

- KRIEGER, M., CHAMBERS, J. L., CHRISTOPH, G. G., STROUD, R. M. & TRUS, B. L. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 740–748.
- KRIEGER, M., KAY, L. M. & STROUD, R. M. (1974). *J. Mol. Biol.* **83**, 209–230.
- LEVITT, M. (1974). *J. Mol. Biol.* **82**, 393–420.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235–256.
- MOEWS, P. C. & KRETSINGER, R. H. (1975). *J. Mol. Biol.* **91**, 201–228.
- RAMACHANDRAN, G. N., LAKSHMINARAYANAN, A. V. & KOLASKAR, A. S. (1973). *Biochem. Biophys. Acta*, **303**, 8–13.
- RAMACHANDRAN, G. N. & SASISEKHARAN, V. (1968). *Advanc. Protein Chem.* **23**, 284–438.
- RICHARDS, F. M. (1968). *J. Mol. Biol.* **37**, 225–230.
- SALEMME, F. R. & FEHR, D. G. (1972). *J. Mol. Biol.* **70**, 697–700.
- SAYRE, D. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 180–184.
- SIM, G. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 813–815.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination: A Practical Guide*, pp. 356–385. New York: Macmillan.
- STROUD, R. M., KAY, L. M. & DICKERSON, R. E. (1971). *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **36**, 125–140.
- STROUD, R. M., KAY, L. & DICKERSON, R. E. (1974). *J. Mol. Biol.* **83**, 185–208.
- TEN EYCK, L. F. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 183–191.
- TEN EYCK, L. F., WEAVER, L. H. & MATTHEWS, B. W. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 349–350.
- WATENPAUGH, K. D., SIEKER, L. C., HERRIOT, J. R. & JENSEN, L. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 943–956.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1837–1840

Structure Cristalline du Tétraméthyl-2,2,6,6 (Hydroxyimino)-4 Pipéridine Oxyl-1

PAR D. BORDEAUX ET J. LAJZÉROWICZ

Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au CNRS), Université Scientifique et Médicale de Grenoble, BP n° 53, 38041 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 3 novembre 1976, accepté le 24 novembre 1976)

2,2,6,6-Tetraméthyl-4-(hydroxyimino)piperidine-1-oxyl crystallizes in space group $Cmc2_1$, with $Z = 4$, $a = 13.634$ (5), $b = 9.158$ (5), $c = 8.292$ (2) Å. The structure is a racemic solid solution with static disorder; rigid-molecule refinement and TLS constraints have been used. The nitroxide free-radical molecules have the 'chair' conformation and are linked by hydrogen bonds.

Introduction

Le radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6 (hydroxyimino)-4-pipéridine oxyl-1 (que nous appellerons tanoxime dans la suite de l'exposé) a été synthétisé et étudié au Laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre Nucléaire de Grenoble. Les valeurs des écarts hyperfins du ^{13}C et de la largeur de raie électronique permettent d'envisager une forme croisée pour les molécules de tanoxime en solution (Brière, Lemaire & Rassat, 1965); les molécules sont alors en inversion rapide. Par ailleurs, l'étude des propriétés magnétiques sur poudre a conduit à l'existence d'un ordre magnétique à basses températures (Veyret, 1975).

La détermination de la structure était intéressante pour confirmer et essayer d'interpréter ces résultats d'autant plus que les symétries des groupes d'espace trouvés posaient des problèmes pour la structure.

Partie expérimentale

Données cristallographiques – groupe spatial

A partir d'une solution d'alcool méthylique, nous obtenons des cristaux rouges de forme bipyramidale [$a = 13,634$ (5), $b = 9,158$ (5), $c = 8,292$ (2) Å; $Z = 4$; $V = 1035$ Å³].

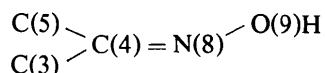
Les extinctions conduisent aux trois groupes: $Cmcm$, les positions spéciales d'ordre 4 ont la symétrie $2mm$; $Ama2$, les positions d'ordre 4 ont la symétrie 2 (paramètres de maille: $a = 8,292$, $b = 9,158$, $c = 13,634$ Å); et $Cmc2_1$, les positions d'ordre 4 ont la symétrie 2 ou m .

Les tests de symétrie sur les facteurs de structure normalisés conduisant à un groupe noncentrosymétrique, nous avons éliminé le groupe $Cmcm$.

Le cycle pipéridine peut avoir: (1) Soit une conformation croisée: conformation admise en solution

(Brière, 1969) et conformation trouvée en solide pour une molécule analogue, le radical nitroxyde tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridone-4 oxyl-1 (Shibaeva, Atovmian, Nejpgauz, Novakoskaia & Ginzburg, 1972; Bordeaux & Lajzérovicz, 1974). (2) Soit une conformation chaise.

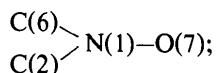
Dans ces deux cas, le cycle a une symétrie 2 ou m . Cependant, l'existence du groupement plan oxime



fait que la molécule elle-même ne possède aucune symétrie sauf si l'atome O(9) est désordonné auquel cas on peut retrouver 2 ou m .

On peut donc concevoir les groupes $Ama2$ et $Cmc2_1$, avec: l'hypothèse 1: molécules en positions spéciales avec un désordre sur deux positions de l'atome O(9); l'hypothèse 2: molécules en positions générales avec un taux d'occupation $\frac{1}{2}$, les molécules se déduisant l'une de l'autre par un axe 2 ($Ama2$) ou un miroir ($Cmc2_1$).

Par ailleurs, des études de résonance paramagnétique électronique que nous avons faites sur monocristaux (Capiomont, Chion, Lajzérovicz & Lemaire, 1974), donnent l'orientation approximative des groupements nitroxydes



la liaison NO est proche de l'axe $c = 8,29 \text{ \AA}$, la droite C(2)C(6) proche de l'axe $a = 13,42 \text{ \AA}$. Ces résultats excluent le groupe $Ama2$ (hypothèses 1 et 2); l'axe binaire du groupe ayant une direction perpendiculaire à l'axe de la molécule.

Reste le groupe $Cmc2_1$: les résultats obtenus le confirment.

Enregistrement des données de diffraction

Les intensités ont été mesurées sur le diffractomètre automatique Siemens de l'Institut Laue-Langevin.

Des mesures ont été effectuées successivement sur deux monocristaux différents: les unes ont été enregistrées en employant la radiation Mo $K\alpha$ pour le premier cristal (890 réflexions indépendantes, 520 utilisées: $I > 3\sigma$), les autres la radiation Cu $K\alpha$ pour le deuxième cristal (588 réflexions indépendantes, 530 utilisées: $I > 3\sigma$).

Cette double mesure a été faite dans le but d'éliminer les erreurs possibles liées à une mauvaise qualité du cristal ou à une défection de l'appareillage car par la suite nous verrons que l'affinement de la structure a posé des problèmes. Les deux séries de mesures ont conduit à des résultats identiques.

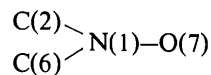
Détermination de la structure

L'utilisation des méthodes directes [programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971)] conduit à localiser sept atomes, ce qui permet de reconstituer une molécule (forme chaise) ayant une orientation conforme aux résultats de RPE et qui semble en position spéciale m [désordre de position de O(9)]. Cependant, distances interatomiques et angles sont très éloignés des valeurs attendues.

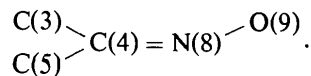
Aucune amélioration du modèle n'étant apportée par plusieurs affinements (après avoir même recalculé la géométrie de certains groupements), nous avons conclu à l'hypothèse de structure 2 mentionnée précédemment: molécules en position générale avec un taux d'occupation $\frac{1}{2}$. La position générale étant proche du miroir, il est exclu d'envisager un affinement classique par atome: nous avons donc construit un modèle moléculaire et procédé à un affinement par bloc moléculaire rigide à l'aide du programme *ORION* (André, Fourme & Renaud, 1971).

Pour calculer le modèle, nous avons utilisé d'une part quelques données de *MULTAN*, d'autre part des données structurales de radicaux nitroxydes: tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine oxyl-1 (Bordeaux, Lajzérovicz-Bonneteau, Brière, Lemaire & Rassat, 1973) et de l'acétoxime (Bierlein & Lingafelter, 1951). Les paramètres affinés sont: (1) La position (U_1, U_2, U_3) de l'atome N(1) de la molécule pris à l'origine du groupe. (2) L'orientation de la molécule (angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$) dont il faut faire tourner un trièdre N(1)XYZ lié à la molécule successivement autour de **a**, **b** et **c** pour l'amener en coïncidence avec le trièdre de la maille. [N(1) X est parallèle à N(1) O(7) et N(1) Y parallèle à C(2) C(6)]. (3) Le facteur d'échelle. (4) Soit le facteur d'agitation thermique isotrope global, soit les coefficients des tenseurs thermiques TLS.

Au cours de l'affinement, l'analyse des sections de Fourier différence nous a conduit à modifier et améliorer le modèle au niveau du groupement



et du groupement



L'affinement final a les caractéristiques suivantes: 532 facteurs de structure mesurés, 26 variables, pondération unité, $R_w = 0,13$ * les hydrogènes introduits

* La liste des facteurs de structure anisotrope a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32343: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

ont été calculés [dans les structures connues du même type de composés, il a été constaté, pour les hydrogènes des méthyles, une disposition décalée par rapport aux atomes auxquels est lié le carbone du cycle portant les groupements méthyles (Rees & Weiss, 1971; Chion, 1976)].

Résultats

Les coordonnées cristallographiques des atomes sont données au Tableau 1; les paramètres de position et d'orientation de la molécule, définis précédemment, au Tableau 2, les coefficients des tenseurs TLS au Tableau 3, les distances et angles du modèle sur la Fig. 1.

Tableau 1. *Coordonnées des atomes* ($\times 10^3$)

	x	y	z
N(1)	-3	744	242
C(2)	91	737	151
C(3)	89	839	5
C(4)	-7	827	-83
C(5)	-101	855	21
C(6)	-102	753	168
O(7)	-1	681	380
N(8)	-29	806	-231
O(9)	55	784	-322
C(10)	110	579	95
C(11)	176	782	263
C(12)	-176	811	293
C(13)	-136	600	115
H(31)(C3)	148	814	-85
H(32)	100	950	47
H(51)(C5)	-168	840	-59
H(52)	-101	967	63
H(14)(C10)	111	507	199
H(1B)	179	574	28
H(1C)	50	548	16
H(2A)(C11)	178	710	367
H(2B)	246	777	196
H(2C)	163	893	303
H(3A)(C12)	-137	528	219
H(3B)	-209	607	60
H(3C)	-84	559	27
H(4A)(C13)	-177	739	397
H(4B)	-249	818	238
H(4C)	-152	919	330

Tableau 2. *Paramètres de position et d'orientation dans la maille de la molécule de tanoxime (voir les notations dans le texte)*

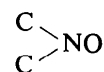
Paramètres de position

U_1	U_2	U_3
-0,003 (0,002)	0,7436 (0,0006)	0,242

Paramètres d'orientation

θ_1	θ_2	θ_3
173,6 (0,8)	-63,1 (0,13)	-87,4 (0,7)

Nous ne discuterons pas des caractéristiques de la molécule puisqu'il s'agit d'un modèle: redisons que les molécules ont une conformation 'chaise' contrairement aux résultats prévus en solution, contrairement également aux molécules voisines (le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridone-4 oxyl-1, résultats cités précédemment); néanmoins il faut signaler la conformation 'chaise' trouvée récemment pour un groupement cyclohexane dione-1,4 (Chi-Sang, Chang, Law & Mak, 1976). Nous avons été amenés (voir Fourier différence), à choisir le groupement



très pyramidal, l'angle de la liaison NO avec le plan CCN étant pris comme égal à $25,8^\circ$ (le maximum de cet angle avait été trouvé égal à 22° dans le cas du (*N*-hydroxy-2 iminonaphtaldéhyde-1)-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine iminoxyl-1 (Mamedov, Khalilov & Guseinova, 1974).

Tableau 3. *Ellipsoïdes T et L: longueurs des axes propres et angles (α, β, γ) (angles des axes propres avec les axes a, b et c de la maille)*

	Amplitude	α	β	γ
T_{xx}	0,17 Å	$96,5^\circ$	$8,0^\circ$	$85,4^\circ$
T_{yy}	0,40	170,4	95,9	97,6
T_{zz}	0,54	97,0	95,4	8,8
L_{xx}	0,9°	86,6	34,0	123,8
L_{yy}	2,2	166,3	94,6	102,9
L_{zz}	2,4	103,3	56,4	36,9

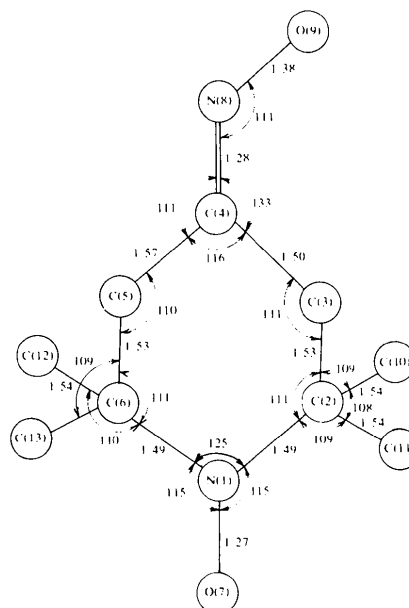


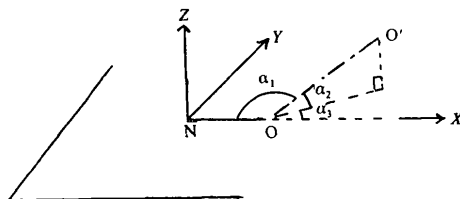
Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$).

Tableau 4. *Liaisons hydrogène*

D est la longueur de la liaison $O \cdots O'$ entre le groupement NO d'une molécule et le groupement O'H d'une seconde molécule.

Type 1: Molécules déduites par translation c , donc de même chiralité.

Type 2: Molécules déduites par translation c et miroir m donc de chiralité différente.



Le trièdre NXYZ est défini dans le texte.

	D (Å)	α_1 (°)	α_2 (°)	α_3 (°)
Type 1	2,75	131	10	40
Type 2	2,74	130	8	43

Les deux sites moléculaires déduits par le miroir m et ayant chacun un taux d'occupation de $\frac{1}{2}$ sont très proches l'un de l'autre (voir Tableau 2); ils correspondent à des molécules qui sont des antipodes optiques et cette structure peut être décrite comme étant une solution solide racémique (Chion, Lajzërowicz, Collet & Jacques, 1975); il est certain qu'en solution, par inversion du cycle, chaque molécule est en état permanent de racémisation, en solide par contre, sur un site donné on a soit une molécule droite, soit une molécule gauche. Cette solution solide est certainement idéale ou proche d'une solution idéale – c'est à dire qu'il n'y a que des corrélations faibles entre la nature énantiomérique des sites voisins – puisque nous n'observons aucune diffusion nette sur les clichés de diffraction X (Chion, 1976).

Les molécules déduites par translation sont reliées entre elles par des liaisons H; il faut noter que la nature désordonnée de la structure ne perturbe que très peu les caractéristiques de la liaison hydrogène (Tableau 4).

Conclusion

C'est une structure de solution solide racémique que nous trouvons pour les cristaux de tanoxime (et non un racémate ou un conglomérat).

L'analyse de la répartition des groupements NO dans le cristal ne laisse guère prévoir la transition magnétique tridimensionnelle observée à très basses températures; peut-être y a-t-il une transition structurale à plus basses températures?

Nous avons observé (mesure de chaleur spécifique et étude du spectre de résonance RMN), un changement de phase réversible à 98 °C; des diagrammes de diffraction X sur poudre en fonction de la température ont été faits; les paramètres de maille varient peu à la transition et le groupe spatial ne semble pas changer.

Signalons enfin que le modèle choisi et la structure trouvée conduisent à des coefficients du tenseur de couplage g plus anisotropes que les valeurs trouvées jusqu'à présent (Capiomont *et al.*, 1974); $g_{xx} = 2,0123$; $g_{yy} = 2,0078$; $g_{zz} = 2,0026$ (puisque'il s'agit d'un modèle, l'erreur sur ces valeurs est grande et peut atteindre plusieurs unités sur la quatrième décimale).

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2371–2380.
- BIERLEIN, T. K. & LINGAFELTER, E. C. (1951). *Acta Cryst.* 4, 399.
- BORDEAUX, D. & LAJZÉROWICZ, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 790–792.
- BORDEAUX, D., LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J., BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1973). *Org. Magn. Resonance*, 5 (1), 47–52.
- BRIÈRE, R. (1969). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Grenoble, p. 26.
- BRIÈRE, R., LEMAIRE, H. & RASSAT, A. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3273–3283.
- CAPIOMONT, A., CHION, B., LAJZÉROWICZ, J. & LEMAIRE, H. (1974). *J. Chem. Phys.* 60 (6), 2530–2535.
- CHION, B. (1976). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Grenoble, pp. 39, 57.
- CHION, B., LAJZÉROWICZ, J., COLLET, A. & JACQUES, J. (1975). *Acta Cryst.* B32, 339–344.
- CHI SANG, T., CHANG, D. Y., LAW, K.-Y. & MAK, T. C. W. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1216–1219.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- MAMEDOV, S. D., KHALILOV, A. D. & GUSEINOVA, M. K. (1974). *Zh. Strukt. Khim.* 15, 103.
- REES, B. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* B27, 932–940.
- SHIBAEVA, R. P., ATOVMIAN, L. O., NEJGAUZ, M. G., NOVAKOSKAIA, L. A. & GINZBURG, S. L. (1972). *Zh. Strukt. Khim.* 13, 887.
- VEYRET, C. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Grenoble.