(4)$	2,067 (4)
$-\text{O}(2)$	2,104 (3)	$-\text{O}(5)$	2,067 (5)
$-\text{O}(3)$	2,084 (4)	$\text{Co}(2)-\text{Cl}(4)$	2,527 (1)
$\text{O}(1)-\text{O}(2)$	2,937 (4)	$\text{O}(4)-\text{O}(5)$	2,924 (6)
$\text{O}(1)-\text{O}(3)$	2,915 (5)	$\text{O}(4)-\text{Cl}(4)$	3,254 (4)
$\text{O}(2)-\text{O}(3)$	2,904 (5)	$\text{O}(5)-\text{Cl}(4)$	3,199 (5)
$\text{O}(1)-\text{Co}(1)-\text{O}(2)$	88,65 (14)	$\text{O}(4)-\text{Co}(2)-\text{O}(5)$	90,04 (18)
$\text{O}(1)-\text{Co}(1)-\text{O}(3)$	88,37 (15)	$\text{Cl}(4)-\text{Co}(2)-\text{O}(4)$	89,63 (11)
$\text{O}(2)-\text{Co}(1)-\text{O}(3)$	87,79 (14)	$\text{Cl}(4)-\text{Co}(2)-\text{O}(5)$	87,66 (11)
Tétraèdre centré sur $\text{Co}(3)$			
$\text{Co}(3)-\text{Cl}(1)$	2,300 (1)	$\text{Cl}(1)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(2)$	109,23 (07)
$-\text{Cl}(2)$	2,256 (1)	$\text{Cl}(1)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(3)$	107,75 (06)
$-\text{Cl}(3)$	2,269 (2)	$\text{Cl}(1)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(4)$	107,44 (06)
$-\text{Cl}(4)$	2,289 (1)	$\text{Cl}(2)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(3)$	109,56 (07)
$\text{Cl}(1)-\text{Cl}(2)$	3,714 (3)	$\text{Cl}(2)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(4)$	116,48 (07)
$\text{Cl}(1)-\text{Cl}(3)$	3,690 (3)	$\text{Cl}(3)-\text{Co}(3)-\text{Cl}(4)$	106,02 (06)
$\text{Cl}(1)-\text{Cl}(4)$	3,699 (3)		
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(3)$	3,697 (3)		
$\text{Cl}(2)-\text{Cl}(4)$	3,864 (3)		
$\text{Cl}(3)-\text{Cl}(4)$	3,641 (3)		

Tableau 4. Comparaison des longueurs Co—Cl et Co—O (en Å) pour les coordinations tétraédrique et octaédrique de Co^{II}

Composés	Co^{II} tétraédrique		Composés	Co^{II} octaédrique			
	Coordination			Coordination			
	Co, 4Cl	Co, 2Cl, 2L		Co, 6Cl	Co, 2Cl, 4O		Co, 6 O
	Distances			Distances			
	Co—Cl	Co—Cl		Co—Cl	Co—Cl	Co—O	Co—O
$\text{Cs}_3\text{CoCl}_5^{(a)}$	2,252		CoCl_2 (calculé par nos soins) ⁽ⁱ⁾	2,48			
$\text{Cs}_2\text{CoCl}_4^{(b)}$	2,23		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(j)}$		2,43	2,12	
$\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (méthyl-4 pyridine) ^(c)		2,23	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(f)}$		2,456	2,07	
$\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (vinyl-4 pyridine) ^(d)		2,22	$\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(k)}$			2,13	
$\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (<i>p</i> -toluidine) ^(e)		2,26					2,1
$\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (éthylène dimorpholine) ^(g)		2,229					
$\text{CoCl}_2 \cdot 2$ (thiourée) ^(g)		2,29					
		2,27					
$\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(h)}$	2,300		$\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{(h)}$		2,527	2,067	2,099
	2,256						2,104
	2,269						2,084
	2,289						

(a) Figgis, Gerloch & Mason (1964). (b) Porai-Koshits (1954). (c) Laing & Carr (1975). (d) Admiraal & Gafner (1968). (e) Malinovsky (1957). (f) Scheidt, Hanson & Rasmussen (1969). (g) Hall & Horrocks (1968). (h) Cette étude. (i) Bkouche-Waksman (1968) d'après Ferrari, Braibanti & Bigliardi (1963) et Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Dallavalle (1963). (j) Mizuno (1960) et Mizuno, Ueki & Sugawara (1959). (k) Shoukarev, Stroganov, Andreev & Pourvinsky (1963).

Tableau 5. Distances (Å) et angles ($^\circ$) dans les molécules d'éthanol

Molécule 1			
O(1)—C(1)	1,457 (9)	Co(1)—O(1)—C(1)	126,5 (3)
C(1)—C(1')	1,392 (15)	O(1)—C(1)—C(1')	115,8 (1, 0)
Co(1)—C(1)	3,189 (9)		
O(1)—C(1')	2,414 (11)		
Molécule 2			
O(2)—C(2)	1,474 (8)	Co(1)—O(2)—C(2)	128,3 (3)
C(2)—C(2')	1,493 (12)	O(2)—C(2)—C(2')	113,2 (5)
Co(1)—C(2)	3,232 (6)		
O(2)—C(2')	2,476 (10)		
Molécule 3			
O(3)—C(3)	1,447 (8)	Co(1)—O(3)—C(3)	127,2 (3)
C(3)—C(3')	1,468 (13)	O(3)—C(3)—C(3')	114,4 (5)
Co(1)—C(3)	3,175 (8)		
O(3)—C(3')	2,450 (12)		
Molécule 4			
O(4)—C(4)	1,399 (11)	Co(2)—O(4)—C(4)	128,0 (4)
C(4)—C(4')	1,568 (20)	O(4)—C(4)—C(4')	116,4 (1, 2)
Co(2)—C(4)	3,129 (10)		
O(4)—C(4')	2,523 (16)		
Molécule 5			
O(5)—C(5)	1,472 (17)	Co(2)—O(5)—C(5)	125,0 (5)
C(5)—C(5')	1,126 (29)	O(5)—C(5)—C(5')	125,2 (9)
Co(2)—C(5)	3,152 (18)		
O(5)—C(5')	2,312 (23)		

Molécules d'éthanol

Les angles et distances pour les molécules d'éthanol sont donnés dans le Tableau 5. A l'exclusion des molécules correspondant aux atomes d'oxygène O(4)

Tableau 6. Déformation des molécules d'éthanol

N° de la molécule d'éthanol	C(n)—C(n')	α : angle de déformation en degrés
2	C(2)—C(2')	17,8
3	C(3)—C(3')	16,7
1	C(1)—C(1')	5,2
4	C(4)—C(4')	24,7
5	C(5)—C(5')	28,5

et O(5), dont les atomes de carbone du groupement CH_3 ont été localisés avec peu de précision, les distances O(n)—C(n), C(n)—C(n') et les angles O(n)—C(n)—C(n') sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature pour la molécule libre (Kadzar, Isaev & Imanov, 1968) et pour la molécule liée (L'Haridon, Le Bihan & Laurent, 1972; L'Haridon & Le Bihan, 1973).

Les valeurs des angles Co—O—C étant comprises entre 120 et 130 $^\circ$, on peut admettre que les atomes d'oxygène présentent l'hybridation sp^2 . Les atomes d'hydrogène qui leur sont liés, se trouvent de ce fait dans les plans Co—O—C. Dans la molécule d'éthanol non liée, les atomes H, O, C, C' sont coplanaires, dans la molécule liée, l'angle de la liaison C(n)—C(n') avec le plan Co—O—C est un critère de déformation de la molécule d'éthanol. On constate une légère déformation dans le cas présent (Tableau 6). Les angles de déformation pour les molécules 4 et 5 sont probablement erronés à cause de la mauvaise localisation des atomes de carbone C(n') de ces molécules.

Tableau 7. *Liaisons hydrogène: distance Cl...O et angle Cl...O—C*

Type A: liaisons intérieures à l'espèce trinuéculaire, entre au moins un atome oxygène de l'octaèdre O' et un atome chlore du tétraèdre T . Type B: liaisons extérieures à l'espèce trinuéculaire, entre tous les atomes oxygène de l'espèce mononucléaire et tous les atomes chlore non partagés du tétraèdre T . Type C: liaisons entre l'atome chlore 'partagé' de l'espèce trinuéculaire et les atomes d'oxygène d'une espèce trinuéculaire translatée dans le plan ac .

Type A			Type B			Type C		
	Distance (Å)	Cl...O(n)—C(n) (°)		Distance (Å)	Cl...O(n)—C(n) (°)		Distance (Å)	Cl...O(n)—C(n) (°)
Cl(1)...O(4)	3,183 (4)	109,9 (3)	Cl(1)...O(2)	3,191 (4)	109,5 (3)	Cl(4)...O(4)	3,275 (4)	89,0 (4)
Cl(3)...O(5)	3,171 (4)	105,1 (4)	Cl(2)...O(3)	3,205 (3)	111,9 (2)	Cl(4)...O(5)	3,329 (4)	78,5 (4)
			Cl(3)...O(1)	3,257 (3)	113,7 (2)			

Tableau 8. *Distances de contact (Å) dans une chaîne T—O'—T...O...T—O'—T...O*

Cl(1)—C	Cl(2)—C	Cl(3)—C	Cl(4)—C
	Cl(1) 3,865	C(1) 4,067 } *	
	C(1') 4,155	C(1') 3,861 } *	
C(2) 3,936		C(2) 3,804	
C(2') 3,778 } *		C(2') 4,409	
C(3) 3,835	C(3) 3,978		C(4) 4,45
C(3') 4,409	C(3') 3,855 } *		C(4') > 5
C(4) 3,889			C(5) 4,620
C(4') 3,975			C(5') > 5
C(5) > 5		C(5) 3,827	
C(5') 4,754		C(5') 4,125	

* Atomes appartenant à des molécules qui établissent des ponts hydrogène du type B.

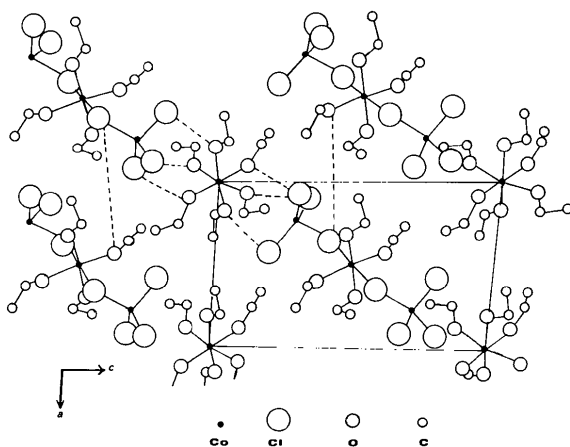


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan ac . Formation d'un feuillet par liaisons hydrogène indiquées en pointillés: entre l'espèce $T-O'-T$ et l'octaèdre discret O (type B), entre deux espèces $T-O'-T$ (type C).

Existence de liaisons hydrogène et cohésion du cristal

Les distances $Cl...O$ d'une part et les angles $Cl...O—C$ d'autre part, donnés dans le Tableau 7, dont les valeurs ne s'écartent pas trop de l'angle $H—O—C$ théorique de 120° et de sa valeur 104° dans la molécule

d'éthanol libre, permettent de prévoir l'existence de liaisons hydrogène.

En tenant compte du fait qu'un groupement OH établit au moins une liaison du type $Cl...H—O$, on peut prévoir trois types de liaisons hydrogène: (A) A l'intérieur d'une espèce trinuéculaire $T-O'-T$: entre au moins un atome d'oxygène de l'octaèdre O' et un atome de chlore du tétraèdre T . (B) Entre l'espèce $T-O'-T$ et l'espèce discrète O : entre les trois atomes d'oxygène indépendants de l'octaèdre O et les trois atomes de chlore non partagés du tétraèdre. (C) Entre deux espèces $T-O'-T$ translatées de $(-1, 0, -1)$: entre l'atome $Cl(4)$ 'partagé' de l'espèce $T-O'-T$ avec au moins un atome d'oxygène de l'espèce $T-O'-T$ translatée.

Les ponts hydrogène du type B, lient l'octaèdre discret à deux espèces trinuéculaires en formant des chaînes $T-O'-T...O...T-O'-T...O$. Toutes les distances entre atomes de chlore et de carbone dans une telle chaîne sont de l'ordre de grandeur ou supérieures à la somme des rayons de van der Waals ($3,80 \text{ \AA}$) d'un atome chlore et d'un groupement méthyl (Tableau 8). La plus courte distance entre atomes de carbone, égale à $3,75 \text{ \AA}$, qui correspond au contact de deux groupements CH_3 , est légèrement inférieure au diamètre de van der Waals d'un groupement méthyl ($4,00 \text{ \AA}$). Les liaisons hydrogène entre deux espèces $T-O'-T$ (type C), lient les chaînes précédentes en engendrant des feuillets (Fig. 2). Les distances de contact $Cl(4)—C(4)$ et $Cl(4)—C(5)$ entre deux chaînes $T-O'-T...O...T-O'-T...O$ dans un feuillet, respectivement égales à $3,538$ et $3,361 \text{ \AA}$, inférieures à la somme des rayons de van der Waals d'un atome de chlore et d'un groupement méthyl ($3,80 \text{ \AA}$), sont en accord avec le rapprochement entre chaînes qui résulte de l'existence des ponts hydrogène, par l'intermédiaire de $Cl(4)$. Toutes les distances entre atomes de carbone de deux chaînes différentes sont supérieures au diamètre de van der Waals d'un radical méthyl. La plus courte distance de contact entre un atome chlore et un radical méthyl entre deux feuillets suivant la direction b , est égale à $3,629 \text{ \AA}$. La Fig. 3 montre les feuillets qui se développent parallèlement au plan ac .

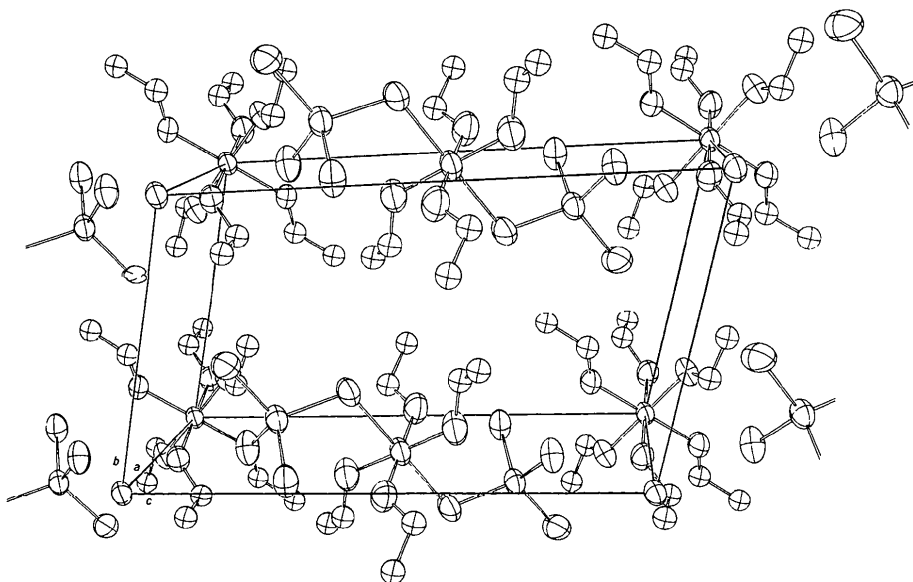


Fig. 3. Feuilletts se développant parallèlement au plan ac .

Résultats structuraux et stabilité thermique du composé

Les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes de cette structure sont en accord avec l'extrême instabilité du composé: en effet, à 22°C , température à laquelle ont été effectués les enregistrements des réflexions, le solvate est proche de sa fusion non congruente, située à $43,1^\circ\text{C}$. De plus, sa tendance à passer au sous-solvate solide $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par perte d'éthanol à l'état de vapeur, donne lieu à un équilibre des trois phases caractérisé par une valeur de l'enthalpie libre relativement faible, égale à $1,03 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Bkouche-Waksman & Maclin, 1976).

Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de cobalt et d'oxygène ont des valeurs plus élevées pour l'espèce trinuécléaire que pour l'espèce mononucléaire. De plus, on observe un écart plus grand entre les facteurs d'agitation thermique des atomes de carbone des groupements CH_3 et CH_2 de la même molécule d'éthanol, pour l'espèce trinuécléaire que pour l'espèce mononucléaire. La difficulté rencontrée pour localiser avec précision les atomes de carbone des groupements CH_3 de l'espèce trinuécléaire est une conséquence de l'agitation thermique plus grande des molécules d'éthanol de cette espèce complexe. Elle traduit probablement une instabilité de la chaîne $T-O'-T$ dont l'encombrement stérique pourrait être une des causes.

Les interactions de type ionique relativement faibles entre les deux gros groupements complexes, les liaisons hydrogène et les contacts du type van der Waals, qui assurent la cohésion de cette structure, pourraient expliquer l'instabilité thermique du composé.

Comparaison avec les composés analogues

Une dizaine de structures cristallines ont été déterminées pour les composés d'addition avec les alcools. Ces structures s'insèrent dans un group beaucoup plus vaste de composés de solvation que donnent les halogénures des métaux divalents de la série Mn, Fe, Co, Ni, Cd avec d'autres molécules de coordinat mono ou polydentés. Pour l'ensemble de ces composés il existe une grande diversité de structures cristallines. Le métal peut y présenter plusieurs coordinences différentes ou des comportements différents pour une même coordinence. Il peut former des entités discrètes, des espèces condensées avec des chaînes plus ou moins longues ou des chaînes polymères infinies. Les nombreux types structuraux se reproduisent pour les divers coordinats.

Malgré les nombreuses données structurales il existe peu de données thermodynamiques sur ces composés. Dans le Tableau 9 nous avons groupé, pour les solvates avec les alcools dont la structure a été déterminée, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes à 22°C , la température de fusion non congruente, qui caractérise le passage à un sous solvate cristallisé en présence de la solution saturée, sous la pression d'une atmosphère, et la valeur de ΔG_{298}° qui caractérise le passage à un sous-solvate cristallisé en présence de la vapeur d'alcool. Bien qu'il existe des différences essentielles entre les structures de ces composés ($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ présente une structure moléculaire, les composés de manganèse et de mercure ont des structures en chaînes polymères infinies différentes entre elles, et $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ présente une

Tableau 9. Comparaison entre les stabilités thermiques caractérisées par la température de fusion non congruente, les facteurs d'agitation thermique isotrope à 22 °C et par ΔG_{298}°

ΔG_{298}° est pour l'équilibre $MCl_2 \cdot n(\text{alcool}) \rightleftharpoons MCl_2 \cdot n'(\text{alcool}) + (n - n')(\text{alcool})$, avec $n' < n$.

	solide	solide	gaz	
	CoCl ₂ ·4CH ₃ OH	MnCl ₂ ·2,8C ₂ H ₅ OH	HgCl ₂ ·2CH ₃ OH	CoCl ₂ ·2,5C ₂ H ₅ OH
ΔG_{298}° (kcal mol ⁻¹)	3,37	3,27	2,55	1,0
Température de fusion non congruente (°C)	49	—	40	43,1
$B_{\text{Métal}}$ (Å ²)	1,1	4,3–5,3	4,2	3,7–5,0
B_{Cl} (Å ²)	2,2	4,1–6,2	6,5	5,8–6,5
B_{O} (Å ²)	3,0	5,5–8,1	15,1	5,0–6,9
B_{C} (Å ²)	2,7			
B_{C} (Å ²)	3,4	8,5–16,9	10,0	7,1–14,8
(1° C de la chaîne pour C ₂ H ₅ OH)	3,8			

Tableau 10. Composés dont la structure contient une espèce complexe discrète à un noyau métallique

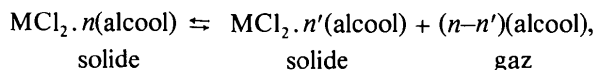
Entre parenthèses figurent les métaux et les halogènes qui donnent des composés isostructuraux.

Structures moléculaires			Structures ioniques		
Coordinece du métal	Cohésion du cristal: liaisons van der Waals et liaisons hydrogène	Références	Coordinece du métal	Cohésion du cristal: liaisons ioniques	Références
4: Carré 2X en position <i>trans</i>	CoBr ₂ ·2P(C ₂ H ₅) ₃ Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂ (Br) CoCl ₂ ·2py	(a) (b) (c)			
4: Tétraèdres (MX ₂ L ₂)	CoCl ₂ ·2(vinyl-4 pyridine) CoCl ₂ ·(<i>p</i> -toluidine) CoCl ₂ ·2(éthylène dimorpholine) CoCl ₂ ·2(thiouree) (Zn)	(d) (e) (f) (g)	4: Tétraèdres (MX ₄) ²⁻	Cs ₃ CoCl ₅ Cs ₂ CoCl ₄	(p) (q)
5: Bipyramide trigonale déformée (MX ₂ L ₃)	CoCl ₂ ·(Et ₄ dien)*(Ni; Cl, Br, I)	(h)	5: Bipyramide trigonale (MXL ₄) ⁺	Co(Me ₆ tren)Br ₂ [†] (Mn ^{II} , Fe ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^I , Zn ^{II})	(r)
6: Octaèdres (MX ₂ L ₄) 2X en position <i>trans</i>	CrCl ₃ ·4CH ₃ OH [‡] CoCl ₂ ·4CH ₃ OH(Ni, Ca) FeCl ₂ ·4H ₂ O (Mn) CoCl ₂ ·4 py(Fe, Ni; Br) CoCl ₂ ·4 (thiouree)(Mn, Fe, Ni, Cd) CoCl ₂ ·6H ₂ O (Ni), P2 ₁ /c CoBr ₂ ·6H ₂ O, P2 ₁	(i) (j) (k) (l) (m) (n) (o)	6: Octaèdres (MX ₄ L ₂) ²⁻ 2 L en position <i>trans</i> (ML ₆) ²⁺	M ₂ MnCl ₄ ·2H ₂ O (M = K, Rb, Cs, NH ₄) CoBr ₂ ·6CH ₃ OH, P ₃ ³ NiBr ₂ ·6CH ₃ OH, R ₃ ³ CoI ₂ ·6H ₂ O, P ₃ 1m NiI ₂ ·6H ₂ O, P ₃ m1 CoCl ₂ ·6NH ₃ (Mn, Fe, Ni; Br, I)	(s) (t) (u) (v) (w) (x) (y)

(a) Scatturin (1958). (b) MacGillavry & Bijvoet (1936). (c) Ferroni & Bondi (1958). (d) Admiraal & Gafner (1968). (e) Boky, Malinowsky & Ablov (1956). (f) Scheidt, Hanson & Rasmussen (1969). (g) Hall & Horrocks (1968). (h) Dori, Eisenberg & Gray (1966). (i) Hardcastle, Skovlin & Eidawad (1975). (j) Laigroz & Bkouche-Waksman (1972) et Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles (1971). (k) Penfold & Grigor (1959). Zalkin, Forrester & Templeton (1964), Meunier-Piret & Van Meerssche (1972) et Verbist, Hamilton, Koetzle & Lehmann (1972). (l) Anciskina & Porai-Koshits (1958), Porai-Koshits (1954), Laigroz & Bkouche-Waksman (1972) et Forster & Dahm (1972). (m) O'Connor & Amma (1969), Flint & Goodgame (1966) et Cavalca, Nardelli & Braibanti (1956a,b). (n) Mizuno (1960), Mizuno, Ueki & Sugawara (1959), Stroganov, Koczina & Andreev (1958), Stroganov, Koczina & Andreev (1960) et Stroganov, Koczina, Andreev & Koljadin (1960). (o) Stroganov, Andreev, Koczina & Soloviev (1961). (p) Figgis, Gerloch & Mason (1964). (q) Porai-Koshits (1954). (r) Di Vaira & Orioli (1968). (s) Jensen (1964, 1968b) et Greenberg & Walden (1940). (t) Bkouche-Waksman (1972) et E. Ricco (communication personnelle). (u) Bkouche-Waksman (1976) et S. Halut-Desportes (communication personnelle). (v) Shoukarev, Stroganov, Andreev & Pourvinsky (1963). (w) Louer, Grandjean & Weigel (1973). (x) Naess & Hassel (1933). (y) Rémy (1965, 1968).

* Et₄dien = tétraéthyl-1,1,7,7 diéthylénetriamine (tridentate).† Me₆tren = N[CH₂CH₂N(CH₃)₂]₃ (tétradentate).‡ Nous avons cité ce composé d'addition du Cr^{III} car sa structure est du même type que celle de CoCl₂·4CH₃OH.

structure de type ionique avec présence d'une chaîne courte) on peut constater que les valeurs les plus élevées des facteurs d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes de ces structures, augmentent lorsque ΔG_{298}° diminue c'est-à-dire lorsque l'équilibre



$n' < n$ évolue plus facilement dans le sens de la destruction de l'édifice cristallin étudié, correspondant au composé $\text{MCl}_2 \cdot n(\text{alcool})$.

Les comparaisons des structures que nous avons données précédemment pour la coordination octaédrique du métal (Bkouche-Waksman, 1967, 1968; L'Haridon & Le Bihan, 1973) peuvent être étendues à d'autres coordinences de l'atome métallique.

On distingue trois classes de structures:

– Les structures qui montrent l'existence d'une seule espèce complexe discrète mononucléaire (à un noyau métallique), neutre ou chargée, correspondant respectivement aux structures moléculaires et ioniques (Tableau 10). Pour certains composés cités dans cette classe, pour lesquels on aurait pu s'attendre à ce qu'ils soient isomorphes, le groupe spatial met en évidence la différence structurale à l'échelle de la maille cristalline alors que l'environnement du métal reste du même type. Ce phénomène avait déjà été remarqué pour les hexahydrates des iodures de Co^{II} et Ni^{II} par Louer, Grandjean & Weigel (1973), nous constatons qu'il se reproduit pour les solvates avec six molécules de méthanol des bromures de Co^{II} et Ni^{II} . Par ailleurs, on peut remarquer que les hexahydrates des chlorure et bromure de Co^{II} présentent des groupes spatiaux différents.

Tableau 11. *Composés dont la structure montre l'existence de chaînes polymères infinies*

Entre parenthèses figurent les métaux et les halogènes qui donnent des composés isostructuraux.

Type structural	Environnement du métal	Interactions assurant la cohésion du cristal ioniques	de faible énergie	Références
Chaînes simples: octaèdres partageant un sommet	(MX_4L_2)	$\alpha\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		(a)
		$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		(b)
Chaînes simples: octaèdres partageant une arête			$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	(c)
			$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	(d)
			$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{Mn, Fe})$	(e)
			$\alpha\text{-CoCl}_2 \cdot 2 \text{py}(\text{Mn; Cl, Br})$	(f)
			$\gamma\text{-CoCl}_2 \cdot 2 \text{py}$	(g)
			$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$	(h)
			$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_3)_2$	(i)
Chaînes simples: octaèdres partageant une face	(MX_6) (MX_2L_4)	$(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_2$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$	(j)
			$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	(k)
Chaînes doubles: un octaèdre partage quatre arêtes avec quatre octaèdres voisins	(MX_2L_4) (MX_4L) L = oxygène		$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	(l)
			$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(m)
Chaînes complexes	(MX_4L_2) (MX_2L) (MX_2L_4) (MX_4L_2) (MX_3L_3)		$\text{CdCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3$	(n)
			$2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(o)
Feuillets: octaèdres partageant une face	(MX_6)		$5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(p)
			CoCl_2 (type CdCl_2) CoBr_2 (type CdI_2)	(q) (r)
Association tridimensionnelle: groupes d'octaèdres partageant des arêtes d'une part, des sommets d'autre part	MX_4L_2 MX_3L		$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	(s)

(a) Jensen (1967). (b) Jensen, Andersen & Rasmussen (1962). (c) Brusset, Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles (1970). (d) Madaule-Aubry & Gillier-Pandraud (1965) et Brusset & Madaule-Aubry (1966). (e) Morosin & Graeber (1963, 1965), Vainshtein (1949, 1952), Pinsker (1949), Van Tiggelen, Dereppe & Van Meerssche (1962) et Morosin (1967). (f) Dunitz (1957). (g) Clarke & Milledge (1975). (h) Weiss, Mitschler & Fischer (1966) et Mitschler, Fischer & Weiss (1967). (i) Nardelli, Cavalca & Fava (1957). (j) Cavalca, Nardelli & Coghi (1957). (k) Morosin & Graeber (1967). (l) Ferrari, Braibanti & Bigliardi (1963). (m) Leligny & Monier (1974). (n) Nardelli, Coghi & Azzoni (1958). (o) L'Haridon, Le Bihan & Laurent (1972). (p) L'Haridon & Le Bihan (1973). (q) Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Dallavalle (1963). (r) Wilkinson, Cable, Wollan & Kochler (1959). (s) Leligny & Monier (1975).

Tableau 12. Composés dont la structure montre la présence, soit d'une espèce complexe polynucléaire à deux ou trois noyaux, soit de deux espèces complexes différentes

Entre parenthèses figurent les métaux et les halogènes qui donnent des composés isostructuraux.

Formule	Ions présents dans la structure	Références
Deux espèces mononucléaires:		
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \\ [\text{ZnCl}_4]^{2-} \\ \text{Cl}^- \end{array} \right.$	Long, Herlinger, Epstein & Bernal (1970) Meck & Ibers (1970)
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6\text{Cd}^{\text{II}}\text{Cl}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \\ [\text{CdCl}_4]^{2-} (\text{Cu}) \end{array} \right.$	Epstein & Bernal (1971)
$\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+} \\ [\text{CoBr}_4]^{2-} \end{array} \right.$	Bkouche-Waksman & L'Haridon (1977)
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \\ [\text{NiCl}_6]^{4-} \end{array} \right.$	Stroganov, Koczina, Andreev & Koljadin (1960)
Une espèce polynucléaire + une espèce mononucléaire (pas toujours complexe):		
$\text{Cd}_2\text{I}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 2[\text{Cd, I, 4N}]^+ \\ \left[\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{I} \quad \text{I} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cd} \quad \text{I} \quad \text{Cd} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{I} \quad \text{I} \quad \text{I} \end{array} \right]^{2-} \end{array} \right.$	Orioli & Ciampolini (1972)
$\text{KMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{K}^+ \text{ ou } 2\text{Rb}^+ \\ \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Mn} \quad \text{Cl} \quad \text{Mn} \quad \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{2-} \end{array} \right.$	Jensen (1968a) Jensen (1967)
$\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]^{2+} \\ \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}-\text{Co} \quad \text{Cl} \quad \text{Co} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{array} \right]^{2-} \end{array} \right.$	Notre étude

— Les structures qui montrent l'existence d'associations polymères infinies plus ou moins complexes sous forme de chaînes, de feuillets ou d'associations tridimensionnelles. Les chaînes résultent de l'association d'octaèdres (nous n'avons pas trouvé de structure où les associations polymères résulteraient de l'enchaînement de tétraèdres) entourant les atomes métalliques. Les sommets des octaèdres sont occupés par des atomes d'halogène et des atomes O, S ou N suivant les molécules de coordinat envisagées. Pour les composés d'addition correspondant aux molécules de coordinat monodentés, les ponts entre octaèdres sont toujours des atomes d'halogène. Pour l'unique exemple trouvé dans la littérature de molécule bidentée qui participe à la formation d'une chaîne polymère (hydrazine), c'est la molécule de coordinat qui assure le pont entre octaèdres (Tableau 11).

— La dernière classe de structure est intermédiaire entre les deux classes précédentes. Elle montre l'existence soit d'une espèce complexe polynucléaire (deux ou trois noyaux métalliques) soit de deux espèces com-

plexes différentes toutes deux mononucléaires ou l'une d'entre elles seulement (Tableau 12).

Cependant, le composé $\text{CoCl}_2 \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est, à notre connaissance, le premier exemple parmi ces composés, où le même métal présente les deux coordinences tétraédrique et octaédrique dans une même espèce complexe polynucléaire.

Références

- ADMIRAAL, L. J. & GAFNER, G. (1968). *Chem. Commun.* pp. 1221–1222.
 ANCISKINA, A. C. & PORAI-KOSHITS, M. A. (1958). *Kristallografiya*, **3**, 676–685; *Sov. Phys. Crystallogr.* **3**, 684–693.
 BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1967) *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 151–157.
 BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3510–3519.
 BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1776–1780.

- BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1871–1872.
- BKOUCHE-WAKSMAN, I. & L'HARIDON, P. (1977). *Acta Cryst. A* paraître.
- BKOUCHE-WAKSMAN, I. & MACLIN, A. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1059–1064.
- BOKYI, G. B., MALINOWSKY, T. I. & ABLOV, A. V. (1956). *Kristallografiya*, **1**, 49.
- BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 579–580.
- BRUSSET, H. & MADAULE-AUBRY, F. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3121–3127.
- CAVALCA, L., NARDELLI, M. & BRAIBANTI, A. (1956a). *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 867–877.
- CAVALCA, L., NARDELLI, M. & BRAIBANTI, A. (1956b). *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 942–950.
- CAVALCA, L., NARDELLI, M. & COGHI, L. (1957). *Nuovo Cim.* **6**, 278–285.
- CLARKE, P. J. & MILLEDGE, H. J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1543–1553, 1554–1558.
- DIACONESCU, A. I. & MEDVEDEV, S. S. (1965). *J. Polymer Sci.* **A3**, 31.
- DI VAIRA, M. & ORIOLI, P. L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1269–1272.
- DORI, Z., EISENBERG, R. & GRAY, H. B. (1966). *Inorg. Chem.* **6**(3), 483–486.
- DUNITZ, J. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 307–313.
- EPSTEIN, E. P. & BERNAL, I. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 3628–3631.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A. & BIGLIARDI, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 846–847.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & DALLAVALLE, F. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 284–296.
- FERRONI, E. & BONDI, E. (1958). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**, 458–461.
- FIGGIS, B. N., GERLOCH, M. & MASON, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 506–508.
- FLINT, C. D. & GOODGAME, M. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 744–747.
- FORSTER, D. & DAHM, J. D. (1972). *Inorg. Chem.* **11**(4), 918.
- GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 949–951.
- GREENBERG, A. L. & WALDEN, G. H. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 645.
- HALL, D. W. & HORROCKS, W. W. (1968). *Inorg. Chem.* **8**, 1809–1810.
- HARDCASTLE, K. I., SKOVLIN, D. O. & EIDAWAD, A. H. (1975). *Chem. Commun.* p. 190.
- JENSEN, S. J. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2085–2097.
- JENSEN, S. J. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 889–898.
- JENSEN, S. J. (1968a). *Acta Chem. Scand.* **22**, 641–646.
- JENSEN, S. J. (1968b). *Acta Chem. Scand.* **22**, 647–650.
- JENSEN, S. J., ANDERSEN, P. & RASMUSSEN, S. E. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1890–1896.
- KADZAR, C. O., ISAEV, I. D. & IMANOV, L. M. (1968). *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 445–447.
- LAIGROZ, P. & BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 959–960.
- LAING, M. & CARR, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2683–2684.
- LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 305–309.
- LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 728–732.
- L'HARIDON, P. & LE BIHAN, M. T. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2195–2203.
- L'HARIDON, P., LE BIHAN, M. T. & LAURENT, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2743–2748.
- LONG, T. V., HERLINGER, A. W., EPSTEIN, E. F. & BERNAL, I. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 459.
- LOUER, M., GRANDJEAN, D. & WEIGEL, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**(2), 222–228.
- MACGILLAVRY, C. H. & BIJVOET, J. M. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 249–255.
- MADAULE-AUBRY, F. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 6613–6615.
- MALINOVSKY, T. I. (1957). *Sov. Phys. Crystallogr.* **2**, 723.
- MECK, D. W. & IBERS, J. A. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 465.
- MEUNIER-PIRET, J. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2329–2331.
- MITSCHLER, A., FISCHER, J. & WEISS, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 236–240.
- MIZUNO, J. (1960). *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1412–1430.
- MIZUNO, J., UEKI, K. & SUGAWARA, T. (1959). *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 383.
- MOROSIN, B. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 417–420.
- MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1176–1178.
- MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 898–901.
- MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 766–770.
- NAESS, G. B. & HASSEL, O. (1933). *Z. anorg. allgem. Chem.* **21**, 211.
- NARDELLI, M., CAVALCA, L. & FAVA, G. (1957). *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 1232–1239.
- NARDELLI, M., COGHI, L. & AZZONI, G. (1958). *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 235–247.
- O'CONNOR, J. E. & AMMA, E. L. (1969). *Inorg. Chem.* **8**(11), 2367–2374.
- ORIOLI, P. L. & CIAMPOLINI, M. (1972). *Chem. Commun.* **23**, 1280–1281.
- PENFOLD, B. R. & GRIGOR, J. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 850–854.
- PINSKER, Z. G. (1949). *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fiz.* **13**, 473–485.
- PORAI-KOSHITS, M. A. (1954). *Akad. Nauk SSSR Tr. Inst. Kristallogr.* **10**, 117.
- RÉMY, F. (1965). *Rev. Chim. Minér.* **2**, 693–725.
- RÉMY, F. (1968). *Rev. Chim. Minér.* **5**, 935–999.
- SCATTURIN, V. (1958). Amer. Cryst. Assoc. Annual Meeting, June 1958, Milwaukee Wis. Proceedings and abstracts, pp. 50–51.
- SCHIEDT, W. R., HANSON, J. C. & RASMUSSEN, P. G. (1969). *Inorg. Chem.* **8**(11), 2398–2401.
- SHOUKAREV, S. A., STROGANOV, E. V., ANDREEV, S. N. & POURVINSKY, O. F. (1963). *Zh. Strukt. Khim.* **4**(1), 63–66.
- STROGANOV, E. V., ANDREEV, S. N., KOCZHINA, I. I. & SOLOVIEV, V. E. (1961). *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. Khim.* **16**, 114–119.
- STROGANOV, E. V., KOCZHINA, I. I. & ANDREEV, S. N. (1958). *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. Khim.* **13**, 109–116.

- STROGANOV, E. V., KOCZHINA, I. I. & ANDREEV, S. N. (1960). *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. Khim.* **15**, 109–111.
- STROGANOV, E. V., KOCZHINA, I. I., ANDREEV, S. N. & KOLJADIN, A. B. (1960). *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz. Khim.* **15**, 130–137.
- VAINSHTEIN, B. K. (1949). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **68**(2), 301–304; *Zh. Fiz. Khim.* (1952), **26**, 1774.
- VAN TIGGELEN, P., DEREPE, J. M. & VAN MEERSSCHE M. (1962). *J. Chem. Phys.* **59**, 1042–1045.
- VERBIST, J. J., HAMILTON, W. C., KOETZLE, T. F. & LEHMANN, M. S. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**(7), 3257–3263.
- WEISS, R., MITSCHLER, A. & FISCHER, J. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1001.
- WILKINSON, M., CABLE, J. W., WOLLAN, E. O. & KOCHLER, W. C. (1959). *Phys. Rev.* **113**, 497–507.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
- ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 529–533.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 21–29

The Crystal Structures of Dichloroisoproterenol, Propranolol and Propranolol Hydrochloride*

BY HERMAN L. AMMON,† DONNA-BETH HOWE,‡ W. DAVID ERHARDT,† ALDO BALSAMO,§ BRUNO MACCHIA,§ FRANCO MACCHIA§ AND WILLIAM E. KEEFE‡

Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, Maryland 20740, USA, Institute of Pharmaceutical Chemistry and Organic Chemistry, University of Pisa, 56100 Pisa, Italy and Department of Biophysics, Medical College of Virginia, Richmond, Virginia 23219, USA

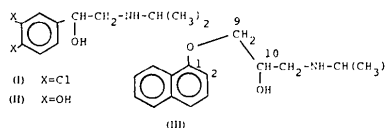
(Received 15 January 1976; accepted 15 June 1976)

The crystal structures of three β -adrenergic antagonists have been determined with three-dimensional Mo $K\alpha$ X-ray diffraction data. The space groups and unit-cell parameters are: dichloroisoproterenol, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 7.948$, $b = 16.778$, $c = 9.826$ Å, $\beta = 101.70^\circ$; propranolol, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 11.760$, $b = 4.807$, $c = 26.509$ Å, $\beta = 99.89^\circ$; propranolol hydrochloride, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 14.017$, $b = 8.285$, $c = 14.005$ Å, $\beta = 98.76^\circ$. The structures were solved with direct methods and refined with full-matrix least-squares techniques to R indices of 0.048, 0.046 and 0.057 respectively. The H–C(10)–OH region of propranolol.HCl is disordered; previous work on the structure reported no evidence of disorder. The –CH(OH)–CH₂–NH– sections of the side chains show the typical *gauche* conformation. The overall conformation of dichloroisoproterenol is quite similar to that of the hydrochloride, but different side-chain conformations occur in the case of propranolol, propranolol.HCl and (+)-propranolol.HCl.

Introduction

Dichloroisoproterenol (DCI, I) is the first selective adrenergic β -receptor blocking agent reported in the literature, and the discovery of its pharmacological activity (Powell & Slater, 1958) brought the full acceptance of Ahlquist's (1948) concept of α and β -receptors. DCI has been used extensively to investigate the adrenergic effects mediated by β -receptors, but the compound is too toxic to be used clinically to treat physiological disorders because of its great intrinsic β -

sympathomimetic action. Propranolol (III; Black, Crowther, Shanks, Smith & Dornhorst, 1964) is another specific β -antagonist, but unlike DCI it is non-toxic and used clinically throughout the world to treat angina pectoris, various cardiac arrhythmias, hypertension, and other cardiovascular disorders (Crowther & Smith, 1968). Both compounds compete in a direct manner with β -agonists, such as isoproterenol (II), and effectively antagonize their adrenergic effects.



* Studies of the Relationships between Molecular Conformation and Pharmacological Activity by X-ray Diffraction, Part II. Part I of this series: Ammon, Balsamo, Macchia, Macchia, Howe & Keefe (1975).

† University of Maryland.

‡ Medical College of Virginia.

§ University of Pisa.

The common structural units in propranolol and DCI are an aromatic ring and an aminoethanol, CH(OH)CH₂NHCH(CH₃)₂, side chain. In DCI, the